



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS CAULINÍTICOS DAS
INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM DA REGIÃO
AMAZÔNICA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE
UM MATERIAL DE CONSTRUÇÃO (POZOLANAS)**

**Tese apresentada por:
MÁRCIO SANTOS BARATA**

**BELÉM
2007**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Barata, Márcio Santos

B226ai Aproveitamento dos resíduos cauliniticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (pozolanas) / Márcio Santos Barata; Orientador, Rômulo Simões Angélica. – 2007

396 f. : il.

Tese (Doutorado em Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2007.

1. Caulim. 2. Resíduos. 3. Pozolana. 4. Metacaulim. 5. Calorimetria. 6. Concreto. 7. Durabilidade. 8. Amazônia. I. Universidade Federal do Pará. II. Angélica, Rômulo Simões, Orient. IV. Título.

CDD 20º ed.: 553.6109811



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS CAULINÍTICOS DAS INDÚSTRIAS
DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA COMO
MATERIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE UM MATERIAL DE
CONSTRUÇÃO (POZOLANAS)**

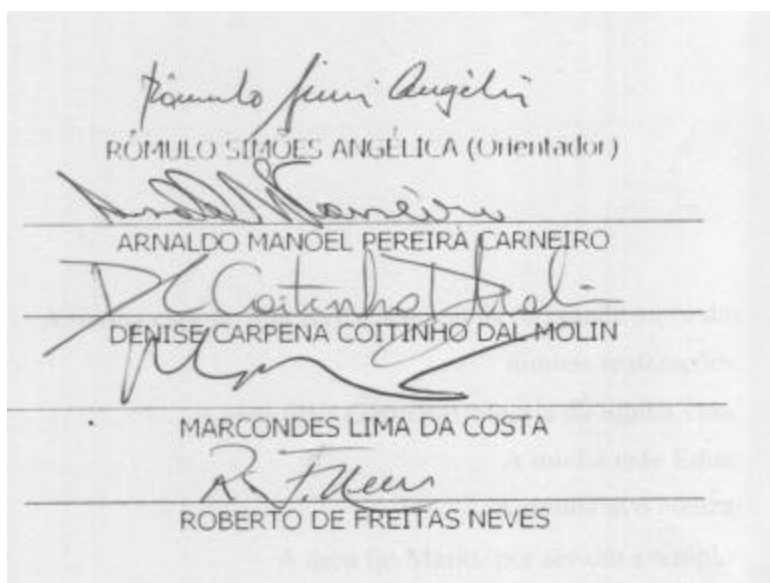
TESE APRESENTADA POR

MÁRCIO SANTOS BARATA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: 18 de dezembro de 2007.

Comitê de Tese:



Belém

À minha esposa Ana Kelly, a quem devo grande parte das
minhas realizações.

A meu filho Germano, alegria da minha vida.

A minha mãe Edna.

A minha avó Neuza.

A meu tio Mário, por ser um exemplo.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Geociências, por ter aceitado a realização desta pesquisa.

Ao professor Rômulo Simões Angélica, mais do que um orientador, importantíssimo na minha formação, um grande amigo e por quem tenho um sentimento fraterno. Muito obrigado por tudo.

A Pará Pigmentos SA e a CADAM SA, nas pessoas dos engenheiros Paulo Criscuolo e Sérgio Cabo, respectivamente, pelos financiamentos que tornaram possível a realização deste trabalho.

A todos os funcionários da TECNOBETON, e em particular ao Irivaldo (“Vavá”) e a Nayara, cujo suporte na empresa foi imprescindível, proporcionando-me a tranquilidade necessária para que esse trabalho se concretizasse. Aos engº Jefferson Maia e Edmar Daniel, que também muito contribuíram nesse sentido.

Ao professor Roberto de Freitas Neves, por ter aceitado ser meu orientador no momento de impossibilidade do professor Rômulo, além de ser um homem de grandes idéias e de uma competência inquestionável.

Ao professor Thomas Scheller, a quem devo grande parte do meu aprendizado sobre as técnicas instrumentais.

Ao professor Remo Magalhães, uma das pessoas de maior retidão de caráter que já conheci. Muito obrigado, sem sua ajuda esse trabalho não se concretizaria.

Aos laboratoristas Maneca, Urbano, Natalino, Lidiane, Daniela e Liomar. A minha aluna, Lorena, pela ajuda nos ensaios de determinação das propriedades do concreto, principalmente quando estive ausente.

Ao Sidnei, meu auxiliar de pesquisa, hoje engenheiro, pela apoio na realização de todas as etapas deste trabalho.

A todos os colegas do curso de Pós-Graduação e, em especial, a Thais Sanjad, pela ajuda e disponibilidade. A Walmeire, pelas conversas e momentos divertidos no Laboratório de Raios-X.

Ao Professor Cláudio Lamarão, pelos ensinamentos sobre microscopia eletrônica.

Ao CNPq e a DLR, pela oportunidade do intercâmbio no Instituto de Mineralogia da Universidade de Halle, Alemanha, e, em particular, aos professores coordenadores desse projeto de cooperação internacional, Marcondes Lima da Costa e Herbert Pöllmann, exemplos a serem seguidos.

Aos meus ex-orientandos, que muito contribuíram para meu crescimento pessoal.

Aos meus grandes amigos Maurício e “Marcelão”, parceiros e irmãos. Ao casal Jorge e Silvânia Cruz, pelos momentos de descontração.

A Mariana e a D. Izabel, pela dedicação ao meu filho.

A minha mãe, responsável pela minha formação. A minha irmã, Dani. Ao meu sobrinho, Pedrinho. Aos meus tios, Fátima e Mário. A minha querida avó, Neuza. E novamente, a minha querida esposa Ana Kelly e meu filho, Germano, os responsáveis pela minha felicidade.

RESUMO

As regiões do Rio Capim e do Rio Jarí (Morro do Felipe) são os principais distritos caulíníticos da Região Amazônica, detentores das maiores reservas brasileiras de caulim de alta alvura para aplicações como cobertura de papel. O caulim é lavrado e beneficiado por três companhias, a IRCC, a PPSA e a CADAM, que são responsáveis anualmente pela geração de aproximadamente 1 milhão de toneladas de resíduo constituído essencialmente por caulinita, decorrente da etapa de centrifugação. Esse resíduo, na forma de polpa, é depositado em lagoas de sedimentação que ocupam grandes extensões. Há outro tipo de resíduo, relacionado a um material não processado, rico em ferro, denominado caulim duro, sobreposto ao horizonte caulínítico (ROM), localizado somente na região do Rio Capim. Esses resíduos exibem características excelentes para a produção do metacaulim de alta reatividade por serem constituídos essencialmente por partículas de caulinitas extremamente finas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso desses resíduos como matéria-prima para a produção de adições minerais para concretos de cimento Portland. Os resíduos foram caracterizados por difratometria de raios-x, análise térmica, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios-x. Posteriormente, foram avaliadas a influência de três temperaturas de calcinação (750°C, 850°C e 900°C) sobre a atividade pozzolânica, através de métodos mecânicos tradicionais que empregam o cimento Portland e a cal hidratada, além do ensaio de “Chapelle” modificado. Os resultados mostraram que as pozzolanas mais reativas foram aquelas produzidas a partir de temperaturas que proporcionaram a maior perda ao fogo. As temperaturas ótimas de queima para produzir a metacaulinita a partir do caulim duro foi 750°C enquanto que para os resíduos caulíníticos do Rio Jarí e Capim foram 850°C e 900°C, respectivamente. As diferentes temperaturas estão associadas às quantidades de defeitos dessas caulinitas. O caulim duro e o resíduo do Rio Jarí são compostos essencialmente por uma caulinita de alto grau de defeitos enquanto que o resíduo caulínítico do Rio Capim possui baixo grau de defeitos. O uso do metacaulim proveniente dos resíduos calcinados proporcionou melhores resultados que os obtidos com os concreto de referência, sílica ativa e um metacaulim produzido industrialmente.

Palavras-chaves: caulim, resíduo, pozzolana, metacaulim, calorimetria, concreto, durabilidade, Amazônia.

ABSTRACT

The Capim and Jarí regions are the most important kaolin district in the Amazon region, with the largest Brazilian reserves of high whiteness kaolin for paper coating products. Kaolin is obtained from three companies (IRCC, PPSA and CADAM) which produce annually around 1,000 M ton kaolinite-rich wastes derived mainly from the centrifugation phase of the process. The sludge is disposed on artificial sedimentary lakes covering large areas. Another type of kaolin waste is related to a non-processed iron-rich hard or flint kaolin, that overlays the so-called soft kaolin horizon (the main ore). These wastes exhibit appropriate characteristics for the production of high-reactivity metakaolin because they are extremely fine and composed of mainly by kaolinite.

The main purpose of this work is to evaluate the feasibility of using these wastes as raw materials to produce mineral admixtures for OPC concretes. The wastes were firstly characterized for x-rays diffraction, thermal analysis, infrared spectroscopy, x-rays fluorescence and SEM. Three heating temperatures were evaluated: 750°C, 850°C and 900°C, followed by pozzolanic activity tests based on traditional mechanical assays using Portland cement and hydrated lime mortars, and “Chapelle” test. The results showed that the more reactive pozzolans are those produced at temperatures that gave rise to higher LOI. The optimum burning temperature to produce metakaolinite from the hard kaolin was obtained at 750°C while those from the Rio Jari and Rio Capim wastes were at 850°C and 900°C. The main reason is related to differences in the amounts of defects from three different wastes. The flint kaolin and Rio Jari waste are mainly composed by a “high-defect” kaolinite while the kaolinite from Rio Capim waste is a “low-defect” kaolinite. In concrete test using different pozzolans those with metakaolin from wastes improved the mechanical and durability properties in comparasion to silica fume, a industrially manufactured metakaolin and reference concretes.

Key-words: kaolin, waste, pozzolan, metakaolin, calorimetry, concrete, durability, Amazonia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Localização dos depósitos de caulim da Amazônia.	38
Figura 2. Deposição dos resíduos cauliniticos em lagoas de sedimentação.	40
Figura 3. Arranjo espacial da folhas octaédricas e tetraédricas da caulinita.	48
Figura 4. Perfil esquemático da seção longitudinal N-S, mostrando o caulim ROM, o “flint” e as camadas sobrepostas.	52
Figura 5. Perfil esquemático do caulim do Morro do Felipe.	55
Figura 6. Vista dos secadores do tipo “spray-dryer”.	58
Figura 7. Fluxograma do processo de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica.	59
Figura 8. Lançamento das polpas nas lagoas. (a) Bombeamento da polpa de caulim para as lagoas no estágio inicial; (b) Lagoa de sedimentação preenchida com a polpa de caulim, (c) Tubo extravasor por onde a água da polpa é removida da lagoa.	62
Figura 9. Estágio final das lagoas de sedimentação. (a) Lagoa de sedimentação após a evaporação da água excedente, (b) Presença de vegetação após colocação de camada orgânica sobre a superfície da lagoa seca.	63
Figura 10. Imagem de satélite das instalações da CADAM SA, em Munguba, Monte Dourado, Município de Almerim-PA.	63
Figura 11. Estrutura cristalina do C_3S .	66
Figura 12. Estrutura cristalina do C_2S .	66
Figura 13. Estrutura cristalina do C_3A .	67
Figura 14. Estrutura cristalina do C_4AF .	68
Figura 15. A evolução do fluxo de calor ao longo do tempo da pasta de cimento Portland comum.	69
Figura 16. Método para determinação do abatimento de tronco de cone do concreto.	79

Figura 17. Relação da razão sólido/espaco e a resistência à compressão e permeabilidade.	81
Figura 18. Representação esquemática da zona de transição e da matriz da pasta de cimento no concreto.	82
Figura 19. Esquema simplificado da célula de corrosão.	84
Figura 20. Esquema simplificado da cadeira pentamérica do C-S-H, com Al substituindo o Si na cadeia terminal.	109
Figura 21. Esquema simplificado da cadeira pentamérica do C-S-H, com Al substituindo o Si na cadeia que atua como ponte de ligação.	110
Figura 22. Espectro de ressonância nuclear magnética (superior) e “silylation trimethyl” (inferior) da pasta com 80% de cimento branco e 20% de metacaulim hidratada por 4 meses.	110
Figura 23. Cromatograma “silylation trimethyl” da pasta com 80% de cimento branco e 20% de metacaulim hidratada por 3 meses.	111
Figura 24. Histograma das frequências das relações $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ do C-S-H proveniente da hidratação de pastas a base cimento Portland.	112
Figura 25. Histograma das frequências das relações $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ do C-S-H proveniente da hidratação de pastas a base cimento Portland e escória de alto-forno.	112
Figura 26. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia da lamelar, do tipo folha, do C-S-H proveniente da hidratação de pastas de escória de alto-forno com idade de 3 anos e meio, curadas a 40°C.	113
Figura 27. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia do C-S-H “inner product” e “outer product”, provenientes da hidratação de pastas de cimento Portland branco e metacaulim, com 28 dias de hidratação.	114
Figura 28. Espectro de infravermelho da amostra de caulim no estado “in natura” (1) e calcinado a 850C (2) e 950C (3).	116

Figura 29. Termograma de uma amostra de argila caulinítica viável para utilização como pozolana.	122
Figura 30. Efeito da temperatura e do tempo de calcinação sobre a resistência à compressão de argamassas de cal e pozolana, curadas a 50°C durante 07 dias.	123
Figura 31. Projeto piloto do forno de calcinação instantânea: (1,2) ciclone refratário de aço - tubo ϕ 300mm, (3) coluna de retorno, (4) injetor, (5a, 5b) entrada elétrica, (6) câmara com isolamento térmico. (7) gerador de gás quente, (8) alimentador, (9) coletor de material, (10) resfriador, (11) filtro de ar, (12a, 12b) exaustores, (13) medidor de fluxo de gás, (14) lavador de gases, * - pontos de medição da temperatura.	126
Figura 32. O efeito da incorporação do MCAR sobre a dosagem de aditivo superplastificante para abatimento de tronco de cone de 75mm.	129
Figura 33. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas com CP I e MCAR.	133
Figura 34. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas com CP V e MCAR.	133
Figura 35. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas com CP V e SA.	134
Figura 36. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas de cimento Portland com 8% e 15% de SA e MCAR.	134
Figura 37. O efeito da incorporação do MCAR sobre a retração autógena do concreto nos primeiros estágios da hidratação, a partir da pega.	137
Figura 38. O efeito da incorporação do MCAR sobre a retração autógena do concreto nos estágios posteriores da hidratação, a partir das primeiras 24 horas.	137
Figura 39. O efeito da incorporação do MCAR sobre a retração autógena total do concreto, desde o estágio inicial da pega até 200 dias da moldagem.	138

Figura 40. Resistência relativa em função da idade do concreto com diferentes percentuais de MCAR.	142
Figura 41. Resistência relativa em função do percentual de incorporação do MCAR em concretos com 90 dias de idade.	143
Figura 42. Alteração no conteúdo do CH em função da idade de argamassas de referência e com 5, 10 e 15% de MCAR.	146
Figura 43. Modificação no conteúdo do CH em função do tempo de pastas de referência e com 5, 10 e 15% de MCAR.	147
Figura 44. Potencial de corrosão em função do tempo para concretos de referência e com incorporação de 10% de MCAR.	151
Figura 45. Potencial de corrosão para argamassas imersas em solução de água com 3,5% de NaCl	151
Figura 46. Potencial de corrosão para argamassas com e sem metacaulim, imersas em solução de água com 3,5% de NaCl.	152
Figura 47. Potencial de corrosão para concreto com e sem metacaulim, imersos em solução de água com 3,5% de NaCl.	152
Figura 48. Concentração dos íons OH ⁻ na água de poro das pastas de cimento Portland com alto teor de álcalis e incorporações de MCAR.	155
Figura 49. Concentração dos íons OH ⁻ na água de poro das pastas de cimento Portland com moderado teor de álcalis e incorporações de MCAR.	155
Figura 50. Avaliação da eflorescência das argamassas com pigmentos convencional e pozolânico em teores de 5%, 10% e 15% de substituição ao cimento Portland branco. (a) argamassa com pigmento pozolânico; (b) argamassa com pigmento convencional BF.	158
Figura 51. Igreja do Jubileu de Roma, construída em concreto com cimento Portland branco e MCAR	160

Figura 52. Guarda-corpos fabricados com concreto de cimento Portland branco e MCAR de modo a aumentar a reflectância da luz durante neblinas e o período noturno.	161
Figura 53. Efeito do MCAR sobre a cor do concreto colorido com diferentes pozolanas e cimentos	161
Figura 54. Esculturas e jóias (a, b, c) confeccionadas com concreto de cimento Portland e MCAR.	162
Figura 55. Peças pré-fabricadas de GRFC confeccionadas com a incorporação do MCAR	163
Figura 56. Aplicação do concreto com MCAR para revestir o canal Eire, Nova York.	164
Figura 57. Usina Hidrelétrica de Capim Branco I.	165
Figura 58. Fluxograma das atividades desenvolvidas na 1ª etapa.	168
Figura 59. Fluxograma das atividades desenvolvidas na 2ª etapa.	174
Figura 60. Equipamento de calorimetria de condução. a) Aparato da calorimetria de condução; b) Dispositivo de isolamento do calorímetro; c) Detalhe externo do calorímetro de condução; d) Multímetro.	181
Figura 61 Procedimentos do ensaio de calorimetria. a) Pesagem dos aglomerantes; b) Preparação da pasta de cimento; c) Cadinhos de policarbonato; d) Detalhe do interior do calorímetro: porta-amostras.	182
Figura 62. Fluxograma das atividades desenvolvidas na 3ª etapa.	186
Figura 63. a) Fragmentos de concreto fixados com cola e fita de carbono dupla face (antes da metalização); b) fixação da amostra no equipamento.	191
Figura 64. a) Aparato do ensaio; b) Vista externa da câmara; c) vista interna da câmara; d) Tubo de PVC e circulador de ar; e) válvula reguladora de vazão e cilindro de CO ₂ ; f) válvula de entrada e saída de gás	193
Figura 65 Analisador portátil de gases (CO ₂) tipo “Fyrite”.	194
Figura 66. Procedimento de determinação da concentração de CO ₂ na câmara.	194

Figura 67. Corpo-de-prova prismático seccionado em 04 (quatro) frações de 50mm, uma para cada medida de carbonatação (35d, 70d, 105d, .140d), perfazendo o total de 05 (cinco) frações.	196
Figura 68. Identificação das faces dos corpos-de-prova de concreto para o ensaio de carbonatação.	197
Figura 69. Esquema para medida dos potenciais de corrosão.	198
Figura 70. Geometria e dimensões dos corpos-de-prova.	199
Figura 71. Detalhe da selagem com resina epóxi na superfície do concreto e confecção de cordão de solda e fita isolante líquida nas barras de aço.	200
Figura 72. a) Etapa de secagem dos corpos-de-prova por 14 dias; b) Imersão parcial dos corpos-de-prova por 07 dias.	200
Figura 73. Imersão parcial dos corpos-de-prova em solução NaCl 3,5%.	201
Figura 74. Medição do potencial de corrosão.	201
Figura 75. Ciclos de imersão parcial e secagem.	202
Figura 76. Difratoograma de raios-x do caulim “flint” da mina da PPSA (CF).	205
Figura 77. Difratoograma de raios-x do resíduo da centrífuga da CADAM (RCJ).	206
Figura 78. Difratoograma de raios-x do resíduo da centrífuga da PPSA (RCC).	206
Figura 79. Difratoograma de raios-x da fração areia do resíduo RCJ.	207
Figura 80. Difratoogramas de raios-x da fração silte dos resíduos CF, RCJ e RCC.	207
Figura 81 Difratoograma de raios-x no intervalo 2θ de 19° a 22° da amostra CF.	210
Figura 82 Difratoograma de raios-x no intervalo 2θ de 19° a 22° da amostra RCC.	211
Figura 83 Difratoograma de raios-x no intervalo 2θ de 19° a 22° da amostra RCJ.	211
Figura 84. Espectro em infravermelho do resíduo RCC.	214
Figura 85. Espectro em infravermelho do resíduo CF.	214
Figura 86. Espectro em infravermelho do resíduo RCJ.	215

Figura 87. Análise termogravimétrica dos resíduos cauliníticos.	217
Figura 88. Análise termodiferencial dos resíduos cauliníticos.	220
Figura 89. Imagens de MEV do RCJ.	222
Figura 90. Imagens de MEV do RCJ.	222
Figura 91. Imagens de MEV do RCJ.	223
Figura 92. Imagens de MEV do RCJ.	223
Figura 93. Imagens de MEV do RCJ.	224
Figura 94. Imagens de MEV do RCJ.	224
Figura 95. Imagens de MEV do RCJ.	225
Figura 96. Imagens de MEV do RCJ.	225
Figura 97. Imagens de MEV do RCC.	226
Figura 98. Imagens de MEV do RCC.	227
Figura 99. Imagens de MEV do RCC.	227
Figura 100. Imagens de MEV do RCC.	228
Figura 101. Imagens de MEV do CF.	229
Figura 102. Imagens de MEV do CF.	229
Figura 103. Imagens de MEV do CF.	230
Figura 104. As lâminas preparadas com os resíduos RCJ, CF e RCC.	233
Figura 105. Curvas de distribuição granulométrica dos caulins.	236
Figura 106. Difratoograma de raios-x dos CF calcinados por 750°C, 850°C e 900°C.	241
Figura 107. Difratoograma de raios-x dos RCJ calcinados por 750°C, 850°C e 900°C.	241
Figura 108. Difratoograma de raios-x do RCC calcinados por 750°C, 850°C e 900°C.	242
Figura 109. Análise termogravimétrica dos CF calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.	244
Figura 110. Análise termogravimétrica dos RCJ calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.	245

Figura 111. Análise termogravimétrica dos RCC calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.	245
Figura 112. ATD dos CF calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.	246
Figura 113. ATD dos RCJ calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.	246
Figura 114. ATD dos RCC calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.	247
Figura 115. Espectro em infravermelho do resíduo CF “in natura” e calcinado a 900°C.	248
Figura 116. Espectro em infravermelho do resíduo RCJ “in natura” e calcinado a 900°C.	249
Figura 117. Espectro em infravermelho do resíduo RCC “in natura” e calcinado a 900°C.	249
Figura 118. Curva de distribuição granulométrica do resíduo CF calcinado a diversas temperaturas e moídos por 10 minutos.	250
Figura 119. Curva de distribuição granulométrica do resíduo RCJ calcinado a diversas temperaturas e moídos por 10 minutos.	251
Figura 120. Curva de distribuição granulométrica do resíduo RCC calcinado a diversas temperaturas e moídos por 10 minutos.	251
Figura 121. Imagens de MEV do RCJ calcinado e moído.	254
Figura 122. Imagens de MEV do RCJ calcinado e moído.	254
Figura 123. Imagens de MEV do CF. a) e c) CF “in natura”; b e d) CF90.	255
Figura 124. Imagens MEV do RCC. a) “in natura”. b) calcinado a 900°C e moído	256
Figura 125. Imagens MEV do RCC calcinado a 900°C e moído.	257
Figura 126. Comparação da atividade pozolânica do CF75, CF85, CF90 através de diversos métodos.	268
Figura 127. Comparação da atividade pozolânica do RCC75, RCC85, RCC90 através de diversos métodos.	268

Figura 128. Comparação da atividade pozolânica do RCJ75, RCJ85, RCJ90 através de diversos métodos.	269
Figura 129. Difratoograma de raios-x da amostra total do MI.	272
Figura 130. Difratoograma de raios-x da amostra fração areia do MI.	273
Figura 131. Comparação das cores das pozolanas RCJ85 e MI.	274
Figura 132. Demanda d'água exigida pelas pozolanas nas argamassas de cimento Portland.	276
Figura 133. Curva de distribuição granulométrica das pozolanas estudadas.	277
Figura 134. Comparação das curvas de distribuição granulométrica dos resíduos calcinados com outros MCAR disponíveis comercialmente nos EUA.	277
Figura 135. A evolução do fluxo de calor ao longo do tempo da pasta de cimento Portland ARI.	281
Figura 136. Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência, com 10% e 20% de CF75.	282
Figura 137. Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência, com 10% e 20% de RCJ85.	283
Figura 138. Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência, com 10% e 20% de RCC90.	283
Figura 139. Comparativo das curvas de evolução do fluxo de calor das pastas de referência e com 10% de pozolana.	286
Figura 140. Perda de abatimento em função do tempo para concretos com relação água/aglomerante 0,36.	294
Figura 141. Perda de abatimento em função do tempo para concretos com relação água/aglomerante 0,65.	294
Figura 142. Desenvolvimento de resistência à compressão de concretos de alto desempenho.	296

Figura 143. Resistência relativa em função da idade do concreto para os concretos de alto desempenho.	297
Figura 144. Imagens de MEV com elétrons secundários (a, b) do concreto de referência com 01 dia de idade.	299
Figura 145. Imagens de MEV com elétrons secundários (a, b) do concreto com 10% RCJ85 a 01 dia de idade.	299
Figura 146. Imagens de MEV com elétrons secundários do concreto com 10% RCJ85 a 01 dia de idade, mostrando a presença de aglomerados de metacaulinita (MC), CH, C-S-H do tipo I e ettringita (AFt).	300
Figura 147. Ruptura de praticamente todas as partículas do agregado graúdo na superfície dos corpos-de-prova do concreto.	304
Figura 148. Imagens de MEV com elétrons secundários (a, b, c, d) do concreto com 10% de RCJ85 aos 28 dias de idade, mostrando a presença do C-S-H do tipo III.	306
Figura 149. Conteúdo de CH residual em função da idade para as pastas com relação água/aglomerante de 0,36, com e sem as pozolanas RCC90 e RCJ85.	307
Figura 150. Curvas de ATD referentes às pastas de referência com relação água/aglomerante de 0,36 para as idades de 01 e 28 dias.	309
Figura 151. Curvas de ATD referentes às pastas com incorporação de 10% de RCJ85 e relação água/aglomerante de 0,36 para as idades de 01 e 28 dias.	309
Figura 152. Difratoograma de raios-x da pasta com incorporação de 10% de RCJ85 e relação água/aglomerante de 0,36, com idade de 28 dias.	310
Figura 153. Imagens de MEV com elétrons secundários do concreto com 10% de RCJ85, aos 28 dias de idade, mostrando a presença de cristais lamelares da GH.	310
Figura 154. Imagens de MEV com elétrons secundários do concreto com 30% de RCJ85, aos 28 dias de idade, mostrando a presença abundante de cristais lamelares da GH (LACERDA, 2005).	311

Figura 155. Desenvolvimento de resistência à compressão de concretos de relação água/aglomerante 0,65, com a incorporação de 10% das pozolanas RCJ85, RCC90 e CF75.	313
Figura 156. Resistência relativa em função da idade do concreto para misturas com relação água/aglomerante de 0,65.	313
Figura 157. Conteúdo de CH residual em função da idade para as pastas com relação água/aglomerante de 0,65, com e sem as pozolanas RCC90 e RCJ85.	316
Figura 158. Aspecto da superfície dos corpos-de-prova dos concretos de referência (a) e com RCJ85 (b), ambos com relação água/aglomerante 0,36, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.	318
Figura 159. Curvas de ATD dos concretos de referência e com RCJ85, com relação água/aglomerante de 0,36, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.	319
Figura 160. Aspecto da superfície dos corpos-de-prova dos concretos com 10% de RCC90 (à esquerda) e 10% de RCJ85 (à direita), todos com relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.	320
Figura 161. Curvas ATD/TG de amostras carbonatadas dos concretos de referência (a) e com 10% de RCJ85 (b), com relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.	322
Figura 162. DRX de amostras carbonatadas dos concretos de referência (a) e com 10% de RCJ85 (b) , com relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.	323
Figura 163. Imagens de MEV com elétrons secundários de amostras carbonatadas do concreto com 10% de RCJ85, relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada, mostrando os carbonatos resultantes da carbonatação do concreto (a, b, c).	324
Figura 164. Evolução do potencial de corrosão para os concretos com relação água/aglomerante 0,36.	326

Figura 165. Evolução do potencial de corrosão para os concretos com relação água/aglomerante 0,65.	326
Figura 166. Curvas de ATD/TG da amostra não carbonatada do concreto RCJ85, com relação água/aglomerante de 0,36, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de 3,5% de NaCl.	329
Figura 167. Curvas de ATD de amostras de concreto não carbonatado, de relação água/aglomerante 0,65, com e sem pozolanas, ao final de oito de ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.	330
Figura 168. DRX de amostras de concreto não carbonatado de referência (a) e com RCJ85 (b), de relação água/aglomerante 0,65, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.	331
Figura 169. Curvas de ATD de amostras de concreto não carbonatado, de relação água/aglomerante 0,36, com e sem pozolanas, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.	332
Figura 170. DRX de amostras de concreto não carbonatado, de relação água/aglomerante 0,36, de referência (a) e com RCJ85 (b), submetidos ao ciclo de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%	333
Figura 171. Imagem de MEV mostrando cristais lamelares hexagonais de sal de Friedel na amostra do concreto com RCJ 85 não carbonatado.	334
Figura 172. Curvas de ATD, em detalhe, mostrando a reação endotérmica de desidratação do sal de Friedel para os concretos de referência e com as incorporações de RCC90 e RCJ85.	334
Figura 173. DRX, em detalhe, mostrando os picos principais do sal de Friedel a 11,205° (a) e a 31,14° (b) para os concretos de referência e com as incorporações de RCC90 e RCJ85.	335
Figura 174. Curvas de ATD de amostras de concreto carbonatado, de relação água/aglomerante 0,65, com e sem pozolanas, submetidos ao ciclo de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.	336

Figura 175. DRX de amostras de concreto carbonatado, de relação água/aglomerante 0,65, com e sem pozolanas, submetidos ao ciclo de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%. 337

Figura 176. Imagem de MEV com elétrons retroespalhados (a) e os espectros de SED da ettringita (b,c) e do C-S-H (d) mostrando a presença do Cl nas suas composições. 339

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Oferta mundial de caulim nos principais países produtores.	57
Tabela 2. Dados da produção beneficiada e da geração dos resíduos do processo das três mineradoras de caulim, desde a instalação até o ano de 2005 (expresso em ton / ano).	61
Tabela 3. Abreviaturas utilizadas na química do cimento Portland.	65
Tabela 4. Tipos e constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.	71
Tabela 5. Classificação das adições minerais para concreto/argamassa.	73
Tabela 6. Proporções típicas para concretos de diferentes resistências.	75
Tabela 7. Fontes de cloretos no concreto.	86
Tabela 8. Características químicas exigidas pelas normas indiana e americana para o uso de argilas calcinadas como adição mineral em misturas de concreto de cimento Portland.	118
Tabela 9. Classificação de Metacaulim de baixa, média e alta reatividade.	118
Tabela 10. O efeito da incorporação do MCAR sobre a demanda de água.	128
Tabela 11. O efeito do MCAR nos tempos de pega inicial e final das pastas de cimento Portland.	131
Tabela 12. Efeito do metacaulim na difusão de Cl em pastas e concretos de cimento Portland.	149
Tabela 13. Efeito do metacaulim sobre a taxa de carbonatação no concreto.	154
Tabela 14. Propriedades de alguns MCAR comercializados no mercado da Construção Civil americana e européia.	159
Tabela 15. Lista de Abreviaturas das Pozolanas.	176
Tabela 16 Características físicas, químicas e mecânicas do cimento ARI.	179
Tabela 17. Características do agregado graúdo (brita).	184

Tabela 18. Características do agregado miúdo (areia).	185
Tabela 19. Composição das misturas de concreto de alto desempenho (a/agl.=0,36).	188
Tabela 20. Composição das misturas de concreto de alto desempenho (a/agl.=0,65).	188
Tabela 22. Critérios de avaliação dos resultados das medidas de potenciais de acordo com a ASTM C 876.	198
Tabela 23 Determinação dos percentuais das frações areia, silte e argila nos caulins.	204
Tabela 24. Características dos difratogramas de raios-x das caulinitas bem e mal cristalizadas.	209
Tabela 25. Índice de cristalinidade de Hinckley dos resíduos.	212
Tabela 26. Resultados da análise termogravimétrica das amostras dos resíduos.	216
Tabela 27. Resultados da análise termodiferencial das amostras dos resíduos.	219
Tabela 28. Análise química das amostras de caulim.	231
Tabela 29. Características físicas das amostras de caulim.	234
Tabela 30. Características físicas dos caulins “in natura” e calcinados a 750, 850 e 900°C, moídos por 10 minutos.	240
Tabela 31. Índice de Atividade Pozolânica com cimento Portland ARI.	258
Tabela 32. Análise de variância das reatividades das pozolanas CF.	261
Tabela 33. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCJ.	261
Tabela 34. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCC.	261
Tabela 35. Comparação múltipla de médias das reatividades das pozolanas RCC.	262
Tabela 36. Atividade pozolânica com cal hidratada.	263
Tabela 37. Análise de variância das reatividades das pozolanas CF.	264
Tabela 38. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCJ.	264
Tabela 39. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCC.	264
Tabela 40. Comparação múltipla de médias das reatividades das pozolanas RCC.	265

Tabela 41. Comparação múltipla de médias das reatividades das pozolanas RCJ.	265
Tabela 42. Resultados do ensaio de “Chapelle”.	266
Tabela 43. Características físicas e químicas das pozolanas.	271
Tabela 44. Análise de variância da reatividade das pozolanas com cimento Portland.	278
Tabela 45. Comparação múltipla de médias da reatividade das pozolanas com cimento Portland.	279
Tabela 46. Análise de variância da reatividade das pozolanas com cal hidratada	279
Tabela 47. Comparação múltipla de médias da reatividade das pozolanas com cal hidratada.	280
Tabela 48. Quantidade de calor gerada pelas pastas de cimento Portland.	285
Tabela 49. Resultados de resistência à compressão dos concretos de alto desempenho.	296
Tabela 50. Análise de variância das resistências à compressão a 01 dia.	298
Tabela 51. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão a 01 dia.	298
Tabela 52. Análise de variância das resistências à compressão aos 03 dias.	301
Tabela 53. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão aos 03 dias.	301
Tabela 54. Análise de variância das resistências à compressão aos 07 dias.	302
Tabela 55. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão aos 07 dias.	302
Tabela 56. Análise de variância das resistências à compressão aos 28 dias.	303
Tabela 57. Conteúdo de CH residual, calcita e CH total das pastas com relação água/aglomerante de 0,36, de referência e com a incorporação das pozolanas oriundas resíduos calcinados (RCC e RCJ).	307
Tabela 58. Resultados de resistência à compressão dos concretos de resistência normal.	312
Tabela 59. Análise de variância das resistências à compressão a 01 dia.	314
Tabela 60. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão a 01 dia.	314

Tabela 61. Análise de variância das resistências à compressão aos 28 dias.	315
Tabela 62. Conteúdo de CH residual, calcita e CH total das pastas com relação água/aglomerante de 0,65, de referência e com a incorporação das pozolanas oriundas resíduos calcinados (RCC e RCJ).	315
Tabela 63. Profundidade de carbonatação dos concretos de relação água/aglomerante 0,36.	317
Tabela 64. Profundidade de carbonatação dos concretos de relação água/aglomerante 0,65.	318
Tabela 65. Tempo necessário para a despassivação das armaduras nos concretos.	325

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALUNORTE	: Alumínio do Norte do Brasil SA
AFt	: Trissulfato de cálcio hidratado com outros íons na estrutura cristalina
AFm	: Monossulfato de cálcio hidratado com outros íons na estrutura cristalina
ANOVA	: Análise de Variância
ARI	: Alta Resistência Inicial
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATD	: Análise Térmica Diferencial
ATG	: Análise Termogravimétrica
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
CAD	: Concreto de Alto Desempenho
CADAM SA	: Caulins da Amazônia SA
CBIC	: Câmara Brasileira da Indústria da Construção
CF	: Caulim “flint”
CF75	: Caulim “flint” calcinado a 750°C e moído
CF85	: Caulim “flint” calcinado a 850°C e moído
CF90	: Caulim “flint” calcinado a 900°C e moído
CH	: Hidróxido de Cálcio
CMM	: Comparação Múltipla de Médias
CP	: Cimento Portland
C-S-H	: Silicato de Cálcio Hidratado
CV	: Cinza Volante
CVRD	: Companhia Vale do Rio Doce
DMC	: Diâmetro Máximo Característico
DMP	: Diâmetro Médio das Partículas
DNPM	: Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	: Difractometria de Raios-x
EAF	: Escória de Alto-Forno
FIEPA	: Federação das Indústrias do Pará

LISTA DE ABREVIATURAS (CONTINUAÇÃO)

GH	: Gehlenita Hidratada
GRFC	: Glassfiber Reinforced Concrete
IAP	: Índice de Atividade Pozolânica
IH	: Índice de Hinckley
IPT	: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo
IRCC	: Imerys Rio Capim Caulim
IS	: Indian Standards
IV	: Espectroscopia de Infra-Vermelho
MCAR	: Metacaulim (ns) de Alta Reatividade
MEV	: Microscopia Eletrônica de Varredura
MI	: Metacaulim de Alta Reatividade Produzido Industrialmente
PPSA	: Pará Pigmentos SA
RC	: Resíduo da Centrifugação
RCC	: Resíduo da Centrifugação do Rio Capim
RCC75	: Resíduo da Centrifugação do Rio Capim calcinado a 750°C e moído
RCC85	: Resíduo da Centrifugação do Rio Capim calcinado a 850°C e moído
RCC90	: Resíduo da Centrifugação do Rio Capim calcinado a 900°C e moído
RCJ	: Resíduo da Centrifugação do Rio Jarí
RCJ75	: Resíduo da Centrifugação do Rio Jarí calcinado a 750°C e moído
RCJ85	: Resíduo da Centrifugação do Rio Jarí calcinado a 850°C e moído
RCJ90	: Resíduo da Centrifugação do Rio Jarí calcinado a 900°C e moído
SA	: Sílica Ativa
SED	: Sistema de Energia Dispersiva
ZT	: Zona de Transição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	33
1.1	IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	33
1.2	OBJETIVOS	44
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA	45
2	O CAULIM	47
2.1	INTRODUÇÃO	47
2.2	CAULINS DA AMAZÔNIA	50
2.2.1	Rio Capim	50
2.2.2	Rio Jari	54
2.3	ATIVIDADE ECONÔMICA	55
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	64
3.1	CIMENTO PORTLAND	64
3.1.1	Composição do cimento Portland	65
3.1.2	Hidratação do cimento Portland	68
3.1.3	Tipos de cimentos no Brasil	70
3.2	CONCRETO	71
3.2.1	Definição e materiais constituintes	71
3.2.2	Tipos de concreto	74
3.2.3	Concreto de alto desempenho	75
3.2.4	Propriedades do concreto no estado fresco	78
3.2.5	Propriedades mecânicas do concreto	80
3.2.6	Durabilidade do concreto	83
3.2.6.1	Corrosão das armaduras	83

3.2.6.2	Carbonatação do concreto	87
3.3	O USO DO METACAILIM COMO ADIÇÃO MINERAL EM CONCRETOS E ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND	89
3.3.1	Histórico e perspectivas	89
3.3.2.	Atividade pozolânica da metacaulinita	100
3.3.2.1	Reação com silicatos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos	101
3.3.2.2	Reação com hidróxido de cálcio	103
3.3.2.3	Reação com cimento Portland	107
3.3.3	Fatores que influenciam a atividade pozolânica das argilas calcinadas.	114
3.3.3.1	A influência da natureza e do conteúdo do argilomineral	114
3.3.3.2	A influência da finura e da área superficial específica	119
3.3.3.3	A influência das condições de calcinação	121
3.3.4	O efeito do metacaulim de alta reatividade nas propriedades do concreto.	126
3.3.4.1	Propriedades no estado fresco	127
3.3.4.2	Propriedades no estado endurecido	135
3.3.5	Aplicações da metacaulinita de alta reatividade	158
4	MATERIAIS E MÉTODOS	167
4.1	PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	167
4.1.1	Preparação da amostras	169
4.1.2	Caracterização	170
4.1.2.1	Mineralogia	170
4.1.2.2	Análise Química	171
4.1.2.3	Análise Física	172

4.2	SEGUNDA ETAPA: AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DOS MATERIAIS TRANSFORMADOS (POZOLANAS)	173
4.2.1	Produção das pozolanas	175
4.2.2	Reatividade das pozolanas	176
4.2.2.1	Ensaio “Chapelle”	177
4.2.2.2	Atividade Pozolânica com cal hidratada	177
4.2.2.3	Atividade Pozolânica com cimento Portland	178
4.2.2.4	Calorimetria de condução	180
4.3	TERCEIRA ETAPA: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA METACAU LIM DE ALTA REATIVIDADE NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA DURABILIDADE DO CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND.	183
4.3.1	Materiais	183
4.3.2	Proporcionamento e Mistura dos materiais	187
4.3.3	Ensaio s	189
4.3.3.1	Resistência à compressão	189
4.4.3.2	Carbonatação acelerada	191
4.4.3.3	Potencial de Corrosão	197
4.4.3.3.1	<i>Descrição da Técnica</i>	197
4.4.3.3.2	<i>Procedimento do Ensaio</i>	199

5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	203
5.1	MINERALOGIA	203
5.1.1	Difração de raios-x	203
5.1.2	Espectroscopia de infravermelho	212
5.1.3	Análise termogravimétrica	215
5.1.4	Análise termodiferencial	218
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura	221
5.2	ANÁLISE QUÍMICA	230
5.3	ANÁLISE FÍSICA	234
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	236
6	AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DOS MATERIAIS TRANSFORMADOS (POZOLANAS)	239
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS POZOLANAS	239
6.2	ATIVIDADE POZOLÂNICA	258
6.2.1	Cimento Portland	258
6.2.2	Cal hidratada	262
6.2.3	“Chapelle”	266
6.2.4	Temperatura ótima de calcinação	267
6.3	ESTUDO COMPARATIVO COM OUTRAS POZOLANAS	270
6.3.1	Características físicas, química, mineralógicas e atividade pozolânica	270
6.3.2	Calorimetria de condução	280
6.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	286
7	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA DURABILIDADE DO CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND.	292
7.1	PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO	292

7.2	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	295
7.2.1	Concreto de alto desempenho	295
7.2.2	Concreto de resistência normal	312
7.3	CARBONATAÇÃO ACELERADA	316
7.4	POTENCIAL DE CORROSÃO	325
7.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	340
7.5.1	Resistência à compressão / Propriedades no estado plástico	340
7.5.2	Carbonatação acelerada	342
7.5.3	Potencial de corrosão	343
7.5.4	Comparativo entre as pozolanas	345
8	CONCLUSÕES	346
8.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	346
8.2	AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DAS POZOLANAS	347
8.3	PROPRIEDADES DO CONCRETO	349
8.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	352
8.5	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	353
	REFERÊNCIAS	354
	ANEXOS	381

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

O Estado do Pará é, indubitavelmente, uma das regiões mais privilegiadas do planeta em termos de exploração de recursos minerais, e isto se reflete, bem ou mal, nos números da sua economia. Em 2006, os minerais beneficiados e os produtos transformados representaram cerca de 83% do total dos recursos referentes às exportações do Estado, sendo o restante relacionado às atividades madeireira, de pesca e pecuária. Todo este desempenho no âmbito da atividade mineral coloca o Pará como o oitavo Estado exportador do Brasil, possuindo o terceiro melhor saldo da balança comercial, com as exportações atingindo U\$ 6,7 bilhões no período compreendido entre janeiro e dezembro de 2006 (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO PARÁ - FIEPA, 2007).

O Pará ocupou no ano de 2005 a segunda posição no “ranking” de Valor de Produção Mineral Comercializada, com cerca de R\$ 6,89 bilhões, sendo ultrapassado apenas pelo Estado de Minas Gerais, que secularmente é o maior Estado minerador do Brasil (BRASIL, 2007b). Dentre as inúmeras substâncias minerais, metálicas e não metálicas, produzidas no Pará no ano de 2006, cabe destacar no setor das indústrias de beneficiamento as de ferro (hematita), bauxita metalúrgica, manganês, cobre e caulim. Quanto às indústrias de transformação, vale ressaltar as de produção de alumínio, alumina, ferro gusa e silício-metálico (FIEPA, 2007). Outros empreendimentos relevantes são os dos projetos de Níquel do Vermelho, Onça Puma e Goro, todos da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), previstos para entrar em operação a partir do quarto trimestre de 2008, englobando a produção de níquel e cobalto metálico, além de quatro outros projetos de cobre (Sossego, Salobo, Alemão e Cobre118), todos na região de Carajás, dos quais já foram produzidos na Mina do Sossego, de julho de 2004 a junho de 2005, cerca de 423 mil toneladas de concentrado de cobre (CVRD, 2007 a b).

Alguns destes projetos mencionados acima possuem destaque mundial por causa da qualidade do produto, mas também pela magnitude de suas jazidas e dos volumes de produção, o que faz com que as indústrias instaladas no Estado (de beneficiamento ou transformação) sejam

também responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos ou subprodutos¹, que são lançados e depositados no meio ambiente.

Essa prática de deposição em aterros ou lagoas de sedimentação, no atual estágio das legislações de proteção ambiental no Brasil, tornou-se cara, perigosa e complicada para as empresas geradoras dos resíduos. Atribui-se esta tendência ao maior interesse e preocupação da sociedade civil a respeito deste tema, que acabou induzindo ao estabelecimento de políticas públicas de proteção ambiental mais severas, que, por conseguinte, elevaram em demasia não somente os custos com os aterros controlados, mas também os referentes às incinerações e aos procedimentos de controle de emissões (ALL...², 1993 apud JOHN, 2000).

Um exemplo bastante ilustrativo dessa situação é o da empresa Alumina do Norte do Brasil SA (ALUNORTE), pertencente ao grupo da CVRD, localizada no distrito industrial de Barcarena, no Estado do Pará, e que produz alumina a partir da digestão da bauxita, empregando o processo Bayer. Na etapa de implantação, a empresa optou por depositar o resíduo de sua produção, a lama vermelha, em lagoas ou bacias, revestidas apenas com uma geomembrana de polietileno de alta densidade (HILDEBRANDO, 1998). Decorridos alguns anos de operação, houve sucessivos problemas de vazamento da fase líquida do resíduo, inclusive com a contaminação das áreas e dos rios na região do entorno da bacia, o que acarretou em uma série de apurações de responsabilidade civil contra a empresa por parte do Ministério Público Estadual (LAUDO..., 2003). Hoje, nas etapas de expansão, há estudos por parte da ALUNORTE em implementar melhorias tecnológicas no processo de deposição da lama vermelha, como por exemplo, a execução de camadas de solo compactado (“clay-liners”) no fundo das bacias para atuar como barreira física à penetração dos efluentes líquidos do resíduo, além da membrana polimérica (BRAGA, 2006).

Em virtude deste panorama, atualmente na Europa, há uma tendência de mudança dessas diretrizes, visando a substituição da atual regulamentação, que é fundamentada no controle rigoroso dos aterros, por uma nova estratégia que objetiva tanto a redução do volume de resíduos como a sua reciclagem, seja esta primária ou secundária³. A futura legislação almeja reduzir o

¹Segundo Cincotto e Kaupatez (1988), a denominação *resíduo* é circunstancial, refere-se a um material acumulado sem destinação. A partir do momento em que há um estudo sobre suas características e sobre uma possível utilização, passa a ser denominado *subproduto*.

² ALL that remains – A survey of waste and the environment. **The Economist**, May 29th 1993.

³ Entende-se como *reciclagem primária* àquela em que o resíduo é incorporado ao mesmo processo que o originou, enquanto que a *reciclagem secundária* é quando ocorre o aproveitamento de um resíduo de outro processo produtivo.

volume de resíduos através de uma nova abordagem, denominada “from cradle to grave”, ou, do berço à sepultura, na qual procura-se definir, já durante a concepção de um produto, quais as opções de reciclagem quando do término de sua vida útil (LEMARCHAND, 2004).

O autor anteriormente citado destaca outro aspecto relevante da nova regulamentação, que consiste na redução dos aterros através da taxação excessiva sobre os mesmos, de modo a torná-los completamente inviáveis economicamente. O que está fazendo com que países que tradicionalmente adotavam esta solução, como a Áustria, por exemplo, a abandonassem quase por completo, banindo os aterros de muitos tipos de resíduos desde 2004. O mesmo foi adotado pela Alemanha, proibindo aterros de resíduos industriais orgânicos e domiciliares desde julho de 2005.

O objetivo de inviabilizar os aterros é induzir, de forma compulsória, o aparecimento de novas soluções que agreguem valor ao resíduo, diferentemente da simples deposição. De fato, entre reduzir o volume de resíduos e reutilizá-los, a segunda alternativa é a única capaz de proporcionar benefícios econômicos. Para as empresas geradoras do resíduo, os aspectos positivos da reciclagem são a redução de custos de deposição do resíduo e/ou a abertura de novas frentes de mercado. Quanto às empresas que irão processar os resíduos, a reciclagem pode acarretar em decréscimos significativos no consumo de energia e de matérias-primas não renováveis, maiores reduções de poluentes, e ainda, proporcionar melhores características técnicas aos novos produtos (EUROPEAN NETWORK OF BUILDING RESEARCH INSTITUTE - ENBRI⁴, 1994 apud JOHN, 1997).

Um exemplo dessas vantagens pode ser vislumbrado na produção de cimento Portland. A incorporação de pozolanas⁵ e de materiais cimentícios⁶ como adições minerais permite que sejam produzidos cimentos sem que haja a utilização de boa parte da matéria-prima, principalmente o calcário, possibilitando não somente uma economia neste insumo, mas também reduções substanciais na liberação de CO₂ para a atmosfera e no consumo de energia, uma vez que esses

⁴ EUROPEAN NETWORK OF BUILDING RESEARCH INSTITUTE. **Development of framework for environmental assessment of building materials and components. ENBRI Proposal to European Community BRITE EURAM Program.** Mimeo, 18 mar. 1994.

⁵ Pozolana é um material sem estrutura cristalina, silicoso ou aluminossilicoso, que por si só não tem propriedades cimentícias, mas que finamente moído e na temperatura ambiente, reage com o hidróxido de cálcio (CH) na presença de água para formar produtos de propriedades cimentícias.

⁶ Materiais cimentícios são aqueles finamente divididos, vítreos ou sem estrutura cristalina, semelhantes às pozolanas, mas que contêm cálcio o suficiente para formar na presença de água produtos com características cimentícias.

materiais são incorporados em teores que variam entre 14 e 70% sobre a massa de cimento, diminuindo de modo representativo a quantidade de clínquer a ser produzido.

Nos últimos dez anos, além de incorporar resíduos como matéria-prima, as fábricas de cimento estão sendo responsáveis pela substituição dos combustíveis fósseis por subprodutos e resíduos das mais variadas atividades industriais, como borras de tintas, pneus, solventes, borrachas, entre outros. Esta atividade chama-se co-processamento, e consiste da destruição térmica dos resíduos nos fornos de cimento. Os gases gerados desta destruição são aproveitados no processo, poupando energia térmica, além de outras vantagens técnicas como a mineralização do cimento (MARINGOLO, 2004).

Os fabricantes de cimento constituem uma parte do macrocomplexo da Construção Civil (“construbusiness”), que se destaca perante os demais setores da economia por seus números expressivos. No Brasil, assim como nos demais países, a “construbusiness” tem ampla participação no Produto Interno Bruto, apesar da diminuição nos últimos anos. Em 2002, o setor, sozinho foi responsável por 8% do Produto Interno Bruto Brasileiro (CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO - CBIC, [2003?]). É um ramo econômico de proporções magnânimas em toda a sua cadeia produtiva, principalmente no que concerne à extração de matérias-primas e ao consumo energético. Sjöström (1992) estima que entre 20 e 50% dos recursos naturais consumidos pela sociedade são utilizados pela Construção Civil. E ainda, esse segmento industrial consome 4,5% da energia total produzida, dos quais 84% são empregados na produção de materiais de construção (ENBRI⁷, 1994 apud JOHN, 1997).

O macrocomplexo da Construção Civil já é o maior responsável pela reciclagem secundária, tanto no Brasil como na maioria dos demais países. Segundo John (1997), o setor torna-se um mercado muito atrativo para reciclagem secundária de resíduos porque existe em qualquer região do mundo, o que pode reduzir os custos com transporte - item que muitas das vezes inviabiliza a utilização de um determinado material com excelente potencial técnico. Além disto, consome grandes quantidades de diferentes materiais, o que para países ou regiões que ainda estão ampliando sua infra-estrutura urbana, como é o caso do Brasil, e em particular, do Estado do Pará, a reciclagem seria extremamente favorável sob o ponto de vista econômico, ambiental e social. O autor ainda ressalta que outra característica favorável da Construção Civil à

⁷ EUROPEAN NETWORK OF BUILDING RESEARCH INSTITUTE. **Development of framework for environmental assesment of building materials and components. ENBRI Propposal to European Community BRITE EURAM Program.** Mimeo, 18 mar. 1994.

reciclagem é a pouca sofisticação técnica de seus produtos, pois normalmente apresentam resistências mecânicas relativamente baixas e são de composição e produção simples, o que permite uma tolerância maior quanto à variabilidade nas características da matéria-prima utilizada.

Portanto, estratégias governamentais que viabilizem e incentivem ainda mais o uso dos resíduos como matéria-prima para fabricação de materiais de Construção Civil serão imprescindíveis para o desenvolvimento sustentável de qualquer nação neste século.

Em virtude destas particularidades é que muitos resíduos oriundos, principalmente dos setores metalúrgicos, agrícolas e da mineração - ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos - encontram aplicabilidade principalmente nas indústrias cerâmicas, de cimento e gesso.

No Estado do Pará, dentre os mais diversos tipos de resíduos gerados da sua intensa atividade mineral, destaca-se o resíduo caulínítico, proveniente dos projetos de extração e beneficiamento de caulim. Este tipo de resíduo possui excelentes características técnicas, o que vem sendo demonstrado pelos diversos trabalhos científicos, indicando as potencialidades de aplicação não somente na Construção Civil, mas também nas indústrias de refratários e de cerâmica avançada (BARATA, 1998; FLORES, 2000; SOUZA, 2003; LIMA, J., 2004; MARTELLI, 2006; LIMA, F., 2006).

O caulim é um minério amplamente utilizado por diversos setores industriais, principalmente pelo de papel, que consome cerca de 45% da produção mundial, dos quais 32% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 13% para carga (“filler”) (BRASIL, 2007a). As reservas brasileiras estão localizadas, quase na sua totalidade, na região norte do país, mais especificamente nos Estados do Pará, Amapá e Amazonas. Caracterizam-se por serem constituídas de depósitos secundários que ocorrem a partir da erosão e deposição dos depósitos primários em grandes bacias. Os caulins deste tipo de depósito possuem teores de caulinita geralmente acima de 90% e são mais conhecidos como caulim “coating”, apropriado para aplicações do tipo cobertura de papel por causa da sua elevada alvura, granulometria e viscosidade. Esses tipos de depósitos até então eram conhecidas somente nos EUA (Geórgia e Carolina do Sul).

No Estado do Pará estão localizadas as principais empresas de beneficiamento de caulim do Brasil: a Imerys Rio Capim Caulim (IRCC), a Pará Pigmentos SA (PPSA) e a CADAM SA,

sendo que as duas últimas pertencem a CVRD. A CADAM SA possui parte das instalações localizadas no Estado do Amapá, uma vez que explora a jazida do Morro do Felipe (Rio Jari), localizada no Município de Laranjal do Jari. A IRCC e PPSA exploram o caulim do Distrito Caulinítico do Rio Capim, na região localizada a NE do Estado do Pará, entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim.

Pelas características dos depósitos, as três empresas têm suas produções voltadas integralmente para o caulim tipo “coating”, sendo responsáveis por 98% da produção nacional de caulim beneficiado e por 95% das exportações brasileiras no ano de 2005 (BRASIL, 2007a). A Figura 01 mostra a localização dos depósitos de caulim da Amazônia.

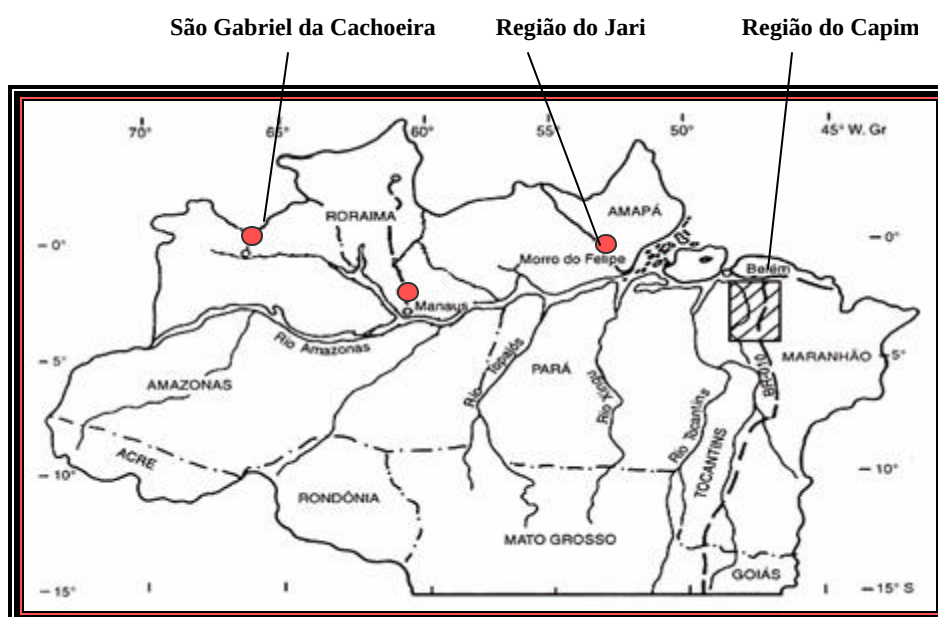


Figura 1. Localização dos depósitos de caulim da Amazônia.

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois principais tipos de resíduos. O primeiro composto por grãos de quartzo, proveniente do desareamento - etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulinita - cujo volume gerado pode variar entre 8 e 30% do minério bruto (“run of mine” - ROM), dependendo das características geológicas das jazidas. O segundo resíduo, procedente das demais etapas do beneficiamento (centrifugação, separação magnética, branqueamento químico e filtragem), é constituído basicamente por caulinita, com diâmetro médio de suas partículas entre 1 e 5 μm , podendo conter minerais acessórios como anatásio, quartzo, gibbsita, muscovita, hematita, entre outros. O volume gerado deste resíduo caulínico pode representar de 10 a 28% do ROM, e a quantidade gerada está muito mais associada ao tipo

de processo industrial empregado pela empresa do que às características da jazida. Todos esses dados foram fornecidos pelo Eng^o Químico da CVRD (PAULO CRISCUOLO⁸, 2004).

As quantidades geradas de ambos os resíduos são significativas e se configuram como um problema, porém, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que os mesmos são totalmente inertes. Todavia, suas deposições se tornam onerosas porque são realizadas em lagoas de sedimentação, que requerem permanentes obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções, além, é claro, do constante monitoramento.

Estima-se que no Estado do Pará as quantidades depositadas pelas três empresas, desde a implantação de cada uma delas até o ano de 2005, foram de 7,8 milhões de toneladas do resíduo caulínítico e 5,9 milhões do constituído por grãos de quartzo. Essas quantidades tenderão a aumentar em um período relativamente curto de tempo, uma vez que as mesmas estão com projetos de investimentos de grande monta, com vistas à ampliação de suas unidades produtivas. A IRCC pretende investir U\$ 50 milhões de dólares até 2006. Ao passo que a CADAM SA deverá injetar cerca de U\$ 30 milhões de dólares, visando atingir 1 milhão de toneladas/ano de caulim até 2007. A PPSA deverá expandir sua capacidade de produção das atuais 660 mil para 800 mil toneladas/ano entre 2005 e 2006 (BRASIL, 2006).

A Figura 02 mostra uma vista aérea das lagoas de sedimentação, localizadas nas adjacências da planta industrial da CADAM SA, demonstrando bem a magnitude de suas dimensões. Ressalta-se que a foto é do ano de 1991, momento em que a produção da empresa era apenas metade da atual. Na época, calcula-se que a quantidade de resíduo caulínítico depositado nas lagoas era de 830 mil toneladas, hoje, estima-se em torno de 5 milhões de toneladas.

Nos últimos anos a CADAM SA e a PPSA vêm mostrando interesse em investigar as possíveis aplicações dos seus resíduos através da realização de convênios com diversos institutos de pesquisa, inclusive com a Universidade Federal do Pará (UFPA), visando a descoberta de novos mercados potenciais. Um destes convênios financiou por completo o desenvolvimento desta tese.

⁸ Informação verbal obtida quando da sua visita a Belém para avaliar o andamento do convênio firmado entre a CVRD e a Universidade Federal do Pará (UFPA) para estudar os resíduos da PPSA, em 2004.



Figura 2. Deposição dos resíduos cauliniticos em lagoas de sedimentação.

Fonte: O. Cabral⁹ (1991)

Dentre os diversos trabalhos científicos desenvolvidos, destacam-se os relatórios técnicos publicados por Barata e Carneiro (2000, 2002) e Barata (2004 a b c d), nos quais foram realizados levantamentos das possíveis aplicações dos diversos resíduos gerados, assim como dos produtos beneficiados. Os resultados são convergentes e apontam o resíduo caulinitico oriundo da etapa de centrifugação (RC) como um dos produtos com as melhores possibilidades de aplicação na indústria da Construção Civil, sendo levado em consideração na análise aspectos técnicos e financeiros. Outro resíduo, objeto dos relatórios supracitados, que por suas características físicas, químicas e mineralógicas também possui grande potencialidade de aplicação é o caulim tipo “flint” (CF), material estéril que não é aproveitado no beneficiamento por não se desmanchar na água e possuir uma coloração bege. É encontrado somente na jazida do Rio Capim, sobreposto ao caulim “soft” (assunto abordado no capítulo 2).

Os RC, assim como o CF, são constituídos essencialmente por caulinitas extremamente finas, cuja cristalinidade varia de maior a menor quantidade de defeitos¹⁰, dependendo do tipo de jazida e do nível (profundidade) em que a amostra de caulim fora extraída. Estes resíduos apresentam excelente uniformidade dessas características e seu manuseio é relativamente fácil - requisitos excelentes para a fabricação de uma pozolana extremamente reativa, proveniente da calcinação e moagem de argilas cauliniticas puras, com teores ínfimos de minerais inertes. Essa

⁹ Foto adquirida na Revista Veja, em 13 de novembro de 1991.

¹⁰ No caso do CF, a caulinita que o constitui é sempre caracterizada por uma grande quantidade de defeitos.

pozolana é conhecida no meio técnico como **metacaulim de alta reatividade (MCAR)**¹¹, e possui essa denominação para distingui-lo do **metacaulim de baixa e média reatividade**, proveniente da queima de caulins impuros, que contem quantidades inferiores a 90% de caulinita e com a presença de percentuais significativos de outros minerais inertes do ponto de vista pozolânico (quartzo, feldspatos, calcita, entre outros). Depósitos de caulins com alto teor de pureza (> 90% de caulinita) são relativamente raros, por isto, geralmente a matéria-prima (caulim) necessita de algum tipo de beneficiamento que remova os minerais inertes e conseqüentemente aumente a concentração do mineral pozolanicamente ativo, a caulinita.

Esta pozolana aluminossilicosa é empregada normalmente como substituição parcial do cimento Portland na produção de argamassas e concretos de alto desempenho - materiais utilizados na construção de edificações e estruturas cujos requisitos essenciais de projeto são a resistência mecânica e a durabilidade elevadas. Além destas, o MCAR encontra aplicabilidade em concretos coloridos e reforçados com fibra de vidro. Os mecanismos de ação desta pozolana nos sistemas à base de cimento Portland são semelhantes aos da sílica ativa (**SA**)¹², com a vantagem de ser um material de extrema alvura, que o habilita para inúmeras aplicações decorativas em que o aspecto estético é fundamental.

Nos últimos quinze anos houve um grande interesse do meio técnico-científico pelo uso do MCAR em concretos e argamassas, basta ver o número de publicações sobre esse tema nos principais periódicos da área (MURAT, 1983; WALTER; JONES, 1992; AMBROISE; MURAT; PERA, 1985 a b, 1994; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; CALDARONE; GRUBER, 1995; ZHANG; MALHOTRA, 1995; WILD; KHATIB; JONES, 1996; KHATIB; WILD, 1996; BHANTIA; YAN, 1996; PERA; BONNIN; CHABANNET, 1998; BROOKS; MEGAT JOHARI; MAZLOOM, 2000; RAMLOCHAN; THOMAS; GRUBER, 2000; SABIR; WILD; BAI, 2001; JONES, 2002; HELENE; MEDEIROS, 2004; ROCHA, 2005). Os motivos que levaram a este crescente interesse foram os excelentes resultados obtidos em termos de aparência e durabilidade das estruturas, associado ao fato que o fornecimento de escórias de alto forno e cinza volante em

¹¹ O termo metacaulim de alta reatividade tem sido empregado para a pozolana obtida da calcinação e moagem de caulins extremamente puros, constituídos basicamente pela caulinita (>90%) e com teores ínfimos de minerais inertes. Para a obtenção de alto grau de pureza é necessário que haja um processo de beneficiamento da matéria-prima como por exemplo peneiramento a úmido.

¹² Considerada a pozolana de maior reatividade, adequada para produção de concreto de alto desempenho. Trata-se de um subproduto da fabricação do silício metálico e do ferro-silício. No Brasil ficou conhecida inicialmente como microssílica, entretanto, como a ELKEM MATERIALS, empresa pioneira no uso deste material, registrou-a comercialmente com esta denominação, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) resolveu denominá-la de sílica ativa nos textos das normas brasileiras (NBR) 13.956 e 13.957 (ABNT, 1997 a b).

vários países está se tornando cada mais escasso. Além disto, a fabricação do MCAR consiste de um processo industrial com controle rigoroso dos parâmetros de produção, o que confere a esta pozolana uma uniformidade nas suas características, diferindo de outras adições minerais oriundas de processos metalúrgicos.

O processamento desta adição mineral consiste na calcinação da argila caulinítica a temperaturas moderadas (600° a 900°C), seguida da etapa de moagem. A sua reatividade, ou seja, a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio (CH) em temperatura ambiente, dependerá da temperatura de ativação e da qualidade da matéria-prima empregada. Neste último caso, da quantidade de caulinita presente na argila (fase pozolanicamente ativa), da maior ou menor quantidade de defeitos de sua estrutura cristalina, como também da distribuição granulométrica de suas partículas.

O que diferencia o RC dos depósitos naturais de argila caulinítica são justamente as características mencionadas anteriormente. Enquanto os depósitos naturais podem possuir quantidades elevadas de quartzo e outros inertes do ponto de vista pozolânico, que reduz a reatividade, o RC depositado nas lagoas, pelo contrário, além de ser extremamente fino, é constituído essencialmente por caulinita, apresentando percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento. Em outras palavras, o processo industrial de beneficiamento executado pela empresas mineradoras, que proporciona características especiais ao caulim para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel, acabou também acarretando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção do MCAR.

O preço de comercialização deste tipo de pozolana no mercado da Construção Civil na América do Norte e Europa varia de U\$ 450,00 a U\$ 650,00/tonelada, enquanto que no Brasil encontra-se entre U\$ 350,00 e U\$ 400,00/tonelada¹³, o que pode ser muito interessante do ponto de vista econômico para as empresas geradoras do RC, tendo em vista que o preço de venda do produto final destas empresas, o caulim “coating”, oscila entre U\$103,00 e U\$ 119,00/tonelada. Obviamente que não é somente o preço de comercialização que indicará se o produto será viável ou não, mas sim uma análise mais criteriosa, levando em consideração aspectos do mercado consumidor atual, dos potenciais clientes, dos concorrentes, entre outras questões relevantes.

¹³ U\$ 1,00 = R\$ 1,75 (cotação: 29/10/2007)

O MCAR vem sendo comercializado em diversos países, principalmente nos EUA e na Europa. No Brasil já existem três empresas que produzem e disponibilizam no mercado o MCAR, uma localiza-se no Estado de São Paulo, no município de Jundiaí, outra no Estado de Pernambuco, em Ipojuca, e a terceira no Estado do Rio Grande do Sul. Todas produzem a pozolana a partir de caulins de depósitos primários, caracterizados pela menor presença de caulinita e por uma granulometria mais grossa em relação aos caulins secundários da Amazônia – aspectos negativos que reduzem a reatividade da metacaulinita. Por esta razão, essas indústrias são obrigadas a compensar o fato da qualidade inferior da matéria-prima no processo industrial, lançando mão de etapas de beneficiamento como o pré-peneiramento a úmido, antes da calcinação, de modo a reduzir a quantidade de fases inertes e aumentar a concentração da caulinita, além de uma moagem mais prolongada após a calcinação do caulim.

Apesar do maior dispêndio de energia, as pozolanas provenientes de caulins primários não proporcionaram ao concreto melhor resultado em termos de propriedades tecnológicas, quando comparadas com o MCAR produzido a partir do RC da CADAM SA (Rio Jarí). De acordo com Barata et al (2003), as misturas com o MCAR do RC apresentaram maior resistência mecânica e menor permeabilidade a agentes agressivos, demonstrando a importância que a qualidade da matéria-prima tem no produto final e na redução do consumo de energia para sua produção.

Todos os aspectos até então mencionados dão indícios do sucesso que pode vir a ser a reciclagem do RC, empregando-o como fonte de matéria-prima na produção do metacaulim de alta reatividade, inclusive configurando-se como uma situação rara dentro da reciclagem, em que o resíduo pode vir a se tornar um produto com maior valor agregado que o próprio produto principal.

Para tanto, é importante identificar as diferenças na mineralogia desses resíduos (Rio Jarí e Rio Capim), e de que forma isto repercute na reatividade da metacaulinita e, por conseguinte, nas propriedades dos concretos e das argamassas.

Além disto, os trabalhos científicos mais aprimorados com MCAR são relativamente recentes em comparação aos desenvolvidos com as demais pozolanas, como, por exemplo, com a SA. Começaram a ser publicados a partir de meados da década de 80, e por esta razão ainda existem pontos contraditórios e lacunas a respeito de uma série de questões, tais como: o tipo de caulinita mais adequado para a fabricação da pozolana (maior ou menor quantidade de defeitos na estrutura cristalina), os efeitos da metacaulinita sobre a reologia das misturas no estado fresco,

a carbonatação do concreto, a corrosão do aço e a estabilidade dimensional, mais especificamente sobre a retração hidráulica e autógena.

Desta forma, é imprescindível que estes tipos de pesquisas aplicadas, como as que visem o emprego de um resíduo na produção de materiais de construção sejam desenvolvidas sob a luz do conhecimento dos minerais constituintes e das fases neo-formadas nos sistemas, seja no processo de fabricação ou nas interações com o ambiente de entorno, pois possibilitam um melhor entendimento das propriedades dos novos materiais assim como do comportamento em uso, ou seja, de suas alterações no decorrer do tempo (durabilidade).

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar, a partir de uma abordagem mineralógica, a capacidade de reação pozolânica dos metacaulins produzidos a partir dos RC e os efeitos que suas incorporações ocasionam nas propriedades mecânicas e na durabilidade de misturas de concreto, com vistas a identificar a viabilidade desses resíduos como matéria-prima na produção do MCAR. Os objetivos específicos da pesquisa são apresentados a seguir:

- Realizar as caracterizações química, física, mineralógica e micromorfológica do CF e dos RC, procedentes das indústrias que exploram as minas do Rio Capim e do Rio Jarí, como também dos seus produtos transformados (metacaulim);
- Determinar a temperatura ótima de calcinação para cada tipo de resíduo estudado e avaliar as reatividades dos MCAR com o hidróxido de cálcio oriundo das reações de hidratação do cimento Portland, através do emprego de diversas técnicas instrumentais de análise e ensaios normatizados de determinação da atividade pozolânica;
- Investigar o efeito da incorporação dos diferentes tipos de MCAR sobre a resistência à compressão, carbonatação e potencial de corrosão de misturas de concreto normal e de alto desempenho.

Nos dois últimos objetivos lançou-se mão do conhecimento da mineralogia das caulinitas e das pastas hidratadas para encontrar as respostas sobre a reatividade das pozolanas assim como

das modificações ocorridas nas propriedades do concreto frente aos agentes agressivos quando da incorporação do MCAR.

Com o objetivo de comparar o comportamento dos MCAR produzidos neste trabalho com outras pozolanas disponíveis comercialmente, com vistas a avaliar a sua viabilidade, foram incluídas no programa experimental 02 (duas) adições minerais de alta reatividade comercializadas no mercado da Construção Civil: um MCAR industrial (MI) e a SA.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

O trabalho foi dividido em oito capítulos. No primeiro são apresentados argumentos que justificam a importância da realização do trabalho, os seus objetivos (gerais e específicos) e sua estrutura.

No segundo capítulo são descritas algumas características geológicas das minas do Rio Capim e do Rio Jarí e o processo de beneficiamento do caulim que origina os resíduos estudados. No terceiro capítulo são mostrados aspectos referentes à composição mineralógica do cimento Portland, à hidratação das principais fases que constituem o cimento Portland, além de uma revisão sobre a utilização da argila calcinada, mais especificamente do metacaulim em concretos e argamassas, enfocando aspectos históricos, as diferentes reações pozolânicas, os fatores relacionados à produção da pozolana e a sua influência nas propriedades do concreto. Vale ressaltar que este terceiro capítulo está dentro do contexto de uma revisão bibliográfica.

O quarto capítulo trata do programa experimental, no qual são detalhados o planejamento, os materiais (de partida) utilizados e os métodos de execução dos ensaios em concretos, assim como as técnicas instrumentais necessárias para as caracterizações química, física e mineralógica dos materiais empregados e das pastas de cimento.

Os capítulos quinto ao sétimo são dedicados à apresentação e análise dos resultados obtidos neste trabalho. No quinto capítulo são discutidos os resultados da caracterização completa dos materiais de partida. No sexto capítulo se avalia a reatividade do MCAR, determinando a temperatura ótima para cada tipo de resíduo estudado. No sétimo capítulo são apresentadas as propriedades do concreto com a incorporação das diversas pozolanas estudadas, correlacionando

os resultados obtidos com os aspectos mineralógicos e micromorfológicos dos produtos de hidratação das pastas. No oitavo capítulo são apresentadas as conclusões e algumas sugestões de temas para o desenvolvimento de novos trabalhos na área.

2 O CAULIM

2.1 INTRODUÇÃO

O nome caulim é atribuído ao minério constituído principalmente pela caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como o quartzo, mica, feldspatos, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela halloysita, dickita e nacrita (MURRAY; KELLER, 1993). A exceção da halloysita, que possui uma quantidade de água ligeiramente maior, todos esses minerais têm essencialmente a mesma composição química. As estruturas cristalinas desses minerais, de modo geral, são similares entre si, contudo, existem pequenas diferenças nos arranjos dos íons nas posições octaédricas, assim como no empilhamento das folhas, no hábito dos cristais, entre outras, que acarretam na utilização de nomes distintos (MURRAY, 1986). A caulinita e a halloysita são normalmente os únicos membros desse grupo que ocorrem na forma de depósitos economicamente viáveis, embora haja relatos de um depósito de dickita que é explorado para aplicações em refratários no Japão e um de nacrita no México (HANSON; ZAMORA; KELLER, 1981).

A caulinita possui uma estrutura em camadas do tipo 1:1 (T-O), constituída por duas folhas superpostas, sendo uma composta por tetraedros de SiO_4 e a outra por octaedros de gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ (GIESE, 1988). Na Figura 3 é mostrado o arranjo espacial das camadas tetraédrica e octaédrica da caulinita.

As ligações entre as folhas T-O ocorrem através do compartilhamento de oxigênio, que se caracteriza como uma forte ligação. Já entre as camadas as ligações são realizadas por grupamentos OH^- e pelo H^+ entre átomos de O^{2-} (pontes de hidrogênio), que se configuram como ligações do tipo Van der Waals, consideradas fracas. Na folha octaédrica, os íons alumínio ocupam duas das três posições octaédricas, por esta razão a caulinita é um mineral dioctaédrico. A ocupação ou não dessas posições pelo alumínio ou outro íon aumenta ou diminui o tamanho da folha octaédrica, ocasionando distorções na ligação entre as folhas T-O (MOORE; REYNOLDS, 1997). Além disso, a folha tetraédrica é maior em tamanho que a octaédrica, o que também causa

distorções no retículo cristalino (BRADLEY¹⁴, 1945 apud MOORE; REYNOLDS, 1997). O arranjo dessas folhas forma cristais com simetria triclinica $P\bar{1}$. A baixa simetria e as distorções no retículo cristalino não permitem que a caulinita cresça além do que poucas micras, fato constatado pelas determinações de área superficial específica (BET), que variam de 2,0 a 20m²g⁻¹ (JONES, 2002).

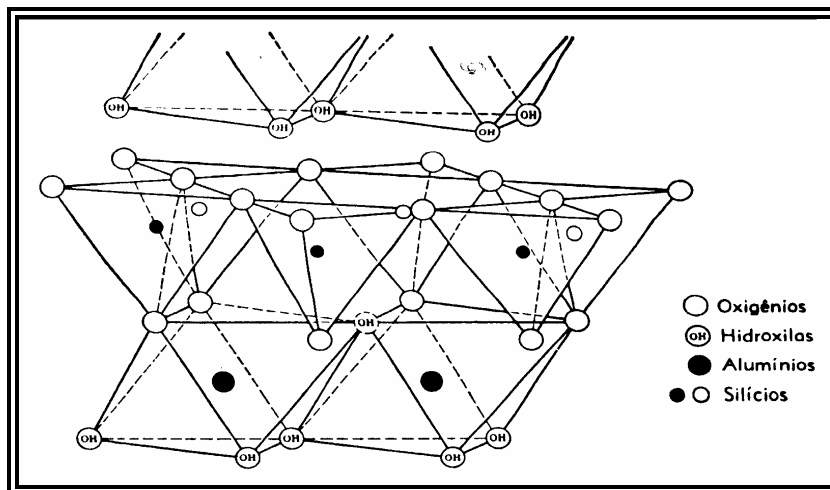


Figura 3. Arranjo espacial da folhas octaédricas e tetraédricas da caulinita.
Fonte: Grim (1963)

A fórmula estrutural teórica da caulinita é $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição química teórica é a seguinte: 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , todavia, esses valores são raramente encontrados naturalmente. A distância interplanar basal (d_{001}) varia de 7,1 a 7,3 Å e as principais distâncias interplanares difratadas são as seguintes: 7,15 (10), 3,57(10), 2,55(8), 2,49(9), 2,33(10) (KLEIN; HURLBUT, 1993). Os parâmetros da cela unitária da caulinita foram definidos por Bish e Von Dreele¹⁵ (1988 apud GIESE, 1988):

$$a = 5,15560 \pm 0,00010 \text{ \AA}, b = 8,94460 \pm 0,00017 \text{ \AA}, c = 7,0485 \pm 0,00017 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,687 \pm 0,002^\circ, \beta = 104,862 \pm 0,002^\circ, \gamma = 89,823 \pm 0,002^\circ$$

Os defeitos na estrutura cristalina da caulinita causados pelas substituições iônicas geralmente alteram o seu índice de cristalinidade. Normalmente essas distorções são determinadas ou caracterizadas por técnicas instrumentais como a difratometria de raios-x, a

¹⁴ BRADLEY, W.F. Molecular associations between montmorillonite and organic liquids. **Journal Amer. Chem. Soc.**, v. 67, p. 975-981, 1945

¹⁵ BISH, D.L.; VON DREELE, R. Rietveld refinement of the crystal structure of kaolinite: In: Annual Meeting of the Clays Minerals Society, **Abstracts** Michigan: East Lansing, 1988.

análise termodiferencial e termogravimétrica e a espectroscopia de infravermelho (FROST; VASSALO, 1996). Existe uma tendência de substituição iônica do alumínio pelo ferro nas folhas octaédricas da caulinita, tanto que a caulinita comercializada no Estado da Geórgia, nos EUA, possui a seguinte fórmula: $\text{Si}_{4,004}\text{Al}_{3,78}\text{Fe}_{0,08}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Diversas análises em solos ferruginosos tropicais na Índia constataram que aproximadamente 6% de Fe está presente na estrutura da caulinita, ocasionando distorções no retículo cristalino da caulinita. A dimensão b da cela unitária (060) aumentou de 8,94Å para 9,02Å quando o percentual de Fe aumentou (WEAVER, 1989). De acordo com Weaver (op.cit.), quanto maior o teor de Fe na folha octaédrica maior a quantidade de defeitos na estrutura cristalina da caulinita. A presença do Fe na estrutura cristalina da caulinita tem sido estudada através da ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia Mössbauer (MATSUOKA; IKEYA, 1995).

A maior ou menor quantidade de defeitos na estrutura cristalina da caulinita pode variar consideravelmente dentro da própria jazida, dependendo da localização e/ou em função da profundidade. Segundo Murray e Lyons¹⁶ (1956 apud MURRAY, 1986), dados obtidos através de difratometria de raios-x demonstraram que a cristalinidade do caulim da Georgia (EUA) varia de um produto com maior quantidade de defeitos para um de menor. Os caulins com menor quantidade de defeitos normalmente ocorrem na forma de cristais hexagonais ou pseudo-hexagonais, com desenvolvimento dos cristais ao longo do eixo c. Formas vermiculares (tipo “booklets”) também são relativamente comuns (MURRAY, 1986). Ainda segundo o autor (op.cit.), a maioria dos depósitos de caulim contém uma grande variedade de minerais acessórios, por exemplo, os caulins da Geórgia geralmente contêm de 85 a 95% de caulinita, o restante é constituído de quartzo, muscovita, biotita, esmectita, ilmenita, anatásio, rutilo, leucoxeno, goethita e traços de zircão, turmalina, cianita e grafita. Os famosos depósitos ingleses de caulim consistem principalmente de quartzo, mica, fedspato potássico e turmalina (BRISTOW¹⁷, 1969 apud MURRAY, 1986).

Os caulins podem ser classificados quanto a sua gênese em depósitos primários ou secundários. Os caulins primários são aqueles formados pela alteração de rochas “in situ” como o

¹⁶ MURRAY, H.H.; LYONS, S.C. Correlation of Paper Coating quality with Degree of Crystal Perfection of Kaolinite. In: NAT. CONF. ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 4., **Proceedings**....Nat. Acad. Sci., Nat. Research Council, 1956, Pub. 456, p.31-40.

¹⁷ BRISTOW, C.M. Kaolin Deposits of The United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland. In: INT. GEOL. CONGRESS, SYMPOSIUM 1 – KAOLIN DEPOSITS OF THE WORLD – A – EUROPE, 23., 1968, Prague. **Proceedings**....Prague, Academia Prague, 1969, v.15, p. 275-288.

granito e cujo produto dessa alteração permanece no próprio local no qual foi formado. Essa alteração pode ser decorrente da circulação de fluídos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido da remoção dos álcalis (BRISTOW, 1987). Os granitos extensivamente caulinitizados de Cornwall, na Inglaterra, formaram-se inicialmente pela migração ascendente de soluções ácidas quentes através das falhas ou juntas nas rochas. Essas soluções atacaram o granito, transformando o feldspato em caulinita, deixando como principais impurezas o quartzo, a mica e a turmalina (MURRAY, 1986).

Os depósitos secundários de caulim são sedimentares, ou seja, provenientes de materiais transportados do seu local de origem para serem depositados em lagos, depressões, rios de baixa correnteza e pântanos (ambientes marinho, lacustre, fluvial e deltáico). A formação dos caulins secundários se dá por três processos básicos: erosão, transporte e deposição de caulinitas já formadas; formação de caulinitas durante o processo de transporte e deposição; pela combinação dos dois processos. São depósitos de maior amplitude volumétrica e com maior concentração de caulinita (as vezes superiores a 90%) que os caulins primários, e por esta razão são muito mais importantes do ponto de vista exploração mineral. As maiores jazidas economicamente viáveis distribuídas pelo planeta são de origem sedimentar. Geralmente esses caulins possuem teores de Fe e Ti superiores aos dos caulins primários (residuais). São importantes exemplos deste tipo de jazida os depósitos da Geórgia e Carolina do Sul, nos EUA, e os do Rio Jarí e Rio Capim, na Amazônia.

2.2 CAULINS DA AMAZÔNIA

2.2.1 Rio Capim

O caulim do Rio Capim provavelmente tenha se formado a partir da alteração “in situ” dos sedimentos Ipixuna, iniciada durante a formação da crosta laterítica/bauxítica, prosseguindo durante os períodos úmidos do Terciário Superior e do Quaternário, acompanhando o progressivo

rebaixamento do nível da base. A permeabilidade dos sedimentos Ipixuna, as condições mais redutoras e levemente ácidas na zona saturada e a fraquíssima taxa de erosão permitiram a alteração dos feldspatos, filossilicatos e a mobilização e migração do ferro. Esse processo permitiu a neoformação de caulinita sem que houvesse a destruição das estruturas sedimentares (KOTSCHOUBEY; TRUCKENBRODT; HIERONYMUS, 1996). Ainda segundo os autores, a passagem progressiva dos sedimentos Ipixuna para o caulim, a semelhança entre as estruturas impressas no caulim e nos sedimentos Ipixuna e a presença de caulinita vermicular indicam que o caulim se formou por alteração “in situ”. É possível distinguir duas grandes unidades estratigráficas (unidade inferior e unidade superior), separadas entre si por uma superfície discordante erosiva. A unidade inferior é constituída na sua base pelo caulim “soft” (ROM), que é o minério da jazida, e pelo caulim “flint” (CF). Na base do caulim “soft” existe um conteúdo de areia que pode alcançar até 50%, tratando-se de um caulim arenoso (SOUSA, 2000). A Figura 4 mostra o perfil esquemático da seção longitudinal N-S.

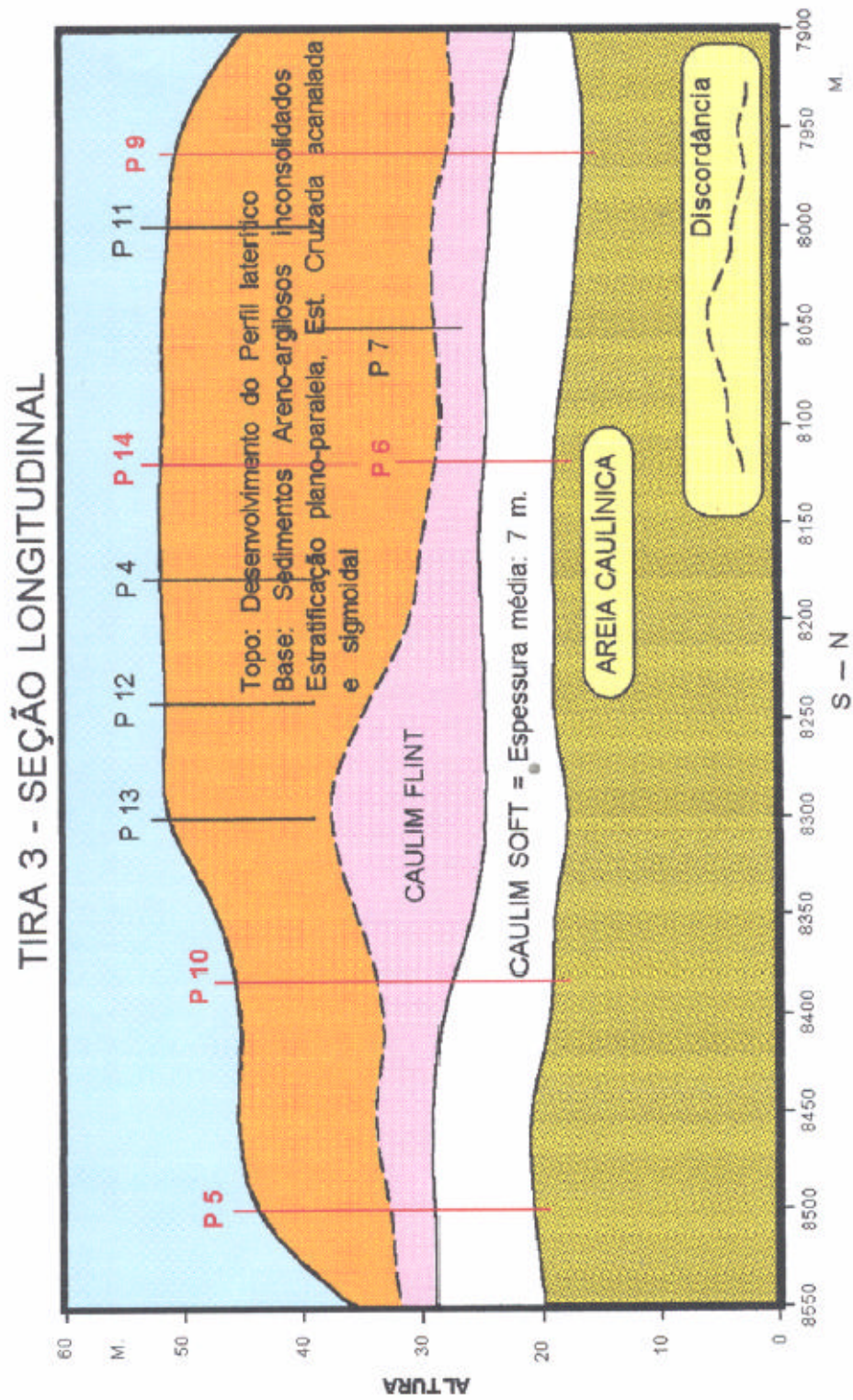


Figura 4. Perfil esquemático da seção longitudinal NS, mostrando o caulim ROM, o “flint” e as camadas sobrepostas.

Fonte: Sousa (2000)

Esse caulim apresenta elevada alvura em razão do baixo conteúdo de oxi-hidróxido de ferro e os teores de quartzo são variáveis, podendo alcançar até 50% na base do caulim “soft”. Trata-se de uma caulinita bem cristalizada, na forma de agregados vermiculares bem desenvolvidos, com cristais pseudo-hexagonais bem formados de dimensões que variam de 200nm a 30 μ m. O percentual de partículas inferiores a 2 μ m diminui a medida que se aproxima da parte basal do horizonte do caulim “soft”, onde há a predominância de “booklets” de caulinita. Essas pilhas de caulinita, que chegam a atingir alguns decímetros de milímetros é um dos problemas encontrados tanto nos caulins do Rio Capim como nos das Geórgia (KOTSCHOUBEY; TRUCKENBRODT; HIERONYMUS, 1996; SOUSA, 2000, MURRAY; KELLER, 1993).

Ainda sobre o caulim do Rio Capim, cabe ressaltar o CF. Acredita-se que tenha sido originado a partir da transformação de sedimentos essencialmente argilosos, acumulados em pequenas depressões, em ambiente pantanoso ou lacustre rico em vegetação, ou seja, transformação diagenética de depósitos sedimentares. O efeito de ácidos orgânicos inicialmente degradou e decompôs os minerais originais. As condições ácidas e redutores teriam promovido a lixiviação do ferro e dos elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. O silício e o alumínio, menos móveis, combinaram em seguida, originando uma fase amorfa que evoluiu para a caulinita na forma de cristais de tamanhos reduzidíssimos, entre 100 e 500nm. A consequência dessa transformação é uma caulinita com desordem elevada ao longo do eixo b, portanto, confirmada pela difração de raios-x e pela espectroscopia de infravermelho. É uma caulinita do tipo “fire-clay” (SOUZA SANTOS, 1989). Os teores de quartzo são reduzidíssimos e os oxi-hidróxidos de ferro se concentram na base desse perfil. Os teores de Fe e Ti são na ordem de 1 e 1,5%. Na parte superior desse perfil, o caulim é ligeiramente enriquecido por Al na fase amorfa, consequência de uma lixiviação mais intensa da sílica nessa porção (KOTSCHOUBEY; TRUCKENBRODT; HIERONYMUS, 1996). A cor (creme) e a dureza do CF (não se desmancha na água) são os principais empecilhos para sua utilização. Essa dureza, segundo Koutschouvey, Truckendrodt e Hieronymuys (op.cit), é atribuída a uma cimentação por lama caulínica dos fragmentos de caulim em processo de flintização que foram submetidos a um retrabalho mecânico.

2.2.2 Rio Jari

Acredita-se que a gênese do caulim do Morro do Felipe (Rio Jarí) tenha se dado “in situ”, a partir dos sedimentos argilosos da Formação Alter do Chão, após a formação e estruturação do perfil laterítico sobreposto e a deposição dos sedimentos proto (Argila de Belterra). A sua origem seria intempérica, contudo, associada à ação de águas subterrâneas e não a processos de superfície propriamente ditos (DUARTE, 1996). Cabe salientar que o caulim da mina do Rio Capim também foi de origem intempérica, todavia, são caulinitas completamente distintas. Não se observa a presença de “booklets” de caulinita no caulim do Morro do Felipe e sua caulinita apresenta grande quantidade de defeitos, semelhante a da argila “fire-clay” de Souza Santos (1989) e do CF da região Ipixuna-Aurora, interpretada por Kotschouvey, Truckendrodt e Hieronymuys (1996) como de origem sedimentar/diagenética. Segundo DUARTE (1996), a diferença encontra-se na composição da rocha matriz, nas condições de drenagem e na intensidade do processo gerador do caulim.

Duarte (op.cit) sugere que no início do Terciário Superior, após a estruturação da cobertura laterito-bauxítica, houve um amplo e gradativo soerguimento que afetou a região do baixo rio Jarí e a área do Morro do Felipe. O movimento ascendente das massas rochosas e o rebaixamento do lençol freático alteraram os sedimentos Alter do Chão. Os sedimentos ricos em argilominerais, portanto, pouco permeáveis, proporcionaram condições relativamente ácidas e redutores, favoráveis à deferrificação e à dissolução do quartzo e dos demais silicatos. Com o decorrer da alteração, houve a formação de uma fase coloidal, proveniente da decomposição dos argilominerais e demais silicatos, e evoluiu para um gel silico-aluminoso que cristalizou na forma de caulinita com grande quantidade de defeitos, inclusive ao longo do eixo b. Em suma, a caulinita do Morro do Felipe consiste de cristais de tamanho reduzido ($1\mu\text{m}$), com alto grau de defeitos, em parte pela presença do Fe em substituição ao Al nas posições octaédricas¹⁸. A Figura 5 mostra o perfil esquemático do caulim do Morro do Felipe.

¹⁸ Vale ressaltar que isto pode ter sido favorecido pela reduzida permeabilidade do sedimento, fazendo com que a água migre muito devagar e estagne na zona saturada, favorecendo assim o rebaixamento do Eh e a redução de Fe^{+3} para Fe^{+2} , que se torna solúvel na forma iônica (DUARTE, 1996).

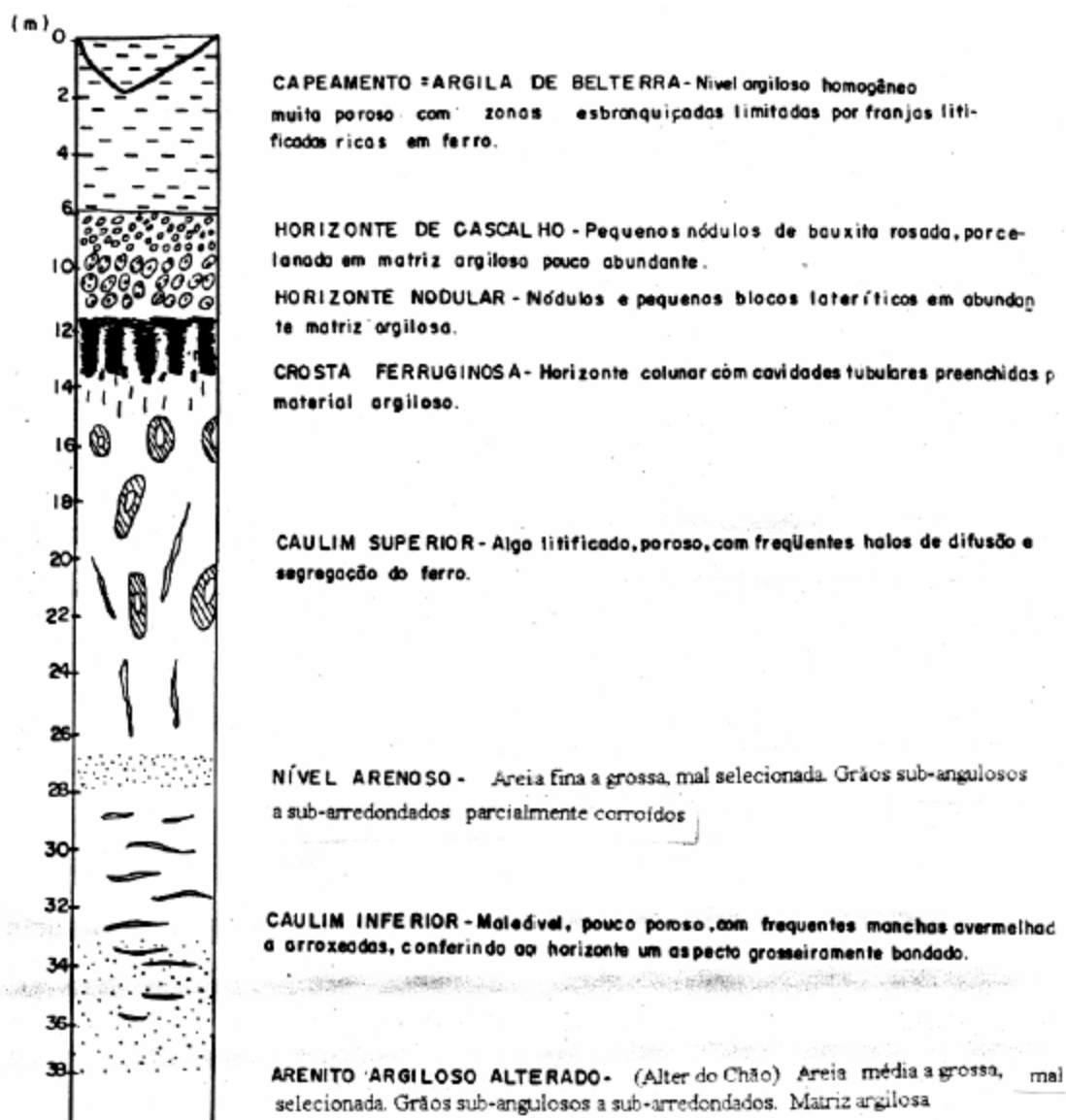


Figura 5. Perfil esquemático do caulim do Morro do Felipe.

Fonte: Duarte (1996)

2.3 ATIVIDADE ECONÔMICA

O caulim caracteriza-se pelo largo consumo e pela diversidade de aplicações industriais. Algumas das propriedades como a alta reflectância, o elevado índice de refração, a forma e a distribuição granulométrica das partículas, a reologia e a compatibilidade com outros materiais fazem com que esse mineral encontre aplicabilidade na indústria papeleira, de tintas, de cerâmica

e refratários, da construção civil, de borracha e plásticos, de fertilizantes, de inseticidas e farmacêuticas (DAVIES, 1985).

De 1978 até 2005, a produção mundial de caulim em toneladas subiu de 16,8 milhões para 44,5 milhões, sendo que a indústria papelreira absorve aproximadamente 50% dessa produção, seja para preencher as fibras de celulose (“filler”), seja para servir como material de cobertura da superfície do papel (“coating”) (BRASIL, 2006).

Jazidas de caulim são encontradas em muitos países, mas em termos de depósitos significativamente econômicos, tanto em qualidade como em quantidade, cabe destacar os EUA e o Brasil. O EUA é o maior produtor e detentor das maiores reservas mundiais de caulim secundário, que se localizam principalmente nos estados da Geórgia, Carolina do Sul e Alabama e estão estimadas em 7 a 10 bilhões de toneladas. Na Europa, destacam-se como países produtores de caulim de alta qualidade, a Comunidade dos Estados Independentes (CEI), a República Tcheca, a Alemanha e o Reino Unido. Nos demais continentes, destaca-se a Coreia do Sul (quinta maior produtora) (BRASIL, 2006).

Segundo Kendall (1996), o Brasil é uma força crescente dentro do mercado mundial das empresas exploradoras de caulim, sendo denominado atualmente como a *Nova Georgia*. As reservas brasileiras, estimadas em 2005, são de quase 7,7 bilhões de toneladas, o que representa o segundo maior volume, depois dos EUA. Desse total estimado, cerca de 97% localiza-se nos estados do Pará, Amapá e Amazonas, mais especificamente nos distritos caulíníticos do Morro do Felipe (AP) e do Rio Capim (PA) (LOUGH BROUGH, 1993, BRASIL, 2006). No Amazonas, o direito de exploração das jazidas é da Mineração Horboy Clay Ltda. Essas jazidas são de caulim sedimentar, que geralmente é mais apropriado para o uso como cobertura de papel porque apresenta uma elevada quantidade de partículas inferiores a 4 μ m (SOUZA SANTOS, 1989). Kendall (op.cit.) afirma, sem exageros, que o caulim proveniente da região amazônica, tratado com as novas tecnologias de beneficiamento, possui características tecnológicas substancialmente diferentes, em termos de alvura e propriedades reológicas, do que qualquer outro caulim produzido atualmente. A Tabela 1 mostra a produção beneficiada dos países produtores (BRASIL, 2006).

Tabela 1. Oferta mundial de caulim nos principais países produtores.

País	Produção Beneficiada em 2005	
	(10 ³) toneladas	%
Brasil	2.300	5,20
EUA	7.200	16,20
Reino Unido	2.400	5,40
República Tcheca	4.000	9,10
Alemanha	3.750	8,30
Coréia do Sul	2.800	6,30
CEI	6.250	14,10
México	655	1,50
Turquia	500	1,20
Grécia	60	0,10
Itália	10	0,0
Outros países	14.415	32,60

Fonte: BRASIL (2006)

A produção beneficiada brasileira, no ano de 2005, foi de 2,3 milhões de toneladas de caulins do tipo “coating” e “filler”, e o volume de exportação correspondeu a 2,1 milhões toneladas. A IRCC é a maior produtora nacional, com 40%, seguida da CADAM SA, com 31%, e a PPSA com 22%. A IRCC e a PPSA exploram as jazidas do Rio Capim e a CADAM SA, o caulim do Morro do Felipe. (BRASIL, 2006).

O caulim do Rio Capim e do Rio Jarí não são produtos concorrentes, pois apresentam características distintas. Por ser mais grosso, o caulim do Rio Capim proporciona maior opacidade, menos brilho e características inferiores de reologia (maior viscosidade), sendo mais adequados para papéis mais finos, de menor gramatura, enquanto que o do Rio Jarí, em razão da maior finura, oferece melhor reologia (menor viscosidade), mais brilho, contudo, menor opacidade, apropriado para papéis mais grossos, de maior gramatura (SÉRGIO CABO¹⁹, 2000).

Os processos de beneficiamento e remoção de impurezas dessas indústrias, em linhas gerais são semelhantes, e consistem da dispersão do caulim em solução alcalina, logo após a

¹⁹ Informação verbal fornecida pelo engº metalúrgico quando da sua visita a Belém para avaliar o andamento do convênio firmado entre a CADAM e a Universidade Federal do Pará (UFPA) para estudar os resíduos da CADAM, em 2000.

extração da mina. A primeira etapa é a separação do resíduo maior que $44\mu\text{m}$ por meio de sedimentação e peneiras vibratórias. A suspensão peneirada de caulim passa por centrífugas que irão remover as partículas maiores que $2\mu\text{m}$. Em seguida, a solução de partículas finas ($\phi < 2\mu\text{m}$) será submetida ao separador magnético, de modo que impurezas (fração magnética) sejam removidas como os óxidos de ferro e titânio, que dão a coloração rósea ao caulim. Após as etapas de centrifugação e separação magnética, a polpa de caulim não-magnético é aglomerada através de soluções ácidas para a melhor eficiência da etapa de branqueamento químico. Posteriormente, a polpa é filtrada em filtro-prensa e, em seguida, redispersa para ser secada em secadores do tipo “spray-dryer” (Figura 6). A etapa final do beneficiamento consiste no armazenamento do caulim seco e pulverizado em silos de concreto. A Figura 7 mostra o fluxograma simplificado do processo de beneficiamento dessa indústria.



Figura 6. Vista dos secadores do tipo “spray-dryer”.

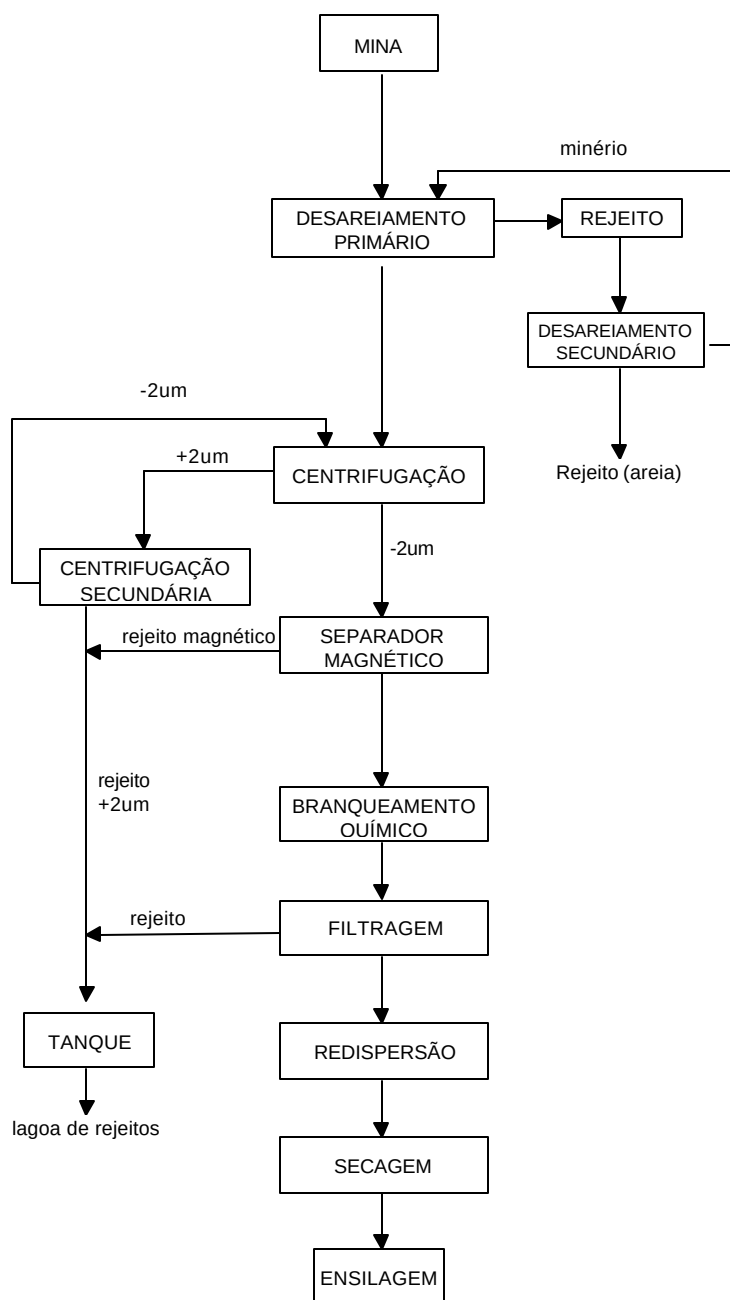


Figura 7. Fluxograma do processo de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica
Fonte: Barata (1998).

O processo de beneficiamento produz dois tipos de resíduos, sendo o primeiro constituído por partículas de quartzo, que é geralmente repostado no próprio local da lavra; O segundo é volumoso e composto por uma solução aquosa de caulinita, descartada do processo. Até o ano de 2005, a quantidade do resíduo caulínico gerada era de 7,8 milhões de toneladas e o de quartzo,

em torno de 5,9 milhões de toneladas. Esse cálculo foi realizado com base nos dados de produção das empresas desde o início de suas operações até o ano de 2005, e no conhecimento prévio da porcentagem de resíduo gerado por tonelada de minério extraído da mina (produção bruta). A Tabela 2 mostra a produção anual de cada uma das empresas e a quantidade gerada para cada tipo de resíduo. As diferenças entre os caulins do Rio Capim e do Rio Jarí ficam evidentes quando se compararam os números da geração dos resíduos. Como o caulim do Rio Capim apresenta um percentual de quartzo substancialmente superior ao do Rio Capim, o processo de produção das empresas que exploram esses depósitos (IRCC e PPSA) gerou quantidades de resíduos quartzosos superiores ao da CADAM. Vale mencionar que essas empresas possuem apenas 12 anos de operação enquanto que a CADAM entrou em funcionamento em 1976, ou seja, há 31 anos atrás.

Outro aspecto importante é a diferença na eficiência de aproveitamento do ROM pela IRCC em comparação a PPSA. Ambas entraram em operação no mesmo ano, 1996, mas, em 10 anos, a quantidade caulim beneficiado pela IRCC é praticamente 4 vezes superior ao da PPSA. A explicação para tal discrepância, uma vez que as minas são muito semelhantes, é que a IRCC, já na sua implantação, lançou mão da técnica de laminação, o que proporcionou um melhor aproveitamento das partículas vermiculares do caulim do Rio Capim, separando-as, fazendo com que houvesse um aumento no percentual de partículas inferiores a $2\mu\text{m}$, melhorando as propriedades de cobertura do caulim (LUZ; COSTA, 1995; SOUSA, 2000).

Tabela 2. Dados da produção beneficiada e da geração dos resíduos do processo das três mineradoras de caulim, desde a instalação até o ano de 2005 (expresso em ton / ano).

Empresa	Ano	Caulim Beneficiado (ton / ano)	Resíduo Caulínítico (ton / ano)	Quartzo (ton / ano)
CADAM SA	1976 - 1996	5.999.941	1.559.984	479.995
	1997	660.000	260.000	80.000
	1998	700.000	275.757	84.849
	1999	715.000	281.667	86.667
	2000	756.000	297.818	91.636
	2001	767.000	302.151	92.967
	2002	778.567	306.708	94.372
	2003	745.012	293.490	90.305
	2004	795.673	313.445	96.445
	2005	747.000	294.273	90.545
	TOTAL	12.664.193	4.988.924	1.535.053
PPSA	1996	38.712	25.808	27.651
	1997	107.317	71.545	76.655
	1998	169.132	112.754	120.808
	1999	216.043	144.028	154.316
	2000	317.238	211.492	226.599
	2001	363.000	242.000	259.286
	2002	362.042	241.361	258.601
	2003	443.261	295.507	316.615
	2004	482.268	321.512	344.477
	2005	530.200	353.467	378.714
	TOTAL	3.029.213	2.019.475	2.163.723
IRCC	1996	46.817	7.803	-
	1997	84.617	14.103	-
	1998	183.637	30.606	91.818
	1999	233.173	38.862	116.586
	2000	387.262	64.543	193.631
	2001	431.000	71.833	215.500
	2002	553.609	92.268	276.804
	2003	801.200	133.533	400.600
	2004	862.091	143.682	431.045
	2005	964.000	160.667	482.000
	TOTAL	7.579.010	751.901	2.273.703
		TOTAL RESÍDUOS	7.766.300	5.972.480

Fonte: BRASIL (1998; 1999; 2000; 2001; 2002; 2003; 2004; 2005; 2006).

Devido a essa relevante geração de resíduos, consequência do grande volume de produção dessas empresas, periodicamente são construídas grandes lagoas próximas ao local da usina, para onde é bombeada a dispersão com as partículas mais grossas das caulinitas e os minerais

acessórios descartados do processo. A medida que a lagoa vai sendo preenchida com a polpa, as partículas de caulim vão sedimentando e a água excedente é removida da lagoa por meio de um tubo extravasor e lançada no rio, após a devida correção do pH (Figura 8). A Figura 9 mostra uma lagoa de caulim após a evaporação da água excedente, e no estágio posterior, com a presença de vegetação obtida da colocação de uma camada orgânica sobre sua superfície. Pelo fato do resíduo ser bastante volumoso, essas lagoas já se tornaram um problema de grandes proporções, pois necessitam de imensas áreas de desmatamentos para suas construções. A Figura 10 mostra a magnitude das dimensões dessas lagoas de sedimentação.

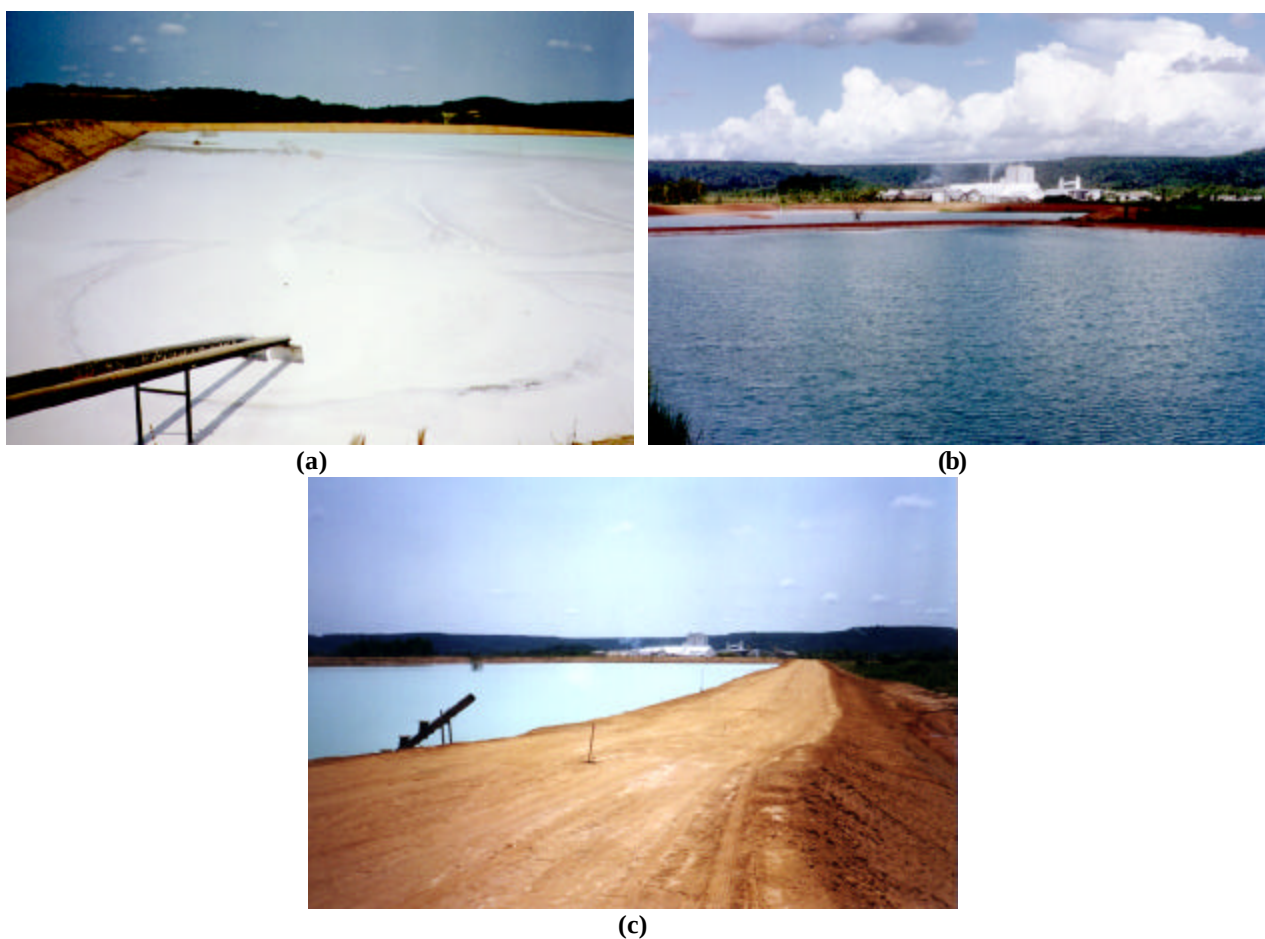


Figura 8. Lançamento das polpas nas lagoas. (a) Bombeamento da polpa de caulim para as lagoas no estágio inicial; (b) Lagoa de sedimentação preenchida com a polpa de caulim, (c) Tubo extravasor por onde a água da polpa é removida da lagoa.
Fonte: Barata (1998)



(a) (b)
Figura 9. Estágio final das lagoas de sedimentação. (a) Lagoa de sedimentação após a evaporação da água excedente, (b) Presença de vegetação após colocação de camada orgânica sobre a superfície da lagoa seca.
 Fonte: Barata (1998)



Figura 10. Imagem de satélite das instalações da CADAM SA, em Munguba, Monte Dourado, Município de Almerim-PA.

Fonte: elaborado a partir da base de imagens do “software” Google Earth, acessado em 25/04/2006.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland (CP) é um aglomerante hidráulico, produzido a partir da pulverização do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, contendo também uma ou mais formas de sulfato de cálcio como adição reguladora da pega (LEA, 1970, TAYLOR, 1992).

A matéria-prima empregada para a fabricação do cimento Portland são óxidos de silício, de cálcio, de alumínio e de ferro. As fontes de CaO são provenientes principalmente de calcários, mármore e até conchas do mar, as de sílica e alumina são as argilas e xistos argilosos, ao invés de quartzos e arenitos. No caso do óxido de ferro, a própria argila, pirita e minério de ferro podem ser empregados. Os óxidos de ferro não somente atuam como fundentes, mas também formam compostos com o CaO e o Al_2O_3 . Estão também presentes na matéria-prima outros componentes em concentrações menores como o magnésio, os álcalis, fosfatos, óxido de zinco, sulfitos e minerais contendo flúor que tem um efeito mineralizante na formação dos silicatos de cálcio, ou seja, na redução da temperatura de formação dessas fases (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

O clínquer do cimento é produzido a partir da britagem, moagem e mistura das matérias-primas que constitui a farinha (processo via seca) ou a pasta (via úmida), que posteriormente é aquecida em um forno rotatório entre 1.300-1.450°C. A energia necessária para a formação do clínquer varia de 730-800Kcal/kg a 1.400-1.500 Kcal/kg de clínquer produzido. A sequência das reações é a seguinte: Na temperatura de 100°C, a água livre é evaporada. Na zona de calcinação (100°-750°C), a água de cristalização dos argilominerais é perdida. Na zona de transição (750°-1.000°C), o carbonato de cálcio é destruído, gerando CaO e dióxido de carbono CO_2 . Entre 1.000° e 1.450°C (zona de queima) ocorre a fusão parcial da mistura, com a formação dos silicatos tricálcico ($3CaO.SiO_2$) e dicálcico ($2CaO.SiO_2$), principais constituintes do clínquer. Na zona de resfriamento (1.450-1.300°C) há a cristalização do material fundido, com a formação do aluminato de cálcio e do ferroaluminato de cálcio. O clínquer formando durante a queima é

resfriado e moído conjuntamente com 4 a 5% de gesso de modo a alcançar a finura desejada para cada tipo de cimento. Eventualmente são adicionados no processo de moagem compostos polares para melhorar o rendimento desta etapa (WOLTER, 1985; TAYLOR, 1992).

3.1.1 Composição do cimento Portland

As principais fases do cimento Portland são o silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), o silicato dicálcico ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), o aluminato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e a fase ferrita ou ferroaluminato tetracálcico, de composição média $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$. Na química do cimento é usual expressar os compostos individuais dos óxidos do clínquer utilizando as abreviações mostradas na Tabela 03. A partir da apresentação dessa tabela, todas as menções aos compostos referentes ao cimento Portland serão na forma abreviada.

Tabela 3. Abreviaturas utilizadas na química do cimento Portland.

Óxidos	Abreviação	Compostos	Abreviação
CaO	C	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SO}_3$	$\text{C}_3\text{A}_4\bar{\text{S}}$
SO_3	$\bar{\text{S}}$	$3\text{CaO}.2\text{SiO}_2.3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

Fonte: Mehta e Monteiro (1994).

No clínquer comercial essas fases puras não existem, o C_3S , por exemplo, é uma solução sólida contendo Mg, Al, álcalis, Zn, Ga, Fe, denominada de **alita**, com simetria monoclinica ou trigonal, podendo ser sintetizada na forma triclinica. O C_3S representa cerca de 50 a 90% do clínquer, forma-se a temperaturas acima de 1.250°C pela reação do C_2S com o CaO e pode ser metaestabilizado através do rápido resfriamento da mistura calcinada. A sua estrutura cristalina é

composta por tetraedros de SiO_4^- associados aos íons Ca, que são coordenados com oito oxigênios (Figura 11). O C_3S é responsável pelo rápido desenvolvimento de resistência, possuindo uma rápida taxa de reação com a água, com a liberação de 120cal/g.

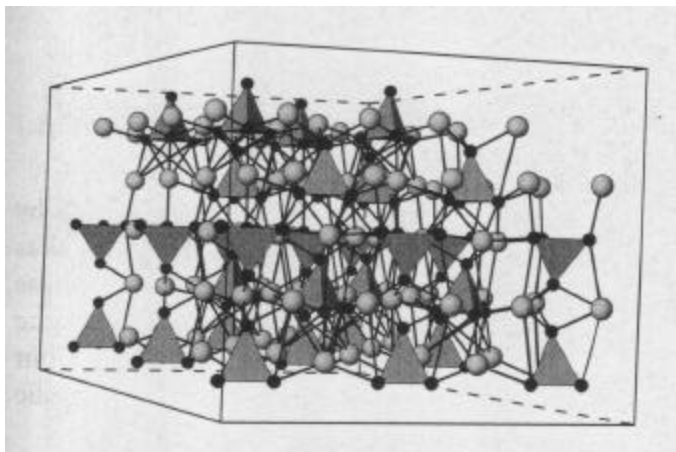


Figura 11. Estrutura cristalina do C_3S .
Fonte: Pöllmann (2002)

O silicato dicálcico, C_2S ocorre sob a forma β , sendo denominado de **belita**, contendo Al, Mg e K_2O , com simetria monoclinica, muito embora existam quatro formas conhecidas de C_2S : α , α' , β e γ . O C_2S constitui entre 10 a 40% do clínquer e possui maior capacidade de incorporar outros íons do que o C_3S . Possui uma taxa de reação com a água lenta, muito menor que o C_3S , acarretando em uma liberação de calor de hidratação de 60 cal/g (ZAMPIERI, 1993). O seu modelo estrutural é apresentado na Figura 12, sendo constituído por ligações poliédricas de tetraedros de SiO_4^- associados a íons Ca.

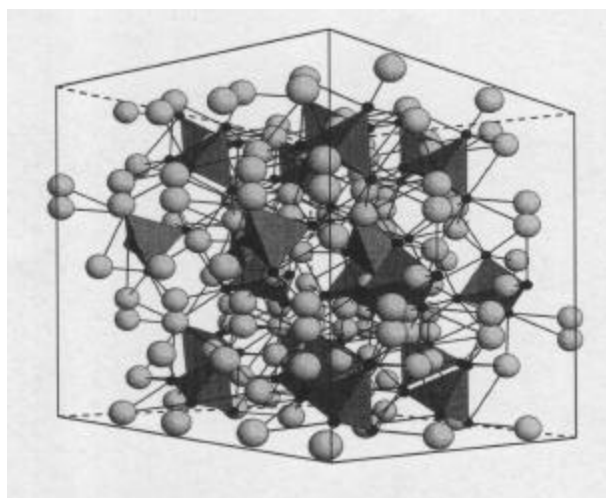


Figura 12. Estrutura cristalina do C_2S .
Fonte: Pöllmann (2002)

O **aluminato tricálcico**, C_3A , normalmente corresponde entre 5 e 10% do clínquer de cimento Portland. Essa fase normalmente incorpora outros íons como Si^{4+} , Fe^{3+} , Na^+ e K^+ que modificam sua composição química e muitas das vezes sua estrutura cristalina (TAYLOR, 1992). Segundo Pöllmann (2002), o C_3A cristaliza no retículo cúbico, contudo, devido à incorporação de outros íons, a sua simetria se modifica para monoclinica e ortorrômbica. A sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de $(AlO_4)^{5-}$ ligados a anéis de $(Al_6O_{18})^{18-}$ que por sua vez são conectados a íons Ca (Figura 13). O C_3A , devido a sua capacidade de reagir rapidamente com a água geralmente ocasiona problemas como pega instantânea quando agentes reguladores da pega como o gesso não são adicionados ao cimento Portland.

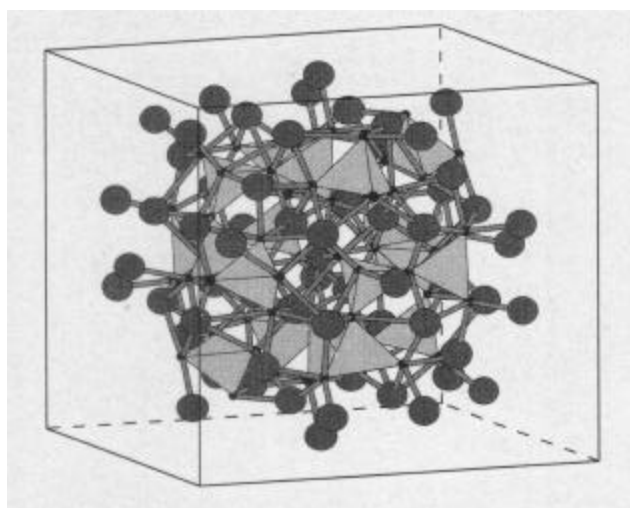


Figura 13. Estrutura cristalina do C_3A .
Fonte: Pöllmann (2002)

A fase ferrita, designada por C_4AF , é uma solução sólida de composição que varia do C_2F a C_6A_2F . De acordo com Büssem²⁰ (1937 apud PÖLLMANN, 2002), a estrutura do C_4AF é constituída por camadas de octaedros $(Al, Fe)O_6$ e tetraedros $(Al, Fe)O_4$ ligados entre si por diversos pontos extremos. Nos espaços vazios entre os tetraedros e octaedros, encontram-se os átomos de Ca. O mineral equivalente é a brownmillerita, contudo, como geralmente o Al e o Fe ocupam posições nos tetraedros e octaedros, ocorre a mudança do grupo espacial Pcmn para o Ibm2 (COLVILLE; GELLER²¹, 1972 apud PÖLLMANN, 2002). O C_4AF é encontrado no

²⁰ BÜSSEM, W. Die Struktur des Tetracalciumaluminatferrit. Fortschr. **Mineralogie**, v.22, p.31, 1937.

²¹ COLVILLE, A.A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5 . **Acta Cryst allogr.**, v.27, p. 2311-2315, 1972

clinker nos percentuais de 5 a 15%, sendo que sua taxa de reação com a água é variável, dependendo das diferentes composições, mas em geral é alta inicialmente, mas inferior a da alita e superior a da belita (TAYLOR, 1992).

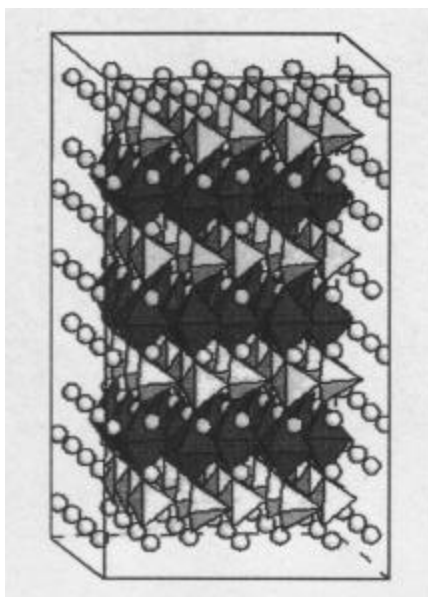


Figura 14. Estrutura cristalina do C_4AF .

Fonte: Pöllmann (2002)

3.1.2 Hidratação do cimento Portland

A Figura 15 mostra a evolução do fluxo de calor da pasta de referência com cimento Portland, determinada através da calorimetria de condução. O pico inicial (1) está relacionado à rápida dissolução do CaO livre, sulfatos, aluminatos, dos hemidratos com possível formação de gesso, de agulhas de ettringita de baixa cristalinidade (AFt) e de uma película de hidratos sobre a superfície do C_3S , (TAYLOR, 1992; GARTNER et al, 2002). Esse processo é acompanhado por uma alta liberação de calor devido, principalmente, as reações exotérmicas de dissolução dos aluminatos, do C_3S e do CaO . Após esse período de intensa liberação de calor, ocorre a primeira desaceleração, que corresponde à formação de uma película protetora de um tipo de silicato de cálcio hidratado sem estequiometria definida (C-S-H), menos estável e diferente daquele

formado nas idades mais avançadas, que retarda a dissolução (JENNINGS et al²², 1981 apud GARTNER et al, 2002). Scrivener²³ (1984 apud TAYLOR, 1992) relata que nesse período inicia-se a nucleação de agulhas nanométricas de ettringita (AFt) na superfície da película de C-S-H e na solução.

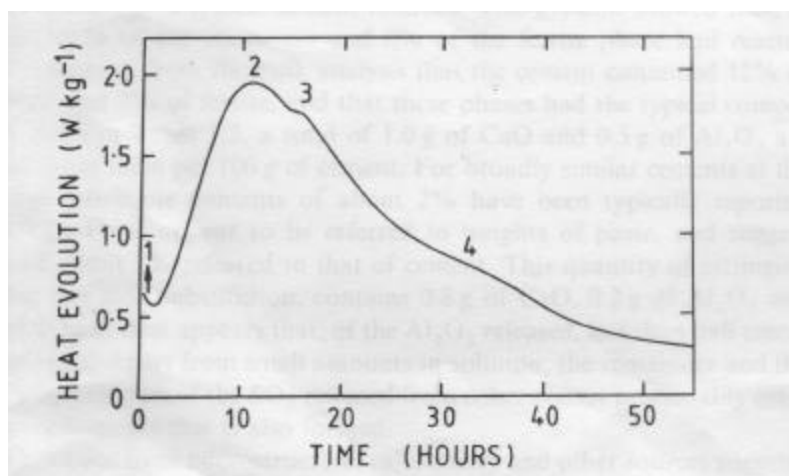


Figura 15. A evolução do fluxo de calor ao longo do tempo da pasta de cimento Portland comum.

Fonte: Taylor (1992)

O pico principal (2) corresponde ao período de aceleração, relacionado à hidratação do C_3S e a conseqüente geração de C-S-H e de CH. A formação do C-S-H durante esse estágio é responsável pela pega e endurecimento inicial da pasta (GARTNER et al, 2002). Ainda segundo esses pesquisadores, a presença de C_3A e sulfatos solúveis prolongam significativamente o período de aceleração, principalmente porque esses últimos são responsáveis pela extensão do período de indução do C_3A , contudo, uma vez iniciado o estágio de difusão, a taxa de reação do C_3S decresce substancialmente. Segundo Kanare e Gartner²⁴ (1984 apud GARTNER et al, 2002), quando o C-S-H é formado no período de aceleração, o sulfato de cálcio é significativamente absorvido (possivelmente encapsulado), fazendo com que haja a re-aceleração do C_3A , ocasionando a desaceleração da taxa de formação do C-S-H e CH a partir da hidratação do C_3S e C_2S . Esse comportamento é responsável pelo decréscimo gradual da evolução do fluxo de calor após as 24 horas (TAYLOR, 1992).

²² JENNINGS, H.M.; DALGLEISH, B.J.; PRATT, P.L. **Journal of American Ceramic Society**, v.64, n°567, 1981.

²³ SCRIVENER, K.L. **Ph.D Thesis**, University of London, 1984.

²⁴ KANARE, H.; GARTNER, E.M. **Cement Res. Prog.**, v.213, 1984.

O pequeno ombro observado após o período de aceleração (3), aproximadamente às 14 horas, é atribuído frequentemente à conversão da ettringita (AFt) em monossulfato de cálcio hidratado (AFm) (TAYLOR, 1992). Contudo, evidências microestruturais comprovam que esta hipótese está incorreta, o que há é a recristalização da ettringita (PRATT; GHOSE²⁵, 1983 apud TAYLOR, 1992). Gartner et al (2002) comentam que no período pós-aceleração, o percentual de SO_4^{2-} reduz abruptamente a patamares muito baixos, e associado à hidratação dos aluminatos, formam principalmente AFm, contudo, pode também haver a rescritalização da AFt. O pico menos pronunciado ocorrido em torno de 40 horas (4) esta relacionado à hidratação da fase ferrita (C_4AF) ou à conversão do AFt em AFm (SCRIVENER²⁶, 1989 apud TAYLOR, 1992). Taylor (1992) comenta que para as fases ferrita e aluminatos, o principal componente exotérmico é a reação de hidratação desses compostos anidros e não a precipitação e subsequente reação dos compostos hidratados.

3.1.3 Tipos de cimentos no Brasil

A Tabela 04 mostra o tipo e a constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil. Pode-se afirmar que hoje em dia a grande maioria dos cimentos produzidos são com a incorporação de algum tipo de adição mineral, preferencialmente aqueles com percentuais elevados de incorporação como o CP III (com até 70% de escória de alto-forno) e o CP IV (com até 50% de algum tipo de pozolana). O objetivo disto é reduzir os custos energéticos gastos com a produção do clínquer. Para ilustrar o quadro, recentemente na região metropolitana de Belém, a única empresa que fornece cimento a granel, a Cimentos do Brasil SA (CIBRASA), deixou de fabricar o cimento CP II Z, com incorporação de até 14% de pozolana (argila calcinada), em prol do CP IV, com percentuais de 32% da mesma pozolana.

²⁵ PRATT, P.L.; GHOSE, A. *Phil.Trans.R.Soc. London*, v.93, 1983.

²⁶ SCRIVENER, K.L. In: *Materials Science of Concrete I* Westerville, OH, USA: J.P. Skalny (ed.)/American Ceramic Society, 1989, p.121.

Tabela 4. Tipos e constituição dos cimentos Portland normatizados no Brasil.

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Constituição				Norma ABNT/NBR
		Clínquer +Gesso	Escória	Pozolana	Mat. Carbonático	
Comum	CPI	100%		0%		5732
	CPI-S	95-99%		1 – 5%		
Composto	CP II – E	56-94%	6 - 34%	0%	0 - 10%	11578
	CP II – Z	76-94%	0%	6 – 14%	0 – 10%	
	CP II – F	90-94%	0%	0%	6 - 10%	
Alto Forno	CP III	25-65%	35 - 70%	0%	0 - 5%	5735
Pozolânico	CP IV	45-85%	0%	15 - 50%	0 - 5%	5736
Alta resistência inicial (ARI)	CP V	95-100%	0%	0%	0 - 5%	5733
Resistente aos sulfatos	RS	Idêntico a um dos cinco anteriores do qual é derivado				5737
Destinado à cimentação de poços petrolíferos	CPP classe G	100%		0%		9831

Fonte: ABNT (1991 a b c d e; 1992a; 2006a)

3.2 CONCRETO

3.2.1 Definição e materiais constituintes

O concreto, que geralmente pode ser constituído por cimento, agregados, aditivos químicos, adições minerais (pozolanas, fílers ou materiais cimentícios) e água, é o material de construção mais utilizado pelo homem. O constituinte ativo do concreto é a pasta de cimento Portland e seu desempenho está intimamente associado à natureza dessa pasta. Aditivos químicos conferem ao concreto alguns benefícios como aceleração, retardo, incorporação de ar, redução da

água de amassamento, maior plasticidade, entre outros. As adições minerais como as escórias de alto-forno e a cinza volante, entre outras, são também adicionadas para proporcionar aumento no desempenho. São materiais finamente divididos e incorporados ao concreto em percentuais que variam entre 14 e 70% da massa de cimento. Normalmente aumentam a resistência final do concreto, a impermeabilidade e, conseqüentemente, a durabilidade a certos ataques químicos. Reduzem também o calor gerado a partir da hidratação do cimento, que normalmente ocasionam fissuras de origem térmica. Isto ocorre porque, além do efeito de diluição de cimento (substituição de cimento por pozolana), a reação pozolânica é lenta e secundária, somente ocorrendo a partir das reações de hidratação, que faz com que o calor seja diluído ao longo de um tempo maior. As cinzas volantes (CV), as cinzas vulcânicas e a escória de alto-forno (EAF) são muito utilizadas para estes fins (TAYLOR, 1992).

Existem, entretanto, pozolanas que aceleram a hidratação do cimento e a reação pozolânica é extremamente rápida, o que faz com que haja uma liberação de calor maior que a da mistura de concreto sem adição mineral, são as chamadas de **pozolanas de alta reatividade**, empregadas normalmente em concretos de alta resistência e de alto desempenho. Todavia, podem ocasionar problemas de retração e fissuração térmica caso não sejam tomados os devidos cuidados (FRIAS et al, 2000). Exemplos deste tipo de pozolanas são a SA, a cinza de casca de arroz²⁷ e o MCAR. O que as distingue das demais é o alto teor de material vítreo (silicoso ou aluminossilicoso) e a área superficial específica muito elevada (entre 16 a 60m²/g). Portanto, a composição mineralógica e as características das partículas, mais do que as características químicas ou a origem do material, é que determinam o efeito de uma adição mineral sobre o comportamento do concreto (MALHOTRA; MEHTA, 1996). Esses pesquisadores propõem uma nova classificação para as pozolanas (Tabela 5). De acordo com a proposta, as pozolanas de alta reatividade diferenciam-se das demais não somente pela quantidade de fases pozolanicamente ativas presentes (teores de sílica ou aluminossilicatos amorfos superiores a 90%), mas também pela elevada área superficial específica ocasionada pela finura das partículas ou pelas características de sua superfície, como por exemplo, a cinza de casca de arroz, que possui uma estrutura altamente celular.

²⁷ É o subproduto da combustão da casca de arroz na operação de beneficiamento do arroz (secagem). Cada tonelada de arroz produz 200kg de casca, que por sua vez gera na combustão 40kg de cinza. Quando a combustão não é controlada, dá origem a um material de baixa reatividade tendo em vista a presença de minerais estáveis (tridimita e cristobalita). Ao passo que, se a combustão é controlada, a sílica é mantida na forma não cristalina e com uma estrutura celular (área superficial específica entre 50 e 60m²/g) (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Tabela 5. Classificação das adições minerais para concreto/argamassa.

Classificação	Composição química e mineralógica	Características das partículas
Cimentante: Escória granulada de alto forno (EAF)	Na maior parte, silicatos vítreos contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Podem estar presentes, em pequena quantidade, compostos cristalinos do melilita e merinita.	O material não processado tem a dimensão da areia e contém de 10 a 15% de umidade. Antes do uso, deve ser seco e moído até partículas menores do que $45\mu\text{m}$ (comumente cerca de $500\text{m}^2/\text{kg}$ de finura “Blaine”).
Cimentante e pozolânico: Cinza volante com alto teor de cálcio (CV)	Na maior parte silicatos vítreos contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo e C_3A ; podem estar presentes cal livre e periclásio (MgO); $\text{C}\bar{\text{S}}$ e $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ podem estar presentes em carvões de elevado teor de enxofre. O carbono não queimado é comumente inferior a 2%.	Pós com 10-15% de partículas maiores do que $45\mu\text{m}$ (comumente $300\text{-}400\text{ m}^2/\text{kg}$ de finura “Blaine”). Muitas partículas são esferas sólidas menores do que $20\mu\text{m}$ de diâmetro. A superfície das partículas é geralmente lisa, mas não tão limpas quanto as cinzas volantes de baixo teor de cálcio.
Pozolanas comuns: Cinza volante de baixo teor de cálcio ($\text{CaO} < 10\%$)	Na maior parte silicatos vítreos contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo, mullita, silimanita, hematita e magnetita.	Pós com 15-30% de partículas maiores do que $45\mu\text{m}$ (comumente $250\text{-}350\text{ m}^2/\text{kg}$ de finura “Blaine”). A maior parte das partículas são esferas sólidas com $20\mu\text{m}$ de diâmetro médio. Podem estar presentes cenosferas e plenosferas.
Materiais naturais	As pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato e mica, além de vidro de aluminossilicato.	As partículas são moídas abaixo de $45\mu\text{m}$, na maior parte, e têm textura rugosa.
Pozolanas altamente reativas: Sílica ativa (SA)	Sílica na forma amorfa	Pó fino constituído de esferas sólidas de diâmetro médio de $0,1\mu\text{m}$. Área superficial específica em torno de $20.000\text{ m}^2/\text{kg}$.
Cinza de casca de arroz produzida por combustão controlada.	Sílica na forma amorfa	Partículas geralmente inferiores à $45\mu\text{m}$. Altamente celulares com área superficial específica de até $60.000\text{ m}^2/\text{kg}$.
Metacaulinita de alta reatividade (MCAR)	Aluminossilicato na forma amorfa	Partículas com tamanho médio de $1,5\mu\text{m}$. Área superficial específica em torno de $16.800\text{ m}^2/\text{kg}$
Outras: Escória granulada de alto forno resfriada lentamente, cinza de grelha, cinza de casca de arroz queimada ao campo	Consiste essencialmente de silicatos cristalinos e somente uma pequena quantidade de material não cristalino.	Os materiais devem ser moídos a um pó muito fino para desenvolver uma certa atividade pozolânica. As partículas moídas têm textura rugosa.

Fonte: Malhotra e Mehta (1996)

Os agregados no concreto representam cerca de 60 a 80% do volume da mistura e influenciam na massa específica, no módulo de deformação e na estabilidade dimensional do concreto, assim como na durabilidade. Os agregados graúdos são maiores que 4,75mm e os miúdos menores que 4,75mm. Normalmente os agregados miúdos possuem partículas entre 75µm e 4,75mm enquanto que os graúdos, o tamanho das partículas varia de 4,75mm a 50mm. Os agregados naturais geralmente são constituídos por areia, seixos e pedras britadas, enquanto que os sintéticos são argilas expandidas, escórias metalúrgicas e cinza volante, materiais processados termicamente. As pedras britadas normalmente são provenientes de arenitos, granitos, dioritos, gabbro e basaltos. A sílica na forma de quartzo é largamente empregada como agregado miúdo.

3.2.2 Tipos de concreto

Existem diversas formas de classificar os concretos, mas a de interesse deste trabalho é baseada no nível de resistência. Este tipo de classificação normalmente é adotado na Europa e em muitos outros países (MEHTA; MONTEIRO, 1994). O concreto pode ser dividido em três categorias de resistência, baseada aos 28 dias:

- Concreto de baixa resistência: resistência à compressão menor que 20MPa;
- Concreto de resistência moderada: resistência à compressão de 20 a 40MPa;
- Concreto de alta resistência: resistência superior a 40MPa.

O concreto de resistência moderada é o concreto normal ou corrente, usado na maioria das estruturas, enquanto que o concreto de alta resistência é empregado em aplicações especiais. Atualmente esses valores estão defasados, o que em 1994 era de alta resistência, hoje representa um concreto de resistência normal. Em Belém, por exemplo, em meados da década de noventa o corriqueiro era produzir concreto de resistências entre 18 e 20MPa. Em 2008, a grande maioria das estruturas emprega concretos com resistências entre 35 e 45MPa. A Tabela 6 mostra o proporcionamento típico para os concretos de diferentes resistências.

Tabela 6. Proporções típicas para concretos de diferentes resistências.

Materiais constituintes (kg/m³)	Baixa Resistência	Resistência Moderada	Alta Resistência
Cimento	255	356	510
Água	178	178	178
Agregado miúdo	801	848	890
Agregado graúdo	1169	1032	872
Relação água/cimento	0,70	0,50	0,35
Resistência em MPa	18	30	60

Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

3.2.3 Concreto de alto desempenho

O conceito de *concreto de alto desempenho* (CAD) é atribuído às misturas de concreto com excelentes propriedades relacionadas à trabalhabilidade, resistência, estabilidade dimensional e, principalmente, à durabilidade²⁸.

Todas essas características inicialmente foram associadas à denominação *concreto de alta resistência*, em virtude dessa ser, inicialmente, a única propriedade empregada como parâmetro de controle de qualidade do concreto.

O desenvolvimento do concreto de alta resistência surgiu da necessidade de construir estruturas resistentes a ambientes de extrema agressividade. Buscava-se, por intermédio da alta resistência mecânica, uma estrutura mais densa e resistente à penetração de agentes agressivos.

A concepção não era totalmente incorreta, pois a elevação da resistência é consequência da redução do volume de vazios, que por sua vez acarreta em incrementos no módulo de deformação e na durabilidade. Na prática, porém, inúmeros foram os exemplos de estruturas deterioradas de forma prematura, principalmente pela corrosão das armaduras. A explicação para tais ocorrências pode ser atribuída, em parte, a dois fatores: o critério de projeto voltado para a obtenção de alta resistência inicial e a ausência de cuidados nos procedimentos de cura. Ambos, associados às ações ambientais, proporcionaram nas primeiras idades, o surgimento de

²⁸ Essas propriedades não necessariamente ocorrerão de forma concomitante nas misturas de CAD.

microfissuras interconectadas na camada superficial do concreto, que são responsáveis pela penetração de fluidos agressivos através dos diversos mecanismos de transporte.

Nos últimos anos, houve um crescente interesse do meio científico em melhor compreender o comportamento do concreto frente às ações ambientais, com isso, tem-se observado uma mudança no enfoque das pesquisas internacionais e nacionais. Aspectos relacionados à durabilidade passaram a ser objeto de intensa investigação. Isso se refletiu até na própria denominação do material, que segundo Isaia (1995), passou a empregar o termo *alto desempenho* ao invés de *alta resistência*. Essa mudança também pode ser constatada pelo fato que, dentre as centenas de obras que optaram pelo uso do CAD, apenas 25% dos casos adotaram como critério de escolha a resistência mecânica (MALIER, 1992).

Mehta e Aitcin (1990) apontaram para a necessidade de melhor definir o que representa *alto desempenho*. Na visão dos autores, a durabilidade é a propriedade do concreto que melhor condiz com essa terminologia e não a resistência mecânica. A durabilidade não está interligada somente à resistência, mas sim, a outras propriedades como a baixa permeabilidade, a alta estabilidade dimensional e a alta trabalhabilidade.

Segundo Neville (1997), a denominação *alto desempenho* significa uma definição mais ampla para concretos de alta resistência, porque almejava-se, por intermédio dessa propriedade, o melhor aproveitamento de outras como a durabilidade e/ou o módulo de deformação. O autor acredita que o CAD não necessita ser um concreto de alta resistência, mas sim um material com resistência moderada, porém, com baixa permeabilidade e alta resistência ao gelo-degelo.

Por outro lado, as estruturas de CAD, projetadas com ênfase na baixa permeabilidade ou no módulo de deformação, poderão alcançar resistências, no mínimo, moderadas, caso sejam empregados agregados de boa qualidade. Portanto, não é incorreto associar concretos de alto desempenho a patamares de resistências, desde que a seleção dos materiais constituintes, os procedimentos de dosagem e de mistura, o projeto estrutural e as práticas construtivas sejam condizentes com a aplicação específica do material. Acontece que o conceito de *alta resistência* vem sendo modificado pelos avanços na tecnologia do concreto. Nos anos 50, esse termo foi associado a concretos com 35 MPa. Na década de 60, resistências entre 40 e 50 MPa estavam disponíveis comercialmente. No início dos anos 70, o limite passou a ser de 60 MPa. Na década de 80, algumas estruturas foram construídas com resistências superiores a 60 MPa. Na década de

90, concretos de 100 a 120 MPa já estavam dentro da capacidade de produção contínua (GJORV, 1994).

Algumas normas internacionais incluíram valores de resistências na ordem de 60 a 85 MPa (DAL MOLIN, 1995). No Brasil, atualmente a NBR 8953 (ABNT, 1992b), norma que classifica o concreto por grupos de resistência, especifica 50 MPa (classe I) como o valor máximo previsto para dimensionamento com as normas nacionais.

A viabilidade de produção do CAD foi facilitada com o advento dos aditivos superplastificantes. O uso desses aditivos químicos possibilita a completa dispersão dos grãos de cimento, permitindo a obtenção de misturas fluidas com baixa relação água/cimento, e com isso, incrementos substanciais na resistência e na durabilidade (RAMANCHANDRAN, 1983; RAMANCHANDRAN; MALHOTRA, 1984).

A adição mineral é outro material largamente empregado na produção de CAD. Por terem uma área específica elevada e a granulometria normalmente mais fina que a do cimento, densificam a zona de transição por ação física e química, produzindo uma microestrutura mais densa e homogênea, com reduzido volume de vazios.

A SA é uma das adições minerais de maior reatividade e, apesar do custo elevado, tem sido largamente empregada na indústria da construção de concreto, particularmente na produção de concreto de alto desempenho e de alta resistência inicial. A incorporação dessa pozolana geralmente proporciona à mistura de concreto melhor estabilidade no estado fresco, alta resistência inicial e baixa permeabilidade (MEHTA, 1986; MALHOTRA CARETTE, SIVASUNDARAM, 1992). Essas propriedades fizeram com que o concreto fosse empregado com êxito em estruturas expostas a ambientes de extrema agressividade como as plataformas marítimas e os pisos industriais, entre outras. O MCAR também vem sendo largamente estudado e empregado na produção de CAD. São inúmeros os exemplos de estruturas de concreto que foram produzidas no exterior e no Brasil com esse tipo de pozolana, assunto este abordado com maior profundidade no sub-item 3.3.5.

3.2.4 Propriedades do concreto no estado fresco

A **trabalhabilidade** é determinada pela facilidade e homogeneidade com qual o concreto fresco pode ser misturado, transportado, adensado e acabado (operações de desempenho). É a soma do trabalho interno necessário para produzir uma compactação completa (NEVILLE, 1997). O comportamento reológico do concreto está relacionado à plasticidade e a viscoelasticidade da pasta de cimento. Uma mistura de concreto com boa trabalhabilidade não deve apresentar excessiva segregação ou exsudação, o que significa que a trabalhabilidade engloba propriedades como a coesão e compacidade. Outros termos utilizados para definir o estado do concreto fresco é a consistência e a fluidez.

Embora muitos métodos foram sugeridos para determinar a trabalhabilidade, nenhum tem sido capaz de mensurar diretamente essa propriedade. O mais usual é medir algum tipo de consistência como índice de trabalhabilidade. O método mais empregado é o de determinação do abatimento da mistura de concreto, que é moldada em um tronco de cone de dimensões padronizadas (Figura 16). Este método é prescrito pela norma do Mercosul (NM) 67 (ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO - AMN, 1996) e muito conhecido no meio técnico pela sua denominação em inglês (“slump test”).

Um dos principais fatores que afetam a trabalhabilidade é a quantidade de água presente na mistura do concreto. O uso de aditivos redutores de água como plastificantes (1ª geração), superplastificantes (2ª e 3ª geração) e incorporadores de ar melhoram a trabalhabilidade do concreto. Outros parâmetros que influenciam a trabalhabilidade são a quantidade de pasta e de agregados, a plasticidade da pasta, o diâmetro máximo característico das partículas (DMC) do agregado e sua distribuição granulométrica, assim como sua forma e textura, e a presença de adições minerais que afetam a reologia da pasta de cimento.



Figura 16. Método para determinação do abatimento de tronco de cone do concreto.

A **exsudação** consiste na sedimentação dos constituintes mais pesados do concreto quando ainda encontra-se no estado plástico, formando uma película de água na superfície do concreto. A exsudação pode ser reduzida ou eliminada com uma dosagem apropriada de finos, ou seja, aumento no consumo de cimento ou de adições minerais como pozolanas ou aditivos incorporados de ar. A **segregação** ocorre quando os agregados graúdos separam-se da mistura, ocasionando uma massa de concreto não uniforme. A principal consequência da segregação é formação de vazios no concreto, ou nichos de concretagem, que reduzem a resistência e facilitam o ingresso de agentes agressivos. A causa da segregação do concreto é o tamanho do agregado e/ou sua massa específica bastante distinta das dos demais componentes do concreto.

A **pega** é o tempo no qual a pasta de cimento, argamassa ou concreto enrijecem. Essa característica é avaliada pelos tempos de pega inicial e final. No tempo de início de pega o concreto irá apresentar uma significativa perda de trabalhabilidade, com decréscimo no abatimento de tronco de cone. O tempo de pega final corresponde ao início do endurecimento e ocorre geralmente antes da pasta apresentar a máxima de evolução de calor, ou seja, pouco antes do término do terceiro estágio na curva de evolução do fluxo de calor mostrada Figura 15 (período de aceleração do C_3S).

3.2.5 Propriedades mecânicas do concreto

O concreto por ser um material estrutural, tem que atender a certas exigências em termos de propriedades mecânicas, tais como resistência à compressão, à tração na flexão, módulo de deformação, coeficiente de Poisson, resistência à penetração, de aderência, entre outras.

O comportamento mecânico do concreto é de um material compósito, cuja característica é a combinação tridimensional de no mínimo dois materiais distintos mecanicamente, separados entre si por uma região de interface. Esse material multifásico tem propriedades diferentes dos seus componentes originais. O concreto é um material trifásico, composto por partículas de agregados dispersas em uma pasta de cimento hidratada, separadas por uma região interfacial denominada de zona de transição (ZT).

Um importante fator que determina a resistência do concreto está diretamente relacionada à relação água/cimento da pasta. É notório que a resistência de um material está baseada na sua parte sólida, conseqüentemente, os vazios são prejudiciais à resistência. Os vazios capilares na pasta dependem da quantidade de água misturada com o cimento no início da hidratação e do grau de hidratação do cimento. Powers²⁹ (1968 apud MEHTA; MONTEIRO, 1994) demonstrou experimentalmente que a combinação relação água/cimento e o grau de hidratação determinam a porosidade da pasta de cimento hidratado. Portanto, de modo geral, quanto menor a relação água/cimento e maior a idade do concreto maior será sua resistência mecânica. A Figura 17 mostra que a porosidade e o inverso da porosidade (relação sólido/espaco) estão relacionados exponencialmente tanto à resistência quanto à permeabilidade do material.

²⁹ POWERS, T.C. *Journal American Ceramic Society*. v.61, nº1, p. 1-5, 1968.

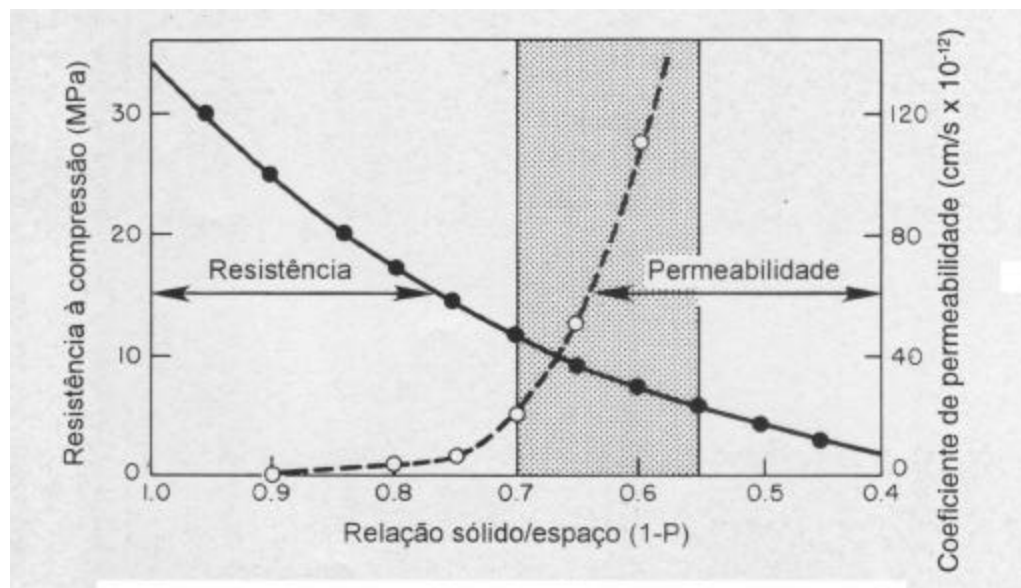


Figura 17. Relação da razão sólido/espaco e a resistência à compressão e permeabilidade.
Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

De modo mais amplo, a resistência do concreto depende da resistência da pasta, do agregado e principalmente da ZT. Essa região é o elo mais fraco do concreto e na qual primeiramente ocorrem as fissuras. Quando o concreto é recém adensado, forma-se um filme de água ao redor das partículas grandes do agregado, devido à exsudação. Isto pode levar a uma relação água/cimento mais elevada na proximidade do agregado graúdo do que nas regiões mais afastadas (pasta). Na ZT, analogamente à pastas, os íons de cálcio, sulfato, hidroxila e aluminatos formados pela dissolução dos compostos de sulfato de cálcio e de aluminato de cálcio, combinam-se para formar hidróxido de cálcio, ettringita e eventualmente C-S-H. Devido à relação água/cimento elevada na ZT, os produtos cristalinos vizinhos ao agregado graúdo consistem de cristais relativamente grandes e orientados de hidróxido de cálcio, originando uma estrutura mais porosa do que na matriz de pasta de cimento (MASO³⁰ apud MEHTA; MONTEIRO, 1994). Como no caso da pasta, a causa da adesão entre os produtos de hidratação e a partícula de agregado é atribuída às forças de Van der Waals, portanto, a resistência da ZT é relativamente menor que a da pasta porque são formados produtos maiores e com área superficial específica baixa, em razão da maior quantidade de água na superfície de contato com o agregado

³⁰ MASO, J.C. 1980. In: SEVENTH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, Paris, **Proceedings...** Paris: Editons Septima, v. I, 1980.

(TAYLOR, 1992). A ZT pode se estender até aproximadamente 50 μ m da superfície do agregado. A Figura 18 mostra uma representação esquemática da ZT.

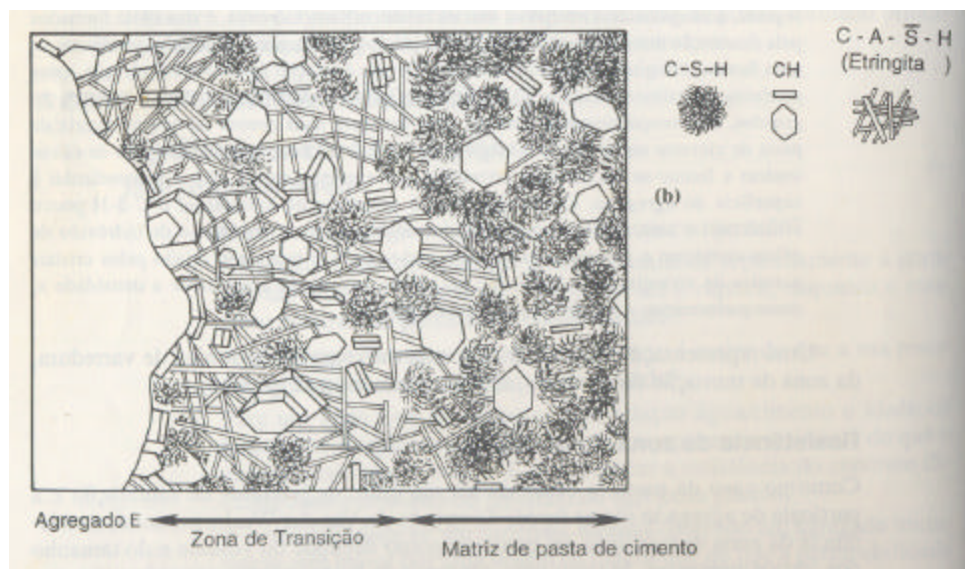


Figura 18. Representação esquemática da zona de transição e da matriz da pasta de cimento no concreto.
Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

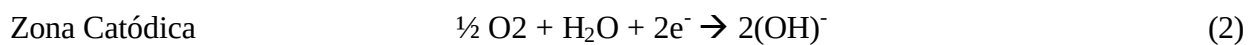
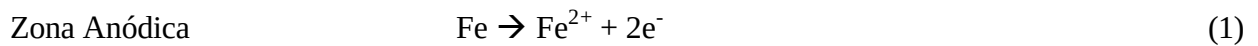
A presença de adições minerais como a cinza volante, a SA, a escória de alto-forno, entre outras, podem modificar a estrutura da ZT ou eliminá-la por completo. Pozolanas de alta reatividade como a SA, a cinza de casca de arroz e o MCAR atuam no concreto por meio de dois efeitos: o **químico** e o **físico**. O efeito químico consiste na capacidade que estas pozolanas tem de consumir rapidamente o hidróxido de cálcio para formar C-S-H adicional, principal produto responsável pela resistência. O efeito físico consiste principalmente na alteração da microestrutura da ZT. Pelo fato destas adições terem uma granulometria mais fina que a do cimento, preenchem os espaços vazios deixados pelas partículas de cimento, próximos à superfície do agregado, restringindo o tamanho e a orientação dos cristais de hidróxido de cálcio na ZT (MEHTA, 1989), atuando como pontos de nucleação para o CH, o que inclusive acelera a hidratação do cimento.

3.2.6 Durabilidade do concreto

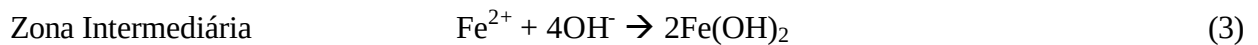
A durabilidade é uma das mais importantes propriedades do concreto. A deterioração pode ocorrer de diversas formas como pelas expansões causadas pela reação álcali-agregado, pelo ciclo gelo-degelo, pela cristalização de sais, pela corrosão do aço devido a carbonatação e pela ação de cloretos (provenientes da água do mar) e pela exposição a solos saturados contaminados com íons sulfatos.

3.2.6.1 Corrosão das armaduras

A **corrosão das armaduras** imersas no concreto é atualmente um dos problemas mais sérios de falta de durabilidade nas estruturas de concreto armado (MEHTA, 1994). O fenômeno trata-se de uma reação eletroquímica, na qual há um fluxo de corrente de uma região anódica para outra catódica na presença de oxigênio e água, cuja representação é mostrada nas equações 1 e 2.



Uma zona intermediária recebe os íons hidroxilas, que se combinam com os íons do metal, formando os produtos da corrosão, conforme a equação 3.



As reações são muito mais complexas e os produtos da corrosão constituem-se em uma ampla variedade de óxidos e hidróxido de ferro (CASCUDO, 1997). As principais fases formadas no processo de corrosão das armaduras são a goethita (α -FeOOH), akaganeíta (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4). Em regiões de clima tropical, nas zonas rurais e

urbanas houve a predominância de lepidocrocita e goethita, enquanto que em ambientes marinhos da magnetita e da akaganeíta (RINCÓN et al, 1997).

A armadura funciona como um eletrodo misto, na qual ocorrem as reações anódicas e catódicas, e a solução contida nos poros do concreto é o eletrólito, conforme esquema simplificado mostrado na Figura 19 (COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON – CEB, 1984).

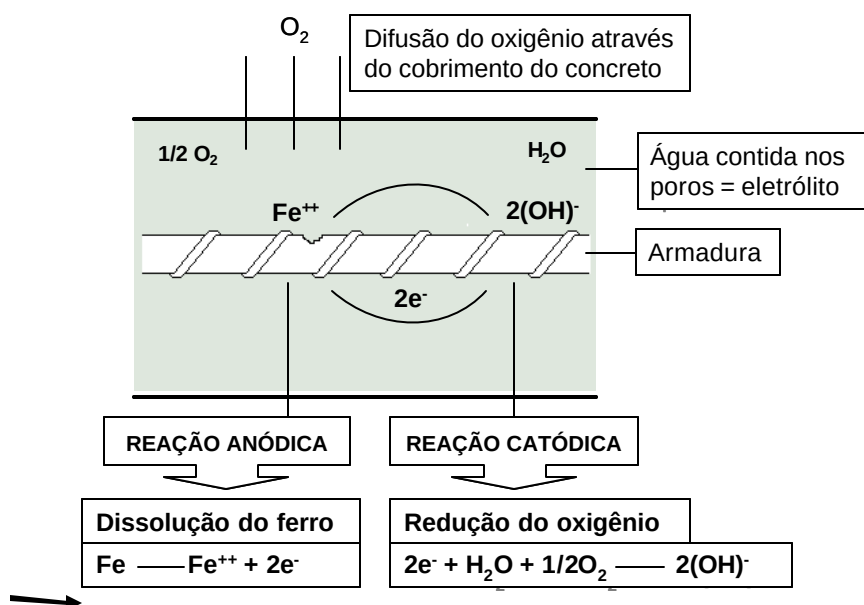


Figura 19. Esquema simplificado da célula de corrosão.
Fonte: CEB (1984)

O concreto, desde que bem executado, ou seja, com baixa permeabilidade (bem dosado), lançado e curado adequadamente e com cobrimento satisfatório, não estará sujeito a fissurações ou penetração de agentes agressivos, principalmente dos responsáveis pelo desencadeamento da corrosão (H_2O , O_2 , CO_2 , Cl^- , entre outros). Todavia, de acordo com Castro et al (1998), nem sempre os pré-requisitos acima citados são atendidos, pelo contrário, na grande maioria das vezes o concreto é um material de alta porosidade, com grande tendência à ocorrência de fissuração, o que não o leva a atuar como uma barreira “física” perfeita. Os autores complementam que a principal capacidade de proteção do concreto está relacionada à sua habilidade de preservar a condição de alcalinidade que mantém o aço no estado passivo.

A alta alcalinidade da pasta de cimento, com pH na faixa de 12,5 a 13,5 (CASTRO et al, 1998), decorrente da presença dos hidróxidos de cálcio (oriundos da hidratação do C_3S e C_2S), de

sódio e potássio (originários dos álcalis presentes no cimento), proporciona a formação espontânea de uma película compacta e contínua, constituída por um filme de óxidos estáveis e aderentes à superfície do metal, que mantém a condição de passividade da armadura, mesmo na presença de umidade (ANDRADE, 1992). Acredita-se que a formação desse filme passivante ocorra nos estágios iniciais da hidratação do cimento, podendo crescer e atingir espessuras na ordem de 10^{-3} e $10^{-1}\mu\text{m}$ (SAGOE-CRENTSIL; GLASSER, 1989). Ainda segundo estes pesquisadores, existem muitas hipóteses a respeito da formação e composição dessa película passivadora, contudo é possível afirmar que seja constituída por inúmeras fases.

O período de iniciação do processo de corrosão se dá quando ocorre a despassivação da armadura, geralmente ocasionada pela ação de elementos agressivos originários de fontes externas, que atuam no concreto através da redução da alcalinidade ou da quebra da película passivadora (TUUTII, 1982). Segundo Figueiredo (1993), para o caso das armaduras do concreto, a presença dos **íons cloretos** e a **carbonatação do concreto** são os principais iniciadores da corrosão, além da ocorrência de fissuração, execução inadequada, ciclos de molhagem e secagem e atmosferas agressivas, fatores esses que contribuem para a perda da proteção natural ou para a aceleração de um processo corrosivo já iniciado.

Inúmeros pesquisadores atribuem à corrosão da armadura desencadeada por íons cloreto como a principal causa da deterioração prematura das estruturas de concreto armado, capaz de causar sérios impactos no desempenho da estrutura (KROPP³¹, 1995 apud VIEIRA, 2003).

Vieira (2003) afirma que a presença de cloretos no concreto pode ser decorrente tanto do meio externo, no qual os íons penetram nos poros da estrutura por mecanismos de difusão ou absorção capilar, como proveniente da utilização de materiais contaminados ou aditivos aceleradores de pega (adicionados à massa de concreto), conforme ilustrado na Tabela 7.

³¹ KROPP, J.; Chlorides in concrete. In: KROPP, J.; HILSDORF, H.K.; (ed.). **Performance Criteria for Concrete Durability**, p.138-164, 1995.

Tabela 7. Fontes de cloretos no concreto.

Fontes externas	Cloretos adicionados à massa de concreto
Maresia ou névoa de ambiente marinho	Aditivos aceleradores de pega a base de CaCl_2
Água do mar (zonas de respingo e variação de maré)	Uso de água contaminada no amassamento
Sais de degelo	
Processos industriais	Agregados contaminados
Solos contaminados	
Lavagens com ácido muriático	

Fonte: Vieira (2003)

De acordo com Tuutti (1982), os cloretos podem se encontrar dentro do concreto sob diferentes formas, como quimicamente combinado, fisicamente adsorvidos ou livres. No primeiro caso, os íons cloretos combinam com o aluminato tricálcico (C_3A) e com o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), formando, respectivamente, o cloroaluminato de cálcio ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaCl}_2.10\text{H}_2\text{O}$), conhecido como **sal de Friedel**, e o cloroferrato de cálcio ($3\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{CaCl}_2.10\text{H}_2\text{O}$). Podem estar fisicamente adsorvidos na superfície dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) ou compondo a estrutura desses, quimicamente combinado. A forma mais danosa é livre na solução dos poros, pois são capazes de influenciar no processo de corrosão através da despassivação da armadura.

De acordo com Suryavanshi e Swamy (1996), a estabilidade do sal de Friedel é dependente do pH da solução dos poros e da temperatura. Quando ocorre a redução da alcalinidade do concreto, seja por carbonatação ou pelo emprego de adições pozolânicas, há um aumento da solubilidade desse composto, disponibilizando cloretos livres na solução dos poros. Beaidoin, Ramachandran e Feldman (1990) afirmam que a redução da relação $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ e Ca/Si com a incorporação das pozolanas é que são responsáveis pela redução da capacidade de fixação dos íons cloretos, e complementam que a redução do C_3A pela incorporação de pozolana acaba sendo compensada pela formação de C-S-H adicional.

Segundo Tuutii (1982), embora os cloretos livres é que sejam os potencialmente agressivos para a armadura, ressalta que seja mais seguro adotar como valor crítico para especificação o teor de cloretos totais, tendo em vista o efeito da carbonatação e da temperatura na desestabilização dos compostos com cloro quimicamente combinado.

No levantamento realizado por Alonso et al (2000), não se constatou um consenso no meio científico a respeito desse valor crítico. Isto é atribuído aos diversos fatores que influenciam a determinação do teor crítico como o tipo de cimento, a relação água/cimento, as condições de cura, a presença de adições, pH da solução dos poros, a carbonatação, entre outros (CASTRO et al, 1998). Além disso, Alonso et al (2000) enfatizam que a falta de padronização das técnicas utilizadas para avaliar o teor crítico de cloretos também contribui para a divergência constatada. O intervalo encontrado na literatura para o teor de cloretos totais varia entre 0,20 e 2,42% (GOUDA; 1970).

Alonso et al (2000) argumentam que embora a relação Cl/OH^- possivelmente seja o parâmetro mais exato a ser considerado na despassivação por cloretos, uma vez que o balanço entre a alcalinidade fornecida pelo íon hidroxila e o teor de cloretos livres é o fato que efetivamente controla a manutenção do filme passivante, a dificuldade em medir a concentração de íons hidroxila faz com que as determinações do teor de cloretos livres e do teor de cloretos totais sejam amplamente utilizadas para indicar o risco de corrosão.

3.2.6.2 Carbonatação do concreto

A carbonatação do concreto é um dos fatores responsáveis pelo desencadeamento do processo corrosivo das armaduras, uma vez que reduz o pH da solução dos poros da pasta de cimento, alterando as condições de estabilidade química da película passivante da armadura, propiciando o início de um processo de corrosão generalizada.

O fenômeno da carbonatação consiste na reação do dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera com os compostos alcalinos da hidratação do cimento ($Ca(OH)_2$, NaOH, KOH), resultando, principalmente, na precipitação de carbonato de cálcio, sendo condição essencial para o seu desenvolvimento a presença de umidade. A reação simplificada é mostrada na equação 4.

Como resultado dessa reação o pH, originalmente $\geq 12,5$, é reduzido para um valor ≤ 9 (SCHIESSL, 1987). Essa redução no pH também acarreta na desestabilização dos outros produtos de hidratação como os aluminatos de cálcio hidratados, o C-S-H e os sulfoaluminatos de cálcio hidratados.



Medidas como redução na relação água/cimento e a realização de adensamento e cura adequados geralmente reduzem a permeabilidade do concreto e aumentam a resistência à carbonatação.

O aumento da qualidade do concreto pelo uso das adições minerais altamente reativas promove a obtenção de estruturas com melhor desempenho, mais resistentes à ação de agentes agressivos, sendo uma alternativa capaz de contribuir de maneira efetiva para aumentar a vida útil das estruturas. Contudo, a pozolana por reagir com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento, diminui o pH da solução dos poros e com isto pode acelerar a despassivação da armadura. A diminuição do pH, além de facilitar a difusão de CO_2 , aumentando a profundidade de carbonatação (YAMATO; SOEDA; EMOTO, 1989), pode diminuir a capacidade de fixação de íons cloreto, através da desestabilização do sal de Friedel (MANGAT; MOLLOY, 1992), potencializando o efeito dos dois principais desencadeadores do processo de corrosão. Por outro lado, é indiscutível que a adição de sílica ativa no concreto, em função do reduzido tamanho (cem vezes menor que o grão de cimento) e da reação pozolânica, promove a densificação da matriz cimentícia, proporcionando uma diminuição significativa da porosidade e permeabilidade do concreto (MALHOTRA; CARETTE; SIVASUNDARAM, 1992). Sendo assim, a "barreira física" propiciada pelo refinamento de poros da matriz dificulta o ingresso de agentes agressivos ao concreto (Cl^- e CO_2), retardando, portanto, a iniciação e propagação do processo de corrosão (WOLSIEFER, 1993).

O balanço entre os efeitos da densificação da microestrutura e da redução do pH proporcionados pelas adições minerais é variável e depende de uma série de fatores, tais como o teor de cimento, a relação água/aglomerante, as condições de cura e o proporcionamento dos materiais, os quais possuem uma influência determinante no conteúdo de hidróxido de cálcio e na permeabilidade do concreto (MALHOTRA; CARETTE, SIVASUANDARAN, 1992).

3.3 O USO DO METACAU LIM COMO ADIÇÃO MINERAL EM CONCRETOS E ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND

3.3.1 Histórico e perspectivas

A utilização da argila calcinada como material pozolânico é anterior ao uso do cimento Portland e ao das cinzas e tufos vulcânicos, pois, tanto na Etrúria (Norte de Roma) quanto na ilha de Creta (hoje denominada Santorim) foram descobertos indícios de que a pelos menos 2.700 anos esses construtores antigos já adicionavam cerâmica moída à cal para proporcionar hidráulica às argamassas (PAPADIKIS; VENUAT, 1968; LEA, 1970). Todavia, foram os romanos que primeiro trabalharam de forma sistemática com as pozolanas artificiais provenientes da cerâmica pulverizada nos cimentos a base de cal, levando esse conhecimento as mais remotas partes do império (JONES, 2002). Na Grã-Bretanha, por exemplo, a muralha construída pelo imperador Adriano entre 122 e 130 d.C. para dividir as fronteiras da Escócia e Inglaterra, no qual foi utilizado como aglomerante dos blocos de rocha, uma argamassa constituída de cal, telha moída, areia artificial da britagem de arenito e fragmentos dos fornos para produção de cerâmica (TEUTONICO et al³², 1994 apud SABIR; WILD; BAI, 2001).

O mesmo princípio foi aplicado no Egito e na Índia, onde os construtores locais fabricavam uma pozolana procedente da moagem de tijolos de alvenaria, que era denominada de “homra” pelos egípcios e “surkhi” pelos hindus (COOK, 1986). Os egípcios somente passaram a utilizar argamassa com cal e pozolana após a ocupação dos romanos. Anteriormente, por volta do século V a.C., empregavam como aglomerante para argamassas gessos impuros, que continham quantidades variáveis de carbonato de cálcio (GHORAB; RAGAI, ANTAR, 1986).

Lea (1970) comenta que Vitruvius, em seu livro “De Architectura” (Século I a.C.), afirmou que a excelente qualidade das construções romanas se deveu ao uso extensivo de concretos e argamassas confeccionados com um cimento constituído de misturas de cal extinta

³² TEUTONICO, J.M.; McCAIG, I, BURNS, C.; ASHHURST, J. Factors affecting the properties of lime-based mortars for use in the repair and conservation of historic buildings. English Heritage, The Smeaton Project, Research Project ACI: Phase I Report, Publish by English Heritage, Architectura Conservation Branch, Science and Conservation Division, March, 1994.

(hidróxido de cálcio) e pozolana. Essa tecnologia de fabricação de argamassas e concretos com os cimentos romanos ficou conhecida na época como “Opus Signinum”. Essa prática, entretanto, não era corrente, pois na grande maioria das construções romanas, aquelas destinadas às habitações para a população, normalmente se empregavam materiais de baixa qualidade, compostos de cimento a base somente de cal, cujo processo de endurecimento consistia na ação de carbonatação do hidróxido de cálcio pelo CO₂ atmosférico. Esse processo era bastante lento e a durabilidade deste aglomerante não era satisfatória. Somente nas obras de arte e de infraestrutura civil, especialmente nos trabalhos relacionados ao armazenamento de água (cisternas e aquedutos), é que os romanos não hesitavam em utilizar os cimentos de alto desempenho, baseados na ativação alcalina da pozolana com cal (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2007a).

As pozolanas empregadas podiam ser materiais vulcânicos de origem natural ou as produzidas artificialmente. A pozolana tradicional de origem vulcânica, proveniente da cidade de Puzzuoli (próximo a Nápoles), era preferencialmente utilizada em obras marítimas como “piers” e fundações de pontes, enquanto que as pozolanas artificiais eram empregadas nas construções em terra firme. As pozolanas artificiais eram de dois tipos, uma argila caulínica calcinada denominada em latim de “testa”, e a outra conhecida como “carbunculus”, uma zeólita ativada termicamente. Além dessas, os romanos ainda lançavam mão de uma areia vulcânica naturalmente reativa chamada “harena fossicia” (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2007b).

Dentre muitas das obras de arte dos romanos destacam-se o Panteão, o Coliseu, a Basílica de Constantino em Istambul, a Ponte “Gard”, nas proximidades de Nîmes, no sul da França, além de inúmeros tanques de água, aquedutos e muros (MALINOWSKI, 1979; ZAMPIERI, 1989; GEOPOLYMER INSTITUTE, 2007a). Atribui-se a durabilidade dessas construções à composição mineralógica das fases hidratadas dos cimentos romanos, que são estáveis e insolúveis na água, todavia, de baixa cristalinidade, o que dificulta a identificação pela difração de raios-x. Em recentes estudos arqueológicos foi possível investigar essas fases através da técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, na qual se constatou que dois tipos de cimentos romanos estudados possuíam composição mineral semelhante a dos atuais cimentos geopoliméricos³³, materiais de alta estabilidade química, utilizados em ambientes extremamente

³³ Cimento inorgânico a base de filossilicatos naturais, de ultra resistência inicial e curável a temperatura ambiente. Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. O processo de polimerização envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O.

agressivos. As fases constituintes da hidratação desses cimentos eram a gehlenita hidratada, um feldspatóide hidratado, calcita e um tufo vulcânico zeolítico extremamente fino (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2007c).

Após o período do império romano houve um declínio gradativo na qualidade das argamassas usadas nas construções, que se estendeu até o século XI da Idade Média. Nessa época não foram constatados avanços na tecnologia do cimento em relação às técnicas construtivas empregadas pelos romanos, pelo contrário, as construções normandas e saxônicas foram executadas com argamassas mal misturadas e cales calcinadas inadequadamente. Somente entre os séculos XII e XIV é que se observaram avanços como as melhorias na queima e peneiramento da cal, e a lavagem da areia para remoção de partículas aderentes de argilas (LEA, 1970).

No século XVII há inúmeros relatos documentais na Inglaterra que fazem referência ao emprego do “trass”, indicando que o uso das pozolanas nas argamassas fora restabelecido. Todavia, foi a partir do século XVIII que ocorreram avanços significativos na produção de aglomerantes (LEA, 1970). Até a primeira metade deste século, era bem difundido na Europa que o uso de misturas de pozolana e cal extinta era a única solução construtiva para o problema da deterioração de obras expostas à ação das águas. Em 1754, John Smeaton iniciou experimentos para determinar o material mais apropriado para a reconstrução do farol de Eddystone, e concluiu que as cales mais eficientes (cales hidráulicas) foram àquelas oriundas de calcários com a presença de impurezas argilosas. Contudo, Smeaton não conseguiu efetivamente compreender o mecanismo de endurecimento das cales hidráulicas. De acordo com Lea³⁴ (1940 apud COOK, 1986), foi Fremy, em 1868, o primeiro a identificar a relação entre a propriedade pozolânica das argilas e o seu grau de desidroxilação. Oitenta anos após o farol de Eddystone, investigação semelhante a de Smeaton foi realizada na reconstrução da ponte de Londres (LEA, 1970).

O estudo de Smeaton serviu de base científica para o desenvolvimento do aglomerante que foi o precursor do atual cimento Portland, patenteado por Joseph Aspidin em 1826, como também para o uso das pozolanas de argila calcinada nos cimentos para obras hidráulicas. Escórias de alto forno e cinzas volantes também começaram a ser utilizadas como adições pozolânicas ao cimento Portland a partir de 1870 (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA³⁵, 1876 apud JONES, 2002).

³⁴ LEA, F.M. Investigation of pozolanas. **Building Research Technical** Paper N°27, HMSO, London, 1940.

³⁵ ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA.9th (edn), 1876. v. 4, p 458-459.

Em meados do século XIX, com o desenvolvimento do cimento Portland, as argamassas de cal e pozolanas de argila calcinada caíram em desuso por causa das excelentes propriedades do novo aglomerante. O seu emprego somente foi restabelecido após algum tempo como adição mineral em cimentos Portland pozolânicos. O primeiro relato dessa forma de utilização foi na Inglaterra, em 1909, com a fabricação do Cimento Vermelho de Potter (“Potter’s Red Cement”), que normalmente era empregado em construções expostas à ação das águas, marinhas ou não. Na França, a Companhia Lafarge produziu durante muito tempo, até aproximadamente 1915, um cimento com incorporação de pozolanas proveniente da calcinação de argilas, adequado para ambientes extremamente agressivos (LEA, 1970).

O emprego das pozolanas de argila calcinada no século XX foi praticamente restrito a obras marítimas e barragens. Diversos trabalhos relatam o uso da argila calcinada para estes fins no Brasil, Dinamarca, França, Inglaterra, Estados Unidos (EUA), Índia e Egito. Em 1902, no Egito, uma mistura de argila calcinada e cimento Portland foi empregada nas construções das barragens de Assuã e do Sinai durante os anos de 1919 e 1925 (COOK, 1986). Nos EUA, no final dos anos 30, foi descoberto que algumas rochas ou minerais reagem com os álcalis liberados durante a hidratação do cimento, formando um gel alcalino expansivo que causa tensões internas no concreto. Estas reações receberam a denominação de álcali-agregado e foram responsáveis por destacamentos e fissuras no concreto de diversas obras no sul da Califórnia. Nos anos 40 se constatou que o emprego de pozolana era adequado para inibir a ocorrência da reação álcali-agregado, como por exemplo, na construção da barragem “Friant”, na Califórnia, na qual utilizou-se uma pozolana proveniente de púmices riolíticos pulverizados (TUTHILL, 1982). Nesse período, Mielenz (1983) menciona que as argilas cauliníticas calcinadas estavam entre as pozolanas mais utilizadas nas obras da Califórnia como medida de mitigação da reação. Houve nos EUA um extenso programa de investigação sobre as potencialidades de uso das pozolanas naturais e de argila calcinada em concretos e argamassas, realizado pelo Corps of Engineers e pelo Bureau of Reclamation nos anos 40 e retomado no final da década de 60 (COOK, 1986).

No Brasil, o primeiro emprego da argila calcinada em concreto foi durante a construção da barragem de Jupia no Estado do Mato Grosso do Sul, no período entre 1962 e 1969. A incorporação da pozolana no concreto-massa da barragem teve como objetivo reduzir a expansão ocasionada pela reação álcali-agregado. Além desse benefício, outros foram alcançados como a redução da temperatura adiabática, da exsudação, do custo da obra e houve um aumento da

resistência do concreto para idades superiores a 90 dias (CASTRO SOBRINHO, 1970; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; SCANDIUZZI; ANDRILO, 1986). A pozolana utilizada foi proveniente da queima de argilas quaternárias das várzeas da região próxima à barragem, ricas em caulinita (SOUZA SANTOS, 1992).

Diante dessas melhorias, a usina de produção da pozolana, montada apenas para atender a obra de Jupia, foi mantida para a construção de outras três grandes barragens: Ilha Solteira (1968-1979), Capivara (1970-1975) e Água Vermelha (1973-1979). Nessas obras foram empregados teores de até 50% de substituição de cimento por argila calcinada (GITAHY, 1963; CASTRO; SOBRINHO, 1970; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986). Em 1982, durante a construção da barragem de Tucuruí no Estado do Pará, foi empregada na comporta de navegação uma mistura pobre de concreto compactado a rolo com 65 kg de cimento e 38 kg de argila calcinada moída por metro cúbico de concreto (ANDRIOLO, 1984). Na fase de ampliação, no final dos anos 90, novamente foi empregado concreto compactado a rolo com argila caulínica calcinada.

Após a desativação da Usina de Jupia, foram várias as cimenteiras que produziram, de meados da década de 70 até o início dos anos 80, cimentos com incorporação de argila caulínica calcinada, são elas: Cimentos Tupi (Volta Redonda-RJ), Cimento Itaú de Corumbá, Companhia Paraíba de Cimento Portland (CIMEPAR) e Companhia de Cimento Itambé (Paraná). Contudo, todas as companhias deixaram de produzir a argila calcinada em razão de outras opções mais vantajosas economicamente como a cinza volante e outros subprodutos (BATTAGIN, 1987; ZAMPIERI, 1989).

A tendência mundial, a partir dos anos 80, foi de limitar o uso da argila calcinada aos locais onde não havia disponibilidade de subprodutos industriais como a cinza volante e a escória de alto forno, por causa dos elevados custos de ativação térmica necessária para o desenvolvimento da atividade pozolânica das argilas (COOK, 1986). A Índia é um bom exemplo desse quadro. Até 1983 as pozolanas obtidas da calcinação de argilas eram largamente utilizadas no cimento Portland pozolânico, que representou cerca de 76% do total de cimento fabricado nesse país. Nos anos 90 houve um declínio no uso desse tipo de cimento, decaindo para 27%. Contudo, desde o ano de 2.000 está havendo novamente um crescimento no consumo do cimento pozolânico na Índia, mas agora fabricado com a incorporação das cinzas volantes e escórias metalúrgicas, largamente disponíveis hoje em dia em razão do elevado crescimento econômico

desse país nos últimos anos (INSTITUTE CONTENT RATING ASSOCIATION - ICRA, 2006). Cabe salientar que a argila calcinada utilizada na Índia era oriunda dos resíduos pulverizados de blocos e telhas cerâmicas (“surkhi”), um metacaulim de baixa reatividade, que apresentava larga variabilidade de pozolanicidade e muitas vezes atuava apenas como fíler (SPENCE ³⁶, 1975 apud COOK, 1986).

Em alguns países ou regiões que não dispõem de subprodutos industriais, as argilas calcinadas, apesar do custo elevado de produção, ainda representam a melhor alternativa tanto técnica quanto econômica para a produção de cimento pozolânico. No Brasil, as argilas calcinadas constituem-se nos materiais com maior potencialidade de emprego como pozolana, porque apresentam a vantagem da vasta distribuição no território nacional em comparação à restrita localização de fontes produtoras de cinzas volantes na região Sul e à reduzida ocorrência de pozolanas naturais na região Nordeste (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982). Entretanto, seu emprego é reduzido porque as regiões Sul e Sudeste, juntas, sempre responderam por grande parte da produção. No ano de 2005 as duas regiões foram responsáveis por 58% da produção nacional de cimento Portland, enquanto que o Nordeste por 21%, o Centro-Oeste por 16% e o Norte por somente 4%. Hoje, a argila calcinada representa apenas 17% do volume total de pozolana consumido para fabricação de cimento Portland pozolânico e composto (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC, 2007).

A partir da década de 90 o uso das cinzas volantes e das escórias de alto forno em cimento Portland começou a ficar comprometido na Europa e nos EUA em razão da escassez no fornecimento, o que elevou consideravelmente os seus custos de aquisição (AMBROISE; MAXIMILIEN; PERA, 1994). O uso da escória de alto forno em cimento começou a declinar nos países desenvolvidos em razão das mudanças tecnológicas ocorridas no processo metalúrgico, que passou a gerar escórias cristalinas, inadequadas para utilização em sistemas a base de cimento Portland. No caso da cinza volante a situação foi diferente, a falta de suprimento ocorreu devido à tendência de se optar cada vez mais por fontes de energias renováveis em detrimento da geração de energia elétrica a partir da queima do carvão mineral, além da falta de uniformidade na qualidade desse subproduto (DAVIDOVITS, 1994).

³⁶ SPENCE, R.J.S. Lime ad surkhi manufacture in India. In: MEETING ON SMALL-SCALE MANUFACTURE OF CEMENT, 1974, **Proceedings**...London: Intermed, Technol. Publ., 1975, p. 137-146.

Esse fato, associado ao problema de proteção ambiental e à economia de recursos energéticos, motivou a efetivação de pesquisas que investigassem o emprego de fontes de energia e matéria-prima alternativas. Vale ressaltar os trabalhos do grupo de pesquisadores do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lion (INSA), na França, que desenvolveu estudos sobre a viabilidade de produção de cimentos pozolânicos a partir de matérias-primas com baixo custo de aquisição e largamente disponíveis (argila, calcário, solos lateríticos e gesso), utilizando para calcinação desses materiais a energia solar. Neste programa foram realizadas investigações sobre a atividade pozolânica de diversos caulins calcinados (MURAT, 1983 a b; MURAT; COMEL, 1983; AMBROISE; MURAT; PERA, 1985 a b; 1986; AMBROISE; MARTIN-CALLE; PERA, 1993, AMBROISE; MAXIMILIEN; PERA, 1994). Na mesma época, houve um grande interesse nos países em desenvolvimento em empregar metacaulim de baixa reatividade através da calcinação de solos tropicais para a produção de concretos de baixo custo, destinados a projetos de infra-estrutura (CABRERA; NWAUBANI, 1998). Exemplo semelhante pode ser visto no trabalho de Shi et al (1999), no qual foi produzido metacaulim de baixa reatividade a partir da calcinação da lama vermelha, resíduo do refinamento da bauxita pelo processo Bayer. Pera e Amrouz (1998) investigaram a viabilidade de produção de metacaulim a partir da cinza gerada da queima da lama residual da indústria de reciclagem de papel. O material se mostrou extremamente reativo, apesar da reduzida quantidade de caulinita presente na lama.

Outra iniciativa que merece destaque é o Projeto Concreto Ecosmart, cujo objetivo é minimizar o efeito danoso da atividade da indústria da Construção Civil sobre o aquecimento global, através da redução da emissão de CO₂ por meio da substituição parcial do cimento Portland por pozolanas e materiais cimentícios. O Projeto Concreto Ecosmart é uma parceria entre o governo e a indústria do Canadá, que objetiva gerar e transferir conhecimento ao setor produtivo. Dentre os trabalhos científicos realizados, cabe menção o estudo de viabilidade técnica e econômica de fabricação do metacaulim de baixa reatividade a partir da calcinação do caulim contido na lagoa de resíduo das operações de perfuração de poços petrolíferos no norte de Alberta, Canadá (PERA, 2002; SPOT; WOJTAROWICZ, 2003).

Até então toda a bibliografia fazia referência à produção de argilas cauliníticas calcinadas de baixa pureza, ou de baixa reatividade (metacaulim de baixa e média reatividade), com percentuais elevados de impurezas. Foi a partir dos anos 80 que inúmeras pesquisas foram desenvolvidas para a utilização do metacaulim de alta pureza, ou de alta reatividade (MCAR), em

matrizes cimentícias de modo a preservar as fibras de vidro inseridas nos compósitos de fibrocimento (PERA, 2001). O hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação do cimento Portland, em razão da sua alta alcalinidade, deteriora a fibra de vidro, reduzindo sua elasticidade e sua resistência à tração. O MCAR é capaz de consumir rapidamente grande parte do hidróxido de cálcio, preservando desta maneira as propriedades do compósito denominado GFRC (“Glassfiber Reinforced Concrete”). Essas pesquisas, realizadas pela empresa Cem-FIL®, na divisão de San Gobain (França), viabilizaram a primeira aplicação comercial do MCAR como adição mineral ao cimento Portland para produção de concretos reforçados com fibra de vidro (SOHM³⁷, 1988 apud JONES, 2002).

Nos anos 90 foram realizados diversos estudos na Europa e EUA sobre a utilização do MCAR em concreto, o que possibilitou sua rápida comercialização ainda nessa década, principalmente nos EUA (ENGELHARD CORPORATION, 1994; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; CALDARONE; GRUBER, 1995; ZHANG; MALHOTRA, 1995; WILD; KHATIB; JONES, 1996; WILD; KHABIT, 1997). O MCAR atualmente tem sido empregado nas edificações em geral que utilizam estruturas de concreto de alto desempenho, na produção de peças pré-moldadas e protendidas, em reparos estruturais, na produção de concreto branco e colorido, em argamassas e grautes industrializados, no concreto projetado e nas aplicações decorativas como confecção de esculturas, de rochas artificiais para pias de cozinha e de peças pré-fabricadas de GRFC para obras de restauração (ENGELHARD CORPORATION, 2007).

O uso do MCAR na indústria de concreto ainda é muito limitado a aplicações especiais, mas há expectativas de crescimento desse mercado, tanto que na América do Norte hoje em dia já existem inúmeras empresas que disponibilizam comercialmente o MCAR, com destaque para o MetaMax®, produto da “Engelhard Corporation”, empresa líder de mercado que explora as minas de caulim da Geórgia³⁸ (PERA, 2002; ENGELHARD CORPORATION, 2007). Há também uma outra mina na Carolina do Sul, sudoeste dos EUA. Na Europa a situação é idêntica, há inúmeras empresas produtoras de MCAR, mas vale ressaltar o produto comercializado pela Imerys, em Cornwall, Inglaterra, denominado MetaStar® (BRITISH BOARD AGRÉMENT³⁹, 2007 apud JONES, 2002).

³⁷ SOHM, J.M. Glass reinforced compositions. **US Patent**, 4, 793, 861, 1988.

³⁸ Recentemente a Engelhard Corporation foi adquirida pela BASF CORPORATION.

³⁹ BRITISH BOARD AGRÉMENT. Agrément Certificate n°98/3540, 1998.

No Brasil, as primeiras pesquisas sobre o MCAR datam de 1996 e foram desenvolvidas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e, posteriormente, pela Universidade Federal do Pará com o apoio financeiro da CVRD, com vistas ao aproveitamento do resíduo do beneficiamento dos caulins secundários da Amazônia (BARATA, 1998; BARATA; CARNEIRO, 2000, 2002; BARATA; DAL MOLIN, 2002; BARATA, 2004 a, b, c, d). Hoje, há inúmeros trabalhos publicados sobre MCAR, com destaque para o extenso programa experimental elaborado pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no qual investigaram diversas propriedades do concreto com MCAR (HELENE; MEDEIROS, 2004). No âmbito comercial, o MCAR passou a ser empregado no início dos anos 2000 em algumas obras especiais como usinas hidroelétricas, indústrias e aeroportos para aumentar a resistência química e mecânica do concreto (ROCHA, 2005, METACAILIM DO BRASIL, 2007). Atualmente, há três fábricas produzindo MCAR no Brasil, duas localizadas na região Sul e Sudeste e a terceira no Nordeste do país, sendo que todos esses MCAR são provenientes de caulins de depósitos primários, oriundos da decomposição de feldspatos, com percentuais significativos de minerais inertes e de granulometria mais grosseira, o que demanda etapas adicionais na fabricação do produto, como o beneficiamento da matéria-prima e, após a queima, uma moagem com maior custo energético.

No ano de 2005 a indústria de concreto da América do Norte consumiu cerca de 138 milhões de toneladas de cimento, sendo que somente 108 milhões de toneladas foram produzidas. Os 28 milhões restantes foram provenientes de importação. De acordo com levantamentos da “Portland Cement Association” é prevista uma tendência de crescimento recorde para os anos de 2006 e 2007, o que induzirá o uso cada vez maior de adições minerais pela indústria do concreto. Análises de mercado estimam uma demanda para esses materiais de aproximadamente 3,2 milhões de toneladas, e cuja tendência de crescimento é irreversível em razão do impacto ambiental acarretado pelas cimenteiras (WHITEMUD RESOURCES INCORPORATION, 2007). A produção de cimento é uma das atividades humanas que mais contribuem para o efeito estufa. Estudos recentes do banco de investimentos alemão “Dresdner Kleinwort Wasserstein” desaconselhou investimentos em cimenteiras e projetou quedas de até 13% nos preços das ações de oito companhias européias (TEIXEIRA JR, 2006).

Dentro desse panorama é que uma empresa de mineração do Canadá, denominada “Whitemud Resources Inc.”, aposta na comercialização do MCAR, projetando um fornecimento

anual entre 100 e 200 mil toneladas desse material para a indústria do concreto e de cimentos para perfuração de poços petrolíferos (WHITEMUD RESOURCES INCORPORATION, 2007).

O que diferencia o MCAR das demais pozolanas é a sua alvura, que acaba facilitando a sua aplicação na indústria do concreto. O metacaulim de baixa reatividade e as demais pozolanas oriundas de subprodutos industriais (cinzas volantes e escórias), todos apresentam coloração em tons mais escuros, limitando suas aplicações a produtos de pouca sofisticação técnica. O MCAR, por causa de sua alvura, desperta o interesse das indústrias de pré-moldados, dos produtores de argamassas e concretos coloridos, e dos fabricantes de concreto reforçado com fibra de vidro por causa dos benefícios estéticos que proporciona, além dos melhoramentos nas propriedades mecânicas e na durabilidade desses produtos (PERA, 2002; NASVIK, 2006; ENGELHARD CORPORATION, 2007).

Nos últimos anos o MCAR tem sido estudado para ser empregado como uma das matérias-primas para a produção do cimento geopolimérico, que é um aglomerante composto de materiais aluminossilicos, ativadores alcalinos (hidróxido de potássio e silicato de sódio) e escória de alto-forno. Esse tipo de cimento endurece rapidamente a temperatura ambiente e é capaz de atingir resistências de 20MPa em 4horas, e de 70MPa a 100MPa aos 28 dias, além de ser altamente estável em ambiente ácido. Em comparação com o cimento Portland, a produção do cimento geopolimérico necessita de menor energia e reduz a emissão de CO₂ em até 90% (DAVIDOVITS, 1994; PALOMO et al, 1999).

Jones (2002) comenta que o futuro do uso do MCAR irá depender do equilíbrio entre as propriedades desejadas do produto e fatores econômicos relacionados com o custo do material e a logística de seu fornecimento. Segundo estudos de viabilidade econômica realizados por Pera (2002), o elevado custo do MCAR, entre U\$ 450,00 e U\$ 650,00 a tonelada, não prejudica a sua utilização em produtos de alta sofisticação técnica, na qual a cor branca e alta reatividade são fatores preponderantes. Os setores mais interessantes apontados na pesquisa são o do concreto colorido, o das argamassas industrializadas e o de peças pré-fabricadas de GFRC, principalmente em países como o Japão e Singapura. Em contraponto a essa posição, a empresa Whitemud Research Inc. (2007) acredita que a otimização nos custos de fabricação e uma localização estratégica, com vistas a reduzir o percentual do transporte no preço final do produto, é que será o fator-chave para a ampliação do mercado para o MCAR na América do Norte. Essa empresa pretende se tornar o líder do mercado, comercializando um produto de alta reatividade a U\$

200,00 a tonelada, ao passo que a SA é posta no mercado a U\$ 700,00/ton. Kim, Lee e Moon (2007) mencionam que os pesquisadores coreanos voltaram suas atenções para o uso do MCAR na indústria da construção por proporcionar os mesmos benefícios da SA, todavia a um custo bastante inferior.

Para Rocha (2005), o MCAR, por apresentar dificuldades na sua fabricação (em razão do beneficiamento da matéria-prima), sempre será um produto escasso e destinado a aplicações especiais, ao contrário do metacaulim de baixa reatividade, cujo processo de produção é mais simples e requer equipamentos menos sofisticados. No Brasil, o metacaulim de baixa reatividade tem sido utilizado desde a década de 70 para fabricação de cimentos Portland do tipo CP II Z e CP IV, que empregam percentuais de incorporação que variam de 6% a 50%.

Apesar das previsões não muito otimistas do autor anteriormente citado, o MCAR tem excelentes perspectivas de crescimento significativo nos próximos anos, principalmente por causa das pressões ambientais sobre a indústria do cimento Portland, que induzirá o aumento na utilização de adições minerais e principalmente na busca de materiais de baixa emissão de CO₂. Os mercados de alta sofisticação técnica, nos quais o MCAR encontra aplicação, também apresentam tendência de crescimento. De acordo com Forgey (2005), o volume de concreto colorido produzido nos EUA em 2005 foi de 4,5 milhões de metros cúbicos e a expectativa é que supere os nove milhões ao final de 2010.

Esse panorama parece ser bastante promissor para a produção do MCAR a partir dos caulins secundários da Amazônia, uma vez que as características deste minério como a granulometria fina e o elevado teor de caulinita, são parâmetros facilitadores que reduzem o custo de fabricação quando comparados com os das pozolanas provenientes de depósitos primários, que necessitam de etapas extras de beneficiamento e, conseqüentemente, acarretam em maiores custos energéticos. A alvura desses caulins é outro ponto positivo porque permite que o MCAR encontre espaço no mercado de alta sofisticação técnica, com preços de venda elevados que, de certa forma acabam amenizando o custo relativo de transporte. Outro aspecto favorável é a posição geográfica da Amazônia, ponto mais próximo do Brasil em relação à Europa, EUA e Ásia, o que facilitaria a exportação do produto. Todavia, neste sentido ainda seriam necessárias obras de infra-estrutura como portos de grande calado para permitir o escoamento da produção a partir dos Estado do Pará ou do Amapá. Em suma, o MCAR produzido a partir dos depósitos

secundários de caulins da Amazônia atenderia a todas as variáveis que segundo Jones (2002) são determinantes para o sucesso comercial de um produto: técnica, custo e logística.

3.3.2. Atividade pozolânica da metacaulinita

Os caulins por si só não são pozolânicos, a menos que a estrutura cristalina da caulinita seja transformada por meio de tratamento térmico. Em outras palavras, a atividade pozolânica das argilas, e em particular dos caulins, está relacionada com a destruição da estrutura cristalina do argilomineral (caulinita).

Quando a caulinita é submetida a temperaturas entre 700°C e 900°C, ocorre a remoção dos íons OH⁻ da estrutura cristalina (desidroxilação), o que corresponde a uma perda de massa em torno de 14%. A estrutura original das folhas das caulinitas se torna distorcida e, conseqüentemente, forma-se um composto de elevada desordem cristalina, denominado metacaulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$), amorfo à difração de raios-x e extremamente reativo, principalmente quando submetido a ataques ácidos e alcalinos em temperatura ambiente (JONES, 2002). Para temperaturas de calcinação superiores a 900°C são formados a partir da metacaulinita, a mullita ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) e o Al-Si espinélio, ambos compostos cristalinos estáveis, de menor área superficial específica e com reduzida ou praticamente nenhuma atividade pozolânica (GRIM, 1963; ANDRIOLO, 1984; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; SOUZA SANTOS, 1992; MANNING, 1995).

Segundo Kakali et al (2001), na transformação da caulinita em metacaulinita, as ligações Si-O nas folhas tetraédricas permanecem relativamente intactas com a calcinação, são as ligações Al-O é que se reorganizam. Grande parte do alumínio presente na metacaulinita passa a apresentar coordenação tetraédrica ao invés da octaédrica, originária na caulinita. Existem indícios que o Al também apresente número de coordenação 5, todavia em quantidades reduzidas (JONES, 2002). Este fenômeno é identificado de forma mais eficaz através das espectroscopias de ressonância magnética nuclear, de infravermelho e de absorção de raios-x de baixa intensidade (JUSTNES et al, 1990; KAKALI et al, 2001), nas quais a presença da ressonância característica do tetraedro AlO_4 é tomada como uma evidência da presença da metacaulinita. Segundo Jones

(2002), o Al tetraédrico exerce um papel importante na reação pozolânica da metacaulinita (assunto discutido detalhadamente no sub-item 3.3.2.3).

A reação pozolânica da metacaulinita com os álcalis em solução aquosa gera uma grande variedade de produtos, cuja composição irá depender dos tipos de cátions e ânions envolvidos, da concentração dos reagentes, da temperatura, entre outros fatores (JONES, 2002). Em sistemas a base de cimento Portland, os produtos da reação pozolânica da metacaulinita normalmente são nanocristais, de estruturas lamelares ou tridimensionais. As reações pozolânicas da metacaulinita podem ser de três tipos: a) com silicatos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, b) com o hidróxido de cálcio, c) com o cimento Portland. As duas primeiras reações são uma particularidade da terceira, pois dentre os álcalis gerados a partir da hidratação do cimento Portland estão o CaOH_2 e o KOH.

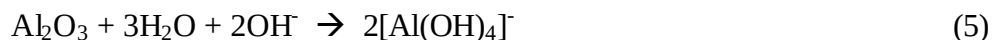
3.3.2.1 Reação com silicatos e hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos

A reação da metacaulinita com os silicatos e hidróxidos de sódio ou potássio tem sido amplamente estudada na última década para a produção de materiais cimentícios de alta resistência, denominados geopolímeros ou polímeros inorgânicos, com vistas a sua utilização em muitas aplicações especializadas (DAVIDOVITS, 1994; PALOMO; BLANCO-VARELA; GRANOZO, 1999; VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, 2002; SILVA; SAGOE-CRENSIL; SIRIVIVATNANON, 2007). Palomo, Blanco-Varela e Granozo (1999) investigaram as propriedades de concretos e argamassas produzidos com esses aglomerantes. Davidovits (1994) descreveu as inúmeras aplicações possíveis como, por exemplo, em argamassas de pega rápida para serviços de reparo, para concreto refratário e no encapsulamento de resíduos radioativos e de metais pesados.

De modo geral, os geopolímeros podem ser sintetizados a partir da ativação alcalina de materiais ricos em Al e Si. A metacaulinita tem sido muito utilizada para fabricação desses aglomerantes por ser uma boa fonte de Al e Si e por reagir rapidamente com ativadores alcalinos. O mecanismo consiste na dissolução do Al e Si em meio fortemente alcalino, transporte (orientação) das espécies dissolvidas, seguidas de policondensação e formação de uma estrutura

tridimensional de aluminossilicatos, de composição química semelhante a das zeólitas, mas amorfa a difração de raios-x (SILVA; SAGOE-CRENSTIL; SIRIVIVATNANON, 2007). De acordo com Jones (2002), esses produtos resultantes são realmente zeólitas aluminossilicasas, mas devido ao tamanho nanométrico de seus cristais, são amorfos à difração de raios-x. Palomo, Blanco-Varela e Granozo (1999) afirmam que esse polímero amorfo formado é uma fase precursora das zeólitas, uma vez que há várias similaridades a respeito da síntese de ambos os materiais, como por exemplo a necessidade da presença da OH⁻ para as reações de ativação.

De acordo com Davidovits (1994), essas estruturas tridimensionais podem ser de três tipos: polissialato (Si – O – Al – O⁻), polissiloxossialato (Si – O – Al – O – Si – O) e polissiloxodissialato (Si – O – Al – O – Si – O – Si – O)⁴⁰. A pega e o endurecimento do geopolímero são atribuídos a policondensação de espécies de silicatos e aluminatos hidrolisados. A composição típica do geopolímero é a seguinte: $nM_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, no qual M é um metal alcalino. As reações de dissolução e hidrólise da metacaulinita são mostradas a seguir:



Em condições altamente alcalinas, constatou-se a presença preferencial dos íons $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ aos $[SiO(OH)_3]^-$. A condensação pode ocorrer tanto entre os silicatos como também entre esses últimos e os aluminatos, fato que irá depender da concentração de Si no sistema. Para misturas com baixa relação Si/Al (1), a condensação ocorrerá predominantemente entre os aluminatos e os silicatos. Ao passo que, quando se aumenta a relação Si/Al (>1) os silicatos formados como resultado da hidrólise do SiO₂, tendem a condensar entre si para formar silicatos oligoméricos, que ao reagirem com $Al(OH)_4^{4-}$, resultam em estruturas poliméricas tridimensionais (polissiloxossialato e polissiloxodissialato) (NORTH; SWADDLE, 2000).

Palomo, Blanco-Varela, Granozo (1999) acreditam que essas estruturas tridimensionais sejam responsáveis pela alta estabilidade química que os cimentos geopolímeros possuem. Prismas de argamassas, produzidos com esse aglomerante, foram submersos por 270 dias em

⁴⁰ Esses termos foram adotados por Davidovits para abreviatura de poli-silico-aluminatos, assim como a palavra geopolímero foi introduzida pelo mesmo para representar polímeros minerais resultantes da geoquímica.

soluções altamente agressivas como sulfato de sódio (4,4%), ácido sulfúrico (0,001M) ou água do mar, e não apresentaram qualquer indício de modificação na microestrutura do material ou perda de resistência. Pelo contrário, houve para alguns casos, ganhos nas propriedades mecânicas, atribuídas à autogeração, ao longo do tempo, de uma zeólita denominada faujasita, que pela sua morfologia fibrosa, atuou como agente de reforço na matriz cimentícia.

3.3.2.2 Reação com hidróxido de cálcio

Aglomerantes produzidos a partir de misturas de hidróxido de cálcio e metacaulinita tem sido empregados a muito séculos (vide sub-item 3.3.1), contudo, somente nos últimos anos, com os adventos de técnicas instrumentais avançadas como a espectroscopia magnética nuclear, as análises termodiferencial e termogravimétrica, a microscopia eletrônica e os experimentos com “trimethyl silylation” é que tornou possível o melhor entendimento da química envolvida nas reações (JONES, 2002).

Segundo o autor supracitado, as reações entre a metacaulinita e o hidróxido de cálcio se processam de maneira muito rápida até o momento da pega, posteriormente, o desenvolvimento é mais lento e prosseguem até aproximadamente 30 dias. Os principais produtos dessas reações na temperatura ambiente são a gehlenita hidratada (C_2ASH_8), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminatos de cálcio hidratados (C_4AH_{13}) (MURAT, 1983 a b; ROJAS, 2006). Para condições de temperaturas elevadas, ocorre a cristalização da hidrogranada (C_3AH_6). Carlson⁴¹ (1956 apud SILVA; GLASSER, 1993) detectou a formação de hidrogranadas sob condições hidrotermais em misturas de metacaulim e hidróxido de cálcio, assim como Turriziani e Schippa⁴² (1954 apud SILVA; GLASSER, 1993) observaram a presença de hidrogranadas silicosas com a composição $C_3AS_{0,3}H_{5,3}$ em condições de cura a 50°C.

⁴¹ CARLSON, E.T.. Hydrogarnet Formation in the System Lime-Alumina-Silica-Water. **J.Res.Nat.Bur.Stand.** v.56, nº6, p. 327-335, 1956

⁴² TURRIZIANI, R.; SCHIPPA, G. **La Ricerca Scientifica**, v. 24, p. 2645-2648, 1954.

De acordo com Dron⁴³ (1974 apud ZAMPIERI, 1993), a gehlenita hidratada e o hidróxido de cálcio são fases que não ocorrem simultaneamente sob condições normais de equilíbrio de pressão e temperatura. O autor descreve que em misturas ricas em hidróxido de cálcio, formam-se os aluminatos de cálcio hexagonais (C_4AH_{13}) e um C-S-H mais cálcico. Posteriormente, com o desenvolvimento da reação pozolânica, a concentração de hidróxido de cálcio reduz, conseqüentemente ocorre a cristalização da gehlenita hidratada e um C-S-H menos cálcico. Nas misturas pobres em CH, a cristalização da gehlenita e de um C-S-H menos cálcio pode ocorrer diretamente sem que necessariamente haja a formação de C_4AH_{13} . A coexistência da gehlenita hidratada (C_2ASH_8) com o silicato de cálcio hidratado em misturas de metacaulinita e hidróxido de cálcio a 20°C foi primeira identificada por Strätling e, posteriormente, por Massazza, tanto que essa fase recebeu a denominação de composto de Strätling ou stratlingita (SILVA; GLASSER, 1993).

Na pesquisa desenvolvida por Silva e Glasser (1993), na qual estudaram a mineralogia de inúmeras misturas de metacaulinita e CH curadas a 20°C e 55°C, os autores constataram que para condições normais de temperatura não houve o aparecimento de hidrogranada até 180 dias de cura, e o principal composto formado, independentemente da maior ou menor concentração de CH, foi a gehlenita hidratada. Contudo, para a temperatura de 55°C, nas misturas ricas em CH, não foram detectadas as presenças da gehlenita hidratada ou do C_4AH_{13} , o que significaria, segundo os autores, que ambos os compostos não seriam estáveis a temperatura ambiente e poderiam se transformar em hidrogranadas ao longo do tempo. A conseqüência dessa conversão total dos compostos hexagonais metaestáveis (C_2ASH_8 e C_4AH_{13}) em fases cúbicas (hidrogranadas silicosas de composição variável, $C_3AS_2H_{6-z}$) seria a redução do volume da pasta em 13,3%, acarretando em um aumento na porosidade e na perda da compacidade microestrutural, o que repercutiria negativamente no desempenho das matrizes com metacaulinita, principalmente na durabilidade. A condição de supersaturação de CH é justamente a que ocorre na prática, pois o MCAR é usualmente empregado em percentuais entre 6% e 10%

⁴³ DRON, R. Experimental and theoretical study of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 6. 1974, Moscow. Proceedings....Moscow, v.5, p.245-253.

sobre a massa de cimento, e o teor de CH gerado pela hidratação do cimento em termos médio seria de 17%⁴⁴, o que corresponderia a uma relação metacaulinita/CH entre 0,35 e 0,59.

Resultados divergentes foram obtidos em trabalhos científicos desenvolvidos mais recentemente (FRIAS; CABRERA, 2001; CABRERA; ROJAS, 2001; ROJAS; CABRERA, 2002; FRIAS ROJAS; ROJAS, 2003; ROJAS, 2006), nos quais foram observados a coexistência das fases metaestáveis com as cúbicas em sistemas a base de metacaulinita e CH a 60°C por 9, 123 e 1.800 dias. Isto significa que as hidrogranadas cristalizam-se diretamente da reação pozolânica e não como resultado da reação de conversão, inicialmente sugerida por Silva e Glasser (1993). Rojas (2006) constatou a coexistência por 60 meses da gehlenita hidratada e da catoíta, uma hidrogranada identificada como estável a altas temperaturas, com a seguinte composição: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$.

A cristalização da hidrogranada não está associada somente à temperatura de cura, mas também a composição do sistema. Sersale e Orsini⁴⁵ (1969 apud TAYLOR, 1992) afirmam que altas concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 favorecem a formação da gehlenita hidratada enquanto que concentrações elevadas de Al_2O_3 e CaO , da hidrogranada.

Em suma, os principais compostos nas pastas com metacaulim e CH são silicatos e aluminossilicatos de cálcio. Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) possuem composição química variável (assunto discutido no sub-item 3.3.2.3). Para misturas com relação metacaulinita/CH próximas a 1, Murat (1983 a) identificou o C-S-H do tipo I, com relação Ca/Si que varia entre 0,8 e 1,5 e baixo grau de cristalinidade. Sersale e Orsini (op.cit) também identificaram a presença do C-S-H do tipo I através do pico 0,167nm na DRX. Os autores estudaram as reações de algumas pozolanas naturais (aluminossilicosas) com o CH em soluções aquosas a temperatura ambiente. A gehlenita hidratada é uma fase cristalina bem definida, mas que pode apresentar alguma variação na sua composição, tendo em vista que pode incorporar grandes quantidades de Na^+ e K^+ em substituição ao íon Ca^{2+} no retículo cristalino, afetando significativamente a composição química da água de poro das pastas que contém metacaulinita (JONES 2002).

⁴⁴ O cimento Portland é constituído por 95% de clínquer e 5% de gesso. O teor de hidróxido de cálcio liberado pelo clínquer equivale, em termos médios, a 20%. No caso específico, levando-se em consideração o cimento do tipo CP II F, cujos percentuais de cimento Portland seriam de 90 e 94%, o que corresponderia entre 85 e 89% de clínquer anidro. Portanto, o teor de hidróxido de cálcio liberado para essas quantidades de clínquer anidro seria de aproximadamente 17%.

⁴⁵ SERSALE, R.; ORSINI, P.G.. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 5., **Proceedings...** Vol. 4, p.270, 1969.

Murat (1983a) constatou que as pastas de metacaulinita e CH apresentam tempo de pega muito mais rápido que as demais pozolanas, e as resistências à compressão iniciais e finais superiores as das pozolanas consideradas de maior reatividade. Dunster, Parsonage e Thomas (1993) investigaram as reações da metacaulinita com o CH em dois sistemas: metacaulinita/CH/água e metacaulinita/CP/água. Os pesquisadores utilizaram a técnica de “silylation trimethyl” para acompanhar a cinética das reações e concluíram que após 30 dias de hidratação, a metacaulinita reage com o CH a uma taxa similar para ambos os sistemas, sendo que essa pozolana é capaz de reagir com quantidades elevadas de CH, até 1,6 vezes da sua própria massa. Essa capacidade de reação da metacaulinita é observada em misturas com percentuais elevados de CH. Como as reações de hidratação do cimento Portland e pozolânica consistem de dissolução e precipitação de novas fases, as porções mais superficiais das partículas é que participam de forma mais significativa das reações, não esgotando desse modo o potencial de reação da pozolana. À medida que se reduz o teor de pozolana de uma mistura, uma proporção maior desse material deverá tomar parte das reações para que se possa produzir uma quantidade equivalente de produtos de reação ao longo do tempo (ZAMPIERI, 1993). Por esta razão que a relação metacaulinita/CH influencia diretamente na resistência à compressão. Para idades iniciais (7dias), o teor ótimo de metacaulinita/CH (aquele que proporciona maior resistência mecânica) encontra-se próximo a 2, o que significa que não houve tempo o suficiente para que boa parte da pozolana pudesse reagir com o hidróxido de cálcio, por esta razão é necessário uma quantidade muito maior de pozolana em relação ao ativador alcalino, ao passo que para idades mais avançadas, com o desenvolvimento das reações pozolânicas, maior a capacidade de fixação do Ca(OH)_2 pela pozolana, com isso a proporção ótima tende a diminuir e se estabelecer próxima ao valor unitário (MURAT, 1983a; ZAMPIERI, 1993).

Hoje em dia, misturas de metacaulim e CH estão sendo empregadas comercialmente na produção de argamassas de cales hidráulicas sintéticas para aplicação como revestimentos e assentamento de blocos, tanto em novas obras como no restauro de construções históricas (ASHALL et al⁴⁶, 1996 apud JONES, 2002). Nas construções atuais esse tipo de argamassa apresenta uma série de vantagens sobre as argamassas com cimento Portland, tais como maior flexibilidade, maior permeabilidade ao vapor d’água e menor resistência de aderência à tração, o

⁴⁶ ASHALL, G.; BUTLIN, R.N.; TEUTONICO, J.M.; MARTIN, W. Development of lime mortar formulations for use in historic buildings. In: C.SJOSTROM (ed.): E & F SPON. **Durability of Building Materials and Components**, 1996, v.7, n.1.

que faz com que seja menos suscetível à fissuração, à retenção de umidade e possua maior facilidade de reciclagem quando da demolição da estrutura. Em obras de restauro, essas argamassas são compatíveis com as que eram produzidas nos anos anteriores ao século XX, com algumas vantagens. As argamassas obtidas com cales hidráulicas naturais geralmente apresentam certa variabilidade no tempo de pega e na resistência, fato que é corrigido com a incorporação do metacaulim. Outra vantagem importante é que a adição de 10% de metacaulim, tanto nas argamassas hidráulicas como nas não hidráulicas (somente hidróxido de cálcio como aglomerante), proporciona uma pega inicial dentro de um período de tempo de 24 horas, que é aceitável para o construtor em termos de produtividade.

3.3.2.3 Reação com cimento Portland

As reações pozolânicas que ocorrem no sistema metacaulinita/CP/água são muito mais complexas que as do sistema metacaulinita/CH/água. Isto se deve ao fato do cimento Portland ser uma mistura de fases, na qual cada uma delas tem sua cinética de reação. Outro aspecto diferencial é a presença de compostos como sulfatos, álcalis, cloretos e elementos traços (zinco, cádmio, chumbo, cromo, entre outros) que podem provocar alterações na taxa da reação pozolânica e, conseqüentemente, no desenvolvimento e na cristalinidade das fases hidratadas (OGAWA; UCHIKAWA; TAKEMOTO, 1980; GLASSER, 1990; FRIAS; CABRERA, 2001). A presença da metacaulinita altera significativamente a composição química e mineralógica da pasta de CP, pois, ao reagir com CH recém formado da hidratação do CP, forma silicatos (C-S-H), aluminossilicatos (C-S-A-H) e aluminatos semelhantes ao do sistema com o hidróxido de cálcio, todavia, com diferenças no tempo de cristalização (idade) e no grau de cristalinidade.

Frias e Cabrera (2001) investigaram a cinética da reação pozolânica nos sistemas metacaulinita/CH/água e metacaulinita/CP/água, ambos a 20°C por 360 dias. No sistema com hidróxido de cálcio os pesquisadores observaram que o C-S-H surge aos dois dias enquanto que C_2ASH_8 e C_4AH_{13} apareceram somente aos nove dias. A gehlenita hidratada foi facilmente identificada na difração de raios-x como uma fase predominantemente cristalina, em contrapartida, o C_4AH_{13} apresentou baixo grau de cristalinidade. O CH foi totalmente consumido

após 90 dias, ratificando os resultados obtidos por Kostuch, Walters, Jones⁴⁷ (2000 apud JONES, 2002), no qual relata que a metacaulinita reagiu com CH 1,2 vezes sua massa. Hidrogranadas não foram detectadas até a idade de 360 dias, o que indica que essa fase está associada às condições de cura com temperaturas elevadas.

Para o sistema com cimento Portland, C_2ASH_8 aparece como fase predominante da reação pozolânica entre a metacaulinita e o CH, sendo que sua quantidade aumenta com o decréscimo do teor de CH, com o tempo de hidratação e principalmente com o aumento no percentual de metacaulim. A gehlenita hidratada foi detectada já aos três dias de hidratação para teores de incorporação entre 20 e 25% de MCAR, o que demonstra que a metacaulinita acelera a hidratação do cimento. Durante a reação pozolânica, C_2ASH_8 formou-se como um componente amorfo e somente após a hidratação prolongada foi possível sua identificação pela DRX para misturas com teores elevados de metacaulinita (20% e 25%). Outra divergência observada em relação ao sistema com CH foi que o C_4AH_{13} formou-se somente após os 180 dias de cura. Os autores atribuem essas diferenças à presença de alguns ativadores do cimento Portland como o íon sulfato SO_4^{2-} e os álcalis, por exemplo, que alteram a cinética da reação pozolânica, impedindo ou retardando a formação do C_4AH_{13} e o favorecimento da formação do C_2ASH_8 como uma fase de baixa cristalinidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Ambroise, Maximilien e Pera (1994) quando compararam a hidratação do cimento Portland com a do C_3S na presença da metacaulinita.

Costa e Massazza⁴⁸ (1981 apud TAYLOR, 1992) efetivaram um estudo comparativo em pastas de cimento Portland empregando diversas pozolanas. Constataram que os conteúdos de CH para as pastas com pozolanas naturais e artificiais (metacaulinita) foram substancialmente inferiores em comparação aos das pastas com cinza volante para as idades entre 3 e 60 dias, enquanto que aos 90 dias, foram semelhantes para todas as pozolanas, indicando que a metacaulinita acelera a hidratação do cimento Portland, o que a torna muito mais reativa que as cinzas volantes para as primeiras idades.

Dunster, Parsonage e Thomas (1993) identificaram que nas pastas com cimento Portland a metacaulinita acelera a hidratação e a polimerização dos silicatos com baixo peso molecular.

⁴⁷ KOSTUCH, J.A.; WALTERS, G.V.; JONES, T.R. High performance concretes incorporating metakaolin – a review. In: INTERNATIONAL CONFERENCE, 2000, Dundee. **Proceedings**....Dundee: R.K.DHIR and M.R. JONES (eds); E & FN SPON, 2000, v.2, p. 1799-1811.

⁴⁸ COSTA, U.; MASSAZZA, F.. In: **Effects of flyash incorporation in cement and concrete**. S.DIAMOND (ed): Mater. Res. Soc., University Park, PA, USA, 1981, p. 134.

Durante os primeiros sete dias de hidratação, o monômero SiO_4^{4-} é rapidamente consumido para gerar maior concentração de polímeros de silicatos de alto peso molecular em comparação com os formados nas pastas puras de cimento Portland.

Richardson (1999; 2004) estudou a composição química e a nanoestrutura do C-S-H em pastas de cimento Portland, com e sem a incorporação de pozolanas, empregando técnicas como microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, “silylation trimethyl” e espectroscopia magnética nuclear. Concluiu que nas pastas com metacaulinita, o Al de coordenação tetraédrica (AlO_4^{5-}) se incorpora à estrutura do C-S-H não como monômeros ou grupos terminais (Figura 20), mas exclusivamente como ponte de ligação para dar origem a polímeros aluminossilicosos com alto peso molecular, como dímeros, pentâmeros e octâmeros (Figura 21). A Figura 22 mostra a espectroscopia magnética nuclear (superior) e as determinações da cromatografia “silylation trimethyl” (inferior) da pasta com 80% de cimento Portland branco e 20% de MCAR. A presença do pico a -82 ppm corresponde ao $Q^2(1Al)$, que representa o silicato tetraédrico conectado a outros dois tetraedros, sendo que um deles tem o Al^{3+} em substituição ao Si^{4+} , atuando como tetraedro de ligação. Isto acarreta em cadeias de aluminossilicatos longas de C-S-H rico em Al, com a maioria dos pontos de ligação ocupados pelo Al^{3+} ao invés do Si^{4+} (cerca de 71% de substituição), e que conduz predominantemente a formação de dímeros (Figura 23). (RICHARDSON, 1999; LOVE; RICHARDSON; BROUGH, 2007).

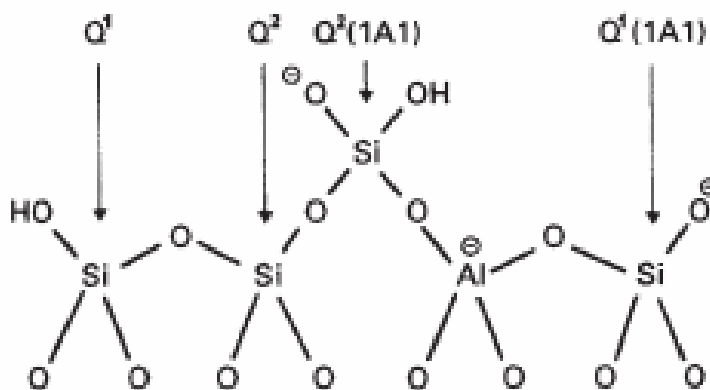


Figura 20. Esquema simplificado da cadeia pentamérica do C-S-H, com Al substituindo o Si na cadeia terminal.

Fonte: Richardson (1999)

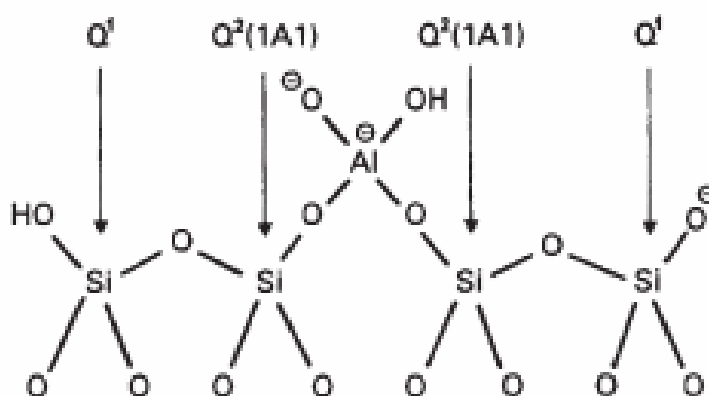


Figura 21. Esquema simplificado da cadeia pentamérica do C-S-H, com Al substituindo o Si na cadeia que atua como ponte de ligação.

Fonte: Richardson (1999)

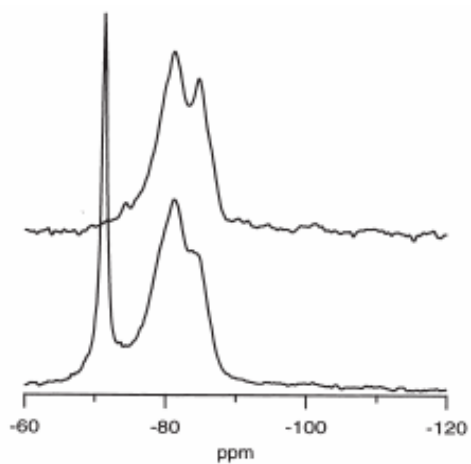


Figura 22. Espectro de ressonância nuclear magnética (superior) e “silylation trimethyl” (inferior) da pasta com 80% de cimento branco e 20% de metacaulim hidratada por 4 meses.

Fonte: Richardson (1999)

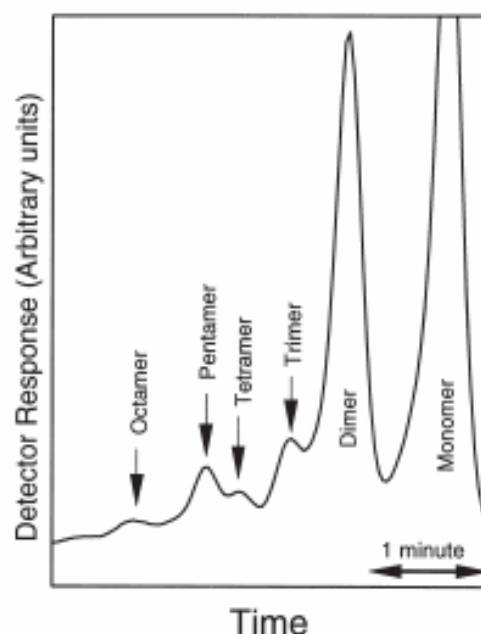


Figura 23. Cromatograma “silylation trimethyl” da pasta com 80% de cimento branco e 20% de metacaulim hidratada por 3 meses.
Fonte: Richardson (1999)

A relação Ca/Si do C-S-H na pasta endurecida exerce também grande influencia na durabilidade do material a base de cimento Portland. A solubilidade do C-S-H aumenta substancialmente para relação Ca/Si superior a 1,0 (RAHMAN; NAGASAKI; TANAKA, 1999). Microanálises de seções polidas em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostram que a relação Ca/Si das pastas com cimento Portland variam entre 1,2 e 2,3, com valor médio de 1,75; enquanto que para adições minerais que contêm grandes quantidades de alumínio (escória de alto forno e metacaulim, por exemplo), a relação $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ varia entre 0,7 e 2,4, indicando uma proporção maior de polímeros aluminossilicosos de alto peso molecular (RICHARDSON, 1999). As Figuras 24 e 25 mostram os histogramas das centenas de microanálises de C-S-H em pastas de cimento Portland branco e com a substituição de 50% de escória de alto forno. Nas pastas com a escória de alto-forno há uma maior concentração de C-S-H com relações $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ menores que 1,5. Love, Richardson e Brough (2007), através de análises de EDS em áreas de C-S-H com dimensões de aproximadamente 200nm, encontrou valor médio para a relação $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ de 1,14.

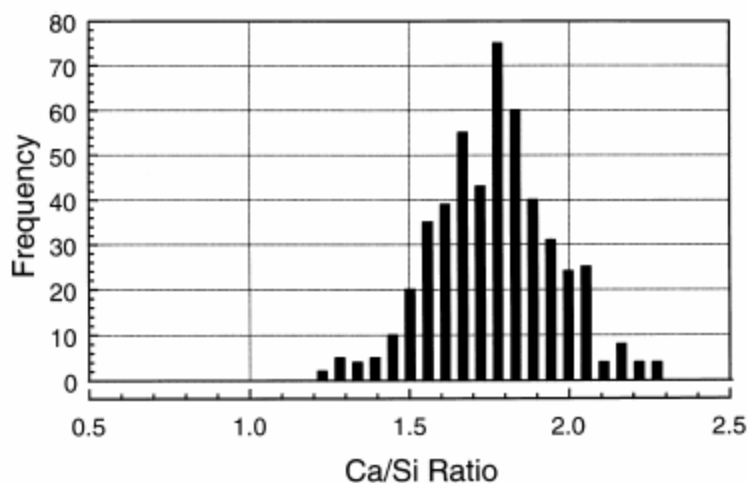


Figura 24. Histograma das frequências das relações $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ do C-S-H proveniente da hidratação de pastas a base cimento Portland.

Fonte: Richardson (1999)

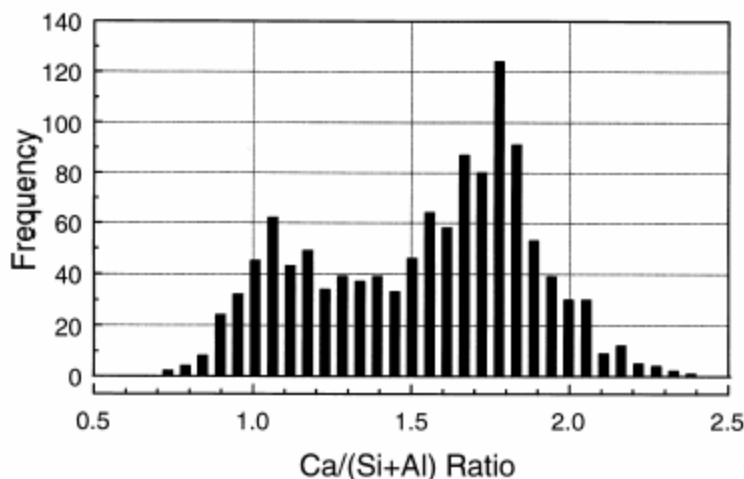


Figura 25. Histograma das frequências das relações $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ do C-S-H proveniente da hidratação de pastas a base cimento Portland e escória de alto-forno.

Fonte: Richardson (1999)

Além das alterações na composição química do C-S-H, a incorporação da escória de alto forno (adição mineral rica em Al) no cimento Portland modifica seu aspecto micromorfológico. Richardson (1999), empregando microscopia eletrônica de alta resolução, identificou que a morfologia do C-S-H nas pasta com cimento Portland e escória de alto-forno é lamelar, tipo folha, ao invés do tradicional aspecto de agulhas (Figura 26). E ainda, atribuiu a essa micromorfologia um preenchimento mais eficiente dos espaços, sem a presença de poros capilares interconectados, fato que seria responsável pela permeabilidade reduzida e,

conseqüentemente, pela excelente durabilidade dos concretos que contém escórias e outras pozolanas. Love, Richardson e Brough (2007) identificaram nas pastas hidratadas de cimento Portland branco e metacaulim que o G-S-H formado externamente à partícula de clínquer de cimento (“outer product”)⁴⁹ possui dois tipos de micromorfologia, a lamelar, do tipo folha, e a fibrilar compacta (Figura 27).

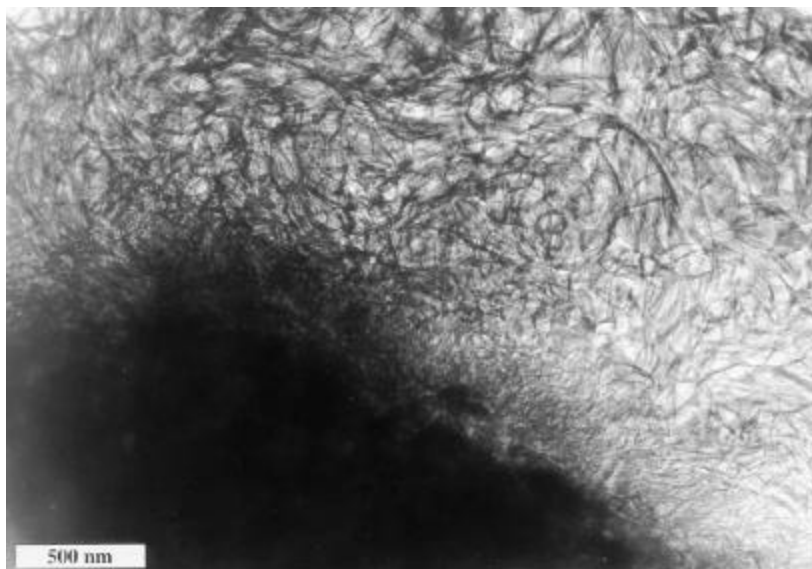


Figura 26. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia da lamelar, do tipo folha, do C-S-H proveniente da hidratação de pastas de escória de alto-forno com idade de 3 anos e meio, curadas a 40°C.

Fonte: Richardson (1999)

⁴⁹ A quase cinqüenta anos atrás Taplin atribui ao G-S-H os termos “inner product” e “outer product”. O “inner product” corresponde ao produto de hidratação formando sobre as partículas de clínquer, enquanto que o “outer product” é àquele formando a uma certa distância das partículas de clínquer (RICHARDSON, 2004).

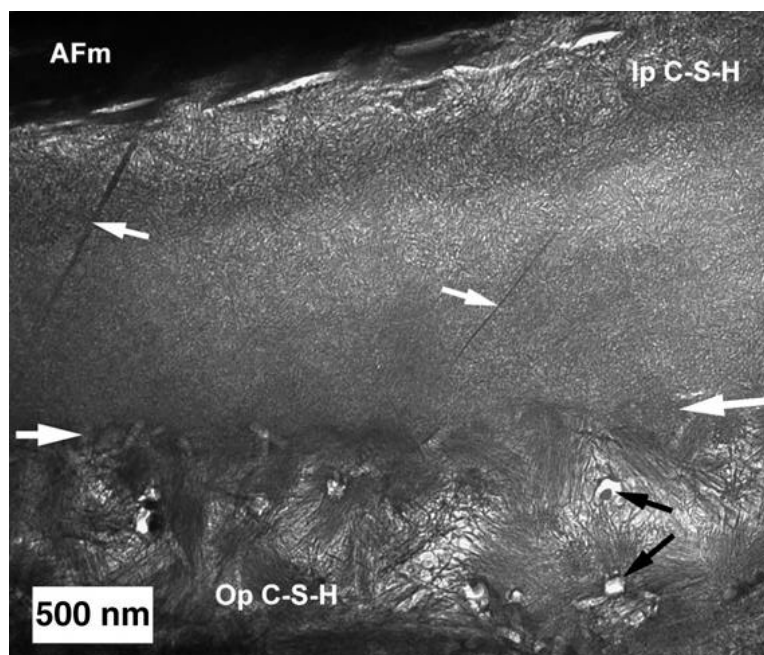


Figura 27. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia do C-S-H “inner product” e “outer product”, provenientes da hidratação de pastas de cimento Portland branco e metacaulim, com 28 dias de hidratação.

Fonte: Love, Richardson e Brough (2007)

3.3.3 Fatores que influenciam a atividade pozolânica das argilas calcinadas.

A atividade pozolânica das argilas calcinadas depende da natureza (composição mineralógica e da maior ou menor quantidade de defeitos na estrutura cristalina) e da quantidade do argilomineral presente, da finura e das condições de calcinação (temperatura, tempo e equipamento). A maneira como cada um dos fatores supracitados influencia na atividade pozolânica da argila calcinada será discutida de forma mais detalhada nos próximos itens.

3.3.3.1 A influência da natureza e do conteúdo do argilomineral

SOUZA SANTOS (1992) comenta que as argilas mais utilizadas para a fabricação de pozolanas são as pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita (mais especificamente as

montmoriloníticas), muito embora os argilominerais do grupo da paligorskita sejam também empregados com menor frequência. A norma indiana, elaborada a partir da vasta experiência adquirida por esse povo ao longo de muitos anos utilizando o “surkhi” em suas construções, menciona que a calcinação deve ser efetuada em argilas pertencentes ao grupo das caulinitas, das esmectitas e das illitas, embora Ambroise, Murat e Pera (1985b) não tenham encontrado bons resultados em termos de resistência aos 28 dias com as pozolanas produzidas a partir das queima das montmoriloníticas e das illitas. Os pesquisadores constataram que os argilominerais do grupo das caulinitas são as matérias-primas mais interessantes para a fabricação do cimento Portland pozolânico. No programa experimental de He, Obsbaeck e Makovichy (1995), no qual foram avaliadas as influências do tipo de argilomineral e das temperaturas de calcinação sobre a resistência à compressão de argamassas de cimento Portland, observou-se que as caulinitas, independente da temperatura estudada (entre 500°C e 900°C), e a montmorilonítica calcinada a 800°C apresentaram os maiores índices de atividade pozolânica.

A atividade pozolânica da metacaulinita está fortemente associada à maior ou menor quantidade de defeitos da estrutura da caulinita. De acordo com os resultados obtidos por Kakali et al (2001), caulinitas bem cristalizadas produzem metacaulinitas de menor reatividade. Ambroise, Murat e Pera (1985b) também concluíram que as caulinitas mais puras e com maior quantidade de defeitos proporcionam os melhores desempenhos mecânicos, apesar de que Murat (1983b), em trabalho anterior, observar que as caulinitas com menor quantidade de defeitos foram as que favoreceram a maior formação de C-S-H (I) e, conseqüentemente, a obtenção de resistências à compressão mais elevadas.

Zampieri (1989) constatou que a caulinita com maior quantidade de defeitos é a que proporcionou a maior taxa de desidroxilação, o que repercutiu na maior reatividade pozolânica. Shvarzman et al (2003) observaram que o aumento na quantidade de material amorfo na metacaulinita (aumento da temperatura ou exposição por tempo mais prolongado do caulim) para patamares superiores a 55% não repercute na elevação do índice de atividade pozolânica. Segundo os pesquisadores, a desidroxilação parcial da caulinita que acarrete em apenas 55% de material amorfo (metacaulinita) já é suficiente para proporcionar uma pozolana altamente reativa, conclusão essa que pode ser muito importante na redução de energia para a produção do metacaulim. A Figura 28 mostra o espectro de infravermelho de uma amostra de caulim no estado “in natura” e calcinado a 850°C e 950°C. Após o tratamento térmico da amostra, a

transformação da caulinita em metacaulinita é confirmada pela ausência da banda Al-O-H a 913cm^{-1} . A redução da banda a 539 e 913cm^{-1} e o surgimento de uma nova banda a 800cm^{-1} pode estar associado a uma mudança na coordenação do Al^{3+} , passando de octaédrica para tetraédrica na metacaulinita. As bandas a 1100 e 1200cm^{-1} são associadas a SiO_2 amorfo (KAKALI et al, 2001).

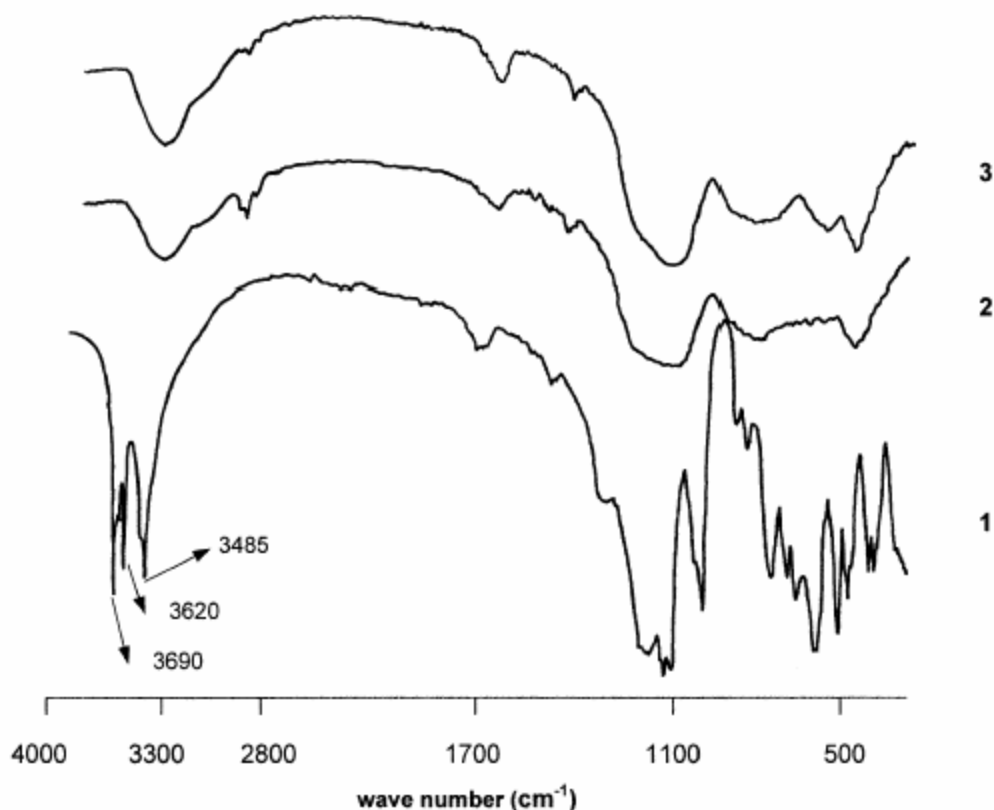


Figura 28. Espectro de infravermelho da amostra de caulim no estado “in natura” (1) e calcinado a 850°C (2) e 950°C (3).

Fonte: Kakali et al (2001)

A atividade pozolânica de uma argila, além de estar relacionada à sua composição mineralógica, no caso a caulinita, também está associada à quantidade desse argilomineral na matéria prima. Segundo Ambroise, Martin-Calle e Pera (1993), a produção de pozolanas altamente reativas como o MCAR é possível através da calcinação de argilas contendo teores mínimos de 90% de caulinita. Entretanto, esses teores são muito raros de se alcançar naturalmente em depósitos econômicos de caulins, daí a necessidade do beneficiamento da matéria prima. Por essa razão que Rocha (2005) comenta que o MCAR é um produto nobre,

destinado a aplicações especiais, pois demanda um rígido controle de produção, no qual inclui a etapa de remoção das impurezas. Embora a caulinita seja o mais comum dos argilominerais, sua incidência está quase sempre associada a depósitos de caulins com teores significativos de minerais pozolânicamente inertes como quartzo, feldspatos, óxidos e hidróxidos de ferro, entre outros (JONES, 2002). Zampieri (1989), em seu trabalho experimental, quantificou esse efeito, investigando teores de substituição de até 40% de argilas caulínicas de alta pureza por quartzo de mesma granulometria, e constatou que percentuais dessa magnitude chegam a reduzir em 22% a resistência à compressão de misturas de cal-pozolana aos 7 dias. Apesar disso, com tratamento térmico e moagem adequados, argilas contendo somente de 20 a 30% de caulinita podem ser convertidas em um metacaulim de baixa reatividade, que pode ser empregado na produção de cimentos Portland com até 30% de substituição (AMBROISE; MARTIN-CALLE; PERA, 1993).

A composição química das argilas calcinadas ou de qualquer outra pozolana, embora hoje em dia não seja um parâmetro adequado para averiguar a potencialidade, pelo fato de não distinguir a sílica cristalina da não cristalina, pode ser estabelecida com a finalidade de exercer um controle de produção ou de recepção de uma matéria-prima de uma determinada origem ou procedência (SOUZA SANTOS, 1992). De acordo com Lea (1970), as argilas utilizadas para fabricação de pozolana devem conter de 50% a 65% de SiO_2 e de 17% a 38% de Al_2O_3 , sendo que a atividade pozolânica aumenta com o teor de Al_2O_3 . Battagin (1987) acredita que esses parâmetros estão relacionados com o fato das argilas com maiores teores de Al_2O_3 apresentarem maiores teores de argilomineral, e cita o exemplo da caulinita, cuja composição química é de 46,54% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O . O autor conclui de maneira geral que, quanto maior o teor de SiO_2 , a partir de uma determinada faixa de composição química, maior é a quantidade de quartzo na argila e, portanto, menor a sua atividade pozolânica. A Tabela 08 mostra alguns limites químicos prescritos pela norma indiana IS 1344 e americana ASTM C 618 (ASTM, 2005a) para as argilas calcinadas. Rocha (2005) utilizou esses parâmetros químicos na tentativa de classificar os metacaulins pelas diferentes atividades pozolânicas com o cimento Portland (Tabela 09).

Tabela 8. Características químicas exigidas pelas normas indiana e americana para o uso de argilas calcinadas como adição mineral em misturas de concreto de cimento Portland.

Características químicas exigidas	Indiana IS 1344	Americana ASTM C 618
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) - mín.	70%	70%
SiO ₂ - mín.	40%	-
CaO - max.	10%	-
MgO - max.	3%	-
SO ₃ - max.	3%	4%
umidade (água livre) max.	-	3%
álcalis solúveis em água - max.	0,1%	-
material solúvel em água - max.	1%	-
perda ao fogo max.	5%	10%

Fonte: ASTM (2005a)

Tabela 9. Classificação de Metacaulim de baixa, média e alta reatividade.

Parâmetros	Unidade	Nível de reatividade do Metacaulim		
		Baixa	Média	Alta
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	%	> 70	> 80	> 90
Fe ₂ O ₃	%	-	-	< 5
Na ₂ O solúvel	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
K ₂ O solúvel	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
TiO ₂	%	< 1,5	< 1,5	< 1,5
MgO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
CaO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Outros compostos	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
Perda ao Fogo	%	< 10,0	< 7,0	< 4,0
Relação Al ₂ O ₃ / SiO ₂		-	-	0,70 a 0,90
Atividade pozolânica com cal	MPa	> 6,0	> 10,0	> 14,0
Atividade pozolânica com cimento Portland	%	> 75	> 85	> 90

Fonte: Rocha (2005)

3.3.3.2 A influência da finura e da área superficial específica

A atividade pozolânica de uma adição mineral, um dos fatores responsáveis pelo desenvolvimento da resistência e pela redução da permeabilidade do concreto, é função não somente da composição mineralógica da argila, mas também do tamanho (distribuição granulométrica) e da área superficial específica de suas partículas, tanto que Malhotra e Mehta (1996) propõem uma classificação para as pozolanas fundamentada nas características químicas, físicas e mineralógicas, mostrada na Tabela 5.

A avaliação da finura de um material cimentício pode ser realizada através do resíduo em peneiras padrão “mesh” como as malha de nº 200 ($75\mu\text{m}$) e nº 375 ($5\mu\text{m}$). Segundo Mehta e Monteiro (1994), as partículas de cimento maiores com $45\mu\text{m}$ são difíceis de hidratar e as superiores a $75\mu\text{m}$ nunca se hidratam por completo. Para avaliar a taxa de reatividade do cimento é indispensável o conhecimento da distribuição granulométrica e da área superficial específica das partículas, que no caso da indústria do cimento Portland é realizada pelo método “Blaine” de Permeabilidade ao Ar. O método “Blaine” é bastante empregado para cimento Portland e para pozolanas de média a baixa reatividade (cinza volante). Para materiais de alta reatividade, que são extremamente finos e microporosos, como por exemplo, o MCAR, a SA e a cinza de casca de arroz, o aludido método não se aplica, sendo necessária a determinação da área superficial específica pela técnica por adsorção de nitrogênio (BET^{50}). A distribuição granulométrica das partículas desses materiais é realizada por sedimentação em equipamentos que avaliam o tamanho das partículas através da difração a laser (ROCHA, 2005). Esses métodos de sedimentação que são mais trabalhosos e requer equipamentos de maior custo.

As normas indiana e americana impõem valores mínimos de finura às argilas calcinadas (superfície específica e/ou resíduo na peneira $45\mu\text{m}$). A norma indiana IS 1344 estabelece um limite máximo de 12% de material retido na peneira 325 “mesh” ($45\mu\text{m}$) e uma área superficial específica Blaine mínima de $3200\text{ cm}^2/\text{g}$. A ASTM C 618 especifica apenas que o percentual máximo retido na mesma peneira deve ser de 34% (ASTM, 2005a).

Mielens, Witte e Glantz (1950) relatam que todas as pozolanas produzidas a partir da calcinação de argilas necessitam de moagem até uma finura suficiente para desenvolver de forma

⁵⁰ Iniciais de Brunauer, Emmett e Teller, pesquisadores que desenvolveram a técnica.

mais satisfatória a atividade pozolânica. Um exemplo disso pode ser constatado na construção da barragem de Jupia, na qual estudos técnicos relacionados à produção da pozolana demonstraram que o caulim calcinado deveria ser moído até alcançar a superfície específica Blaine de 8.500 cm²/g para melhor desenvolver as propriedades pozolânicas (CASTRO SOBRINHO, 1970; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986).

Massazza e Costa (1979) observaram que nas primeiras idades de hidratação do cimento, a atividade pozolânica está fundamentalmente relacionada à área superficial específica, e nas idades posteriores, ao conteúdo de sílica e alumina reativa da pozolana (composição mineralógica). Por essa razão, o efeito da moagem é mais preponderante nas primeiras idades e repercute de maneira muito acentuada sobre a cinética da reação pozolânica e, conseqüentemente, no desenvolvimento de resistência. Ambroise, Martin-Calle e Pera (1993) e Ambroise, Maximilien e Pera (1994) constataram que nas argamassas com substituições de 10% e 20% de cimento Portland por um MCAR com área superficial específica de 20.000 m²/kg, houve a aceleração da hidratação do cimento e a elevação da temperatura adiabática nas primeiras horas. Esses fatores contribuíram para o aumento das resistências iniciais das argamassas com MCAR em relação às misturas de referência. Esse comportamento também foi observado no trabalho experimental de Zhang e Malhotra (1995), no qual a temperatura máxima da mistura de concreto com MCAR, com área superficial específica de 16500 m²/kg e diâmetro médio das partículas de 1,5µm, foi superior e ocorreu mais cedo que a dos concretos com SA e de referência.

Pera e Amrouz (1998) observaram que o metacaulim produzido da queima da lama residual da indústria da reciclagem de papel, apesar de ser constituído por quantidade reduzidas de metacaulinita (entre 43,6 e 61,4%), mostrou-se mais reativo que o metacaulim produzido pela “Engelhard Corporation” (Geórgia, EUA), com 97% de metacaulinita, principalmente para as primeiras idades (entre 3 e 7 dias), nos quais o consumo de hidróxido de cálcio pelo resíduo calcinado foi de 92% enquanto que o produto industrializado reagiu com apenas 45% no mesmo período. Isto se deve a presença de materiais orgânicos (celulose – C₁₂H₂₀O₁₀) nas partículas do resíduo, que ocasionaram defeitos superficiais durante a calcinação, elevando a área superficial específica do material. Conclusões semelhantes foram obtidas pelo INSA (PERA, 2002; SPOT; WOJTAROWICZ, 2003) no estudo no qual avaliam a reatividade do metacaulim fabricado a partir da calcinação do caulim contido na lagoa de resíduo das operações de perfuração de poços petrolíferos no norte de Alberta, Canadá. Segundo os pesquisadores, a matéria orgânica presente

no resíduo, na forma de betume (acerca de 2%), torna-o mais reativo porque favorece a formação de defeitos superficiais que aumentam as reações topoquímicas entre a metacaulinita e o cimento Portland. Além disso, o betume presente reduz a quantidade de combustível necessária para o processo de calcinação.

3.3.3.3 A influência das condições de calcinação

De acordo com o que foi exposto nos itens anteriores, a atividade pozzolânica dos caulins ativados termicamente está relacionada à mineralogia e à finura dos argilominerais, que por sua vez são aspectos afetados pelas condições de calcinação: temperatura, tempo e equipamento de calcinação.

A temperatura ótima de calcinação, na qual se obtém a máxima atividade pozzolânica da argila caulinitica calcinada, encontra-se entre 650°C e 850°C, de acordo com os resultados encontrados na literatura (MIELENS; WITTE; GLANTZ, 1950; RUAS, 1972; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; MURAT, 1983a; MURAT; COMEL, 1983; AMBROISE; MARTIN-CALLE; PERA, 1993; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; PERA; AMROUZ, 1998; SABIR; WILD; BAI, 2001; PERA, 2002; ENGELHARD CORPORATION, 2007; WHITEMUD RESOURCES INCORPORATION, 2007). Esse intervalo é semelhante ao recomendado pela norma indiana (IS) 1344 (entre 700°C e 800°C) (ASTM, 2005a).

O efeito da temperatura de calcinação nas argilas normalmente é monitorado pela análise térmica diferencial (ATD). A Figura 29 mostra as curvas termodiferencial e termogravimétrica de uma argila caulinitica, adequada para o uso como pozzolana, submetida a tratamento térmico. Observa-se que o pico da reação endotérmica a 550°C corresponde à desidroxilação da caulinita. Essa reação persiste até 980°C, na qual inicia-se a recristalização da fase amorfa (reação exotérmica) com a nucleação da mullita e conseqüente perda de atividade pozzolânica potencial (BATTAGIN, 1987). Cook (1986) chama atenção para o fato da temperatura ótima de calcinação do ponto de vista das propriedades mecânicas e de durabilidade, citada no parágrafo anterior, não estar diretamente relacionada com a temperatura de desidroxilação da caulinita, indicada pelo pico endotérmico da ATD a 540°C-550°C.

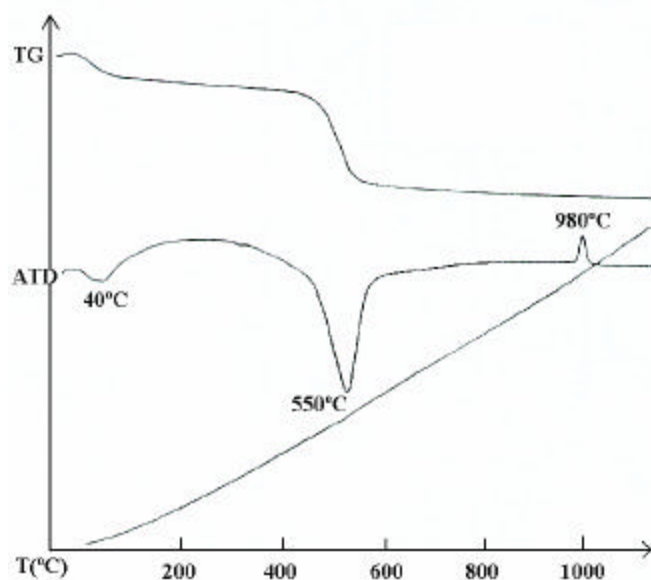


Figura 29. Termograma de uma amostra de argila caulinítica viável para utilização como pozolana.
Fonte: Battagin (1987)

Segundo Scandiuzzi e Andriolo (1986), a ATD constitui-se em um método de controle eficiente na fabricação da argila calcinada. A argila caulinítica, por exemplo, estará bem calcinada quando não apresentar o pico endotérmico entre 500°C e 560°C, ou seja, já houve a formação da metacaulinita; entretanto, deverá apresentar o pico exotérmico a 950°C, significando que a formação de compostos com estrutura cristalina estável, a partir da metacaulinita existente, não ocorreu até a referida temperatura.

Além da temperatura, está bem estabelecido no meio técnico que o tempo de calcinação também exerce influência na reatividade da pozolana. Estudos experimentais comprovaram que exposições prolongadas a temperatura acima da faixa de desidroxilação (aproximadamente 500-550°C) promoveram a recristalização e, conseqüentemente, a redução das propriedades pozolânicas (COOK, 1986). Forrester⁵¹ (1975 apud COOK, 1986) observou que temperaturas de calcinação mais elevadas são mais sensíveis ao tempo de calcinação (Figura 30).

⁵¹ FORRESTER, J.A. Burnt clay pozzolans. In: MEETING ON SMALL-SCALE MANUFACTURE OF CEMENT MATERIALS, London, 1974. **Proceedings**...London: Intermed Technol.Publ., p.53-59, 1975.

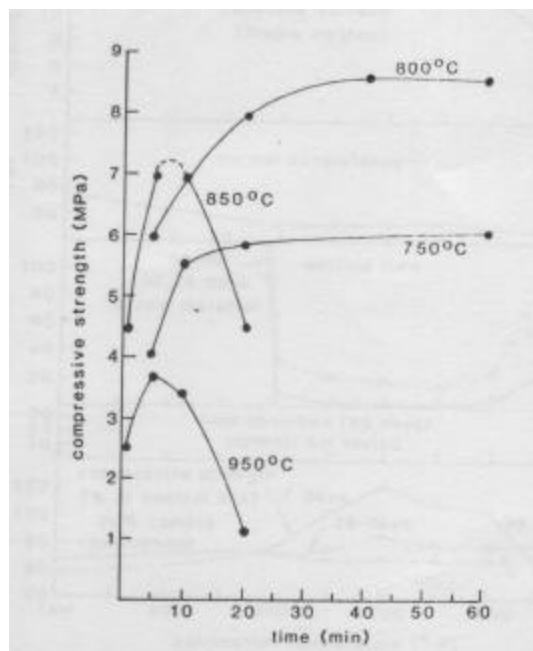


Figura 30. Efeito da temperatura e do tempo de calcinação sobre a resistência à compressão de argamassas de cal e pozolana, curadas a 50°C durante 07 dias.

Fonte: Forrester (1975 apud Cook, 1986)

No passado, as pozolanas de argila calcinada eram obtidas da pulverização e moagem de resíduos de tijolos e telhas cerâmicas. Segundo Spence⁵² (1975 apud COOK, 1986), essa prática é ineficiente porque produz pozolanas com grande variabilidade de qualidade e, em certos casos, sem nenhuma atividade pozolânica.

Nos dias de hoje, o método de produção mais empregado é através da calcinação em fornos rotativos. Esse equipamento foi extensivamente utilizado no Brasil, EUA e Índia. O comprimento dos fornos varia de 6,5 a 40m e o diâmetro de 1 a 3m. A produção diária pode ser de 12,5 a 100 mil toneladas, dependendo do tamanho do forno e das condições de calcinação. Os combustíveis normalmente utilizados são o gás natural ou óleo. O tempo de permanência no forno tem sido de aproximadamente uma hora, apesar de ter sido utilizada uma argila calcinada por duas horas na construção da barragem de Assuan (COOK, 1986). Na construção da barragem de Jupia, a produção de pozolana foi de 10 ton/hora em forno rotativo com 2,5 metros de diâmetro e 37 metros de comprimento. O combustível foi o óleo do tipo “bunker oil”, cujo consumo foi de aproximadamente 70kg por tonelada de pozolana e a temperatura final de queima

⁵² SPENCE, R.J.S.. Lime and surkhi manufacture in Índia. In: MEETING ON SMALL-SCALE MANUFACTURE OF CEMENT MATERIALS, London, 1974. **Proceedings**...London: Intermed Technol.Publ., p.137-146, 1975

foi de 750°C (CASTRO SOBRINHO, 1970; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986).

Na Índia foram desenvolvidos outros três processos de calcinação, dentre os quais cabe destacar o método que emprega um forno de leito fluidizado. Nesse processo, o tempo de calcinação é reduzido a poucos minutos, mas suficiente para queimar toda a argila introduzida no forno. O projeto pilo desse forno chegou a produzir 20 toneladas por dia e o custo de produção foi bastante competitivo em relação aos demais métodos de ativação térmica (DAVE⁵³ apud COOK, 1986). Atualmente, a empresa Engelhard Corporation, nos EUA, utiliza essa tecnologia para produção do MCAR em razão da maior produtividade (ENGELHARD CORPORATION, 2007).

Murat e Comel (1983) investigaram a influência do tipo de equipamento na reatividade do metacaulim. Os autores observaram que a calcinação de caulins extremamente finos em fornos rotativos proporcionou uma agregação de suas partículas mediante o hiperaquecimento do leito, o que levou à formação de uma pozolana de menor grau de amorfização e com menor reatividade em relação ao metacaulim produzido no forno de leito fixo. Ambroise, Maximilien e Pera (1994) também constataram que houve uma aglomeração do caulim durante a calcinação em forno rotativo, entretanto, todas as partículas do material calcinado eram menores que 20µm.

A calcinação de argilas mediante o emprego de fornos rotativos ou de leito fluidizado, pelo fato de requererem horas ou alguns minutos, ocasionam uma excessiva aglomeração do material e, conseqüentemente, a necessidade de moagem da pozolana. A moagem geralmente é efetivada em moinhos do tipo martelo e empregada concomitantemente com diversos tipos de classificadores e coletores (COOK, 1986; SALVADOR, 1995). Alguns materiais como o caulim calcinado são fáceis de moer e requerem tempos mínimos de moagem, entretanto, quando a argila apresenta elevados teores de minerais de extrema dureza e não suscetíveis aos efeitos da calcinação, com por exemplo o quartzo, são necessárias várias horas de moagem para que o material calcinado apresente uma finura adequada (HE; OBSBAECK; MAKOVICKY, 1995). A moagem representa cerca de 25% a 30% do custo total necessário para a produção de pozolanas de argilas calcinadas, portanto, é imprescindível a minimização dessa etapa o quanto possível (COOK, 1986).

⁵³ DAVE, N.G.. Pozzolanic wastes and their activation to produce improved lime pozzolana mixtures. In: Aust. Conf. On Engineering Materials, 2., Sydney, 1981. **Proceedings**...Sydney: Cook, D.J. (ed), p.623-638, 1981

O processo de calcinação instantânea (“flash-calcination”) de caulins com granulometria fina foi desenvolvido na França e Inglaterra com o intuito de ser empregado nas indústrias de papel, tintas e polímeros. Todavia, vem encontrando aplicabilidade recente na produção de adições minerais ao concreto. Esse método de ativação térmica reduz o tempo de calcinação a poucos segundos e não ocasiona a aglomeração das partículas da argila, eliminando dessa forma a etapa de moagem do processo de produção da pozolana. Além desse processo apresentar menor dispêndio de energia, o metacaulim produzido da calcinação instantânea apresenta uma reatividade similar ou melhor que o proveniente dos processos convencionais de calcinação citados anteriormente (SALVADOR, 1995).

Na calcinação instantânea, o caulim pulverizado é inserido em uma câmara na qual o fluxo contínuo de gás quente é mantido a temperatura constante por alguns segundos. Decorrido o período de tempo, o material calcinado é submetido a um brusco resfriamento por meio de troca de calor com um gás resfriado a baixas temperaturas, originando um metacaulim com características diferenciadas em relação aos produtos calcinados em fornos convencionais, como a baixa densidade, alta capacidade de retenção de água e a alta opacidade (BRIDSON; DAVIES; HARRISON, 1985; DAVIES, 1985; SLADE et al, 1992; SALVADOR, 1995). A Figura 31 mostra, esquematicamente, o projeto piloto do forno de calcinação instantânea desenvolvido conjuntamente por pesquisadores franceses do INSA e ingleses do Departamento de Química da Universidade de Exeter (Grã-Bretanha) (MEINHOLD et al, 1994). Atualmente já existe nos EUA uma companhia de pigmento denominada “Burgess Pigment Company” que está empregando esse processo de calcinação instantânea para a produção do MCAR, denominado comercialmente como OPTIPOZZ (BURGESS PIGMENT, 2007).

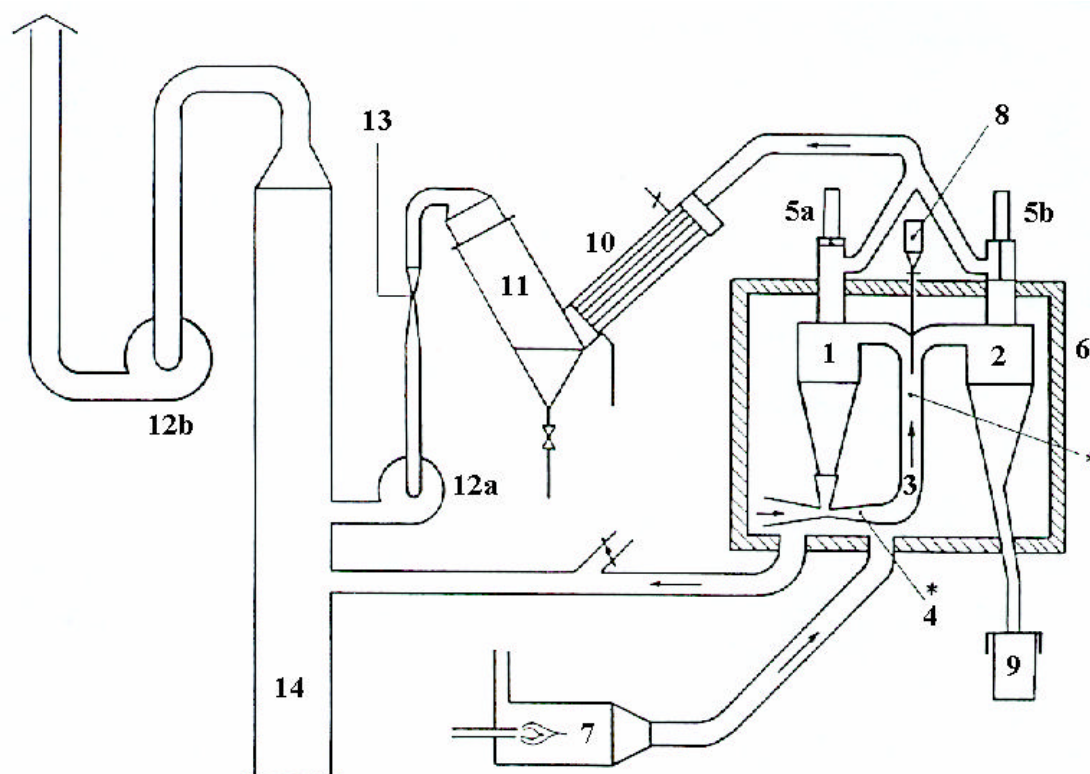


Figura 31. Projeto piloto do forno de calcinação instantânea: (1,2) ciclone refratário de aço - tubo f 300mm, (3) coluna de retorno, (4) injetor, (5a, 5b) entrada elétrica, (6) câmara com isolamento térmico, (7) gerador de gás quente, (8) alimentador, (9) coletor de material, (10) resfriador, (11) filtro de ar, (12a, 12b) exaustores, (13) medidor de fluxo de gás, (14) lavador de gases, * - pontos de medição da temperatura.

Fonte: Meinhold et al (1994)

3.3.4 O efeito do metacaulim de alta reatividade nas propriedades do concreto.

O concreto e a argamassa, conforme abordado no item 3.2.3, são materiais constituídos por três fases: o agregado, a matriz da pasta de cimento e uma região de ligação entre ambas, denominada de ZT. Essa última se caracteriza pela heterogeneidade na composição química e mineralógica, pela presença de cristais grandes e orientados de CH e pela alta porosidade, que favorecem a microfissuração e exercem efeito bastante negativo nas propriedades do material como a resistência, a durabilidade (aumento de porosidade e permeabilidade) e a estabilidade dimensional (WILD; KHATIB, 1997). Entretanto, se materiais mais finos que as partículas do cimento são incorporados aos concretos e argamassas, modificações significativas ocorrem na

zona de transição, pois proporcionam um empacotamento mais eficiente das partículas nessa região, reduzindo a exsudação, tornando-a mais densa e homogênea. Caso esses materiais sejam altamente reativos como o MCAR e a SA, reagem rapidamente com o CH para gerar novos produtos que melhoram a aderência da matriz com os agregados, além de acelerarem a hidratação do cimento porque se constituem em pontos de nucleação para a cristalização do CH (ROY, 1992). Nas pastas de cimento, como inexiste a ZT, a substituição do CP por pozolana não acarreta em aumentos de resistência, pelo contrário, há um decréscimo em razão do efeito de diluição do CP (CHENG-YI; FELDMAN, 1985; BENTZ; GARBOCZI, 1991; WILD; KHATIB; JONES, 1996).

Nesse item serão abordados os efeitos que a incorporação do MCAR ocasiona nas diversas propriedades do concreto, tanto no estado fresco quanto no endurecido. No estado fresco serão discutidos resultados relacionados à trabalhabilidade, tempo de pega e calor de hidratação, enquanto que no estado endurecido serão apresentadas diversas questões associadas à estabilidade dimensional (módulo de deformação, retração e fluência), à resistência mecânica (resistência à compressão e a tração na flexão) e à durabilidade (consumo de CH, refinamento de poros, corrosão do aço, carbonatação, reação álcali-agregado, sulfatos, entre outras).

3.3.4.1 Propriedades no estado fresco

O MCAR produzido industrialmente para concreto passa por um processo de moagem antes e após a calcinação, que o torna um material extremamente fino, com uma distribuição granulométrica variando entre 20 e 80% abaixo de $2\mu\text{m}$ ⁵⁴ e área superficial específica (BET) entre 10 e 25m²/g. A maioria das partículas do MCAR são agregados formados a partir da sinterização de partículas menores do caulim originário, com diâmetro médio na ordem de 0,5 μm e espessura de 0,1 μm . Possui área superficial específica e densidade semelhantes ao da SA, contudo, difere na morfologia e na carga superficial das partículas. As cargas de superfície proporcionam um caráter hidrófilo ao metacaulim, tornando-o uma adição mineral de fácil

⁵⁴ Diâmetro esférico equivalente, calculado utilizando a técnica de difração a laser, a partir da taxa de sedimentação em água, levando em consideração que a massa específica do material é de 2,60kg/dm³.

dispersão na mistura do concreto (JONES, 2002). Todavia, para o caso das misturas com pouca quantidade de água (relação água/aglomerante reduzida), essa facilidade de dispersão é anulada pela extrema finura e menor densidade do MCAR em relação ao CP, que pelo contrário, acaba ocasionando problemas relacionados à dispersão das partículas e à trabalhabilidade, hoje superados com o emprego dos aditivos superplastificantes (WILD; KHATIB; JONES, 1996). Em razão da menor densidade do MCAR, substituições dessa adição mineral por CP reduzem a relação água/aglomerante em volume, ocasionando mudanças na reologia da pasta que é regida pela relação volumétrica água/sólidos (JONES, 2002).

Diferentemente do que ocorre nos concretos com cinza volante e escória de alto-forno, as misturas com a incorporação do MCAR normalmente requerem uma **demanda de água** superior as dos concretos sem adições minerais (referência) ou uma dosagem maior de aditivo superplastificante (CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; ZHANG; MALHOTRA, 1995; BARATA, 1998; SABIR, 1998). A Tabela 10 demonstra que nas misturas sem superplastificantes, o aumento na adição do MCAR implica necessariamente no aumento da quantidade de água de modo a manter as mesmas condições de trabalhabilidade. Para as misturas com superplastificantes, o aumento do teor de MCAR exige dosagens maiores de aditivo (Figura 32).

Tabela 10. O efeito da incorporação do MCAR sobre a demanda de água.

Composição Pasta (CP:MCAR)	Relação água/aglomerante
100	0,25
90:10	0,28
80:20	0,34
70:30	0,39
60:40	0,44

Fonte: Ambroise, Maximilien e Pera (1994)

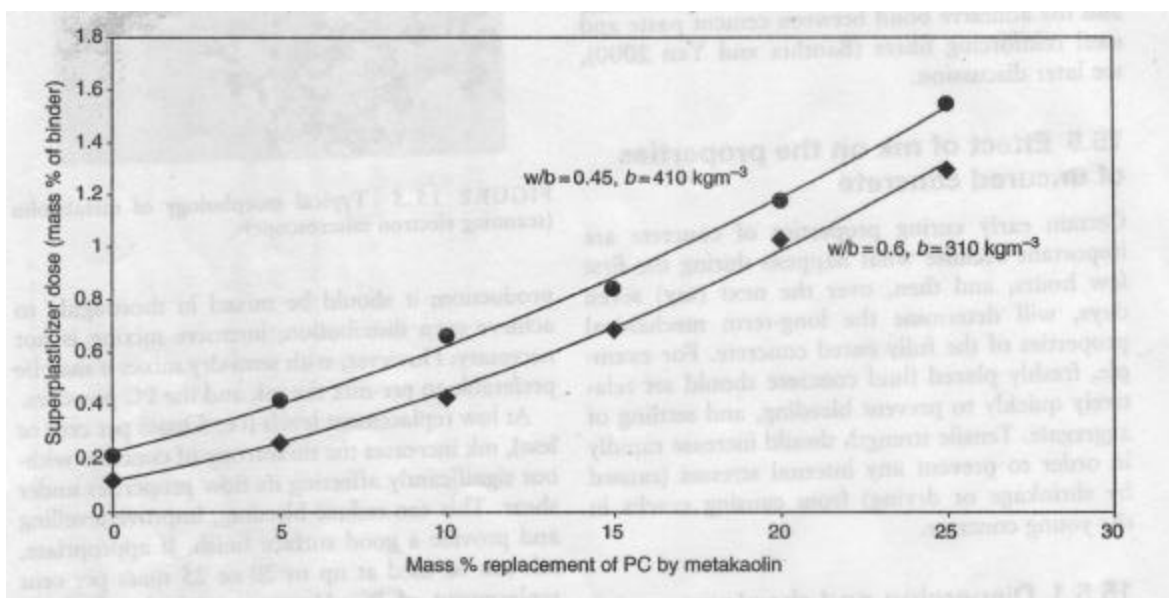


Figura 32. O efeito da incorporação do MCAR sobre a dosagem de aditivo superplastificante para abatimento de tronco de cone de 75mm.

Fonte: Dhir (1999 apud Jones, 2002)

Em comparação com a SA, os concretos com MCAR requereram de 25 a 35% a menos de superplastificante para alcançarem abatimentos entre 120 e 180mm em misturas com relação água/aglomerante que variaram de 0,36 a 0,38 (CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994). Ding e Li (2002) também constataram a maior eficiência do MCAR sobre a trabalhabilidade. Para misturas com 460kg de aglomerante, 1% (sobre a massa de aglomerante) de superplastificante e relação água/aglomerante de 0,35, o MCAR proporcionou maiores abatimentos aos concretos que a SA. Resultados divergentes foram encontrados por outros pesquisadores (RAZAK; WONG, 2001; JUSTICE et al, 2005). Zhang e Malhotra (1995) não constataram diferenças nas dosagens de superplastificantes entre os concretos utilizando a SA e o MCAR como substituição de 10% sobre a massa de cimento. Os pesquisadores estudaram misturas com 385 kg de aglomerante, relação água/aglomerante de 0,40 e abatimentos de tronco de cone entre 130 e 170mm. Bai et al (2000) observaram que a trabalhabilidade foi substancialmente reduzida com a incorporação do MCAR, principalmente para teores elevados de substituição. Nesse caso, os experimentos foram realizados em concretos com abatimentos de consistência plástica (entre 50 e 110mm) e dosagens reduzidas de aditivo superplastificante. Barata (1998) constatou que para relações água/aglomerante baixas (0,39 e 0,42), o MCAR demandou menor ou igual quantidade de aditivo que a SA, todavia, para misturas com relação água/aglomerante elevada (0,64), a incorporação de

SA requereu apenas 40% do superplastificante utilizado no concreto com MCAR. No último caso, a forma esférica das partículas de SA, associada à grande quantidade de água presente na mistura, facilitou o rolamento dos grãos de cimento e dos agregados. Os experimentos foram efetivados em misturas com abatimentos entre 60 e 80mm.

A **exsudação** das misturas com MCAR, assim como ocorre nos concretos com SA, é consideravelmente menor que nos concretos de referência. As partículas extremamente finas da pozolana proporcionaram um melhor empacotamento dos grãos de cimento, reduzindo os canais ascendentes de água. Saad, Andrade e Paulon (1982) mostraram que em misturas com baixo consumo de cimento, incorporações de até 50% de metacaulim reduziram a exsudação à metade da obtida com a mistura sem pozolana. Caldarone, Gruber e Burg (1994) constataram que a menor demanda de aditivo superplastificante fez com que os concretos com MCAR apresentassem maior facilidade de acabamento e uma consistência mais fácil de trabalhar (menos pegajosa) em comparação com as misturas com SA. Observações semelhantes foram constatadas por Balogh (1995) e Ding e Li (2002).

O MCAR reduz significativamente os **tempos de pega inicial e final** das pastas de cimento Portland (AMBROISE; MAXIMILIEN; PERA, 1994; MOOSELEY⁵⁵, 1999 apud JONES, 2002). Ambroise, Maximilien e Pera (1994) verificaram que percentuais de substituição de até 40% de MCAR diminuíram os tempos de pega inicial das pastas em relação a de referência. Em argamassas e concretos se observou a mesma tendência, sendo que misturas com MCAR apresentaram tempos de pega mais rápidos que os de referência e similares aos com SA (CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; ZHANG; MALHOTRA, 1995). Justice et al (2005) observaram que os tempos de pegadas, tanto inicial quanto final, para pastas com MCAR foram inferiores aos de referência e ao com SA. Os autores supracitados atribuem à alta reatividade do MCAR como um dos fatores responsáveis pela redução nos tempos de pega inicial e final. A Tabela 11 mostra os tempos de pega final e inicial para pastas e concretos de cimento Portland.

⁵⁵ MOOSELEY. Unpublished data, Imerys Minerals Ltda, 1999.

Tabela 11. O efeito do MCAR nos tempos de pega inicial e final das pastas de cimento Portland.

Referência	Composição da pasta (CP:MC)	Tempo de Pega inicial (min.)	Tempo de pega final (min.)
Moseley (1999)	100	145	200
	85:15	95	180
	90:10	125	185
Ambroise, Maximilien e Pera (1994)	100	115	170
	90:10	74	140
	80:20	77	154
	70:30	84	160
	60:40	106	220

Fonte: Jones (2002)

O efeito do MCAR sobre a **geração de calor** durante a hidratação do cimento Portland tem sido estudado por diversos pesquisadores. No programa experimental de Zhang e Malhotra (1995), a incorporação de 10% de MCAR elevou a temperatura autógena a 52,8°C, enquanto que nas misturas com 10% de SA e de referência as temperaturas máximas alcançadas foram 46,1°C e 45,6°C, respectivamente. Além disso, o MCAR antecipou a ocorrência da temperatura máxima, observada às 15 horas de hidratação, ao passo que nos concretos com SA e de referência os picos máximos foram observados às 19 e 20 horas de hidratação, respectivamente. Ambroise, Maximilien e Pera (1994) e Wild, Khatib e Jones (1996) acreditam que o efeito acelerador do MCAR sobre a hidratação do cimento é o responsável pela elevação da temperatura autógena. Sabir, Wild e Bai (2001) acrescentam que a reação pozolânica do MCAR também contribui para esse comportamento.

Todos esses estudos foram conduzidos sob condições semi-adiabáticas. Resultados divergentes foram encontrados quando os experimentos foram conduzidos sob condições adiabáticas. Bajracharya et al.⁵⁶ (2000 apud JONES, 2002) estudaram concretos com substituições de 10, 15 e 20% de MCAR, dos quais todos apresentaram temperaturas similares ao de referência (em torno de 35°C). Kim, Lee e Moon (2007) também constataram que sob condições adiabáticas as elevações das temperaturas dos concretos com MCAR e SA foram inferiores a da mistura de referência, todavia, a taxa de reação do concreto com a incorporação do MCAR foi superior a das demais misturas.

⁵⁶ BAJRACHARYA, Y.M et al. The engineering properties of metakaolin-OPC concrete under semiadiabatic curing. **Poster**, University of Leeds, June, 2000.

JONES (2002) acredita que a quantidade total de calor gerado no concreto com MCAR é igual ao de referência. Em condições adiabáticas, como por exemplo, no interior de uma estrutura maciça, o MCAR não alcançaria temperaturas superiores as obtidas em uma mistura sem pozolana, para o mesmo conteúdo de aglomerante. Todavia, em condições semi-adiabáticas, nas quais a taxa de dissipação do calor influencia significativamente na elevação da temperatura, o concreto com MCAR pode apresentar temperaturas ligeiramente superiores a obtidas com a mistura de referência, como foi discutido anteriormente.

Lacerda (2005) investigou, através do microcalorímetro de condução, a evolução do fluxo de calor de pastas de cimento Portland com 10, 20 e 30% de substituição de pozolanas. Os cimentos Portland estudados foram o CP I e o CP V ARI (alta resistência inicial) e as pozolanas avaliadas foram a cinza volante, a cinza de casca de arroz, a SA e o metacaulim, este último proveniente da calcinação e moagem do resíduo de centrifugação da CADAM. Independentemente do tipo de cimento, constatou-se a alta reatividade do metacaulim, visto que 10% de substituição dessa pozolana ocasionou um ligeiro aumento do calor total gerado em relação à pasta de referência, o que significa que o calor gerado pela aceleração da hidratação do cimento e da reação pozolânica suplantou o efeito de diluição da substituição do cimento Portland. No caso das pastas com CP I, que se trata de um cimento com desenvolvimento normal de resistência, houve uma antecipação das reações de hidratação do C_3S e de recristalização da ettringita, cuja magnitude de aceleração foi diretamente relacionada ao percentual de substituição do MCAR (Figura 33). Essa aceleração na hidratação do cimento ocasionou nas pastas com CP V a formação de um segundo pico após o período de hidratação do C_3S , que se torna mais pronunciado que o primeiro à medida que se aumenta a incorporação dessa pozolana (Figura 34), fato esse não constatado nas demais pozolanas, como por exemplo com a SA (Figura 35). A autora atribui esse pico à aceleração da hidratação do C_3A , do C_3S , que ratifica a alta reatividade do MCAR, principalmente nas primeiras idades. Conclusões semelhantes foram obtidas no estudo realizado pela “Thiele Kaolin Company”⁵⁷ empregando percentuais de incorporação de 8% e 15% de MCAR e SA (Figura 36).

⁵⁷ Empresa que comercializa o MCAR denominado “Kaorock”, a partir do caulim das minas da Geórgia, EUA.

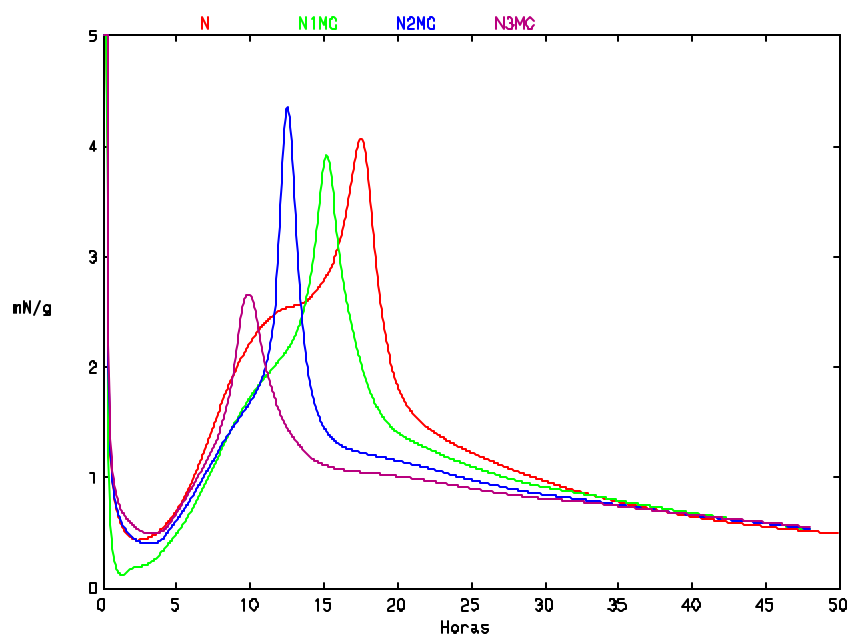


Figura 33. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas com CP I e MCAR.
Fonte: Lacerda (2005)

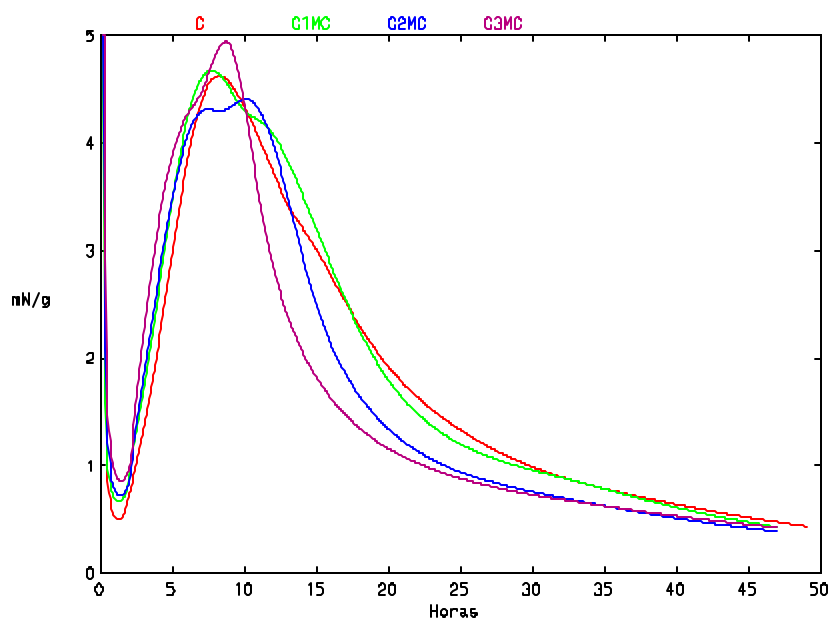


Figura 34. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas com CP V e MCAR.
Fonte: Lacerda (2005)

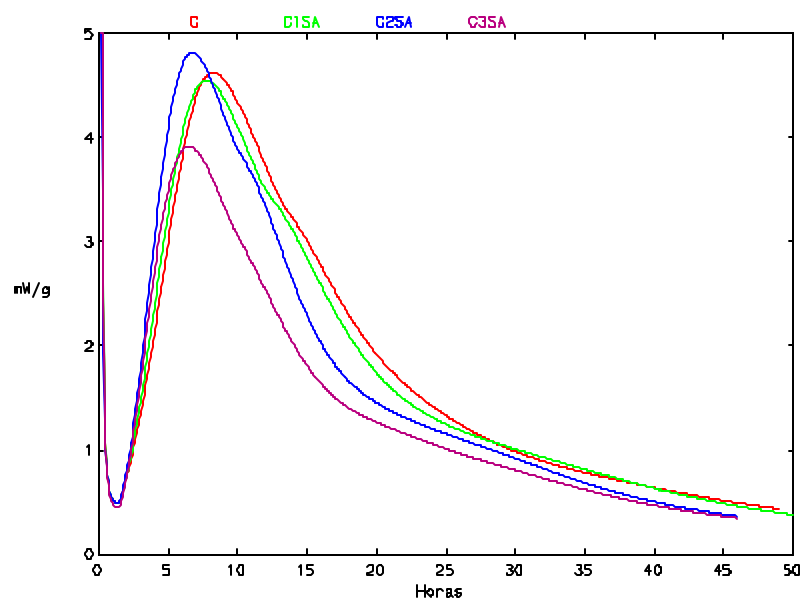


Figura 35. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas com CP V e SA.
Fonte: Lacerda (2005)

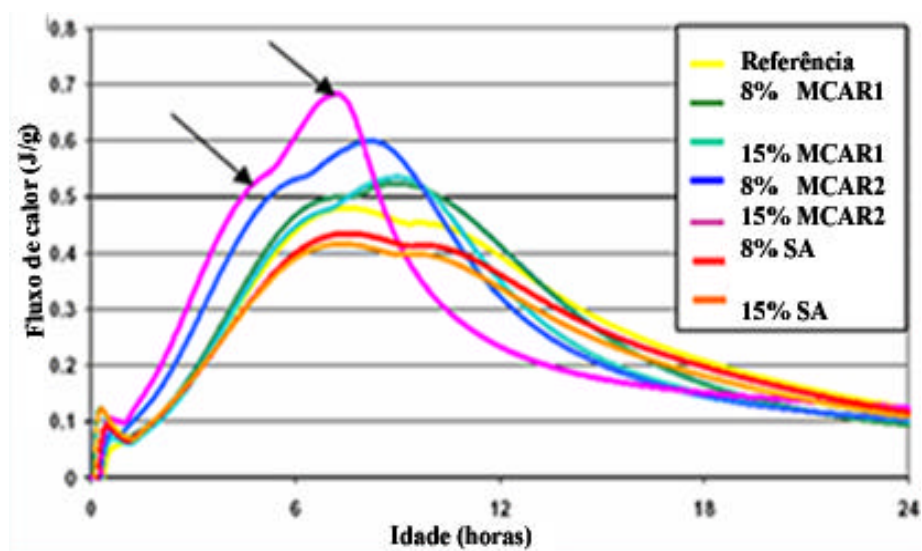


Figura 36. Curvas de evolução do fluxo de calor no calorímetro de condução para pastas de cimento Portland com 8% e 15% de SA e MCAR.
Fonte: “Thiele Kaolin Company” (2007)

3.3.4.2 Propriedades no estado endurecido

Mehta e Monteiro (1994) comentam que o **módulo de deformação estático** é influenciado principalmente pela zona de transição. A incorporação de adições minerais torna a matriz da pasta de cimento mais homogênea e modifica a ZT (ISAIA; GASTALDINI; MORAES, 2003). A substituição de 15% de SA por CP representa cerca de 2.000.000 partículas de SA para cada uma de CP, o que significa que as partículas de SA envolvem os grãos de cimento, densificando a matriz da pasta e a zona de transição, preenchendo os vazios com produtos da reação pozolânica e, com isso, melhorando a aderência com os agregados e conseqüentemente as propriedades mecânicas e o módulo de deformação (ROY, 1989).

Resultados experimentais obtidos por Larbi e Bijen (1993) comprovam que o MCAR reduziu tanto a quantidade de CH quanto a sua orientação preferencial na zona de transição de argamassas, acarretando na diminuição da espessura da ZT de 30 μ m para 10 μ m em comparação a da argamassa de referência, o que conseqüentemente aumenta a resistência de aderência entre a matriz e o agregado, repercutindo de forma positiva nas demais propriedades como por exemplo o módulo de deformação. No programa experimental de Zhang e Malhotra (1995), o módulo de deformação do concreto com 10% de substituição de CP por MCAR foi ligeiramente superior ao dos concretos de referência e com SA. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos científicos (ENGELHARD CORPORATION, 1994; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; QIAN; LI, 2001). Souza (2003) obteve valores de módulo de deformação 9% superiores ao do concreto de referência, para teores de incorporação de 20% de MCAR. Nos experimentos de Razak e Wong (2001), os módulos de deformação estática dos concretos com MCAR e SA foram significativamente superiores aos demais, com valores de até 27% acima em relação ao de referência para 10% de substituição.

Wild, Khatib e Roose (1998) monitoraram a **retração química**⁵⁸ e **autógena**⁵⁹ de pastas com 5, 10, 15, 20 e 25% de MCAR por um período compreendido entre 1 e 45 dias. A retração autógena aumentou à medida que se incorporou MCAR até um valor máximo de 10%,

⁵⁸ Retração química ocorre em razão dos produtos de hidratação resultantes da reação do CP com a água possuírem volume inferior ao dos reagentes.

⁵⁹ Retração autógena é a deformação ocorrida sem que haja migração da água para dentro ou fora da peça de concreto, sendo ocasionada pela tensão superficial quando da auto-dessecação interna no concreto.

decrecendo para teores superiores de substituição. Os pesquisadores atribuem isso a uma combinação ótima dos efeitos de hidratação do cimento e da reação pozolânica na remoção da água do sistema. A retração química também alcançou o máximo entre 5 e 10% de MCAR, a partir daí reduziu substancialmente. Justice et al (2005) estudaram dois tipos de metacaulim (média e alta reatividade), e ambos apresentaram retrações autógena e química superiores às das misturas de referência e com SA, ao qual atribuíram o aumento da retração autógena ao tempo de pega mais rápido das pastas com o metacaulim.

Nos experimentos de Brooks e Megat Johari (2001), as medidas de retração autógena, no período compreendido entre o tempo de pega e as primeiras 24 horas, para os concretos com MCAR foram inferiores as do concreto de referência, independentemente do teor de incorporação (Figura 37). No caso do concreto com 15% de MCAR, a retração autógena ao final do ensaio (24 horas) alcançou somente 65% da observada no concreto de referência. O efeito de diluição, causado pela substituição do CP por MCAR, e o retardo nas reações de hidratação ocasionado por dosagens elevadas de superplastificante nessas pastas teriam sido os responsáveis por esse comportamento. Quando a retração autógena é aferida para as idades entre 24 horas e 200 dias, a incorporação do MCAR aumenta a retração autógena, sendo esse efeito mais pronunciado para teores reduzidos de substituição (5%) (Figura 38), decrescendo para percentuais maiores. As deformações ocasionadas pela retração autógena nos concretos com MCAR ocorreram praticamente até os 14 dias de hidratação. Entre 14 e 200 dias os acréscimos na retração não foram significativos. Brooks e Megat Johari (2001) atribuem esses resultados a alta reatividade do MCAR e ao seu efeito sobre a aceleração da hidratação do CP, que acabam induzindo a auto-dissecação e, conseqüentemente, retrações autógenas maiores.

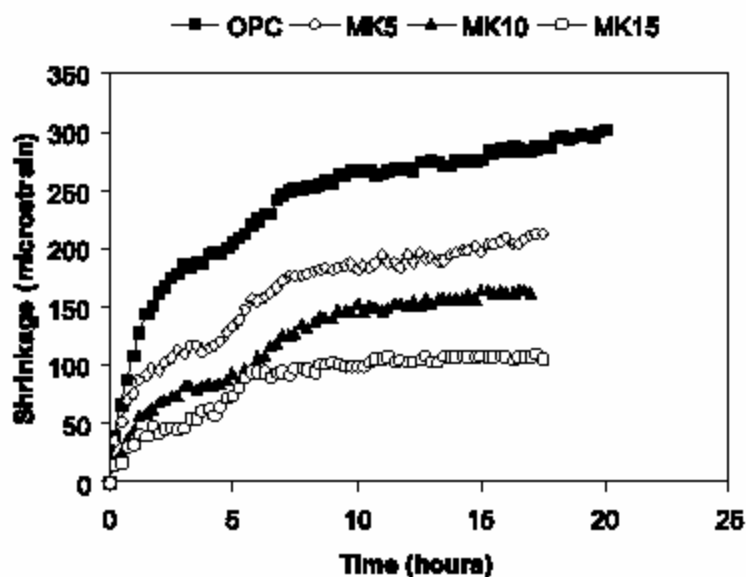


Figura 37. O efeito da incorporação do MCAR sobre a retração autóloga do concreto nos primeiros estágios da hidratação, a partir da pega.

Fonte: Brooks e Megat Johari (2001)

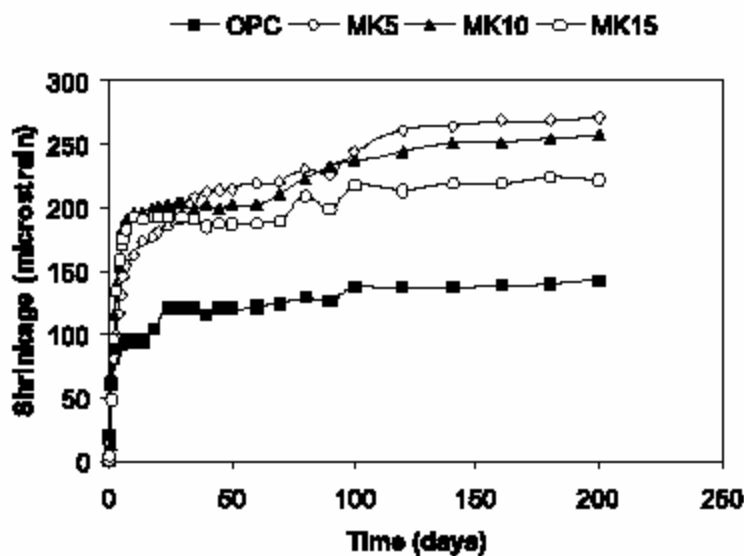


Figura 38. O efeito da incorporação do MCAR sobre a retração autóloga do concreto nos estágios posteriores da hidratação, a partir das primeiras 24 horas.

Fonte: Brooks e Megat Johari (2001)

A Figura 39 mostra a retração autóloga total, na qual Brooks e Megat Johari (op cit) somam as deformações autógenas ocorridas a partir do tempo de pega até o final do experimento, e constataram que para teores entre 10 e 15% o MCAR reduziu a retração autóloga, apenas a mistura com 5% de MCAR foi que apresentou retração autóloga maior que a do concreto de

referência. Wild, Khatib e Roose (1998) e Kinuthia et al (2000) também observaram comportamento semelhante. Nos concretos com SA os resultados foram diferentes, a retração autógena aumentou com o incremento do percentual da pozzolana (MEJLHEDE; HANSEN, 1996). Wild Khatib e Roose. (op.cit.) atribuíram em parte a redução das retrações autógena e química para percentuais elevados de MCAR à conversão do C_4AH_{13} em um produto de menor densidade, a gehlenita hidratada (C_2ASH_8), ocasionando um aumento no volume total dos produtos de hidratação e, com isso, redução nas retrações.

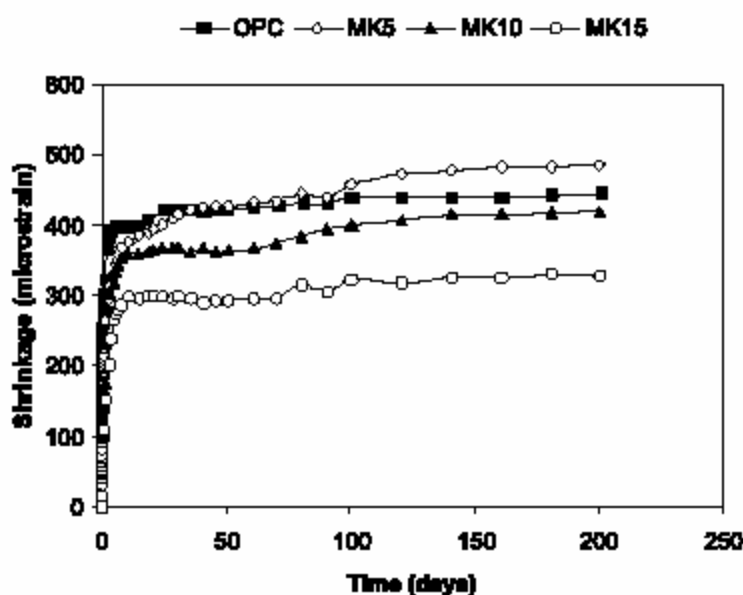


Figura 39. O efeito da incorporação do MCAR sobre a retração autógena total do concreto, desde o estágio inicial da pega até 200 dias da moldagem.

Fonte: Brooks e Megat Johari (2001)

O MCAR pode reduzir a **retração por secagem**⁶⁰ em até 50% para teores de 10 e 15% em comparação com as misturas de referência (BROOKS; MEGAT JOHARI, 2001). Ding e Li (2002) constataram que incorporações de 5, 10 e 15% de MCAR proporcionaram reduções na retração por secagem de 15, 25 e 40% em relação aos concretos de referência. Zhang e Malhotra (1995) observaram ao longo de 112 dias que a retração do concreto com 10% de MCAR sempre foi inferior as das misturas de referência e com SA. Nos testes de retração restringida, a largura

⁶⁰ Retração por secagem ocorre em razão das tensões de tração surgidas a partir da tensão superficial nos poros capilares quando da evaporação da água.

das fissuras surgidas nos corpos-de-prova de referência foram superiores às encontradas nos concretos com SA e MCAR (BROOKS; MEGAT JOHARI, 2001). A redução da retração por secagem pela incorporação da MCAR ocorre porque a água livre evaporável é consumida nas reações de hidratação do CP e pozolânicas entre o MCAR e o CH.

Grande parte da retração total dos concretos com MCAR, diferentemente das misturas sem pozolana, deve-se à retração autógena ao invés da retração por secagem. Esse comportamento é atribuído a menor porosidade e a uma estrutura de poros mais refinada, que induz preferencialmente a perda de água por auto-dessecação ao invés da difusão para o ambiente externo (BROOKS; MEGAT JOHARI, 2001).

Brooks e Megat Johari (2001) constaram que a incorporação do MCAR às misturas de concreto, principalmente para teores elevados (15%), reduziram as **fluências total e básica** em relação às das misturas de referência em 52% e 60%, respectivamente, para 200 dias de ensaio. A redução é atribuída a um maior refinamento da estrutura de poros, ocasionado pela densificação da matriz da pasta de cimento e da ZT entre a matriz e o agregado, consequência do efeito fíler do MCAR e da formação de produtos de hidratação secundários, originados da sua reação pozolânica com o CH (WILD; KHATIB; ROOSE, 1998). De acordo com Neville, Dilger e Brooks⁶¹ (1983, apud BROOKS; MEGAT JOHARI, 2001), grande parte das deformações iniciais de fluência se deve a movimentação da água fisicamente adsorvida no C-S-H ocasionada pela tensão constante. Como ocorre para a retração por secagem, o MCAR, por se extremamente reativo e acelerar as reações de hidratação do CP, remove parte dessa água fisicamente adsorvida, reduzindo dessa forma a fluência inicial. Resultados divergentes foram encontrados por Dhir et al⁶² (1999 apud JONES, 2002), utilizando percentuais de substituição de MCAR que variaram de 5 a 25%. Nesses experimentos as deformações de fluência foram ligeiramente superiores em relação a de referência a medida que se aumentou o teor de MCAR.

A **resistência à compressão do concreto** com o metacaulim pode apresentar comportamentos distintos, conforme as características físicas e mineralógicas do tipo de material empregado. Quando a pozolana for um metacaulim de alta reatividade, ou seja, material de granulometria muito menor que a do cimento Portland e a matéria-prima originária for

⁶¹ NEVILLE, A.M.; DILGER, W.H.; BROOKS, J.J. Creep of plain and structural concrete. **Construction Press**, p.178-179, 1983.

⁶² DHIR et al, Report: **Use of the Unfamiliar Cement to ENV 197-1 in Concrete**, DETR Research Contract 39/3/238, 1999.

constituída basicamente por caulinita, o desenvolvimento de resistência no concreto ocorre nas primeiras idades, acompanhado por uma aceleração nos tempos de pega e uma elevada liberação de calor decorrente da alta reatividade dessa adição mineral (assunto abordado no item 3.3.4.1). O emprego do MCAR é associado à produção de concreto de alta resistência inicial e alto desempenho, e os teores utilizados, assim como na SA, variam entre 5 e 20% (BODDY; HOOTON; GRUBER, 2001; DING; LI, 2002). Todavia, caso o material adicionado ao concreto possuir quantidades elevadas de fases pozolanicamente inertes como quartzo e mica ou não for tão fino quanto o anterior, as reações pozolânicas serão mais lentas e, portanto, a taxa de liberação de calor e o desenvolvimento de resistência menores. Essas pozolanas menos reativas geralmente são aplicadas nas estruturas de concreto-massa em teores mais elevados ou na fabricação de cimento Portland (ROCHA, 2005).

Na pesquisa realizada pela “Thiele Kaolin Company”, na qual foram investigados os efeitos que dois tipos de MCAR comercializados pela empresa exercem nas propriedades do concreto, concluiu-se que ambos os produtos, incorporados em 8% sobre a massa de cimento, acarretaram em valores de resistência à compressão aos 28 dias superiores ao dos concretos de referência e com SA, sendo que o efeito do MCAR de maior finura (área superficial específica de $25,4\text{m}^2/\text{g}$) foi mais pronunciado para relações água/aglomerante reduzidas (0,40 e 0,50), ao passo que o MCAR de menor finura (área superficial específica de $11,1\text{m}^2/\text{g}$) foi mais significativo para relação água/aglomerante elevada (0,60). Esses resultados indicam que não necessariamente as pozolanas com maior área superficial específica irão sempre proporcionar melhores resultados.

Segundo Wild, Khatib e Jones (1996), quando o MCAR de área superficial específica de $12\text{m}^2/\text{g}$ é empregado como substituição parcial do cimento, são três os fatores que contribuem para sua influência sobre a resistência à compressão do concreto: o efeito fíler, a aceleração da hidratação do cimento e a reação pozolânica com o CH. O efeito fíler é imediato, a aceleração da hidratação do CP atinge o máximo dentro das primeiras vinte e quatro horas e o efeito da reação pozolânica ocorre entre o sétimo e o décimo quarto dia. Segundo Khatib e Wild (1996), a contribuição efetiva do MCAR no aumento de resistência se restringe até o décimo quarto dia, independente do nível de substituição. Atribuem a ocorrência do fenômeno às seguintes justificativas: a) formação de uma camada inibidora constituída por produtos de hidratação, que envolve as partículas de metacaulinita, impedindo, dessa forma, a reação pozolânica com o CH; b) a formação de grandes poros, a partir da dissolução dos cristais de CH; c) transformação do

C_2ASH_8 e C_4AH_{13} , produtos de menor densidade, em produtos de maior densidade como a hidrogranada, ocasionando um decréscimo no volume de sólidos, conseqüentemente, um aumento na porosidade e uma redução no desenvolvimento de resistência (SILVA; GLASSER, 1993). Pesquisas mais recentes (assunto discutido no sub-item 3.3.2.2) apresentam resultados que divergem dessa última hipótese.

A Figura 40 mostra a resistência relativa⁶³ em função da idade para concretos com teores de MCAR entre 5 e 30%. Para os percentuais entre 10 e 30%, o ganho de resistência em relação ao de referência foi maior para o período entre 7 e 14 dias, declinando a partir dessa idade e se estabilizando aos 90 dias. Isso significa que para esse intervalo de tempo a atividade pozolânica atingiu o seu máximo e o teor de CH o percentual o mínimo. No trabalho de Razak e Wong (2001), a resistência relativa máxima atingiu seu máximo aos 03 dias, declinando a partir dessa idade até os 28 dias, no qual se manteve constante. Os autores também concluíram que o MCAR é mais eficiente que a SA na obtenção de altas resistências e atribuem esse comportamento ao elevado conteúdo de Al_2O_3 , que ocasiona a formação de novos produtos cimentícios como os aluminossilicatos (C_2ASH_8). Outros pesquisadores atribuem a elevada resistência inicial com MCAR à presença do Al de coordenação 4 e 5 (CURCIO; deANGELIS; PAGLIOLICO, 1998; JONES, 2002). Zhang e Malhotra (1995) também constataram o rápido desenvolvimento de resistência do concreto com MCAR, principalmente nas primeiras idades. Segundo Curcio, deAngelis e Pagliolico (1998), o rápido desenvolvimento de resistência do MCAR se deve à aceleração da hidratação do CP nas primeiras idades, que gera uma microestrutura densa com estrutura de poros muito fina e de baixa permeabilidade. Nesse caso, a água disponível para as reações posteriores é reduzida, há pouca mobilidade no sistema, o que se reflete em taxas de hidratações reduzidas nas idades mais avançadas.

⁶³ Resistência relativa é a relação entre a resistência do concreto com MCAR e a da mistura de referência para uma idade específica.

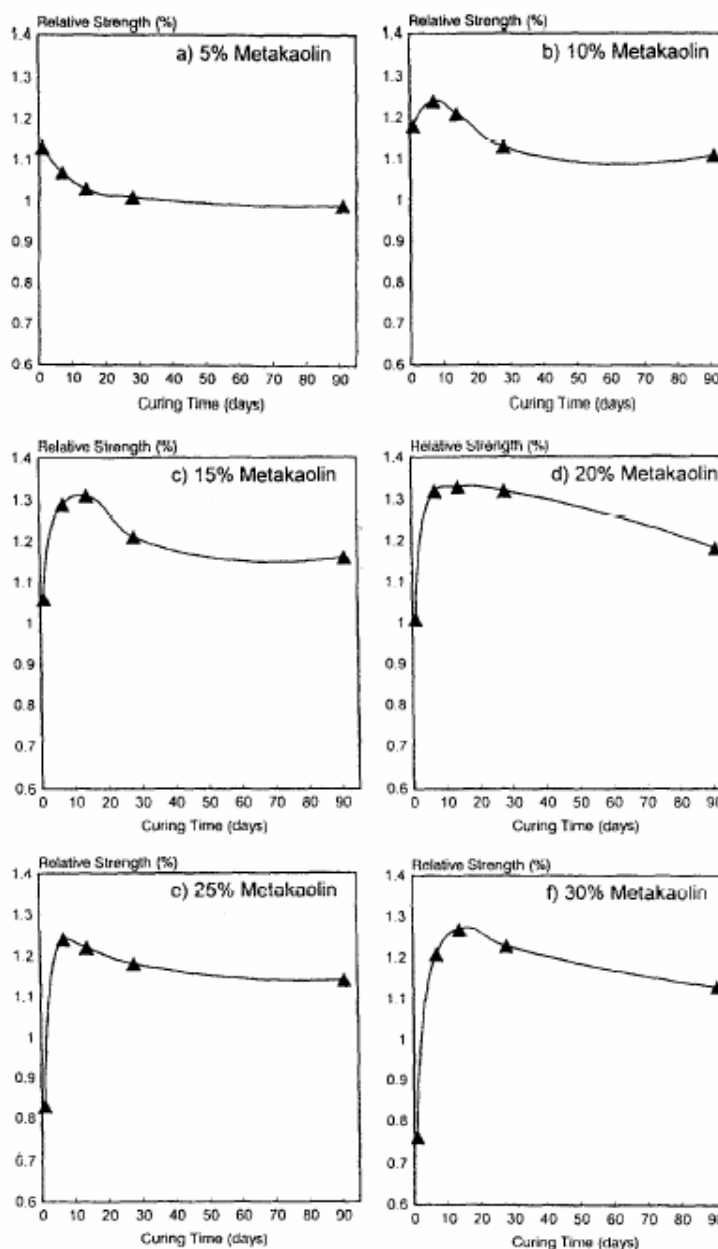


Figura 40. Resistência relativa em função da idade do concreto com diferentes percentuais de MCAR.
 Fonte: Wild, Khatib e Jones (1996)

Ding e Lin (2002) observaram que o aumento de resistência dos 28 dias para 63 dias foi de apenas 6 a 8%, para os concretos com 15% de MCAR ou SA. Para todos os percentuais estudados não houve diferenças de resistência entre os concretos com SA e MCAR, mas ambos foram significativamente superiores ao de referência.

Resultados divergentes referentes ao desenvolvimento de resistência foram observados em outras pesquisas que empregaram diversos teores dessa pozzolana. No programa experimental de

Caldarone, Gruber e Burg (1994), as resistências à compressão dos concretos com MCAR foram significativamente maiores que as obtidas com os concretos de referência e ligeiramente superiores as das misturas com SA para todas as idades observadas, e não apenas até o período entre o sétimo e o décimo quarto dia, chegando a atingir valores próximos de 60MPa aos 28 dias e de 80MPa após 365 dias. Balaguru (2001) obteve comportamento semelhante quando produziu concretos com 5 e 9% de MCAR, chegando a atingir resistências de até 96MPa aos 90 dias.

Com relação ao teor ótimo de incorporação do MCAR, Kim, Lee e Moon (2007) observaram que aumentos de resistência em relação ao concreto de referência ocorrem até 15% de incorporação, todavia, concluem que o teor ótimo seria em torno de 10%, levando em consideração aspectos econômicos, tendo em vista os reduzidos acréscimos obtidos com 15 e 20% de MCAR. Do trabalho de Wild, Khatib e Jones (1996) pode se obter as mesmas conclusões, pois a resistência relativa máxima do concreto foi obtida para 20% de MCAR, sendo que as diferenças entre 10, 15 e 20% não foram significativas (Figura 41). No vasto programa experimental desenvolvido pela Universidade de São Paulo (USP) sobre a influência do MCAR sobre concreto, os ensaios relacionados tanto às propriedades mecânicas quanto à durabilidade foram executados para teores de 8 e 10% de incorporação.

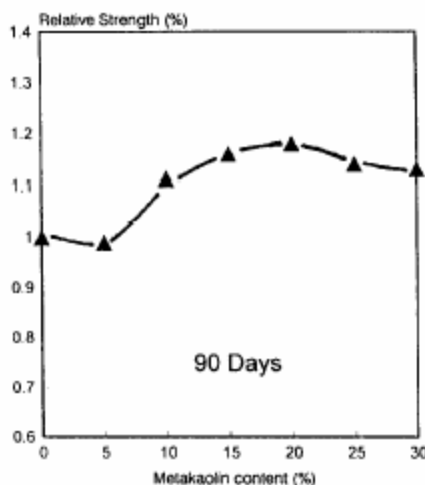


Figura 41. Resistência relativa em função do percentual de incorporação do MCAR em concretos com 90 dias de idade.

Fonte: Wild, Khatib e Jones (1996)

Os aumentos de resistência alcançados com a incorporação do MCAR geralmente são bastante significativos em relação aos obtidos com as misturas de referência, mas variam em

função do percentual e da forma de incorporação (adição ou substituição), da relação água/aglomerante, do tipo de cimento, da idade avaliada, entre outros fatores. Caldarone, Gruber e Burg (1994) obtiveram 40% de acréscimo da resistência à compressão aos 28 dias com adição de 10% de MCAR, ao passo que Ding e Li (2002) encontraram 53% de aumento para substituição de 15%. Percentuais menores também são relatados na literatura como nos trabalhos de Zhang e Malhotra (1995), Barata (1998), Balaguru (2001), Souza (2003), entre outros. Esses incrementos na resistência à compressão repercutem na redução no consumo de cimento para o mesmo patamar de resistência. De acordo com pesquisadores da USP (HELENE; MEDEIROS, 2004), a incorporação de 10% de MCAR permitiu que o concreto atingisse a resistência de 90MPa com 140 kg a menos de cimento que a mistura de referência, o que implica não somente em benefícios econômicos, mas também em termos de durabilidade do concreto.

A incorporação do MCAR geralmente aumenta a **resistência à tração flexão** do concreto, uma vez que reduz a porosidade da matriz da pasta de cimento e da ZT. Dal Molin (1995) relata que aumentos significativos na resistência à tração são obtidos somente quando ocorre a reação pozolânica entre a SA e o CH, reduzindo desse modo o tamanho e a concentração de cristais de CH na ZT, fato que demonstra a maior suscetibilidade da resistência à tração ao efeito da cura que a resistência à compressão (CARETTE; MALHOTRA, 1993).

Kim, Lee e Moon (2007) investigaram a resistência à tração na flexão de concretos com 5, 10, 15 e 20% de MCAR para diversas idades. Os resultados revelaram que os maiores valores de resistência foram obtidos para 10 e 15% de MCAR, enquanto que com 20% de pozolana houve uma redução em relação a obtida com a mistura de referência. Os pesquisadores concluem que o teor ótimo de MCAR para a resistência à tração na flexão seria de 10%. No trabalho experimental desenvolvido pela “Engelhard Corporation” (1994), o percentual de 10% de adição de MCAR ocasionou um aumento de 37% no módulo de ruptura do concreto em relação ao de referência e para a idade de 28 dias, ao passo que Zhang e Malhotra (1995) verificaram que o MCAR aumentou o módulo de ruptura do concreto em comparação com o de referência em 17%. Em ambas as pesquisas, os concretos com MCAR apresentaram valores de resistência à tração na flexão iguais ou ligeiramente superiores ao do concreto com SA. Resultados semelhantes foram obtidos por Qian e Li (2001) e Justice et al (2005). Balaguru (2001) não observou efeito significativo do MCAR no módulo de ruptura de concretos de alta resistência, divergindo dos demais relatos bibliográficos.

A incorporação de materiais pozolânicos como o MCAR aumenta a **durabilidade** de argamassas e concretos de cimento Portland, desde que seja efetuada uma cura adequada. Este fato ocorre porque o CH, produzido das reações de hidratação do cimento, reage com a pozolana para formar produtos de hidratação secundários (C-S-H de baixa densidade) que preenchem os vazios capilares grandes e refinam a estrutura dos poros. A permeabilidade do sistema, conseqüentemente, é reduzida e há um aumento na resistência mecânica e na durabilidade. Além disso, o MCAR proporciona uma estrutura com maior estabilidade química em razão do maior peso molecular das cadeias de silicatos e maior capacidade de fixação de álcalis e íons cloretos. A seguir serão abordados os inúmeros benefícios do efeito do MCAR na durabilidade de concretos e argamassas.

O **CH** é um produto solúvel e quimicamente reativo, que tende a se apresentar na forma de cristais grandes e orientados, preferencialmente na ZT, em razão da maior disponibilidade de espaço (MEHTA; MONTEIRO, 1994). A remoção de todo ou parte do CH da matriz da pasta de CP é um aspecto importante para a durabilidade dos materiais a base de CP, pois reduz a ocorrência da reação álcali-agregado, aumenta a durabilidade dos GFRC, modifica a estrutura da ZT, aumenta a resistência ao ataque de sulfatos e reduz a eflorescência. Por essa razão sua determinação (expresso como percentual em relação ao cimento) na massa de concreto ou argamassa é objeto de vários estudos científicos que avaliam as questões relacionadas à durabilidade, todavia, sua quantificação nem sempre é muito precisa, pois sua concentração pode ser baixa no concreto ou erros podem advir de situações em que há exposição ao gás carbônico, seja na cura ou na preparação da amostra para análise (JONES, 2002). A técnica mais empregada nos trabalhos científicos para determinar a quantidade de CH em misturas de CP e MCAR tem sido a análise térmica diferencial (ATD), entretanto, outras também podem ser empregadas para essa finalidade como a análise termogravimétrica (ATG) e a espectroscopia de infravermelho (ORIOLO; PERA, 1995; WILD; KHATIB, 1997).

Kostuk, Walters e Jones⁶⁴ (2000, apud JONES, 2002) afirmam que teores de substituição de 20% de cimento por metacaulim removem por completo o CH do concreto aos 28 dias de idade. Oriol e Pera (1995), utilizando espectroscopia de infravermelho, relatam que somente incorporações elevadas a partir de 30 a 40% é que foram necessárias para consumir todo o CH

⁶⁴ KOSTUCH, J.A.; WALTERS, G.V.; JONES, T.R. High performance concretes incorporating metakaolin – a review. In: INTERNATIONAL CONFERENCE, 2000, Dundee. **Proceedings**....Dundee: R.K.DHIR and M.R. JONES (eds); E & FN SPON, 2000, v.2, p. 1799-1811.

disponível em pastas com relação água/aglomerante de 0,5, curadas à temperatura ambiente, por 28 dias em solução saturada de cal. Em condições aceleradas como a cura em microondas, o teor de 15% de MCAR foi suficiente para consumir todo o CH disponível na pasta. Wild e Khatib (1997) determinaram o consumo de CH pelo MCAR em pastas e argamassas de cimento Portland para teores de substituição de 5, 10 e 15% empregando a ATG (Figuras 42 e 43). O teor de CH apresentou o menor percentual aos 14 dias, indicando que a maior atividade pozolânica ocorre nesse período, suplantando a hidratação do CP. Após um ano de hidratação, pastas com 15% de metacaulim ainda apresentavam 50% do conteúdo de CH das pastas sem pozolanas (referência). Os autores acreditam que o MCAR seja menos eficiente que a SA na remoção do CH e sugerem que sejam empregados níveis de substituição acima de 15% para que haja a completa remoção do referido produto de hidratação. Sabir, Wild e Bai (2001) acreditam que o grau de substituição de CP por MCAR para consumir todo ou grande parte do CH depende da pureza e finura do MCAR assim como da quantidade de CH produzido pela hidratação do CP, que por sua vez é função da composição do cimento e da relação água/aglomerante.

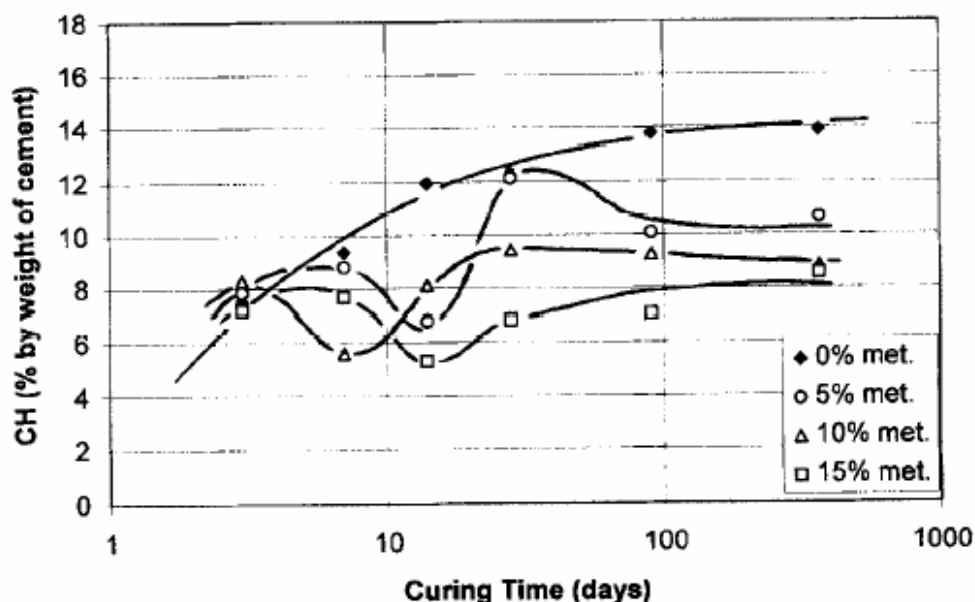


Figura 42. Alteração no conteúdo do CH em função da idade de argamassas de referência e com 5, 10 e 15% de MCAR.

Fonte: Wild e Khatib (1997)

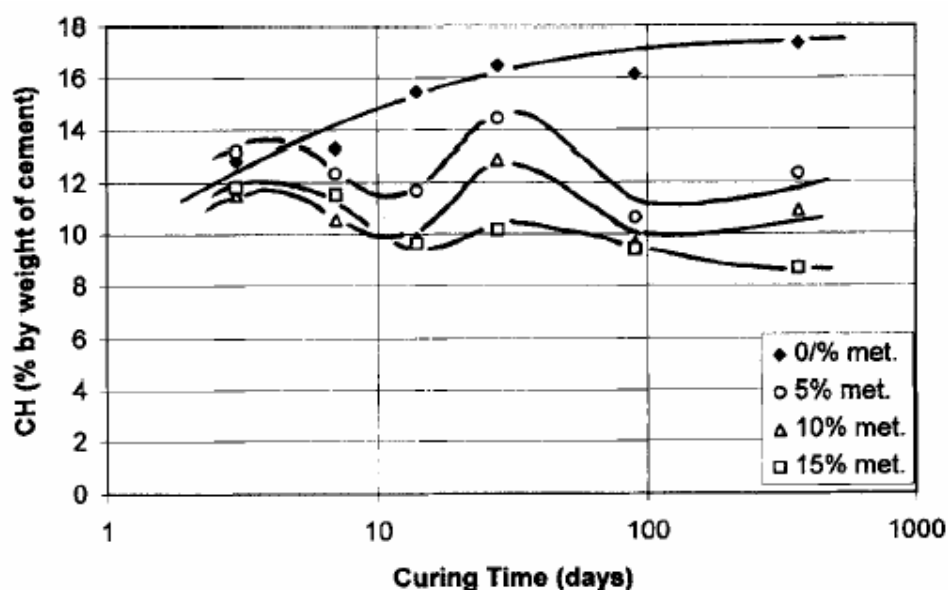


Figura 43. Modificação no conteúdo do CH em função do tempo de pastas de referência e com 5, 10 e 15% de MCAR.

Fonte: Wild e Khatib (1997)

O consumo de CH por adições minerais envolve uma questão bastante polêmica no meio científico. Alguns autores cogitam a possibilidade de que a reação pozolânica venha a reduzir a alcalinidade da solução dos poros do concreto (redução do pH), e com isso, desestabilizar a película passivadora do aço, favorecendo a ocorrência do fenômeno da corrosão (YAMATO; SOEDA; EMOTO, 1989; HELENE, 1993). Coleman e Page (1997) investigaram a solução dos poros de pastas de referência e com vários percentuais de MCAR. De acordo com os resultados, teores de substituição de 10% e 20% de cimento por metacaulim proporcionaram reduções no pH da solução dos poros, entretanto, não a ponto de afetar significativamente a estabilidade do filme passivador que protege a armadura contra a corrosão, uma vez que o pH da solução da pasta com 20% de metacaulim para cem dias ficou em torno de 13,2, superior ao pH de 12,5 que correspondente à solução saturada de CH (ZHANG; GJORV, 1991) e ao pH mínimo requerido para causar a despassivação do aço em concretos bem oxigenados (PAGE; VENNESLAND, 1983). Souza (2003) também não observou uma redução acentuada no pH da solução da água de poro com 10% e 20% de MCAR aos 28 dias de hidratação.

Khatib e Jones (1996) avaliaram através de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio a influência da incorporação do MCAR na porosidade e na distribuição do tamanho dos poros de pastas de cimento Portland. No trabalho experimental, os teores de substituição de

cimento por MCAR estudados foram de 5%, 10% e 15%, sendo que todas as pastas foram moldadas com relação água/aglomerante de 0,55 e adequadamente curadas por períodos que variaram de 1 a 365 dias. Os resultados da pesquisa demonstraram que a incorporação de metacaulim nas pastas de cimento proporciona o refinamento da estrutura dos poros, apesar de ter sido observado um aumento no volume total de poros em relação ao das pastas de referência. O raio limite das pastas decresce e a quantidade de poros menores que 20nm aumenta a medida que se eleva o teor de metacaulim.

Ambroise, Maximilien e Pera (1994), investigando o teor ótimo de substituição de cimento por metacaulim, observaram que o aumento no teor de metacaulim transforma uma matriz contendo poros capilares grandes em um sistema com poros substancialmente menores. De acordo com os autores, a quantidade de microporos (0,006 a 0,02 μ m) aumenta com a incorporação de 20 e 30% de metacaulim. Bredy, Chabannet e Pera (1989) constataram que pastas de cimento com teores acima de 30% de metacaulim contêm poros com diâmetro menor que 0,03 μ m, e com isso, um aumento na durabilidade dessas pastas deve ser esperado. Asbridge⁶⁵ (2000 apud JONES, 2002) constatou que a adição de MCAR reduziu o volume de poros com diâmetros na faixa entre 0,01 e 0,2 μ m. A redução no tamanho médio dos poros ocasionada pelo MCAR proporciona um efeito benéfico sobre durabilidade, uma vez que os processos de degradação estão todos intimamente relacionados com os mecanismos de transporte envolvendo gases e líquidos através da matriz da pasta de cimento e da ZT, como por exemplo os ataques ácidos e de sulfatos, o ingresso de cloretos, a carbonatação e a reação álcali-agregado (JONES, 2002).

Os principais **mecanismos de transporte** responsáveis pela penetração de agentes agressivos nos sistemas a base de CP são o transporte de água por pressão (permeabilidade), por sucção (absorção capilar), por difusão devido a um gradiente de concentração, de temperatura ou de densidade, por migração, quando existe uma diferença de potencial, além do movimento de íons devido à movimentação da água (HELENE, 2003). Os movimentos de água e de ar através do concreto são mecanismos de transporte que exercem um papel importante nos processos de degradação. A água carrega agentes agressivos como sais e ácidos que podem aumentar a magnitude da corrosão do aço, por exemplo.

⁶⁵ ASBRIDGE, A.H. Private communication, 2000.

A **difusão de cloretos** na pasta e no concreto pode ser aferida por métodos estacionários e não estacionários. Os resultados mostram que a taxa de difusão é reduzida a fatores maiores ou iguais a 3 quando 10% de CP é substituído por MCAR, conforme é mostrado na Tabela 12 (COLEMAN⁶⁶, 1996 apud JONES, 2002; CHADBOURN⁶⁷, 1997, apud JONES, 2002). Larbi⁶⁸ (1991 apud JONES, 2002) encontrou reduções de 40 a 60% nos coeficientes de difusão dos íons Cl^- , Na^+ e K^+ com a substituição de 20% de MCAR.

Tabela 12. Efeito do metacaulim na difusão de Cl^- em pastas e concretos de cimento Portland.

	a/ag.	Coeficiente de difusão Cl^- ($\text{m}^2 \cdot \text{seg}^{-1} \times 10^{-12}$)		Método e Referência
		CP	90CP:10MCAR	
Pasta	0,4	3,37	1,06	Não estacionário (COLEMAN, 1996)
		1,94	0,55	Estacionário (CHADBOURN, 1997)
	0,5	9,95	1,48	Não estacionário (COLEMAN, 1996)
		5,08	1,31	Estacionário (CHADBOURN, 1997)
Concreto	0,60	13,50	2,62	Não estacionário (COLEMAN, 1996)
		8,85	1,93	Estacionário (CHADBOURN, 1997)
		7,73	2,37	Não estacionário (CHADBOURN, 1997)

Fonte: Jones (2002)

Caldarone, Gruber e Burg (1994) mostraram, através do ensaio de penetração acelerada de íons cloretos prescrito na norma ASTM C 1202 (ASTM, 2005b), que a resistência à penetração de cloretos do concreto com adição de 10% de MCAR foi substancialmente superior à do concreto de referência e similar à da mistura com 10% de SA. Comportamentos semelhantes foram observados por Zhang e Malhotra (1995), Helene e Medeiros (2004). Boddy, Hooton e Gruber (2001) concluíram que quanto maior o teor de MCAR e menor a relação água/aglomerante, menores serão os valores de carga total passante e de resistividade elétrica.

McCarter e Watson⁶⁹ (1997, apud JONES, 2002) mediram a taxa de absorção de água e a condutividade elétrica em função da profundidade do concreto e notaram que para relações água/aglomerante elevadas (0,5) não houve diferença entre os concretos com MCAR, SA e referência, todavia, para relações água/aglomerante reduzidas (0,4), a incorporação do MCAR

⁶⁶ COLEMAN, N.J. **Metakaolin as a cement extender**. Ph.D. University of Aston.

⁶⁷ CHADBOURN **Chloride resistance and durability of cement paste and concrete containing metakaolin**. Ph.D. Thesis University of Aston.

⁶⁸ LARBI, J.A. 1991. **The Cement Paste-aggregate Interfacial zone in Concrete**. Ph. D. Thesis, University of Delft.

⁶⁹ MCCARTER, W.J.; WATSON, D. Wetting and drying of cover-zone concrete. In: Instn. Civ. Engrs. Structs e Buldings. **Proceedings**....1997, v.112, p. 227-236.

reduziu a condutividade elétrica a um fator de 3 e apresentou as menores taxas de absorção de água. Nos ensaios de absorção superficial inicial (ISAT) o MCAR reduziu a taxa de absorção de água, mas foi menos efetivo que a SA, o que também foi encontrado por Barata (1998).

A taxa de penetração de oxigênio ou de ar pelo concreto é outro fator relevante para a ocorrência da corrosão das armaduras no concreto. Mackechnie e Alexander⁷⁰ (1998, apud JONES, 2002) investigaram a permeabilidade ao ar do concreto em condições secas e obtiveram reduções significativas na permeabilidade ao ar do concreto com MCAR. Para o concreto nas condições saturadas, todavia, Basheer, McCabe, Long⁷¹ (1999 apud JONES, 2002) não encontraram diferenças entre os concretos com e sem MCAR.

Em decorrência do MCAR reduzir a taxa de difusão, a penetração de água, a condutividade elétrica e manter o pH da água dos poros acima de 13, as misturas de concreto e argamassa com a incorporação dessa adição mineral têm apresentado excelente desempenho frente à **corrosão das armaduras**. Coleman e Page (1997) comprovaram experimentalmente que o MCAR não aumentou significativamente a relação Cl^-/OH^- dos íons dissolvidos na água dos poros em relação a pasta de referência quando a água de amassamento foi contaminada com NaCl, mesmo com a redução do pH. Chadbourn⁷² (1997 apud JONES, 2002) observou o comportamento das armaduras no concreto com e sem MCAR através de medidas de potencial de corrosão (utilizando eletrodo de calomelano saturado) em corpos-de-prova de concreto submetidos a ciclos de molhagem e secagem em solução com NaCl durante 500 dias. No concreto de referência a corrosão teve seu início aos 200 dias, enquanto que no concreto com 10% de MCAR os valores de potencial de corrosão ainda estavam bem abaixo do limite máximo estipulado para a ocorrência da corrosão (Figura 44).

⁷⁰ MACKECHNIE, J.R.; ALEXANDER, M.G. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH PERFORMANCE AND REACTIVE POWDER CONCRETE, 1998, Sherbrooke, **Proceedings**....Sherbrooke, 1998, v.2, 157-167,

⁷¹ BASHEER, MCCABE, LONG. The influence of metakaolin on the properties of fresh and hardened concrete. In: INTERNATIONAL CONFERENCE INFRASTRUCTURE REGENERATION, 1999, Sheffield. **Proceeding**...Sheffield, R.N.Swami (ed.), Sheffield Academic Press, 1999, p. 199-211.

⁷² CHADBOURN, G.A. **Chloride resistance and durability of cement paste and concrete containing metakaolin**. Ph. D. Thesis, University of Aston, 1997.

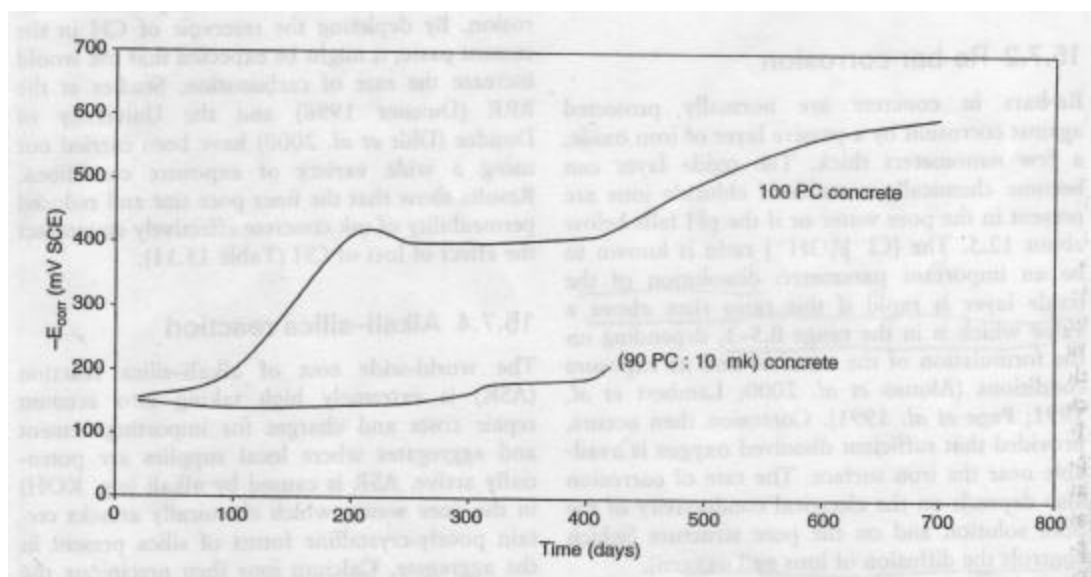


Figura 44. Potencial de corrosão em função do tempo para concretos de referência e com incorporação de 10% de MCAR.

Fonte: Chadbourn (1997) *apud* Jones (2002)

Batis, Pantazopoulou e Badogiannis (2005) estudaram através do ensaio de potencial de corrosão o comportamento de argamassas com dois tipos de metacaulim, incorporados tanto como adição como substituição ao cimento Portland, nos percentuais de 10 e 20%. Ao final de 240 dias de ensaio, algumas de misturas com metacaulim apresentam potenciais de corrosão inferiores ao limite considerado pela ASTM C 876 (ASTM, 2005a) como crítico para a ocorrência da corrosão (Figura 45).

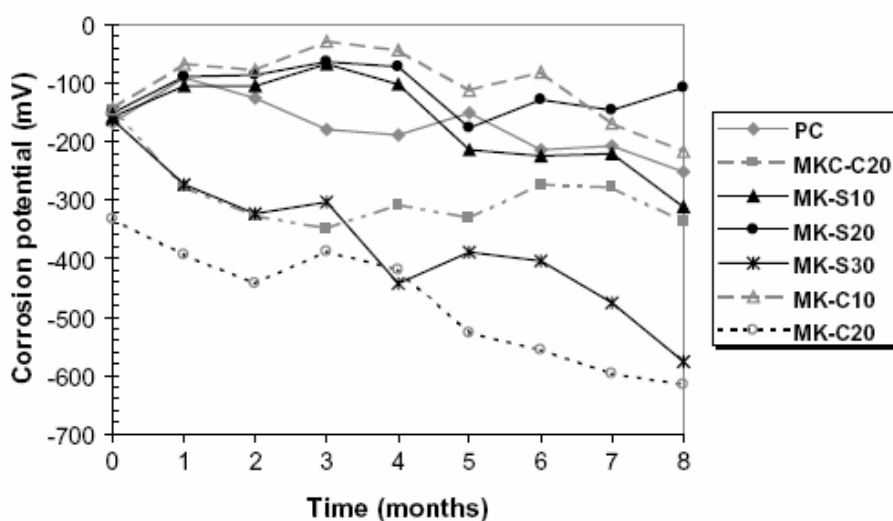


Figura 45. Potencial de corrosão para argamassas imersas em solução de água com 3,5% de NaCl

Fonte: Batis, Pantazopoulou e Badogiannis (2005)

Parande et al (2006) também observaram por meio de medidas de potencial de corrosão que teores de substituição de 5% e 10% de metacaulim proporcionaram excelente resistência à corrosão da armadura às misturas de concreto. Na argamassa com esses percentuais, os valores de potencial de corrosão foram inferiores ao de referência, mas ainda assim superiores ao limite máximo estipulado pela ASTM C 876 (ASTM, 2005c) (Figura 46). No concreto com essas incorporações, os potenciais de corrosão ao final do ensaio foram inferiores ao de referência e também ao limite máximo no qual a probabilidade de corrosão é superior a 90% (Figura 47). Nesse programa experimental, os autores constataram que incorporação de 15 e 20% de metacaulim, tanto para argamassa quanto para o concreto, reduziu a resistência à corrosão tendo em vista que os potenciais de corrosão alcançaram -275mv antes do obtido para a mistura de referência.

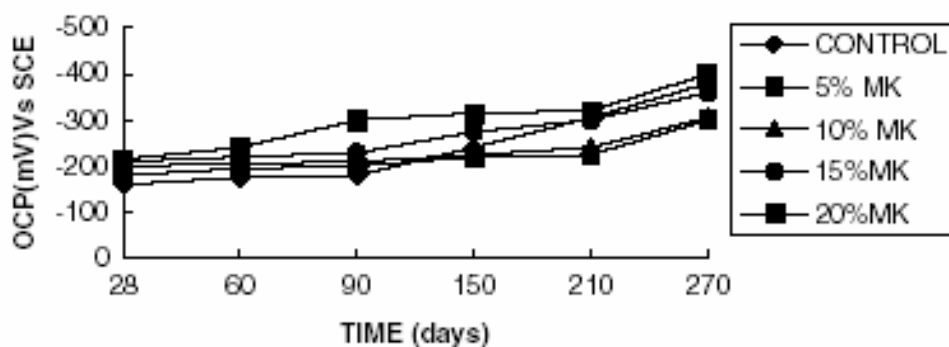


Figura 46. Potencial de corrosão para argamassas com e sem metacaulim, imersas em solução de água com 3,5% de NaCl.

Fonte: Parande et al (2006)

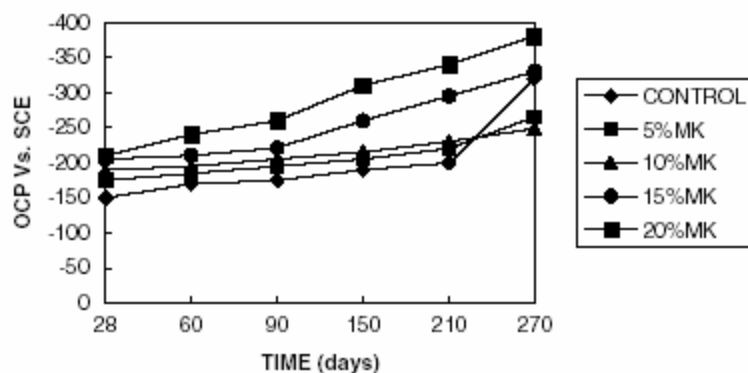


Figura 47. Potencial de corrosão para concreto com e sem metacaulim, imersos em solução de água com 3,5% de NaCl.

Fonte: Parande et al (2006)

A **carbonatação** é um problema para o concreto armado porque reduz o pH da água de poro e conseqüentemente desestabiliza a camada passivante da armadura, induzindo o processo de corrosão. A utilização de pozolanas pode vir a reduzir a quantidade de CH presente na água de poro da matriz da pasta, acelerando a taxa de carbonatação. Jones (2002) relata que nos estudos realizados por Dunster e Dhir e colaboradores, nos quais foram observados os comportamentos do concreto frente às mais diferentes condições de exposição, concluiu-se que a baixa permeabilidade do concreto com 10% de MCAR, proporcionada pela estrutura de poros refinada e não interconectada, contrapôs o efeito do consumo de CH e de redução do pH (Tabela 13). Kim, Lee e Moon (2007) já obtiveram comportamento totalmente divergente com concretos de alto desempenho, com relações água/aglomerante de 0,25 e teores de incorporação de MCAR e SA de 5, 10, 15 e 20%. O ensaio foi acelerado, para as idades de 7, 14, 28 e 56 dias, empregando como indicador de pH a fenolftaleína. Os resultados mostraram que a profundidade de carbonatação aumenta com o teor de substituição de pozolana, independentemente do tipo (MCAR ou SA), e da idade do concreto. Para os percentuais de 10 e 15% de incorporação, a profundidade de carbonatação do concreto com MCAR é maior em 20% e 30% em relação ao de referência, respectivamente. Com o avanço da idade, 56 dias, as diferenças aumentaram para 40% e 70% para os mesmos percentuais de MCAR.

Algumas pesquisas têm mostrado que a **reação álcali-agregado** tem sido evitada com a substituição entre 10 a 15% de MCAR (SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; WALTER; JONES, 1992). Walter e Jones (op.cit.) avaliaram o efeito do MCAR na supressão da reação álcali-agregado, investigando a expansão em prismas de concreto com uma areia reativa constituída de “chert” e “flint” e calcário inerte. Os resultados mostraram que o concreto sem a pozolana apresentou uma expansão de 0,45% entre 6 e 9 meses, enquanto que nos corpos-de-prova com 10 a 15% de MCAR a expansão foi inferior a 0,01% para o mesmo período de tempo. Segundo os pesquisadores, a deterioração superficial causada pelas fissuras, presentes nos concretos de referência, desapareceu quando o MCAR fora empregado.

Tabela 13. Efeito do metacaulim sobre a taxa de carbonatação no concreto.

Concreto	Consumo aglomerante (kg/m ³)	a/ag.	Profundidade de carbonatação após 2 anos para diferentes condições de exposição (mm) ¹			Pesquisador
			Condição 1 ²	Condição 2 ³	Condição 3 ⁴	
100 CP	300	0,59	3	2,5	2	Dhir <i>et al</i> (2000)
90CP:10MCAR	315	0,61	3	2	2	
85CP:15MCAR	285	0,63	7	5	3	
90CP:10SA	280	0,65	6,5	3,5	3,5	
70CP:30CV	375	0,46	5,5	3,5	2	
60CP:40EAF	325	0,52	4,5	3,5	2	
			Laboratório (65%U.R.) ⁵	Ambiente externo ⁵	Ambiente Externo ⁵	Dunster (1996)
100CP	305	0,66	9,3	6,8	4,1	
90CP:10MCAR	305	0,66	11	7,9	2,2	

Observações:¹ Média de 40 leituras, sendo vinte para cada dois prismas² Concentração CO₂ de 350ppm, 20°C, 65% U.R.³ Concentração CO₂ de 350ppm, 20°C, 65% U.R, mas os corpos de prova foram imersos em água por 06 horas a cada 28 dias.⁴ Concentração CO₂ de 350ppm, 20°C, 65% U.R, mas os corpos de prova foram imersos em água a cada 7 dias.⁵ Corpos de prova curados por 01 dia, em seguida expostos a carbonatação natural.

Fonte: Jones (2002)

Ramlochan, Thomas e Gruber (2000) atribuem como provável mecanismo de supressão da reação álcali-agregado pelo MCAR à maior capacidade dos produtos da reação pozolânica de encapsularem os álcalis e a conseqüente redução do pH. A concentração de álcalis da solução dos poros é substancialmente reduzida quando o MCAR é empregado em até 20% de substituição do CP. A concentração do íon OH⁻ na solução da água de poro foi reduzida ao longo do tempo a patamares inferiores a 0,2 mol/l para pastas com cimentos de alto e moderado teor de álcalis (Figuras 48 e 49).

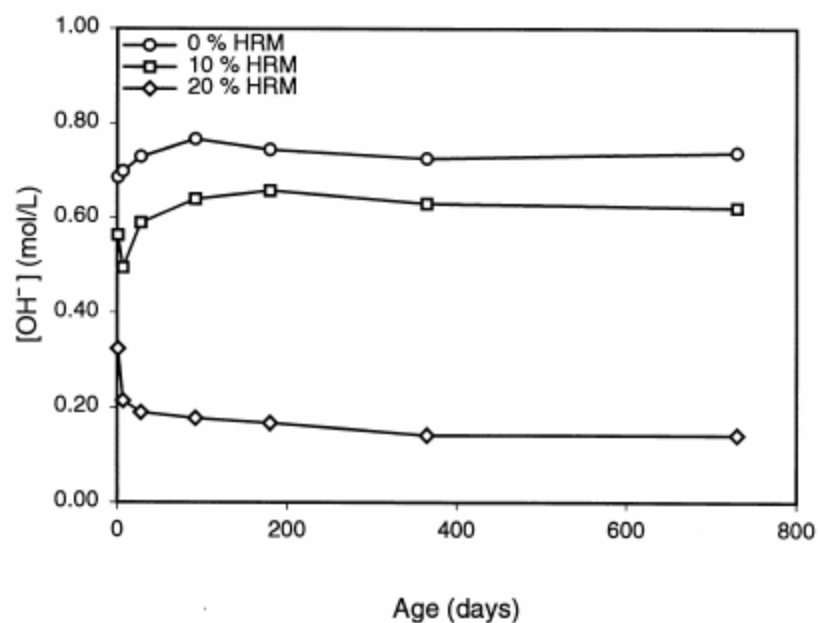


Figura 48. Concentração dos íons OH^- na água de poro das pastas de cimento Portland com alto teor de álcalis e incorporações de MCAR.

Fonte: Ramlochan, Thomas e Gruber (2000)

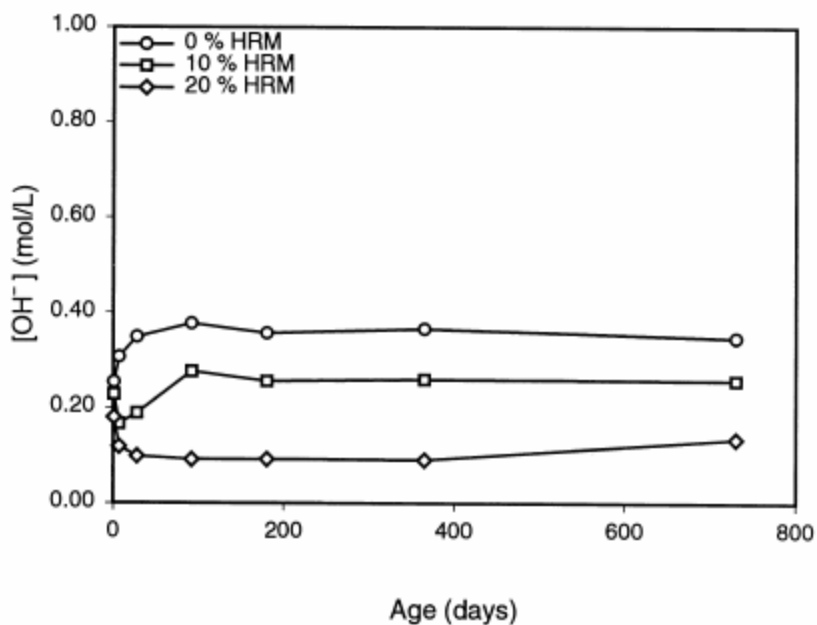


Figura 49. Concentração dos íons OH^- na água de poro das pastas de cimento Portland com moderado teor de álcalis e incorporações de MCAR.

Fonte: Ramlochan, Thomas e Gruber (2000)

Khatib e Wild (1998) mostraram que somente percentuais relativamente elevados de MCAR são suficientes para prevenir o **ataque de sulfatos**. O aumento no teor de incorporação de MCAR nas argamassas expostas a soluções de Na_2SO_4 foi que reduziu a expansão e aumentou a resistência à fissuração. Para teores reduzidos de MCAR (5-10%), há um excesso de CH disponível, o que faz com que o início e a magnitude da expansão sejam controlados pelo teor de C_3A disponível no CP para reagir e formar produtos expansivos, o que faz com que cimentos com alto teor de C_3A apresentem uma expansão rápida e de magnitude elevada, enquanto que para teores reduzidos de C_3A , as expansões sejam menores e de ocorrência mais lenta. Para teores elevados de MCAR (15-25%), a quantidade de CH disponível se torna bastante restrita, desse modo a magnitude e a taxa de expansão são ínfimas e menos suscetíveis ao percentual de C_3A .

A redução ou eliminação do efeito deletério do ataque do sulfato pelo MCAR se deve possivelmente a redução na quantidade e no tamanho do cristal de portlandita (KHATIB; WILD, 1998). Outra hipótese levantada é que os aluminossilicatos hidratados são termodinamicamente mais estáveis e resistentes ao ataque químico (PALOMO; BLANCO-VARELA; GRANOZO, 1999; RICHARDSON, 1999).

Alguns trabalhos descrevem o efeito do MCAR no concreto sujeito ao **ataque de ácidos orgânicos e inorgânicos** (COLLIN-FÈVRE⁷³, 1992 apud JONES, 2002). Martin⁷⁴ (1997 apud SABIR; WILD; BAI, 2001) observou que o MCAR melhorou a durabilidade do concreto quando submetido à ação agressiva de efluentes dos silos de armazenagem de produtos agrícolas. A incorporação de 15% de MCAR reduziu em 30% a perda de massa do concreto quando exposto aos efluentes. Pera, Bonnin e Chabannet (1998) investigaram o efeito do MCAR na resistência do concreto a soluções de sulfato de amônia e ácido láctico, simulando um ambiente agrícola bastante agressivo. Os resultados mostraram que 10% de MCAR limitou o dano causado pela exposição ao ácido láctico. Os pesquisadores também constataram que o concreto com MCAR foi menos eficiente em relação ao com SA na presença da solução de sulfato de amônia.

A **eflorescência** é o surgimento de manchas esbranquiçadas sobre a superfície do concreto, sendo o problema mais freqüente das aplicações do concreto colorido em razão do contraste, todavia ocorre em todo e qualquer sistema a base de cimento Portland (NASVIK,

⁷³ COLLIN-FÈVRE, I. Use of metakaolin in the manufacture of concrete products. In: MONTREAL CONFERENCE. **Poster** nº 479, 1992.

⁷⁴ MARTIN, S.J. Metakaolin and its contribution to the acid resistance of concrete. IN: INTERNATIONAL SYMPOSIUM CONCRETE FOR A SUSTAINABLE AGRICULTURE. **Proceedings**....Stavanger, May, 1997.

2006). Dow e Glasser (2003) explicam que a eflorescência surge a partir da formação de uma fina película de água sobre a superfície do concreto, que dissolve os álcalis provenientes do concreto, mais especificamente do CP, formando soluções alcalinas que rapidamente absorvem o gás carbônico da atmosfera para formar íons de carbonato e bicarbonato, que difundem pela película e reagem com os íons cálcio, provenientes da portlandita solúvel presente no concreto, originando a calcita, mineral insolúvel e muito difícil de ser removido da superfície do concreto. Contudo, a eflorescência pode também ser causada por sulfatos ou hidróxidos de sódio ou de potássio, que são muito mais solúveis em água que o cálcio, formando mais rapidamente a eflorescência que o hidróxido de cálcio. Esses sais podem advir do cimento, dos agregados, da água, dos aditivos ou das adições minerais (NASVIK, 2006).

Uma das formas de se prever a eflorescência no concreto ou argamassa de CP é através da incorporação de pozolanas, como o MCAR, uma vez que reage com o CH, reduzindo o pH da água de poro e proporcionando uma estrutura de poro que dificulta ou reduz a difusão de água e íons pelo interior do concreto. Entretanto, como visto anteriormente, teores elevados de MCAR (25%, por exemplo) são necessários para assegurar que a maioria do CH seja consumido (JONES, 2002). Lima (2006) estudou a formação de eflorescências em argamassas coloridas com pigmentos comerciais, inertes, e com um pigmento pozolânico, produzido a partir da misturas de LV com o MCAR. A incorporação do pigmento pozolânico praticamente eliminou a eflorescência, enquanto que na argamassa com o pigmento convencional este fenômeno ocorreu de forma significativa (Figura 50). O caráter pozolânico desse pigmento, proporcionado pelo MCAR, foi o principal responsável pela redução deste fenômeno nas argamassas.

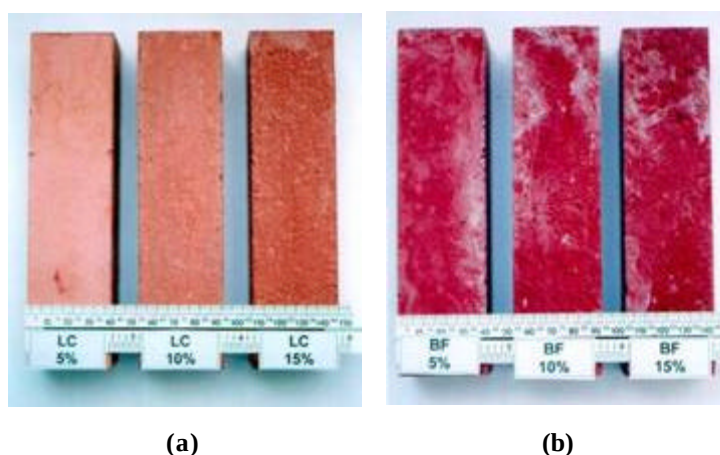


Figura 50. Avaliação da eflorescência das argamassas com pigmentos convencional e pozolânico em teores de 5%, 10% e 15% de substituição ao cimento Portland branco (a) argamassa com pigmento pozolânico; (b) argamassa com pigmento convencional BF.
Fonte: Lima (2006)

3.3.5 Aplicações da metacaulinita de alta reatividade

O MCAR, oriundo do beneficiamento, calcinação e moagem do caulim com teor de pureza acima de 90%, deve atender a certos requisitos para ser utilizado na produção de concretos. A ASTM C 618 (ASTM, 2005a) estipula alguns parâmetros para pozolanas naturais Classe N, assim como a European Standards. O “British Board of Agrément”, segundo JONES (2002), aprovou certos tipos de MCAR para aplicação em concreto. A produção comercial do MCAR para utilização de concreto de alto desempenho é geralmente controlada de modo a obter alta pureza, distribuição adequada de partículas, alta reatividade pozolânica e uniformidade na cor (JONES, op.cit.) A Tabela 14 mostra algumas características de produtos disponíveis comercialmente na Europa, EUA e no Brasil.

Tabela 14. Propriedades de alguns MCAR comercializados no mercado da Construção Civil americana e européia.

	MCAR (França)	MCAR1 (Reino Unido)	MCAR2 (Reino Unido)	MCAR (EUA)
Composição(%)				
SiO ₂	55,0	55,4	51,6	51,3-52,6
Al ₂ O ₃	37,50	40,50	41,0	43-45
Fe ₂ O ₃	1,45	0,65	4,80	0,5-1,0
TiO ₂	1,45	0,02	0,83	1,75
CaO	0,07	0,01	0,06	0,01-0,1
MgO	0,20	0,12	0,19	0,2-0,25
K ₂ O	1,17	2,17	0,62	0,1-0,2
Na ₂ O	0,20	0,13	0,24	0,2-0,3
Perda ao Fogo(PF)	3,0	1,0	1,00	0,7
Distribuição Granulométrica				
> 5µm		13,0		2-15
< 2µm		58,0		60-90
Área Superficial Específica (ASE)		15,0		14-22
Massa Específica (kg/dm³)		2,60	2,60	
Alvura (ISO)		84	vermelho	78-86
Atividade Pozolânica “Chapelle”		800		840
(mg CaO g⁻¹ pozolana)				

Fonte: Jones (2002)

O MCAR tem sido largamente utilizado no concreto em aplicações decorativas como pisos, pavimentos, revestimentos e esculturas. O MCAR pode ser empregado no concreto de cimento Portland branco sem comprometer sua alvura. A Figura 51 mostra o elevado padrão estético de uma igreja na Itália executada com concreto de cimento Portland branco estrutural e MCAR. Quando misturado ao cimento Portland cinza proporciona tons mais claros, criando novas oportunidades estéticas a esse material. No concreto colorido, intensifica a cor do pigmento. Isto se deve o fato do MCAR ter uma alvura maior que a do cimento Portland branco e das demais pozolanas. Nesse sentido cabe mencionar o exemplo do Departamento de Transporte

da Pensilvânia que vem utilizando o concreto de cimento Portland branco com MCAR para a construção de guarda-corpo e parapeitos em pontes e viadutos de modo a melhorar a visualização à noite e em condições de neblina (Figura 52). Os valores de reflectâncias com o concreto de cimento Portland branco foram duas vezes mais intensos que os do concreto com CP cinza em condições secas, ao passo que na neblina essa diferença aumenta para 3 a 4 vezes (ENGELHARD CORPORATION, 2007). A Figura 53 mostra o efeito do MCAR com os diferentes tipos de cimento (com e sem pigmento), comparando-o com o de outras pozolanas como a SA e a cinza volante.

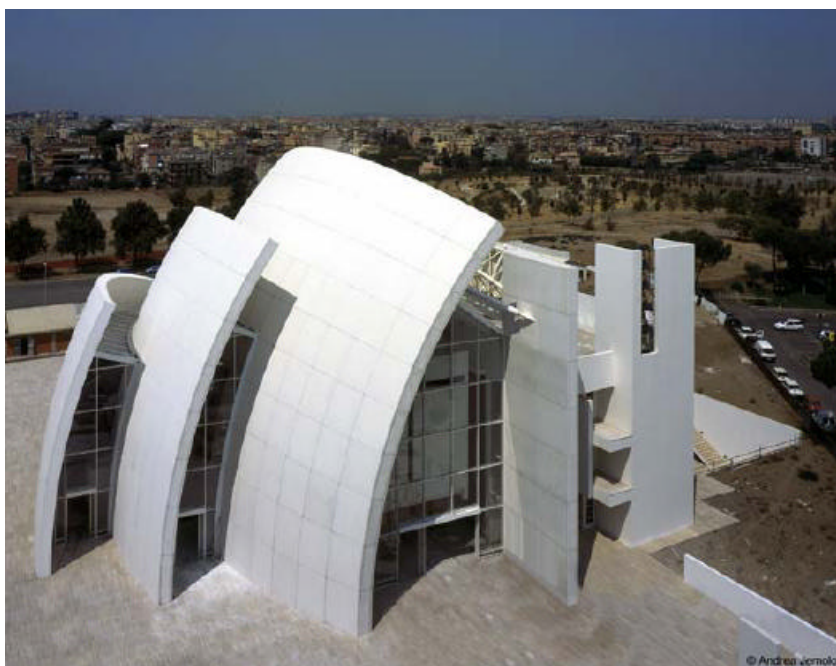


Figura 51. Igreja do Jubileu de Roma, construída em concreto com cimento Portland branco e MCAR
Fonte: Engelhard Corporation (2007).



Figura 52. Guarda-corpos fabricados com concreto de cimento Portland branco e MCAR de modo a aumentar a reflectância da luz durante neblinas e o período noturno.
Fonte: Engelhard Corporation (2007)

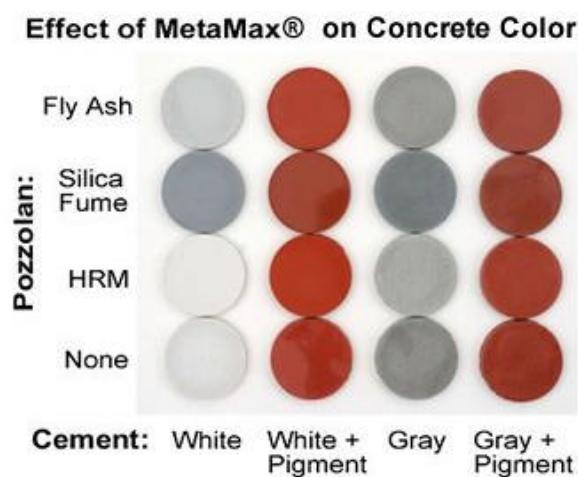


Figura 53. Efeito do MCAR sobre a cor do concreto colorido com diferentes pozolanas e cimentos
Fonte: Engelhard Corporation (2007)

No caso de revestimento, o MCAR tem sido muito utilizado há anos nos EUA nas argamassas de revestimentos de piscinas porque proporciona uma textura mais plástica e coesa à mistura, que facilita a aplicação e o acabamento, além de proporcionar excelente durabilidade aos agentes agressivos. Na confecção de jóias e esculturas de concreto, o MCAR tem vantagem sobre a SA por causa de sua cor branca, além das características reológicas anteriormente citadas (Figura 54) (ENGELHARD CORPORATION, 2007).



Figura 54. Esculturas e jóias (a, b, c) confeccionadas com concreto de cimento Portland e MCAR.
Fonte: Engelhard Corporation (2007)

Outra aplicação bastante especializada do MCAR é na produção de peças pré-fabricadas de GRFC, nas quais a pozolana aumenta a durabilidade do produto porque consome o CH, que é altamente prejudicial para as fibras de vidro que compõem o sistema. A utilização de fibras de vidro resistentes a álcalis não impede que sofram degradação pela ação alcalina da água de poro, o que conduz à perda na resistência à tração na flexão e da elasticidade, tornando o material frágil. Testes acelerados indicam que o MCAR mantém a resistência e a elasticidade do GRFC por no mínimo 25 anos, caso as fibras de vidro resistente a álcalis sejam utilizadas (MARIKUNTE; ALDEA; SHAH, 1997). A restauração de um importante monumento histórico na cidade de Nova York foi um exemplo de como a incorporação do MCAR ao GRFC proporcionou maior resistência ao intemperismo e à descoloração, além da sua elevada alvura, que permitiu também alcançar a cor compatível com as das peças originais existentes, já degradadas pela ação do intemperismo. No total, cerca de 40.000 peças de GRFC foram instaladas com sucesso na restauração (Figura 55) (CRUSID, 2003).



Figura 55. Peças pré-fabricadas de GRFC confeccionadas com a incorporação do MCAR
Fonte: Crusid (2003)

Pelo fato do MCAR aumentar as propriedades mecânicas e reduzir a permeabilidade das estruturas de concreto, tem sido utilizado nas grandes obras de infra-estrutura, na execução de rodovias, pisos industriais e tabuleiros de pontes, tanto que os Departamentos de Transporte dos Estados norte-americanos de Nova York, Califórnia, Illinois e Flórida aprovaram o uso dessa pozolana no concreto (BALOGH, 1995). Dentre as obras de maior importância no estado de Nova York estão a reconstrução do Canal Erie, no qual o MCAR foi utilizado no concreto de revestimento do canal por proporcionar alta resistência à abrasão (Figura 56); no piso da Estação de Tratamento de Água na Ilha de Ward e no projeto de estabilização do píer no Brooklyn. De acordo com John Mosko, gerente da Engelhard Corporation, o produto da empresa, denominado MetaMax, tem sido utilizado em piso de plantas industriais e de garagens, muro de contenção, pré-fabricados, argamassas, grautes e outras aplicações que demandam não somente baixa permeabilidade e resistência mecânica, como também estabilidade química e habilidade em proporcionar a cor desejada ao produto (ENGELHARD CORPORATION, 2007). Anon⁷⁵ (2000 apud JONES, 2002) relata que o MCAR tem sido empregado em peças pré-fabricadas, mais especificamente em vigas protendidas de grande vão para pontes e viadutos, em razão das vantagens estéticas anteriormente comentadas, além da alta resistência mecânica (75MPa) e durabilidade proporcionada ao concreto.

⁷⁵ ANON. Rising to the challenge for spans, depth and load bearing capacity. Precast Update: Newsletter of the Irish Precast Concrete Association, Autumm, 2000.



Figura 56. Aplicação do concreto com MCAR para revestir o canal Eire, Nova York.
Fonte: Engelhard Corporation (2007)

No Brasil, o MCAR vem sendo aplicado em grandes obras de infraestrutura como barragens e aeroportos, instalações industriais, entre outras (METACAULIM DO BRASIL, 2007). Nos últimos anos o MCAR foi aplicado em pelo menos três barragens foram Capim Branco I, II e Irapé, todas em Minas Gerais (Figura 57). No caso das barragens o objetivo é eliminar a reação álcali-agregado. Pelo mesmo motivo está sendo utilizado no CAD de uma ponte estaiada sobre o Rio Tocantins, em Imperatriz (MA) (TECNOBETON, 2007a). Foi também empregado na construção do Aeroporto de Maceió para proporcionar maior resistência à corrosão das armaduras em razão do ambiente salino desse município. Outras aplicações interessantes são em uma indústria de celulose na Bahia e na execução da calha do Rio Tiete, em São Paulo. Em ambos os casos o objetivo da incorporação do MCAR ao concreto é proporcionar maior resistência ao ataque químico (METACAULIM DO BRASIL, 2007). Na região Norte o produto foi aplicado na execução do piso do estacionamento das aeronaves no Aeroporto Val-de-Cães, em Belém, de modo a oferecer maior resistência química e à abrasão. Vale ressaltar que estão sendo realizados estudos pilotos para utilização do MCAR na argamassa de chapisco para proporcionar maior resistência de aderência ao substrato de CAD, a um menor custo (TECNOBETON ENGENHARIA, 2007b).



Figura 57. Usina Hidrelétrica de Capim Branco I.
Fonte: Rocha (2005)

MCAR tem sido utilizado também em conjunto com outras pozolanas de menor reatividade como a cinza volante e a escória de alto-forno, para a produção de misturas ternárias que proporcionam baixo custo e alta resistência. Asbridge, Walters e Jones⁷⁶ (1994 apud JONES, 2002) constataram que o uso de misturas ternárias de CP/EAF/MCAR proporcionou excepcional durabilidade ao concreto em ambientes extremamente agressivos em razão da estrutura de poros refinada, pela remoção do CH e pela redução na taxa de difusão de cloretos. Caldarone e Gruber (1995) investigaram misturas ternárias com cinza volante e MCAR ou escória de alto-forno e MCAR e observaram que a incorporação do MCAR proporcionou aumento na resistência à compressão, redução significativa da permeabilidade ao íon cloreto, mas redução na resistência relativa. Na Nova Zelândia, por exemplo, o MCAR foi empregado conjuntamente com a escória de alto forno para proporcionar alta resistência inicial, trabalhabilidade e elevada resistência à penetração de cloretos à mistura de concreto para a construção do novo porto de Marlborough (ENGELHARD CORPORATION, 2007).

Estudos foram desenvolvidos na Europa com vistas à utilização do MCAR em matrizes a base de cimento CP para imobilização de resíduos tóxicos que contêm metais pesados. Pera e

⁷⁶ ASBRIDGE, A.H., WALTERS, G.V.; JONES, T.R. Ternary blended concretes – OPC/ggbfs/metakolin. In: CONFERENCE ACROSS BORDERS, Odense, 1994, **Proceedings**...Odense, 1994, p. 547-557.

Bonnin⁷⁷ (1996 apud SABIR; WILD; BAI, 2001) investigaram o desempenho de sistemas a base de cimento e MCAR na imobilização de metais pesados através da adição de soluções tóxicas de cromo, chumbo e cádmio na água de amassamento das pastas e argamassas. Com base nos resultados de resistência e de lixiviação os pesquisadores concluíram que as misturas com 20% de MCAR foram efetivas na imobilização dos metais tóxicos. Pera, Bonnin e Chabannet (1998) constataram que a incorporação do MCAR proporciona um aumento na retenção de cloretos e sulfatos presentes na cinza proveniente da incineração do resíduo municipal quando esta é empregada como substituição parcial da areia em argamassas. Saikia, Kato e Kojima (2006) comentam que um dos principais problemas para utilização da cinza de resíduo municipal, seja como material pozolânico ou como matéria prima para fabricação de cimentos, são as altas concentrações de cloretos. Estudos em pastas com MCAR e CH (proporção 1:1) mostraram que para concentrações de 2,5% de cloretos de sódio e potássio houve inicialmente (3dias) a formação do sal de Friedel e C-S-H, mas para os períodos posteriores da hidratação, a partir do sétimo dia, o sal de Friedel se decompôs com subsequente cristalização da gehlenita hidratada. Para concentrações de 5% e 10% de NaCl ou KCl, a presença do sal de Friedel é observada por longos períodos de hidratação, concomitante com altas concentrações de C-S-H. No caso de 5% se observa uma tendência de desestabilização do sal de Friedel em prol da gehlenita hidratada para idades mais avançadas (120dias). Nesses casos (2,5 e 5%), tanto o íon Cl⁻ e os metais alcalinos (Na e K) não entram em solução no sistema, mas sim são incorporados a estrutura do C-S-H e da gehlenita hidratada, o que é bastante benéfico do ponto de vista ambiental (SAIKIA; KATO; KOJIMA, 2006).

⁷⁷ PERA, J.; BONNIN, E. Inertization of toxic metals in metakaolin-blended cements. In: JAIN, V. PEELER D. (eds). **Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries II**, *Ceramic Transactions*. American Ceramic Society, 1996, v.72, p. 365-374.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental do trabalho foi dividido em três etapas, de modo que houvesse preliminarmente uma caracterização dos materiais de partida (resíduos cauliníticos); posteriormente, uma averiguação da reatividade dos materiais transformados (metacaulim), avaliando se as diferenças nas características das matérias primas exerciam influência significativa na reatividade e, conseqüentemente, no processo de fabricação do metacaulim (temperatura de calcinação); e por último, uma investigação do efeito dessas pozolanas em algumas propriedades do concreto (resistências mecânicas e durabilidade).

4.1 PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

Na primeira etapa foram realizadas as caracterizações mineralógica, química e física dos resíduos cauliníticos das indústrias que exploram as jazidas do Morro do Felipe (Baixo Rio Jarí, Estado do Amapá) e do vale médio do Rio Capim (região de Ipixuna, Estado do Pará), no caso a CADAM SA e a PPSA, respectivamente. No trabalho foram investigados três tipos de materiais de partida, sendo dois resíduos provenientes do processo de beneficiamento, mais especificamente das etapas de centrifugação⁷⁸ da CADAM SA (RCJ) e da PPSA (RCC). O terceiro resíduo estudado foi um material estéril procedente da jazida da PPSA, sobreposto ao ROM (caulim “soft”), denominado caulim duro ou “flint” (CF), conforme discutido no subitem 2.2.1. A seguir serão descritos os procedimentos de preparação das amostras e as técnicas empregadas nas caracterizações. Na Figura 58 é mostrado um fluxograma com as atividades desenvolvidas na 1ª etapa para o melhor entendimento do programa experimental.

⁷⁸ Optou-se pelo resíduo proveniente da centrífuga porque em trabalho anterior (BARATA; CARNEIRO, 2001), observou-se que não havia diferença na qualidade da metacaulinita se fosse produzida a partir tanto do resíduo da centrífuga quanto da lagoa. Neste caso, a escolha recaiu sobre o resíduo da centrífuga em razão das facilidades no procedimento de preparação da amostra.

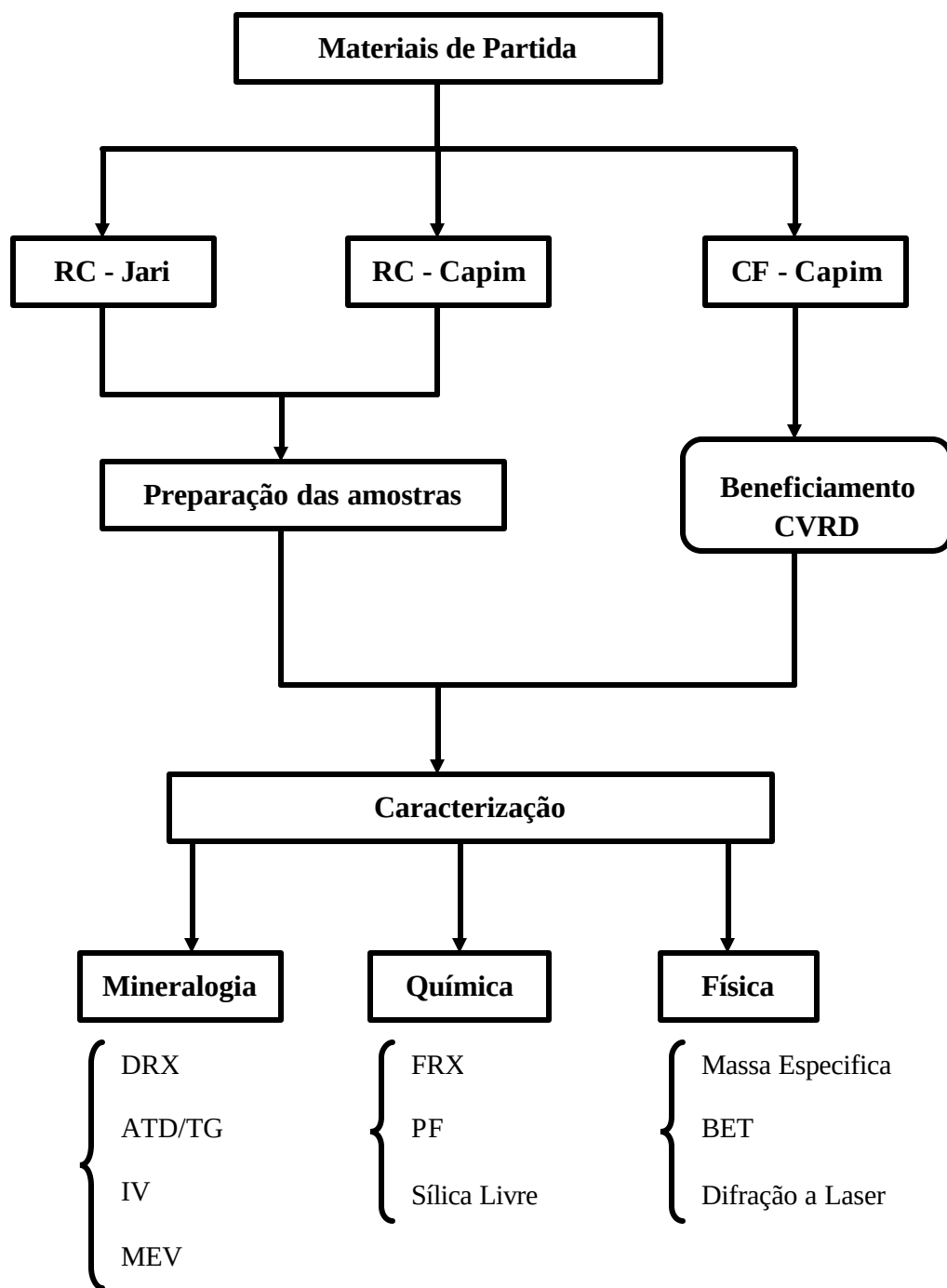


Figura 58. Fluxograma das atividades desenvolvidas na 1ª etapa.

4.1.1 Preparação da amostras

As etapas de coleta e preparação das amostras do RC foram efetivadas tanto nas instalações industriais da CADAM e da PPSA como no Laboratório de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia da UFPA, seguindo os seguintes passos:

- Captação da polpa de resíduos em tanques de coleta antes que a mesma fosse misturada com resíduos provenientes de outras etapas do beneficiamento e lançada posteriormente nas lagoas;
- Decantação do material sólido utilizando uma solução de sulfato de alumínio;
- Prensagem da solução decantada em filtro prensa do tipo sanfona. Após esse procedimento, as partículas sólidas do resíduo tomaram a forma de placas espessas com aproximadamente 30% de umidade;
- Secagem das placas em estufa à temperatura de 110°C até que as mesmas obtivessem uma consistência rígida;
- Desagregação manual das placas em tamanhos menores para facilitar a sua secagem na estufa;

O material, que se encontrava na forma de torrões menores, foi pulverizado (ou destorroado) em um moinho do tipo “martelo” para as etapas de caracterização e calcinação.

O caulim “flint” (CF) estudado na pesquisa não foi empregado na forma “in natura”, como encontrado na jazida, mas sim processado, sendo submetido às mesmas etapas de beneficiamento aplicadas ao minério, conforme descrito no subitem 2.3. A amostra fora entregue no laboratório já beneficiada pela Companhia Vale do Rio Doce, não sendo necessário qualquer tipo de trabalho adicional de preparação.

4.1.2 Caracterização

4.1.2.1 Mineralogia

A mineralogia dos materiais de partida foi avaliada principalmente por meio de difratometria de raios-x (DRX) e de modo complementar por análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) e espectroscopia de infravermelho (IV). A micromorfologia e o tamanho das partículas dos materiais foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram submetidas às análises de DRX pelo *método do pó* para identificação dos minerais existentes, tanto nas amostras totais quanto nas frações areia e silte, estas últimas obtidas por procedimentos de peneiramento (peneira mesh nº 250) e centrifugação. O índice de cristalinidade das diversas caulinitas foi determinado pelo método de Hinckley (HINCKLEY, 1963), conhecido como índice de cristalinidade Hinckley (IH), que se baseia na intensidade dos picos do triplete (020, 010 e 111) compreendido entre 19 e 22° (2 θ) da caulinita.

O equipamento utilizado para as análises de DRX foi o difratômetro da marca *Philips*, modelo PW 1050, equipado com goniômetro de varredura vertical e tubo de cobre de 1,5KW de potência ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54060\text{\AA}$), com monocromador, além de gerador de tensão e corrente ajustados para 45KV e 35mA, respectivamente. Este equipamento é automatizado, com registro digital dos resultados, sendo o gerenciamento do equipamento realizado por intermédio do software APD (“automated Powder Diffraction”), também da “Philips”. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5° a 65° 2 θ para o método do pó e de 3° a 33° 2 θ para as amostras orientadas. Para a interpretação dos gráficos de difratometria de raios-x foram utilizados os dados do “Power Diffraction File”, elaborado pela JCPDS – “Joint Committee Power Diffraction Data”.

Para realização simultânea das análises térmicas foi utilizado o modelo PL “Thermal Sciences” com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da “Stanton Redcroft” Ltda. Este equipamento contém forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. A taxa de aquecimento foi de 20°C/minuto, com temperatura inicial e final

variando de 30° a 1000°C, respectivamente; e a carga foi de aproximadamente 5mg de amostra pulverizada em cadinhos de alumina.

Para as análises por espectroscopia de infravermelho (IV) foi utilizado o espectrômetro “Perkin-Elmer”, modelo 1760 X FT-IR, acoplado a um microcomputador, com registro da faixa espectral de 4000 a 400cm⁻¹, com medições a cada 4cm⁻¹. A preparação da amostra consistiu em confeccionar pastilhas prensadas a 700kg/m², em ambiente de vácuo, constituídas por 200g de brometo de potássio (KBr) e 0,7g de amostra pulverizada.

As análises de MEV foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430VP. As amostras pulverizadas foram diretamente dispostas em quantidades ínfimas no suporte de alumínio com 10mm de diâmetro e sua fixação ao mesmo através de fita adesiva de carbono. Para a metalização das amostras foi utilizado o metalizador EMITECH K550X, realizada a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás Argônio), a uma pressão de 2x10⁻¹ mbar e corrente de 25mA, durante 2 minutos e 30 segundos, resultando na deposição de uma película com espessura média de ±15nm sobre as amostras. Para este tipo de amostra, as imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se aceleração de voltagem de 20kV, registradas de modo digital de alta resolução, em formato “tiff”. Todas as análises foram realizadas no Instituto de Geociências da UFPA, nos Laboratórios de Difração de Raios-x, Sedimentologia e Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.1.2.2 Análise Química

As análises químicas foram determinadas por fluorescência de raios-x (fusão com tetraborato de lítio) para os seguintes óxidos: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, MnO, K₂O, Na₂O, TiO₂ e Pb₂O₅, além da perda ao fogo (PF). Estas análises foram realizadas nos laboratórios da empresa GEOSOL LAKEFIELD. Foram também determinados os teores de SiO₂ livre (quartzo) através do ensaio de dissolução seletiva com ácido pirofosfórico (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 1988). Esse método baseia-se no fato que, ao contrário do que ocorre com o ácido ortofosfórico (H₃PO₄), o ácido pirofosfórico (H₄P₂O₇) forma complexos estáveis, aquo-solúveis, com os óxidos metálicos e com os silicatos, mas não com o quartzo. O

quartzo insolúvel é separado por filtração, calcinado e pesado, sendo o resultado apresentado como % de SiO_2 . Esta análise foi incluída no trabalho com o intuito de verificar se os teores de quartzo são expressivos nos materiais de partida, em razão da sílica cristalina (SiO_2) ser uma fase indesejável do ponto de vista pozolânico, uma vez que é inerte (alta estabilidade física e química) e de expressiva dureza (dificulta a moagem). A execução desta análise foi de responsabilidade da ABCP.

4.1.2.3 Análise Física

As características físicas avaliadas foram a massa específica, a distribuição granulométrica das partículas e a área superficial específica (BET). A massa específica foi determinada no Laboratório de Materiais de Construção, de acordo com as prescrições da norma técnica NBR 06474 (ABNT, 1994), que se baseia na picnometria⁷⁹. Os resultados foram obtidos para picnometria com água.

As determinações da curva granulométrica e do diâmetro médio das partículas foram realizadas no Laboratório de Caulim da CVRD, utilizando-se o granulômetro laser, da marca CILAS, modelo 715 E 701. O procedimento consiste em misturar e deflocular a amostra de caulim em uma solução de hexametáfosfato de sódio. Em seguida, a amostra dispersa é disposta em um recipiente esférico no equipamento, que por sua vez incidirá raios laser. Atrás do recipiente há um anteparo com detector de raio laser, que capta os raios difratados pela amostra dispersa no solvente. É possível correlacionar as difrações com padrões de tamanhos de partículas previamente aferidos, gerando desse modo a curva granulométrica do material.

A área superficial específica foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio (BET) no Instituto de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da UFPA. O método é mais apropriado para a determinação da área superficial específica de materiais extremamente finos como as argilas cauliníticas estudadas no trabalho. De acordo com Rocha (2005), o método utiliza a adsorção de nitrogênio por toda a superfície do material, incluindo os poros abertos. O

⁷⁹ A picnometria é utilizada para determinar a densidade do material utilizando o princípio de Arquimedes, no qual o valor é calculado pela razão entre a massa do material e o volume do fluido (líquido ou gás) que o mesmo desloca.

cálculo é efetivado com base no volume de nitrogênio introduzido na amostra e na área ocupada pelas moléculas de N_2 .

4.2 SEGUNDA ETAPA: AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DOS MATERIAIS TRANSFORMADOS (POZOLANAS)

A segunda etapa teve como objetivo investigar a reatividade das pozolanas (metacaulinitas) produzidas a partir da calcinação e moagem dos resíduos caulinitícos, avaliando, concomitantemente, a influência da mineralogia de cada tipo de caulinita (com maior ou menor quantidade de defeitos na estrutura cristalina) e da temperatura de queima nas características do produto final, de modo a obter o material de maior reatividade com um menor dispêndio de energia. A seguir serão descritos os procedimentos de produção das pozolanas nas diversas temperaturas de calcinação e as diversas técnicas empregadas para avaliação das atividades pozolânicas das mesmas. Na Figura 59 é mostrado o fluxograma com as atividades desenvolvidas na 2ª etapa.

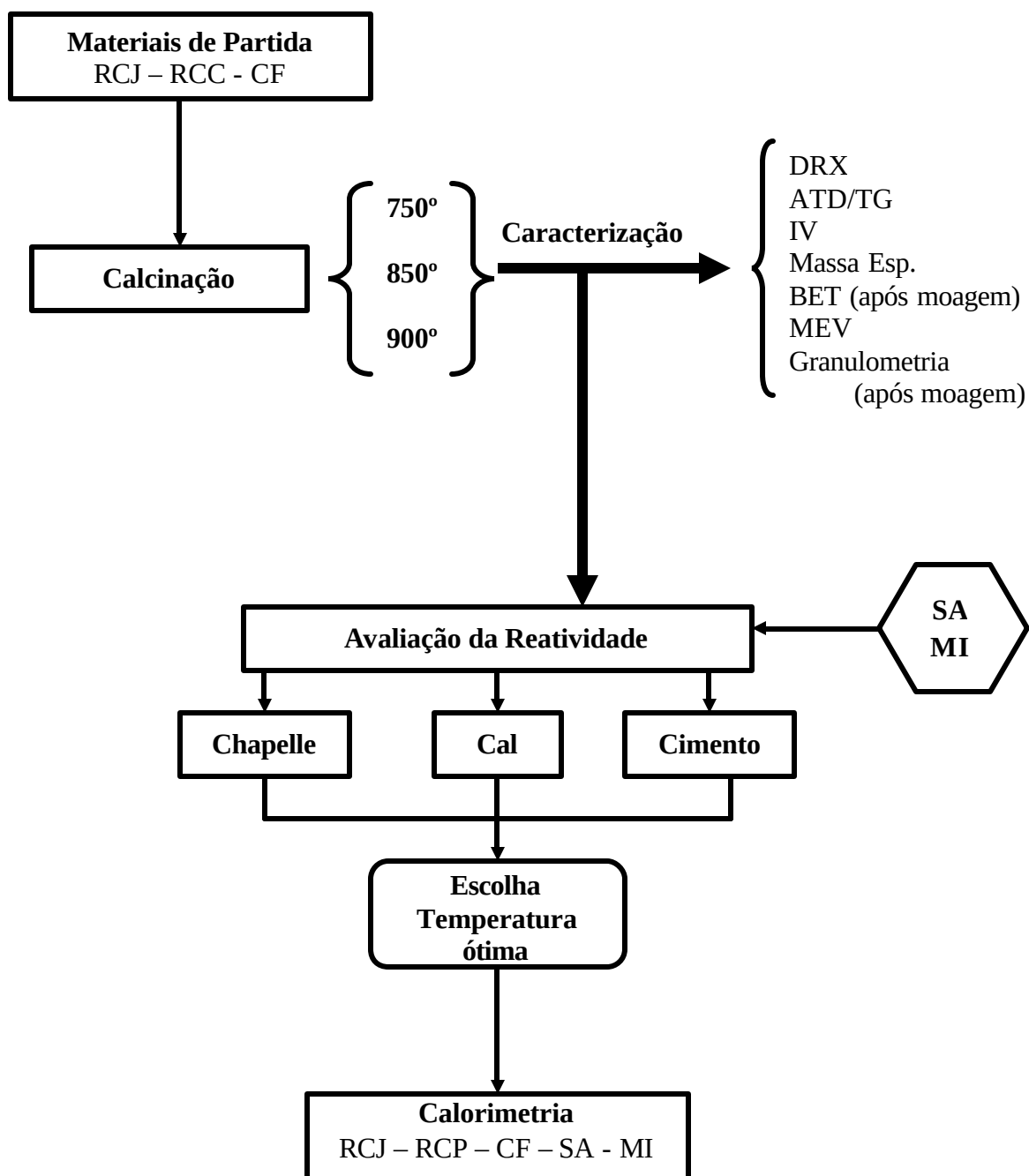


Figura 59. Fluxograma das atividades desenvolvidas na 2ª etapa.

4.2.1 Produção das pozolanas

As pozolanas produzidas nesta etapa foram provenientes da calcinação e moagem do caulim duro (jazida da PPSA) e dos RC da PPSA e da CADAM SA. Vale ressaltar que todas as amostras “in natura” dos caulins encontravam-se pulverizadas, conforme metodologia de preparação comentada no item 4.1.1. As temperaturas de calcinação investigadas foram 750°C, 850°C e 900°C. Na produção das pozolanas foram utilizados os seguintes equipamentos:

- estufa de laboratório, marca QUIMIS, com aquecimento elétrico e temperatura máxima de 300°C;
- uma mufla de laboratório com aquecimento elétrico da marca QUIMIS e temperatura máxima de 1.200°C, com taxa de aquecimento de 10C/min e dimensões internas de 15x15x30cm;
- um moinho planetário de alta rotação, com revestimento e cargas esféricas de alumina (da marca NGK).

A produção das pozolanas teve como procedimento inicial a secagem das amostras até a constância de massa em estufa a 105°C. Em seguida, 700g de amostra seca de caulim eram pesadas em cadinhos de aço inox revestidos internamente com cimento refratário. Os cadinhos eram colocados na mufla quando a temperatura da mesma alcançasse a temperatura desejada, no caso 750°C, 850°C ou 900°C. O tempo de permanência de cada amostra na mufla era de 70 minutos. Decorrido esse período de permanência na mufla, as amostras eram retiradas para serem resfriadas naturalmente ao ar. Em seguida eram então cominuídas em moinhos planetários por 10 minutos.

Os materiais estudados nessa etapa totalizam 11 pozolanas, sendo 9 metacaulinitas produzidas a partir dos três tipos de resíduos calcinados em três temperaturas distintas, e duas pozolanas industriais: a SA e um MCAR produzido industrialmente (MI). A SA utilizada na pesquisa foi um subproduto de uma indústria de produção de silício-metálico localizada no município de Breu Branco (PA), que é disponível comercialmente no mercado. O MI estudado foi proveniente de uma indústria em Jundiaí (SP), que comercializa este produto para produção de concreto de alto desempenho. A Tabela 15 mostra as abreviações utilizadas para cada tipo de pozolana.

Tabela 15. Lista de Abreviaturas das Pozolanas.

Abreviações	Pozolanas Estudadas
RCJ75	RC Morro Felipe calcinado a 750°C
RCJ85	RC Morro Felipe calcinado a 850°C
RCJ90	RC Morro Felipe calcinado a 900°C
RCC75	RC Rio Capim calcinado a 750°C
RCC85	RC Rio Capim calcinado a 850°C
RCC90	RC Rio Capim calcinado a 900°C
CF75	CF calcinado a 750°C
CF85	CF calcinado a 850°C
CF90	CF calcinado a 900°C
SA	Sílica ativa
MI	MCAR Industrial

As pozolanas foram caracterizadas por meio de DRX, ATD, ATG, IV, perda ao fogo residual, massa específica, área superficial específica e MEV. As determinações das distribuições granulométricas foram realizadas antes e após a moagem do material calcinado. As metodologias de execução dos ensaios de caracterização e os equipamentos empregados foram idênticos aos da 1ª etapa.

4.2.2 Reatividade das pozolanas

As técnicas empregadas para determinação da atividade pozolânica foram as seguintes: o ensaio químico denominado “Chapelle” e os mecânicos tradicionais em argamassas de cimento Portland e de cal hidratada. Os resultados desses testes acelerados permitiram a determinação da temperatura ótima de calcinação para cada tipo de resíduo. Em seguida, investigou-se a reatividade das pozolanas produzidas na temperatura ótima através da calorimetria de condução (“heat-flow calorimetry”) em misturas de pastas de cimento Portland.

4.2.2.1 Ensaio “Chapelle”

O ensaio “Chapelle” modificado mede a quantidade de CaO que reage com a pozolana avaliada. O procedimento consiste em manter em ebulição, durante 16 horas, uma mistura de 1 g de óxido de cálcio, 1g de pozolana e água. O resultado é determinado por titulometria e é expresso pela quantidade de óxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico (mg CaO/g pozolana), sendo que a precisão é de $\pm 5\%$. O ensaio foi executado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

4.2.2.2 Atividade Pozolânica com cal hidratada

O ensaio que mediu a atividade pozolânica através de resultados mecânicos de argamassas com cal hidratada obedeceu às prescrições da NBR 5751 (ABNT, 1992c). O proporcionamento da argamassa, constituída de cal hidratada, pozolana, areia normal e água, é feito de forma que o volume de pozolana seja duas vezes o volume do hidróxido de cálcio (cal hidratada). A quantidade de água a ser adicionada é aquela necessária à obtenção de uma consistência de 225 ± 5 mm, medida na mesa de consistência. As pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos 07 (sete) dias valores de resistência à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa. Trata-se de um método acelerado porque a argamassa é curada durante 06 (seis) dias consecutivos a uma temperatura de 55°C em moldes lacrados. Foi empregado na elaboração das argamassas hidróxido de cálcio p.a. Foram moldadas onze argamassas, uma para cada pozolana e o proporcionamento é mostrado detalhadamente no ANEXO A.

4.2.2.3 Atividade Pozolânica com cimento Portland

Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland seguiram-se as diretrizes da NBR 5752 (ABNT, 1992d), na qual a determinação da atividade pozolânica de um material é função do comportamento mecânico de duas argamassas, preparadas com traço em massa de 1:3 e consistência padronizada de 225 ± 5 mm (mesa de consistência). A primeira argamassa, admitida como de referência, utiliza apenas cimento, areia normal e água, enquanto que na segunda argamassa, parte do volume de cimento (35%) é substituído pela pozolana que se pretende analisar. O índice de atividade pozolânico com cimento Portland (IAP) é definido como a relação entre as resistências à compressão aos 28 dias da argamassa com pozolana e cimento Portland e a de referência (somente com cimento Portland). Para que um material seja considerado pozolânico, este índice, normalmente expresso em porcentagem, deve ser superior a 75%.

Foram moldadas doze argamassas, sendo uma de referência e as outras onze relacionadas aos três tipos de caulins calcinados em três diferentes temperaturas, a SA e o MI. O cimento utilizado foi o cimento Portland de alta resistência inicial (ARI), de acordo com a NBR 5733 (ABNT, 1991b), cuja composição varia de 95 a 100% de clínquer mais gipsita e de 0% a 5% de material carbonático (fíler). A escolha recaiu neste tipo de cimento porque é isento de incorporação de pozolanas. As características químicas, físicas e mecânicas do cimento são apresentadas na Tabela 16. O proporcionamento das argamassas com cimento Portland é mostrado detalhadamente no ANEXO B. Ambos os ensaios mecânicos de determinação da atividade pozolânica foram executados no Laboratório de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia Civil da UFPA.

Tabela 16 Características físicas, químicas e mecânicas do cimento ARI.

Características	Determinações	Cimento CP V-ARI
Análise química(%)	(SiO ₂)	19,67
	(Al ₂ O ₃)	5,01
	(Fe ₂ O ₃)	2,62
	(CaO)	64,02
	(MgO)	1,38
	(Na ₂ O)	0,03
	(K ₂ O)	0,84
	(CaO)	3,11
	Perda ao fogo	2,46
	Resíduo insolúvel	0,56
Composição Bogue (%)	C ₃ S	64,24
	C ₂ S	7,82
	C ₃ A	7,37
	C ₄ AF	9,10
Físicas	Retido peneira nº 325 (%)	0,90
	Área superficial específica (g/cm ³) (“Blaine”)	4.894
	Tempo de pega (min)	
	Início	185
	Fim	245
Mecânicas	Resistência à compressão	
	01 dia	29,70 MPa
	03 dias	42,20 MPa
	07 dias	47,90 MPa
	28 dias	54,60 MPa

4.2.2.4 Calorimetria de condução

O equipamento utilizado foi um microcalorímetro isotermal que se fundamenta no princípio da condução de calor. O fluxo de calor produzido durante as reações de hidratação passa por termopares especiais, constituídos por 71 elementos semicondutores de BiTe, conectados em série. A mudança na temperatura, causada pela evolução do calor durante a hidratação, excita os semicondutores, resultando em uma voltagem, medida por um multímetro digital. Os dados adquiridos em nV ou μV são gravados instantaneamente por um computador e são convertidos para unidades de fluxo de calor através da calibração do equipamento (mW/g). Os ruídos são reduzidos significativamente através da ligação de termopares em pólos opostos, sendo um termopar para a amostra e outro para uma referência inerte (alumina pulverizada), que possui a mesma capacidade térmica do material da amostra. Outra medida preventiva adotada para eliminação dos ruídos provenientes das variações nas condições ambientais externas (incidência solar, temperatura, entre outros) foi colocar o calorímetro dentro de duas caixas de poliestireno expandido (isopor), entre as quais o espaço vazio é preenchido com pérolas de isopor. As amostras foram dispostas em cadinhos de policarbonato, que por sua vez eram colocados em porta-amostras que são acoplados aos termopares. Para melhorar o contato térmico entre os cadinhos e os porta-amostras foi aplicada uma pasta térmica na superfície inferior do cadinho de policarbonato. O equipamento possui quatro portas-amostra, sendo um para a referência (alumina pulverizada) e os demais para as pastas. O equipamento foi desenvolvido na Universidade de Erlangen, na Alemanha, por um grupo de pesquisadores alemães. Maiores detalhes do calorímetro podem ser obtidos em Pollmann, Kuzel e Meyer (1991) e Neubauer e Gotz-Neunhoeffler (2002). Na Figura 60 são mostrados uma vista geral e os detalhes do interior do calorímetro utilizado na pesquisa, pertencente ao Instituto de Geociências da UFPA.

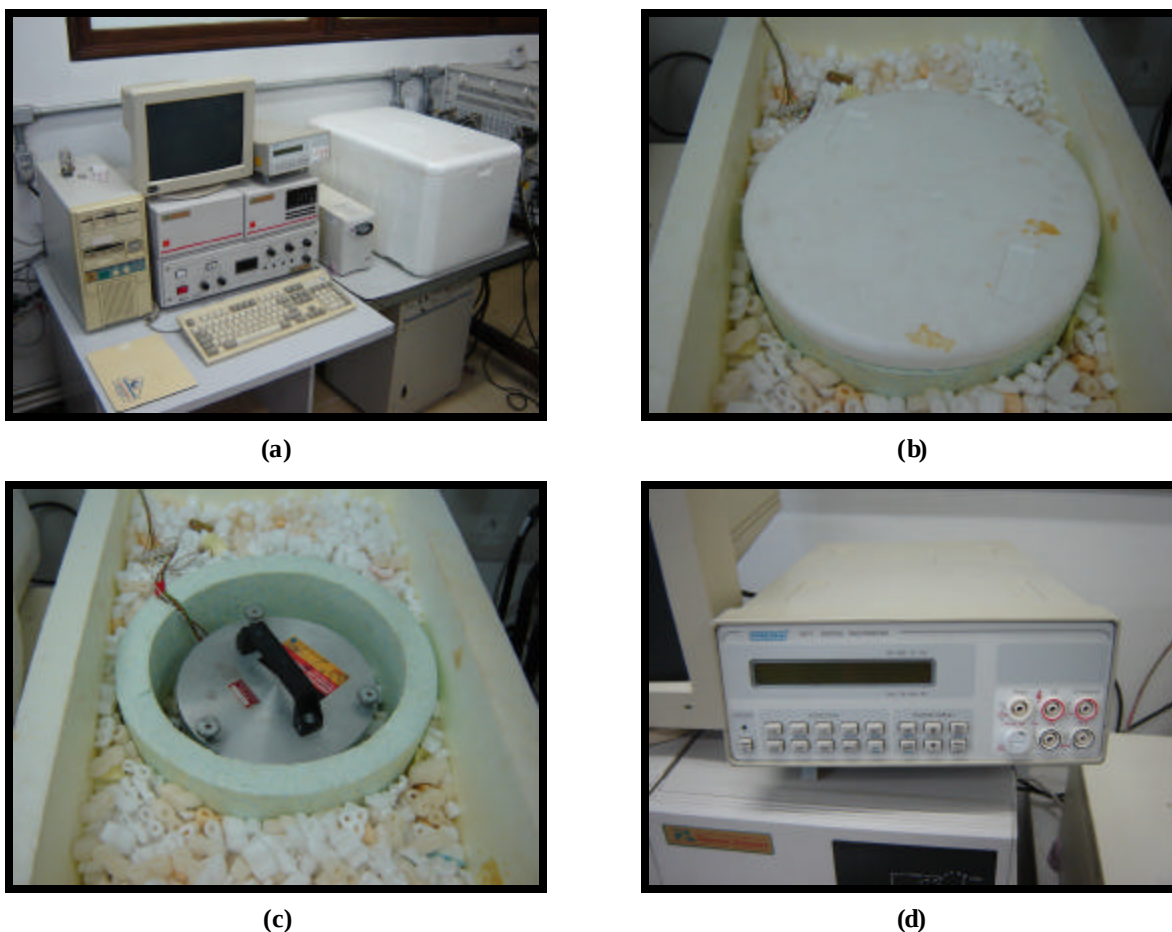
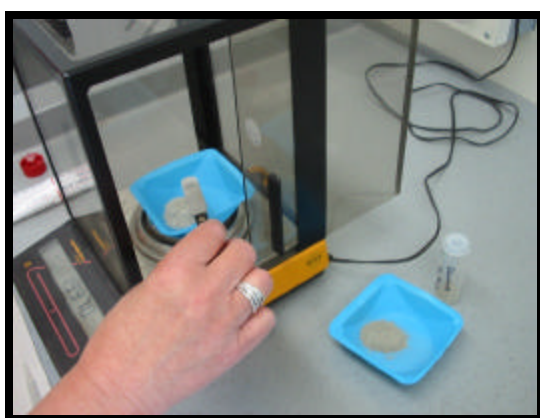


Figura 60. Equipamento de calorimetria de condução. a) Aparato da calorimetria de condução; b) Dispositivo de isolamento do calorímetro; c) Detalhe externo do calorímetro de condução; d) Multímetro

No ensaio de calorimetria de condução foram estudadas apenas as pozolanas calcinadas nas temperaturas ótimas adequadas para cada tipo de caulinita, além da SA e do MI. O estudo foi efetivado em pastas de referência (cimento Portland e água) e com a substituição de 10% e 20% de cimento Portland por pozolana. Foram realizadas duas repetições para cada tipo de pasta, executadas em corridas distintas. As composições das pastas eram de 2g de aglomerante (cimento Portland) e 1g de água (relação água/sólidos de 0,50), sendo que para as pastas com pozolanas, parte do cimento Portland era substituído pelas pozolanas, no caso 0,2 e 0,4g de pozolana para percentuais de substituição de 10 e 20%, respectivamente.

As pastas eram misturadas manualmente durante 60 segundos em recipiente plástico, para serem dispostas, em seguida, em cadinhos de policarbonato. Após essa operação, os cadinhos com as pastas eram imediatamente colocados nos 03 (três) porta-amostras do calorímetro (Figura 61). Este método garante o umedecimento completo da amostra, porém não permite a obtenção

do pico de molhamento, pois a aquisição de dados inicia-se pelo menos 3 minutos após a mistura, tempo que a temperatura do conjunto cadinho, porta amostra, termopar e corpo do calorímetro se equilibra. Neste trabalho, evitou-se adotar a metodologia proposta pelos pesquisadores alemães que consiste em injetar água diretamente na amostra dentro do calorímetro com o uso de seringa para se obter o pico de molhamento, uma vez que esse procedimento não garante que a injeção de água seja suficiente para molhar completamente a amostra de cimento, principalmente para relações água/aglomerante reduzidas. Esse ensaio foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-x do Instituto de Geociências da UFPA.



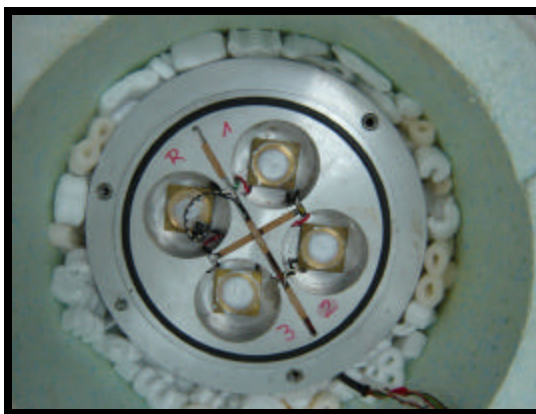
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 61 Procedimentos do ensaio de calorimetria. a) Pesagem dos aglomerantes; b) Preparação da pasta de cimento; c) Cadinhos de polycarbonato; d) Detalhe do interior do calorímetro: porta-amostras.

4.3 TERCEIRA ETAPA: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA DURABILIDADE DO CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND.

A terceira etapa teve como objetivo investigar o efeito da incorporação das pozolanas, produzidas a partir dos resíduos, nas propriedades dos concretos, correlacionando-as à mineralogia das pastas com vistas a obter respostas sobre o comportamento do concreto. As propriedades avaliadas foram as resistências à compressão, à carbonatação e à corrosão do aço inserido no concreto. A Figura 62 ilustra o fluxograma das atividades desenvolvidas na 3ª etapa.

4.3.1 Materiais

O cimento empregado foi o mesmo da 2ª etapa, cimento Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI). As pozolanas estudadas foram as mesmas do estudo de calorimetria. Para a produção do concreto foram empregados agregados naturais disponíveis comercialmente na região metropolitana de Belém. O agregado miúdo foi uma areia quartzosa proveniente de jazidas localizadas na região do distrito de Americano, enquanto que o agregado graúdo foi uma brita granítica proveniente de uma jazida localizada no município de Tracuateua, cujas características físicas são mostradas nas Tabelas 17 e 18. As caracterizações dos agregados seguiram os procedimentos descritos nas normas brasileiras. O aditivo utilizado foi um superplastificante de 3ª geração a base de policarboxilato, com densidade média de $1,05 \text{ g/cm}^3$.

Cabe salientar que a brita utilizada é de baixa qualidade para uso em concreto de alto desempenho, pois apresenta índice de forma superior a 3 e uma grande concentração de partículas intemperizadas (parte superior da pedreira), decorrentes do processo de obtenção. Todavia, possui características melhores que o seixo de quartzo proveniente das jazidas de Ourém e de São Miguel do Guamá, que possuem abrasão “Los Angeles” superiores a 50% (BARATA, 1998).

Tabela 17. Características do agregado graúdo (brita).

Determinações	Valores obtidos			Método de ensaio
	Abertura da peneira ABNT (mm)	Porcentagem retida em massa		
		Individual	Acumulada	
Composição Granulométrica	38,00	0	0	NBR/NM 248
	25,00	0	0	
	19,00	0	0	
	12,50	2,80	2,80	
	9,5	27,60	30,40	
	4,8	60,80	91,20	
	fundo	-	100	
DMC		12,50mm		NBR/NM 248
Mássa específica seca		2,64 kg/dm ³		NBR NM 53
Absorção		1,36 kg/dm ³		NBR NM 53
Abrasão “Los Angeles”		0,90%		NBR NM 53
Índice de forma		3,8		NBR 7809

Tabela 18. Características do agregado miúdo (areia).

Tabela 16. Características do agregado miúdo (areia).				
Determinações	Valores obtidos			Método de ensaio
	Abertura da peneira	Porcentagem retida (em massa)		
	ABNT (mm)	Individual	Acumulada	
Composição Granulométrica	9,5	0	0	NBR NM 248
	4.8	5,22	5,22	
	2.4	4,33	9,55	
	1.2	6,38	15,93	
	0.6	8,61	24,54	
	0.3	32,39	56,93	
	0.15	34,95	91,88	
	< 0.15	-	100,00	
DMC		9,5mm		NBR NM 248
Módulo de Finura		2,00		NBR NM 248
Massa específica		2,63 kg/dm³		NBR NM 52

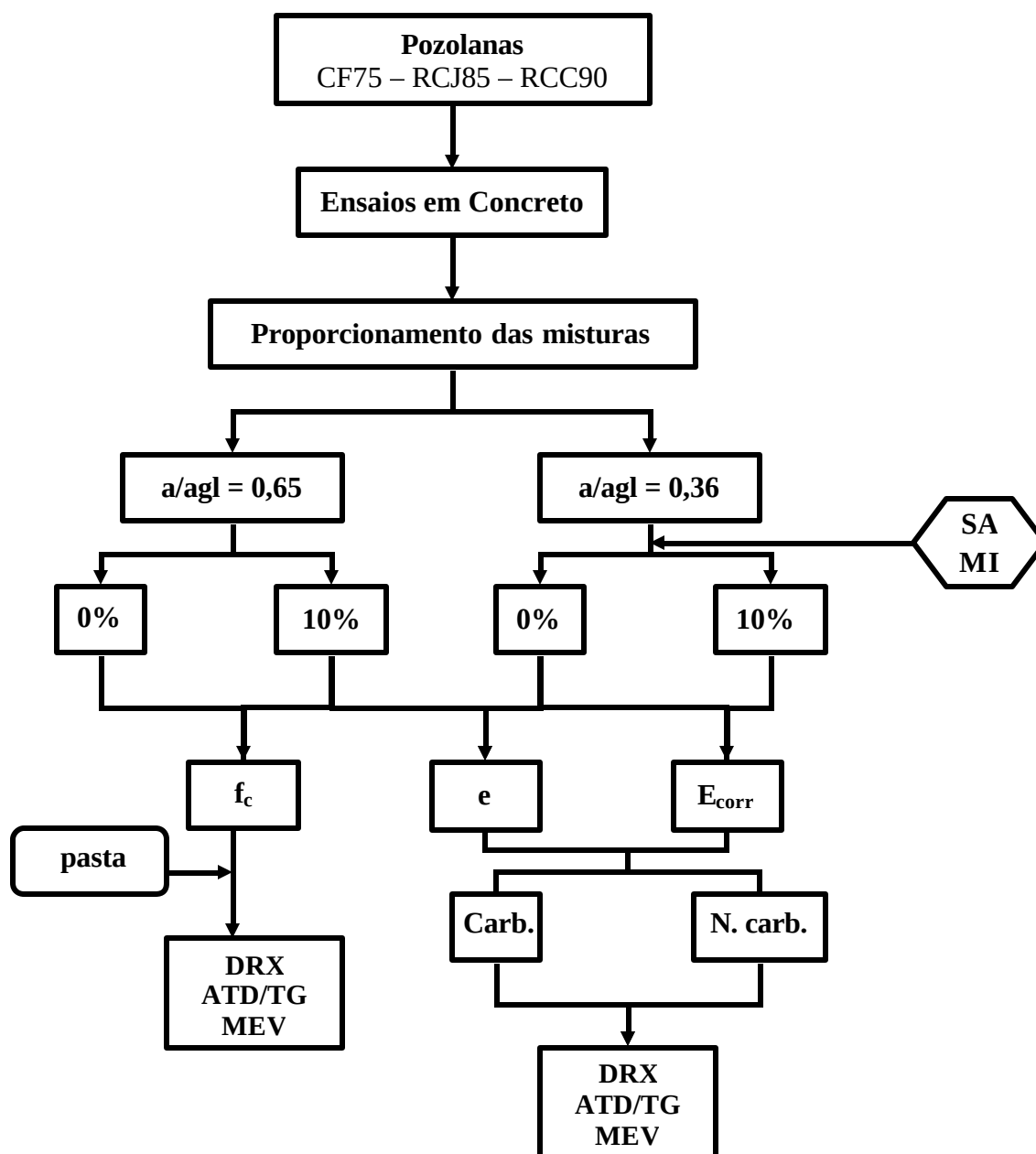


Figura 62. Fluxograma das atividades desenvolvidas na 3ª etapa.

4.3.2 Proporcionalamento e Mistura dos materiais

O proporcionalamento dos materiais foi elaborado com base no método de dosagem IPT/EPUSP (HELENE; TERZIAN, 1992), pelo qual foram determinados o teor de argamassa e as correlações resistência “versus” relação água/aglomerante, relação água/aglomerante “versus” materiais secos e consumo de cimento “versus” materiais secos. Foram elaboradas misturas para concreto de alto desempenho (relação água/aglomerante de 0,36) e de resistência normal a baixa (relação água/aglomerante de 0,65). No programa experimental todas as pozolanas foram empregadas como substituição ao cimento Portland no percentual de 10%. O abatimento do tronco de cone (“slump test”) estipulado para as misturas foi de 17 ± 1 , sendo as mesmas executadas em uma betoneira de eixo inclinado. Nessa etapa foi avaliado o comportamento da perda do abatimento das misturas ao longo de 60 minutos, mostrado no capítulo 7. A colocação dos materiais foi idêntica para todas os concretos e executadas com a betoneira em movimento, obedecendo a seguinte ordem:

- 100% do agregado graúdo mais 30% da água;
- 100% do cimento mais 100% da pozolana;
- 70% da água mais aditivo;
- 100% do agregado miúdo.

Após o período de mistura de 05 minutos, a consistência do concreto no estado fresco foi avaliada pelo abatimento do tronco de cone (“slump test”), de acordo com a NM 51 (ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO, 1996). O adensamento das misturas foi executado com vibrador mecânico de imersão com agulha de 25mm de diâmetro. Foram efetuadas duas amassadas para tipo de traço, uma para a moldagem dos corpos-de-prova (cps) de resistência, outra para os ensaios de carbonatação e potencial de corrosão. Na amassada para a resistência à compressão foram moldados 12 corpos-de-prova cilíndricos de 100x200mm, enquanto que nas amassadas para os ensaios de durabilidade eram moldados 06 corpos-de-prova prismáticos, sendo 02 (dois) de 25x25x250mm (carbonatação) e 04 (quatro) de 60x100x100mm (potencial de corrosão). As composições das misturas de concreto de alto desempenho e de

resistência normal são mostradas nas Tabelas 19 e 20. Cabe mencionar que para as misturas com relação água/aglomerante igual a 0,65 não foram produzidos os concretos com MI e SA.

Tabela 19. Composição das misturas de concreto de alto desempenho (a/agl.=0,36).

	Misturas					
	REF	RCJ	CF	RCC	MI	SA
Cimento (kg/m³)	474	425,5	425,4	425,5	425,7	424,1
Pozolana (kg/m³)	-	47,3	47,3	47,3	47,3	47,1
Areia ((kg/m³)	593	591	591	591	591	589
Brita (kg/m³)	1.067	1.064	1.064	1.064	1.064	1.060
Água (kg/m³)	169	168	168	168	168	167
Aditivo (kg/m³)	3,08	3,78	3,54	3,31	3,31	4,24
% aditivo¹	0,65	0,80	0,75	0,70	0,70	0,90
Abatimento (cm)²	16-18	17-18	16-16	16-17	16-20	17-17

Observações:

¹ Percentual de aditivo em relação a massa de aglomerante

² Abatimentos da primeira e segunda amassada, respectivamente

Tabela 20. Composição das misturas de concreto de alto desempenho (a/agl.=0,65).

	Misturas			
	REF	RCJ	CF	RCC
Cimento (kg/m³)	279	250,4	250,4	250,5
Pozolana (kg/m³)	-	27,8	27,8	27,8
Areia ((kg/m³)	767,2	765	765	765,3
Brita (kg/m³)	1.046	1.043	1.044	1.044
Água (kg/m³)	179	178	179	179
Aditivo (kg/m³)	0,84	1,95	1,53	1,39
% aditivo¹	0,30	0,70	0,55	0,50
Abatimento (cm)²	16-17	15-17	15-17	16-17

Observações:

¹ Percentual de aditivo em relação a massa de aglomerante

² Abatimentos da primeira e segunda amassada, respectivamente

4.3.3 Ensaaios

Os ensaios realizados para determinação das repostas ou propriedades do concreto estão associados às **variáveis dependentes**, que por sua vez são influenciadas pelas **variáveis independentes**. Para o escopo do trabalho, as variáveis independentes consideradas relevantes foram a relação água/aglomerante, o tipo e o teor das pozolanas (Tabela 21).

Tabela 21. Variáveis analisadas no programa experimental.

Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes
Pozolanas Estudadas	Relação água/aglomerante	Teor de substituição	Ensaios Realizados
MCAR – RCJ (CADAM)	0,36	0%	Resistência à
MCAR – RCC (PPSA)			compressão - f_c
MCAR – CF (PPSA)			Profundidade de
SA ¹	0,65	10%	carbonatação – e
MI ¹			Potencial de corrosão - E_{corr}

Observações:

¹ Foram executadas somente para concretos com relação água/aglomerante de 0,36.

4.3.3.1 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão do concreto foram realizados para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias, de acordo com as prescrições da NBR 5738 (ABNT, 1992f) e 5739 (ABNT, 1992g). Foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos de dimensões 100x200mm, curados em tanques de água saturada com cal hidratada, sendo que nas primeiras vinte e quatro horas após a moldagem, os corpos-de-prova eram mantidos nos moldes nas condições laboratoriais (ao ar). Em seguida, desmoldados e colocados no tanque, no qual permaneciam submersos até o dia da

execução do ensaio. A remoção do tanque ocorria 08 (oito) horas antes da execução do ensaio, quando eram secos ao ar para eliminação da água em excesso. Para cada idade foram moldados 03 exemplares, o que perfaz um total de 12 (doze) espécimes de resistência à compressão para cada mistura. Os ensaios de resistência à compressão foram executados em uma prensa servo-hidráulica de acionamento elétrico, da marca EMIC, com capacidade para 200 toneladas e taxa de carregamento controlada.

Com o intuito de correlacionar a composição mineralógica dos produtos das reações pozolânica e de hidratação do cimento Portland com o comportamento mecânico do concreto, foram moldadas pastas em moldes metálicos cilíndricos de dimensões 20x40mm, com as mesmas relações água/aglomerante do concreto. Para evitar a ação da carbonatação, imediatamente após a moldagem, os corpos-de-prova foram selados com filme plástico de polietileno e submersos em solução saturada de hidróxido de cálcio. Na idade de interesse (1, 3, 7 ou 28 dias), as pastas eram removidas da cura submersa, fragmentadas, imersas em álcool etílico pa (para interrupção da hidratação) e posteriormente pulverizadas para a realização dos ensaios.

As técnicas empregadas para investigar os produtos de hidratação formados nas diferentes idades foram a DRX, ATD e ATG. Todas as análises foram executadas em amostras pulverizadas provenientes da fragmentação das pastas endurecidas. Para a DRX as condições de ensaio foram idênticas a da 1ª etapa. Nas análises térmicas foram executadas duas repetições por mistura e as quantidades das amostras foram de 30g, com taxa de aquecimento de 20°C/minuto em atmosfera com fluxo de N₂, de modo a garantir a representatividade das amostras e a reprodutibilidade nos ensaios, respectivamente. O cálculo do teor de hidróxido de cálcio consumido pelas pozolanas foi determinado por termogravimetria, de acordo com o método descrito por Marsh e Day (1988). Levou-se em consideração no cálculo as perdas de massa teóricas relativas à perda de água livre (<80°C), à desidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (80-400°C), à desidroxilação do Ca(OH)₂ (425°-550°C) e à descarbonatação do CaCO₃ (660-850°C). Outra consideração importante é que o CaCO₃ observado nas pastas foi proveniente da carbonatação parcial do Ca(OH)₂ livre e do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo que esta última é observada na ATG na temperatura entre 550°C e 700°C.

A micromorfologia dos produtos de hidratação foi investigada por MEV, utilizando os fragmentos dos corpos-de-prova de resistência à compressão. O procedimento consistiu em fixar os fragmentos do concreto, de tamanho reduzidíssimo, em lâminas de vidro através de fitas

adesivas de carbono de dupla face. As lâminas de vidro tinham a função de porta-amostra (Figura 63). Para reduzir as interferências causadas pelo acúmulo de carga elétrica e melhorar o aterramento da amostra foi utilizado cola plástica para aumentar o contato dos fragmentos com a fita adesiva na lâmina de vidro. As imagens foram obtidas por detecção de elétrons secundários, utilizando aceleração de voltagem de 15 kV.

Os ensaios relatados foram desenvolvidos parte no Laboratório de Materiais de Construção do Civil e parte nos Laboratórios de Difração de Raios-x e Microscopia Eletrônica.

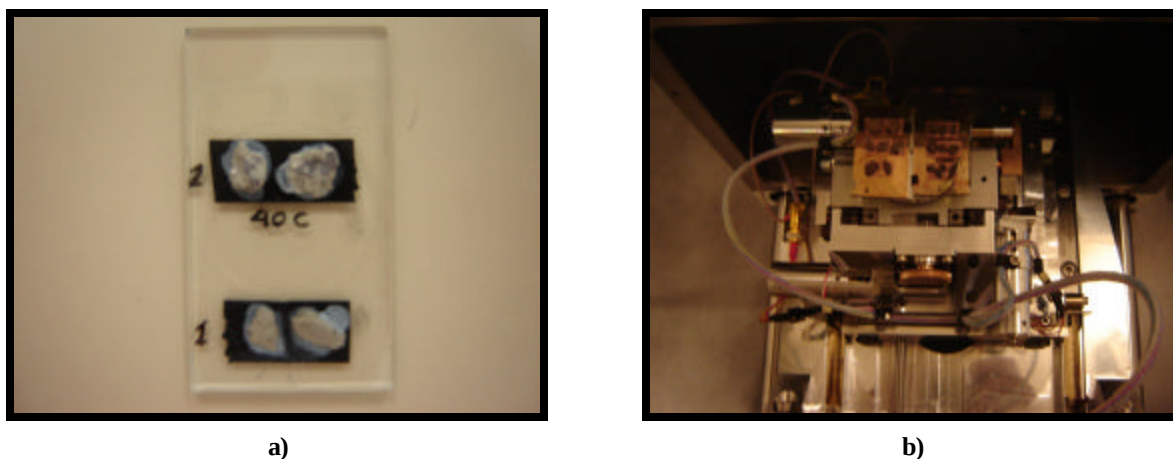


Figura 63. a) Fragmentos de concreto fixados com cola e fita de carbono dupla face (antes da metalização); b) fixação da amostra no equipamento.

4.4.3.2 Carbonatação acelerada

Os ensaios de carbonatação acelerada foram realizados em câmara de circuito fechado, com alimentação intermitente, concentração de CO_2 controlada e regulada para 5% em volume. O aparato é constituído pela câmara de carbonatação, pelo cilindro de CO_2 , pela válvula reguladora de vazão (Figura 64a) e pelo analisador de CO_2 (Figura 66). A câmara de carbonatação consistia de uma caixa de aço galvanizado, de dimensões internas de 50cm de largura, 50cm de altura e 100cm de comprimento (Figura 64b). A câmara é revestida internamente com resina de poliéster e possui dois níveis de prateleiras para o acondicionamento dos corpos-de-prova (Figura 64c). A entrada do gás ocorre por meio de uma tubulação de PVC com furos para facilitar a distribuição mais homogênea de CO_2 pela câmara. A distribuição do gás era mantida homogênea ao longo do

ensaio porque a câmara possuía 02 (dois) circuladores de ar dispostos alternadamente nas partes inferior e superior (Figura 64d). O fluxo de gás para dentro da câmara era controlado por uma válvula reguladora de vazão acoplada ao cilindro de CO_2 (Figura 64e). A câmara também continha válvulas de entrada e saída do gás (Figura 64f), além de outras duas destinadas à determinação da concentração de CO_2 , dispostas lateralmente na parte superior e inferior (Figura 66), com vistas a avaliar se havia diferenças de concentração do gás ao longo da altura da câmara, tendo em vista que o CO_2 é um gás mais pesado que o O_2 .

O equipamento utilizado para determinação da concentração de CO_2 na câmara foi o analisador de gases portátil do tipo “Fyrite”, que emprega o método “Orsat” de análise volumétrica. O método consiste no emprego de uma solução absorvedora reagente, no caso o KOH a 33%, que ao absorver quimicamente o CO_2 aumenta de volume. O equipamento é constituído por um recipiente plástico que possui uma câmara interna, na qual é colocada a solução absorvedora de KOH (Figura 65). O espaço interno do recipiente plástico, dimensionado para 100ml, permite que o volume absorvido pela solução já indique diretamente a percentagem de concentração do gás. Além do analisador propriamente dito, o kit do aparato é composto da solução e do conjunto filtro/mangueira/bomba manual de borracha, este último necessário para insuflamento do gás para dentro do medidor. A medição consiste em acoplar o conjunto filtro/mangueira/bomba nas válvulas laterais e coletar o gás contido na câmara por meio da bomba de borracha para o analisador (Figura 66). Estes analisadores apresentam um erro relativamente alto, na ordem de 0,5%, em razão de não haver um controle preciso do volume da amostra que é introduzido no equipamento (IPT, 1990).



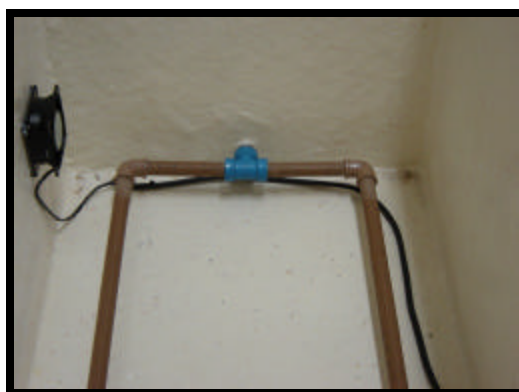
a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 64. a) Aparato do ensaio; b) Vista externa da câmara; c) vista interna da câmara; d) Tubo de PVC e circulador de ar; e) válvula reguladora de vazão e cilindro de CO₂; f) válvula de entrada e saída de gás



Figura 65 Analisador portátil de gases (CO₂) tipo “Fyrite”.

O funcionamento da câmara consistia em introduzir uma quantidade de CO₂ necessária para obtenção da concentração de 5% do volume interno da câmara⁸⁰. Como a concepção do equipamento fora para circuito fechado, a concentração era aferida constantemente com o analisador, pois havia pequenos decréscimos na quantidade do gás ao longo do tempo em decorrência da absorção do mesmo pelos corpos-de-prova de concreto, o que demandava a correção da concentração diariamente através do insuflamento de uma quantidade complementar aferida em função da diferença de volume.



Figura 66. Procedimento de determinação da concentração de CO₂ na câmara.

⁸⁰ No caso 25litros, que representa 5% do volume interno da câmara (500litros). Foi necessário aproximadamente 01 (um) minuto de insuflamento de CO₂ com a válvula reguladora de pressão calibrada para 25 litros/min.

Estipulou-se no estudo que as idades avaliadas para a determinação da profundidade de carbonatação seriam de 35, 70, 105 e 140 dias. Foram utilizados 02 (dois) corpos-de-prova prismáticos de dimensões 100x100x250mm para cada tipo de mistura. Após a moldagem, os corpos-de-prova foram curados ao ar durante as primeiras vinte e quatro horas. Em seguida foram envolvidos por um filme de polietileno para evitar a carbonatação e colocados em uma câmara úmida, com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. Permaneceram nessa condição até o vigésimo oitavo dia, quando foram retirados da câmara úmida e os filmes plásticos foram removidos. Os corpos-de-prova foram colocados em uma sala com temperatura controlada de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $70\pm 5\%$ pelo período de 07 dias com o intuito de alcançar a umidade de equilíbrio com o meio exterior. Decorrido esse período, aos 35 dias da data de moldagem dos corpos-de-prova, foram efetivadas as primeiras medidas de profundidade de carbonatação.

As medidas eram obtidas com frações de 50mm de espessura obtidas a partir da fratura dos corpos-de-prova prismáticos na prensa hidráulica (Figura 67). Como foram realizadas 04 medidas em idades distintas, os corpos prismáticos foram subdivididos em 05 frações de 50mm, uma para cada determinação. A determinação da profundidade de carbonatação foi realizada na superfície dessas frações fraturadas através da aspersão do indicador químico fenolftaleína $[\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2]^{\text{81}}$, que em contato com a solução alcalina do concreto, rica em hidróxido de cálcio, adquire uma coloração vermelha carmim para pHs iguais ou superiores a 9,5. Caso o concreto esteja carbonatado, não sofre alteração na cor. Após a aspersão, a espessura (profundidade) carbonatada foi medida com um paquímetro de leitura digital, com precisão de 0,1mm.

⁸¹ A solução de fenolftaleína consiste de 70% de álcool etílico, 30% de água deionizada e 1% do reagente, conforme recomendação CP 18 da Reunion Internationale de Laboratoires d'essais et Materiaux (RILEM) (RILEM, 1984).

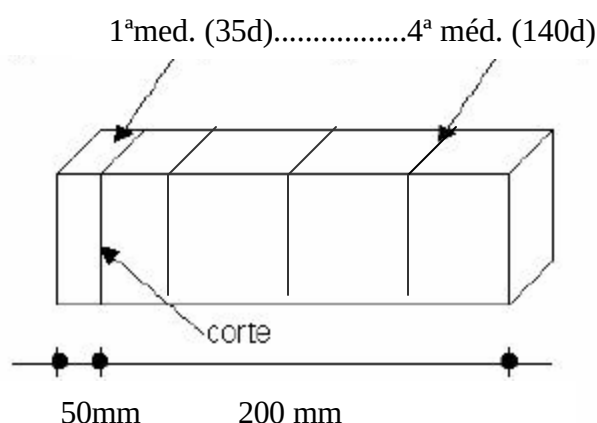


Figura 67. Corpo-de-prova prismático seccionado em 04 (quatro) frações de 50mm, uma para cada medida de carbonatação (35d, 70d, 105d, 140d), perfazendo o total de 05 (cinco) frações.

Após a primeira leitura, aos 35 dias, as frações eram descartadas e as faces dos corpos de prova eram impermeabilizadas com parafina para evitar a penetração mais acentuada do CO_2 pelas fissuras ocasionadas pelo rompimento. Em seguida eram introduzidos na câmara de carbonatação, permanecendo até a próxima data de medição (70, 105 e 140 dias), no qual os procedimentos anteriormente descritos eram repetidos. Ao final da última idade, os corpos-de-prova prismáticos tinham seus comprimentos reduzidos 50mm, em razão das fraturas para obtenção das amostras para medição da profundidade de carbonatação. Os ensaios foram realizados em uma sala de ambiente controlado, com temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $70 \pm 5\%$.

Os corpos-de-prova tinham suas faces numeradas, conforme a Figura 68, e dispostos sempre da mesma forma dentro da câmara de carbonatação. As leituras eram efetuadas somente nas faces laterais 2 e 4, que eram menos afetadas pelo processo de adensamento que as faces 1 e 3, correspondentes ao topo e base, respectivamente. Portanto, para cada mistura de concreto, em uma determinada idade, a profundidade de carbonatação consistia da média de 04 resultados para cada face, perfazendo um total de 08 medidas por corpo-de-prova. Foram utilizados 02 (dois) corpos-de-prova por cada tipo de mistura.

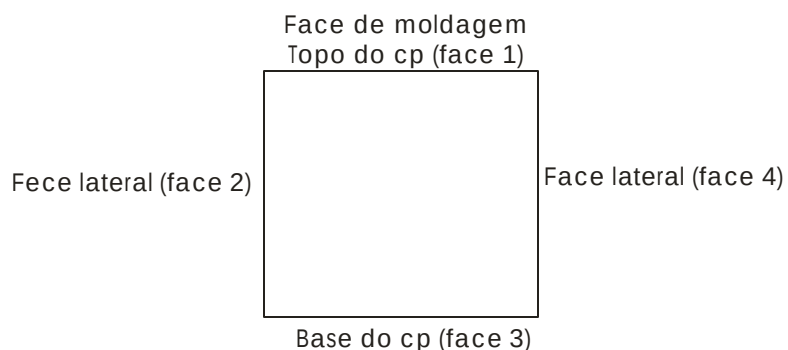


Figura 68. Identificação das faces dos corpos-de-prova de concreto para o ensaio de carbonatação.

A mineralogia do concreto submetido à carbonatação foi investigada a partir de amostras pulverizadas de fragmentos carbonatados e não carbonatados, empregando as técnicas de DRX e análise térmica (ATD e ATG). A micromorfologia dos produtos carbonatados na matriz da pasta de cimento também foi avaliada nos mesmos fragmentos por meio da MEV de elétrons secundários. Os procedimentos de execução dessas análises foram idênticos aos descritos no item 4.3.3.1.

4.4.3.3 Potencial de Corrosão

4.4.3.3.1 Descrição da Técnica

A técnica de potencial de corrosão, a rigor, é o registro de uma diferença de potencial verificada entre duas semicélulas: a semicélula aço/concreto (eletrólito) e a semicélula estável que é o eletrodo de referência. O eletrodo de referência exerce o papel de detectar a presença das linhas de corrente que se verificam quando há um processo eletroquímico de corrosão nas armaduras. Sendo assim, nos locais por onde passam essas linhas de corrente (entre as regiões anódicas e catódicas) os potenciais registrados pelo milivoltímetro tendem a ser mais eletronegativos do que nos locais passivados, sem corrosão. Esses locais com características de maior eletronegatividade indicam, portanto, a presença de zonas ativas de corrosão nas barras. A Tabela 22 associa valores de potencial de corrosão a uma probabilidade de corrosão, de acordo

com os critérios propostos pela ASTM C-876 (ASTM, 2005c). Cabe salientar que as faixas de potenciais da tabela foram determinadas para estudos de corrosão em estruturas sujeitas a ação de cloretos.

Tabela 22. Critérios de avaliação dos resultados das medidas de potenciais de acordo com a ASTM C 876.

Potencial de corrosão (mv)		
Relativo ao eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre – ESC	Relativo ao eletrodo de referência de calomelano saturado - ECS	Probabilidade de corrosão
mais negativo que -350	mais negativo que -276	superior a 90%
mais positivo que -200	mais positivo que -126	inferior a 10%
de -200 a -350	de -126 a -276	incerta

Fonte: ASTM (2005c).

A Figura 69 mostra o esquema para obtenção dos potenciais de eletrodo no concreto. Os equipamentos e acessórios utilizados para realização das medidas de potencial de corrosão foram os seguintes:

- Voltímetro de alta impedância de entrada (>10MΩ), com resolução de milivolts;
- Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS);
- Esponja de alta condutividade (umidecida com uma solução de 5ml de detergente em água potável);
- Conexões elétricas de número 24 AWG.

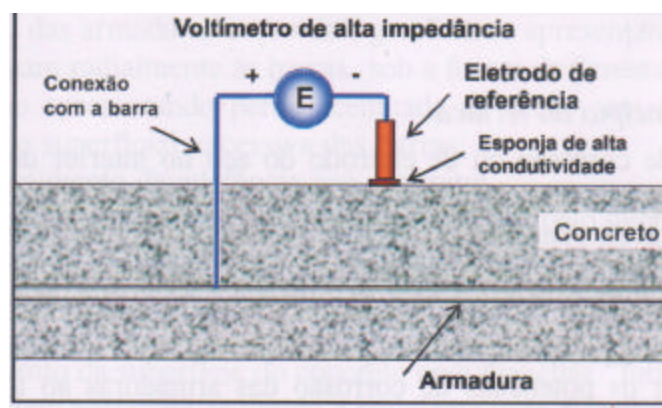


Figura 69. Esquema para medida dos potenciais de corrosão.

Fonte: Cascudo (1997)

4.4.3.3.2 Procedimento do Ensaio

O ensaio consistiu em acompanhar quando o estado passivo das armaduras passou a ser ativo, através de medidas eletroquímicas de potencial de corrosão em corpos-de-prova de concreto armado ao longo do tempo. A despassivação do aço ocorre quando se observa um ponto de inflexão nas medidas de potencial de corrosão em um determinado tempo. Para acelerar o processo de despassivação da armadura aplicou-se ciclos alternados de molhagem e secagem para corpos-de-prova imersos em solução com 3,5% de NaCl⁸². Foram confeccionados corpos-de-prova prismáticos de dimensões 100x100x60mm, com duas barras de aço de 5,00mm de diâmetro e 120mm de comprimento, conforme Figura 70. A face ortogonal às barras de aço dos corpos-de-prova foram seladas com resina epóxi para evitar o ingresso de cloretos na interface aço/concreto e as barras de aço foram revestidas com fita isolante líquida (Figura 71). No topo de cada barra foi confeccionado uma solda para facilitar o contato elétrico. A espessura de cobrimento das armaduras foi de 15mm para todas as misturas de concreto. Para cada mistura de concreto foram moldados 04 (quatro) corpos-de-prova deste tipo.

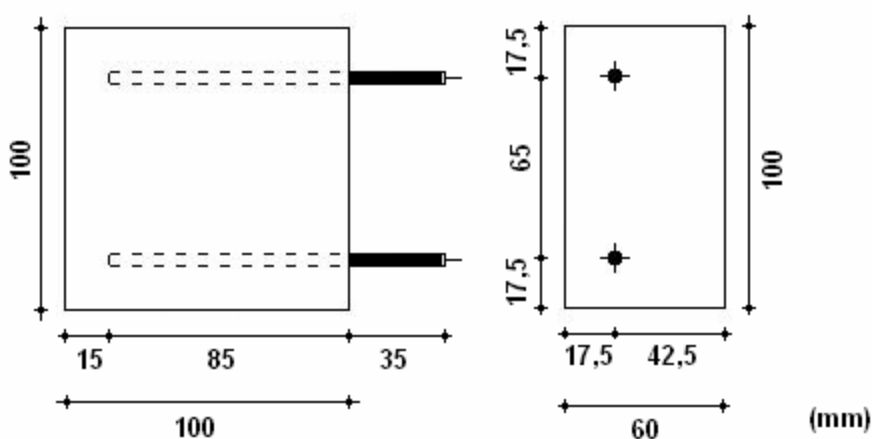


Figura 70. Geometria e dimensões dos corpos-de-prova.
Fonte: Vieira (2003)

⁸² Este teor foi adotado tomando-se como base a salinidade dos oceanos, que é praticamente constante, estando na faixa de 3,49 e 3,54% (GENTIL, 1996).



Figura 71. Detalhe da selagem com resina epóxi na superfície do concreto e confecção de cordão de solda e fita isolante nas barras de aço.

Após a moldagem, os corpos-de-prova permaneceram nos moldes de madeira compensada por 24 horas. Em seguida foram dispostos na cura em câmara úmida ($UR \geq 95\%$ e $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$) por 27 dias. Decorrido o período de cura úmida, os corpos-de-prova foram armazenados na sala climatizada com umidade relativa de $70 \pm 5\%$ e temperatura igual a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por 14 dias. Após os períodos de cura e armazenamento, aos 42 dias, os corpos-de-prova foram pesados e então realizadas as primeiras medidas de potencial de corrosão. A partir desta medida, os corpos-de-prova foram submetidos a ciclos alternados de imersão parcial em solução de NaCl 3,5% por 7 dias, e secagem em estufa a 50°C , por 14 dias (Figura 72). A imersão parcial consiste em manter o nível da solução de NaCl até a metade do comprimento da barra imersa no concreto (Figura 73).

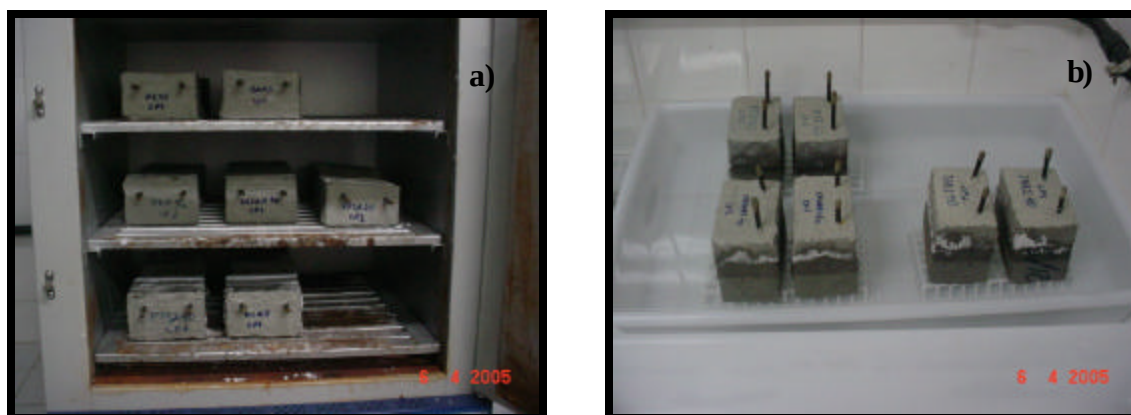


Figura 72. a) Etapa de secagem dos corpos-de-prova por 14 dias; b) Imersão parcial dos corpos-de-prova por 07 dias.

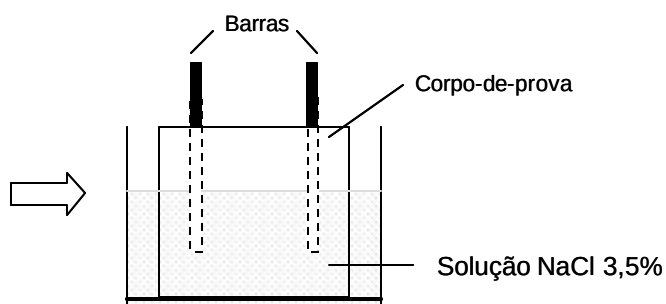


Figura 73. Imersão parcial dos corpos-de-prova em solução NaCl 3,5%.

Fonte: Vieira (2003)

Os ciclos de agressão (imersão parcial e secagem) foram realizados por um período de 24 semanas, totalizando oito ciclos completos, tempo considerado suficiente para despassivar as armaduras. Ao final de cada ciclo se realizavam as medidas do potencial de corrosão do aço inserido no concreto, conforme mostra a Figura 74. A Figura 75 mostra o esquema dos ciclos de agressão.



Figura 74. Medição do potencial de corrosão.

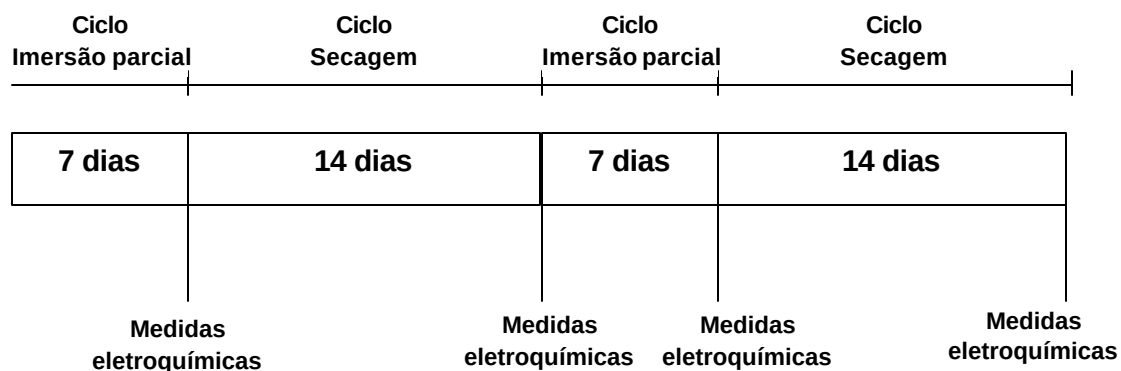


Figura 75. Ciclos de imersão parcial e secagem.

Da mesma forma como nos ensaios anteriores (resistência à compressão e carbonatação), a mineralogia e a micromorfologia do concreto submetido à ação dos cloretos foram avaliadas pelas técnicas de DRX, ATG, TG e MEV. As análises foram efetivadas tanto em amostras carbonatadas como não carbonatadas, obtidas a partir de fragmentos dos corpos-de-prova do ensaio.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações física, química e mineralógica dos resíduos estudados na pesquisa. Os estudos mineralógicos foram efetivados por DRX, ATD, ATG, EIV e MEV. A caracterização química foi determinada por fluorescência de raios-x e a física pelas obtenções da massa específica, da área superficial específica empregado a técnica de BET e da distribuição granulométrica das partículas utilizando a difração a laser.

5.1 MINERALOGIA

5.1.1 Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x das amostras totais dos caulins estudados são mostrados nas Figuras 76 a 78. Os espectros indicam que os resíduos são constituídos essencialmente pelo mineral caulinita, além de quantidades ínfimas de outros minerais, que são melhores identificados nos espectros das frações silte e areia (Figuras 79 e 80). Os percentuais encontrados para cada uma das frações presentes nos caulins são apresentados na Tabela 23. A fração areia é numericamente irrisória em todos os resíduos estudados, a ponto de não terem sido obtidas para as amostras RCC e CF quantidades suficientes para preparação das amostras para a DRX, o que demonstra em termos práticos que essas matérias-primas são constituídas integralmente por frações granulométricas muito finas (silte e argila).

A fração argila é maior no CF do que nos demais resíduos da centrifugação (RCJ e RCC) devido ao fato do CF possuir partículas que não ultrapassam o diâmetro de $1\mu\text{m}$, sendo constituído por diminutos agregados de cristais, enquanto que o RCC é composto por agregados bem desenvolvidos que atingem tamanhos de até $30\mu\text{m}$ (assunto abordado nos itens 5.1.5 e 5.3), o que faz com que no momento da preparação das amostras, as partículas do RCC tenham maior

tendência à sedimentação que as do CF. Por essa razão que os percentuais da fração silte são bastantes expressivos nos resíduos da centrifugação, principalmente no RCC, sendo composta essencialmente por partículas de caulinitas de maior tamanho, além dos minerais acessórios, como é constatado pelos difratogramas de raios-x (Figura 80).

Tabela 23 Determinação dos percentuais das frações areia, silte e argila nos caulins.

Amostra	Frações		
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
Caulim “Flint”(CF)	0	49,36	50,64
Resíduo Centrífuga do Rio Capim(RCC)	0	78,32	21,68
Resíduo Centrífuga do Rio Jari (RCJ)	0	57,20	42,80

No CF o único mineral acessório encontrado foi o anatásio, ao passo que no RCC foram detectados além do anatásio, picos referentes ao quartzo. Esses resultados mostram boa concordância com as observações de Kotschoubey, Truckenbrodt e Hieronymus (1996) e Sousa (2000), que afirmam que o caulim “flint” é muito puro, com teores de Fe_2O_3 e TiO_2 não superiores a 1% e 1,5%, respectivamente, e raros teores de quartzo. Com relação ao caulim do Rio Capim, os mesmos autores comentam que o conteúdo de quartzo nesse caulim apresenta variações acentuadas (de teores ínfimos até 40%), além da finas acumulações de rutilo, anatásio ferífero ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,2$ a $3,4$) e clorita magnesiânica.

No RCJ os minerais acessórios encontrados foram o quartzo, anatásio, muscovita e gibbsita (Figura 79). Duarte (1996) identificou nos caulins do Morro do Felipe (Rio Jari) picos de hematita em proporções ínfimas e anatásio em quantidades abundantes, com reflexões bem desenvolvidas, além da mica nas amostras do nível inferior. Nos trabalhos de Barata (1998) e Barata e Carneiro (2002) também se observou o quartzo e eventualmente picos de hematita, muscovita e gibbsita como minerais acessórios.

Vale ressaltar que não foram observadas nos difratogramas as presenças dos minerais associados aos óxidos e hidróxidos de ferro, embora os caulins tipo “flint” e das jazidas do Rio Capim e do Morro do Felipe apresentem esses minerais dispersos nos seus horizontes. No caso do caulim do Rio Capim esse resultado já era esperado em razão do baixo conteúdo de oxi-hidróxidos de ferro, fato responsável pela sua notável alvura. Contudo, segundo Kotschoubey,

Truckenbrodt e Hieronymus (1996), esse caulim apresenta, ocasionalmente, manchas difusas de coloração rosada ou amarela que atestam uma remoção incompleta do ferro. Quanto ao CF estudado, como passou pelas mesmas etapas de beneficiamento pelas quais os caulins das minas são submetidos, é muito provável que nesse caso houve uma remoção significativa dos minerais de ferro. No caulim do Morro do Felipe, tanto o horizonte inferior quanto o superior apresentam estruturas de difusão e segregação do ferro, na forma de manchas e auréolas zonadas, de dimensões centimétricas a métricas (Duarte, 1996). É possível que no momento da coleta da amostra do resíduo, o horizonte explorado na ocasião não apresentava concentrações elevadas desses minerais.

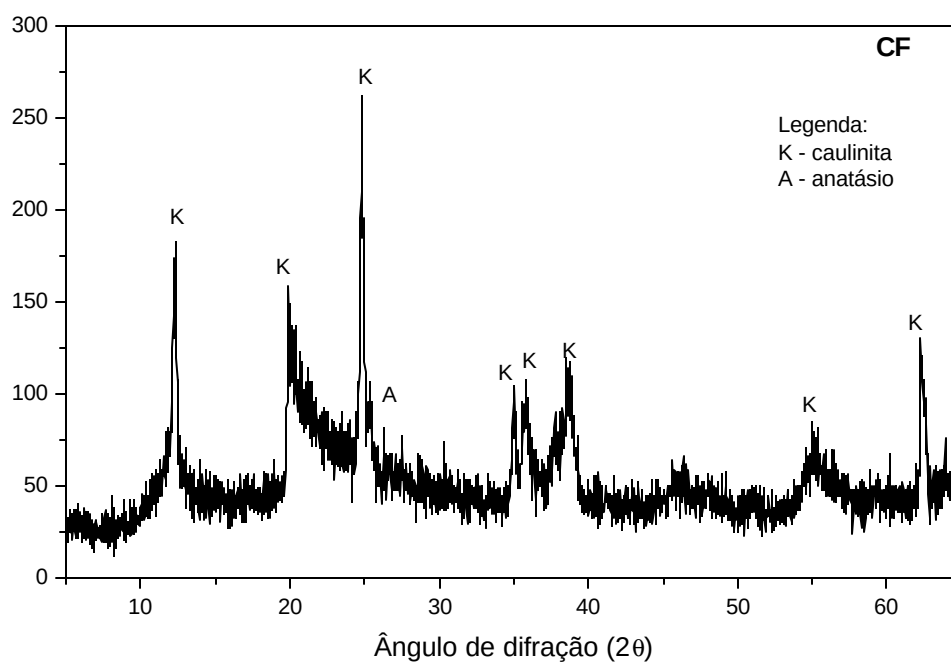


Figura 76. Difratograma de raios-x do caulim “flint” da mina da PPSA (CF).

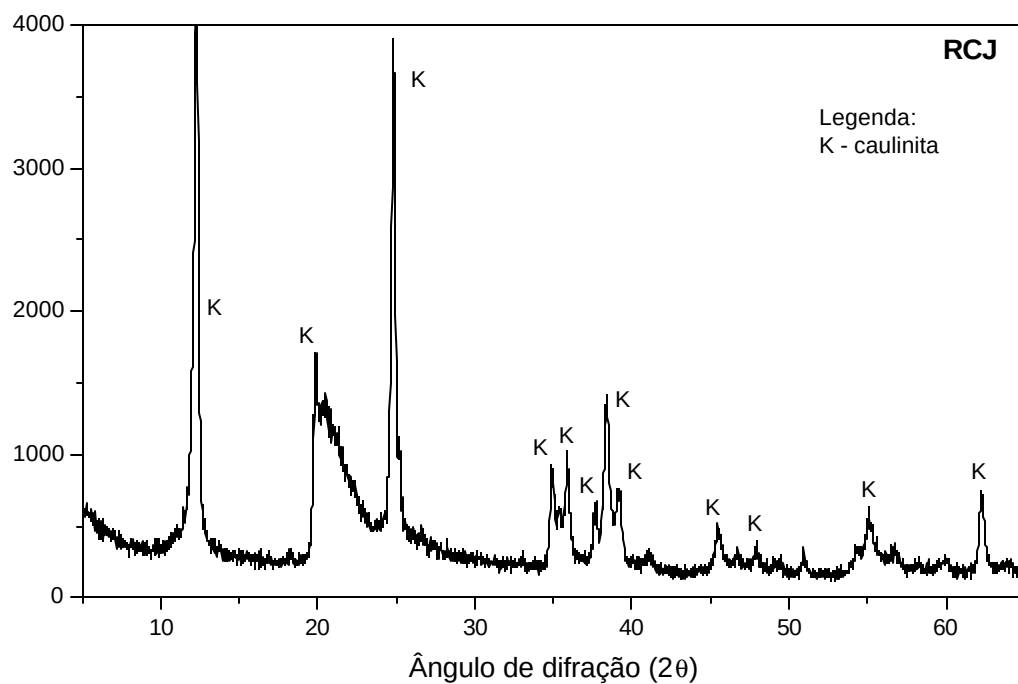


Figura 77. Difratoograma de raios-x do resíduo da centrífuga da CADAM (RCJ).

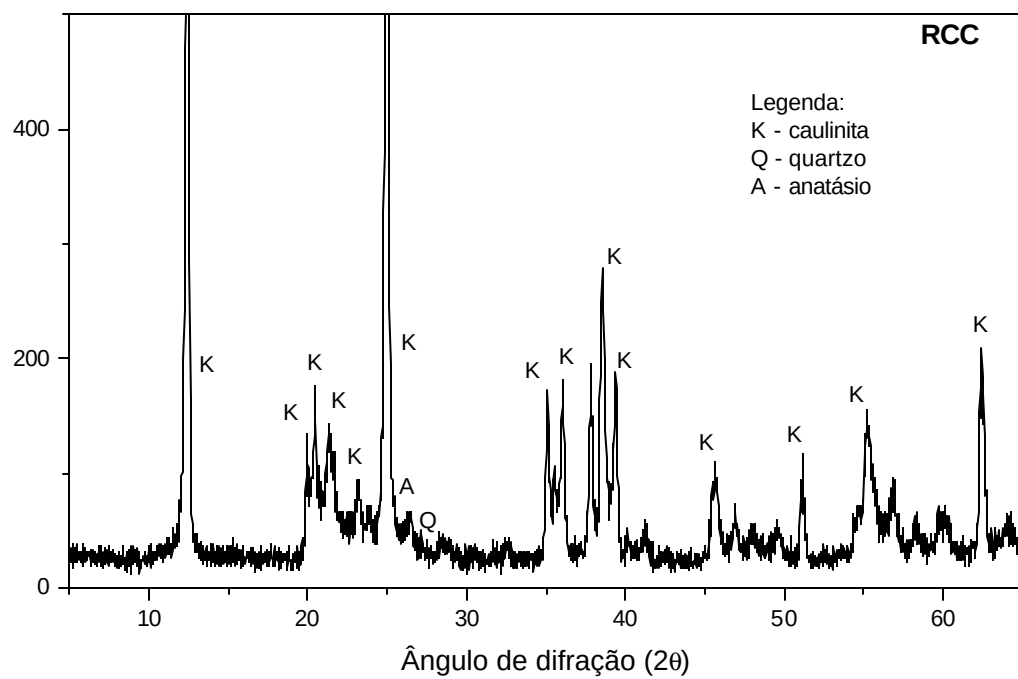


Figura 78. Difratoograma de raios-x do resíduo da centrífuga da PPSA (RCC).

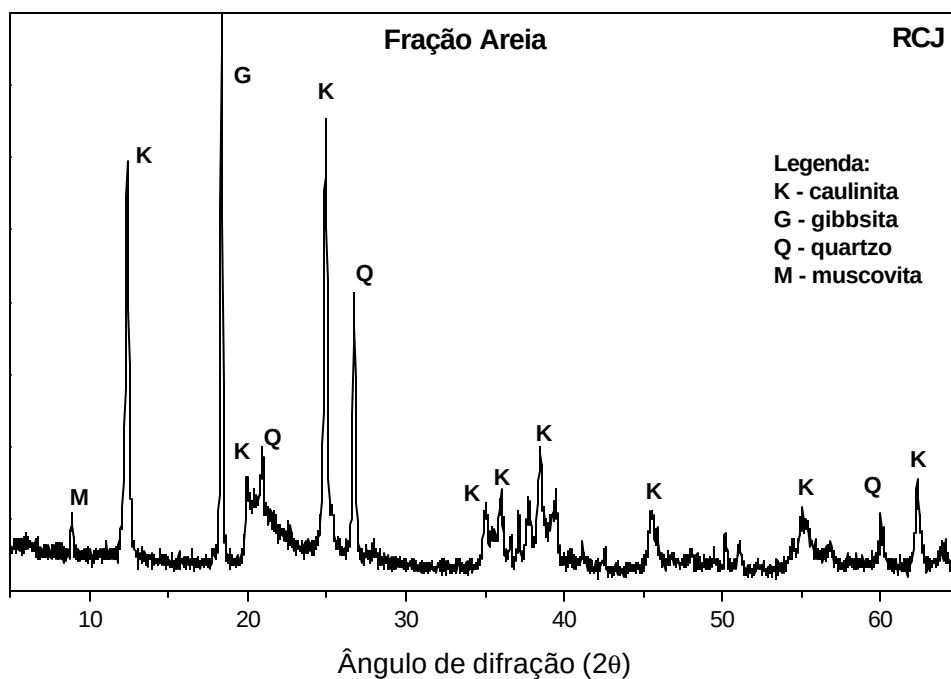


Figura 79. Difratoograma de raios-x da fração areia do resíduo RCJ.

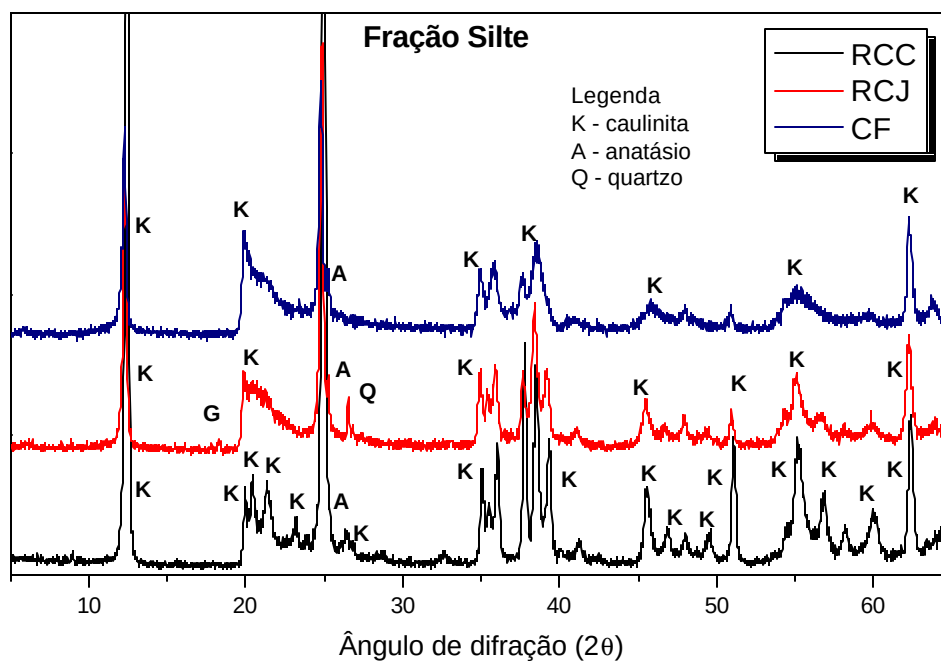


Figura 80. Difratoogramas de raios-x da fração silte dos resíduos CF, RCJ e RCC.

O fato dos resíduos serem constituídos basicamente por caulinitas demonstra a excelente qualidade como matéria-prima para a produção da MCAR, pois, segundo Ambroise, Martin-Calle e Pera (1993), a fabricação dessa pozolana somente é possível através da calcinação de argilas contendo teores mínimos de 90% de caulinita. Os autores ainda ressaltam que esses teores são muito raros de se alcançar naturalmente em depósitos econômicos de caulins, daí a necessidade do beneficiamento da matéria prima. Rocha (2005) completa que a demanda por um rígido controle de produção acaba restringindo o MCAR a aplicações especiais. No caso dos caulins da Amazônia, a alta pureza faz com que até mesmos os resíduos, produtos do descarte do processo de beneficiamento, sejam caulins também de alta pureza para os critérios de fabricação das pozolanas, sem que haja a necessidade da aplicação de rígidos parâmetros de controle para remoção de impurezas, aspecto esse que pode reduzir os custos da pozolana fabricada a partir desses caulins.

Outro ponto relevante para a reatividade das pozolanas é a quantidade de defeitos na estrutura cristalina da caulinita. Estudos indicam que caulinitas com maior quantidade de defeitos são as mais apropriadas para a produção da metacaulinita porque proporcionam maiores taxas de desidroxilação e, conseqüentemente, maior reatividade (AMBROISE; MURAT; PERA, 1985b; ZAMPIERI, 1989; KAKALI et al, 2001). A Tabela 24 apresenta as características das caulinitas ordenada (“sensu stricto”) e desordenada ou mal cristalizada⁸³.

No CF, o elevado grau de desordem é evidenciado pelo pico principal da caulinita (001), que se mostra alargado na base. Além disso, o primeiro triplete, situado entre $19,9^\circ$ e $23,8^\circ$ 2θ (4,70 a 3,73Å), é constituído por apenas um único pico a 4,45 Å e os outros dois tripletes, localizados entre 35° e 40° 2θ (2,55 a 2,24Å), são formados somente por duas reflexões (duplete) mal definidas. No RCJ, a caulinita também possui quantidades elevadas de defeitos, uma vez que o primeiro triplete encontra-se sob a forma de uma banda associada a um único pico bem individualizado, ao passo que os demais tripletes são compostos por três picos também bem individualizados e agudos (Figura 77). Embora a caulinita do RCJ seja considerada com alto grau de defeitos, as reflexões são bem desenvolvidas, o que denota um grau de desordem limitado. Ambas as caulinitas apresentam desordem ao longo do eixo b, sendo caracterizadas como

⁸³ Atualmente a Association Internationale Pour L'étude des argiles (AIEPA) não recomenda o uso do termo cristalinidade para o maior ou menor grau de desordem de um argilomineral. De acordo com a entidade, nenhuma metodologia para o cálculo dos índices de cristalinidade é capaz de quantificar a diversidade de defeitos estruturais presentes nos argilominerais (Guggenheim et al, 2002).

caulinitas do tipo “fire-clay” (SOUZA SANTOS, 1989). No caso do RCC (Figura 78), a caulinita é bem cristalizada, apresentando picos agudos e de alta intensidade nos ângulos 2θ de $12,46^\circ$ e $25,05^\circ$ e tripletes com reflexões bem individualizadas.

Tabela 24. Características dos difratogramas de raios-x das caulinitas bem e mal cristalizadas.

Espaçamento Å	Ângulo 2θ	Caulinita (“sensu strictu” SS)	Caulinita desordenada
7,15	12,36	Reflexão bem aguda e muito forte	Reflexão bem marcada, intensidade inferior à da caulinita bem cristalizada
4,43	20,02	Reflexões distintas e fortes porém de intensidade inferior a dos picos 7,15 e 3,5	Frequente banda de difração englobando 2 ou 3 reflexões de acordo com o grau de cristalinidade
4,35	20,39		
4,15	21,39		
3,50 – 3,60	25,42 – 24,71	3,56 – reflexão muito forte	Reflexão 3,56 menos marcada que na caulinita bem cristalizada
3,36 – 3,13	26,50 – 28,49	Reflexões fracas	Reflexões bem fracas comumente ausentes
3,09 – 2,74	28,87 – 32,65		
2,55	35,16	Grupo de reflexões bem individualizadas – Triplete	Par de reflexões (duplete) – 2,55 e 2,50
2,52	35,59		
2,48	36,19		
2,38	37,76	Grupo de reflexões bem individualizadas – Triplete	Par de reflexões (duplete) 2,37 e 2,33
2,34	38,44		
2,28	39,49		

Fonte: Thorez (1976)

A quantificação do grau de *cristalinidade* das caulinitas foi determinada pelo método de Hinckley (1963), conhecido como índice de cristalinidade de Hinckley (IH). As Figuras 81 a 83 mostram em detalhe os picos correspondentes aos planos cristalinos (020) , $(1\bar{1}0)$, $(11\bar{1})$, no

intervalo 2θ de 20 a 22° dos difratogramas de raios-x, e a Tabela 25 apresenta os valores dos IH das caulinitas estudadas. O IH determinado para a amostra com menor quantidade de defeitos, no caso o RCC, foi de 1,30. Para as amostras do CF e do RCJ, em razão da maior quantidade de defeitos, os IH foram de 0,5 e 0,3, respectivamente. O método de Hinckley mostrou-se limitado na quantificação da *cristalinidade*, pois, com base nos difratogramas dessas amostras (Figuras 76, 77 e 80), constata-se que o RCJ possui uma quantidade de defeitos inferior a do CF, todavia, o cálculo demonstra justamente o contrário, uma vez que a *cristalinidade* no método de Hinckley é avaliada com base somente nos picos do primeiro triplete. Guggenheim et al (2002) afirmam que o método de Hinckley pode ser utilizado como parâmetro qualitativo para identificar caulinitas com maior ou menor quantidade de defeitos, mas qualquer que seja o valor obtido para o índice não pode ser empregado como uma medida quantitativa.

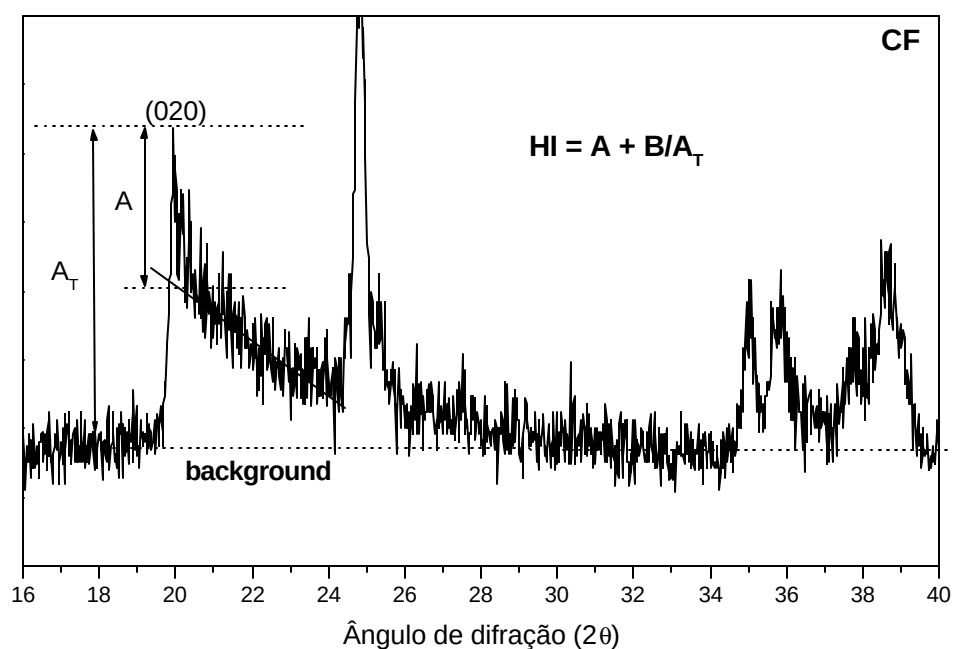


Figura 81 Difratograma de raios-x no intervalo 2θ de 19° a 22° da amostra CF.

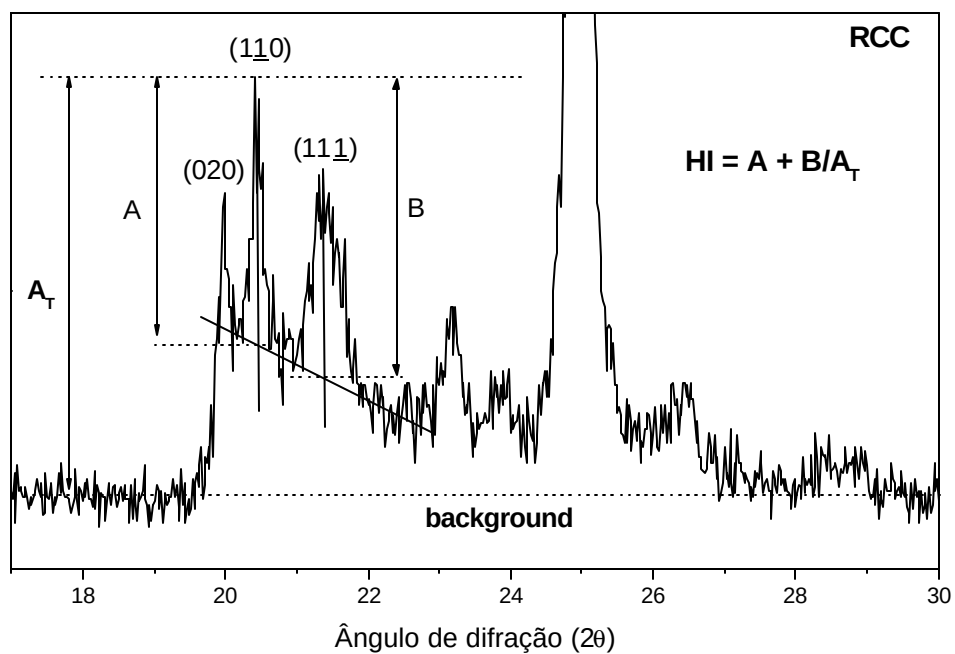


Figura 82 Difratoograma de raios-x no intervalo 2θ de 19° a 22° da amostra RCC.

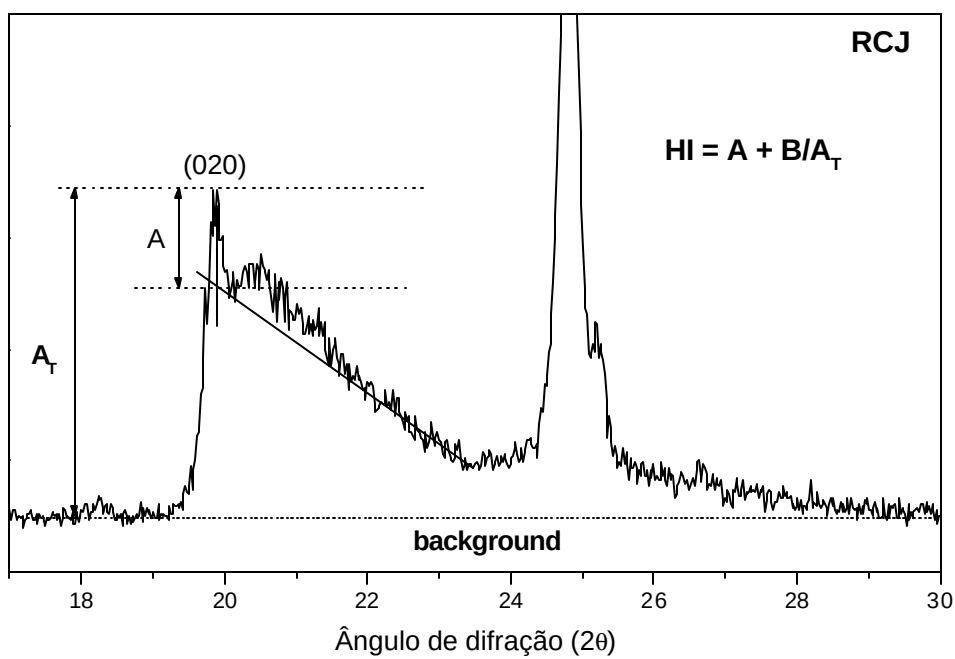


Figura 83 Difratoograma de raios-x no intervalo 2θ de 19° a 22° da amostra RCJ.

Tabela 25. Índice de cristalinidade de Hinckley dos resíduos.

Amostra	Índice de Hinckley	Cristalinidade¹
CF	0,50	Baixa
RCJ	0,30	Baixa
RCC	1,30	Alta

Fonte: Delgado et al (1994)

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho

Segundo Flament⁸⁴ (1976 apud DUARTE, 1996), a caulinita apresenta o seguinte espectro em infravermelho: quatro bandas de vibração O-H centradas em 3700, 3670, 3650 e 3620 cm^{-1} ; duas bandas de deformação Al-OH centradas em 915 e 940 cm^{-1} ; sete bandas de vibração de ligação Si-O-Si, sendo três simétricas em 690, 750 e 790 cm^{-1} , duas antissimétricas em 1010 e 1040 cm^{-1} ; uma antissimétrica Si-O em 1060 cm^{-1} e outra simétrica Si-O em 1110 cm^{-1} . Alguns pesquisadores associam a intensidade das bandas relacionadas ao radical hidroxila ao grau de desordem da caulinita (VAN OLPHEN; FRIPIAT, 1979; MURAT, 1983b). Em suma, esses autores afirmam o seguinte:

- O desaparecimento progressivo da banda em 3670 cm^{-1} concomitantemente à inversão das bandas em 3670 e 3650 cm^{-1} confirmam o alto grau de defeitos da caulinita;
- A intensidade fraca da banda 3670 cm^{-1} indica que a caulinita apresenta elevada quantidade de defeitos, todavia, quando bem desenvolvida, trata-se de uma caulinita com baixo grau de desordem;
- A duplicação da banda em 1100 cm^{-1} caracteriza uma caulinita com alto grau de desordem;
- A caulinita com baixa grau de defeitos apresenta duas bandas bem distintas em 915 e 940 cm^{-1} , sendo que essa última quando expressa sob a forma de um discreto ombro indica uma caulinita com alto grau de desordem.

Nas Figuras 84 a 86 são mostrados os espectros em infravermelho dos resíduos cauliniticos. Os resultados demonstram, para todas as amostras estudadas, essencialmente a presença da caulinita. O RCC apresentou bem definidas as quatro bandas de vibração O-H e

⁸⁴ FLAMENT, A. **Etude géologique, minéralogique et géochimique des formations kaoliniques associées aux bauxites varoises**. 1976, 120f. Thèse de Docteur de 3^e cycle, Géochimie. Appliquée. Univ. Paris, Paris.

apenas um pico em 1104 cm^{-1} , além das duas bandas de deformação Al-OH em 913 cm^{-1} e 936 cm^{-1} , o que denota o baixo grau de defeitos dessa caulinita (Figura 84).

O CF não apresentou as quatro bandas de vibração O-H, sendo detectadas apenas três bandas em 3701 , 3650^{85} e 3621 cm^{-1} (Figura 85). A quarta banda em 3670 cm^{-1} , que corresponde à vibração paralela ao plano “ab”, não foi observada, o que caracteriza o CF como uma caulinita com alto grau de defeitos. Outros aspectos que ratificam essa característica do CF são a duplicação da banda em 1117 cm^{-1} , a banda em 936 cm^{-1} sob a forma de um discreto ombro e a inversão das bandas de alta frequência entre 3670 e 3650 cm^{-1} em relação às obtidas no espectro do RCC (Figura 84).

A amostra do RCJ apresentou as quatro bandas de vibração O-H, todavia a intensidade da banda 3668 cm^{-1} foi fraca e inferior a banda 3650 cm^{-1} , o que denota que a caulinita possui um alto grau de desordem. A banda em 1104 cm^{-1} é bastante larga, tendendo a formar picos distintos, o que também demonstra um certo grau de desordem dessa caulinita (Figura 86). Duarte (1996), analisando esses caulins do Morro do Felipe, conclui que a presença dessa quarta banda, mesmo com intensidade fraca, mostra que o mineral não apresenta uma desordem muito acentuada. Esse fato foi constatado na DRX (Figura 77), tendo em vista que, embora a caulinita do RCJ seja de alto grau de defeitos, apresenta tripletes com reflexões bem definidas entre os ângulos 2θ de 35° e 40° .

Os resultados da espectroscopia de infravermelho ratificaram todas as conclusões obtidas na DRX a respeito da maior ou menor quantidade de defeitos dos resíduos avaliados.

⁸⁵ Houve a duplicação da banda de vibração a 3650 cm^{-1} , no caso 3652 cm^{-1} e 3646 cm^{-1} .

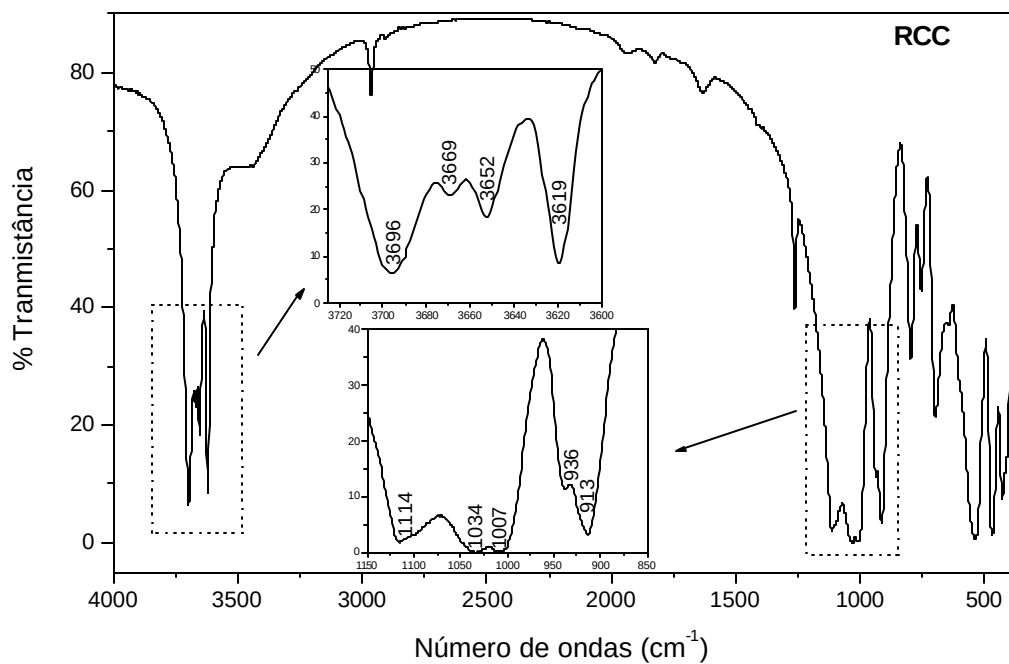


Figura 84. Espectro em infravermelho do resíduo RCC.

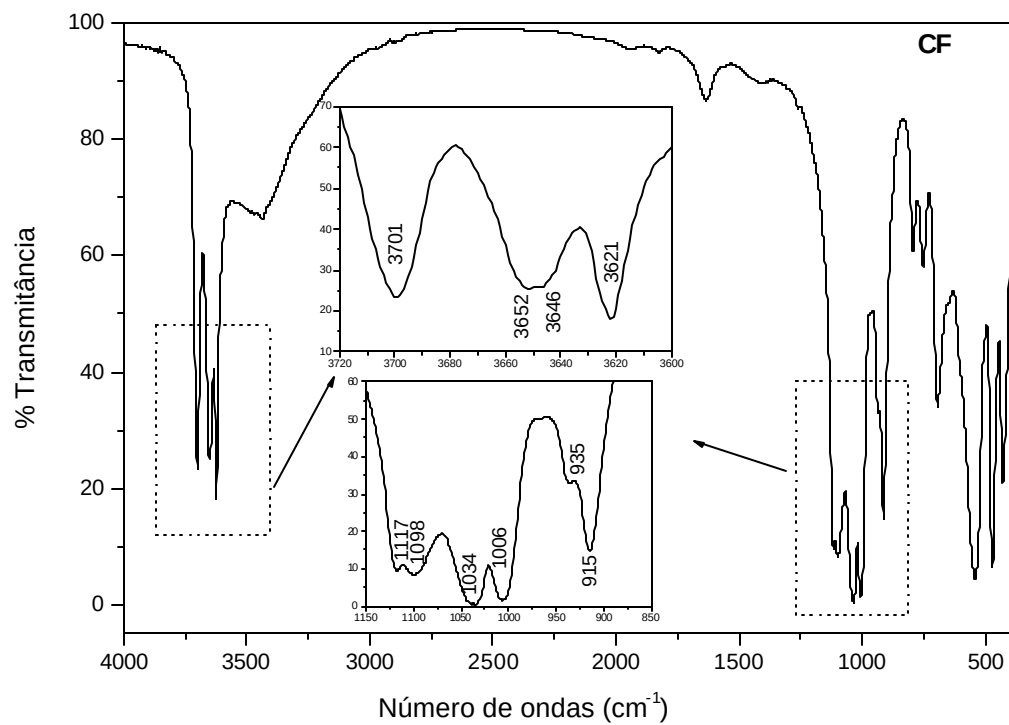


Figura 85. Espectro em infravermelho do resíduo CF.

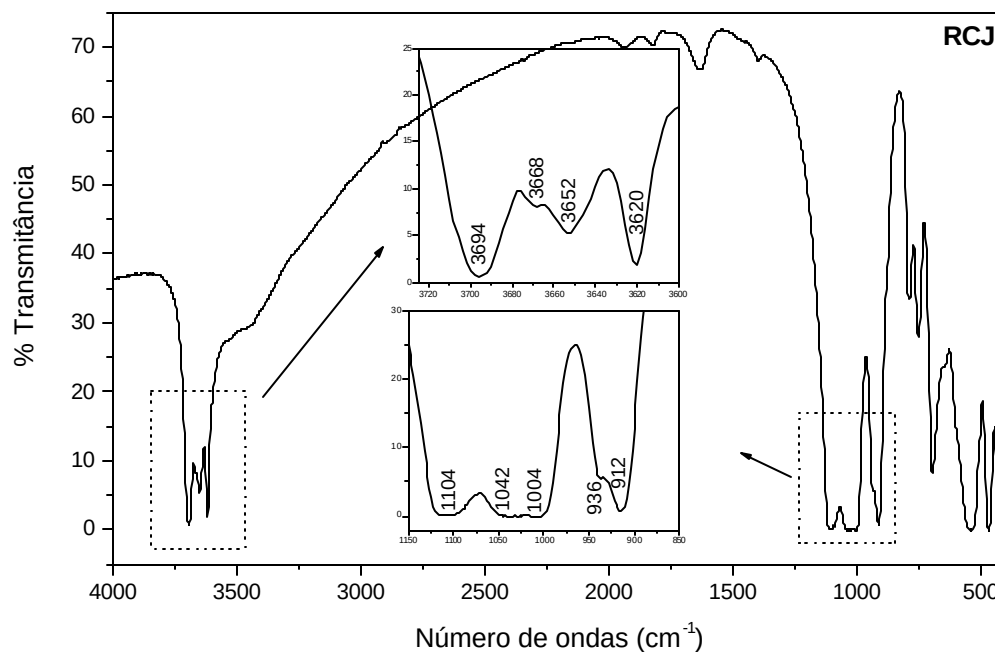


Figura 86. Espectro em infravermelho do resíduo RCJ.

5.1.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos resíduos são apresentadas na Figura 87 e na Tabela 26 são mostrados os valores das temperaturas de início e fim da liberação da água estrutural das caulinitas. Cabe salientar que as perdas de massa mostradas na Tabela 26 são exclusivamente associadas à desidroxilação das caulinitas, calculadas para os intervalos de temperatura apresentados, não sendo consideradas as perdas referentes à água de umidade e adsorvida.

Tabela 26. Resultados da análise termogravimétrica das amostras dos resíduos.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	P_m %	ΔT (T_f – T_i) (°C)	P_m/ΔT (% / °C)
CF	426	600	13,37	174	0,077
RCJ	456	622	12,97	166	0,078
RCC	478	700	12,78	222	0,056

Observações:

T_i = Temperatura inicial da desidroxilação

T_f = Temperatura final da desidroxilação

P_m = Perda de massa referente ao intervalo ΔT

ΔT = Intervalo de temperatura referente à desidroxilação da caulinita

P_m / ΔT = Taxa de desidroxilação

Todas as três amostras apresentaram perdas de massa abaixo do valor teórico da caulinita, 13,96% (GRIM, 1963), contudo os resultados são expressivos e indicam, no mínimo, 92% de caulinita para o resíduo de menor percentual, o que os caracteriza como caulins de alta pureza, aspecto esse já constatado anteriormente pelas outras análises mineralógicas (DRX e IV). No termograma do RCJ foi detectada a presença de gibbsita através da perda de massa de 0,41%, situada no intervalo de temperatura entre 264°C e 380°C. Esse percentual corresponde a 0,74% de gibbsita no RCJ.

O CF foi o que apresentou a maior perda de massa, 13,37%, enquanto que a variação de massa por aquecimento do RCC foi a menor dentre as dos caulins estudados devido à menor quantidade de caulinita nesse resíduo, ocasionada pela proporção mais elevada de minerais acessórios, mais especificamente o quartzo, conforme será discutido no item 5.2.

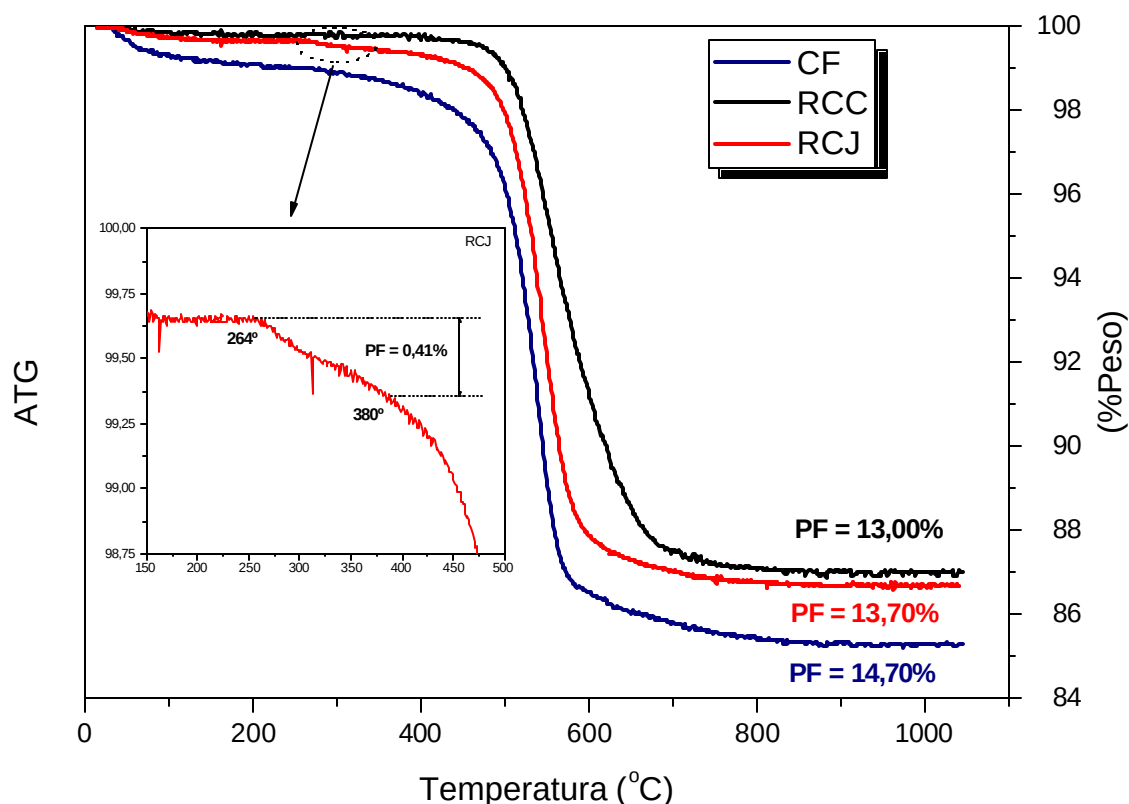


Figura 87. Análise termogravimétrica dos resíduos cauliníticos.

No CF, as temperaturas de início e fim da desidroxilação foram mais baixas que as observadas nos resíduos da centrifugação por causa da maior quantidade de defeitos da caulinita, que demanda, em relação a caulinita com baixo grau de defeitos (RCC), uma menor quantidade de energia para transformá-la em metacaulinita. Esta última, por sua vez, necessitou de uma quantidade de energia maior não somente para iniciar a desidroxilação como também para finalizá-la, visto que o intervalo para completar a destruição total da caulinita com baixo grau de defeitos foi de 222°C, enquanto que para as com alto grau de defeitos, CF e RCJ, foram de 174°C e 166°C, respectivamente (Tabela 26). A caulinita do RCJ, por apresentar uma quantidade de defeitos ligeiramente inferior a do CF, necessitou de uma temperatura maior para iniciar a desidroxilação. Contudo, as taxas de desidroxilação das duas caulinitas com alto grau de defeitos são praticamente idênticas e superiores a da caulinita com baixo grau de defeitos, apresentando excelente concordância com as conclusões de Zampieri (1989) e Kakali et al (2001) a respeito

das caulinitas com alto grau de defeitos, que proporcionam as maiores taxas de desidroxilação e as maiores reatividades. Isso significa que as caulinitas com maior quantidade de defeitos, no caso o CF e o RCJ, podem produzir pozolanas de alta reatividade a um menor custo energético.

5.1.4 Análise termodiferencial

Os resultados das análises termodiferenciais dos caulins são mostrados na Figura 88 e na Tabela 27, e refletem apenas a presença da caulinita nos resíduos. Grim (1963) comenta as diferenças entre as caulinitas com maior ou menor quantidade de defeitos nos termogramas. A caulinita com baixo grau de defeitos não apresenta pico endotérmico a 110°C porque não tem água entre as camadas estruturais, a menos que contenha água livre; o pico de desidroxilação a 600°C é intenso e agudo; a linha base é ascendente até a região do pico exotérmico entre 970°C e 980°C, no qual ocorre antes um pequeno pico endotérmico característico da caulinita com baixo grau de defeitos. O termograma da caulinita com alto grau de defeitos é semelhante ao da bem cristalizada, apenas com algumas diferenças como a presença do pico endotérmico em torno de 110°C, uma menor inclinação ou horizontalidade da linha base após o pico endotérmico e a ausência do pico endotérmico próximo ao pico exotérmico.

Alguns desses indícios citados acima foram observados nos termogramas dos resíduos, outros não. Por exemplo, não foi presenciado em nenhum termograma o pico endotérmico em torno de 110°C referente à água de umidade e à água adsorvida, mas nas caulinitas com alto grau de defeitos, CF e RCJ, ocorreu uma nítida deflexão entre 50° e 200°C, interpretada por Grim (1963) como indício de alto grau de defeitos. No RCC, essa deflexão foi menos acentuada, o que caracteriza a menor quantidade de defeitos na caulinita desse resíduo, aspecto outrora evidenciado pela DRX e pela IV. A horizontalidade da linha base após o pico endotérmico da desidroxilação da caulinita foi constatada nas caulinitas CF e RCJ, comprovando o alto grau de defeitos dessas caulinitas, contudo, essa característica ficou também evidenciada no termograma da caulinita com baixo grau de defeitos, o RCC. Os picos endotérmicos anteriores ao pico exotérmico de nucleação da mullita, inerentes as caulinitas com alto grau de defeitos, não foram observados nas caulinitas do CF e do RCJ, assim como no RCC. Segundo Souza Santos (1989), a

diferenciação entre os dois tipos de caulinitas se torna muito difícil na análise térmica porque existem uma série de graus intermediários de “cristalinidade” entre os extremos, além de outros fatores como a granulometria, uma vez que a finura elevada, que é o caso de todos os resíduos (assunto discutido no item 5.3), tende a reduzir as diferenças entre as curvas ATD de caulinitas com maior ou menor quantidade de defeitos, tornando os termogramas mais semelhantes ao da primeira.

Tabela 27. Resultados da análise termodiferencial das amostras dos resíduos.

Amostra	Pico Endotérmico			Pico Exotérmico		
	T_i	T_{max}	T_f	T_i	T_{max}	T_f
CF	426	547	600	977	1000	1019
RCJ	456	553	622	965	986	1020
RCC	478	557	700	977	1008	1029

Observações:

T_i = Temperatura inicial da desidroxilação

T_{max} = Temperatura máxima do pico endotérmico

T_f = Temperatura final da desidroxilação

Na Figura 88 observa-se nitidamente que nos resíduos avaliados o início e o fim da desidroxilação obedeceu a seguinte ordem crescente de temperatura: CF, RCJ, RCC, ou seja, da caulinita de maior para a de menor grau de defeitos. As caulinitas com alto grau de defeitos tiveram suas estruturas cristalinas destruídas em temperaturas ligeiramente mais baixas em comparação com a caulinita com baixo grau de defeitos (RCC), o que também ficou evidenciado na ATG. No CF, a desidroxilação iniciou-se a 426°C e foi completada a 600°C, enquanto que para o RCJ as temperaturas de início e fim foram 456°C e 622°C, respectivamente; ambas apresentando picos endotérmicos bem desenvolvidos. No RCC, o intervalo entre o início e fim da desidroxilação foi muito maior do que para o CF e RCJ, ocorrendo a 478°C e 700°C, respectivamente. O pico endotérmico no RCC foi menos intenso e mais largo do que os observados nas demais caulinitas. Isto é atribuído ao maior percentual de quartzo presente nesse resíduo, conforme será discutido no item 5.2. Com relação as reações exotérmicas de nucleação da mullita, todas foram marcadas pela intensa liberação de calor, evidenciadas por picos exotérmicos agudos.

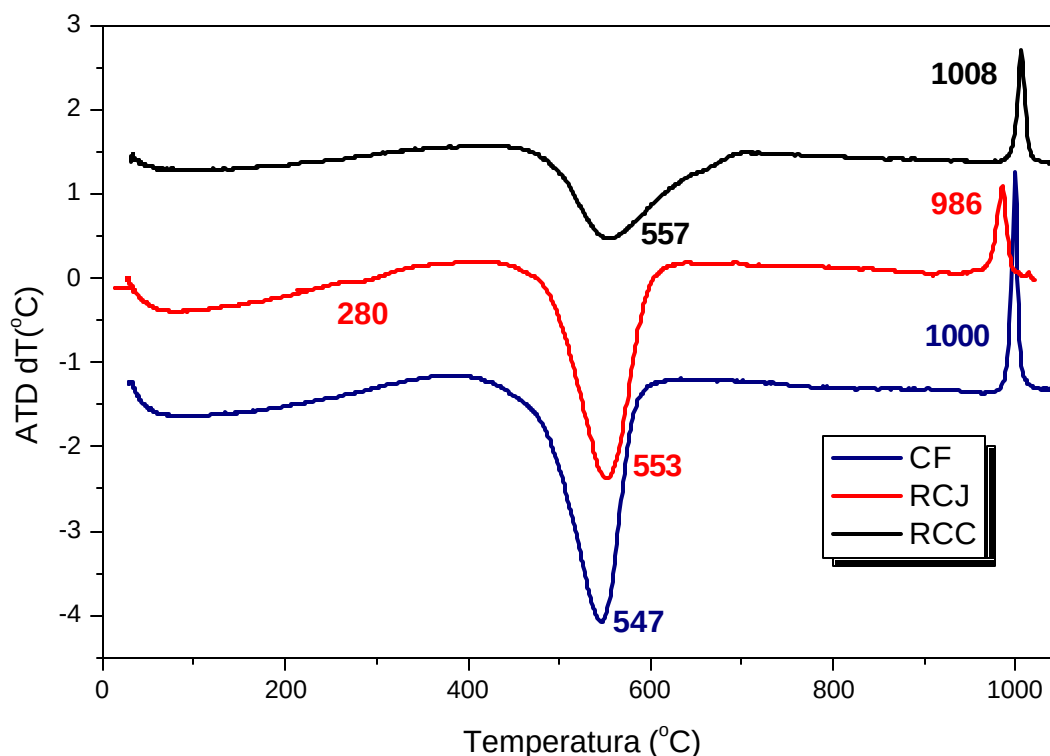


Figura 88. Análise termodiferencial dos resíduos cauliniticos.

No RCJ foi detectada uma quantidade ínfima de gibbsita, identificada pelo pico endotérmico a 280°C (Figura 88). Na ATG também foi possível observar uma ligeira perda de massa na referida temperatura. Contudo, esse pico apresenta-se deslocado, 280°C ao invés de 320°C. É possível que a ocorrência desse deslocamento seja por causa de alguma substituição do Al pelo Fe na estrutura octaédrica da gibbsita, apesar de que na DRX da fração areia do RCJ (Figura 79) ter sido constatado a presença de uma gibbsita de alta cristalinidade, sem deslocamento do pico principal a 4,85Å.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A caulinita do RCJ consiste de cristais tabulares, pseudo-hexagonais, euédricos a subédricos, estes últimos em razão de partículas com formas irregulares (Figura 89). A granulometria das partículas é extremamente fina e altamente heterogênea, com populações granulométricas distintas, nas quais se observam, na grande maioria, cristais bem individualizados, com tamanhos inferiores a $1\mu\text{m}$ e a presença de agrupamentos maiores de cristais, com diâmetros diversos, variando entre $3\mu\text{m}$ e $40\mu\text{m}$ (Figuras 90 a 93). No caulim da mina não se verifica a presença de agregados de partículas (DUARTE, 1996), ao passo que no resíduo isto se torna muito mais freqüente (Figuras 94 a 96). Esse aspecto é atribuído ao fato do resíduo ser constituído pelos minerais descartados no processo de beneficiamento, dentre os quais as partículas maiores de caulinitas. Contudo, ainda assim o resíduo mantém algumas características do caulim da mina como a baixa granulometria e a existência de uma orientação mais nítida com empilhamento de partículas tabulares na forma de feixes (Figura 96). No resíduo, assim como no caulim da mina, não foram identificadas estruturas vermiculares do tipo “booklets” como são observadas no RCC.

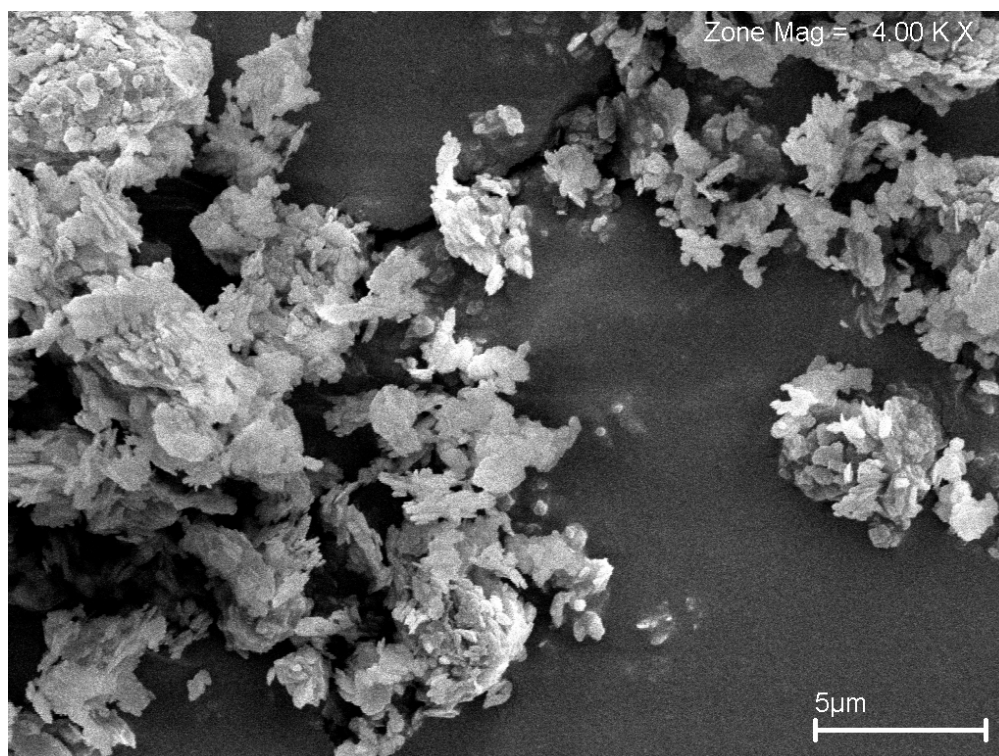


Figura 89. Imagens de MEV do RCJ.

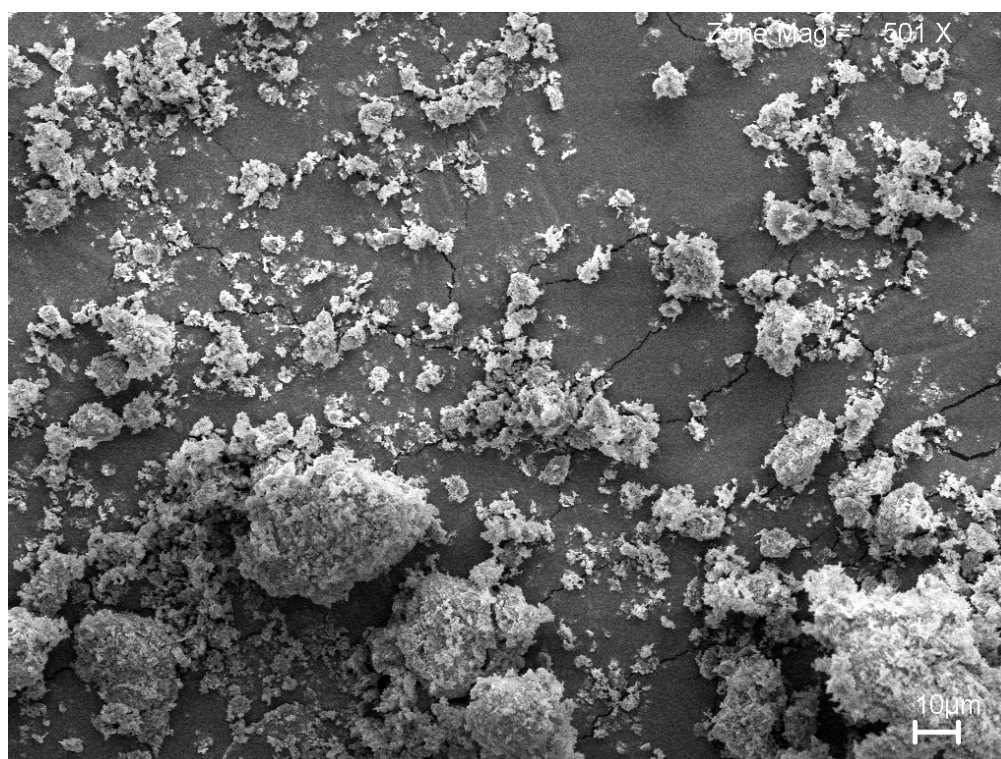


Figura 90. Imagens de MEV do RCJ.

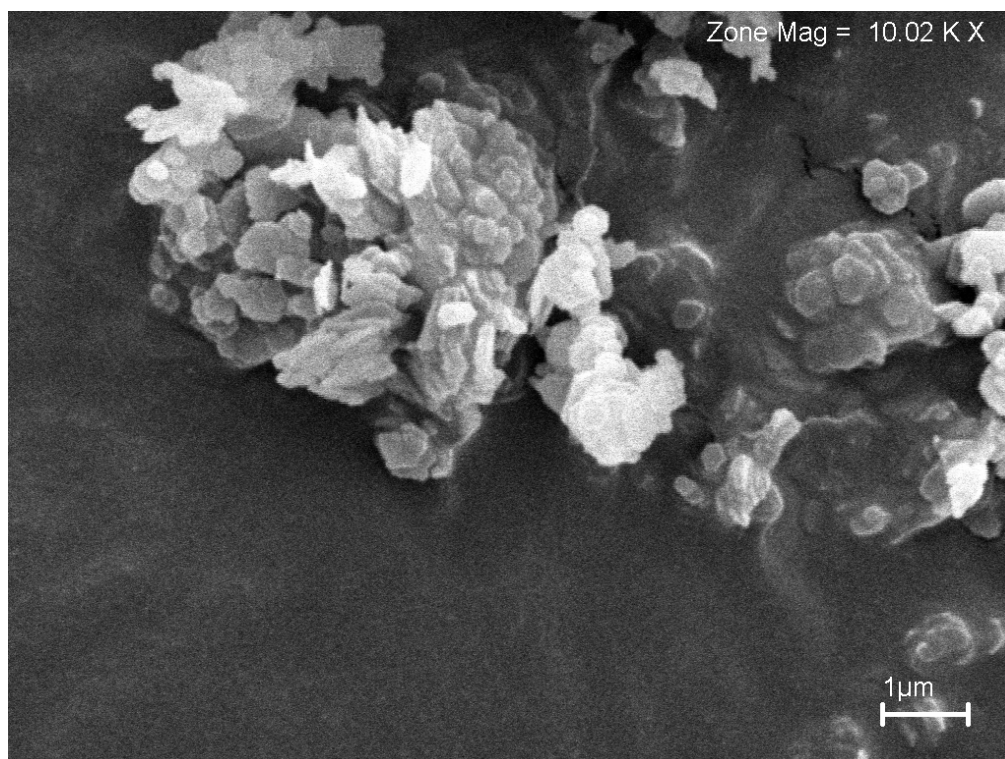


Figura 91. Imagens de MEV do RCJ.

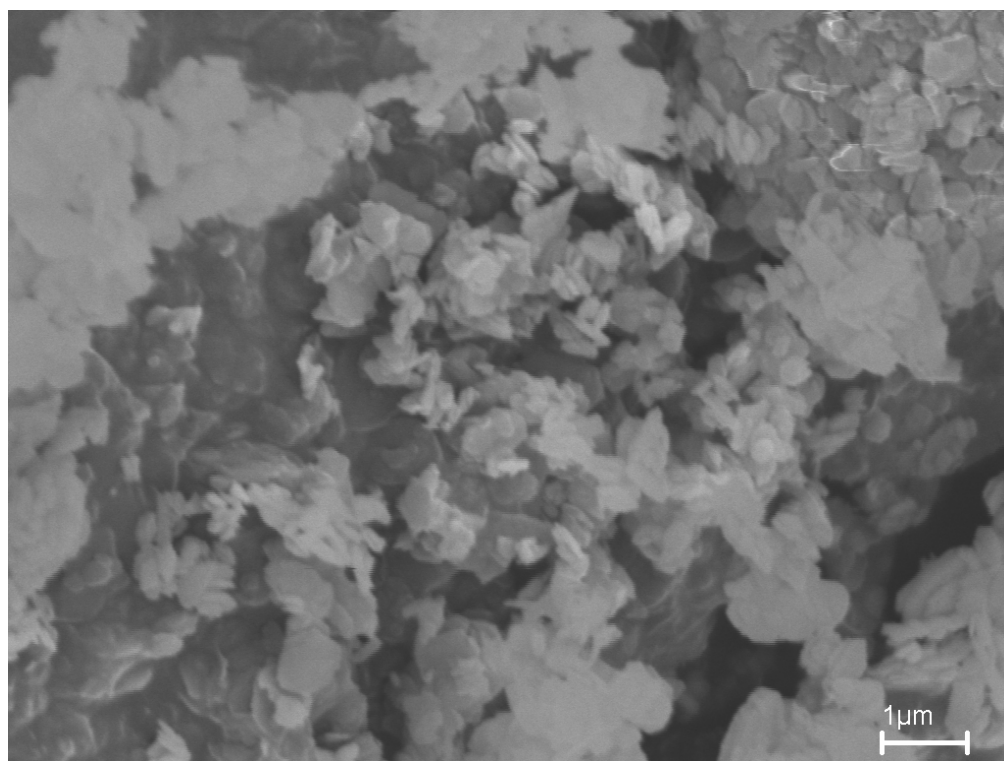


Figura 92. Imagens de MEV do RCJ.

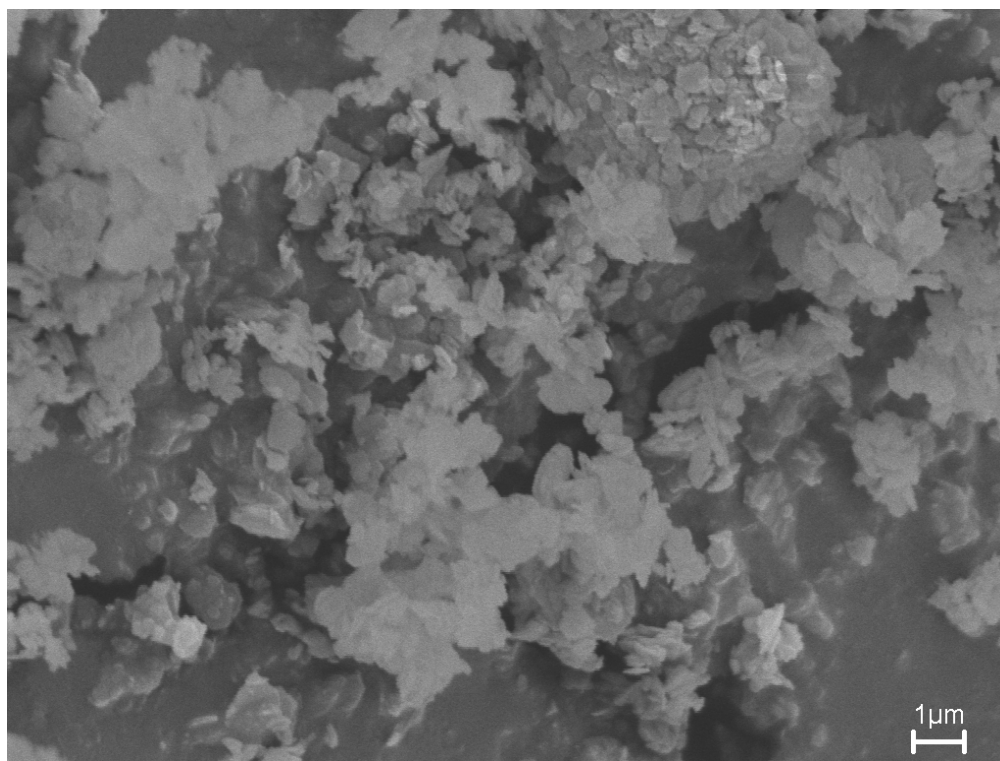


Figura 93. Imagens de MEV do RCJ.

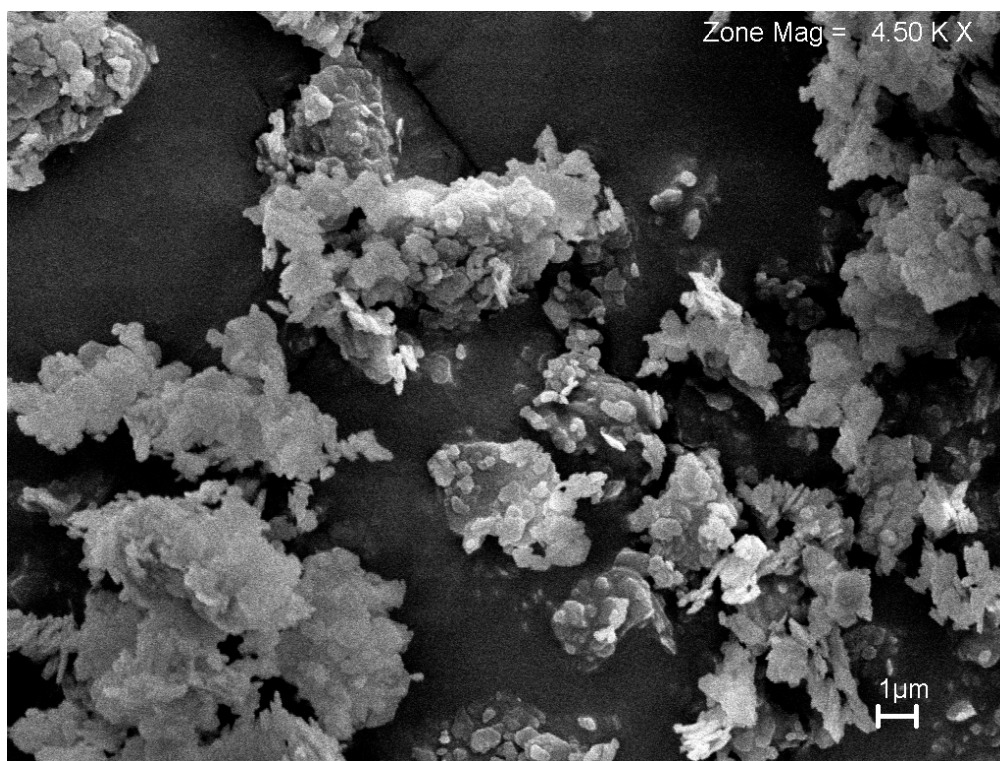


Figura 94. Imagens de MEV do RCJ.

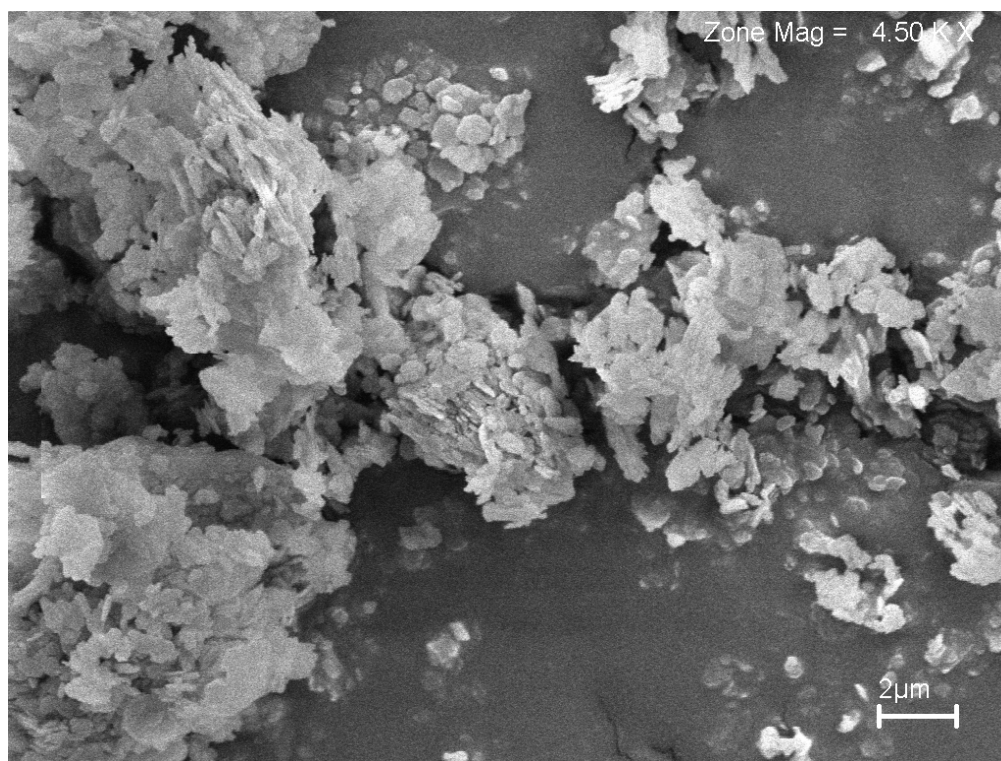


Figura 95. Imagens de MEV do RCJ.

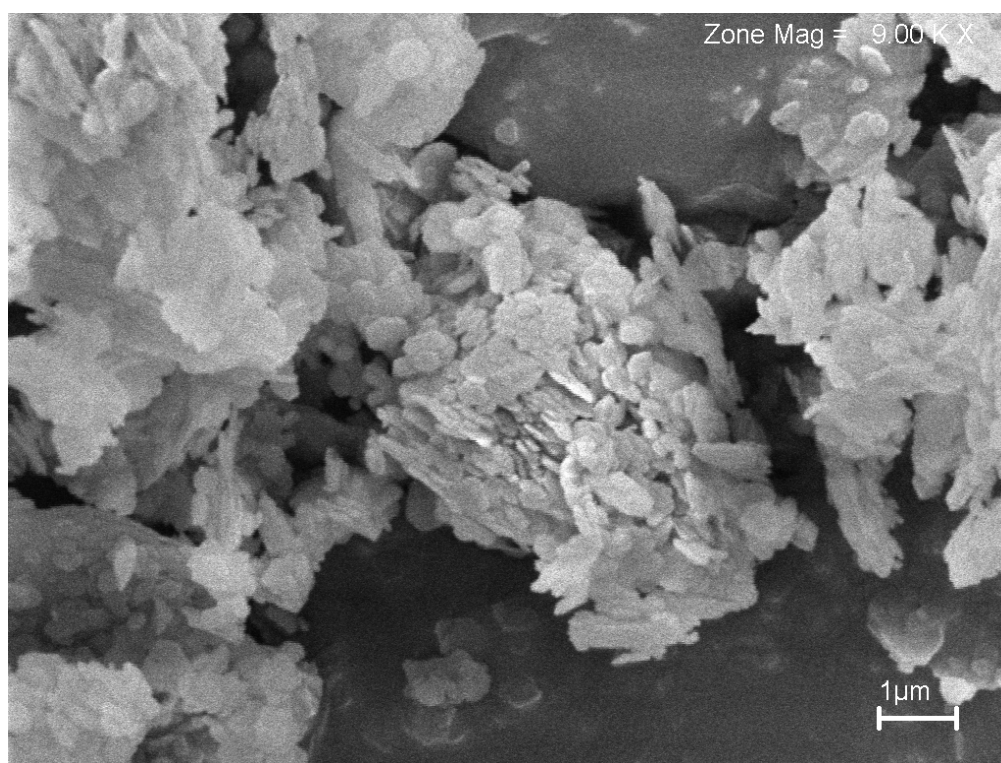


Figura 96. Imagens de MEV do RCJ.

O resíduo gerado do processo de beneficiamento da PPSA (RCC) é composto essencialmente por agregados vermiculares (“booklets”) e na forma de leque, bem desenvolvidos, euédricos a subédricos, além de partículas maiores de quartzo (Figuras 97 a 99). No caulim da mina do Rio Capim, Kotschoubey, Truckenbrodt e Hieronymus (1996) distinguiram duas populações granulométricas, com cristais maiores dispersos e agrupados. No resíduo não ficou tão evidenciado a presença desses cristais individualizados, mas sim de agregados de partículas, a grande maioria descartada no processo de beneficiamento, mais especificamente na etapa de centrifugação, com diâmetros que variam de 5 a 15 μm , podendo atingir até 30 μm (Figura 100).

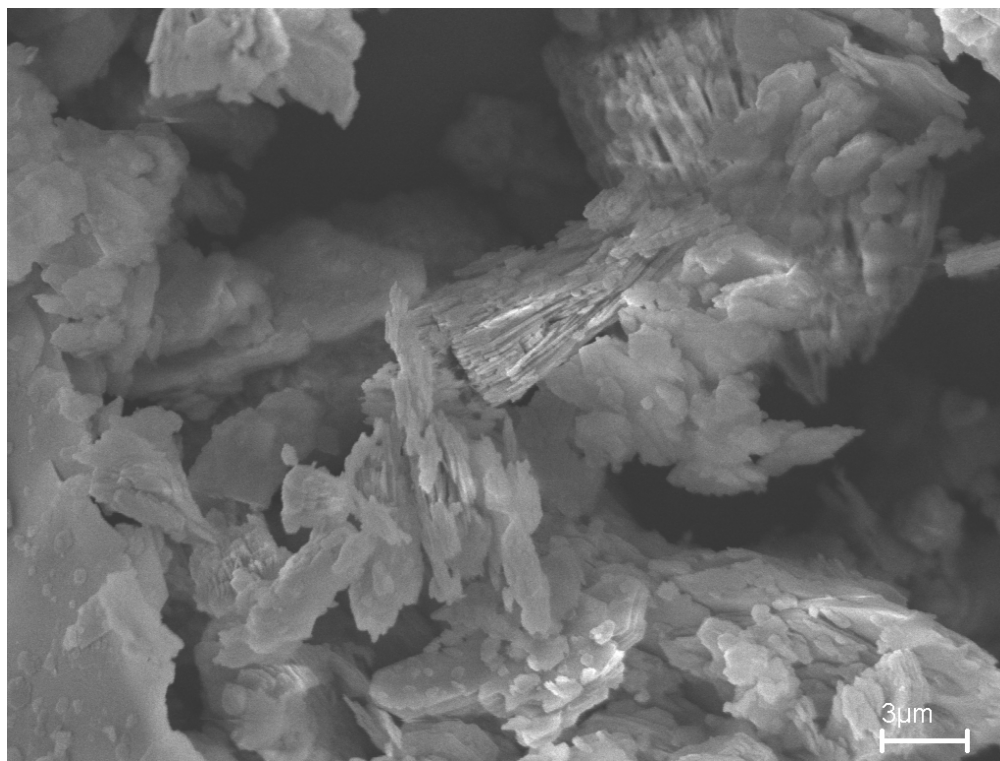


Figura 97. Imagens de MEV do RCC.

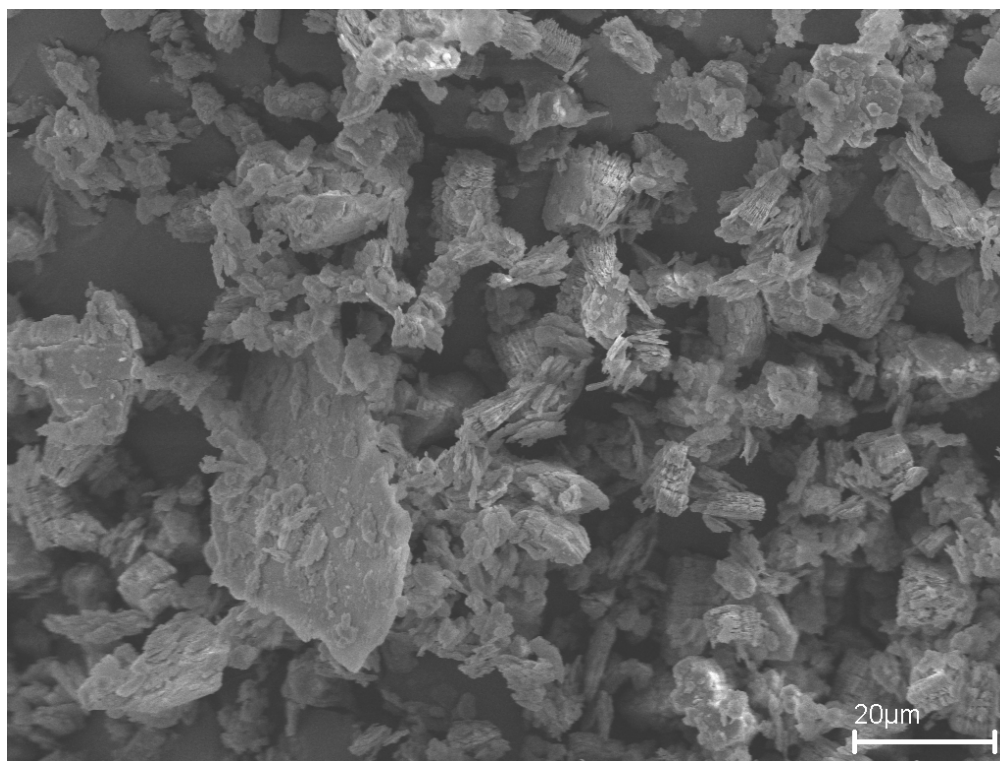


Figura 98. Imagens de MEV do RCC.

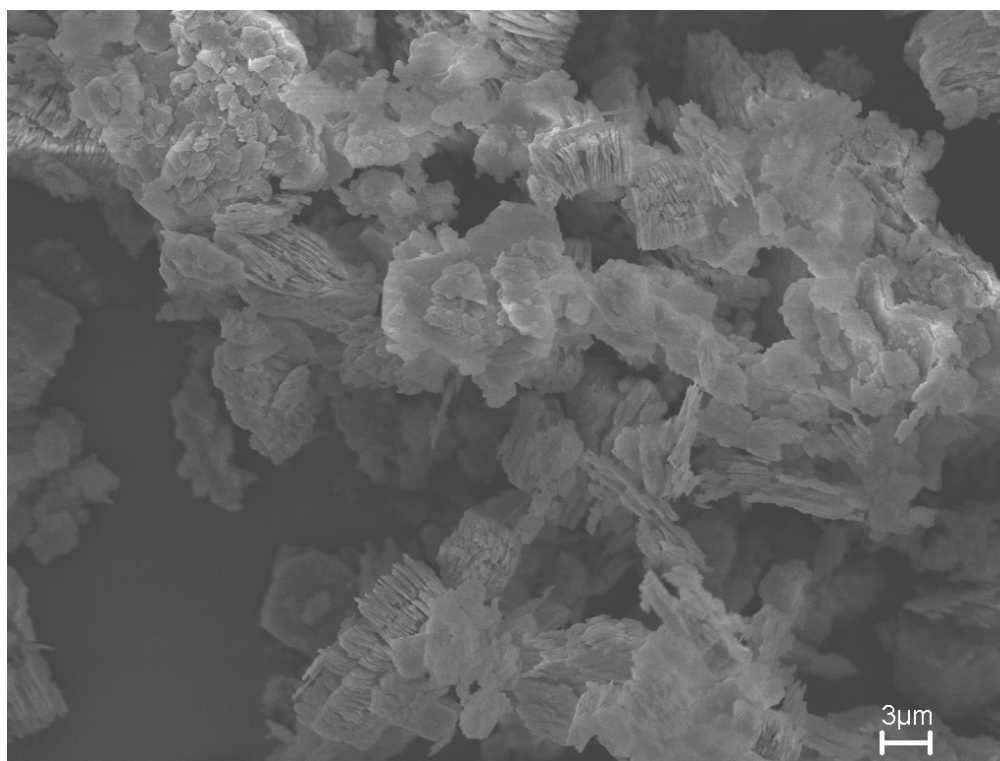


Figura 99. Imagens de MEV do RCC.

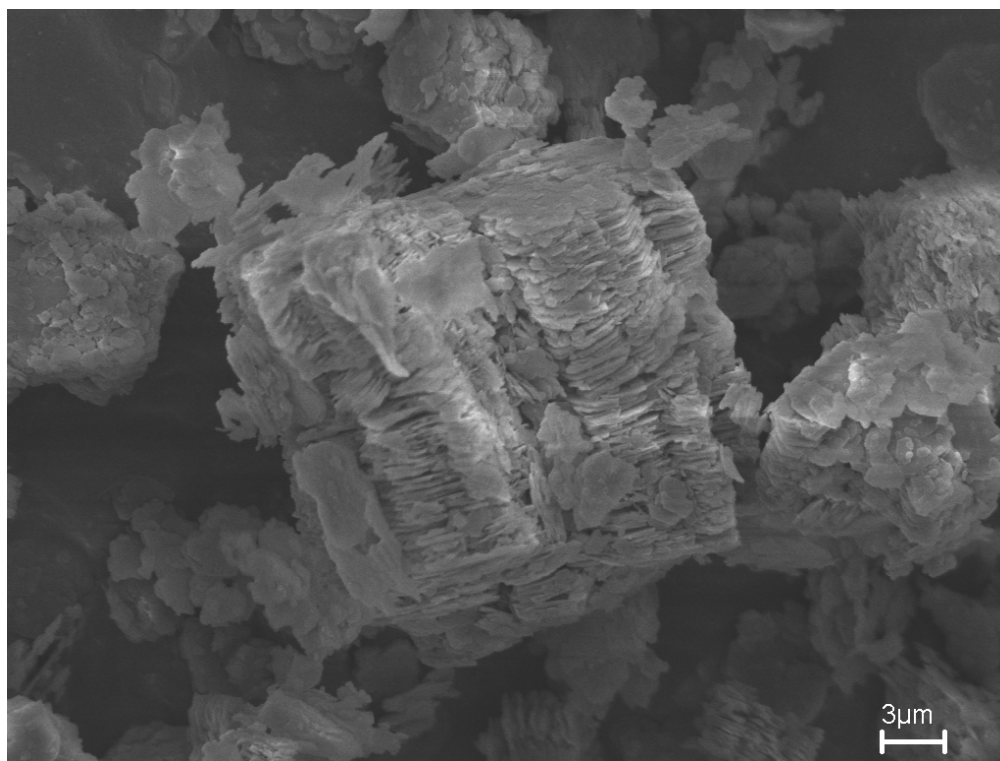


Figura 100. Imagens de MEV do RCC.

O CF é composto essencialmente por aglomerados de partículas, de forma esféricas, com diâmetros raramente superiores a $30\mu\text{m}$ (Figuras 101 e 102). Esses aglomerados esféricos são formados por caulins de uma textura extremamente fina, com cristais subédricos, cujos diâmetros são na grande maioria inferiores a 200nm (Figura 103). Sobre a superfície dos agregados esféricos é possível identificar diminutas pústulas de $\text{Al}(\text{OH})_n$ amorfo ou mal cristalizado (assunto discutido na análise química). O CF, originalmente, não possui essa micromorfogia, isto se deve ao fato do material ter sido submetido ao processo de beneficiamento. Durante a etapa de secagem, quando a polpa de caulim redisperso atravessa os secadores do tipo “spray-dryer”, as partículas do caulim se aglomeram e adquirem a forma esférica ao passarem pelos orifícios do atomizador que se encontra em alta rotação. Apesar do tamanho desses agregados ser relativamente grande, são facilmente dispersos, fazendo com que adquiram sua composição granulométrica original, o que foi constatado na separação das frações (Tabela 23) e na determinação da distribuição granulométrica (assunto discutido no item 5.3), na qual o diâmetro médio das partículas (DMP) foi bastante reduzido, $0,2\mu\text{m}$.

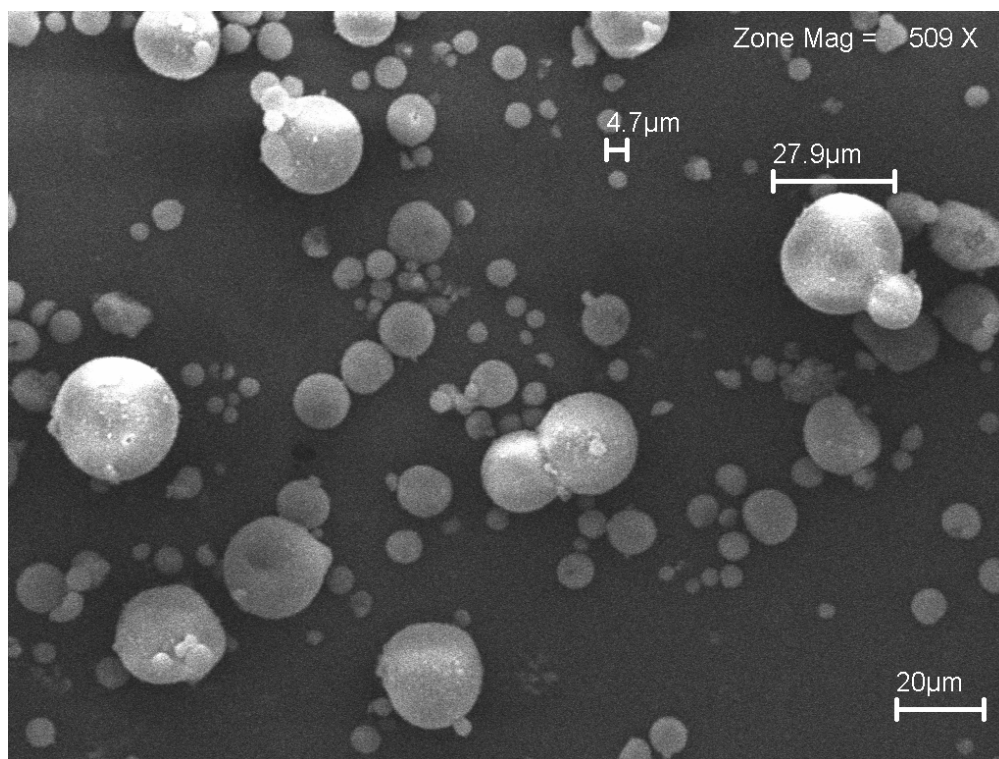


Figura 101. Imagens de MEV do CF.

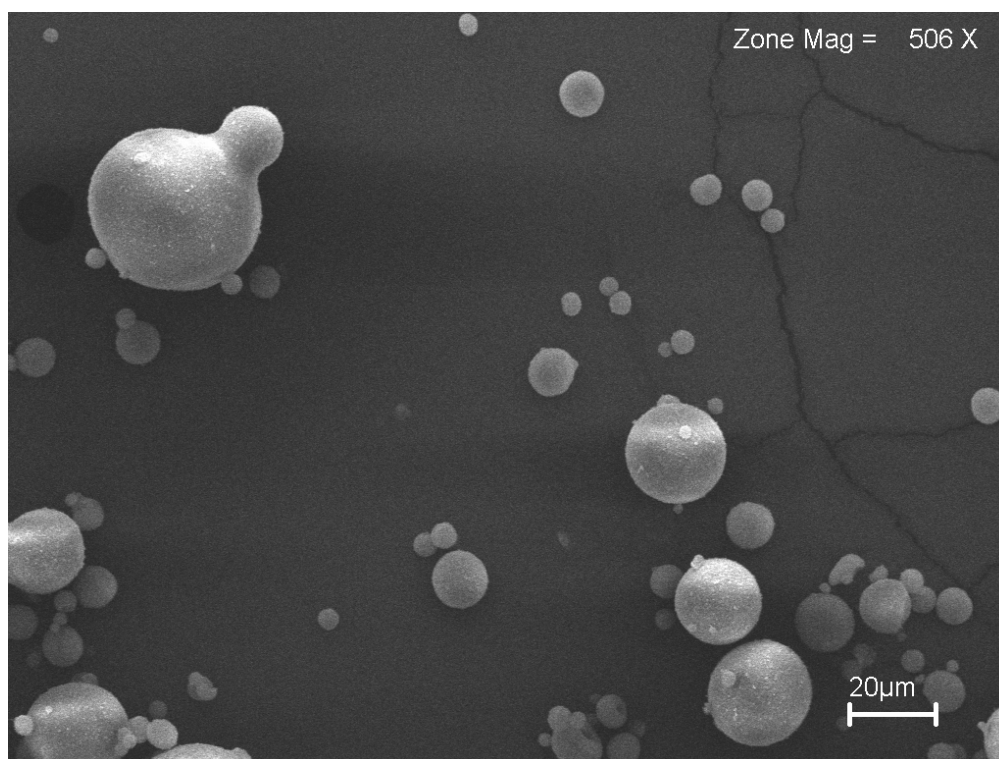


Figura 102. Imagens de MEV do CF.

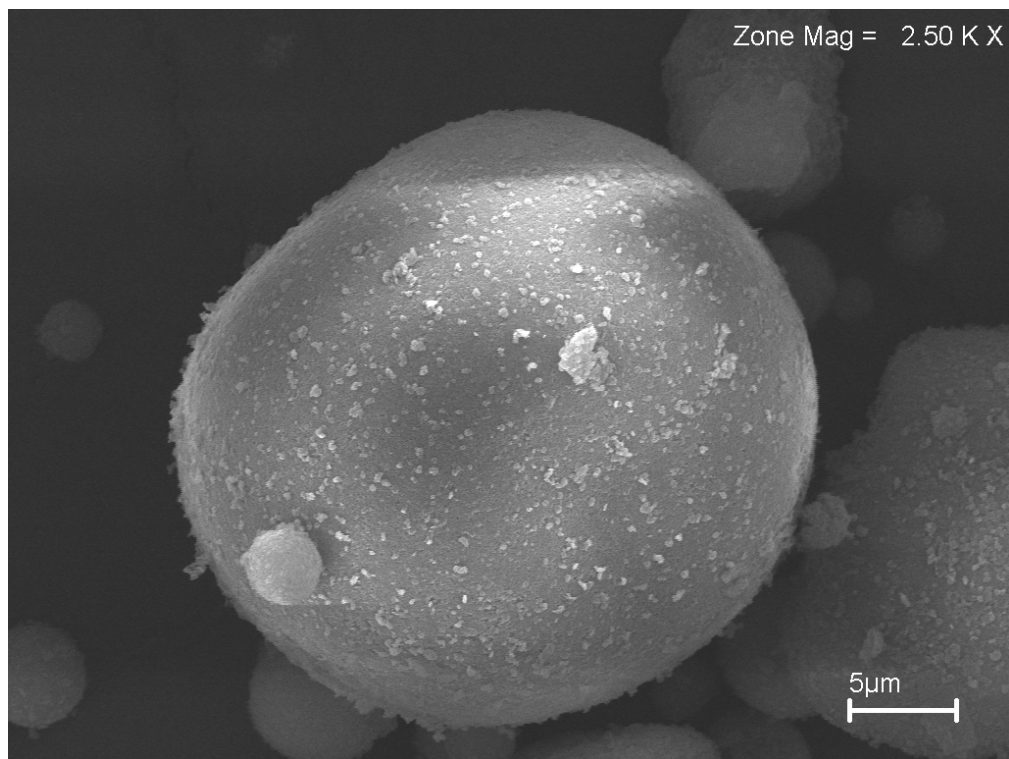


Figura 103. Imagens de MEV do CF.

5.2 ANÁLISE QUÍMICA

As composições químicas das três amostras de caulim são mostradas na Tabela 28. Os resultados demonstram que os caulins estudados são constituídos basicamente por caulinita (fase pozolanicamente ativa), tendo em vista as similaridades dos valores de perda ao fogo e da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de todas as amostras com os percentuais teóricos da caulinita, 13,96% e 1,178%, respectivamente (GRIM, 1963). Os valores de perda ao fogo apontados na análise química foram semelhantes aos obtidos na ATG (Figura 87).

Tabela 28. Análise química das amostras de caulim.

Determinações (%)	AMOSTRAS		
	CF	RCJ	RCC
SiO ₂	43,40	43,80	46,90
Al ₂ O ₃	38,40	37,10	38,20
Fe ₂ O ₃	1,20	2,10	0,73
TiO ₂	1,80	2,20	0,78
Na ₂ O	0,41	0,26	0,18
K ₂ O	0,04	0,05	0,07
CaO	0,02	0,03	0,01
MgO	0,29	0,31	0,31
MnO	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P ₂ O ₅	0,052	0,21	0,03
P.F.	14,57	13,87	13,57
TOTAL	100,19	99,94	100,79
SiO ₂ livre	0,49	0,23	2,42
SiO ₂ reativo	42,91	43,57	44,48
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ *	1,117	1,174	1,164

* Para efeito de cálculo utilizou-se o SiO₂ potencialmente reativo (SiO₂ – SiO₂ livre).

O RCJ foi o que apresentou a razão SiO₂/Al₂O₃ e o valor de perda ao fogo mais próximos do ideal para o mineral caulinita, assim como a menor quantidade de sílica livre (quartzo), 0,23%. Os valores de ferro e titânio nesse resíduo são bastante elevados, superiores a 2 %. No caulim da mina processado os teores de ferro e titânio também não são desprezíveis, entre 1 e 2% (DUARTE, 1996). O titânio foi identificado na DRX na forma de anatásio, enquanto que nenhum mineral de óxido ou hidróxido de ferro foi detectado nas análises mineralógicas, o que leva a crer que os percentuais de Fe reconhecidos na análise química estejam associados à estrutura cristalina da caulinita, fato que já fora citado anteriormente por Coura, Meori e Kern (1986) e Duarte (1996), indicando a substituição parcial do Al pelo Fe, aspecto esse responsável pela desordem detectada ao longo do eixo b na estrutura da caulinita do Morro do Felipe. Souza Santos (1989) também acredita nessa possibilidade.

O RCC foi o caulim que apresentou o teor de quartzo mais elevado dentre os resíduos estudados, 2,42%, enquanto que os percentuais de ferro e titânio foram os mais reduzidos, 0,69% e 0,80%, respectivamente, o que explica a elevada alvura desse resíduo (Figura 104). O titânio foi identificado na DRX na forma de anatásio. Sousa (2000) estudou separadamente os minerais pesados desse caulim e identificou além do anatásio, outros minerais de Ti como o rutilo e a ilmenita.

No caso do CF, a perda ao fogo foi superior ao valor teórico da caulinita, 14,70%, e o conteúdo de quartzo é relativamente baixo. Os teores de ferro e titânio encontrados são relativamente elevados, em particular o do titânio, o que explica sua cor ligeiramente amarelada (Figura 104). A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,117 para o CF foi a menor dentre as dos caulins estudados e inferior ao valor teórico, dando indícios que essa caulinita seja mais aluminosa do que o normal, apesar de não ter sido detectado nenhum mineral associado à presença do Al como a gibbsita, o diásporo ou a boehmita nas análises de DRX, ATD e ATG. A explicação pode estar na hipótese levantada por Kotschoubey, Truckenbrodt e Hieronymus (1996), na qual o enriquecimento relativo em Al indicaria uma lixiviação pouco mais acentuada da sílica na parte superior dos depósitos, resultando em um ligeiro aumento de Al nesse nível. Ainda segundo os autores, esse Al em excesso não estaria como um mineral, mas sim na forma de “clusters” de $\text{Al}(\text{OH})_n$ amorfo ou mal cristalizado, conforme pode ser visto na forma de diminutas pústulas (Figura 103). A Figura 104 mostra lamínas preparadas com polpas dos três caulins, na qual se observa a extrema alvura desses materiais, o que corrobora os resultados das análises de que são constituídos essencialmente de caulinita com a presença de alguns minerais acessórios.

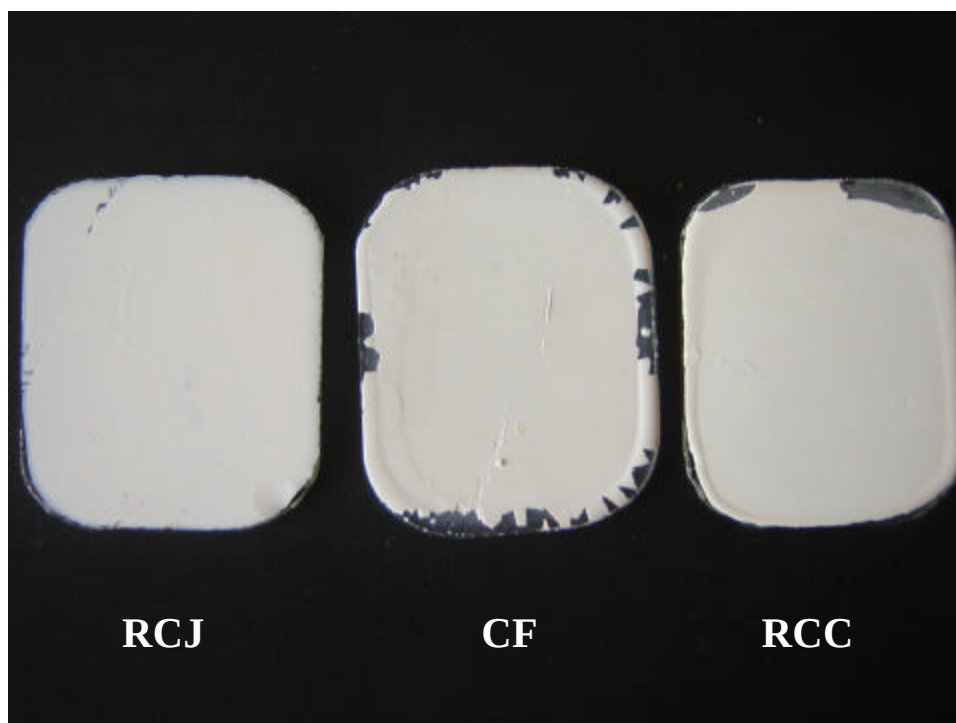


Figura 104. As lâminas preparadas com os resíduos RCJ, CF e RCC.

Os teores de quartzo (sílica livre), entre 0,18 e 2,42%, sobre a massa do material “in natura”, são desprezíveis e não comprometem a reatividade pozolânica dos caulins quando calcinados. De acordo com Ambroise, Martin-Calle e Pera (1993), somente teores de quartzo e mica acima de 10% (sobre a massa total do material calcinado) é que prejudicam de modo significativo as propriedades pozolânicas do material. Os teores entre 1 e 2% de ferro e titânio nos caulins CF e RCJ não comprometem a alvura dos resíduos CF e RCJ, pelo contrário, ambos apresentam uma alvura elevada, quase comparada a do RCC (Figura 104). Os álcalis encontram-se em percentagens reduzidas, porém não desprezíveis como observados nos caulins da mina ou no CF sem beneficiamento. O percentual de Na_2O para os caulins das jazidas normalmente situa-se entre 0,01% e 0,07% (DUARTE, 1996; SOUSA, 2000), ao passo que nos resíduos verificou-se de 0,18% a 0,41%. Atribuem-se esses valores ao uso de produtos a base de sódio (hexametáfosfato de sódio) como agentes dispersantes em algumas etapas do beneficiamento.

5.3 ANÁLISE FÍSICA

A Tabela 29 mostra as determinações das características físicas avaliadas e a Figura 105 apresenta as distribuições granulométricas de todos os caulins estudados.

Tabela 29. Características físicas das amostras de caulim.

Determinações	Amostras		
	CF	RCC	RCJ
Massa Específica (kg/dm³)	2,55	2,57	2,53
Área Superficial Específica (ASE) (m²/g)	15,20	8,80	14,80
Diâmetro médio das partículas (DMP) (mm)	0,20-0,30	0,9-1,0	0,4-0,5

Os valores reduzidos de massa específica, na ordem de 2,53 a 2,57 kg/dm³, indicam que são todos os caulins são constituídos basicamente por caulinita, com baixos teores de outros minerais secundários como por exemplo quartzo, muscovita, anatásio e gibbsita, ratificando os resultados encontrados nas análises química e mineralógica.

Com relação à finura, constata-se que os resíduos são caulinitas extremamente finas, com diâmetros médios entre 0,2 e 1,0µm e áreas superficiais específicas variando de 8,80m²/g a 15,20m²/g. Cabe destacar o CF como o caulim de maior finura e maior área superficial específica. Há uma incongruência desses resultados com as imagens obtidas na MEV, que mostram as partículas do CF na forma de agregados esféricos com diâmetros entre 10 e 30µm (Figuras 101 a 103). Essa divergência se deve ao fato dos agregados esféricos formados na secagem do caulim serem facilmente dispersos em água, fazendo com que na etapa de preparação das amostras para a difração a laser, na qual empregam polpas com agentes dispersantes, os agregados esféricos sejam eliminados, tornado as partículas do CF individualizadas.

Os resíduos processados apresentam uma granulometria mais grossa que a do CF em parte porque recebem uma contribuição maior de material mais grosso, descartado da etapa de centrifugação, além, obviamente, das características físicas inerentes a cada tipo de caulim.

No caso do RCC, a granulometria ligeiramente maior é consequência das características micromorfológicas das partículas, formadas em grande parte por agregados vermiculares, com

diâmetros entre 5 e 15 μ m (Figuras 97 a 100), entretanto, na análise da distribuição granulométrica houve uma divergência do que fora observado na MEV, pois o DMP dessa caulinita ficou situado entre 0,9 e 1 μ m. Assim como foi comentado anteriormente para o CF, essa diferença é atribuída à preparação das amostras para a análise granulométrica por difração a laser, que emprega um agente dispersante a base de sódio no ensaio.

Com relação à área superficial específica, é possível que a diferença de quase 50% da área superficial específica do RCC para as dos demais caulins se deva à presença dos agregados vermiculares anteriormente comentados, que reduz a área superficial de contato das partículas individualizadas da caulinita. No caso dos agregados esféricos do CF formados nos secadores do tipo “spray-dryer”, possivelmente sejam muito mais permeáveis as moléculas do N₂.

A reatividade e o desempenho de uma metacaulinita não estão associados somente à quantidade de fase pozolanicamente ativa presente (caulinita), mas também à finura e, conseqüentemente, à área superficial específica. Sob essa ótica, todos os caulins estudados são excelentes matérias primas para a produção da MCAR.

Em suma, levando-se em consideração os aspectos de pureza, maior ou menor quantidade de defeitos da estrutura cristalina e finura como critérios de definição da matéria-prima, o CF e o RCJ seriam as melhores caulinitas para a produção da MCAR. Cabe salientar que o CF, apesar de ter sido processado, as características determinadas nesse trabalho foram muito semelhantes às do material “in natura”, mostradas no trabalho de Kotschoubey, Truckenbrodt e Hieronymus (1996). A exceção ficou por conta da morfologia das partículas.

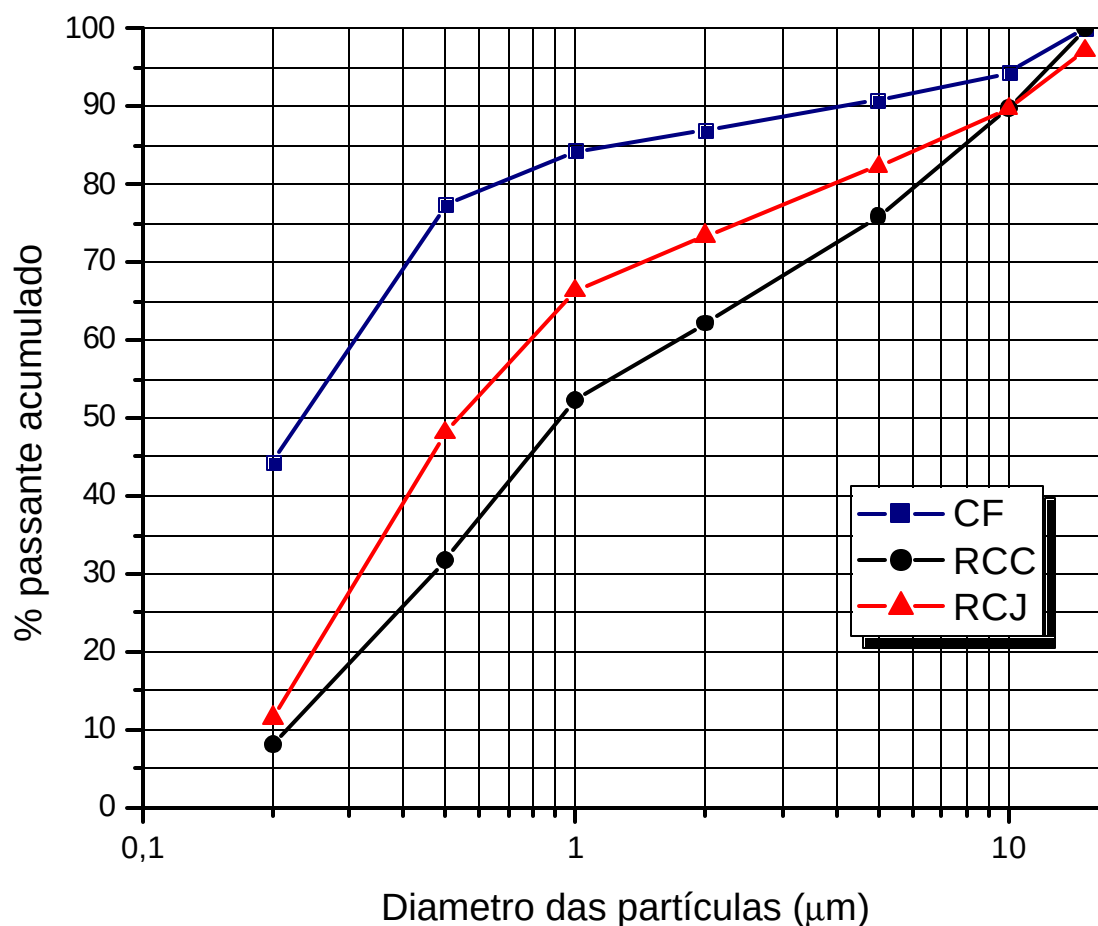


Figura 105. Curvas de distribuição granulométrica dos caulins.

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

- Os teores de caulinitas dos três caulins estudados são bastantes elevados, sendo superiores, no mínimo, a 92%. No CF somente o anatásio foi identificado como mineral acessório. No RCC, o anatásio e o quartzo, e no RCJ foram detectados além desses, muscovita e gibbsita. O RCC foi o que apresentou o maior teor de quartzo, 2,42%, contudo, são percentuais desprezíveis que não comprometem a qualidade dos materiais como matéria-prima para a produção de MCAR;

- Os teores de ferro e titânio no CF e, principalmente, no RCJ são superiores a 1%, contudo não prejudicaram a alvura dos resíduos. No RCC, esses percentuais são reduzidos pela metade, o que é responsável pela alvura superior desse resíduo;
- Os conteúdos de sódio presentes em todos os materiais de partida são relativamente elevados, entre 0,18% e 0,41%, e são atribuídos ao processo de beneficiamento, no qual são empregados produtos a base de sódio para a dispersão das polpas de caulins;
- A alta pureza desses resíduos faz com que não seja necessária a aplicação de rígidos parâmetros de controle para remoção de impurezas, aspecto esse que pode reduzir os custos da pozolana;
- As caulinitas do CF e o do RCJ possuem estrutura com alto grau de defeitos, com desordem ao longo do eixo b, enquanto que a caulinita do RCC possui baixo grau de defeitos. A maior quantidade de defeitos na estrutura das caulinitas do CF e do RCJ é um aspecto favorável à produção da MCAR, uma vez que proporciona uma maior taxa de desidroxilação, acarretando em um aumento de reatividade ou na redução do consumo de energia para a fabricação da pozolana;
- Todos os caulins são constituídos por partículas extremamente finas, sendo o CF o que apresentou a maior área superficial específica ($15,2 \text{ m}^2/\text{g}$) e a granulometria mais baixa dentre os materiais de partida, com diâmetro médio das partículas entre 0,2 e $0,3 \mu\text{m}$. O RCJ também é constituído por partículas muito finas, com diâmetros inferiores a $1 \mu\text{m}$ e área superficial específica elevada, $14,8 \text{ m}^2/\text{g}$. O RCC foi o caulim de granulometria mais grossa, com diâmetro médio entre 0,9 e $1 \mu\text{m}$ e área superficial específica de $8,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Os resíduos da centrifugação (RCJ e RCC) possuem a granulometria mais grossa que a do CF porque são produtos do descarte do processo de beneficiamento enquanto que o CF é um material estéril que naturalmente apresenta elevada finura das partículas;
- As partículas que compõem o caulim RCC são agregados vermiculares de cristais pseudo-hexagonais bem formados, de tamanhos maiores, na ordem de 5 a $15 \mu\text{m}$. O RCJ é constituído

de cristais tabulares, pseudo-hexagonais, euédricos a subédricos, com populações granulométricas distintas, nas quais se observam, na grande maioria, cristais bem individualizados, com tamanhos inferiores a $1\mu\text{m}$ e a presença de agrupamentos maiores de cristais, com diâmetros diversos, variando entre variando de $3\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$. No caso do CF, originalmente é composto por cristais de tamanhos extremamente reduzidas, geralmente subédricos, com diâmetros inferiores a 500nm , todavia, durante a etapa de secagem adquiriu a forma de microagregados esféricos com diâmetros entre 10 e $30\mu\text{m}$;

- Os resultados de todas as análises foram convergentes e apontam os três caulins estudados como matérias primas excelentes para a produção do MCAR, tendo em vista serem constituídos essencialmente por caulinita de baixa granulometria, com destaque para o CF e para o RCJ, que, além da alta pureza e finura, possui alto grau de defeitos na estrutura cristalina. O fato do CF ter sido previamente beneficiado não trouxe melhorias significativas nas características do CF, pelo contrário, aumentou sua granulometria em relação ao do material “in natura”

6 AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DOS MATERIAIS TRANSFORMADOS (POZOLANAS)

O presente capítulo apresenta os resultados de reatividade obtidos com as pozolanas (metacaulinitas) produzidas a partir da calcinação e moagem dos resíduos cauliniticos, e cuja discussão engloba aspectos da influência da cristalinidade de cada tipo caulinita (maior ou menor quantidade de defeitos) sobre a temperatura de queima e, conseqüentemente, sobre a reatividade das mesmas. As pozolanas foram caracterizadas física e mineralogicamente de modo análogo à etapa anterior, e a avaliação da atividade pozolânica foi realizada através de métodos mecânicos, químico e por calorimetria, conforme descritos a seguir.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS POZOLANAS

Os difratogramas de raios-x dos três resíduos calcinados às temperaturas de 750°C, 850°C e 900°C são mostrados nas Figuras 106, 107 e 108 e as suas características físicas encontram-se na Tabela 30. De modo geral, independente do tipo de caulim, as amostras calcinadas apresentaram duas expressivas bandas de amorfização entre os ângulos 2θ de 10° e 30°, intervalo esse normalmente caracterizado por reflexões fortes e agudas da caulinita, o que evidencia a presença da metacaulinita nos resíduos calcinados. Quanto maior a temperatura de calcinação, maior foi o grau de desidroxilação (desordenamento) da caulinita, fato esse também corroborado pelos valores de perda ao fogo (Tabela 30) e pelas análises térmicas (Figuras 109 a 114). Com o desaparecimento dos picos da caulinita em prol do surgimento da metacaulinita, detectou-se o anatósio e quartzo nos resíduos CF e RCC, ratificando os resultados da etapa anterior.

O efeito da temperatura sobre a destruição da estrutura cristalina da caulinita é muito mais pronunciado para aquelas com alto grau de desordem, visto que já possuem naturalmente uma estrutura com maior quantidade de defeitos, que favorece a desidroxilação para quantidades menores de energia. As calcinações do CF e do RCJ proporcionaram, para uma mesma

temperatura, pozolanas de caráter amorfo à difração de raios-x mais acentuado do que as produzidas a partir do RCC, que é uma caulinita com menor quantidade de defeitos.

Tabela 30. Características físicas dos caulins “in natura” e calcinados a 750, 850 e 900°C, moídos por 10 minutos.

		Características Físicas			
Pozolanas		Massa	Área superficial específica (m²/kg)	Diâmetro médio das partículas (mm) ¹	Perda ao fogo residual (%)
		Específica (kg/dm³)			
CF “in natura”		2,55	15,27	0,2-0,3	14,57
	750	2,49	16,80	6,0 – 7,0	1,77
CF	850	2,54	16,00	6,0 – 7,0	0
	900	2,54	13,10	7,0 – 8,0	0
RCC “in natura”		2,57	8,80	0,9 - 1,0	13,57
RCC	750	2,50	9,20	4,0 – 5,0	3,62
	850	2,50	8,30	2,0 – 3,0	1,37
	900	2,50	7,90	2,0 – 3,0	0,70
RCJ “in natura”		2,53	14,52	0,5 – 0,6	13,57
RCJ	750	2,52	14,80	4,0	1,16
	850	2,55	15,10	4,0 – 5,0	0,33
	900	2,57	12,20	8,0	0,00

Observação:

¹ Houve uma aglomeração excessiva dos caulins calcinados, por essa razão foram moídos por 10 minutos para determinação da distribuição granulométrica.

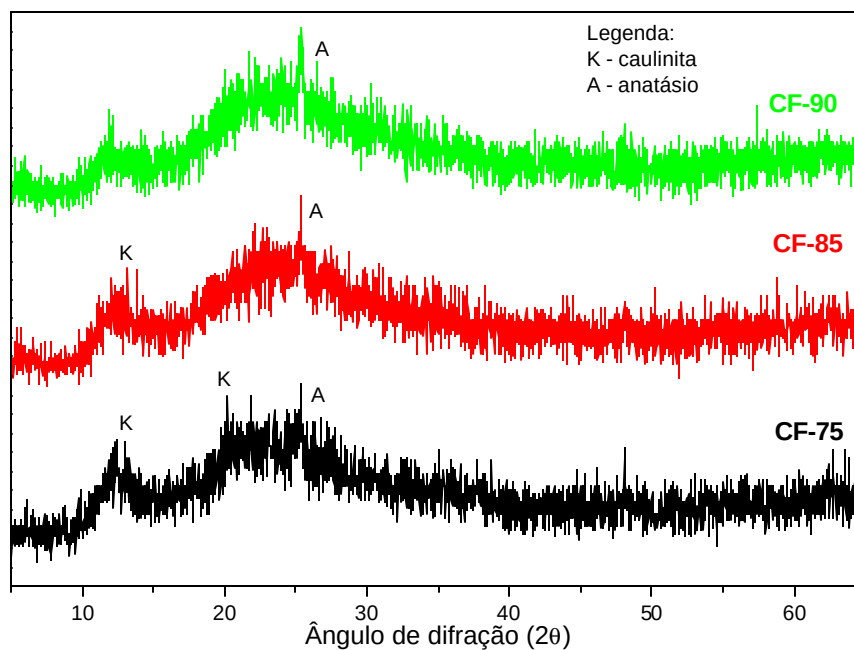


Figura 106. Difratoograma de raios-x dos CF calcinados por 750°C, 850°C e 900°C.

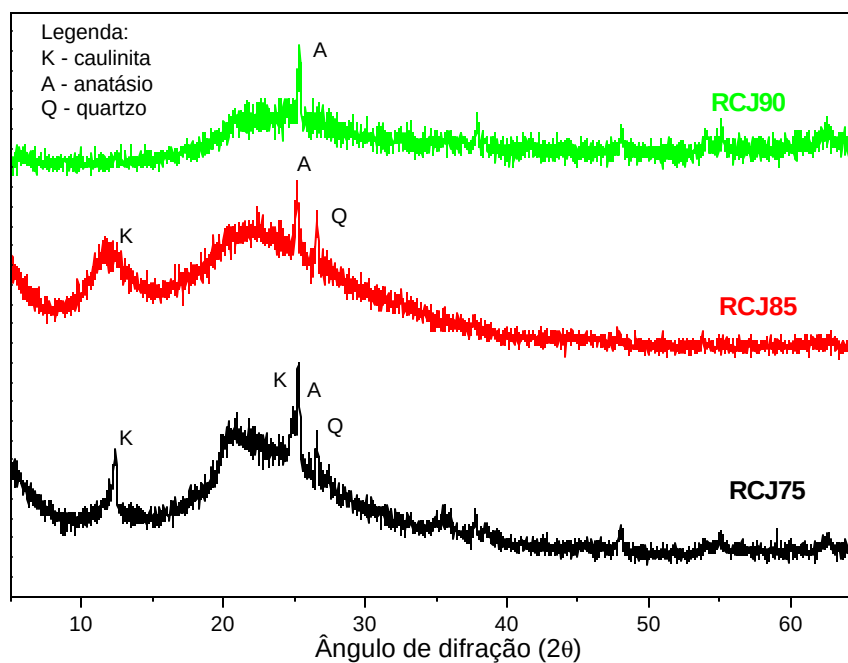


Figura 107. Difratoograma de raios-x dos RCJ calcinados por 750°C, 850°C e 900°C.

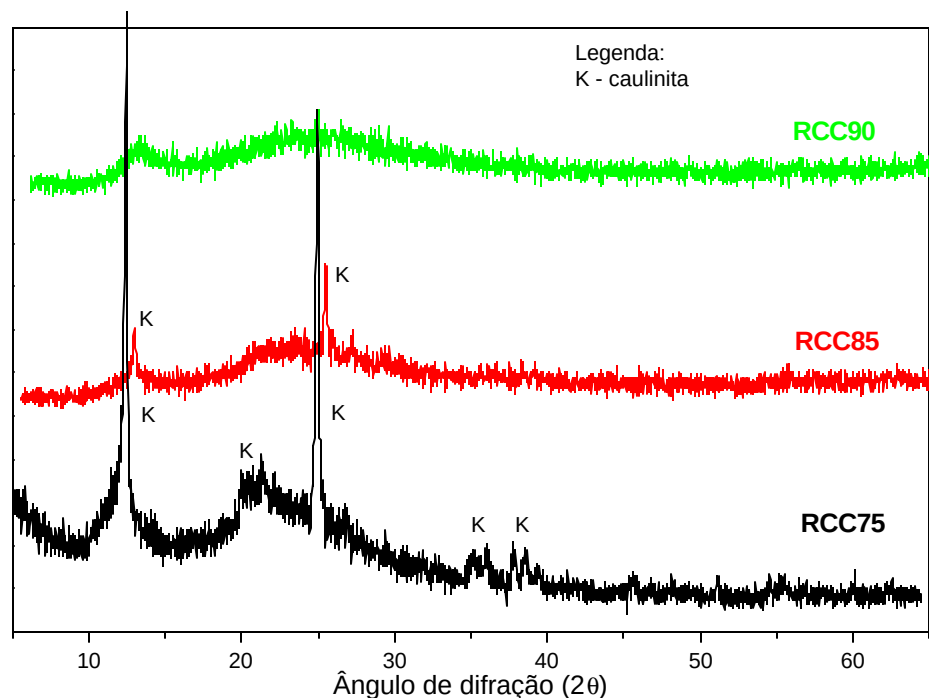


Figura 108. Difratoograma de raios-x do RCC calcinados por 750°C, 850°C e 900°C.

No CF, já não foi possível identificar para a temperatura de 750°C os picos de alta intensidade da caulinita, com espaçamentos de 7,15 Å (principal) e 3,50 Å, localizados próximos a 12,40 e 25,00° 2θ, respectivamente. No caso do RCJ, diferentemente do resíduo anterior, ainda observou-se tanto a 750°C quanto a 850°C a presença do pico principal da caulinita, embora com a base alargada, denotando um avançado grau de defeitos na sua estrutura cristalina. Apesar do RCJ ser caracterizado como uma caulinita de alto grau de defeitos, a magnitude desses é menor quando comparada a do CF, aspectos esses evidenciados pelas análises de DRX e IV através da presença de tripletes com reflexões bem definidas entre os ângulos 2θ de 35° e 40° (Figura 77) e da baixa intensidade da banda 3668 cm⁻¹ (Figura 86), o que explica a manutenção de uma quantidade residual de caulinita a 750°C e 850°C, mesmo que parcialmente destruída.

Para o RCC, o desaparecimento completo dos picos de 7,15 e 3,50 Å somente se deu na temperatura mais elevada (900°C). Na pozolana calcinada a 850°C ainda havia picos referentes à caulinita residual, bem definidos e agudos, evidenciando o menor grau de desidroxilação do argilomineral, consequência do seu arranjo cristalino com baixo grau de defeitos, o que requer maior quantidade de energia para desordenar a estrutura, fato este já constatado na etapa de caracterização dos materiais de partida. Esse comportamento pode repercutir de modo bastante

significativo na decisão de qual matéria-prima explorar no momento de fabricação da pozolana, tendo em vista os maiores custos de produção para alcançar os mesmos patamares de qualidade, ou seja, de reatividade do produto.

Os valores médios de perda ao fogo residual, obtidos na etapa de produção das pozolanas (Tabela 30), também ratificam a tendência observada na DRX. O CF calcinado a 750°C já apresentou um percentual de perda ao fogo bastante reduzido, 1,77%, demonstrando que quase toda a caulinita fora convertida em metacaulinita. Para temperaturas superiores essa transformação foi total, indicando a completa desidroxilação desse mineral, o que também foi constatado nas pozolanas produzidas a partir do RCJ. No caso da caulinita com baixo grau de defeitos (RCC), a perda ao fogo residual foi superior para todas as temperaturas estudadas, sendo de 3,62% a 750°C, 1,37% a 850°C e 0,70% a 900°C. Esses resultados de perda ao fogo apresentaram boa concordância com os percentuais de perda de massa relativos somente ao intervalo da desidroxilação da caulinita, mostrados na ATG (Figuras 109 a 111), uma vez que se teve o cuidado de secar previamente os materiais de partida na etapa de produção das pozolanas. Como não houve esse rigor na preparação das corridas da ATG-ATD, observa-se em todas as amostras dessa análise que a desidroxilação da caulinita não correspondeu à perda de massa total, mesmo sendo essas constituídas essencialmente pela caulinita. Isto é consequência das perdas referentes às águas livre e adsorvida presentes nas amostras calcinadas.

Na ATD constatou-se que as pozolanas obtidas das caulinitas com alto grau de defeitos, como o CF e o RCJ, apresentaram caulinita residual apenas na temperatura de 750°C, evidenciada pela presença do pico endotérmico entre 460°C e 560°C, enquanto que nos metacaulins provenientes da caulinita com baixo grau de defeitos, a RCC, foram detectadas caulinitas residuais tanto a 750°C como a 850°C (Figuras 112 a 114). Outra consequência da maior quantidade de defeitos nas caulinitas é que a desidroxilação ocorre a temperaturas mais baixas. Na temperatura de 750°C, os picos máximos da reação endotérmica ocorreram a 521°C no CF e a 534°C no RCJ, enquanto que no RCC foi a 564°C. Foram também identificadas na ATD, independentemente do material de partida e da temperatura de calcinação, a presença de picos endotérmicos na faixa de temperatura entre 200°C e 300°C. Atribuíram-se essas reações à existência de fases amorfas, precursoras das zeólitas, formadas durante a queima para a fabricação das pozolanas, a partir das reações entre o sódio residual e os aluminossilicatos constituintes da caulinita. Vale ressaltar que o sódio presente nos materiais de partida é

proveniente das etapas de beneficiamento do caulim, que lançam mão de agentes dispersantes como o hexametáfosfato de sódio.

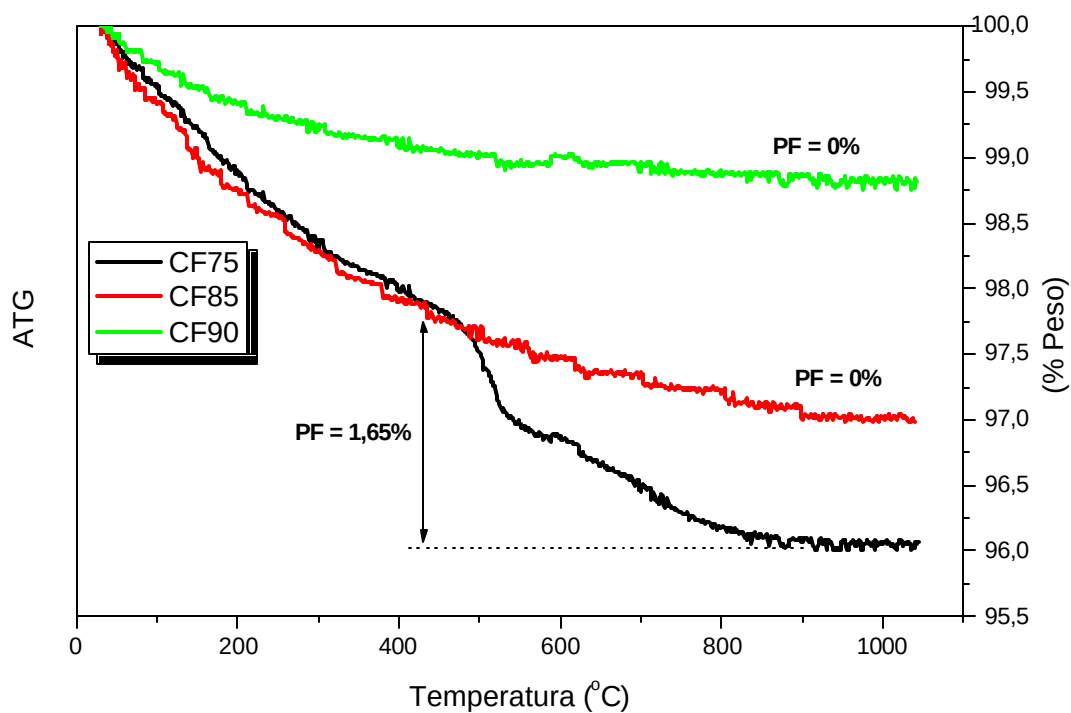


Figura 109. Análise termogravimétrica dos CF calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.

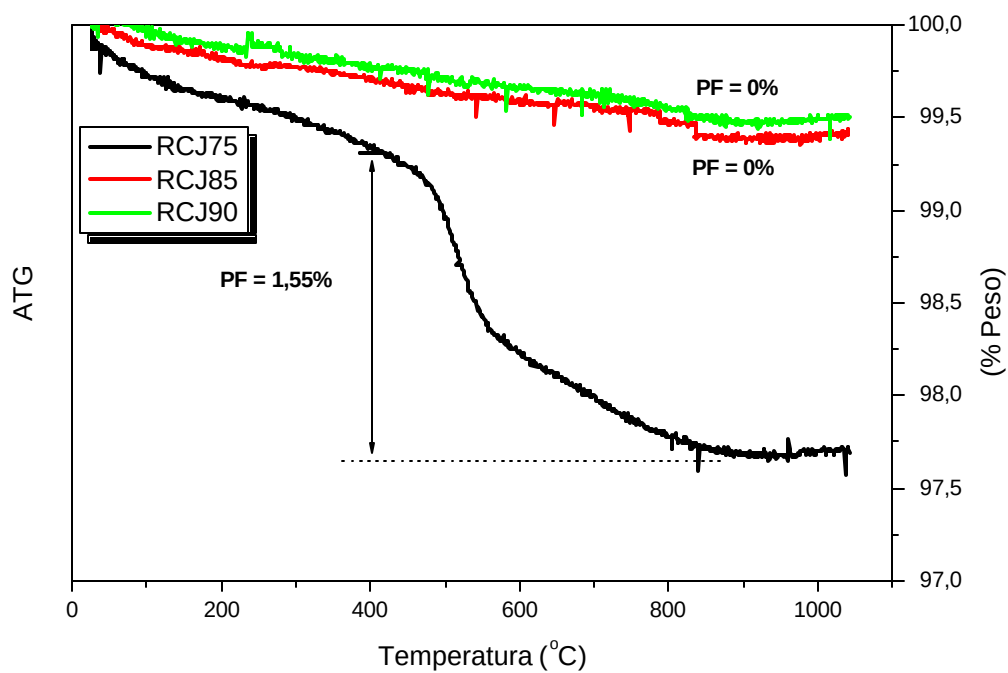


Figura 110. Análise termogravimétrica dos RCJ calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.

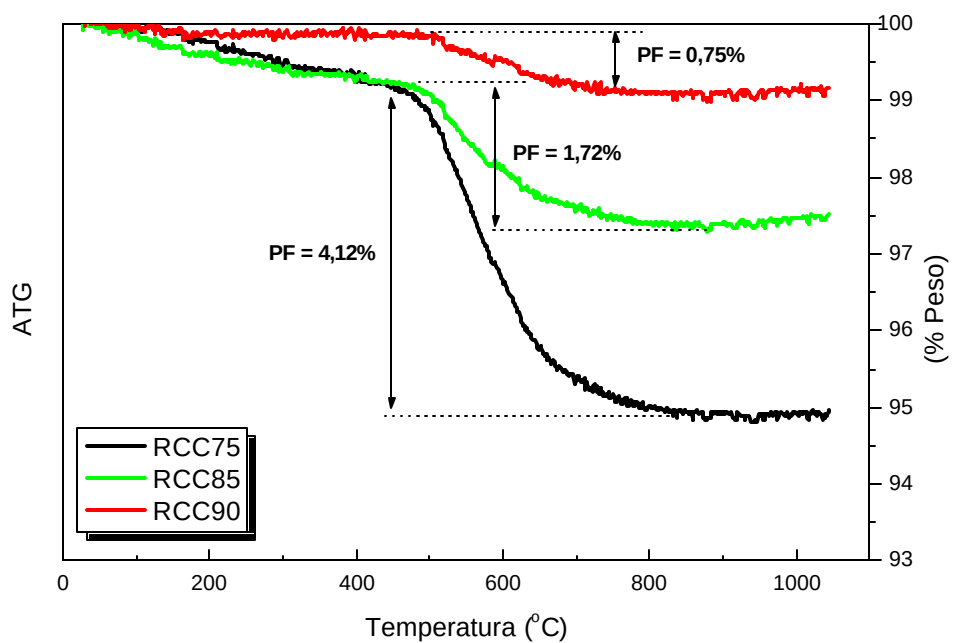


Figura 111. Análise termogravimétrica dos RCC calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.

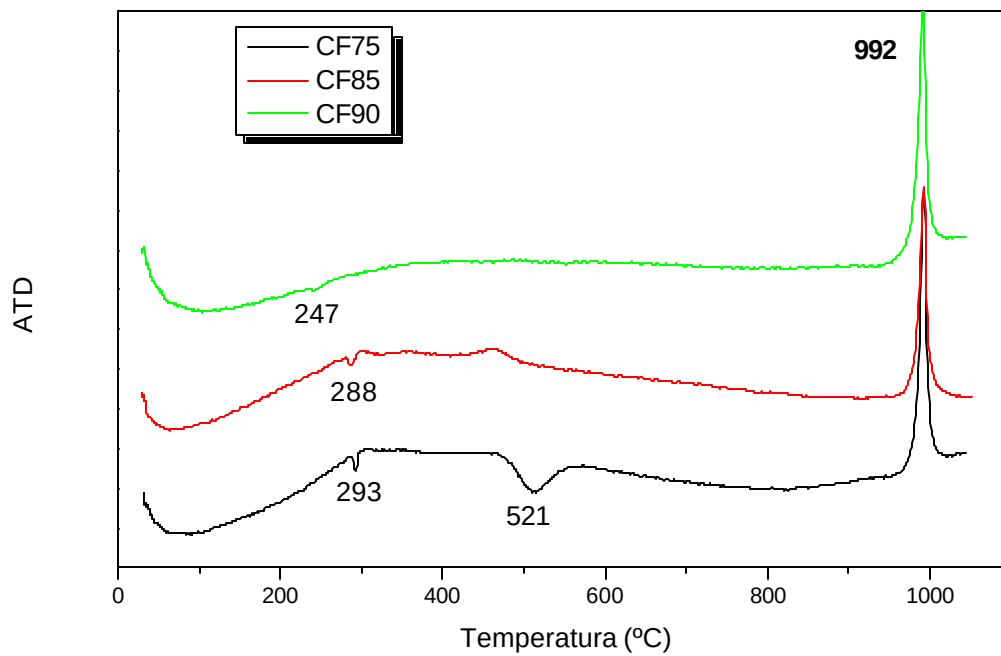


Figura 112. ATD dos CF calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.

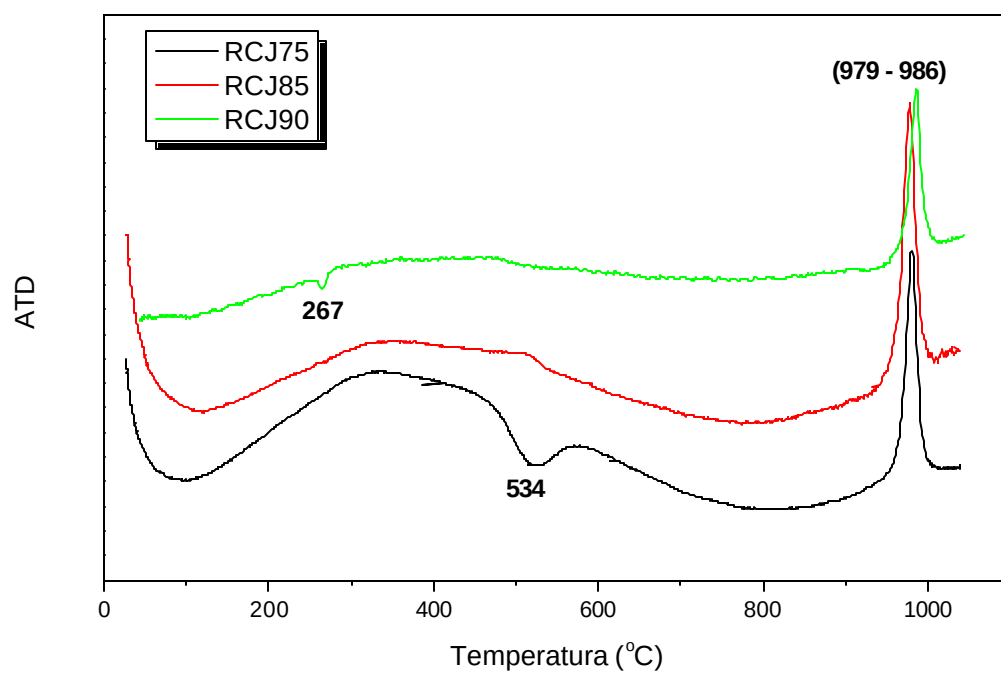


Figura 113. ATD dos RCJ calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.

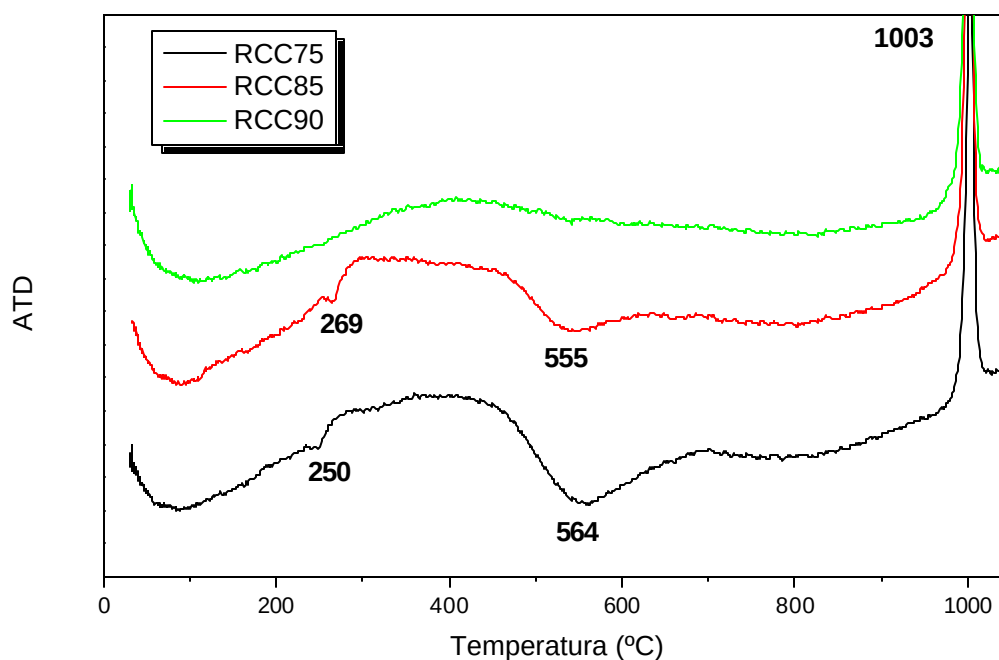


Figura 114. ATD dos RCC calcinados a 750°C, 850°C e 900°C.

De acordo com o critério de Scanduzzi e Andriolo (1986), as pozolanas que apresentam, além da reação exotérmica, o pico endotérmico entre 460°C e 560°C referente à transformação de caulinita residual em metacaulinita, não estariam bem calcinadas. Com base nessa metodologia de avaliação, somente as pozolanas produzidas a partir dos caulins CF e RCJ ativados a 850°C e 900°C e do RCC a 900°C estariam bem calcinadas. Contudo, esse critério não se adequou bem para os materiais de partida estudados porque as caulinitas com quantidades elevadas de defeitos, como por exemplo o CF, acarretaram em pozolanas com excelente reatividade a temperaturas mais baixas, apresentando caulinita residual (assunto discutido nos próximos itens). A escolha dessa metodologia como parâmetro de controle de qualidade não seria eficiente porque é considerado normal que em um processo industrial de larga escala, com grandes volumes de material, haja caulinitas não calcinadas, contudo, faz-se necessário que se estabeleça um percentual máximo de perda ao fogo (ROCHA, 2005). Segundo informações verbais obtidas com o engº Sérgio Ricardo, gerente de produção da CIBRASA, o intervalo aceitável para a perda ao fogo residual em escala industrial seria de 2 a 4%.

Nas espectroscopias de infravermelho dos resíduos “in natura” e calcinados a 900°C, mostrados nas Figuras 115 a 117, também foi possível constatar o efeito da temperatura de calcinação na formação da metacaulinita. O desaparecimento da banda Al-O-H em torno de 913 cm^{-1} , observada em todos os resíduos calcinados, demonstra a transformação da caulinita em metacaulinita. Nas pozolanas produzidas das caulinitas com alta quantidade de defeitos (Figuras 115 e 116), constatou-se o surgimento de uma nova banda em torno de 800 cm^{-1} e o desaparecimento da banda a cerca de 539 cm^{-1} , que se traduz na mudança de coordenação do Al^{+3} para Al^{+4} , passando de octaédrica para tetraédrica na metacaulinita (KAKALI et al, 2001; JONES, 2002). De acordo com Richardson (2004), a coordenação tetraédrica do Al tem papel fundamental na aceleração da hidratação do cimento Portland porque substitui o Si^{4+} em parte dos tetraedros, que passam a atuar como ligação para formação de cadeias longas de C-S-H rico em Al. Para o RCC, por se tratar de uma caulinita com menor quantidade de defeitos, a banda a 539 cm^{-1} não desapareceu completamente. Houve sim uma redução na sua intensidade (Figura 117), mas que segundo Kakali et al (op.cit.), essa diminuição também representa modificações na coordenação do Al. Foram também detectados nos espectros de todas as pozolanas a banda a 1100 cm^{-1} , que corresponde a presença do SiO_2 amorfo.

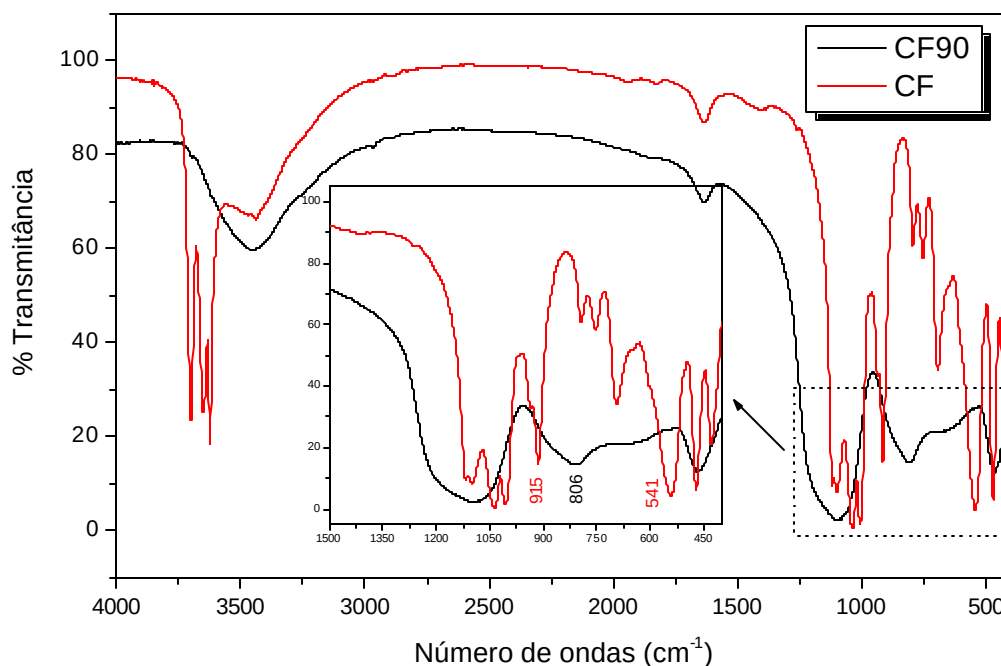


Figura 115. Espectro em infravermelho do resíduo CF “in natura” e calcinado a 900°C.

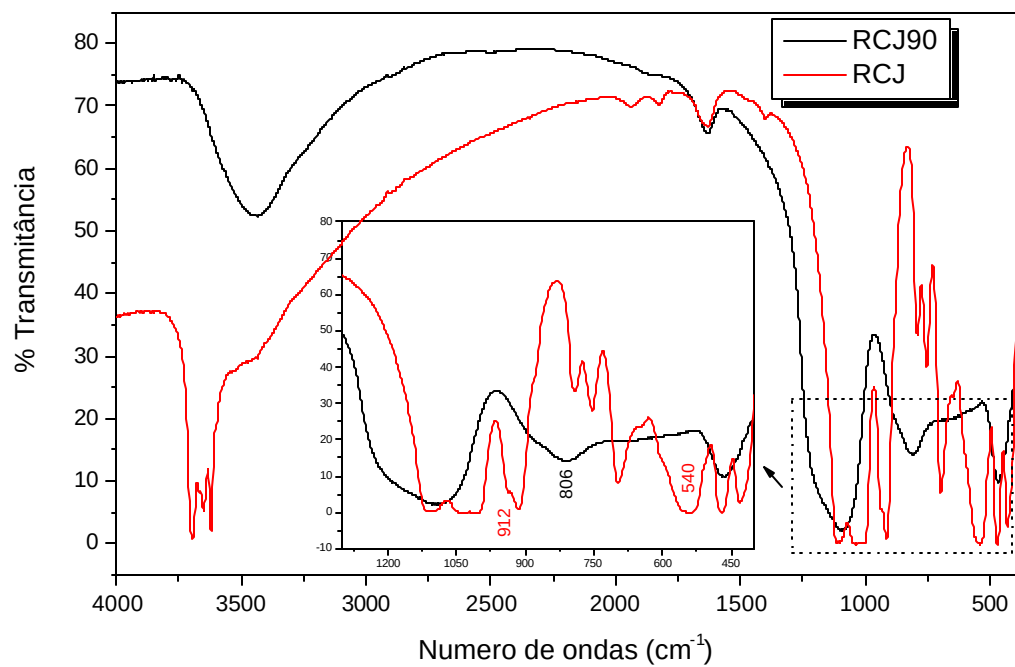


Figura 116. Espectro em infravermelho do resíduo RCJ “in natura” e calcinado a 900°C.

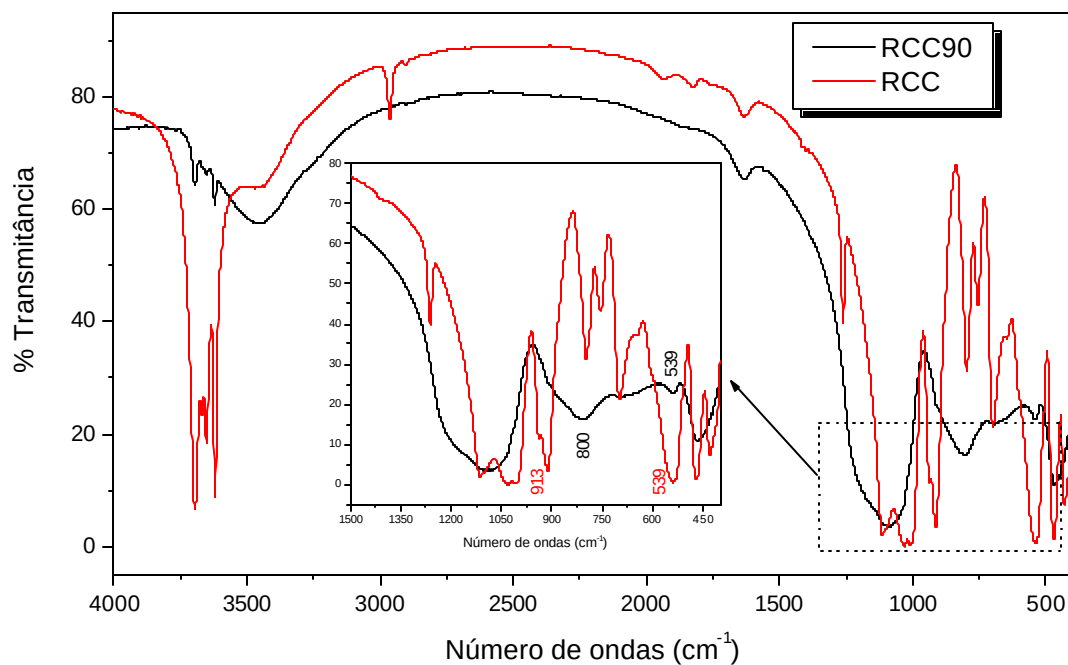


Figura 117. Espectro em infravermelho do resíduo RCC “in natura” e calcinado a 900°C.

O tratamento térmico provocou, em todas as amostras, independente da temperatura e do tipo de caulim, uma substancial aglomeração das partículas, ocasionando uma alteração na granulometria. Este efeito da aglomeração foi tão expressivo que não foi possível determinar através da difração a laser a distribuição granulométrica das partículas. Em razão disto, essa avaliação somente pode ser realizada após a moagem de todas as amostras calcinadas por 10 minutos em moinho planetário. As Figuras 118 a 120 mostram, para cada tipo de caulim, as variações da distribuição granulométrica em função da temperatura de calcinação.

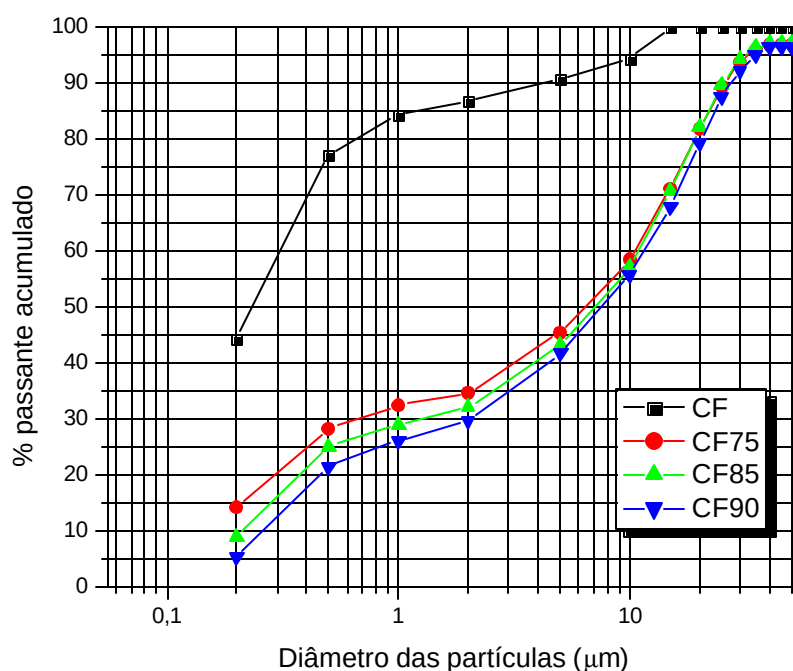


Figura 118. Curva de distribuição granulométrica do resíduo CF calcinado a diversas temperaturas e moído por 10 minutos.

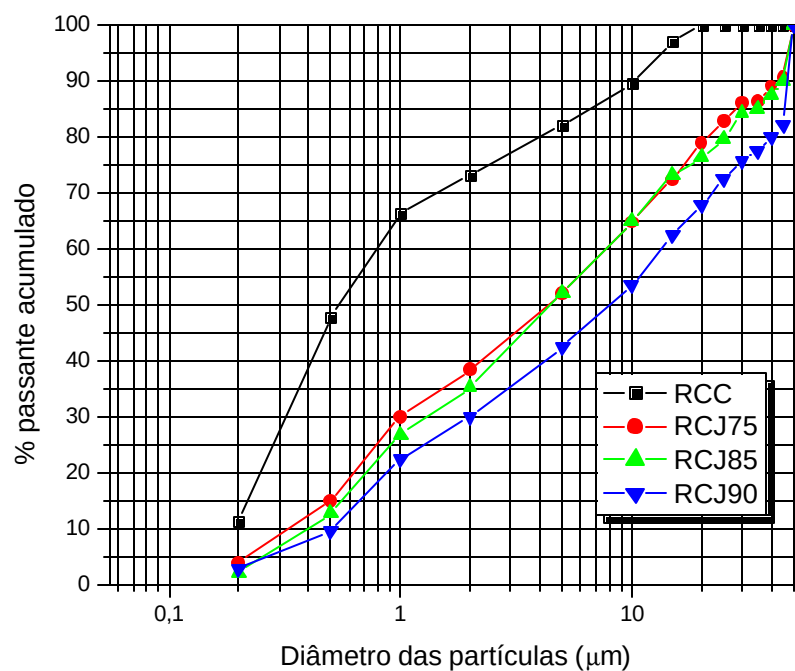


Figura 119. Curva de distribuição granulométrica do resíduo RCJ calcinado a diversas temperaturas e moídos por 10 minutos.

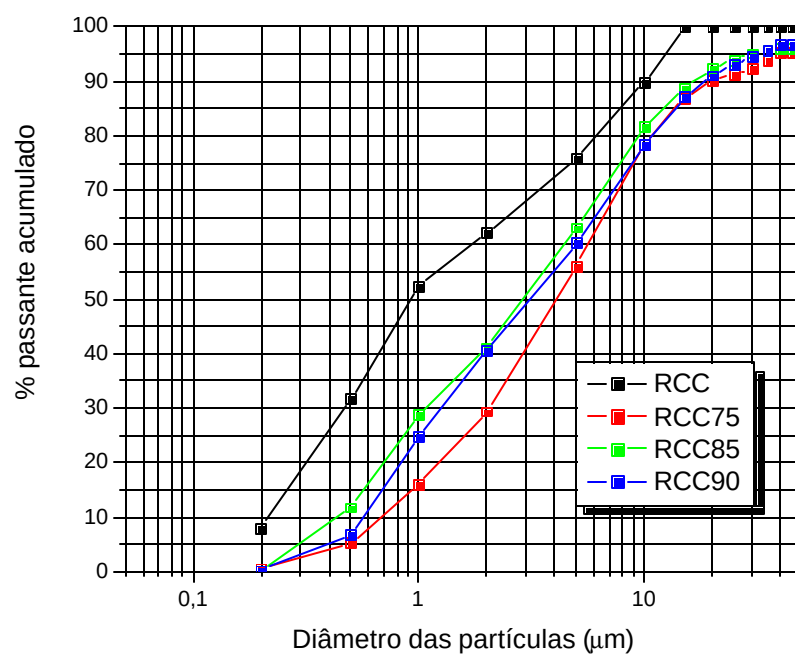


Figura 120. Curva de distribuição granulométrica do resíduo RCC calcinado a diversas temperaturas e moídos por 10 minutos.

Esse efeito de aglomeração foi muito mais pronunciado para as caulinitas com maior quantidade de defeitos. No CF houve um aumento no DMP do material “in natura” em relação ao calcinado a 900°C de 0,2µm para 8µm, respectivamente, o que representa uma majoração de 40 vezes. No RCJ, o DMP passou de 0,5 para 8µm, cerca de 16 vezes em comparação com o material “in natura”. Para a caulinita de menor quantidade de defeitos, os aumentos já foram bem menores, cerca de 3 a 6 vezes do tamanho original. O DMP do RCC passou de 0,9 para 5µm quando calcinado a 750°C. Cabe salientar que a magnitude do efeito da aglomeração foi muito maior que os números apresentados, pois os mesmos são referentes às granulometrias alteradas pela moagem do material transformado.

Não se observaram acréscimos significativos na granulometria das pozolanas com a elevação da temperatura de queima de 750°C para 900°C. Pelo contrário, para o caso do RCC, o material calcinado a 750°C foi o que apresentou o maior DMP. Como não houve diferenças significativas na granulometria das pozolanas produzidas em temperaturas distintas, principalmente para àquelas do RCC, esse resultado se deve provavelmente às variações inerentes do ensaio e da amostragem de cada pozolana.

As análises granulométricas levam a crer que o a magnitude dos defeitos na cristalinidade do argilomineral pode influenciar não somente na reatividade da pozolana, mas também na finura de suas partículas. Segundo Mielens et al (1950), as alterações na área superficial específica e na finura dos argilominerais quando calcinados são atribuídas à desordem parcial da estrutura e a conseqüente sinterização de suas partículas. Caulinitas com alto grau de defeitos são muito mais suscetíveis à ação da temperatura do que as caulinitas com menor quantidade de defeitos no que concerne ao desordenamento da estrutura cristalina, favorecendo assim a sinterização das partículas de forma mais expressiva. Por essa razão que a magnitude da aglomeração das partículas das pozolanas oriundas do CF e do RCJ foi muito maior em comparação com a das pozolanas do RCC.

Martelli (2006) associa o alto grau de sinterização desses resíduos à presença de fundentes como o sódio residual e as micas, contudo, em outro estudo experimental, Barata e Carneiro (2000) avaliaram o RCJ processado experimentalmente com dispersantes a base de amônia em substituição aos de sódio, com o intuito de averiguar justamente esse efeito da presença do sódio, mas não constatarem qualquer diferença na granulometria. Por essa razão que se atribui a excessiva aglomeração, em grande parte, à quantidade de defeitos das caulinitas.

Esse comportamento coloca em dúvida a hipótese inicial de que as caulinitas com alto grau de defeitos seriam as mais aptas do ponto de vista técnico e principalmente econômico, para a produção da metacaulinita, haja vista que os seus produtos calcinados necessitariam de um tempo maior de moagem, e isto é o que se busca eliminar ou minimizar, visto que esta etapa representa cerca de 25 a 30% do custo total de produção da pozolana de argila calcinada.

Outro aspecto interessante é que apesar da aglomeração das partículas ter sido expressiva, não houve um acompanhamento em iguais proporções nos valores de área superficial específica. As diferenças obtidas entre os materiais de partida e os transformados, independentemente do tipo de caulim, foram ínfimas, mas mostraram uma tendência de redução com o aumento da temperatura de calcinação, possivelmente em razão do início da sinterização e formação de fases precursoras da mullita como o espinélio aluminossilicoso (SOUZA SANTOS, 1992). Entre os diferentes tipos de pozolanas, as oriundas do CF e do RCJ apresentaram áreas superficiais específicas superiores as provenientes do RCC, seguindo a tendência dos materiais de partida, conforme visto no capítulo anterior.

Na MEV pode-se constatar que tanto a calcinação quanto a moagem não ocasionaram modificações significativas nas morfologias das partículas das caulinitas calcinadas provenientes do CF e do RCJ. Nas pozolanas obtidas a partir da queima e moagem do RCJ, tanto a morfologia quanto o tamanho das partículas foram preservados em relação ao material de partida, sendo ainda constituídas por cristais tabulares, euédricos a subedricos, de granulometria heterogênea, mas extremamente fina, com a presença de cristais individualizados de tamanhos inferiores a $1\mu\text{m}$ e agrupamentos com tamanhos variados, podendo atingir até $60\mu\text{m}$ (Figuras 121 e 122).

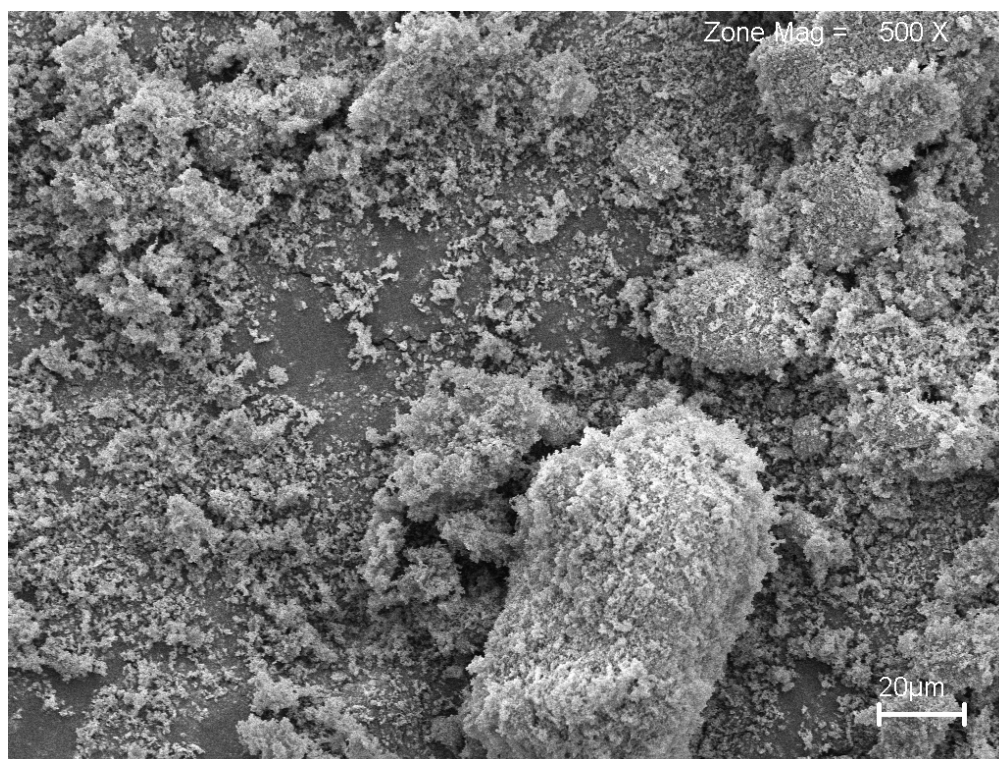


Figura 121. Imagens de MEV do RCJ calcinado e moído.

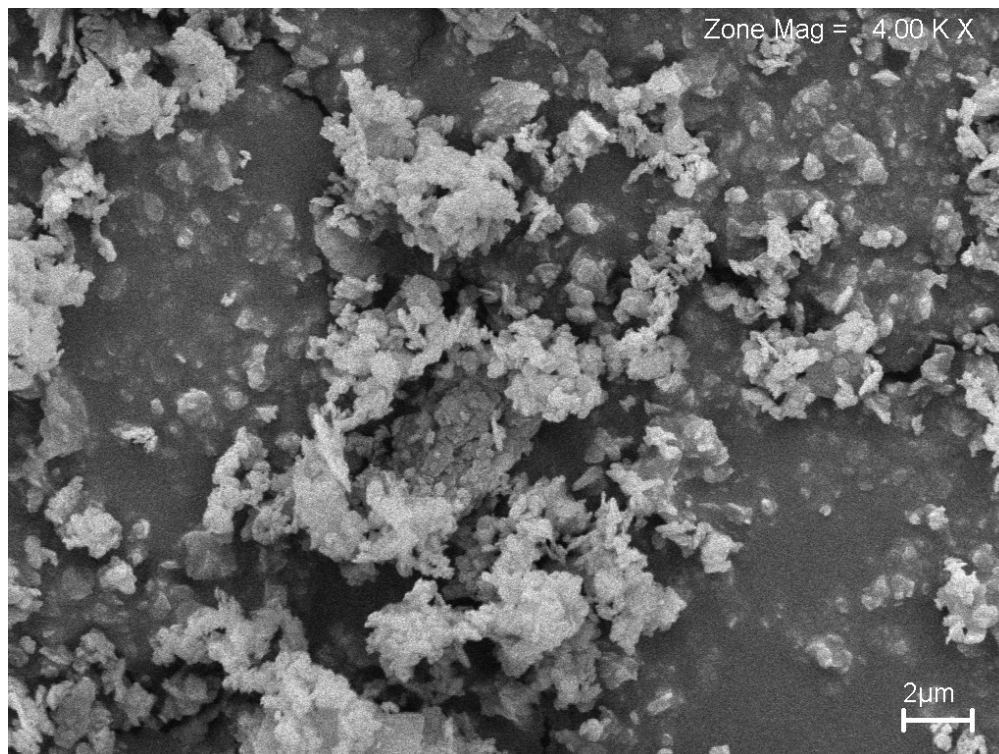


Figura 122. Imagens de MEV do RCJ calcinado e moído.

No CF, tanto o material de partida quanto os transformados possuem a mesma morfologia das partículas. Ambos são constituídos por aglomerados de partículas esféricas, decorrentes do processo de secagem empregado no beneficiamento. Contudo, os aglomerados esféricos do material transformado são ligeiramente maiores e menos preservados na morfologia que os aglomerados do material de partida (Figuras 123a e 123b). Em razão das partículas individuais estarem mais próximas entre si no momento da calcinação, é possível que a aglomeração acentuada ocorrida no CF calcinado (Figuras 123b e 123d) tenha sido causada, em parte, pela transferência de calor mais eficiente por condução, ocasionando um maior grau de sinterização das partículas, aspecto esse acentuado pela alta quantidade de defeitos da caulinita que constitui o CF, conforme abordado anteriormente. Em suma, a aglomeração das partículas no processo de beneficiamento pode também ter contribuído para maior a taxa de desidroxilação do CF.

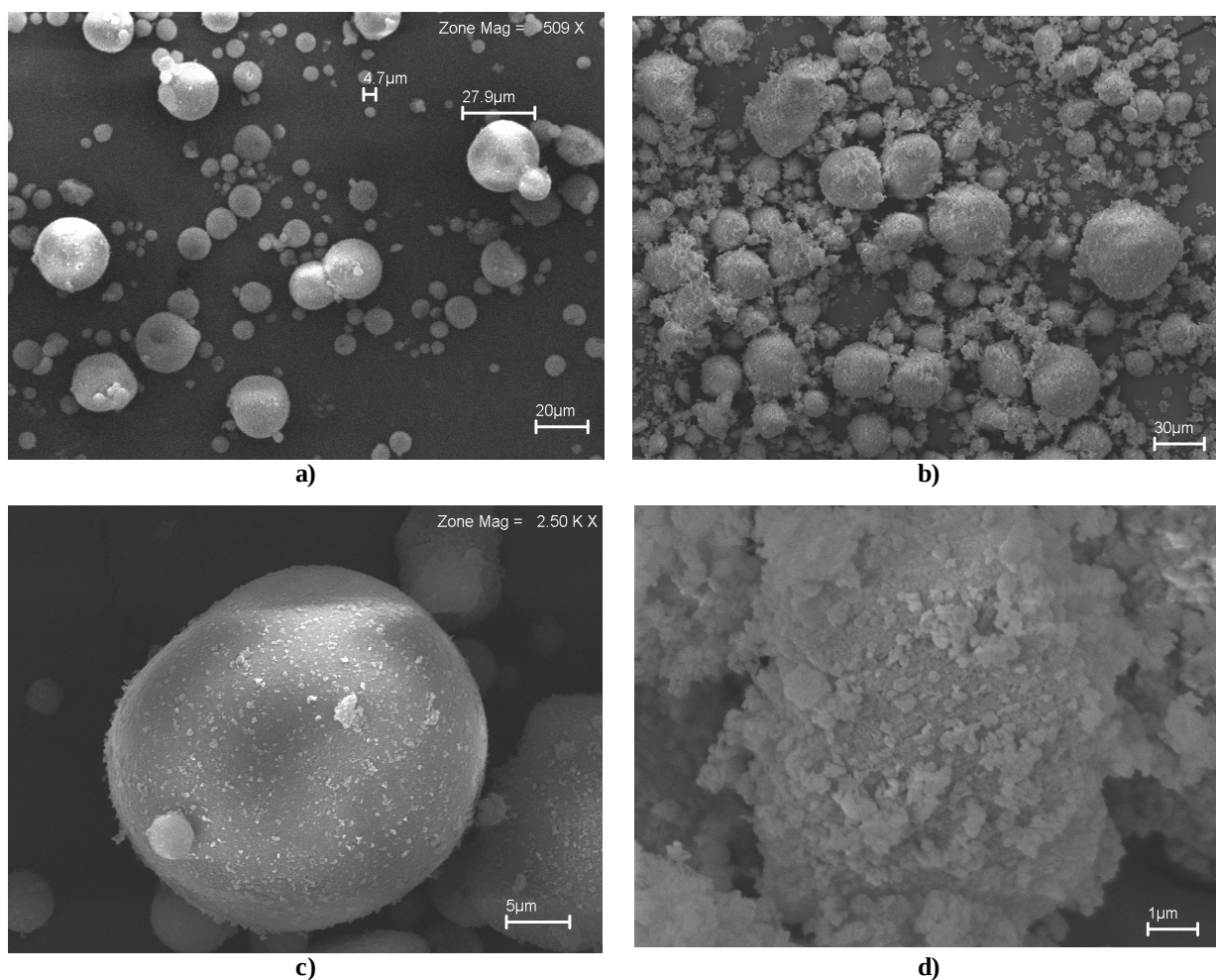


Figura 123. Imagens de MEV do CF. a) e c) CF “in natura”; b e d) CF90.

No caso da pozolana proveniente do RCC, os agregados vermiculares (“booklets”) ainda persistem, todavia em menores proporções, possivelmente pelo efeito de desagregação e/ou fraturamento ocasionado pela moagem, o que acarretou em uma maior quantidade de cristais individualizados ao invés de agregados de partículas, diferentemente do que foi observado para o material de partida (Figura 124). Na pozolana foi possível perceber a granulometria fina dessa caulinita, com cristais de tamanho próximos a $1\mu\text{m}$ (Figura 125).

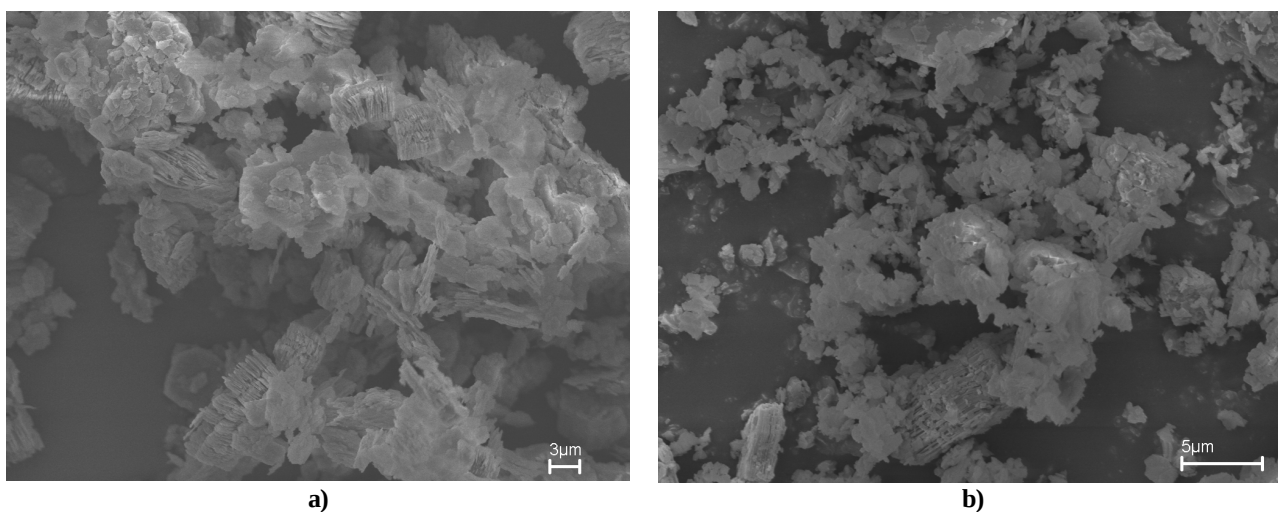


Figura 124. Imagens MEV do RCC. a) “in natura”. b) calcinado a 900°C e moído

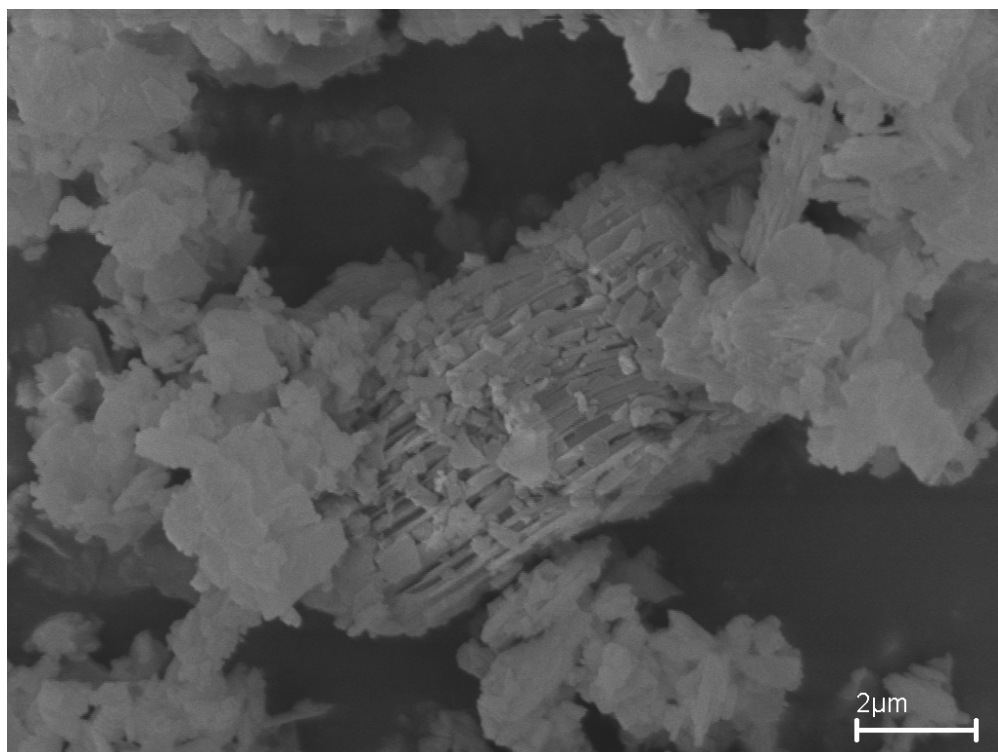


Figura 125. Imagens MEV do RCC calcinado a 900°C e moído.

Com relação à massa específica, para as pozolanas obtidas a partir das caulinitas com maior quantidade de defeitos (CF e RCJ), houve inicialmente um decréscimo, seguido de valores crescentes, inclusive superando a massa específica inicial do material de partida, como foi o exemplo do RCJ (Tabela 30). De acordo com alguns pesquisadores (BRIDSON; DAVIES; HARRISON, 1985), o acréscimo da temperatura de calcinação em fornos rotativos faz com que a massa específica da caulinita inicialmente decresça, atingindo um ponto mínimo a partir do qual, torna a crescer, podendo eventualmente exceder o valor inicial do argilomineral. Para o caso do RCC, caulinita com menor grau de defeitos, a massa específica decresceu com a calcinação, mantendo-se estável e inferior ao material “in natura” até a temperatura de 900°C.

Bridson, Davies e Harrison (1985) atribuem o decréscimo na massa específica da caulinita a aspectos inerentes ao ensaio de picnometria. Como o método da picnometria se baseia na imersão do material em meio aquoso, a presença na caulinita de vazios inacessíveis à água provavelmente reduz os valores de massa específica. Com relação ao aumento da massa específica, os pesquisadores anteriormente citados atribuem o comportamento à sinterização das partículas, consequência da conversão da metacaulinita em Al-Si-espinélio aluminossilico e,

posteriormente, em mullita, fato esse corroborado pela tendência de redução da área superficial específica com o aumento da temperatura.

6.2 ATIVIDADE POZOLÂNICA

6.2.1 Cimento Portland

Os resultados do ensaio de determinação da atividade pozolânica com cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) são apresentados na Tabela 31. No Anexo B são mostrados, de forma mais detalhada, os valores individuais de resistência e de consistência e a composição das argamassas estudadas.

Tabela 31. Índice de Atividade Pozolânica com cimento Portland ARI.

Argamassa	Demanda de água (%)	Consistência Padrão (225±5mm)	Relação Água/aglomerante	I.A.P. (%)
Referência	100	225,80	0,59	-
CF75	124	223,10	0,78	95,40
CF85	127	226,70	0,80	92,20
CF90	130	229,25	0,81	93,00
RCC75	122	225,90	0,77	84,60
RCC85	119	222,60	0,75	90,40
RCC90	119	225,30	0,75	95,20
RCJ75	125	225,10	0,76	92,10
RCJ85	123	222,60	0,77	94,90
RCJ90	121	229,50	0,75	90,80
SA	132	220,10	0,87	86,51
MI	120	224,15	0,75	88,30

Todas as argamassas com pozolanas apresentaram o mesmo comportamento quanto à demanda de água, exigindo em torno de 19 a 30% a mais do que a argamassa de referência, percentuais esses que excedem o limite máximo estipulado pela ABNT (1992) de 15%. Essa quantidade elevada de água para alcançar a consistência prescrita no método de ensaio é consequência da extrema finura dessas pozolanas, cujos diâmetros variam entre 2 e $8\mu\text{m}$ e as áreas superficiais específicas entre 8 e $17\text{m}^2/\text{g}$. Por essa razão, o uso desses caulins calcinados em sistemas a base de cimento Portland (pastas, grautes, argamassas e concretos) geralmente estará associado ao empregado de aditivos redutores de água. Esse comportamento ratifica os resultados obtidos em outros trabalhos científicos, que relatam que a incorporação do MCAR aos sistemas de cimento Portland (concretos, argamassas, pastas) requer uma quantidade de água superior a das misturas de referência ou uma dosagem maior de aditivos (CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; ZHANG; MALHOTRA, 1995; BARATA, 1998).

Ainda sobre o requerimento excessivo de água, outro aspecto a ser ressaltado é que a norma em questão está formulada para pozolanas de média a baixa reatividade, que geralmente são incorporadas em percentuais relativamente elevados. A norma brasileira NBR 5752 (ABNT, 1992) prescreve que o volume de substituição do cimento pela pozolana é de 35%, o que corresponde a 30% em massa para os caulins calcinados, valores excessivamente altos para pozolanas de alta reatividade, cujo teor ideal de incorporação seria de até 10% sobre a massa de cimento. Malhotra e Mehta (1996) citam o exemplo da norma Canadense, CSA-A 23.5, que prescreve a incorporação de apenas 10% de SA sobre a massa de cimento nas argamassas.

Neste trabalho, o ensaio realizado demonstra que todas as pozolanas, independente do material de partida empregado e da faixa de temperatura estudada, possuem uma reatividade extremamente elevada, com índices entre 85 e 95%, muito acima do mínimo de 75% estipulado pela norma NBR 12653 (ABNT, 1992e) e superiores aos obtidos com as pozolanas de alta reatividade como a SA e o MI, conforme será discutido em 6.3.1.

Não houve diferenças de reatividade entre as pozolanas produzidas a partir das caulinitas com maior e menor quantidade de defeitos. Os caulins calcinados provenientes do CF, do RCJ e do RCC atingiram IAP entre 94 e 95%. Contudo, esses máximos foram alcançados em temperaturas distintas para cada tipo de caulim em virtude da quantidade de defeitos no retículo cristalino influenciar decisivamente sobre a temperatura mais adequada para a produção da pozolana. As pozolanas obtidas a partir das caulinitas com alto grau de defeitos apresentaram

reatividades mais elevadas a temperaturas mais baixas do que as pozolanas provenientes da caulinita com menor quantidade de defeitos. O CF alcançou a maior atividade pozolânica quando calcinado a 750°C, enquanto que o RCJ foi a 850°C e o RCC a 900°C.

Esses resultados ratificam em parte as conclusões obtidas nos trabalhos de Zampieri (1989) e Kakali et al (2001), que afirmam que as caulinitas com maior quantidade de defeitos produzem metacaulinitas de maior reatividade em razão da maior taxa de desidroxilação. No caso em questão, a caulinita com menor quantidade de defeitos, RCC, produziu pozolanas de menor reatividade para temperaturas de calcinação mais baixas, todavia, quando calcinada a temperatura mais elevada, a reatividade alcançou o mesmo patamar das pozolanas oriundas das caulinita com maior quantidade de defeitos.

O aumento na temperatura de calcinação não ocasionou nas pozolanas produzidas a partir caulinitas com alto grau de defeitos (CF e RCJ), diferenças significativas na atividade pozolânica. Não se configurou uma correlação direta entre a atividade pozolânica e a temperatura, ao passo que na caulinita com baixo grau de defeitos, quanto maior a temperatura de calcinação maior foi a reatividade alcançada. Como o CF e o RCJ naturalmente já possuem grande quantidade de defeitos na estrutura cristalina, a ativação térmica a 750°C já foi o suficiente para ocasionar uma desordem de magnitude mais acentuada do que aquela acarretada ao RCC. Este por sua vez demandou temperaturas mais elevadas para destruir completamente a estrutura da sua caulinita, com menor quantidade de defeitos. Exemplificando, o IAP do RCC90 foi 13% e 5% superior ao do RCC75 e RCC85, respectivamente. Estes acréscimos são bastante expressivos, proporcionando ganhos expressivos na reatividade, e por isso justificam a produção da pozolana a temperaturas mais elevadas.

Para validar estatisticamente essas considerações e auxiliar na decisão da temperatura ótima de calcinação, foram efetuadas 03 análises de variância (ANOVA), uma para cada tipo de resíduo, com os dados obtidos no experimento, excluindo os referentes às SA e MI. Os resultados das análises de variância, apresentados nas Tabelas 32 a 34, comprovaram as considerações expostas anteriormente, demonstrando que a temperatura de calcinação foi significativa para a reatividade somente para a caulinita com menor grau de defeitos (RCC). Para investigar qual a temperatura que proporciona diferenças significativas nesse grupo de pozolanas, realizou-se a comparação múltipla de médias (CMM) (Tabela 35), que comprovou que a reatividade da RCC90 foi significativamente superior a das demais pozolanas, calcinadas em temperaturas

inferiores. Quanto as caulinitas RCJ e CF, a ANOVA não acusou diferenças significativas entre os materiais calcinados entre 750°C, 850°C e 900°C, embora numericamente algum valor seja superior a outro, contudo, essa variação é inerente ao próprio ensaio e à amostragem dos materiais.

Em suma, é preferível adotar temperaturas mais reduzidas para a produção de pozolanas a partir das caulinitas com maiores defeitos na estrutura cristalina, tendo em vista que não ocorrerão incrementos na reatividade quando do aumento da temperatura. No caso do RCC, a situação é distinta, temperaturas mais elevadas são necessárias para a obtenção de pozolanas com reatividades satisfatórias.

Tabela 32. Análise de variância das reatividades das pozolanas CF.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Temperatura	13,81	2	6,90	2,83	4,46	DNS ¹
Erro	14,63	6	2,44			
TOTAL	28,44	8				

Observações:

¹ Diferença não significativa ($F_{\text{calc.}} < F_{0,05}$)

Tabela 33. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCJ.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Temperatura	5,29	2	2,64	1,63	4,46	DNS ¹
Erro	9,73	6	1,62			
TOTAL	15,02	8				

Observações:

¹ Diferença não significativa ($F_{\text{calc.}} < F_{0,05}$)

Tabela 34. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCC.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Temperatura	34,67	2	17,33	16,17	4,46	DS ¹
Erro	6,43	6	1,07			
TOTAL	41,10	8				

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{\text{calc.}} > F_{0,05}$)

Tabela 35. Comparação múltipla de médias das reatividades das pozolanas RCC.

Diferença de IAP	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)	Significância
RCC90 – RCC75	4,80	1,79	DS
RCC90 – RCC85	2,17		DS
RCC85 – RCC75	2,63		DS

Observações:**Diferença significativa (Valor obtido > L_d)**

6.2.2 Cal hidratada

Os resultados do ensaio de determinação da atividade pozolânica com a cal hidratada são apresentados na Tabela 36. No Anexo A são mostrados os valores individuais de resistência e a composição das argamassas estudadas.

O comportamento com relação à demanda de água foi semelhante ao do ensaio com cimento Portland, no qual todas as argamassas apresentaram praticamente a mesma relação água/aglomerante (cal hidratada + pozolana), entre 0,90 e 0,93, que são valores bastante elevados por causa da extrema finura das pozolanas, ratificando que seu uso prático em concretos e argamassas está associado ao emprego de aditivos redutores de água (plastificantes e superplastificantes).

Tabela 36. Atividade pozolânica com cal hidratada.

Argamassa	Consistência Padrão (225±5mm)	Relação Água/aglomerante	Resistência à compressão¹ (MPa)
CF75	221,60	0,93	18,70
CF85	223,10	0,92	17,70
CF90	229,00	0,92	18,20
RCC75	228,30	0,90	15,60
RCC85	228,70	0,93	17,00
RCC90	229,00	0,93	21,40
RCJ75	224,50	0,93	16,00
RCJ85	223,10	0,91	21,50
RCJ90	228,70	0,89	20,40
SA	224,70	0,95	18,00
MI	222,80	0,88	15,20
SA	224,70	0,95	18,00
MI	222,80	0,88	15,20

Observações:¹ Média de três resultados

A norma NBR 12653 (ABNT, 1993) estabelece o limite mínimo de 6,00MPa para argamassas de pozolana, cal e areia normal, de modo que o material seja considerado pozzolânico. Todas as pozolanas não só atenderam a esta exigência como proporcionaram às argamassas resistências entre 15 e 21MPa, cerca de três vezes superior ao mínimo estipulado. Assim como no cimento Portland, estes resultados demonstram a extrema reatividade dos resíduos calcinados, dando indícios de serem materiais bastante promissores para a produção de concretos e argamassas de alto desempenho, com características superiores a da SA e do MI (assunto abordado no item 6.3.1).

De modo análogo ao ocorrido no ensaio com cimento Portland, observou-se que as caulinitas com maior quantidade de defeitos, por possuírem uma taxa de desidroxilação maior, produziram pozolanas altamente reativas a temperaturas menores, no caso do CF a 750°C e do RCJ a 850°C. Outra consequência dessa tendência é que dentre as argamassas com pozolanas

obtidas a 750°C a maior resistência ocorreu com o CF. No caso das pozolanas RCJ, diferentemente do ocorrido com o cimento Portland, houve um aumento substancial na reatividade quando se elevou a temperatura de 750°C para 850°C. Com relação as pozolanas RCC, a maior atividade pozolânica foi alcançada com a temperatura de 900°C.

Na atividade pozolânica com a cal, as análises de variância e de comparação múltipla de médias mostradas nas Tabelas 37 a 41 comprovam que o aumento na temperatura de calcinação foi significativo para a reatividade não somente para as pozolanas RCC, mas também para a RCJ, tendo em vista que esta caulinita não apresenta um grau de desordem muito acentuado, inclusive inferior ao do CF, o que explica esse comportamento intermediário de cristalinidade entre o CF e o RCC.

Tabela 37. Análise de variância das reatividades das pozolanas CF.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Temperatura	1,31	2	0,65	2,35	4,46	DNS ¹
Erro	1,67	6	0,28			
TOTAL	2,98	8				

Observações:

¹ Diferença não significativa ($F_{calc.} < F_{0,05}$)

Tabela 38. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCJ.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Temperatura	50,60	2	2	17,22	4,46	DS ¹
Erro	8,81	6	6			
TOTAL	59,42	8				

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)

Tabela 39. Análise de variância das reatividades das pozolanas RCC.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Temperatura	55,41	2	2	27,70	4,46	DS ¹
Erro	1,66	6	6	0,28		
TOTAL	57,06	8				

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)

Tabela 40. Comparação múltipla de médias das reatividades das pozolanas RCC.

Diferença de IAP	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)	Significância¹
RCC90 – RCC75	5,80	0,90	DS
RCC90 – RCC85	1,42		DS
RCC85 – RCC75	4,41		DS

Observações:¹ Diferença significativa (Valor obtido > L_d)**Tabela 41. Comparação múltipla de médias das reatividades das pozolanas RCJ.**

Diferença de IAP	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)	Significância
RCC90 – RCC75	4,37	2,10	DS
RCC85 – RCC90	1,13		DNS ¹
RCC85 – RCC75	5,50		DS

Observações:¹ Diferença não significativa (Valor obtido < L_d)

Nas análises estatísticas, as temperaturas ótimas para a calcinação dos resíduos RCJ e RCC seriam 850° e 900°C, respectivamente, enquanto que para o CF, como não houve diferenças estatisticamente significativas, a temperatura ideal seria a menor, 750°C.

No meio científico há um consenso de que as reações pozolânicas entre a metacaulinita e o cimento Portland sejam mais complexas do que as ocorridas com o hidróxido de cálcio (OGAWA; UCHIKAWA; TAKEMOTO, 1980; GLASSER, 1990; FRIAS; CABRERA, 2001), gerando produtos de hidratação com diferentes tempos de cristalização e graus de cristalinidade. Apesar disso, os resultados ratificaram a conclusão obtida no ensaio com o cimento Portland de que as caulinitas com alto grau de defeitos na estrutura cristalina, CF e RCJ, proporcionam pozolanas de alta reatividade com um menor dispêndio de energia em relação a caulinita com baixa quantidade de defeitos, RCC, que necessita de temperaturas suficientemente elevadas para alcançar a desordem necessária para ocasionar uma reatividade elevada.

6.2.3 “Chapelle”

Os resultados do ensaio de “Chapelle” modificado são mostrados na Tabela 42. Os valores obtidos para todas as pozolanas foram extremamente elevados, compreendidos entre 738 e 852 mg CaO/g pozolana, chegando a ser superiores aos obtidos com os MCAR comercializados nos EUA e na Europa (Tabela 14), o que demonstra a alta reatividade da metacaulinita produzida com estes tipos de caulins.

Tabela 42. Resultados do ensaio de “Chapelle”.

Pozolanas	Reatividade “Chapelle” (mg CaO / g pozolana)
CF75	791
CF85	804
CF90	806
RCC75	738
RCC85	827
RCC90	847
RCJ75	765
RCJ85	845
RCJ90	852
SA	773
MI	764

Apesar do ensaio de “Chapelle” ser um teste acelerado, executado a alta temperatura, cujos resultados não fornecem qualquer informação sobre a taxa da reação pozolânica a temperatura ambiente, demonstrou excelente correlação com os ensaios mecânicos, principalmente com o que emprega a cal hidratada como ativador. Com as pozolanas CF, não ocorreram acréscimos de reatividade com o aumento da temperatura de calcinação de 750° para 900°C em razão da elevada quantidade de defeitos que essa caulinita já apresenta naturalmente. Para as pozolanas RCC e RCJ, a temperatura foi o fator significativo para o aumento da reatividade.

6.2.4 Temperatura ótima de calcinação

A correlação entre as caracterizações e os resultados dos ensaios de determinação da atividade pozolânica demonstram que as temperaturas mais adequadas para a produção das pozolanas são aquelas que conferem as seguintes características físicas e mineralógicas aos materiais transformados:

- Ausência ou minimização dos picos de maior intensidade da caulinita, de espaçamento 7,15 Å e 3,50 Å, na DRX;
- Ausência do pico endotérmico entre 460°C e 550°C na ATD;
- Perda ao fogo residual inferior a 2,00%;
- Desaparecimento das bandas de infravermelho a 913 cm^{-1} e 539 cm^{-1} e o surgimento de uma nova banda a 800 cm^{-1} .

A magnitude de uma determinada temperatura em ocasionar todos esses efeitos concomitantemente nas caulinitas está fortemente relacionada com a sua maior ou menor quantidade de defeitos.

No CF, por ser uma caulinita com alto grau de defeitos, as diferenças foram diminutas entre as reatividades das pozolanas quando se aumentou a temperatura de calcinação, conforme mostrado na Figura 126, na qual são comparados os resultados dos três métodos de ensaios adotados. A tendência nos três ensaios é a reatividade permanecer praticamente constante para todas as temperaturas estudadas, o que faz com que a escolha recaia sobre a menor, 750°C. Para que as pozolanas provenientes do RCC apresentassem atividade pozolânica satisfatória foi necessário produzi-las a temperaturas elevadas, 900°C. Na Figura 127, observa-se claramente a tendência de crescimento da atividade pozolânica com o incremento da temperatura para todos os ensaios. A respeito do RCJ, por se tratar de caulinita com características intermediárias de cristalinidade, dentre as estudadas, suas pozolanas também demonstraram o mesmo comportamento. Como se trata de uma caulinita com alta quantidade de defeitos, todavia, inferior a do CF, a produção de pozolanas com reatividade satisfatória demandou uma quantidade de energia maior que a do CF, mas inferior a do RCC. Houve um aumento nítido da reatividade até 850°C, independentemente do tipo de ensaio, a partir daí o acréscimo foi desprezível (Figura 128). A título de informação esses resultados foram todos comprovados estatisticamente pelas

análises de variância. De modo geral, os três ensaios de determinação da atividade pozolânica, independentemente do tipo de material de partida, apresentaram o mesmo comportamento com o aumento da temperatura.

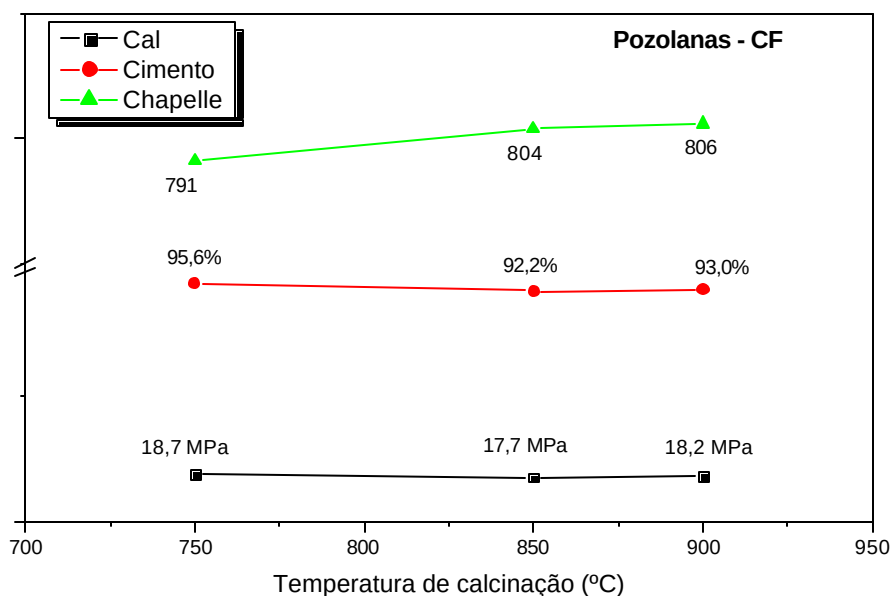


Figura 126. Comparação da atividade pozolânica do CF75, CF85, CF90 através de diversos métodos.

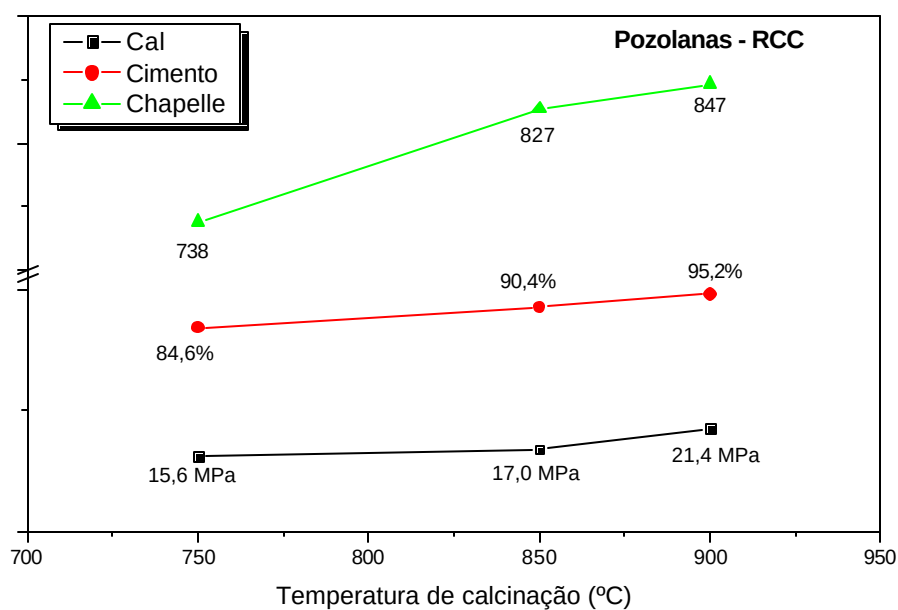


Figura 127. Comparação da atividade pozolânica do RCC75, RCC85, RCC90 através de diversos métodos.

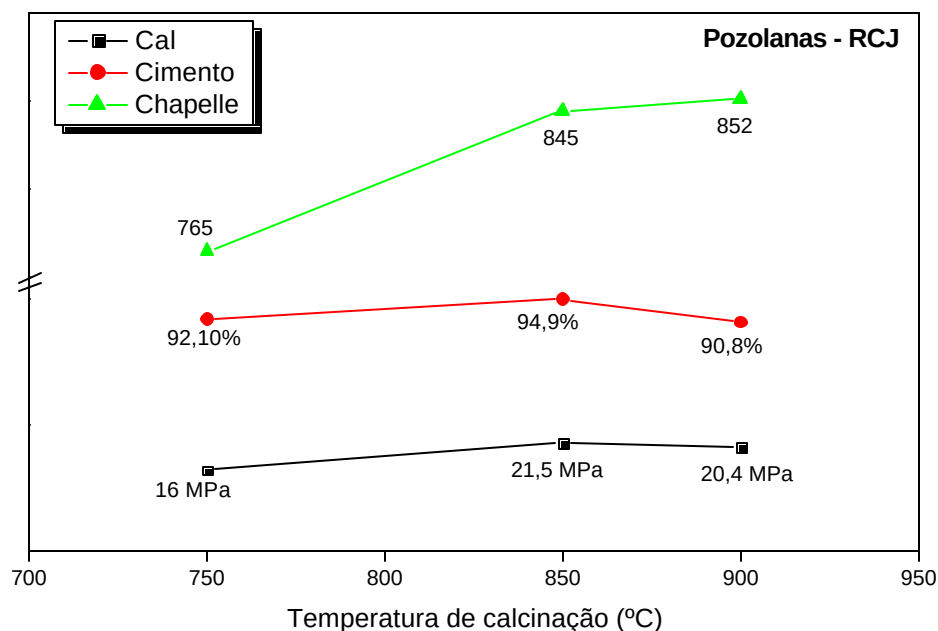


Figura 128. Comparação da atividade pozolânica do RCJ75, RCJ85, RCJ90 através de diversos métodos.

Em suma, as temperaturas ótimas de calcinação para o CF, RCJ e RCC foram respectivamente 750°C, 850°C e 900°C, obedecendo a uma escala gradativa relacionada à quantidade de defeitos das caulinitas. Esses resultados apresentaram boa correlação com os demais trabalhos, nos quais a temperatura ótima de calcinação encontra-se entre 650°C e 850°C (MIELENS; WITTE; GLANTZ, 1950; RUAS, 1972; SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982; MURAT, 1983a; MURAT; COMEL, 1983; AMBROISE; MARTIN-CALLE; PERA, 1993; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; PERA; AMROUZ, 1998; SABIR; WILD; BAI, 2001; PERA, 2002; ENGELHARD, 2004; WHITEMUD RESOURCES INCORPORATION, 2007). Esse intervalo é semelhante ao recomendado pela norma indiana IS 1344 (entre 700°C e 800°C). A divergência ficou por conta do RCC, que necessitou de 900°C para proporcionar atividade pozolânica satisfatória devido a sua menor quantidade de defeitos.

A discrepância entre esse intervalo e a temperatura teórica de desidroxilação da caulinita, próximo a 550°C, é que esta última é medida em equipamentos de laboratório que empregam reduzidíssimas quantidades de material, ao passo que a produção em larga escala emprega grande volume de material, na qual são necessários incrementos maiores de energia, além do teórico.

A partir dessa etapa, para os estudos de calorimetria e das propriedades dos concretos se adotou essas temperaturas específicas de calcinação para cada tipo de resíduo. Cabe ressaltar que este intervalo de temperatura está relacionado diretamente com as condições experimentais adotadas, ou seja, para os parâmetros fixados como massa da matéria-prima, tempo de permanência no forno e potência do equipamento. Qualquer alteração em uma dessas variáveis é suficiente para modificar o efeito de uma determinada temperatura, o que faz com que se tenha cautela com as conclusões acima. Por causa disto, além de se levar em consideração as temperaturas estudadas no experimento para a produção da pozolana, seria preciso associá-la aos valores de perda ao fogo residual da pozolana também como parâmetro de controle de produção. Portanto, como nas condições do experimento as temperaturas de 750°C, 850°C e 900°C ocasionaram perdas ao fogo residuais entre 0% para o CF, 0,33% para o RCJ e de 0,70% para o RCC (Tabela 30), pode-se deduzir que os caulins terão as maiores reatividades se forem calcinados de modo que apresentem os menores valores de perdas ao fogo residual possíveis, dentro do intervalo entre 0% e 2,00%.

6.3 ESTUDO COMPARATIVO COM OUTRAS POZOLANAS

6.3.1 Características físicas, química, mineralógicas e atividade pozolânica

A Tabela 43 apresenta as características físicas e químicas tanto das adições minerais oriundas da calcinação e moagem dos resíduos como das pozolanas de alta reatividade, disponíveis comercialmente, no caso o MI e a SA.

Tabela 43. Características físicas e químicas das pozolanas.

Características	Determinações (%)	CF75	RCJ85	RCC90	MI	SA
Químicas	SiO ₂	50,80	50,85	54,26	50,80	94,20
	Al ₂ O ₃	44,94	43,07	44,20	41,10	0,08
	Fe ₂ O ₃	1,40	2,44	0,84	2,90	0,05
	TiO ₂	2,10	2,55	0,90	0,44	0,01
	Na ₂ O	0,48	0,30	0,21	0,11	0,80
	K ₂ O	0,05	0,06	0,08	0,89	0,90
	CaO	0,02	0,03	0,01	0,05	0,30
	MgO	0,34	0,36	0,36	0,66	0,60
	MnO	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	-
	P ₂ O ₅	0,06	0,24	0,034	0,027	-
	P.F.	0	0,33	0,70	3,93	2,50
	TOTAL	100,22	100,26	101,60	100,92	99,44
	SiO ₂ livre	0,58	0,26	2,75	3,86	-
	SiO ₂ reativa	50,22	50,59	51,51	46,94	-
Físicas	A.S.E. (m ² /g)	16,80	15,10	7,90	15,70	15,80
	Massa específica (kg/dm ³)	2,49	2,55	2,50	2,55	2,22
	D.M.P. (μm)	6-7	4-5	2-3	4-5	0,50

Todos os MCAR provenientes dos resíduos apresentaram elevada concentração de metacaulinita, uma vez que os valores de SiO₂ reativa e Al₂O₃ das pozolanas CF75, RCJ85 e RCC90 foram muito próximos do percentual teórico de 54,10% e 45,90% da metacaulinita, respectivamente.

O MI apresentou características químicas e físicas semelhantes às dos resíduos calcinados, contudo, com algumas diferenças que podem ter sido as responsáveis pela sua menor reatividade. As Figuras 129 e 130 mostram os espectros de raios-x das amostras total e fração areia do MI, e apontam a presença da caulinita residual, não calcinada, indicada pelos picos de maior intensidade localizados a 12,40 e 25,00° 2θ e corroborados pelo valor de perda ao fogo de 3,93%. Essa diferença de perda ao fogo em relação aos percentuais encontrados nas pozolanas CF, RCJ e RCC se deve ao fato do MI ser um material transformado, oriundo de uma produção industrial de

larga escala, cujos parâmetros como taxa de aquecimento, quantidade de material e temperatura são muito mais difíceis de serem controlados do que a produção em laboratório dos resíduos calcinados. Além disso, os percentuais de SiO_2 reativa e Al_2O_3 do MI são inferiores aos dos resíduos calcinados, indicando uma menor quantidade de metacaulinita, consequência de uma matéria-prima de qualidade inferior a dos resíduos.

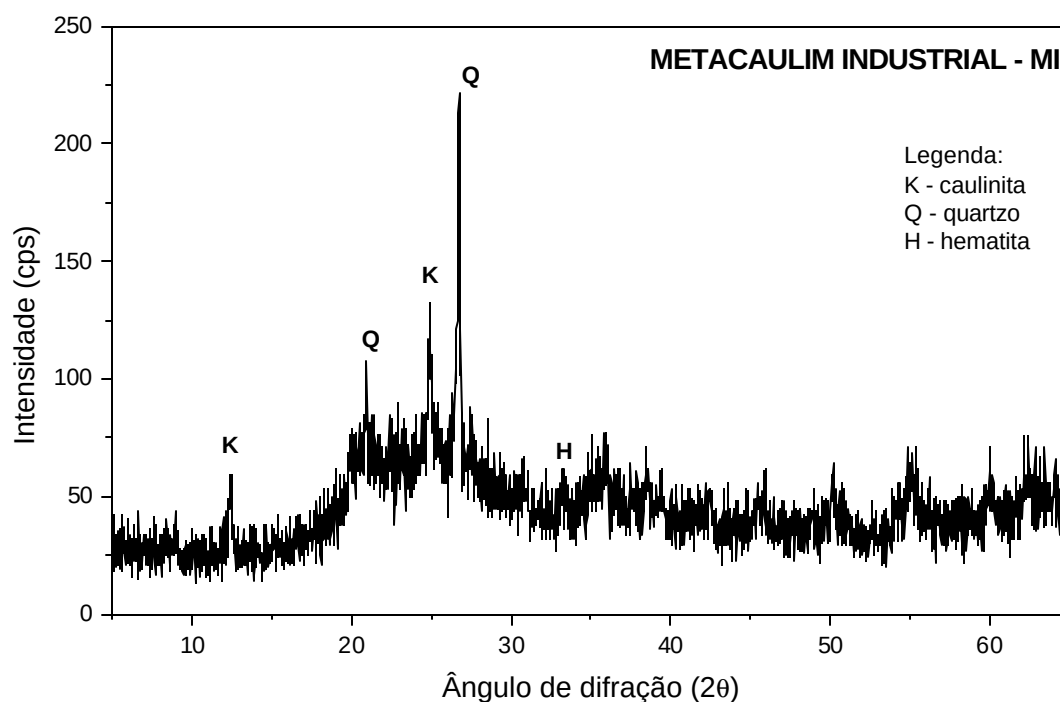


Figura 129. Difratograma de raios-x da amostra total do MI.

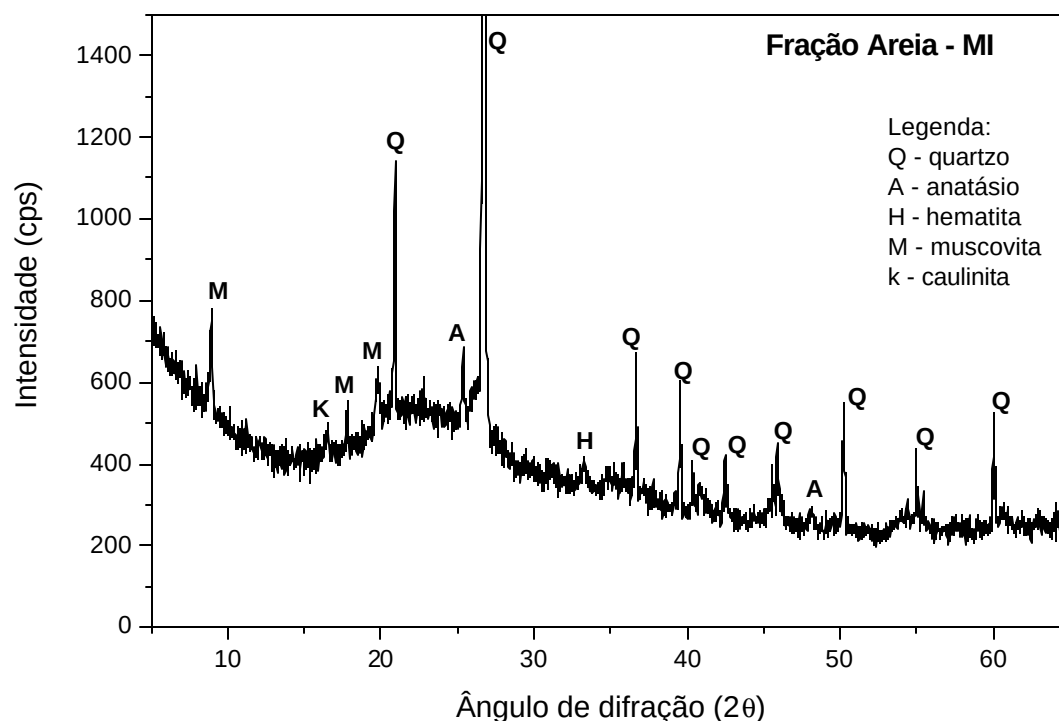


Figura 130. Difratograma de raios-x da amostra fração areia do MI.

Dentre as pozolanas oriundas dos resíduos, o teor de SiO_2 livre (quartzo) mais elevado foi de 2,75%, encontrado na pozolana RCC90, ao passo que no MI a concentração desse mineral foi de 3,86%, superior as das três pozolanas, mas ainda desprezível, não comprometendo sua utilização como adição mineral em concreto. Ambroise, Murat e Pera (1985 a b) relatam que somente teores de quartzo e mica acima de 10% (sobre a massa total do material calcinado) é que prejudicam de modo significativo as propriedades pozolânicas do material. O teor de ferro determinado para o MI foi de 2,90%, ligeiramente superior ao do RCJ85, de 2,44%, porém, a diferença é que no MI o Fe se encontra na forma de hematita (Figuras 129 e 130), responsável pela sua cor rósea. No resíduo RCJ, o Fe detectado na fluorescência de raios-x está substituindo parcialmente o Al nas folhas tetraédricas, o que faz com que seu efeito sobre a cor da pozolana seja praticamente desprezível ou irrisório (COURA; MEORI. KERN, 1986). Nos demais resíduos, as concentrações de Fe são ínfimas, tanto que não foram detectados minerais contendo ferro nas DRX das pozolanas RCC e CF. A Figura 131 mostra a diferença de cor entre a pozolana oriunda do resíduo, RCJ85, e o MI. Cabe ressaltar que apesar do RCJ85 possuir uma quantidade

elevada de Fe, semelhante a do MI, porém, sua alvura é bastante elevada, diferentemente do MI que possui uma tonalidade tendendo para o róseo.



Figura 131. Comparação das cores das pozolanas RCJ85 e MI.

Os percentuais de álcalis totais das pozolanas oriundas dos resíduos são inferiores ao do MI, entretanto, as suas concentrações mais elevadas de sódio são relativas aos agentes dispersantes a base de sódio, utilizados no processo de beneficiamento, que durante a queima combinaram-se com a caulinita para formar fases precursoras das zeólitas, identificadas nas ATD (Figuras 112 a 114). No caso do MI, o álcali detectado foi o potássio, na forma de muscovita (Figura 130). A concentração relativamente elevada de potássio é um indicador de que o caulim originário do MI é de depósitos primários (e.g., pegmatitos), comuns nas regiões Sul e Sudeste do Brasil (LUZ; COSTA, 1995), sendo oriundo da decomposição de feldspatos e que por isso pode apresentar percentuais significativos de minerais acessórios e uma granulometria mais grossa em relação aos caulins de depósitos secundários.

De modo geral, as composições químicas e mineralógicas do MI foram semelhantes as das pozolanas provenientes dos resíduos calcinados, todos são MCAR, constituídos de elevado teor de metacaulinita e concentrações reduzidas de minerais inertes (contaminantes). A diferença é que na produção do MI há uma etapa de beneficiamento da matéria-prima de modo a fazer com a mesma atenda aos critérios de alta pureza necessários para a produção do MCAR, enquanto que nas pozolanas oriundas dos resíduos, esses foram simplesmente calcinados e moídos, sem a

necessidade de qualquer tipo de remoção de impurezas para alcançar os parâmetros de qualidade exigidos.

Em decorrência da alta pureza dos caulins da Amazônia, até mesmos os resíduos do processo de beneficiamento são matérias primas com alta concentração de caulinita e de elevada alvura, e por isso o seu emprego pode proporcionar uma redução no custo de produção da pozolana porque eliminaria a etapa de beneficiamento da matéria-prima. Outro aspecto bastante positivo a favor dos resíduos é a sua uniformidade, que é um parâmetro muito importante para a produção em escala industrial. Comparando os resultados deste trabalho com outras caracterizações dos mesmos materiais, em períodos distintos (BARATA, 1998, BARATA; CARNEIRO, 2000, 2002; SOUZA, 2003; LIMA J., 2004; LIMA F., 2006; MARTELLI, 2006), observou-se que praticamente não houve grandes alterações nas composições químicas, físicas e mineralógicas desses resíduos.

As características físicas do MI foram semelhantes as dos resíduos calcinados e moídos, a diferença ficou por conta da pozolana RCC90, que apresentou uma ASE 50% inferior a dos demais metacaulins. O DMP das partículas dos MCAR ficou compreendido entre 2 e $7\mu\text{m}$ e a ASE entre $7,90\text{m}^2/\text{g}$ e $16,80\text{m}^2/\text{g}$, por isso demandaram uma quantidade de água excessiva nos ensaios mecânicos de determinação da atividade pozolânica, conforme pode ser visto na Figura 132. Contudo, a maior demanda de água ficou por conta da SA em razão da maior finura de suas partículas, com DMP de $0,5\mu\text{m}$. Cabe salientar que a quantidade de água requerida para a argamassa com SA seria ainda maior caso não fosse utilizado aditivo superplastificante para proporcionar a consistência exigida no ensaio. Foi lançado mão do aditivo para evitar que a relação água/aglomerante da argamassa com SA ficasse muito diferente das misturas com MCAR, o que não permitiria a comparação direta da reatividade entre as pozolanas.

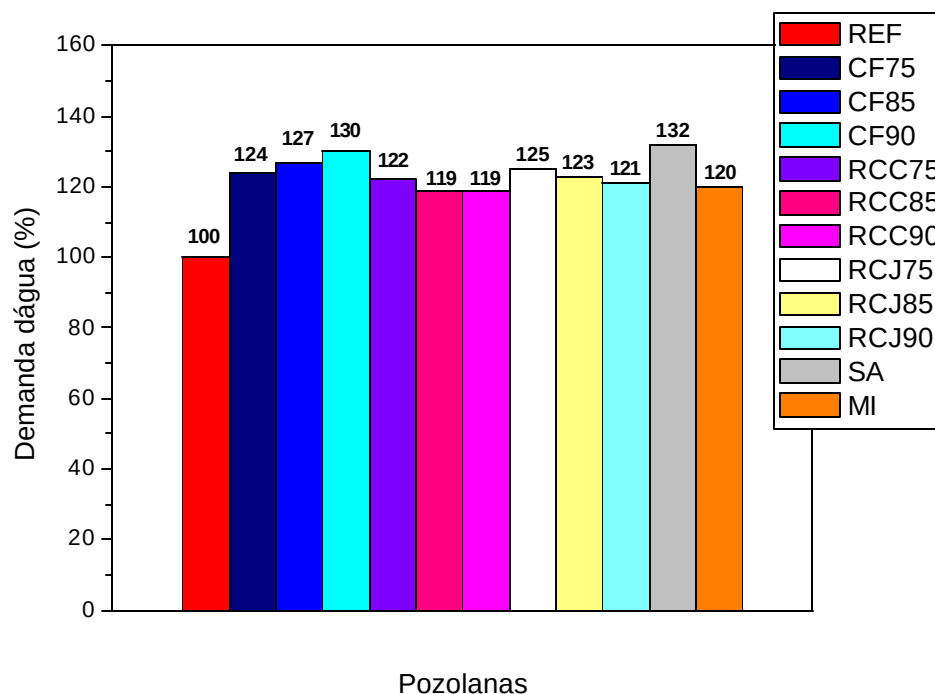


Figura 132. Demanda d'água exigida pelas pozolanas nas argamassas de cimento Portland.

Apesar da baixa granulometria da SA, a sua ASE foi semelhante a dos MCAR, 15,80 m²/g. A massa específica de 2,22 kg/dm³ da SA é que foi bastante inferior a dos MCAR, compreendida entre 2,49 e 2,55 kg/dm³. A Figura 133 mostra as distribuições granulométricas de todas as pozolanas analisadas. A Figura 134 compara as granulometrias das pozolanas provenientes dos resíduos com as dos MCAR da “Engelhard” e da “Grace”, cujas denominações são “Metamax” e “Powerpozz” (ROCHA, 2005), companhias que comercializam esses produtos nos EUA para a produção de concreto de alto desempenho e outras aplicações específicas.

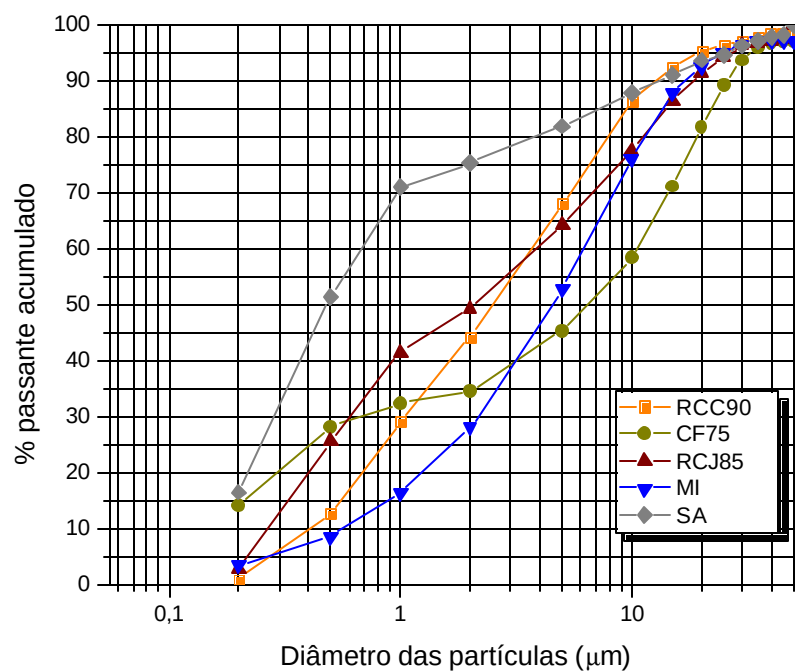


Figura 133. Curva de distribuição granulométrica das pozolanas estudadas.

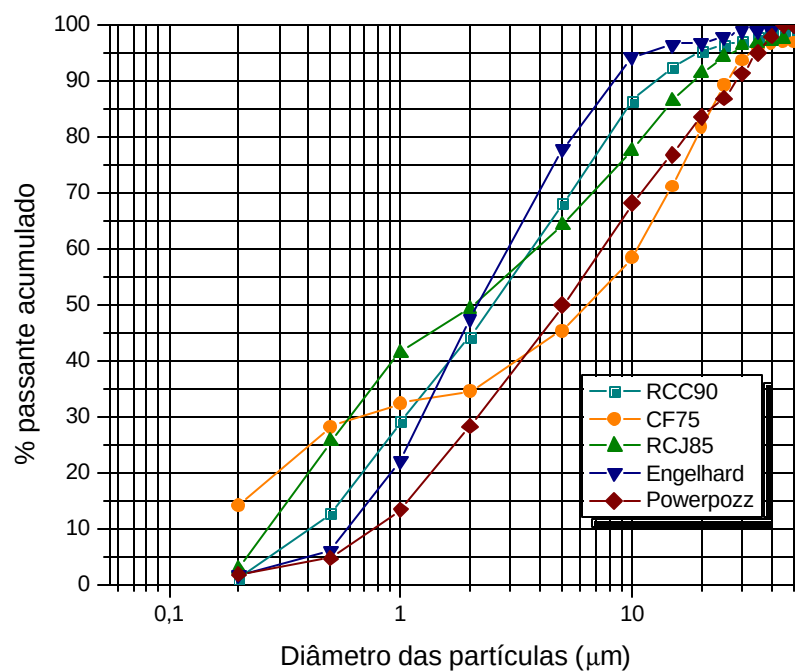


Figura 134. Comparação das curvas de distribuição granulométrica dos resíduos calcinados com outros MCAR disponíveis comercialmente nos EUA.

Em suma, Os MCAR oriundos da queima e moagem dos resíduos apresentam características semelhantes ou até superiores as dos produtos comercializados tanto no mercado brasileiro quanto no norte-americano, o que explica os excelentes resultados em termos de reatividade obtidos tanto nos ensaios mecânicos como no químico. Nos ensaios de determinação da atividade pozolânica com cimento Portland, cal hidratada e no “Chapelle” modificado (Tabelas 31, 36 e 42), as pozolanas CF75, RCC90 e RCJ85 se mostraram mais reativas que a SA e o MI, que são as pozolanas de maior reatividade comercializadas no mercado da Construção Civil brasileira. No ensaio químico, a diferença na reatividade entre as pozolanas oriundas dos resíduos e as disponíveis comercialmente chegou a 11%. Cabe também ressaltar que não houve diferença estatisticamente significativa de reatividade entre as pozolanas oriundas dos resíduos processados (RCC e RCJ) e do material estéril (CF). O efeito negativo de aglomeração das partículas da caulinita CF, ocasionado na etapa de beneficiamento, não prejudicou a vantagem da mesma possuir um maior grau de defeitos.

Nos ensaios mecânicos com as argamassas, em razão de um maior número de corpos-de-prova, foi possível avaliar estatisticamente os resultados e validar estatisticamente essas considerações. Os resultados das ANOVAS e das CCM são apresentados nas Tabelas 44 a 47 e comprovam que de fato existem diferenças de reatividade entre as pozolanas estudadas, uma vez que as diferenças numéricas dos índices e de resistência à compressão foram superiores ao limite de decisão da CCM. As reatividades das pozolanas oriundas da calcinação e moagem dos resíduos se mostraram estatisticamente superiores as da SA e do MI. No ensaio de reatividade com cimento Portland não foram detectadas diferenças de reatividade entre a CF75 e as provenientes dos resíduos processados (RCC90 e RCJ85), diferentemente do que foi constatado para os ensaios que empregaram a cal hidratada como ativador, sejam esses mecânico ou químico.

Tabela 44. Análise de variância da reatividade das pozolanas com cimento Portland

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Tipo de pozolana	78,47	5	15,69	6,60	2,66	DS*
Erro	28,54	12	2,38			
TOTAL	107,01	17				

Observações:

*** Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)**

Tabela 45. Comparação múltipla de médias da reatividade das pozolanas com cimento Portland.

Diferença de IAP	Valor obtido (%)	Limite de Decisão (L_d)	Significância
CF75 – RCC90	0,10	2,67	DNS
CF75 – RCJ85	0,23		DNS
RCC90 – RCJ85	0,13		DNS
CF75 – MI	3,23	2,67	DS
RCC90 – MI	3,13		DS
RCJ85 - MI	3,00		DS
CF75 – REF	2,10	2,67	DNS
RCC90 – REF	2,20		DNS
RCJ85 – REF	2,33		DNS
CF75 – SA	4,03	2,67	DS
RCC90 – SA	3,80		DS
RCJ85 – SA	3,93		DS

Observações:

*** Diferença significativa (Valor obtido > L_d)**

Tabela 46. Análise de variância da reatividade das pozolanas com cal hidratada

Fator	SQ	GDL	MQ	$F_{calc.}$	$F_{0,05}$	Significância
Tipo de pozolana	82,74	4	20,69	14,90	2,66	DS*
Erro	13,88	10	1,39			
TOTAL	96,63					

Observações:

*** Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)**

Tabela 47. Comparação múltipla de médias da reatividade das pozolanas com cal hidratada.

Diferença de IAP	Valor obtido (%)	Limite de Decisão (L_d)	Significância
RCC90 - CF75	2,75	2,23	DS
RCJ85 - CF75	2,88		DS
RCJ85 - RCC90	0,13		DNS
CF75 – MI	3,43	2,23	DS
RCC90 – MI	6,18		DS
RCJ85 - MI	6,31		DS
CF75 – SA	0,65	2,23	DNS
RCC90 – SA	3,40		DS
RCJ85 – SA	3,53		DS

Observações:*** Diferença significativa (Valor obtido > L_d)**

6.3.2 Calorimetria de condução

A Figura 135 mostra a evolução do fluxo de calor da pasta de referência com cimento Portland ARI, determinada através da calorimetria de condução. A metodologia adotada para moldagem das pastas não permitiu a obtenção do pico de molhamento associado às reações exotérmicas de dissolução (1), uma vez que a mistura do cimento Portland com a água foi efetuada fora do cadinho, e posteriormente colocada no porta-amostra do calorímetro. Essa operação demandou aproximadamente 3 minutos até a estabilização da temperatura no equipamento, conforme comentado no capítulo de Materiais e Métodos. Como essas reações exotérmicas são instantâneas, foi possível observar na curva apenas a primeira desaceleração, que segundo Jennings, Dalglish e Pratt⁸⁶ (1986 apud GARTNER et al, 2002) corresponde à formação de uma película protetora de um tipo de C-S-H, menos estável e diferente daquele formado nas idades mais avançadas, que retarda a dissolução. A alta liberação de calor ocorrida nos primeiros minutos é atribuída à rápida dissolução do CaO livre, dos sulfatos, dos aluminatos,

^{86 86} JENNINGS, H.M.; DALGLEISH, B.J.; PRATT, P.L. **Journal of American Ceramic Society**, v.64, n°567, 1981.

dos hemidratos para formação de gesso e à formação imediata de agulhas de ettringita de baixa cristalinidade (AFt), além de uma película de hidratos sobre a superfície do C_3S , (TAYLOR, 1992; GARTNER et al, 2002).

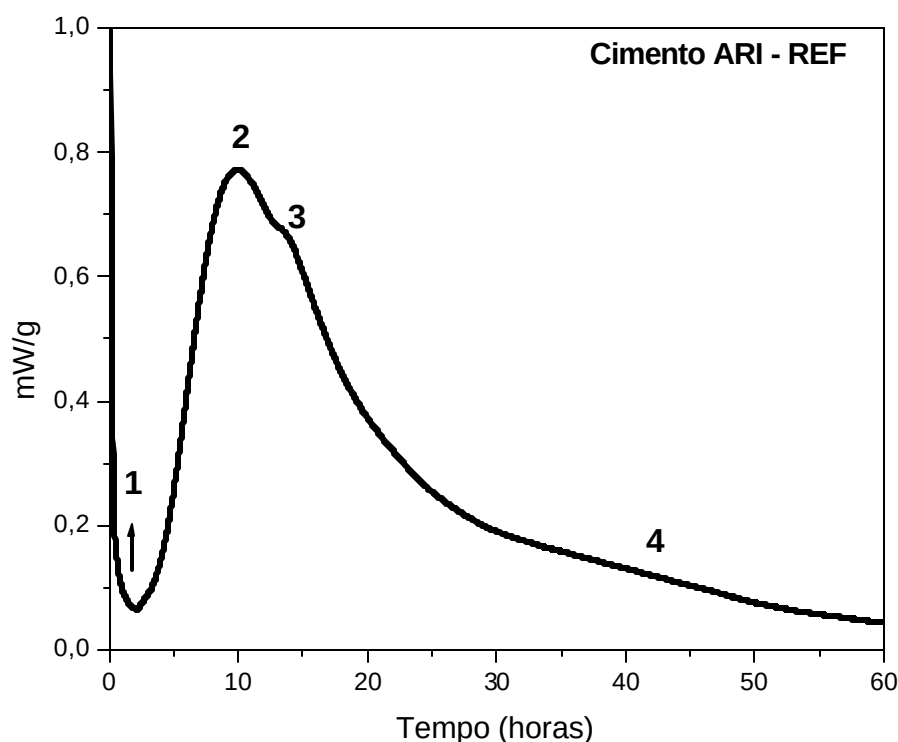


Figura 135. A evolução do fluxo de calor ao longo do tempo da pasta de cimento Portland ARI.

O pico principal (2) corresponde ao período de aceleração, relacionado à hidratação do C_3S e a conseqüente geração de G-S-H e CH. A formação do G-S-H durante esse estágio é responsável pela pega e endurecimento inicial da pasta (GARTNER et al, 2002). O pequeno ombro, observado após o período de aceleração (3), aproximadamente às 14 horas, é atribuído freqüentemente à recristalização da ettringita (PRATT; GHOSE⁸⁷, 1983 apud TAYLOR, 1992). O pico menos pronunciado ocorrido em torno de 40 horas (4) está relacionado à hidratação da fase ferrita (C_4AF) ou à conversão do AFt em AFm (SCRIVENER⁸⁸, 1989 apud TAYLOR, 1992). Taylor (1992) comenta que para as fases ferrita e aluminatos, o principal componente

⁸⁷ PRATT, P.L.; GHOSE, A. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.** v.93, 1983.

⁸⁸ SCRIVENER, K.L. In: **Materials Science of Concrete I** Westerville, OH, USA: J.P. Skalny (ed.)/American Ceramic Society, 1989, p.121.

exotérmico é a reação de hidratação desses compostos anidros e não a precipitação e subsequente reação dos compostos hidratados.

A incorporação de 10% e 20% de MCAR provenientes da calcinação e moagem dos resíduos caulíníticos modificou tanto a configuração da curva de evolução de calor como a taxa de fluxo de calor e o calor total gerado. A aceleração na hidratação dos compostos do cimento, C_3S e C_3A , ocasionada pela finura e presença do Al de coordenação tetraédrica no MCAR, são responsáveis pela formação de um segundo pico após o período de hidratação do C_3S (aceleração), que se torna mais pronunciado com o aumento no teor de substituição de 10% para 20% do cimento Portland por MCAR (Figuras 136 a 138). Tendência semelhante foi obtida com o MI, ao passo que na pasta com a incorporação de 10% de SA não se observou a presença do pico referente à aceleração da hidratação do cimento (Figura 139), o que demonstra a alta reatividade do MCAR, principalmente nas primeiras idades. Relatos da literatura ratificam o comportamento observado nesta pesquisa (LACERDA, 2005; THIELE KAOLIN COMPANY, 2007).

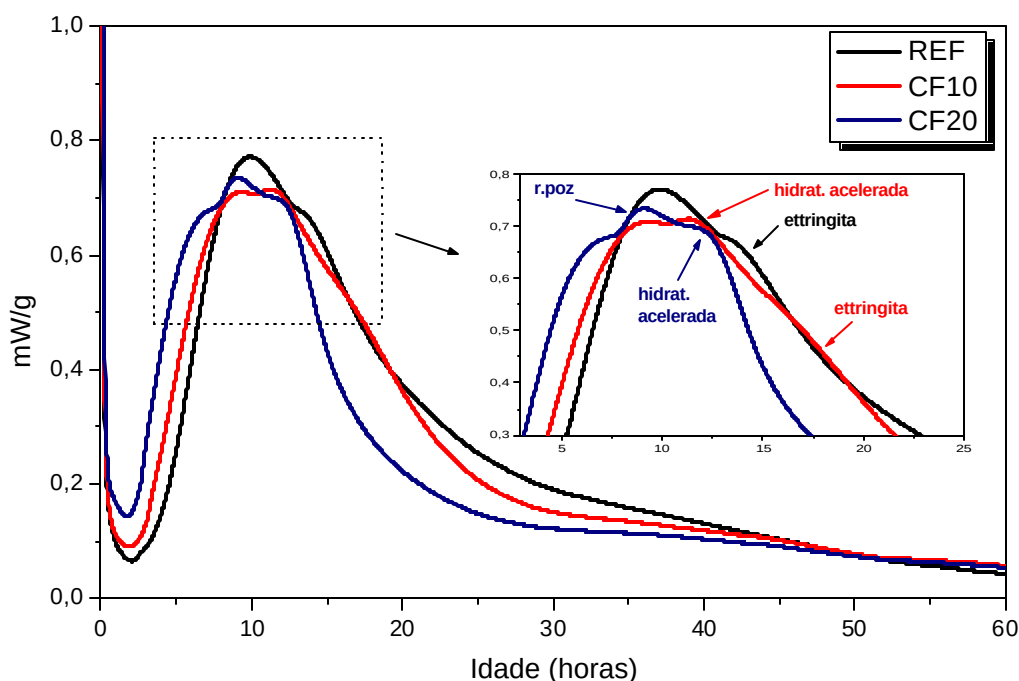


Figura 136. Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência, com 10% e 20% de CF75.

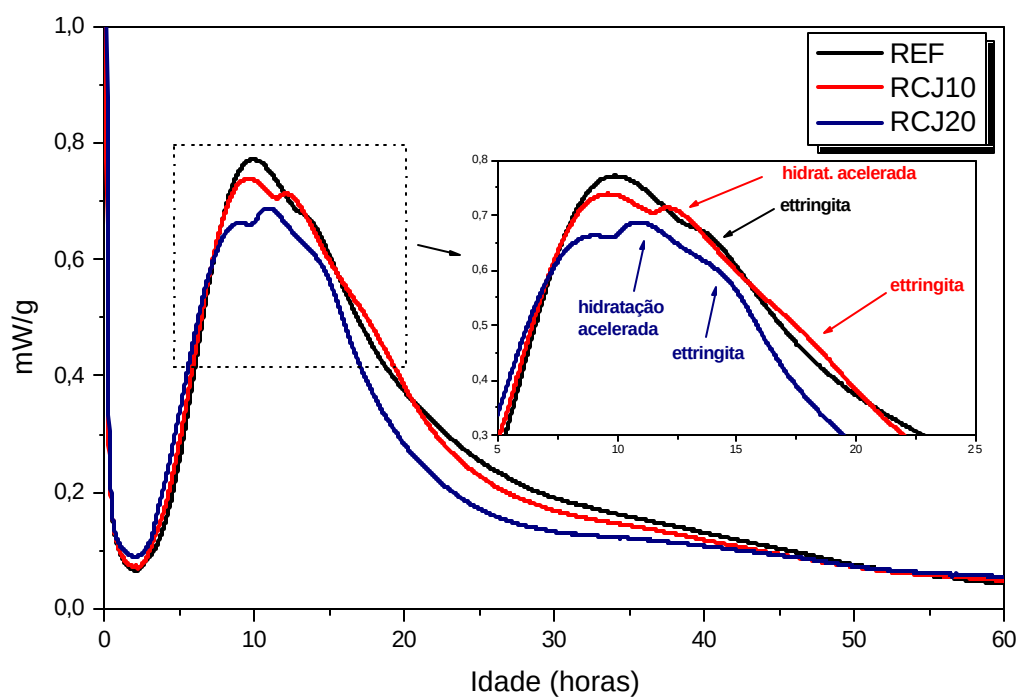


Figura 137. Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência, com 10% e 20% de RCJ85.

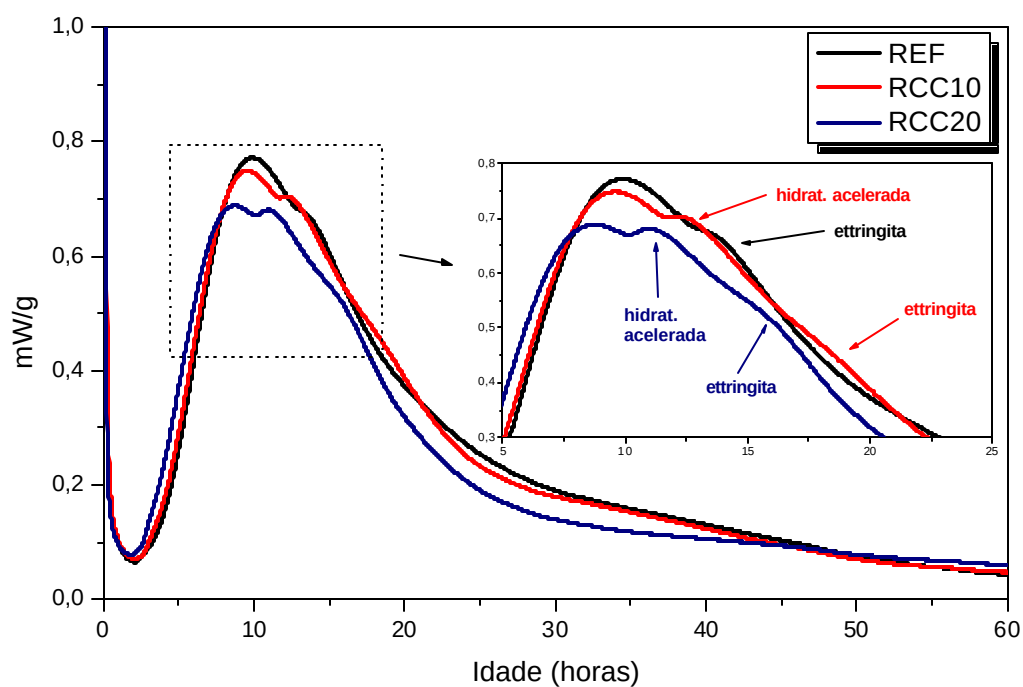


Figura 138. Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência, com 10% e 20% de RCC90.

Inúmeros trabalhos vêm demonstrando que a presença do MCAR nas pastas com cimento Portland acelera a hidratação do cimento e a polimerização dos silicatos de baixo peso molecular, transformando-os em polímeros aluminossilicosos com alto peso molecular. Isto ocorre por causa da presença do Al de coordenação tetraédrica na metacaulinita, que passa a atuar na estrutura do C-S-H não como monômeros ou grupos terminais, mas sim como ponte de ligação para originar dímeros, pentâmeros e octâmeros (RICHARDSON, 1999; 2004; JONES, 2002). A aceleração da hidratação do cimento Portland ocorre também por que as partículas extremamente finas desse tipo de pozolana atuam como pontos de nucleação para cristalização do CH (WILD; KHATIB; JONES, 1996). Segundo Cheng-yi e Feldman (1985) e Wild e Khatib (1997), a aceleração da hidratação do cimento por pozolanas altamente reativas pode ser constatada quando os teores de CH de pastas ou argamassas com MCAR ou SA são superiores aos da pasta de referência para estágios bastante iniciais de hidratação.

A aceleração da hidratação do cimento pelo MCAR também pode ser comprovada pela taxa de evolução do fluxo de calor e pelo calor total gerado. As pastas com MCAR apresentaram taxas de evolução do fluxo de calor superiores a da pasta com SA, constatada por uma maior inclinação do pico ascendente correspondente ao período de hidratação do C_3S (Figura 139). Esse comportamento foi inerente a todas as pastas com MCAR estudadas, independentemente da procedência. Contudo, valores maiores foram obtidos para os MCAR provenientes dos resíduos. Quanto ao calor total gerado, houve uma elevação com a substituição de 10% de cimento Portland pelos metacaulins provenientes da queima e moagem dos resíduos, enquanto que com 20% de incorporação, o calor total gerado foi inferior ao de referência (Tabela 48). Para as pastas com 10% de substituição, o aumento no calor total gerado se deve a predominância do efeito da aceleração da hidratação do cimento sobre o efeito de diluição do cimento⁸⁹, ao passo que para 20% de incorporação, em razão da maior magnitude de substituição de cimento, ocorreu justamente o contrário. No caso das pozolanas comerciais, a incorporação de 10% de SA ou de MI não acarretou no aumento do calor total geral em relação ao da pasta de referência, contudo, esse último mostrou influência sobre a hidratação do cimento nas primeiras horas. Em ambos os parâmetros, as pozolanas CF75, RCC90 e RCJ85 demonstraram apresentar uma reatividade nas primeiras idades superior a das SA e do MI.

⁸⁹ O efeito de diluição é a redução da quantidade de calor gerado das reações exotérmicas de hidratação do cimento em decorrência da substituição de uma quantidade específica do cimento Portland por pozolana ou outro material inerte.

Vale ressaltar que o cimento empregado nesta pesquisa apresenta reações exotérmicas de hidratação bastante elevadas nas primeiras horas devido ao fato de serem de desenvolvimento rápido de resistência (alta resistência inicial – ARI). Portanto, a redução no calor total gerado com a substituição por pozolana nesse tipo de cimento é ainda maior, ou seja, a magnitude do efeito de diluição é bastante significativa, todavia, ainda assim a incorporação das pozolanas CF75, RCC90 e RCJ85 proporcionaram efeitos na aceleração ainda maiores, que compensaram o efeito de diluição do cimento, o que de fato demonstra a extrema reatividade desses materiais.

Zhang e Malhotra (1996) também observaram aumento na temperatura autógena nas misturas com 10% de MCAR e SA em relação ao concreto de referência, entretanto, atribuíram esse comportamento à alta atividade pozolânica dessas pozolanas. Já Ambroise, Maximilien e Pera (1994) acreditam que o aumento na temperatura das misturas com MCAR se deve ao efeito acelerador dessa pozolana sobre a hidratação do cimento Portland. Wild, Khatib e Jones. (1996) têm razões para acreditar que os dois efeitos ocorrem concomitantemente. A predominância de um sobre o outro dependerá principalmente do tipo de cimento empregado no estudo.

Tabela 48. Quantidade de calor gerada pelas pastas de cimento Portland.

Pasta	Calor Gerado entre 0-24horas (mW.h)
REF	62,95
CF75 – 10%	63,53
CF75 – 20%	60,42
RCJ85 – 10%	63,08
RCJ85 – 20%	57,71
RCC90 – 10%	65,66
RCC90 – 20%	60,76
SA – 10%	55,46
MI – 10%	53,70

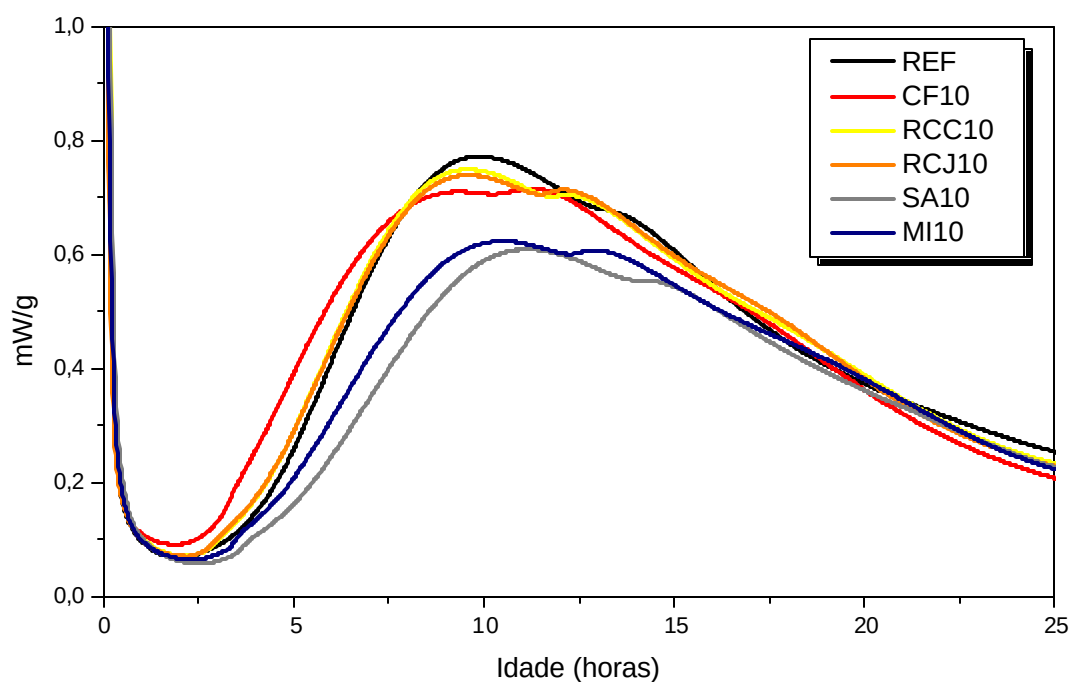


Figura 139. Comparativo das curvas de evolução do fluxo de calor das pastas de referência e com 10% de pozzolana.

6.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

- Os espectros de raios-x dos resíduos calcinados, independentemente da temperatura de calcinação, foram constituídos praticamente por duas expressivas bandas de amorfização entre os ângulos 2θ de 10° e 30° , o que caracteriza a presença da metacaulinita. Além dessa fase, foram também identificados alguns minerais inertes como anatásio e quartzo, mas em proporções ínfimas, indicando que a composição básica das adições minerais produzidas a partir dos resíduos CF, RCJ e RCC é a metacaulinita, a fase pozolanicamente ativa;
- O efeito da temperatura sobre a destruição da estrutura cristalina da caulinita foi muito mais pronunciado para aquelas com maior quantidade de defeitos, que favorece a desidroxilação com o emprego de quantidades menores de energia. As pozzolanas oriundas da calcinação do

CF e do RCJ apresentaram um caráter amorfo à difração de raios-x mais acentuado para temperaturas mais baixas do que as produzidas a partir do RCC, que é constituído por caulinita com menor quantidade de defeitos;

- Foram identificadas na ATD, independentemente do material de partida e da temperatura de calcinação, a presença de picos endotérmicos na faixa de temperatura entre 200°C e 300°C. Acredita-se que sejam fases precursoras de zeólitas, que foram formadas a partir das reações entre o sódio residual presente nos resíduos, decorrentes do processo de beneficiamento, e os aluminossilicatos constituintes da caulinita;
- O tratamento térmico provocou uma substancial aglomeração das partículas dos resíduos. Este efeito de aglomeração foi tão expressivo que não foi possível determinar através da difração a laser a distribuição granulométrica das partículas, sendo necessário a execução de uma moagem para possibilitá-la. As caulinitas com alto grau de defeitos foram muito mais suscetíveis a aglomeração das partículas pela ação da temperatura do que as caulinitas com menor quantidade de defeitos no que concerne ao desordenamento da estrutura cristalina. Por essa razão que a magnitude da aglomeração das partículas das pozolanas oriundas do CF e do RCJ foi muito maior em comparação com a das pozolanas do RCC. No caso do CF, outro aspecto que pode ter contribuído para a maior aglomeração é o fato das partículas encontrarem-se na forma de microagregados que possibilitaram uma transferência maior de calor;
- A morfologia original dos cristais de caulinita das pozolanas RCJ não foi alterada pelas etapas de calcinação e moagem, sendo constituída ainda por cristais tabulares, pseudo-hexagonais, euédricos a subédricos, de granulometria heterogênea, mas extremamente fina, com a presença de cristais individualizados de tamanhos inferiores a 1µm e agrupamentos com tamanhos variados, podendo atingir até 60µm. No caso das pozolanas CF, a morfologia ainda é constituída por aglomerados de partículas esféricas, contudo, são ligeiramente maiores e menos preservados do que a do material de partida. Pelo fato dessas partículas estarem mais próximas entre si no momento da calcinação, possivelmente a magnitude da aglomeração dessas pozolanas também tenha sido causada pela transferência de calor mais

eficiente por condução, ocasionando um maior grau de sinterização das partículas, aspecto esse acentuado pela alta quantidade de defeitos da caulinita que constitui o CF, conforme abordado anteriormente. As pozolanas RCC ainda são constituídas por agregados vermiculares (“booklets”), entretanto em menores proporções, possivelmente pelo efeito de desagregação e/ou fraturamento ocasionado pela moagem;

- A calcinação também ocasionou modificações na massa específica das pozolanas. Para as provenientes da calcinação das caulinitas com maior quantidade de defeitos (RCJ e CF), houve inicialmente um decréscimo, seguido por uma tendência de aumento até superar a massa específica do material de partida. Esses aumentos são atribuídos à sinterização das partículas, que possibilitou a conversão da metacaulinita em Al-Si espinélio e mullita. Com relação a área superficial específica foi observado o mesmo comportamento, uma tendência de redução com o aumento da temperatura, ocasionado pelas mudanças de fases anteriormente comentadas;
- Nos ensaios de atividade pozolânica, sejam esses mecânicos ou químicos, observou-se que todas as pozolanas, independentemente do material de partida empregado e da faixa de temperatura estudada, possuem uma reatividade extremamente elevada. No método com cimento Portland, os índices de atividade pozolânica ficaram entre 85% e 95%, muito acima do mínimo estipulado pela norma NBR 12653 (ABNT, 1992e). Com a cal hidratada, as argamassas alcançaram valores de resistência à compressão entre 15MPa e 21MPa, bastante superiores ao limite mínimo de 6,00MPa estipulado pela norma NBR 12653 (ABNT, 1992e). No ensaio de “Chapelle” modificado, a reatividade ficou compreendida entre 738 e 852mg CaO/g pozolana, resultados atribuídos a pozolanas de alta reatividade;
- Os três ensaios de determinação da atividade pozolânica apresentaram boa correlação entre si, nos quais constataram-se que as pozolanas obtidas a partir das caulinitas com maior grau de defeitos (CF e RCJ) apresentaram reatividades bastante elevadas a temperaturas mais baixas que as pozolanas provenientes da caulinita com menor quantidade de defeitos (RCC). O aumento na temperatura de calcinação não ocasionou diferenças significativas na atividade pozolânica nas caulinitas com alta quantidade de defeitos (CF e RCJ), não se configurando

uma correlação direta entre a atividade pozolânica e a temperatura, o que faz com que a escolha sobre a temperatura ótima recaia sobre a menor, 750°C, no caso do CF, e de 850°C para o RCJ. Este resíduo, por se tratar de caulinita com características intermediárias de cristalinidade, dentre as estudadas, suas pozolanas também demonstraram o mesmo comportamento. Como se trata de uma caulinita com alta quantidade de defeitos, todavia, inferior a do CF, a produção de pozolanas com reatividade satisfatória demandou uma quantidade de energia maior que a do CF, mas inferior a do RCC. Para que as pozolanas provenientes do RCC apresentassem atividade pozolânica satisfatória foi necessário produzi-las a temperaturas elevadas, 900°C;

- Todas as argamassas com pozolanas apresentaram o mesmo comportamento quanto à demanda de água, exigindo em torno de 19 a 30% a mais do que a argamassa de referência, percentuais esses que excedem o limite máximo estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 1992e) de 15%. A extrema finura dessas pozolanas é responsável por este comportamento. Os DMP variam entre 2 e 8 μm e as áreas superficiais específicas entre 8 e 17 m^2/g . O emprego dessas pozolanas está associado ao uso de aditivos redutores de água (plastificantes e superplastificantes de 2ª e 3ª geração);
- As características químicas, físicas e mineralógicas dos MCAR foram muito semelhantes, são todos constituídos de elevado teor de metacaulinita e concentrações reduzidas de minerais inertes (contaminantes). A diferença está na qualidade da matéria prima, uma vez que o caulim utilizado para a fabricação do MI, por ser oriundo de depósitos primários, necessita de uma etapa de beneficiamento para remoção de impurezas para alcançar os parâmetros de qualidade necessários. Ao passo que os resíduos do processo de beneficiamento, por serem provenientes das jazidas de caulim da Amazônia, caracterizadas como depósitos secundários, são matérias primas com alta concentração de caulinita e elevada alvura, e por isso o seu emprego pode proporcionar uma redução no custo de produção da pozo lana porque eliminaria a etapa de beneficiamento da matéria-prima;
- Nos ensaios de determinação da atividade pozolânica com cimento Portland, cal hidratada e no “Chapelle” modificado, as pozolanas CF75, RCC90 e RCJ85 se mostraram mais reativas

que a SA e o MI, que são as pozolanas de maior reatividade comercializadas no mercado da Construção Civil brasileira. No ensaio químico, a diferença na reatividade entre as pozolanas oriundas dos resíduos e as disponíveis comercialmente chegou a 11%. Nos ensaios que empregam a cal hidratada como ativador, as maiores reatividades foram alcançadas com as pozolanas obtidas dos resíduos processados, no caso o RCJ e RCC. Já no ensaio de reatividade com cimento Portland não foram detectadas diferenças de reatividade entre a CF75 e as provenientes dos resíduos processados (RCC90 e RCJ85);

- Com relação à calorimetria de condução, os MCAR provenientes da calcinação e moagem dos resíduos cauliníticos, em razão do efeito que exercem sobre a hidratação do cimento, alteraram a configuração da curva de evolução do fluxo de calor das pastas de cimento Portland. A incorporação de 10% e 20% em substituição ao cimento ocasionou a formação de um segundo pico após o período de hidratação do C_3S e do C_3A , que se torna mais pronunciado com o aumento no teor de substituição de 10% para 20%. Esse pico é atribuído à aceleração do C_3S e do C_3A , cujas reações de hidratação são extremamente exotérmicas e, em menor escala, ao efeito das reações pozolânicas, ainda incipiente nesse período da hidratação (24 horas). Esse comportamento também foi observado na pasta com MI, mas não para as pastas com SA, o que evidencia a alta reatividade da metacaulinita nas primeiras idades;
- Essa alta reatividade inicial do MCAR pode ser comprovada pelo aumento na taxa de evolução do fluxo de calor e no calor total gerado. As pastas com CF75, RCC90 e RCJ85 apresentaram taxas de evolução do fluxo de calor superiores a da pasta com SA e MI, constatada por uma maior inclinação do pico ascendente correspondente ao período de hidratação do C_3S ;
- O calor total gerado com a substituição de 10% de cimento Portland pelos metacaulins provenientes da queima e moagem dos resíduos foi superior ao da pasta de referência. Houve a predominância do efeito de aceleração que o MCAR exerce na hidratação do cimento Portland sobre o efeito de diluição do cimento, ao passo que para 20% de incorporação, em razão da maior magnitude de substituição de cimento, ocorreu justamente o contrário, uma

redução no calor total gerado. Nas pastas com a incorporação de 10% de SA ou de MI constatou-se uma redução no calor total geral em relação ao da pasta de referência;

- Os resultados de calorimetria de condução apresentaram excelente correção com os de determinação da atividade pozolânica, demonstrando que as pozolanas CF75, RCC90 e RCJ85 possuem uma reatividade superior a das SA e do MI, principalmente nas primeiras idades;
- Os resíduos caulíníticos, processados e não processados, proporcionaram pozolanas de alta reatividade, inclusive superiores em qualidade às disponíveis comercialmente, como a SA e o MI. Essa diferença muito acentuada de reatividade entre o MCAR proveniente dos resíduos e as pozolanas comerciais deve ser analisada com prudência, pois a variabilidade inerente aos processos em escala industrial pode ter proporcionado produtos com baixa qualidade, ao passo que os resíduos foram processados em condições ótimas de laboratório;
- É possível que os resíduos possam proporcionar um custo menor de produção em relação as demais matérias-primas provenientes de depósitos primários, tendo em vista que não há a necessidade de uma etapa de beneficiamento da matéria-prima e as temperaturas de queima são menores, caso sejam utilizadas as caulinitas com maior quantidade de defeitos. Com relação à SA, as vantagens do MCAR são, além da reatividade, uma maior uniformidade das suas características;
- É preferível adotar temperaturas mais reduzidas para a produção de pozolanas a partir das caulinitas com maiores defeitos na estrutura cristalina, tendo em vista que não ocorrerão incrementos na reatividade quando do aumento da temperatura. No caso do RCC, a situação é distinta, pois temperaturas mais elevadas são necessárias para a obtenção de pozolanas com reatividades satisfatórias. Isto significa que o emprego de caulinitas com maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina reduz os custos de produção das pozolanas, sem que haja perda de qualidade ou de reatividade do produto;

7 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA DURABILIDADE DO CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND.

Este capítulo apresenta os resultados das propriedades do concreto, avaliando os efeitos da incorporação dos MCAR provenientes dos resíduos calcinados sobre as mesmas e comparando-as com as respostas obtidas com as pozolanas disponíveis comercialmente.

7.1 PROPRIEDADES NO ESTADO FRESCO

As Figuras 140 e 141 mostram a perda de abatimento dos concretos de alto desempenho (CAD) e de resistência normal em função do tempo. Nos CAD, a redução no abatimento ao longo do tempo foi muito expressiva, principalmente para aquelas com a incorporação das pozolanas, ao passo que nos concretos de resistência normal essa perda de abatimento foi menor em razão do menor consumo de cimento e da maior relação água/aglomerante. Nos CAD com MCAR (independentemente do tipo) e SA o abatimento passou de 16cm para a faixa entre 2 e 4cm em 1 hora, enquanto que na mistura de referência (sem pozolana) a perda foi ligeiramente menor, mas não menos significativa, alcançando 5cm de abatimento final.

O uso de aditivos superplastificantes em ambas as misturas são um dos fatores responsáveis pela precoce perda de abatimento. Outro aspecto determinante para o comportamento observado é a relação água/aglomerante reduzida dos concretos de alto desempenho, que faz com que as partículas de cimento fiquem mais próximas umas das outras na pasta fresca. Isto ocorre porque há menos água disponível, conseqüentemente, há também menos espaço para o desenvolvimento dos produtos de hidratação. Em poucos minutos após a adição da água, ocorre a rápida saturação da pasta por íons que posteriormente formarão os produtos de hidratação (assunto comentado na Revisão Bibliográfica). Esses produtos de hidratação têm uma distância menor para proporcionar ligações entre as partículas de cimento, em decorrência disso há um desenvolvimento mais rápido de resistência nesse tipo de concreto, mas como efeito

colateral, ocorre uma perda de abatimento também mais precoce⁹⁰. Esse fato é agravado pela incorporação das pozolanas de alta reatividade, cujo tamanho das partículas é bastante inferior a do cimento, o que faz com que preencham os espaços vazios entre as partículas do cimento, proporcionando pontos de nucleação para formação dos produtos de hidratação, acelerando desse modo a hidratação do cimento. Esse efeito foi maior com o MCAR do que com a SA. Conforme foi observado no estudo de calorimetria (assunto discutido no subitem 6.3.2), a presença do Al de coordenação tetraédrica na metacaulinita é o ponto chave para a ocorrência desse fenômeno, porque favorece rapidamente a polimerização de silicatos de baixo peso molecular, transformando-os em polímeros de alto peso molecular (DUNSTER; PARSONAGE; THOMAS, 1993).

No concreto de resistência normal, ocorreu o oposto, a incorporação das pozolanas ocasionou uma perda menor no abatimento em relação a da mistura de referência. Ao final do ensaio, os concretos com pozolanas possuíam um abatimento de 8 a 10 cm enquanto que o de referência 6,5cm. O consumo de cimento menor do que 300kg/m³ e o efeito de substituição do cimento por pozolana, nesse caso, fizeram com que a aceleração ocasionada pelo MCAR não fosse preponderante sobre a rápida hidratação do cimento, o que explica a perda de abatimento para as misturas com pozolanas ter sido menor.

Cabe também ressaltar, com base nos dados mostrados nas Tabelas 19 e 20 (Materiais e Métodos), que as misturas com MCAR demandaram dosagens maiores de aditivo do que as misturas de referência, mas inferiores ao exigido pelo concreto com SA, para as duas categorias de concreto. Esse comportamento também foi constatado nos ensaios de determinação da atividade pozolânica empregando argamassas de cal e cimento, nos quais foram necessários acréscimos de aditivos às argamassas com SA para que as mesmas alcançassem as consistências exigidas no ensaio. Isto é atribuído à maior finura da SA. Caldarone, Gruber e Burg (1994) e Ding e Li (2002) também encontraram resultados semelhantes em concretos com MCAR e SA.

⁹⁰ Na maioria dos casos é preferível que as características de plasticidade do concreto sejam mantidas por um tempo prolongado (pelo menos 1 hora), de modo que as operações de preparo, lançamento, adensamento e acabamento sejam efetivadas a contento.

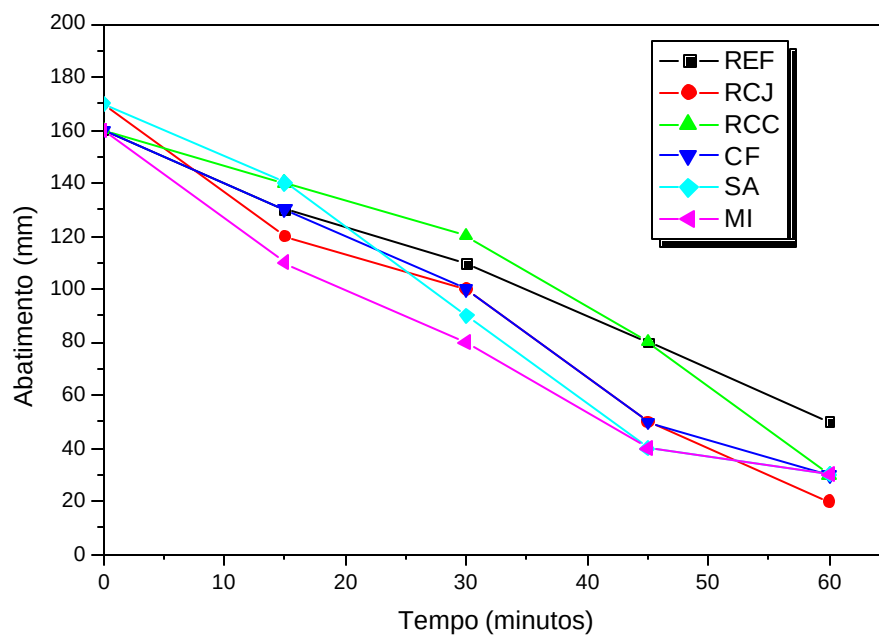


Figura 140. Perda de abatimento em função do tempo para concretos com relação água/aglomerante 0,36.

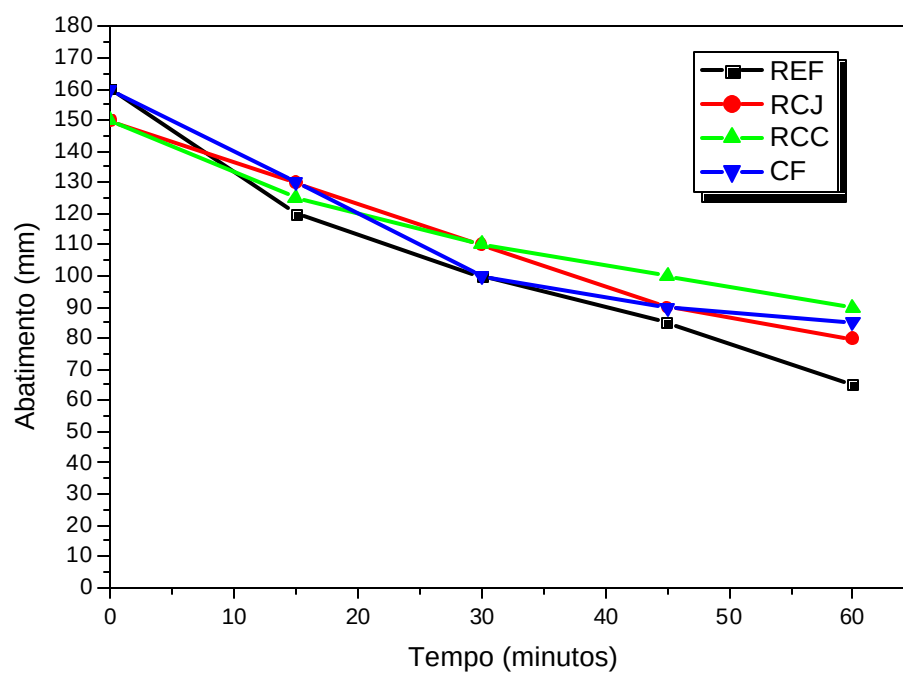


Figura 141. Perda de abatimento em função do tempo para concretos com relação água/aglomerante 0,65.

Entre os MCAR, os provenientes da calcinação do RCJ e do CF foram os que exigiram uma quantidade ligeiramente maior de aditivo. A pozolana RCC90 demandou, em ambas os tipos de concreto, menores percentuais de aditivo, fato esse atribuído a sua menor ASE, 7,90 m²/g (Tabela 43). O CF75, apesar de possuir maior ASE dentre os MCAR, necessitou de uma quantidade de aditivo ligeiramente inferior a da mistura com a pozolana RCJ85. É possível que a forma esférica de suas partículas tenham contribuído para tal comportamento.

Nas misturas com relação água/aglomerante de 0,36, a incorporação do MCAR reduziu substancial a exsudação do concreto em comparação a observada na mistura de referência, o que também foi constatado no concreto com SA. Para os concretos de resistência normal, em razão do menor consumo de cimento e da elevada relação água/aglomerante, a exsudação foi acentuada para todas as misturas, mas em proporção menor para as com pozolanas. A elevada finura dessas adições minerais acarretou em um melhor empacotamento dos grãos de cimento, reduzindo os canais ascendentes de água.

7.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

7.2.1 Concreto de alto desempenho

A Tabela 49 apresenta os valores médios de resistência dos concretos de alto desempenho. A Figura 142 mostra o desenvolvimento de resistência com e sem pozolanas, e a Figura 143 apresenta as variações das resistências relativas em função da idade do concreto. A título de informação, resistência relativa é a razão entre as resistências do concreto com pozolana e de referência (sem pozolana) para uma idade específica, o que permite identificar a evolução da reação pozolânica em relação à hidratação do cimento para cada idade estudada. No Anexo C são mostrados, de forma mais detalhada, os valores individuais de resistência à compressão dos concretos analisados.

Tabela 49. Resultados de resistência à compressão dos concretos de alto desempenho.

Idade	Resistência à compressão (MPa)					
	REF	RCJ	RCC	CF	MI	SA
1d	24,30	35,70	32,20	33,50	32,70	25,80
3d	43,30	42,60	44,20	49,40	47,10	38,10
7d	43,20	51,50	50,90	49,40	48,70	38,60
28d	46,70	50,40	51,10	50,40	44,70	43,80

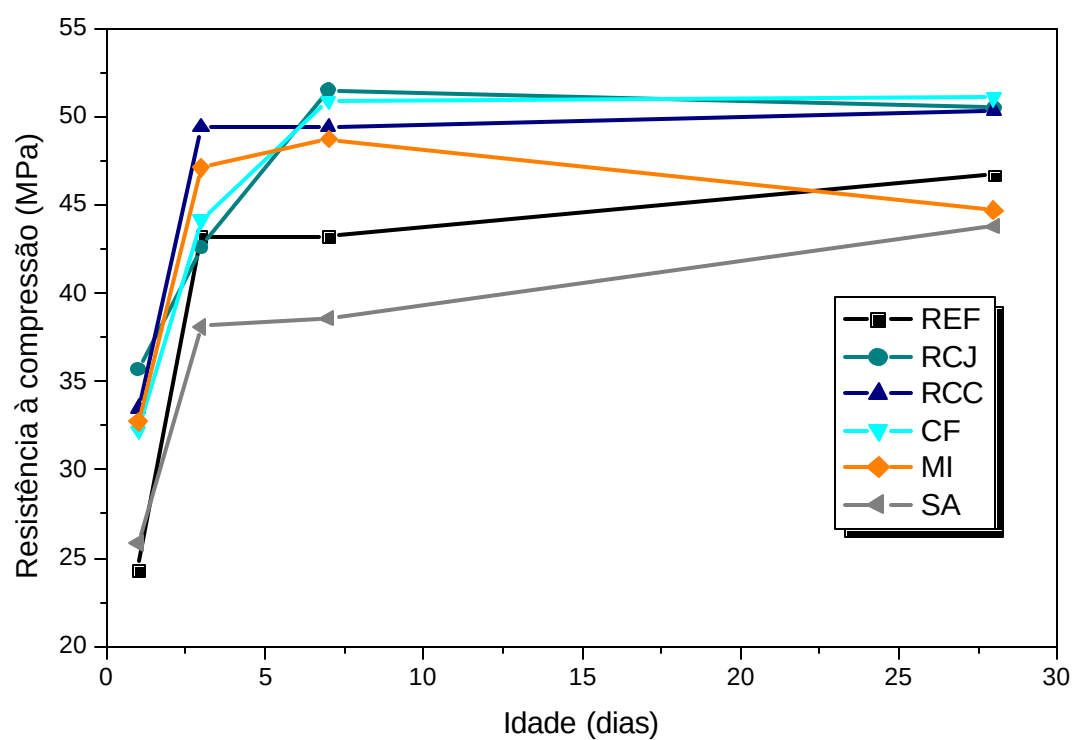


Figura 142. Desenvolvimento de resistência à compressão de concretos de alto desempenho.

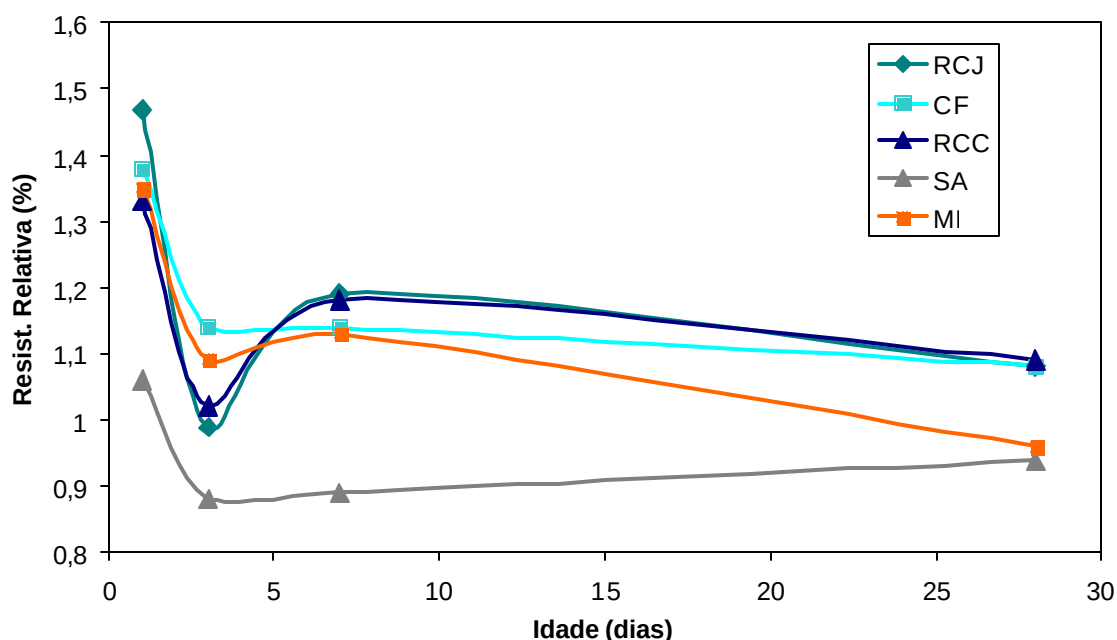


Figura 143. Resistência relativa em função da idade do concreto para os concretos de alto desempenho.

Nas misturas de alto desempenho constatou-se a alta reatividade das pozolanas oriundas dos resíduos calcinados, inclusive sendo superior a dos pozolanas disponíveis comercialmente como a SA e o MI, tendo em vista que os valores de resistências à compressão desses concretos foram superiores em praticamente todas as idades estudadas (Figura 142). A diferença foi maior para 1 dia de idade, cujos percentuais variaram, dependendo do tipo de metacaulim, de 33% a 47% acima da resistência obtida com o concreto de referência (Figura 143). A magnitude dessa diferença deve-se ao efeito que o MCAR exerce na aceleração da hidratação do cimento, seja esse procedente da calcinação dos resíduos ou o MI, fato esse constatado nos estudos de calorimetria de condução, com a formação de um segundo pico exotérmico entre 10 e 15 horas, proveniente principalmente da aceleração da hidratação do C_3S e do C_3A (Figuras 136 a 139).

A Tabela 50 mostra os resultados da ANOVA que comprovam estatisticamente que as diferenças de resistências entre os concretos com os MCAR, SA e de referência são estatisticamente relevantes. Na CCM (Tabela 51) é possível identificar que, dentre os concretos com os diferentes tipos de MCAR, praticamente não há diferença significativa de resistência, mas sim destes em relação ao concreto de referência e com SA. Dentre as pozolanas provenientes dos resíduos calcinados, a que proporcionou maior efeito de aceleração na hidratação do cimento no concreto foi a RCJ85 e o menor, a RCC90 (Tabela 51). Esse resultado diverge do encontrado na

calorimetria de condução, no qual foi a pozolana RCC que acarretou na maior geração de calor durante as primeiras vinte e quatro horas (Tabela 48).

Tabela 50. Análise de variância das resistências à compressão a 01 dia.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Tipo de concreto	313,9	5	62,62	28,54	3,11	DS ¹
Erro	26,33	12	2,19			
TOTAL	339,42	17				

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)

Tabela 51. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão a 01 dia

Diferença de Resistência	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)¹	Significância
RCJ - REF	11,47		DS
CF – REF	9,23		DS
RCC – REF	7,93	2,56	DS
MI – REF	8,40		DS
SA - REF	1,57		DNS
RCJ – MI	3,07 ²		DS
MI – RCC	0,47	2,56	DNS
CF – MI	0,83		DNS
RCJ – SA	9,90		DS
RCC – SA	6,37	2,56	DS
CF - SA	7,67		DS
MI - SA	6,63		DS

Observações:

¹ Diferença significativa (Valor obtido > L_d)

² A pozolana RCJ proporcionou o maior efeito de aceleração da hidratação do cimento.

As Figuras 144 e 145 mostram a morfologia dos produtos de hidratação dos concretos de referência e com a pozolana RCJ85, respectivamente, com 01 de idade. Constata-se nas imagens de MEV a presença de C-S-H do tipo I, que consiste de um material fibroso, típico das primeiras horas de hidratação (TAYLOR, 1992), formados a partir da superfície dos grãos do cimento. No concreto com RCJ85 (Figura 146) é possível observar a presença de aglomerados de

metacaulinita (partículas pseudo-hexagonais subédricas), CH, e na superfície dos grãos de cimento cristais aciculares de ettringita e de C-S-H do tipo I.

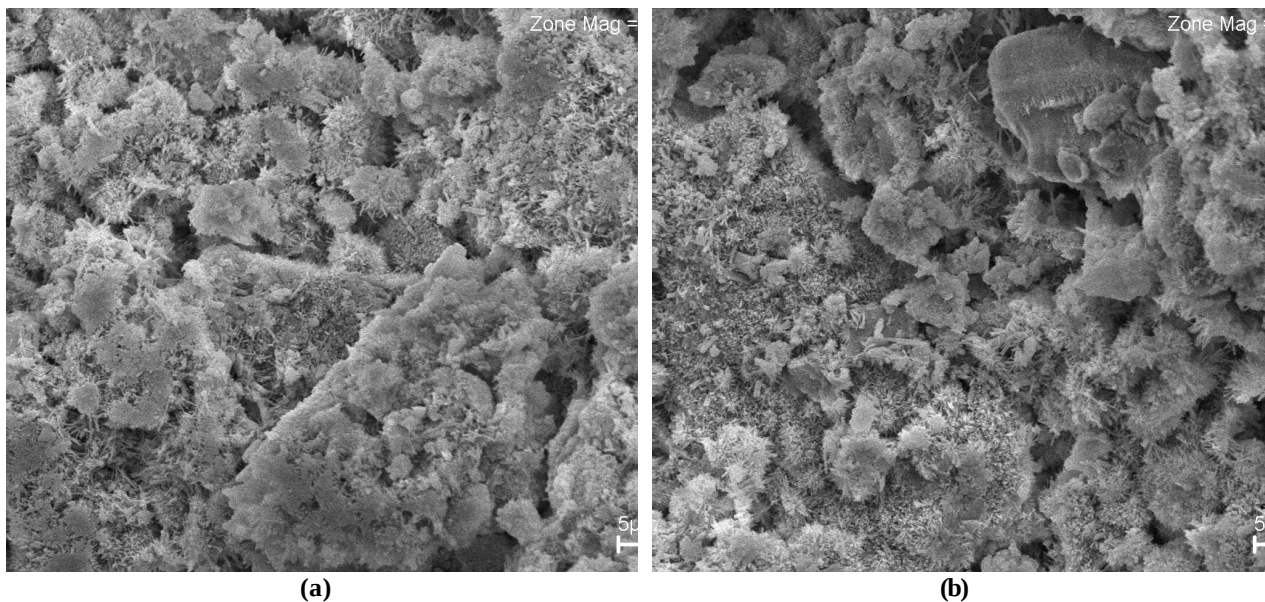


Figura 144. Imagens de MEV com elétrons secundários (a, b) do concreto de referência com 01 dia de idade.

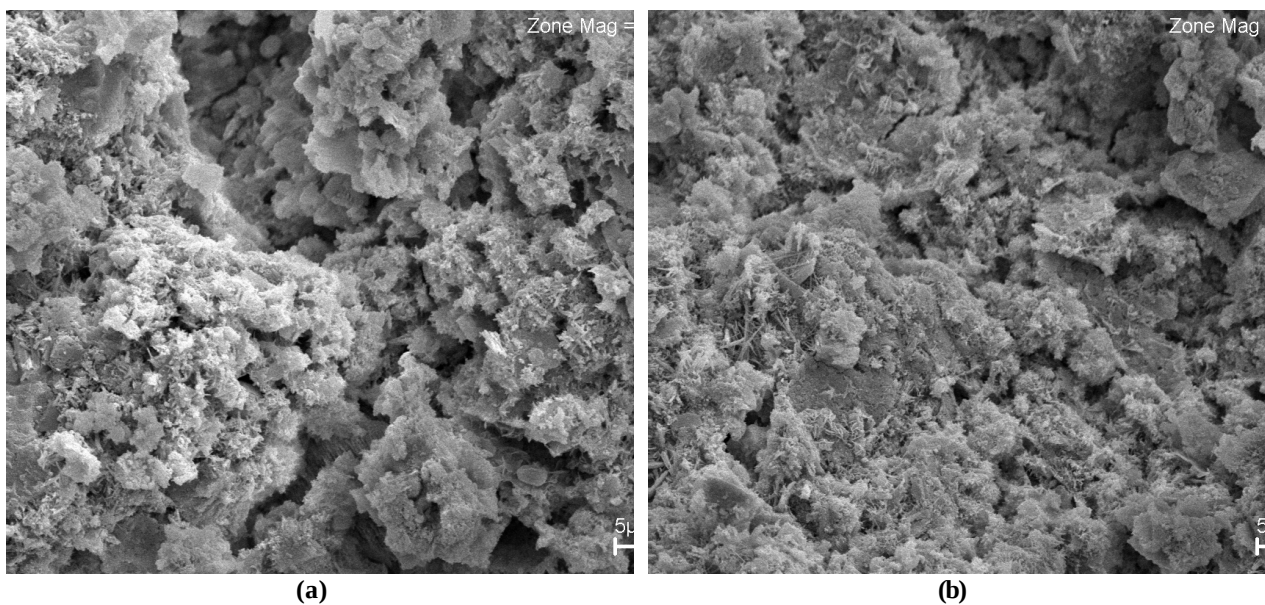


Figura 145. Imagens de MEV com elétrons secundários (a, b) do concreto com 10% RCJ85 a 01 dia de idade.

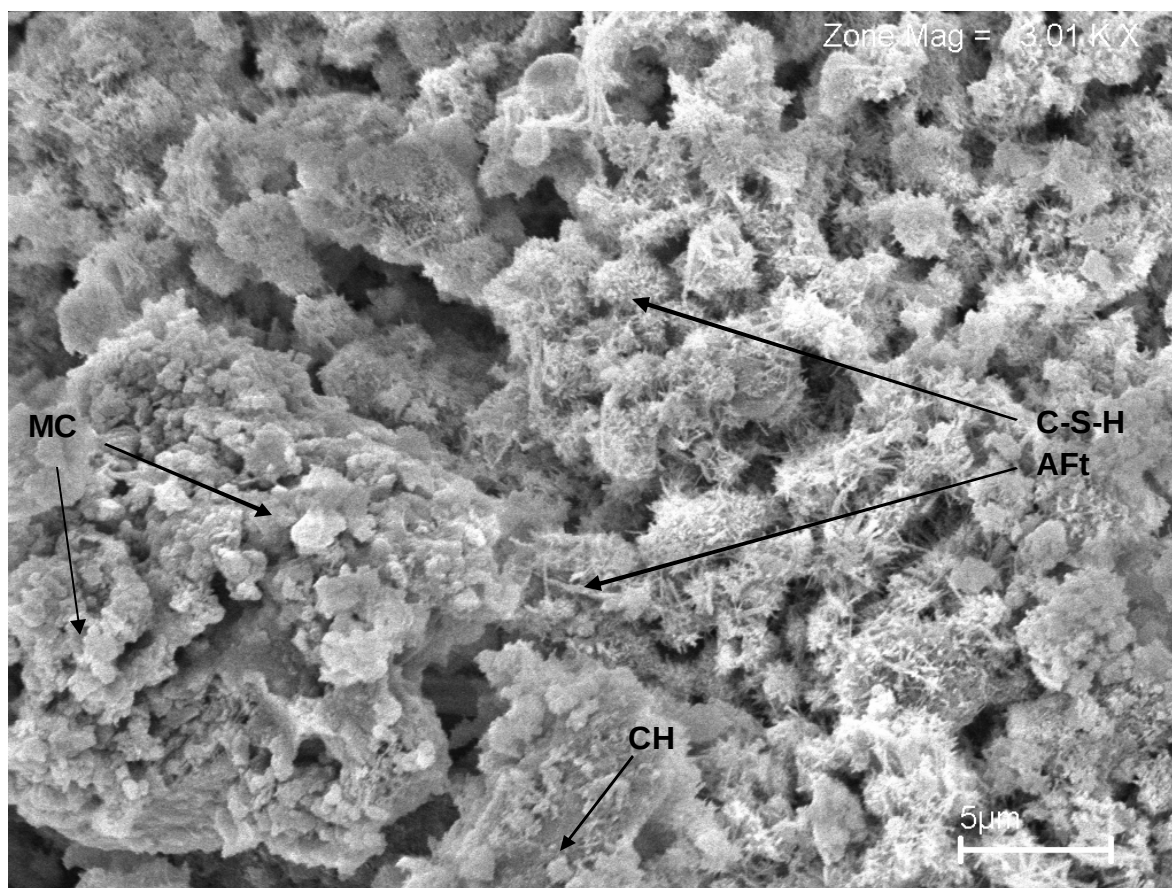


Figura 146. Imagens de MEV com elétrons secundários do concreto com 10% RCJ85 a 01 dia de idade, mostrando a presença de aglomerados de metacaulinita (MC), CH, C-S-H do tipo I e ettringita (AFt).

Para idades posteriores, como aos 03 dias, a diferença entre os concretos com MCAR e de referência reduziu a ponto de apresentarem praticamente as mesmas resistências, conforme é mostrado no gráfico da resistência relativa (Figura 143). Os valores de resistência relativa dos concretos com MCAR caíram da faixa de 1,33 - 1,47, às 24 horas de idade, para 1 - 1,15 aos 03 dias. O efeito de diluição do cimento nos concretos com pozolanas, o fato das reações pozolânicas ainda não terem alcançaram seu pleno desenvolvimento, e a rápida hidratação, característica deste cimento (CP V ARI), foram os responsáveis por esse comportamento. Vale ressaltar que o efeito máximo da reação pozolânica do MCAR ocorre entre o sétimo e o décimo quarto dia (WILD; KHATIB, JONES, 1996).

Os resultados da ANOVA (Tabela 52) acusaram matematicamente que ainda existe uma diferença significativa entre as resistências dos diferentes tipos de concreto (F_{cal} foi ligeiramente superior ao F_{tab}), mas na prática são ínfimas, principalmente entre os concretos com os MCAR e

o de referência (Tabela 53). A significância estatística ocorreu por causa dos baixos valores de resistência à compressão do concreto com SA em relação aos demais.

Tabela 52. Análise de variância das resistências à compressão aos 03 dias.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância¹
Tipo de concreto	228,67	5	45,73	5,27	3,11	DS ¹
Erro	104,04	12	8,67			
TOTAL	332,71	17				

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)

Tabela 53. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão aos 03 dias.

Diferença de Resistência	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)¹	Significância
REF - RCJ	0,65		DNS
CF – REF	6,18		DS
RCC – REF	0,92	5,10	DNS
MI – REF	3,82		DNS
REF - SA	5,15		DS
MI - RCJ	4,47		DNS
MI – RCC	2,90	5,10	DNS
CF – MI	2,37		DNS
RCJ – SA	4,50		DNS
RCC –SA	6,07	5,10	DS
CF - SA	11,33		DS
MI - SA	8,92		DS

Observações:

¹ Diferença significativa (Valor obtido > L_d)

Aos 07 dias de idade, as reações pozolânicas do MCAR com o CH estão em pleno desenvolvimento, sendo preponderantes sobre as reações de hidratação do cimento, tendo em vista que houve novamente um aumento na resistência relativa dos concretos nesse período (Figura 143). As resistências dos concretos com MCAR foram significativamente superiores as

dos concretos de referência e com SA. Não houve diferença de reatividade entre as pozolanas oriundas dos resíduos, assim como destas com o MI, conforme mostrado nas Tabelas 54 e 55.

Tabela 54. Análise de variância das resistências à compressão aos 07 dias.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância
Tipo de concreto	386,96	5	77,39	15,04	3,11	DS ¹
Erro	61,76	12	5,15			
TOTAL	448,72					

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{calc.} > F_{0,05}$)

Tabela 55. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão aos 07 dias.

Diferença de Resistência	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)¹	Significância
RCJ - REF	8,33		DS
CF - REF	6,23		DS
RCC - REF	7,70	3,92	DS
MI - REF	5,50		DS
REF - SA	4,57		DNS
RCJ - MI	2,83		DNS
RCC - MI	2,20	3,92	DNS
CF - MI	0,73		DNS
RCJ - SA	12,90		DNS
RCC - SA	12,27	3,92	DS
CF - SA	10,80		DS
MI - SA	10,07		DS

Observações:

¹ Diferença significativa ($\text{Valor obtido} > L_d$)

Para a idade de 28 dias, os comportamentos foram ligeiramente distintos para cada tipo de concreto, mas de modo geral as resistências praticamente não aumentaram dos 07 para os 28 dias, sendo que todas ficaram no intervalo entre 43 e 50MPa. A Tabela 56 indica que estatisticamente não se constatou diferenças entre os concretos, com e sem pozolana.

Nas misturas com a incorporação dos resíduos calcinados não houve ganhos de resistência, estabelecendo-se no mesmo patamar observado aos 07 dias, em torno de 50MPa. Isto é atribuído a três aspectos. O primeiro deles é que se empregou um cimento de alta resistência inicial, segundo é que as reações pozolânicas do MCAR se desenvolvem até aos 14 dias, a partir daí não há relatos na literatura de que ocorrem acréscimos significativos de resistência com esse tipo de pozolana (ZHANG; MALHOTRA, 1995; WILD, KHATIB, JONES, 1996; SOUZA, 2003). O outro fato é a limitação em se alcançar resistências maiores por causa da baixa qualidade do agregado gráúdo empregado (assunto abordado no capítulo de Matérias e Métodos). Observou-se que a resistência em torno de 50MPa foi o máximo que se pode atingir com esse tipo de agregado, uma vez que todas as suas partículas na superfície fraturada do corpo-de-prova se encontravam rompidas (Figura 147). De fato, para relações água/aglomerante dessa natureza (0,36), esperava-se um patamar de resistência maior, entre 60 e 70MPa. Souza (2003), por exemplo, elaborou concretos com o MCAR proveniente do RCJ, no qual empregou o mesmo tipo de cimento e composições semelhantes ao desse trabalho, obtendo 66MPa para a mistura com MCAR e 54MPa para o concreto de referência. Por essa razão, é possível que as diferenças de resistência entre os concretos com os resíduos calcinados e o de referência seriam ainda maiores. Os resultados demonstram que a tendência era essa em virtude das resistências de 50MPa terem sido alcançadas pelos concretos com MCAR já aos 07 dias, enquanto que na mistura de referência observou-se o valor de 43,20MPa.

Tabela 56. Análise de variância das resistências à compressão aos 28 dias.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância¹
Tipo de concreto	155,96	5	31,19	3,11	3,11	DNS ¹
Erro	120,17	12	10,01			
TOTAL	276,12	17				

Observações:

¹ Diferença não significativa (F_{calc.} = F_{0,05})

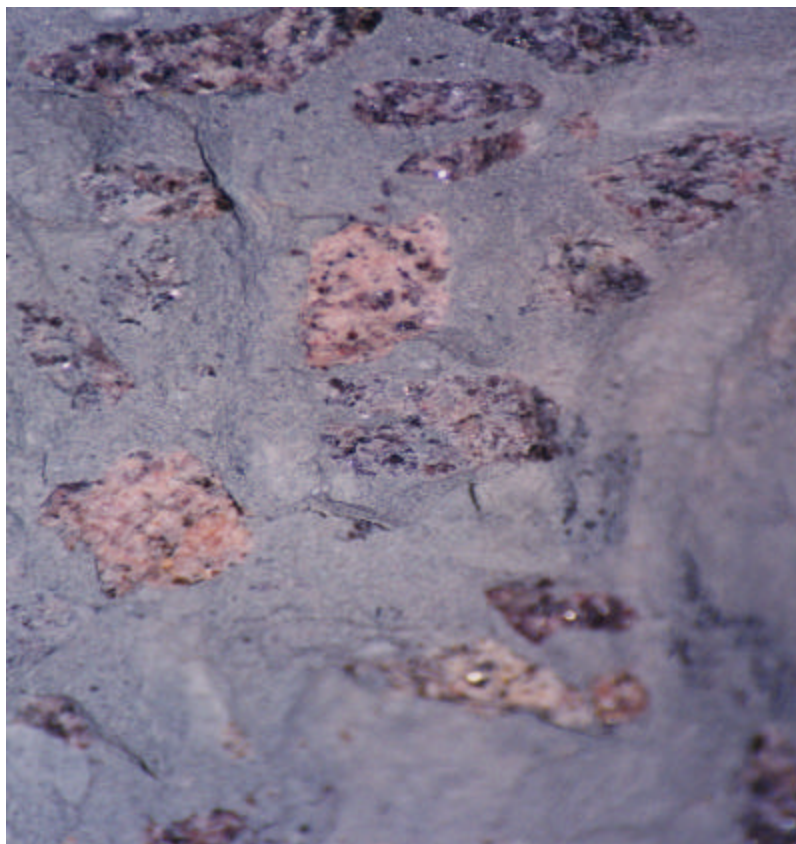


Figura 147. Ruptura de praticamente todas as partículas do agregado graúdo na superfície dos corpos-de-prova do concreto.

O tipo de resíduo não exerceu influência sobre a qualidade da pozolanas. Todas proporcionaram aos concretos resultados semelhantes, o que significa que as pozolanas oriundas das caulinitas com maior quantidade de defeitos, no caso o RCJ e o CF, são as mais vantajosas porque demandam uma quantidade de energia menor para proporcionar o mesmo resultado.

No caso do concreto com MI, além de não se observar acréscimos de resistência dos 07 para os 28 dias, constatou-se uma redução de 10% na resistência aos 28 dias. Uma provável explicação para tal fenômeno seja a auto-dissecação desses tipos de concretos, com relações água/aglomerante reduzidas. Há relatos na literatura a respeito desse comportamento em concretos de altíssima resistência (100MPa), com SA e relações água/aglomerante de 0,25 (de LARRAT; BOSTIVIRONNOIS, 1991). Contudo, o fato disto ocorrer somente para o concreto com o MI e não para os demais, cujas características de composição e de materiais eram semelhantes, não ficaram bem claras.

Em relação ao concreto com SA, foram obtidos valores de resistências inferiores ao de referência em praticamente todas as idades estudadas (Figuras 142 e 143). A menor reatividade

da SA em comparação com os MCAR também foi comprovada tanto nos ensaios de determinação da atividade pozolânica como na calorimetria de condução. Esse comportamento não é corriqueiro, tendo em vista que existem outros trabalhos experimentais que empregaram esse mesmo tipo de cimento, e até os mesmos agregados, e não se constatou resultados semelhantes, pelo contrário, os valores com a SA foram inclusive significativamente superiores ao de referência (DAL MOLIN, 1995; TECNOBETON, 2001; 2003). Uma possível explicação para essa queda no desempenho da SA seja a falta de uniformidade nas suas características, o que se configura como uma vantagem das pozolanas advindas dos resíduos caulíníticos sobre a SA, uma vez que há relatos de diversos pesquisadores que empregaram esses materiais em diferentes períodos e não se constatou mudanças nas características e na reatividade (BARATA, 1998, FLORES, 2000; BARATA; CARNEIRO, 2000; 2002; SOUZA, 2003; LIMA, 2004; LIMA 2006; MARTELLI, 2006).

A Figura 148 mostra a estrutura compacta e densa do concreto com RCJ85 aos 28 dias, constituída essencialmente por um C-S-H do tipo III, sendo descrito por Taylor (1992) como um produto sem morfologia definida, maciço e extremamente compacto, encontrado em pastas com idades avançadas. Essa estrutura densa e maciça é responsável pela elevada resistência dos concretos de alto desempenho, que foi limitada pela baixa qualidade do agregado. Comparando-se a estrutura aos 28 dias da observada nas Figuras 144 a 146, às 24 horas de idade, constata-se a diferença na morfologia e na densidade da matriz da pasta de cimento.

Um dos fatores que faz com que os MCAR sejam extremamente reativos é o efeito pozolânico, que se traduz no consumo do CH pela pozolana. A Tabela 57 mostra os percentuais de CH residuais e de calcita nas pastas moldadas com as mesmas composição e relação água/aglomerante do concreto de alto desempenho, determinados por ATG, segundo a metodologia descrita por Marsh e Day (1988). A Figura 149 mostra o percentual de CH residual em função da idade para as pastas com e sem a incorporação do MCAR proveniente dos resíduos, no caso o RCJ85 e o RCC90.

Os conteúdos de CH residuais na pasta de referencia apresentou uma tendência de crescimento até aos 07 dias, com 9,28%, a partir daí o incremento foi desprezível. Esse comportamento tem excelente correlação com os resultados de resistência à compressão obtidos nos concretos, e se deve ao tipo de cimento empregado, que desenvolve quase que integralmente as reações de hidratação até aos 07 dias. Os teores de 10% de incorporação das pozolanas RCC90

e RCJ85 reduziram significativamente o conteúdo do CH em aproximadamente 50% do observado na pasta sem pozolana, com valores entre 5 e 6%. Contudo, não foi o suficiente para a completa remoção do CH. Esses percentuais encontrados foram numericamente iguais aos obtidos na pesquisa realizada por Wild e Khatib (1997) em pastas e argamassas. Diversos autores sugerem que sejam empregados níveis de substituição acima de 15% de MCAR para que haja a completa remoção do CH pela metacaulinita (ORIOLE; PERA, 1995; SABIR; WILD; BAI, 2001).

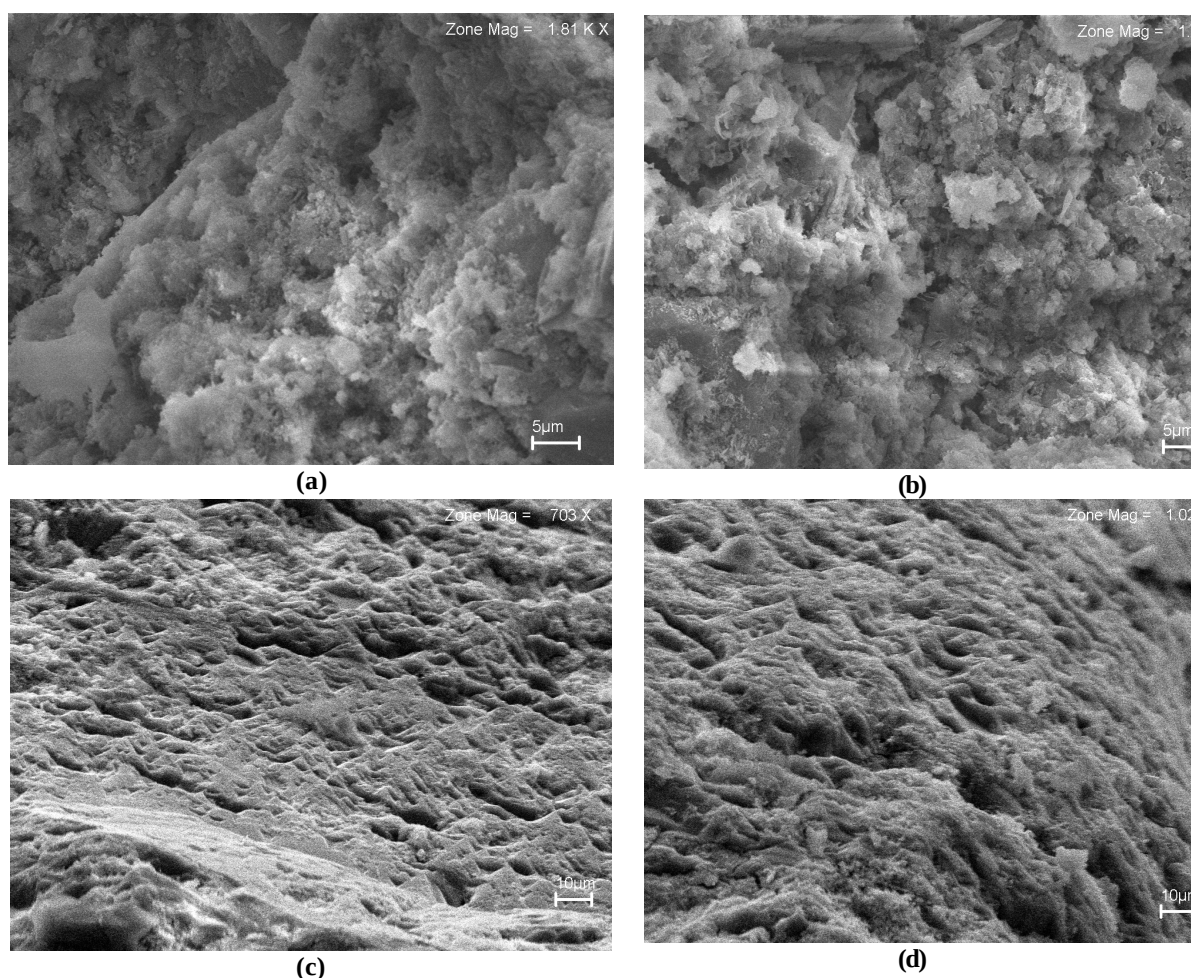


Figura 148. Imagens de MEV com elétrons secundários (a, b, c, d) do concreto com 10% de RCJ85 aos 28 dias de idade, mostrando a presença do C-S-H do tipo III.

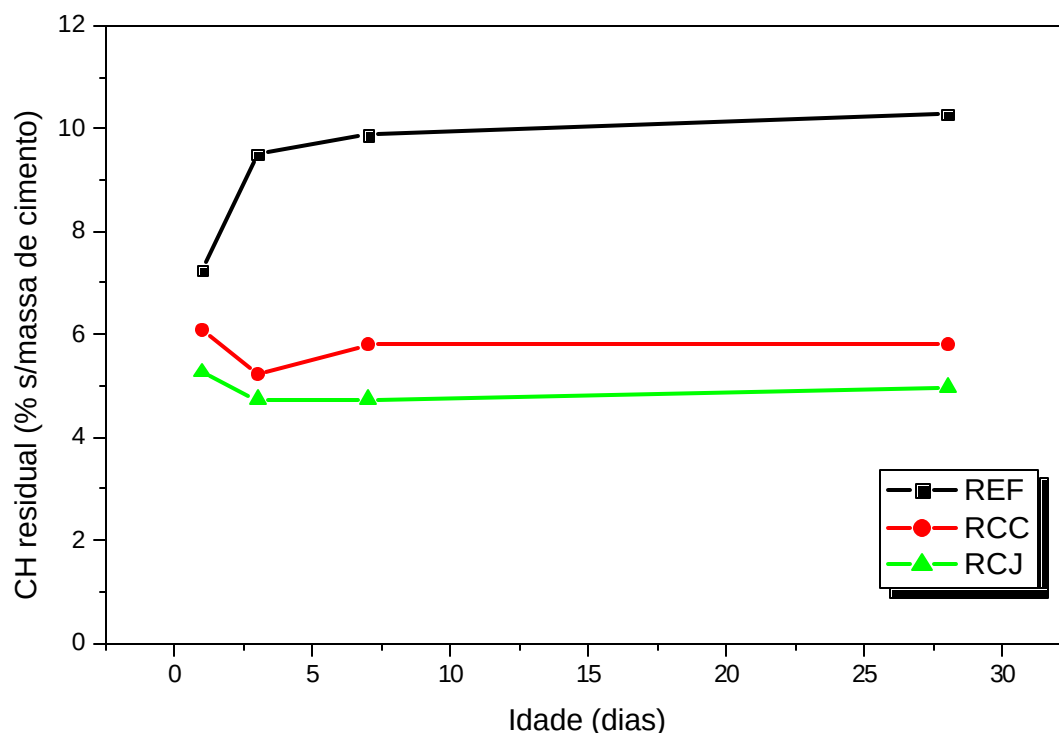


Figura 149. Conteúdo de CH residual em função da idade para as pastas com relação água/aglomerante de 0,36, com e sem as pozolanas RCC90 e RCJ85.

Tabela 57. Conteúdo de CH residual, calcita e CH total das pastas com relação água/aglomerante de 0,36, de referência e com a incorporação das pozolanas oriundas resíduos calcinados (RCC e RCJ).

Idade	% Ca(OH) ₂			% CaCO ₃ ¹			% Ca(OH) ₂ Total ²		
	REF	RCC	RCJ	REF	RCC	RCJ	REF	RCC	RCJ
1d	7,24	6,09	5,27	7,69	5,37	4,89	13,77	10,65	9,42
3d	9,50	5,22	4,73	5,87	4,73	5,19	14,49	9,25	9,14
7d	9,87	5,80	4,73	5,89	4,34	5,50	14,88	9,49	9,41
28d	10,28	5,80	4,98	4,59	4,43	4,57	14,19	9,57	8,86

Observação:

¹ Considerou-se o CaCO₃ como resultante da carbonatação pelo CO₂ atmosférico de parte do CH livre;

² Levou-se em conta no cálculo do CH gerado pela hidratação do cimento, o CH residual não consumido pela pozolana e o que foi carbonatado, presente na forma de calcita.

As Figuras 150 e 151 mostram através da ATD a evolução das pastas hidratadas, com e sem a incorporação da pozolana RCJ85, para as idades de 01 e 28 dias, respectivamente. As fases hidratadas presentes na pasta de referência são a ettringita (73°C), o C-S-H (112°C), o CH

(475°C) e a calcita⁹¹ (740°C). Na pasta com pozolana, além dessas, aparecem aos 28 dias um pico mais proeminente a 167°C, atribuído a presença da gehlenita hidratada (C_2ASH_8), e um a 252°C, possivelmente referente ao C_4AH_{13} . No difratograma de raios-x da pastas com a pozolana RCJ85 (Figura 152) essas duas últimas fases não foram identificadas. Segundo Frias e Cabrera (2001), o C_2ASH_8 é a fase predominante da reação entre a metacaulinita e o CH, contudo a sua evolução depende do decréscimo do conteúdo de CH, do tempo de hidratação e principalmente, do aumento no teor de metacaulim. Ainda segundo os autores anteriormente citados, a gehlenita hidratada é uma fase de baixa cristalinidade em sistemas metacaulinita/CP/água em razão de ativadores presentes no cimento Portland como o íon sulfato SO_4^{-2} e os álcalis, que impedem a formação do C_4AH_{13} e o favorecimento da formação do C_2ASH_8 como uma fase de baixa cristalinidade. Os autores somente identificaram na difração de raios-x a gehlenita hidratada para percentuais a partir de 25% para idades superiores a 180 dias. Nesse trabalho, empregou-se um teor de apenas 10% e a idade avaliada foi até 28 dias, o que significa que a gehlenita encontra-se no sistema, uma vez que fora identificada na ATD e na MEV (Figura 153), mas com uma baixa cristalinidade, o que não permitiu sua identificação na DRX. Ambroise, Maximilien e Pera (1994) também somente conseguiram identificar a gehlenita hidratada para percentuais de 30% de metacaulim para idades mais avançadas, superiores a 28 dias. Na Figura 153 é possível identificar cristais lamelares de gehlenita hidratada (GH). A título de comparação da morfologia, é mostrada na Figura 154 a presença abundante dos cristais lamelares da GH em concretos aos 28 dias de idade com 30% do RCJ calcinado (LACERDA, 2005). De acordo com Richardson (1999), a forma lamelar da GH, típica de pozolanas com alto teor de alumino, é responsável pelo preenchimento mais eficiente dos espaços. Esses aspectos podem também justificar os elevados resultados mecânicos e a baixa permeabilidade dos concretos com os resíduos calcinados.

⁹¹ Embora se tenham tomados os cuidados necessários para evitar a carbonatação durante o processo de moldagem e cura. No momento da fragmentação e posterior moagem das amostras, possivelmente ocorreu a carbonatação. Esse procedimento foi realizando na preparação das amostras tanto para a ATD/TG quanto para a DRX.

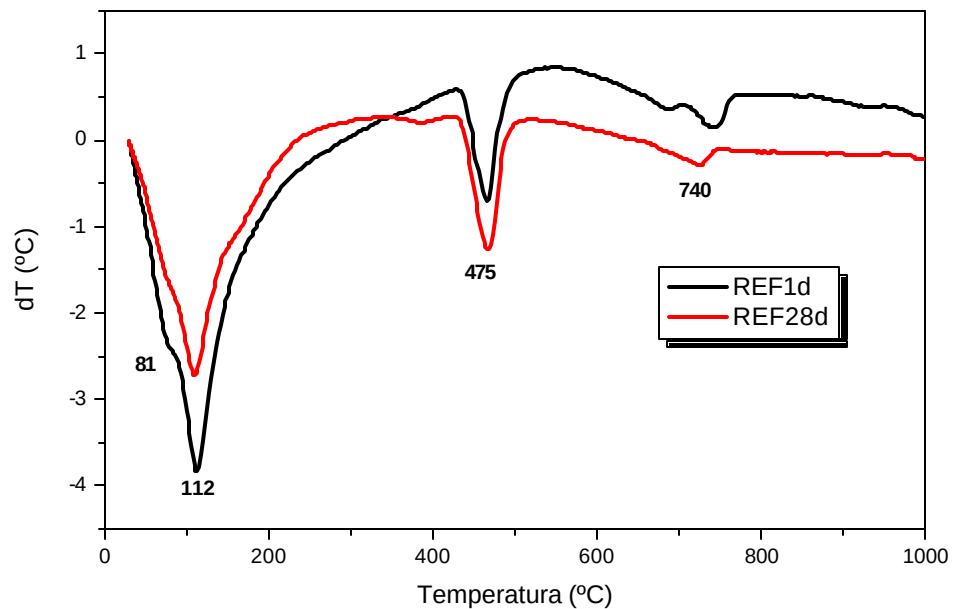


Figura 150. Curvas de ATD referentes às pastas de referência com relação água/aglomerante de 0,36 para as idades de 01 e 28 dias.

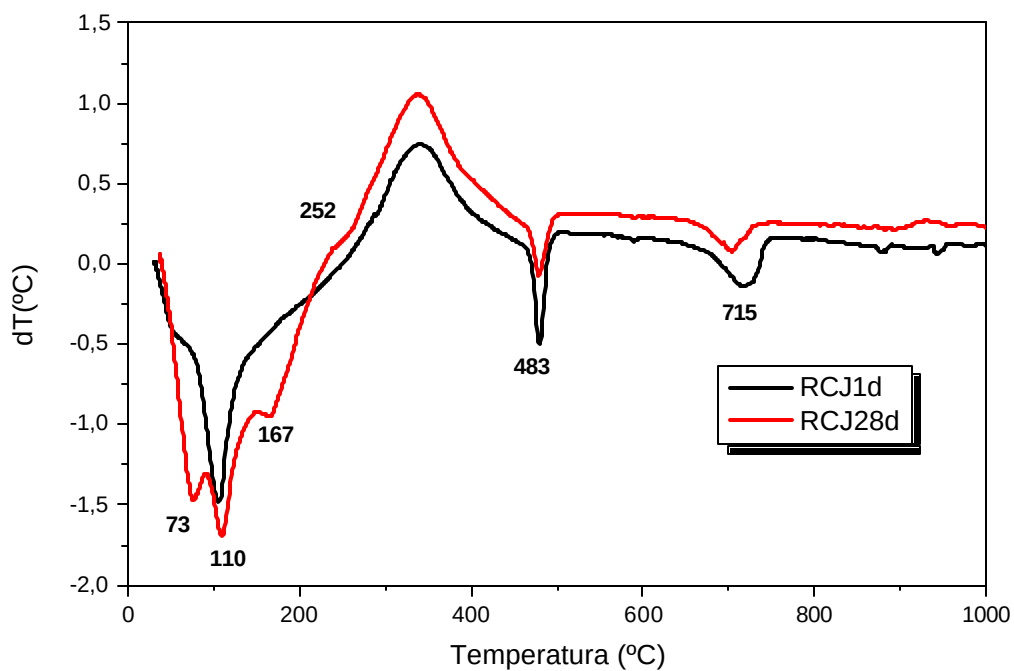


Figura 151. Curvas de ATD referentes às pastas com incorporação de 10% de RCJ85 e relação água/aglomerante de 0,36 para as idades de 01 e 28 dias.

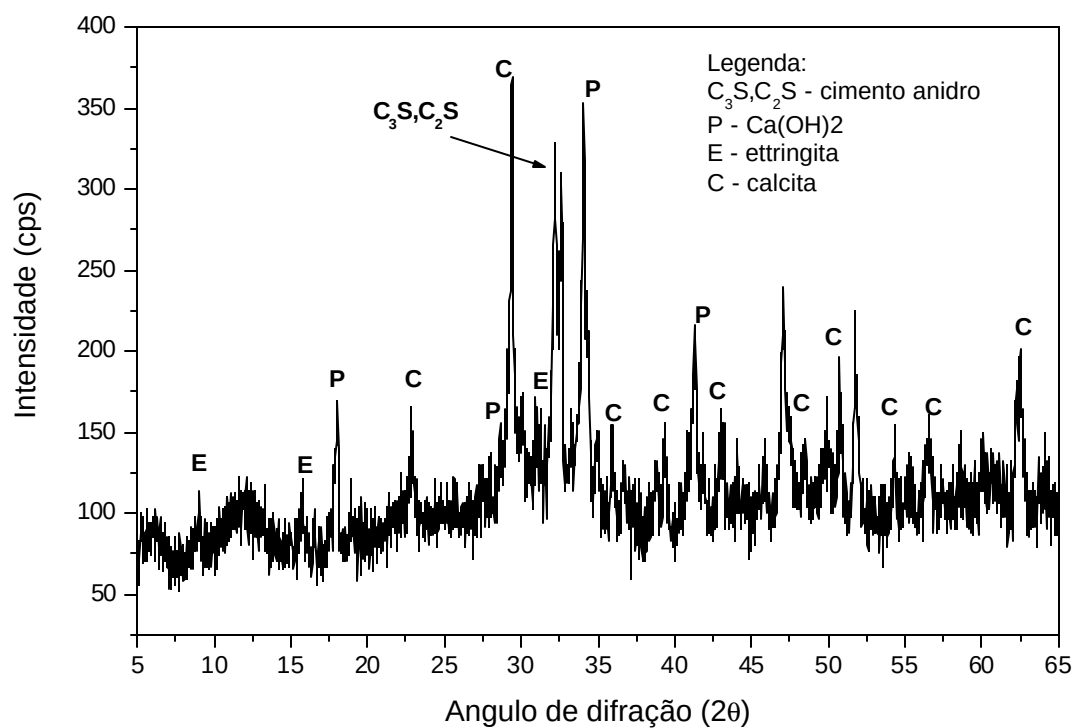


Figura 152. Difrátograma de raios-x da pasta com incorporação de 10% de RCJ85 e relação água/aglomerante de 0,36, com idade de 28 dias.

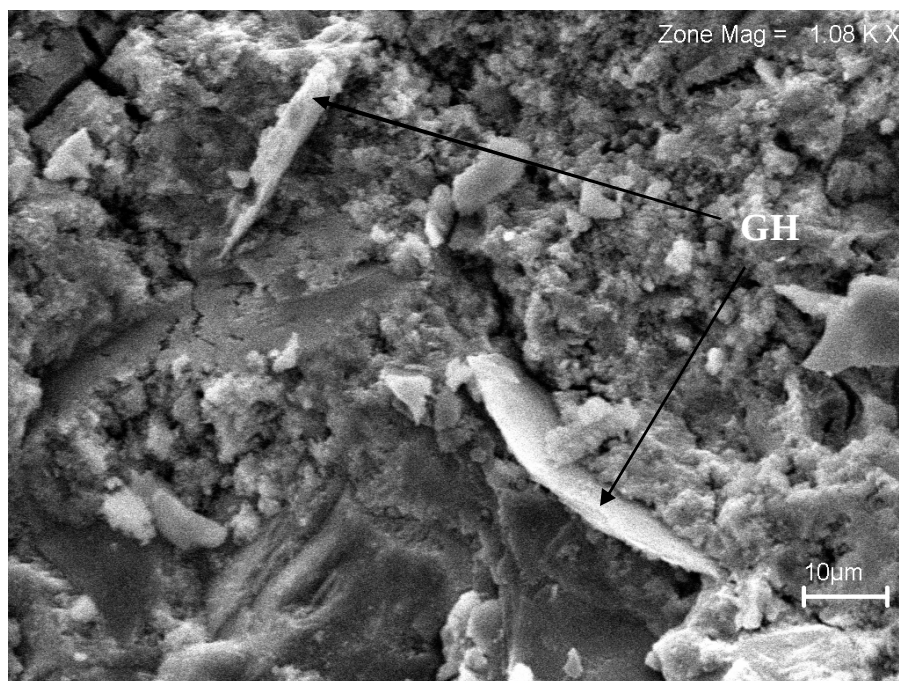


Figura 153. Imagens de MEV com elétrons secundários do concreto com 10% de RCJ85, aos 28 dias de idade, mostrando a presença de cristais lamelares da GH.

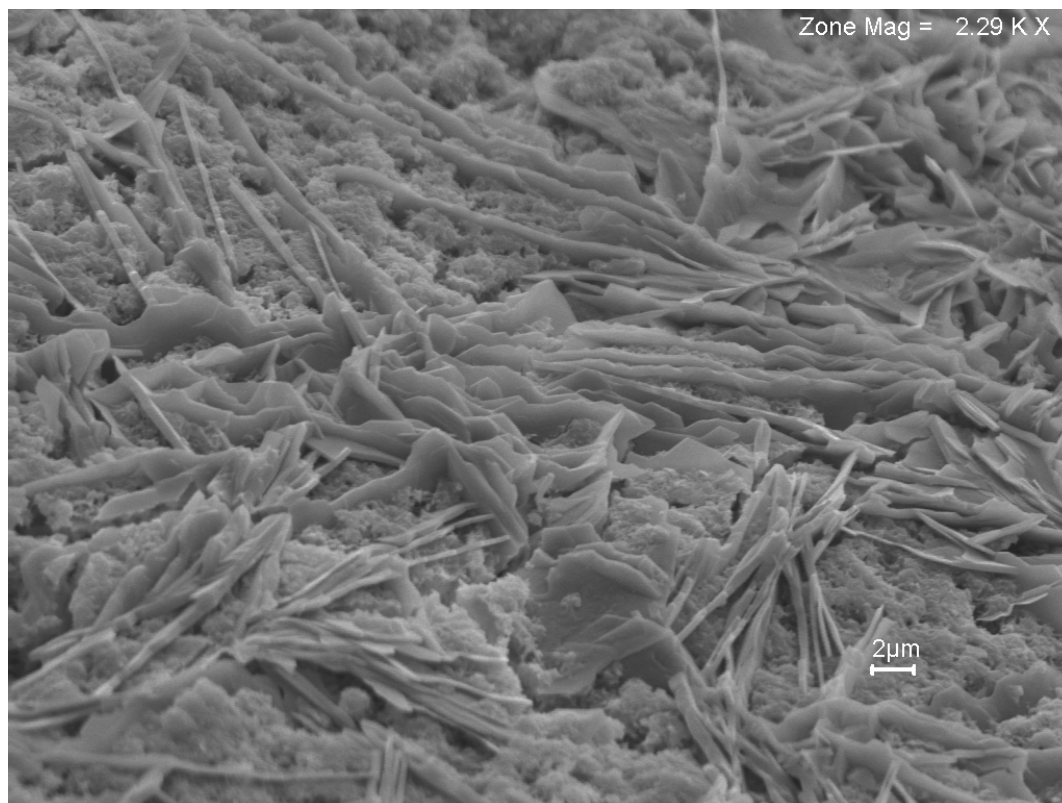


Figura 154. Imagens de MEV com elétrons secundários do concreto com 30% de RCJ85, aos 28 dias de idade, mostrando a presença abundante de cristais lamelares da GH (LACERDA, 2005).

Cabe ressaltar que os percentuais de incorporação de 20 a 30% de metacaulim empregados pelos pesquisadores anteriormente citados são aplicados apenas para estudos sobre a mineralogia das pastas ou para metacaulim de média a baixa reatividade. Teores acima de 10% para MCAR são inviáveis na prática, pois, a elevada finura desta pozolana demandaria uma quantidade excessiva de água ou de aditivo superplastificante, conforme comentado no sub-item 7.1, além do que modificaria as características reológicas das misturas e os tempos de pega (AMBROISE; MAXIMILIEN; PERA, 1994; BARATA, 1998; JONES, 2002; JUSTICE et al, 2005).

7.2.2 Concreto de resistência normal

A Tabela 58 apresenta os valores médios de resistência dos concretos de resistência normal. A Figura 155 mostra o desenvolvimento de resistência com e sem pozolanas e a Figura 156 apresenta as variações das resistências relativas em função da idade do concreto. No Anexo C são mostrados, de forma mais detalhada, os valores individuais de resistência à compressão dos concretos analisados.

Tabela 58. Resultados de resistência à compressão dos concretos de resistência normal.

Idade	Resistência à compressão (MPa)			
	REF	RCJ	RCC	CF
1d	8,80	12,40	11,10	12,70
3d	17,1	22,20	19,00	22,00
7d	25,40	26,30	25,40	27,40
28d	28,80	31,00	30,70	32,00

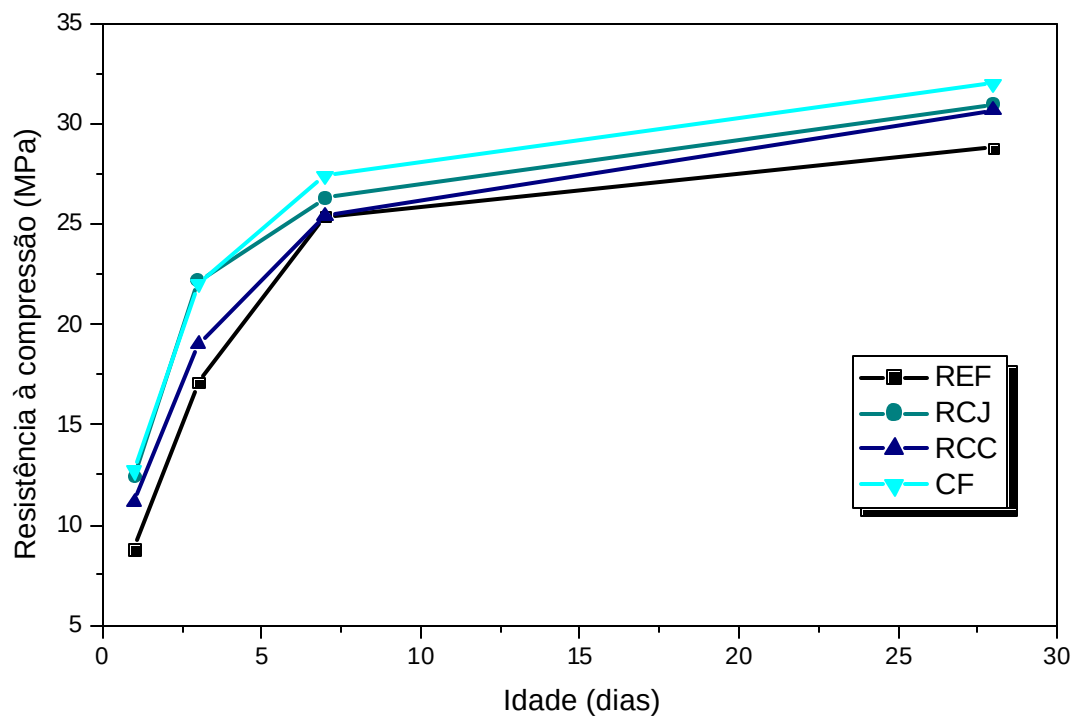


Figura 155. Desenvolvimento de resistência à compressão de concretos de relação água/aglomerante 0,65, com a incorporação de 10% das pozolanas RCJ85, RCC90 e CF75.

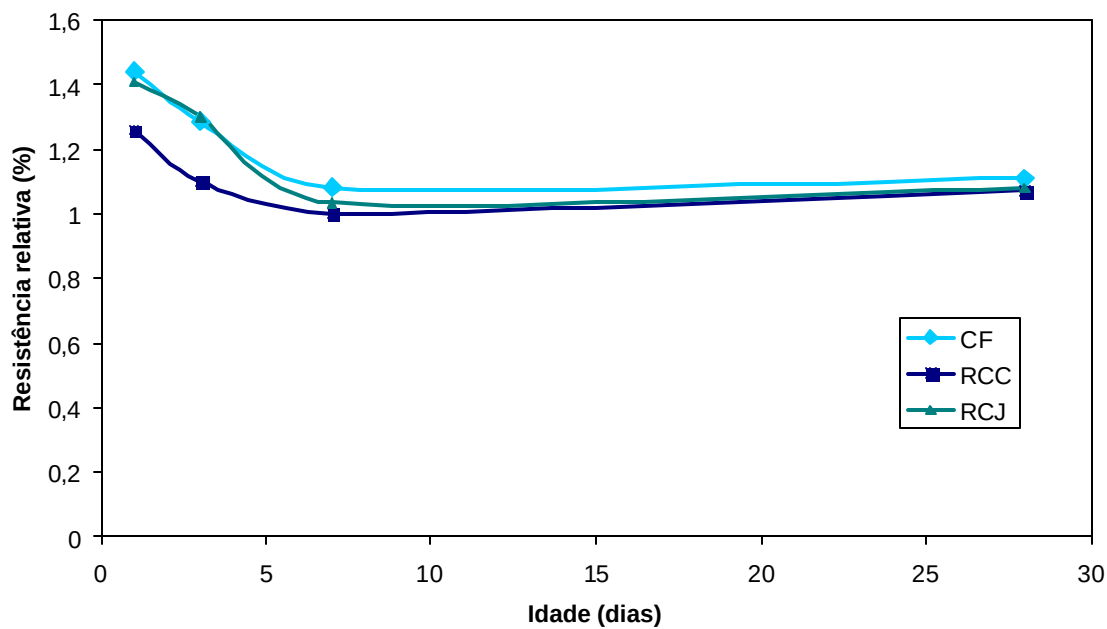


Figura 156. Resistência relativa em função da idade do concreto para misturas com relação água/aglomerante de 0,65.

Assim como ocorreu nos concretos de alto desempenho, a incorporação dos resíduos calcinados ocasionou um aumento inicial de resistência em relação ao concreto de referência, principalmente para os estágios iniciais de hidratação, como às 24 horas. Nesse período os valores de resistência dos concretos com MCAR foram entre 26% e 44% superiores ao de referência. Isto se deve ao efeito de aceleração dos compostos do cimento pela metacaulinita, conforme comentado anteriormente. A ANOVA comprova que as diferenças de resistência à compressão entre os concretos com e sem pozolana foram estatisticamente significativa (Tabela 59). Na CCM (Tabela 60), constata-se que não houve diferença de reatividade entre os três tipos de resíduos calcinados, todos produzindo o efeito de aceleração na mesma escala de magnitude, conforme constatado nos estudos de calorimetria.

Tabela 59. Análise de variância das resistências à compressão a 01 dia.

Fator	SQ	GDL	MQ	F_{calc.}	F_{0,05}	Significância¹
Tipo de concreto	28,87	3	9,62	11,14	4,07	DS ¹
Erro	6,91	8	0,86			
TOTAL	35,79	11				

Observações:

¹ Diferença significativa ($F_{\text{calc.}} > F_{0,05}$)

Tabela 60. Comparação múltipla de médias das resistências à compressão a 01 dia.

Diferença de Resistência	Valor obtido (MPa)	Limite de Decisão (L_d)¹	Significância
RCJ – REF	3,63		DS
CF – REF	3,93	1,97	DS
RCC – REF	2,30		DS
RCJ – CF	1,63		DNS
CF – RCC	1,33	1,97	DNS
CF – RCJ	0,30		DNS

Observações:

¹ Diferença significativa ($\text{Valor obtido} > L_d$)

A partir dessa idade houve um decréscimo gradativo da contribuição das metacaulinitas na resistência à compressão, conforme é mostrado no gráfico da resistência relativa (Figura 156). Ao final dos 28 dias, as resistências dos concretos com as pozolanas, na ordem de 31MPa, foram

ligeiramente superiores a do concreto de referência, 28,80MPa, mas estatisticamente essa diferença não é significativa (Tabela 61). Atribui-se isto ao reduzido consumo de cimento presente na composição do concreto, cerca de 250kg por metro cúbico para as misturas com adições (Tabela 20). Como o teor de cimento é reduzido, menor também será o efeito pozolânico ocasionado pela reação dos resíduos calcinados com o CH. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Souza (2003) para concretos com relação água/aglomerante de 0,60, produzidos com o mesmo tipo de cimento. O autor obteve 38MPa para o concreto com 10% do RCJ calcinado e 35MPa para o de referência, ambos com a idade de 91 dias.

A Tabela 62 mostra os percentuais de CH residual, de calcita e do conteúdo de CH total gerado nas pastas moldadas com as mesmas composição e relação água/aglomerante dos concretos com relação água/aglomerante de 0,65. A Figura 157 apresenta a variação do teor de CH em função da hidratação do cimento para as pastas com e sem a incorporação das pozolanas RCJ85 e RCC90.

Tabela 61. Análise de variância das resistências à compressão aos 28 dias.

Fator	SQ	GDL	MQ	F _{calc.}	F _{0,05}	Significância ¹
Tipo de concreto	15,54	3	5,18	1,12	4,07	DNS ¹
Erro	39,91	8	4,61			
TOTAL	52,44	11				

Observações:

¹ Diferença não significativa ($F_{\text{calc.}} < F_{0,05}$)

Tabela 62. Conteúdo de CH residual, calcita e CH total das pastas com relação água/aglomerante de 0,65, de referência e com a incorporação das pozolanas oriundas resíduos calcinados (RCC e RCJ).

Idade	% Ca(OH) ₂			% CaCO ₃ ¹			% Ca(OH) ₂ Total ²		
	REF	RCC	RCJ	REF	RCC	RCJ	REF	RCC	RCJ
1d	6,25	5,68	5,80	5,50	4,41	4,46	10,93	9,43	9,59
3d	9,50	6,99	5,80	5,60	4,78	5,19	14,26	11,05	10,21
7d	12,26	7,94	5,27	5,50	4,78	5,21	16,94	12,00	9,69
28d	12,96	8,31	6,09	5,50	4,46	5,21	17,64	12,00	10,51

Observação:

¹ Considerou-se o CaCO₃ como resultante da carbonatação pelo CO₂ atmosférico de parte do CH livre;

² Levou-se em conta no cálculo do CH gerado pela hidratação do cimento o CH residual não consumido pela pozolana e o que foi carbonatado, presente na forma de calcita.

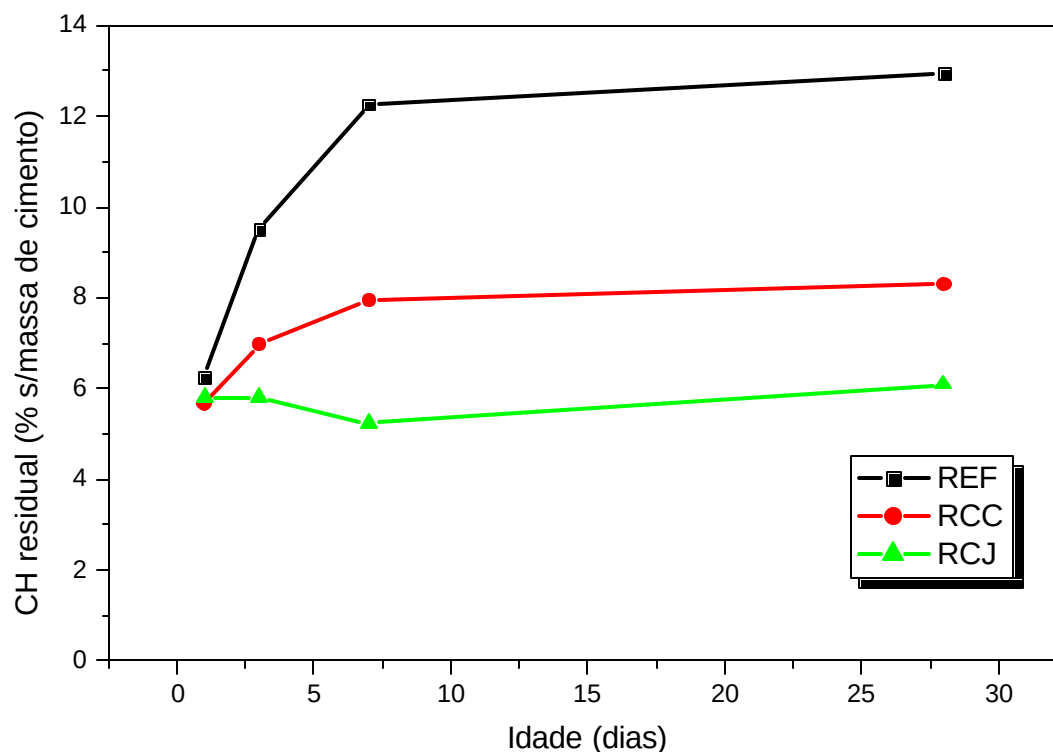


Figura 157. Conteúdo de CH residual em função da idade para as pastas com relação água/aglomerante de 0,65, com e sem as pozolanas RCC90 e RCJ85.

Assim como ocorreu as misturas com relação água/aglomerante de 0,36, o conteúdo total de CH gerado pela pasta de referência aumentou com a hidratação até os 07 dias, a partir de então, não houve acréscimo significativo em razão das características do cimento empregado, entretanto, o percentual foi superior a da anterior, em torno de 18%. A incorporação dos resíduos calcinados no teor de 10% possibilitou reduções no conteúdo do CH entre 33 e 50%, mas, novamente, não foram suficientes para a sua completa remoção.

7.3 CARBONATAÇÃO ACELERADA

As Tabelas 63 e 64 mostram os valores médios das profundidades de carbonatação para os concretos com relação água/aglomerante de 0,36 e 0,65, respectivamente. Os concretos de alto

desempenho, independentemente ou não do uso de pozolana, assim como do tipo (MCAR ou SA), não sofreram carbonatação pela ação do CO_2 , como pode ser constatado na Figura 158. As superfícies dos corpos-de-prova de concreto estão, na sua totalidade, na cor vermelha carmim, característica de pH superior a 9,5. O maior consumo de cimento e a menor quantidade de água utilizada na produção dos concretos de alto desempenho foram suficientes para proporcionar um grau de densificação à matriz de cimento de modo que impedisse a difusão do CO_2 para o interior do concreto.

No caso dos concretos com pozolanas, a redução da alcalinidade ocasionada pela diluição do cimento e pela reação pozolânica não facilitou a difusão do CO_2 porque foi compensada pelo maior refinamento da estrutura dos poros, decorrente do efeito fíler e da geração de G-S-H adicional e de gehlenita hidratada (esta última para o caso do MCAR). A respeito da redução da alcalinidade, existem estudos em pastas de cimento, inclusive para o RCJ calcinado, que comprovaram que a incorporação de 10% de MCAR não reduziu significativamente o pH, sendo superior a 13 ao final de 28 dias (SOUZA, 2003). Com relação densificação da estrutura pelo metacaulim, Khatib e Jones (1996) constataram que a incorporação dessa pozolana nas pastas de cimento proporcionou o refinamento da estrutura dos poros, pois foi identificado um aumento na quantidade de poros menores que 20nm, apesar de ter sido observado um aumento no volume total de poros em relação ao das pastas de referência. Souza (op.cit.) também concluiu que a incorporação de 10% do RCJ calcinado aumentou o volume total dos poros.

Tabela 63. Profundidade de carbonatação dos concretos de relação água/aglomerante 0,36.

Idade (dias)	Profundidade de Carbonatação (mm)											
	REF		RCJ		RCC		CF		MI		SA	
	f2	f4	f2	f4	f2	f4	f2	f4	f2	f4	f2	f4
35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Observação:

¹ Valor médio obtido de quatro medidas por face para cada corpo-de-prova.

Tabela 64. Profundidade de carbonatação dos concretos de relação água/aglomerante 0,65.

Idade (dias)	Profundidade de Carbonatação (mm) ¹							
	REF		RCJ		RCC		CF	
	f2	f4	f2	f4	f2	f4	f2	f4
35	0	0	0	0	0	0	0	0
70	2,3	2,6	6,3	7,5	3,63	5,3	3,90	4,50
105	3,4	4,0	8,34	10,28	4,88	4,0	7,90	5,50
140	4,6	7,0	12,10	11,55	8,78	9,83	10,5	11,30

Observação:

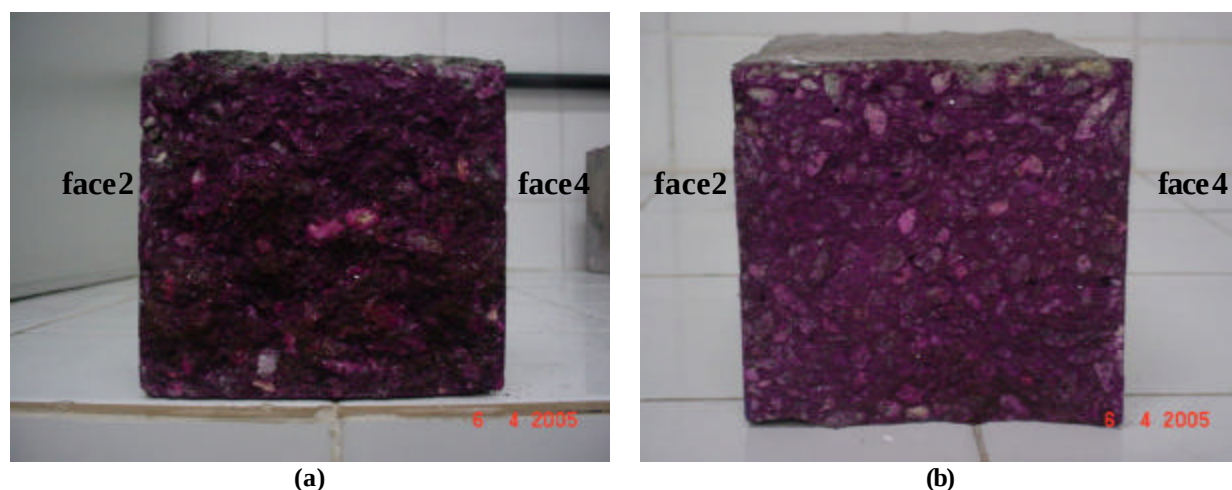
¹ Valor médio obtido de quatro medidas por face para cada corpo-de-prova.

Figura 158. Aspecto da superfície dos corpos-de-prova dos concretos de referência (a) e com RCJ85 (b), ambos com relação água/aglomerante 0,36, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.

Ao final do ensaio de carbonatação, aos 140 dias de idade, observou-se nitidamente na ATD do concreto de relação água/aglomerante 0,36, com 10% de RCJ85, picos endotérmicos referentes à desidratação do C-S-H (99°C e 286°C), da **gehlenita hidratada** (162°C) e da descarbonatação da calcita (Figura 159). A presença do CaCO_3 nessas amostras não carbonatadas é atribuída ao procedimento de preparação da amostra, já comentado anteriormente. O conteúdo de Ca(OH)_2 em ambos os concretos, de referência e com RCJ85, não é desprezível, contudo é bem inferior para a amostra com pozolana, ratificando os resultados encontrados com as pastas (Figura 149), de que o teor de 10% de substituição cimento por MCAR não foi suficiente para a

completa remoção do CH. O pico a 575°C representa a transformação de fase de quartzo α em β , mineral este proveniente da fração agregado presente no concreto.

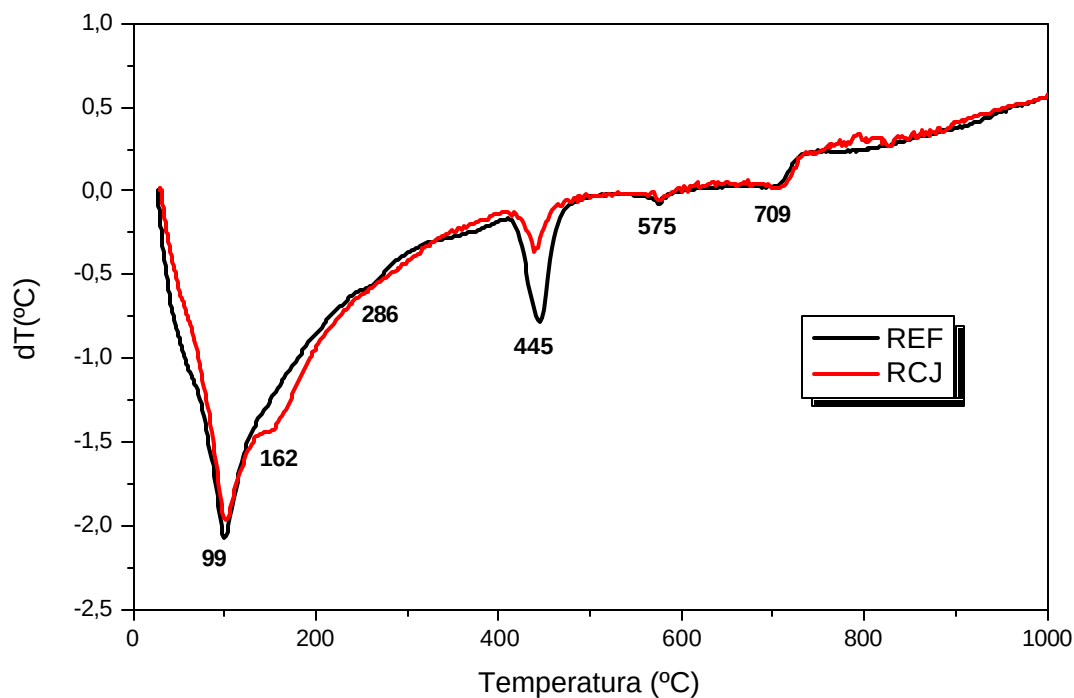


Figura 159. Curvas de ATD dos concretos de referência e com RCJ85, com relação água/aglomerante de 0,36, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.

Nas misturas com relação água/aglomerante elevada, a carbonatação ocorreu de forma acentuada em razão do menor consumo de cimento e da maior quantidade de água empregada nessas misturas. Constatou-se que a profundidade de carbonatação aumentou significativamente com a incorporação das pozolanas oriundas dos resíduos calcinados. A magnitude desse aumento em relação ao observado no concreto de referência foi entre 60 e 100%, dependendo do tipo de pozolana. Dentre os concretos com pozolanas, a menor profundidade de carbonatação ocorreu para o concreto com a pozolana RCC90, seguido pelos com CF75 e RCJ85 (Figura 160).



Figura 160. Aspecto da superfície dos corpos-de-prova dos concretos com 10% de RCC90 (à esquerda) e 10% de RCJ85 (à direita), todos com relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.

Apesar dos concretos com pozolanas serem responsáveis pelo maior refinamento dos poros, esse fenômeno não se contrapõe à diminuição do pH, que é consequência da substituição de parte do cimento Portland por pozolana e pelas reações de consumo do CH. Estes aspectos facilitaram a difusão do CO_2 e, conseqüentemente, o aumento da profundidade carbonatação. No trabalho de Souza (2003), essa diminuição do pH não ficou muito evidente, visto que para pastas com relação água/aglomerante de 0,60, com 10% de incorporação do RCJ calcinado, o valor do pH foi de aproximadamente de 12,8 para a idade de 28 dias.

Nas ATD/TG das frações carbonatadas desses concretos, tanto de referência quanto com pozolanas, é notório o desaparecimento do CH em decorrência da carbonatação, mas um outro aspecto importante observado foi a ocorrência de uma perda de massa compreendida entre 500°C e 700°C, ligeiramente antes da descarbonatação da calcita, constatada entre 700°C e 760°C (Figura 161). De acordo com Villain, Thiery e Platret (2007), essa perda é atribuída à carbonatação do C-S-H, dando origem a formação da vaterita⁹², um tipo de carbonato de cálcio mais instável, mal cristalizado ou constituído por cristais finos, que se decompõe a um

⁹² A vaterita é um carbonato de cálcio pertencente ao sistema cristalino hexagonal, cujos parâmetros são $a = 4,128\text{Å}$, $b = 4,128\text{Å}$, $c = 8,57\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$.

temperatura inferior a da calcita, entre 500°C e 700°C. Portanto, possivelmente essa perda de massa seja devido à presença da vaterita, visto que também foram identificados picos desse mineral nos espectros de raios-x dos concretos com e sem a metacaulinita (Figura 162). A formação da vaterita levou à decomposição de parte do C-S-H, fato este constatado pela ausência dos picos endotérmicos característicos e bem definidos dos silicatos de cálcio hidratados, dando lugar a um banda mal definida mostrada na ATD dos concretos com e sem pozolanas (Figura 161 a b). As imagens de MEV com elétrons secundários mostram a presença dos carbonatos presentes em uma amostra carbonatada do concreto com 10% de RCJ85 (Figura 163).

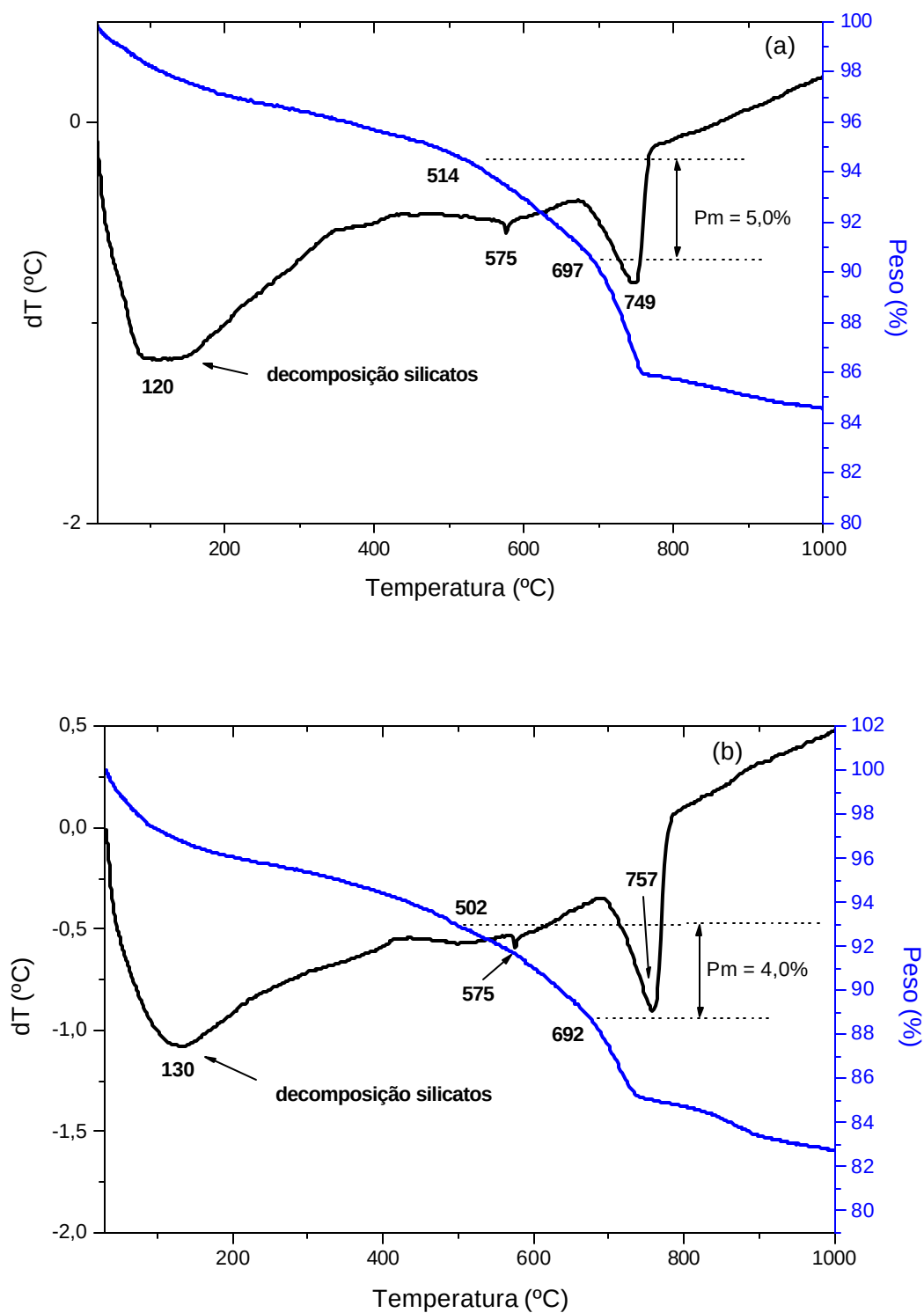


Figura 161. Curvas ATD/TG de amostras carbonatadas dos concretos de referência (a) e com 10% de RCJ85 (b), com relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.

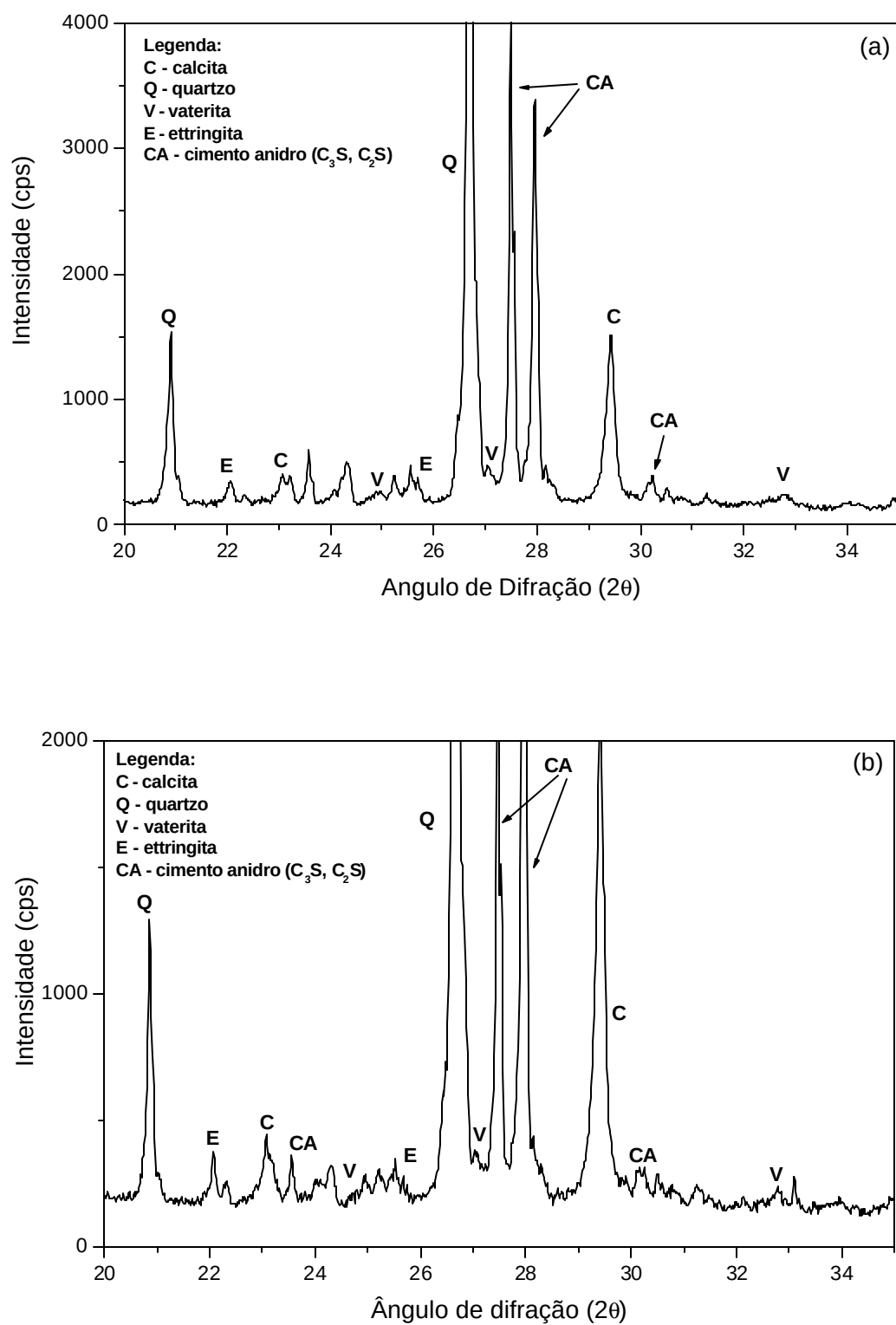


Figura 162. DRX de amostras carbonatadas dos concretos de referência (a) e com 10% de RCJ85 (b) , com relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada.

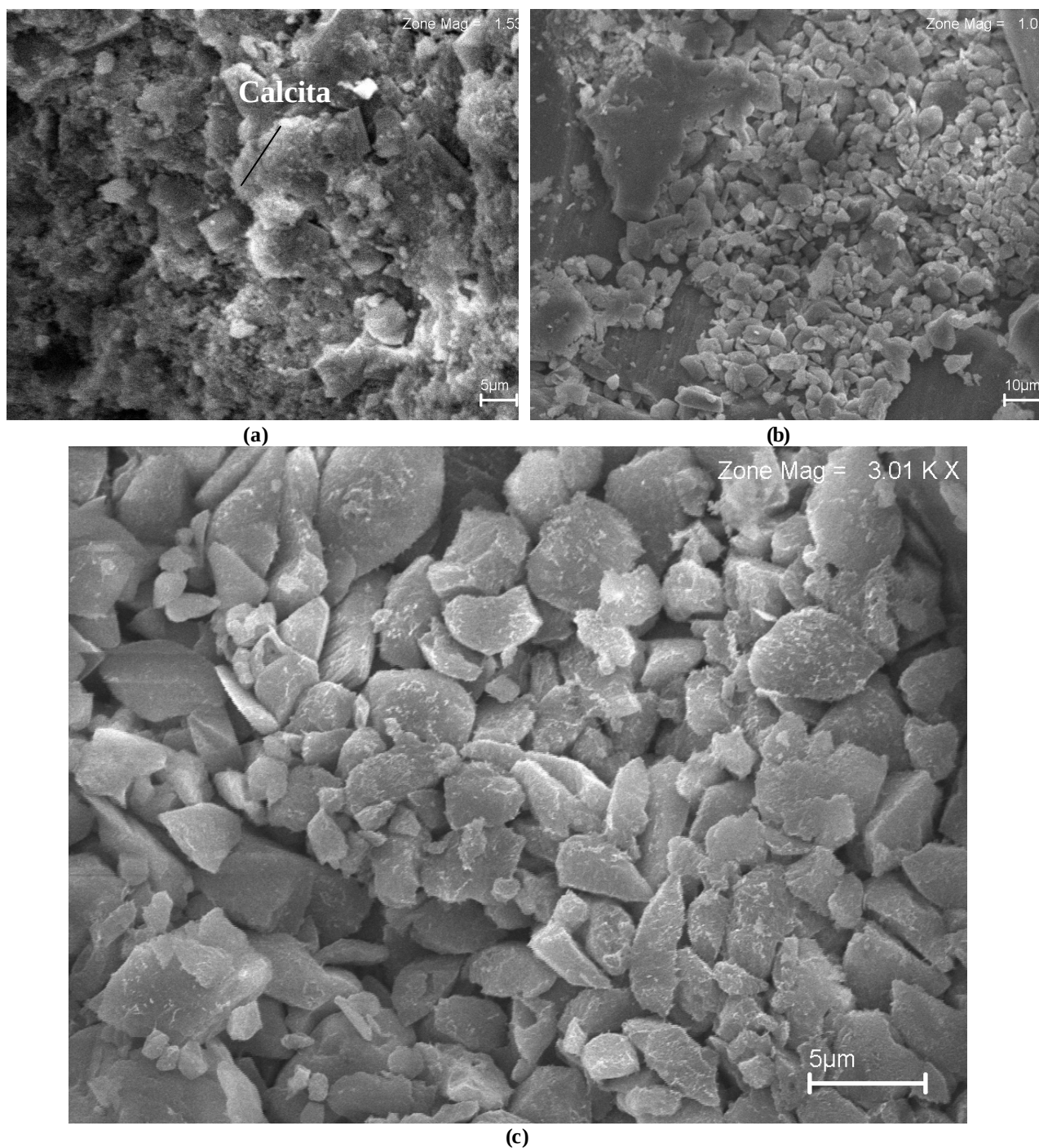


Figura 163. Imagens de MEV com elétrons secundários de amostras carbonatadas do concreto com 10% de RCJ85, relação água/aglomerante de 0,65, ao final do ensaio de carbonatação acelerada, mostrando os carbonatos resultantes da carbonatação do concreto (a, b, c).

Os resultados demonstraram que o uso de concretos com relação água/aglomerante elevada é desaconselhável em estruturas de concreto em razão da suscetibilidade à ocorrência da carbonatação. Diferentemente do ocorrido nos concretos com baixa relação água/aglomerante, a

incorporação da pozolanas aumentou a magnitude da carbonatação, tendo em vista que o efeito da diluição do cimento, em conjunto com a reação pozolânica, sobrepuseram-se ao refinamento da estrutura dos poros ocasionada pela pozolana.

Em suma, concretos de alta relação água/aglomerante, como 0,65, por exemplo, devem ser evitados, principalmente com o emprego de pozolanas, que potencializa os efeitos da carbonatação. No caso de concretos com relações água/aglomerante reduzidas, a substituição do cimento por pozolanas é extremamente benéfica não pelos resultados da carbonatação acelerada, uma vez que não houve diferenças nas profundidades de carbonatação em relação ao concreto de referência, mas sim, pelo comportamento frente à presença dos íons cloretos, conforme será abordado no item seguinte.

7.4 POTENCIAL DE CORROSÃO

As Figuras 164 e 165 mostram a evolução do potencial de corrosão ao longo do tempo para os concretos de alto desempenho e de resistência normal. A Tabela 65 apresenta o tempo necessário para o início da despassivação das armaduras nos concretos, ou seja, aquele em que o potencial de corrosão alcança um valor mais negativo do que -276mV^{93} , cuja probabilidade de corrosão, segundo a ASTM C 876 (ASTM, 2005c), é superior a 90%.

Tabela 65. Tempo necessário para a despassivação das armaduras nos concretos.

Relação a/agl.	Tempo de início da despassivação (dias)					
	REF	RCJ	RCC	CF	MI	SA
0,36	128	158	n.d.	n.d.	111	107
0,65	24	46	48	68	-	-

Observação:

n.d.: armadura não despassivada.

⁹³ No caso do eletrodo de referência ser o de calomelano saturado (ECS)

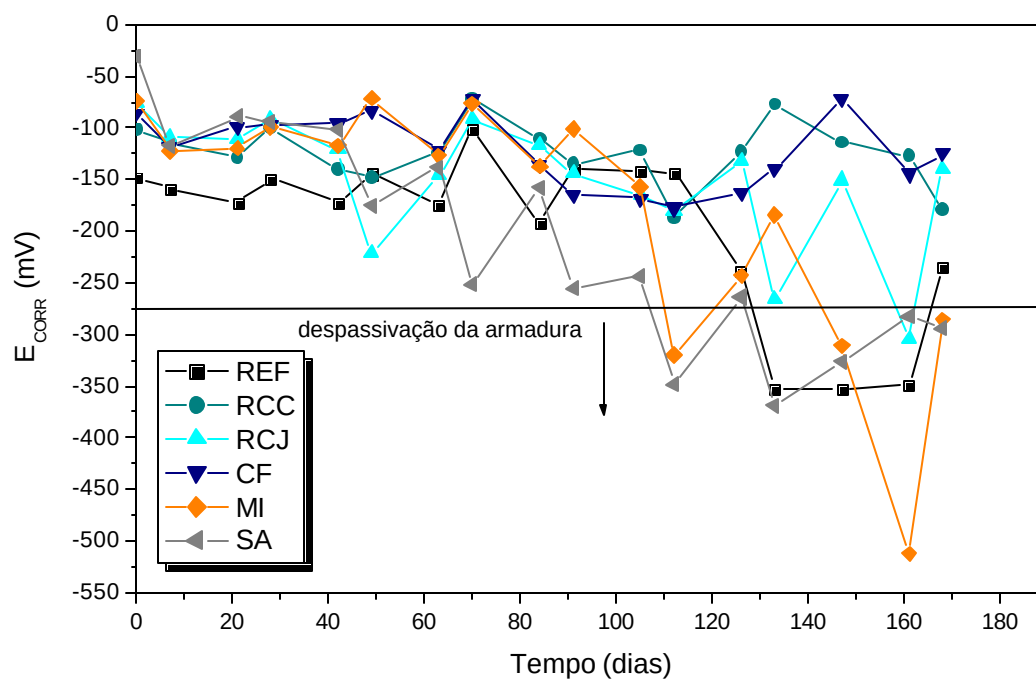


Figura 164. Evolução do potencial de corrosão para os concretos com relação água/aglomerante 0,36.

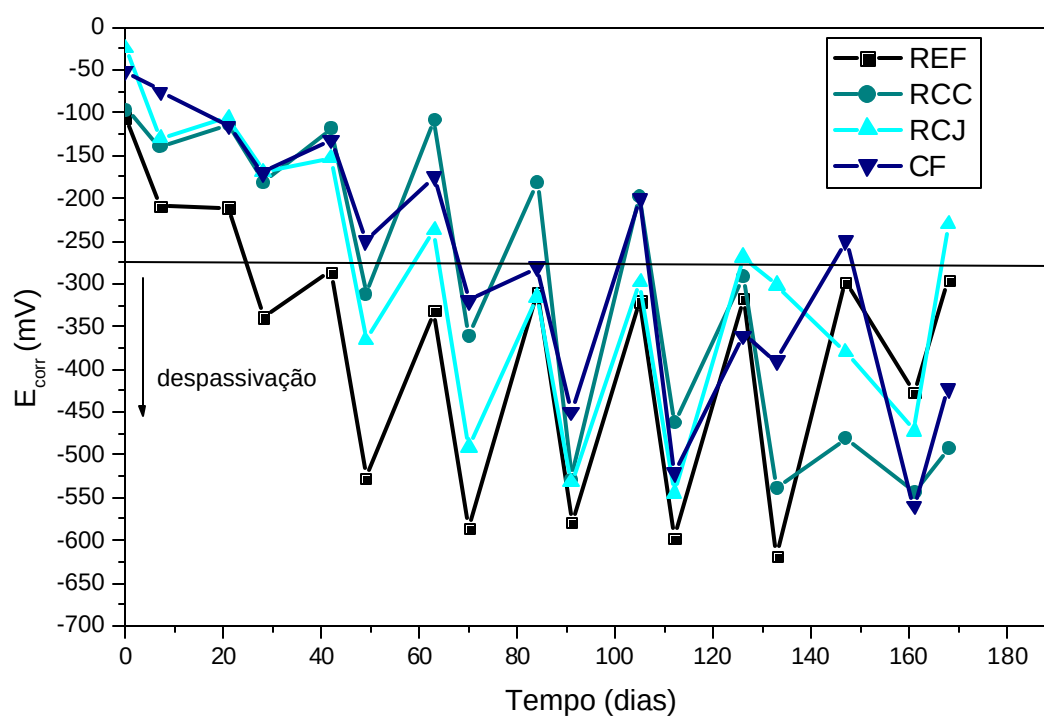


Figura 165. Evolução do potencial de corrosão para os concretos com relação água/aglomerante 0,65.

Para todos os concretos, independentemente da relação água/aglomerante, os valores mais negativos de potencial de corrosão ocorreram nos semiciclos de imersão em virtude da maior disponibilidade de eletrólito nos poros do concreto. A diferença foi a magnitude dos valores entre as misturas de alto desempenho e de resistência normal. A permeabilidade dessas últimas, em razão da elevada relação água/aglomerante e do menor consumo de cimento, constitui-se em um fator decisivo na probabilidade de ocorrência da corrosão, tendo em vista que apresentaram valores médios de potencial de corrosão substancialmente mais negativos que os dos concretos com relação água/aglomerante de 0,36, assim como o tempo para o início da despassivação da armadura também foi significativamente menor. Nas misturas com relação água/aglomerante de 0,65, a despassivação ocorreu antes dos 30 dias, enquanto que nos concretos de alto desempenho o primeiro registro foi para idades superiores a 100 dias. Cabe salientar que a duração do ensaio foi de 168 dias.

Ficou bastante evidente o efeito do aumento da resistência à corrosão das armaduras com a incorporação das pozolanas oriundas dos resíduos. Nas misturas de alto desempenho, os concretos com o CF75 e o RCC90 não apresentaram, ao final do ensaio, potenciais de corrosão mais negativos que -276mV, o que caracteriza que a armadura não foi despassivada. Pelo contrário, os valores oscilaram em torno de -126mV durante quase toda a realização do ensaio, o que significa que a probabilidade de ocorrência da corrosão para esses concretos foi inferior a 10%. No caso do concreto com o resíduo RCJ85, a resistência à corrosão foi ligeiramente inferior as dos anteriores, mas o comportamento ainda assim foi bastante satisfatório, com a despassivação da armadura ocorrendo praticamente no final do ensaio, aos 158 dias. No concreto de referência, a armadura despassivou aos 128 dias de ensaio, mais cedo do que o observado nos concretos com os MCAR provenientes dos resíduos, e os potenciais de corrosão foram mais negativos. Com relação aos concretos com as pozolanas comerciais, o MI e a SA, os resultados foram inferiores ao de referência, com a ocorrência da despassivação aos 107 e 111 dias, respectivamente.

A maior resistência dos concretos de alto desempenho à corrosão das armaduras é atribuída à maior densificação da matriz de cimento, ocasionada pelo maior consumo desse aglomerante e ao emprego de uma menor quantidade de água nessas misturas, que reduz a taxa de difusão dos íons cloreto. Esse efeito foi maximizado quando da incorporação dos resíduos calcinados, porque houve um maior refinamento da estrutura dos poros ocasionado pelo efeito

fíler e pela formação de C-S-H adicional decorrente da alta reatividade dessas adições minerais. Relatos na literatura demonstraram que substituições de 10% e 20% de cimento por MCAR reduziram entre 40% e 60% o coeficiente de difusão dos íons Cl^- , Na^+ e K^+ em comparação aos concretos sem adição (JONES, 2002).

Associado à densificação da matriz cimentícia, as incorporações dos MCAR RCJ85, CF75 e RCC90 proporcionaram uma maior capacidade de fixação dos íons cloretos pelos produtos da reação pozolânica. Isto ficou constatado na ATD da amostra do concreto de alto desempenho com RCJ85 atacado pela solução de NaCl a 3,5% (Figura 166). Observou-se a presença de um pico endotérmico a 212°C, que se refere provavelmente à gehlenita hidratada, cujo pico normalmente ocorre entre 160° e 180°C. Contudo, sua estrutura cristalina foi modificada pela substituição de grande quantidade de Ca^{2+} por Na^+ , alterando a temperatura de decomposição. Saikia, Kato e Kojima (2006) também constataram que houve um aumento na temperatura de decomposição da gehlenita hidratada de 175°C para 215°C, na presença de cloreto de sódio, consequência de grandes substituições do Ca^{2+} por outros metais alcalinos no retículo cristalino da GH. Segundo Jones (2002) e Hong e Glasser (2002), a decomposição do sal de Friedel decorrente da redução do pH em pastas com cal hidratada não significa que os cloretos sejam regenerados, mas sim incorporados à estrutura do C-S-H e da gehlenita hidratada. Coleman e Page (1997) também relataram que pastas contendo 10% e 20% de MCAR apresentaram maior capacidade de fixação dos íons cloretos do que pastas confeccionadas somente com cimento Portland, quando esses sais são misturados na água de amassamento. Segundo os pesquisadores, esse efeito compensa a redução do pH e resulta em relações Cl/OH^- similares as obtidas com as pastas de referência.

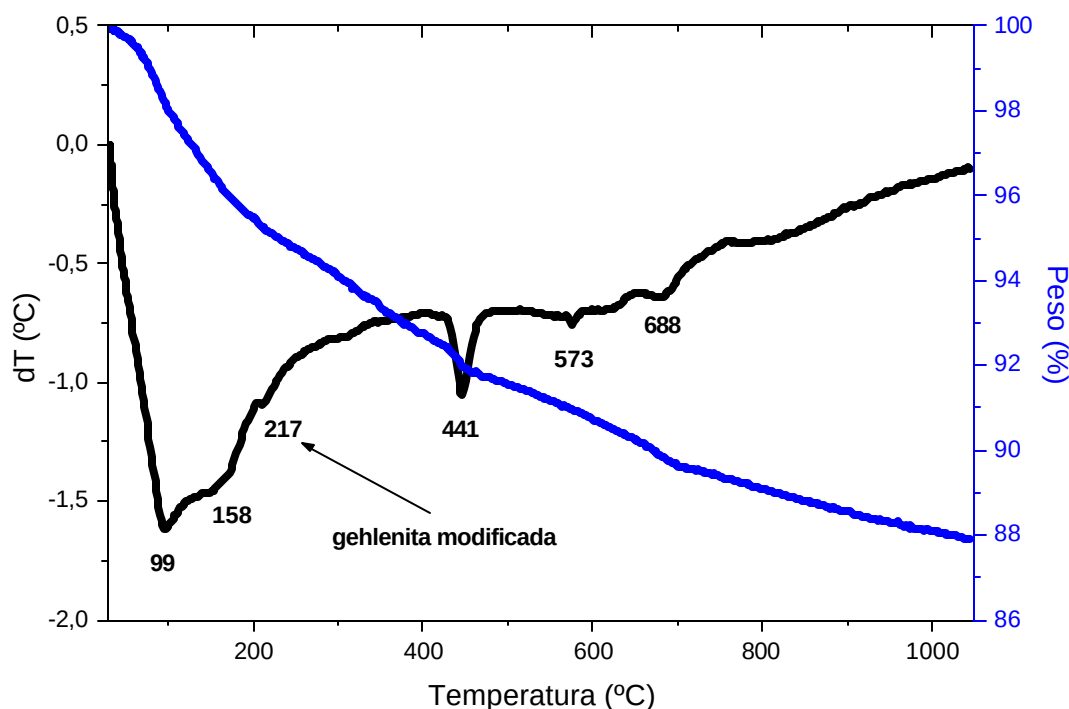


Figura 166. Curvas de ATD/TG da amostra não carbonatada do concreto RCJ85, com relação água/aglomerante de 0,36, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de 3,5% de NaCl.

Todos esses aspectos, o refinamento da estrutura dos poros e a maior capacidade de fixação dos íons cloretos, foram responsáveis pelo excelente comportamento dos concretos com as pozolanas RCJ85, RCC90 e CF75 em comparação aos concretos de referência e com MI e SA. Atribuem-se os resultados inferiores dos concretos MI e SA a menor reatividade dessas pozolanas, aspecto já observado nos outros ensaios discutidos anteriormente.

Para os concretos com relação água/aglomerante elevada, as pozolanas RCJ85, RCC90 e CF75 não evitaram, mas retardaram substancialmente o tempo para o início da despassivação da armadura em comparação ao do concreto de referência. Neste último, o potencial de corrosão alcançou -276mV já aos 24 dias, enquanto que nos concretos com as pozolanas esses valores situaram-se entre 46 e 68 dias. O maior refinamento da estrutura dos poros, ocasionado pelas reações pozolânicas e pelo efeito fíler do MCAR, reduziu a mobilidade do cloreto.

Nesses concretos de resistência normal, independentemente do uso ou não das pozolanas, identificou-se a presença do sal de Friedel, tanto na ATD⁹⁴ quanto na DRX⁹⁵ (Figura 167 e 168), ao passo que nas misturas de alto desempenho essa fase foi detectada somente na ATD em proporções ínfimas (Figura 169). O sal de Friedel possivelmente não foi encontrado na DRX dos concretos de relação água/aglomerante 0,36 em razão da baixa concentração (Figura 170⁹⁶). Isto ocorre porque a estrutura dos poros dos concretos de alto desempenho é menos interconectada, o que reduz a mobilidade iônica e, conseqüentemente, dificulta a ocorrência das reações entre os cloretos e o C_3A disponível no cimento, que originam esse composto. Delagrave et al (1994) também observaram que o sal de Friedel não cristaliza em pastas de alto desempenho com baixa relação água/aglomerante (0,25). A Figura 171 mostra uma imagem de cristais lamelares hexagonais de sal de Friedel no concreto de relação água/aglomerante de 0,65, com 10% de RCJ85, obtida com MEV de elétrons secundários.

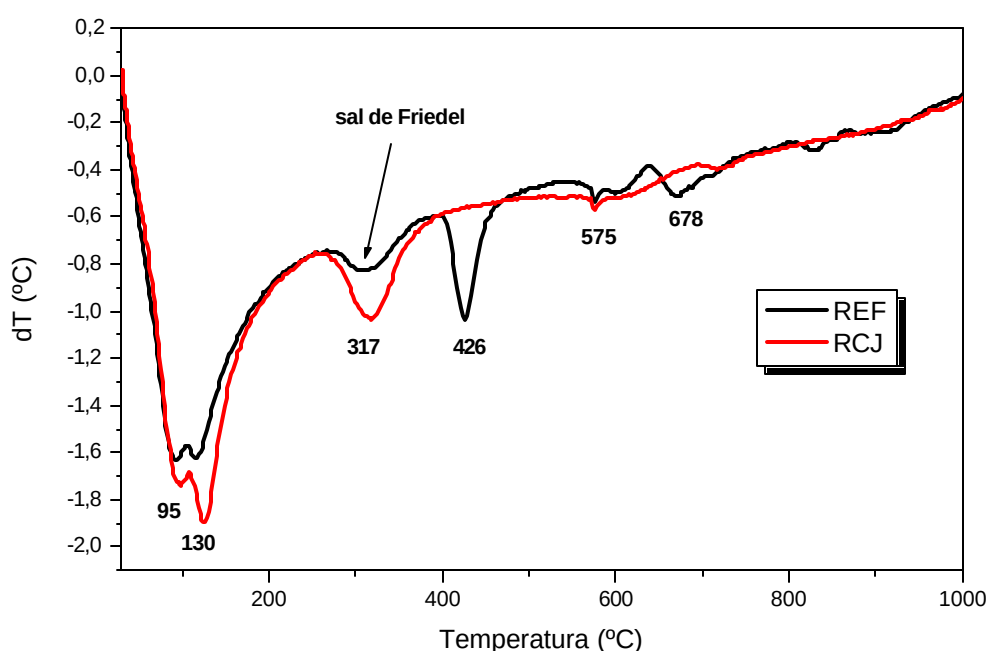


Figura 167. Curvas de ATD de amostras de concreto não carbonatado, de relação água/aglomerante 0,65, com e sem pozolanas, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.

⁹⁴ Na ATD, o sal de Friedel é identificado pela reação endotérmica de desidratação ocorrida entre 310 e 385°C.

⁹⁵ Na DRX o sal de Friedel é identificado pelos picos principais localizados nos ângulos 2θ de 11,205°, 22,549° e 31,138°.

⁹⁶ Cabe salientar que nos espectros de raios-x de amostras de concreto existem picos que não foram identificados nas figuras porque se referem a minerais provenientes do agregado gráúdo como feldspatos, entre outros.

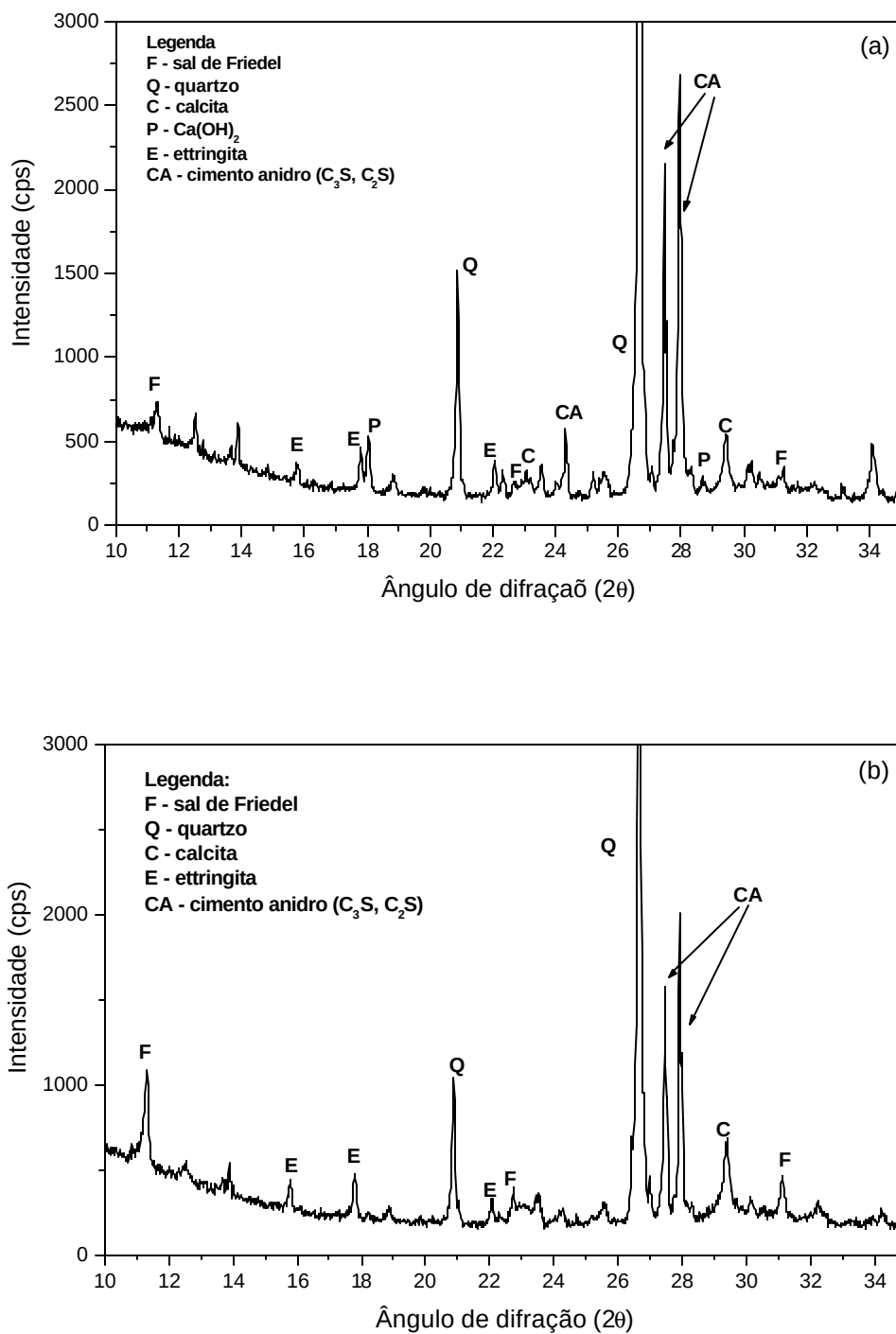


Figura 168. DRX de amostras de concreto não carbonatado de referência (a) e com RCJ85 (b), de relação água/aglomerante 0,65, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.

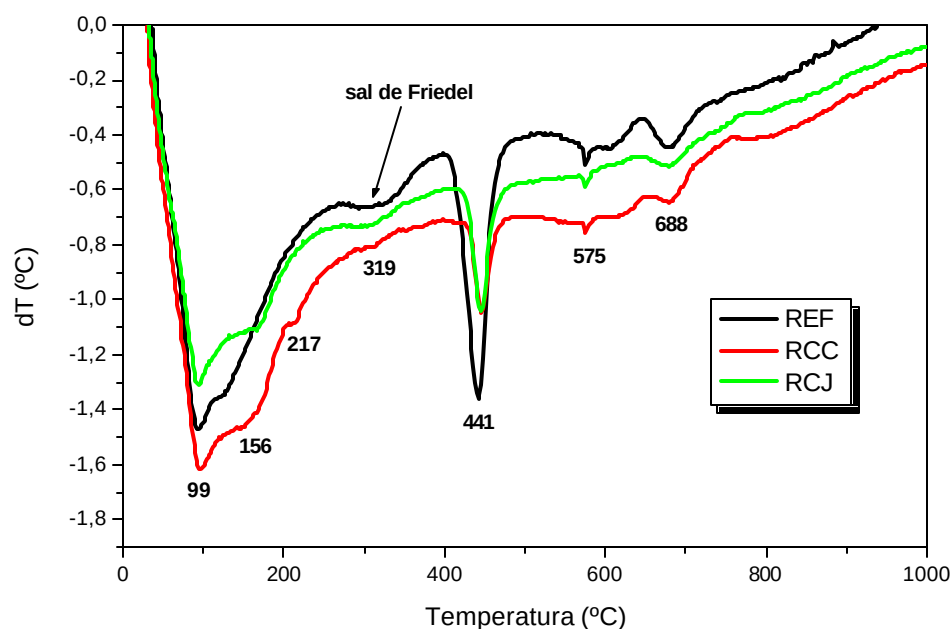


Figura 169. Curvas de ATD de amostras de concreto não carbonatado, de relação água/aglomerante 0,36, com e sem pozolanas, ao final de oito ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.

Outro aspecto importante constatado, tanto na ATD/TG quanto na DRX, foi o aumento expressivo na concentração do sal de Friedel quando os resíduos calcinados foram incorporados aos concretos com relação água/aglomerante elevada. Na ATD/TG do concreto com RCJ85 e RCC90, calculou-se a área correspondente aos picos endotérmicos de desidratação do sal de Friedel e constatou-se um valor de 3 a 4 vezes superior em favor dos concretos com pozolanas (Figura 172). Na DRX, os picos referentes ao sal de Friedel ($11,205^\circ$, $22,549^\circ$ e $31,138^\circ$ 2θ) apresentaram reflexões mais intensas para os concretos com os resíduos calcinados (Figura 173).

Segundo Beaidoin, Ramachandran e Feldman (1990), a redução da quantidade de C_3A , ocasionada pela substituição de parte do cimento por pozolana, diminui a formação de sal de Friedel em razão da diluição da quantidade de Al presente na pasta. Entretanto, Delavare et al (1997) acreditam que a quantidade total de íons cloretos incorporados à estrutura do C-S-H e a formação do sal de Friedel estejam mais diretamente relacionadas ao conteúdo total de Al (C_3A e C_4AF). É possível que a incorporação do MCAR, uma pozolana aluminossilicosa, possa ter compensado essa diluição de C_3A pelo Al presente na sua composição, propiciando desse modo condições favoráveis para a cristalização do sal de Friedel. Contudo, estudos mais aprofundados

são necessários para que essa hipótese possa ser averiguada, mas que fogem ao escopo deste trabalho.

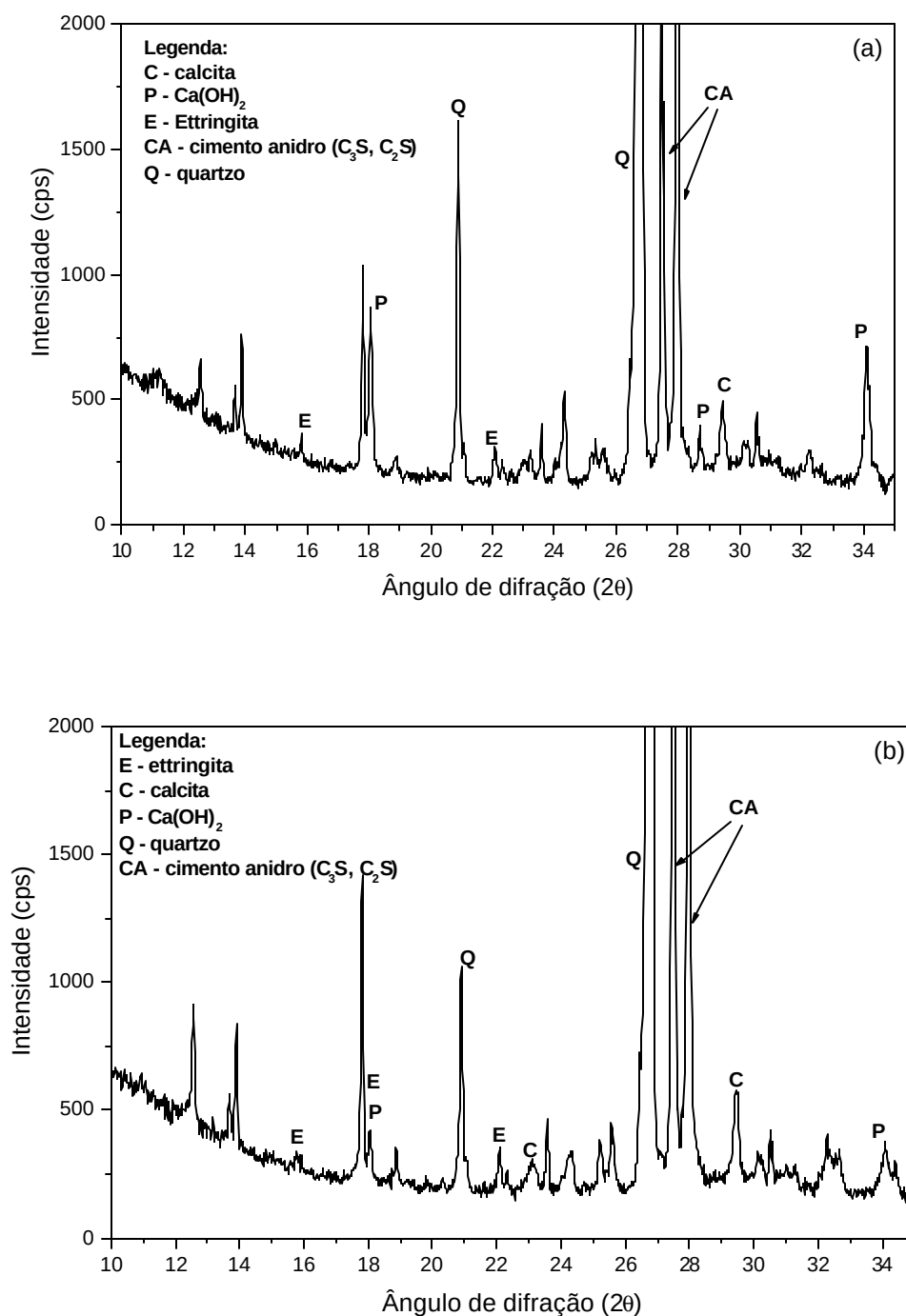


Figura 170. DRX de amostras de concreto não carbonatado, de relação água/aglomerante 0,36, de referência (a) e com RCJ85 (b), submetidos ao ciclo de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%

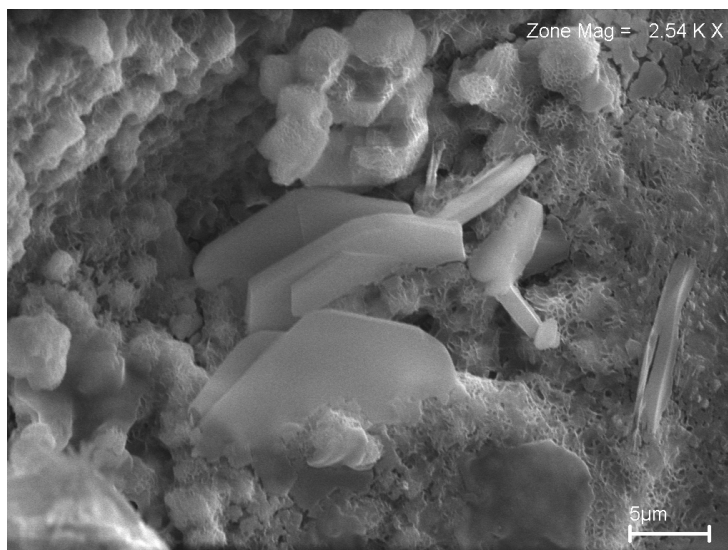


Figura 171. Imagem de MEV mostrando cristais lamelares hexagonais de sal de Friedel na amostra do concreto com RCJ 85 não carbonatado.

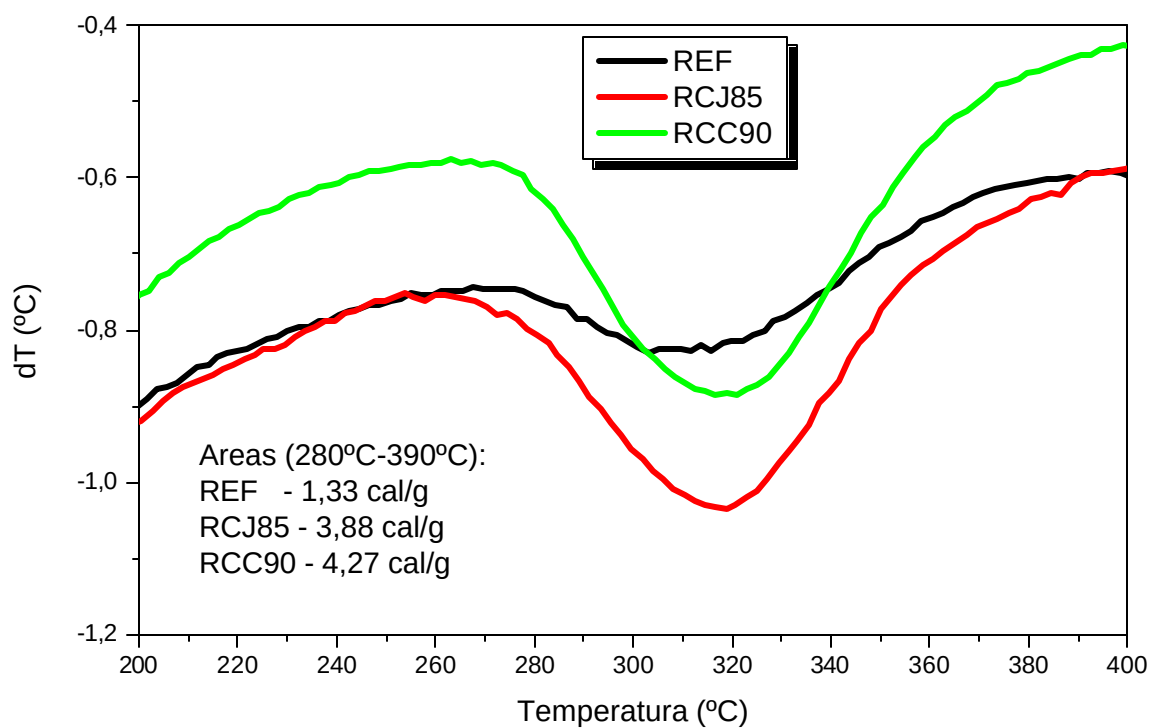
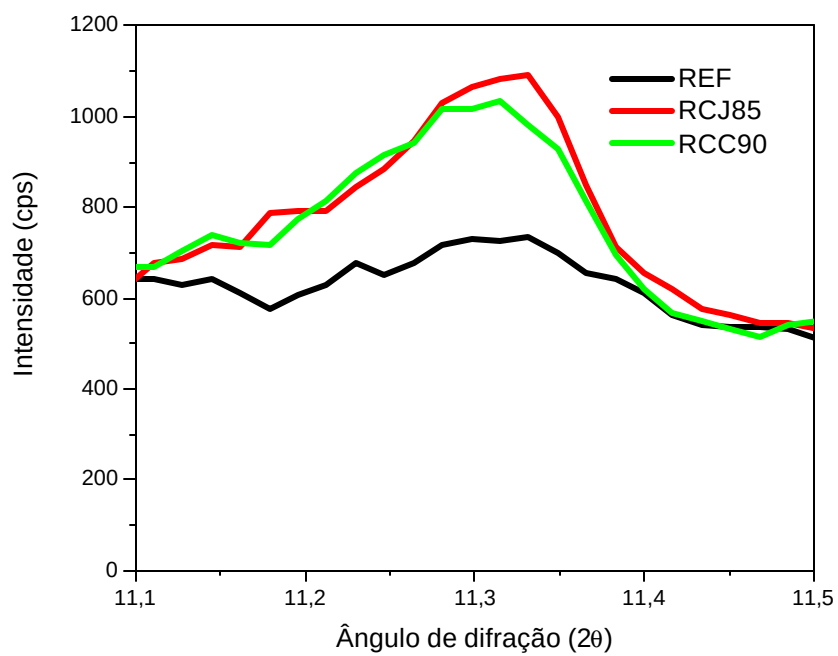
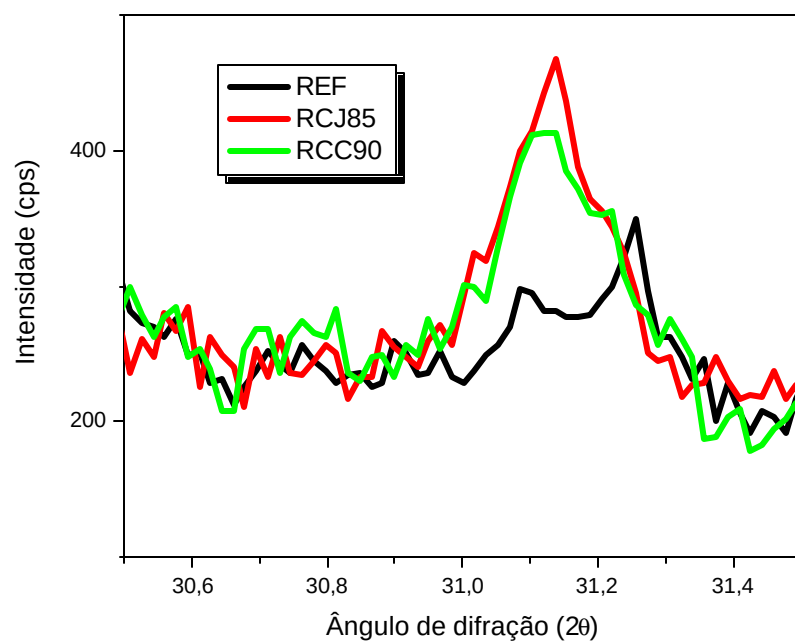


Figura 172. Curvas de ATD, em detalhe, mostrando a reação endotérmica de desidratação do sal de Friedel para os concretos de referência e com as incorporações de RCC90 e RCJ85.



(a)



(b)

Figura 173. DRX, em detalhe, mostrando os picos principais do sal de Friedel a 11,205° (a) e a 31,14° (b) para os concretos de referência e com as incorporações de RCC90 e RCJ85.

A formação do sal de Friedel é um indicativo positivo em termos de maior resistência à corrosão das armaduras porque o cloreto não fica disponível para despassivá-la, mas sim, quimicamente combinado, principalmente nos concretos de relação água/aglomerante elevada. A estabilidade desse composto depende do pH da solução, que pode ser reduzido pela carbonatação e/ou pelo emprego de adições pozolânicas.

Ao final do ensaio, constatou-se que os corpos-de-prova, com e sem pozolanas, dos concretos com relação água/aglomerante de 0,65 apresentavam sinais de ligeira carbonatação, com profundidade em torno de 3mm. Nessas frações carbonatadas, identificou-se o desaparecimento do sal de Friedel através da ATD e da DRX (Figuras 174 e 175). A maior permeabilidade destas misturas em relação aos concretos com relação água/aglomerante 0,36 favoreceu não somente o ingresso do cloreto na estrutura dos poros, como também contribuiu para que os mesmos permanecessem livres na solução dos poros e não mais quimicamente combinado na forma de sal de Friedel. A desestabilização desse composto se deve a difusão do CO_2 no concreto, que reduziu o pH da água de poro. Contudo, esse efeito foi minimizado pela incorporação do MCAR, uma vez que a densificação da matriz pelo efeito fíler e pela formação de C-S-H adicional diminuiu a mobilidade e o ingresso dos íons cloretos, o que explica o melhor comportamento dos concretos com os resíduos calcinados (Tabela 65 e Figura 165).

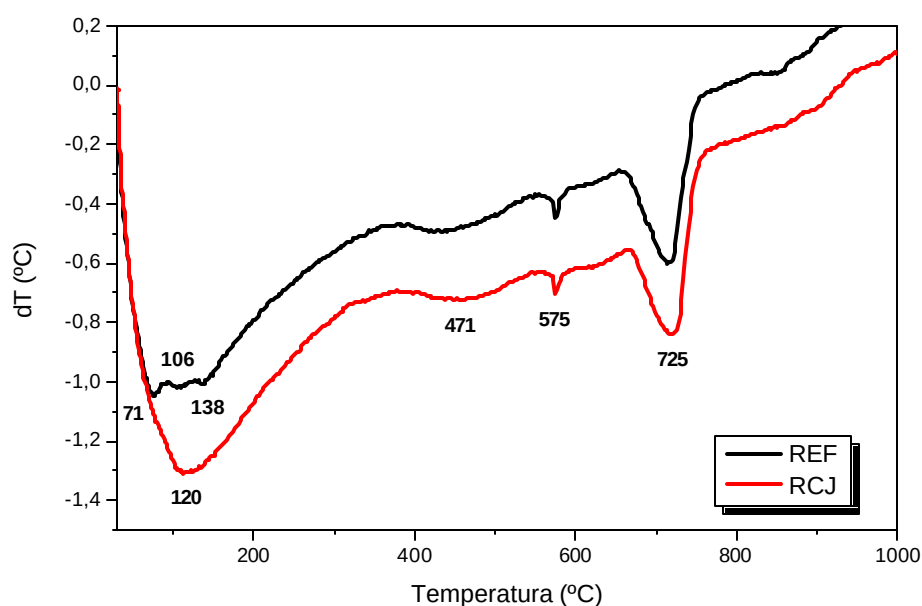


Figura 174. Curvas de ATD de amostras de concreto carbonatado, de relação água/aglomerante 0,65, com e sem pozolanas, submetidos ao ciclo de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.

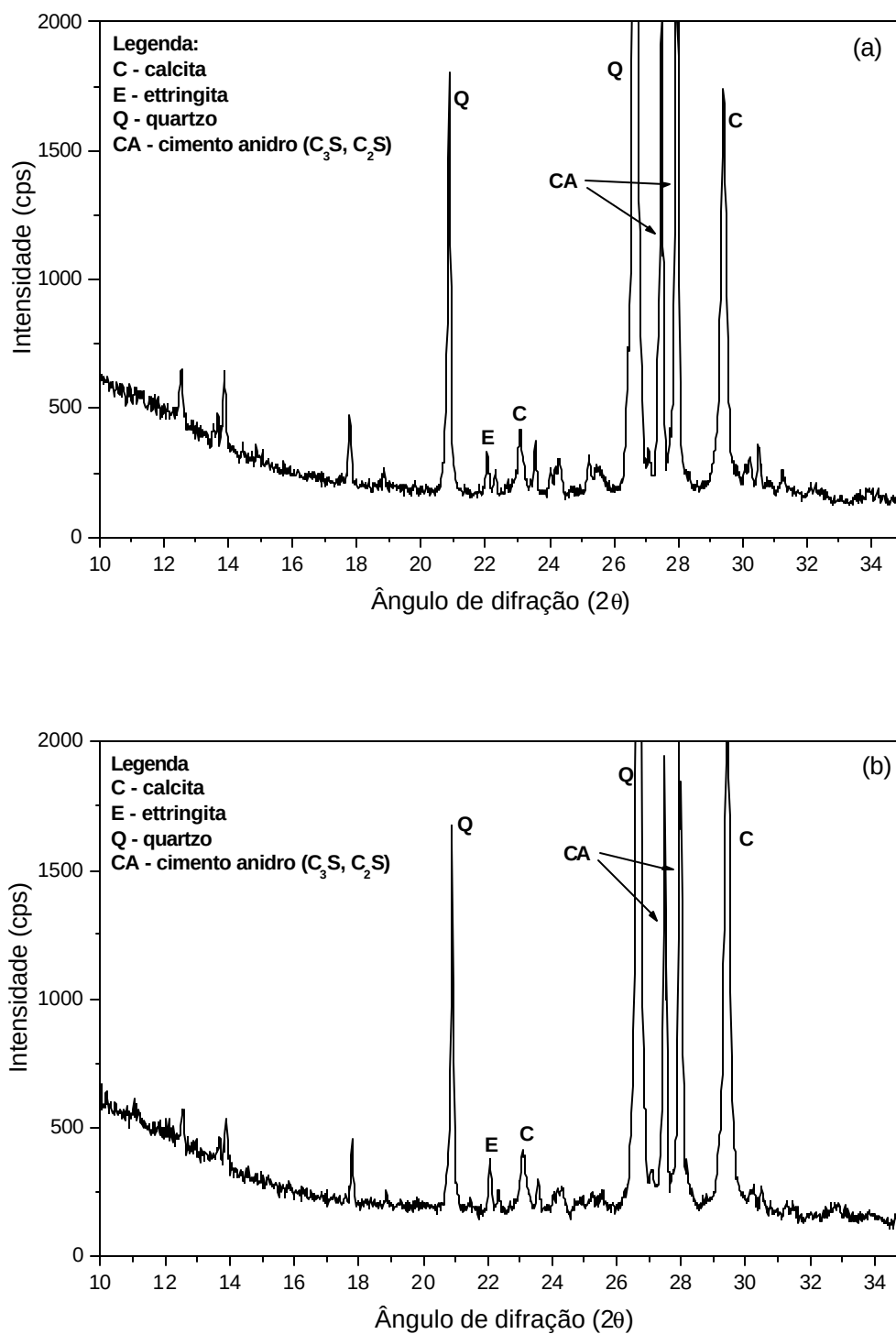


Figura 175. DRX de amostras de concreto carbonatado, de relação água/aglomerante 0,65, com e sem pozolanas, submetidos ao ciclo de secagem e molhagem em solução de NaCl a 3,5%.

Alguns pesquisadores citados afirmam que o cloreto não ficará livre quando da destabilização do sal de Friedel, sendo adsorvido pelo C-S-H ou pela GH (SAIKIA; KATO; KOJIMA, 2006). Todavia, esse comportamento não foi observado na ATD/TG das amostras carbonatadas dos concretos com pozolana. Não se detectou a presença da GH com pico deslocado, pelo contrário, constatou-se um pico largo e mal definido, principalmente para as misturas com adições minerais, indicando a decomposição dos silicatos de cálcio pela carbonatação (Figura 174), semelhante ao observado na Figura 161.

Nas misturas com relação água/aglomerante elevada, a desestabilização do sal de Friedel, a possível redução na capacidade de fixação dos cloretos pelos silicatos e aluminossilicatos de cálcio, e a própria decomposição desses pela ação da carbonatação mais acentuada nos concretos com pozolanas, dão indícios de que o desempenho significativamente superior dos concretos com pozolanas frente ao de referência pode ser reduzido ou eliminado na prática, na qual os efeitos da carbonatação e do ingresso de íons cloretos podem ocorrer simultaneamente. Isto irá depender muito do grau de refinamento dos poros ocasionado pela pozolana. No caso do ensaio, devido ao tempo relativamente curto para a ocorrência natural de uma carbonatação mais acentuada, 210 dias⁹⁷, esses efeitos concomitantes não puderam ser avaliados a contento. Cabe salientar que esse tipo de estudo também não faz parte do escopo deste trabalho.

A Figura 176 mostra os produtos de hidratação de uma amostra não carbonatada do concreto com incorporação do RCJ85, de relação água/aglomerante 0,65, ao final do ensaio de potencial de corrosão. É possível identificar a presença do Cl na composição da ettringita e do C-S-H, contudo é muito difícil precisar através da análise com SED se o mesmo encontra-se livre ou incorporado aos produtos hidratados.

⁹⁷ 210 dias se referem aos 42 dias de cura e 168 dias de ensaio propriamente dito. A duração do ensaio de carbonatação foi de 140 dias, contudo, com uma concentração muito maior que a natural, de 5% de CO₂.

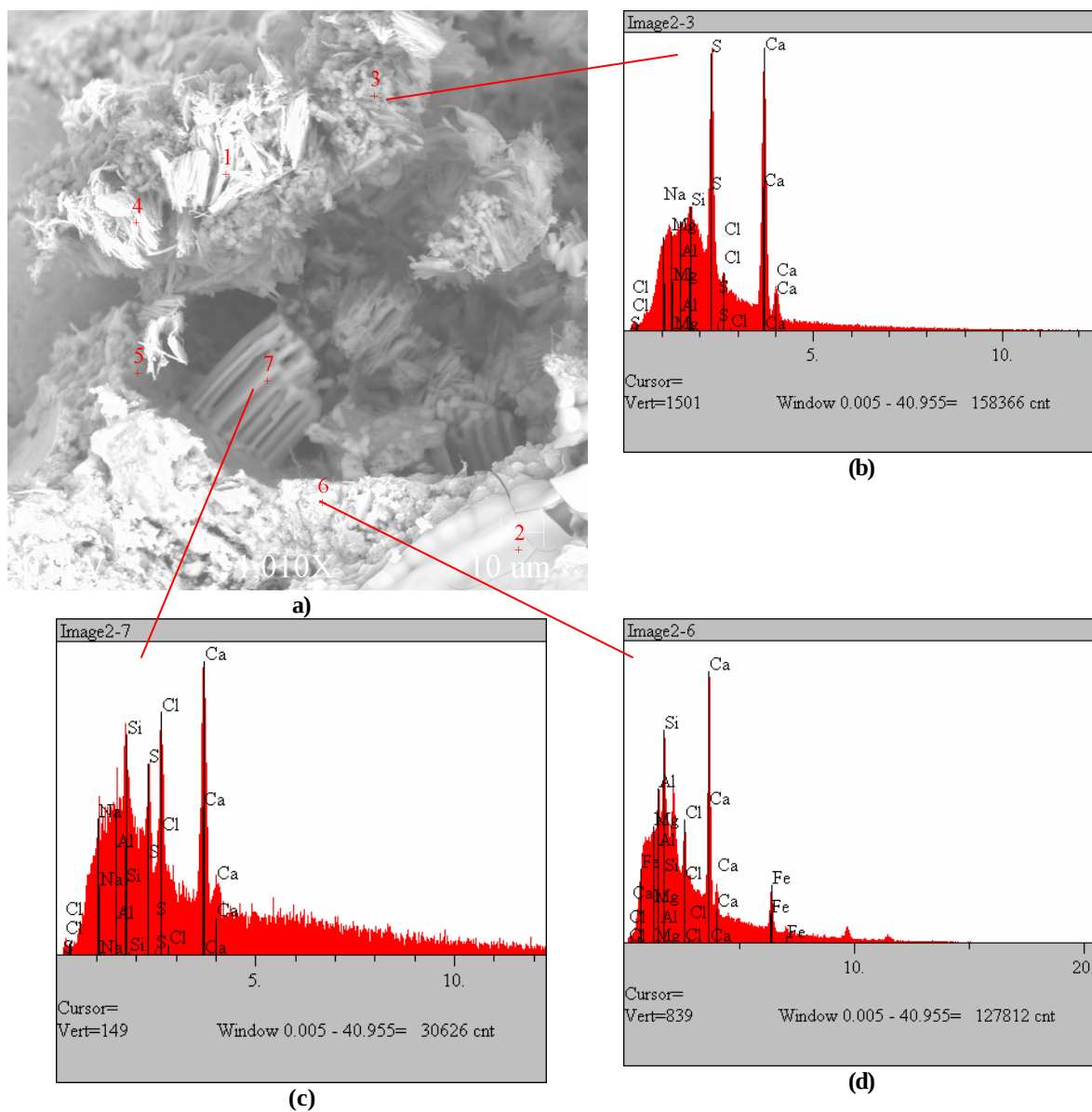


Figura 176. Imagem de MEV com elétrons retroespalhados (a) e os espectros de SED da ettringita (b,c) e do C-S-H (d) mostrando a presença do Cl nas suas composições.

7.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

7.5.1 Resistência à compressão / Propriedades no estado plástico

- As incorporações das pozolanas de alta reatividade ocasionaram uma perda acentuada na trabalhabilidade dos concretos de baixa relação água/aglomerante (0,36), sendo que esse efeito foi mais acentuado com os MCAR, em razão da aceleração da hidratação do cimento que essas pozolanas acarretam. Para relação água/aglomerante elevada, de 0,65, ocorreu o oposto, houve um prolongamento maior no abatimento nas misturas com as pozolanas em decorrência do baixo consumo de cimento dessas misturas, associado ao efeito de substituição do cimento por pozolana;
- Os concretos com MCAR proveniente dos resíduos, independentemente da relação água/aglomerante, demandaram uma quantidade de aditivo maior que a do concreto de referência, mas inferior a exigida pela mistura com a SA. A exsudação foi praticamente eliminada nas misturas de alto desempenho e reduzida nas com relação água/aglomerante de 0,65, principalmente por causa da incorporação das pozolanas de alta reatividade;
- As resistências dos concretos de alto desempenho com os resíduos calcinados foram superiores aos dos concretos de referência e com a SA e o MI em praticamente todas as idades observadas. A diferença foi maior nos primeiros estágios da hidratação por causa do efeito de aceleração na hidratação do cimento causada pelo MCAR (resíduos calcinados e MI);
- Aos 03 dias de idade, essa diferença de resistência entre os concretos diminuiu devido à rápida hidratação do cimento e ao efeito de diluição. Para 07 dias de idade houve novamente um aumento de resistência dos concretos com MCAR (resíduos calcinados e MI) em relação às misturas de referência e com SA, causado pelo pleno desenvolvimento das reações pozolânicas do MCAR. Aos 28 dias de idade, as resistências praticamente não aumentaram

em relação aos 07 dias para os concretos com os resíduos calcinados. A diferença de resistência à compressão entre esses últimos e o concreto de referência foi de apenas 10%, enquanto que para o concreto com MI e SA foi de 13 e 16%, respectivamente. Acredita-se que os resíduos calcinados seriam capazes de proporcionar maior resistência ao concreto, mas houve a limitação devido a baixa qualidade da pedra britada utilizada;

- Nos concretos com relação água/aglomerante mais elevada, a incorporação das pozolanas CF75, RCJ85 e RCC90 proporcionaram ganhos de resistência em relação ao da mistura de referência somente com 1 dia de idade. Nesse período, as resistências à compressão dos concretos com MCAR foram entre 26% e 44% superiores, semelhante ao ocorrido no concreto de alto desempenho. Contudo, para as idades mais avançadas, praticamente as resistências entre o concreto com pozolana e o de referência foram iguais. O efeito pozolânico não foi significativo por causa do reduzido consumo de cimento dessas misturas.
- Nas primeiras idades os produtos de hidratação identificados na matriz da pasta de cimento com MCAR foram o G-S-H do tipo I, a ettringita, o CH e a calcita. Para as idades mais avançadas, formou-se um C-S-H do tipo III, com a estrutura maciça, responsável pela alta resistência e a pela baixa permeabilidade da matriz da pasta de cimento. Além do silicato de cálcio hidratado, foram também detectados nessas matrizes a presença de cristais lamelares de gehlenita hidratada, que também é responsável por um preenchimento mais eficiente dos espaços, contribuindo para o bom desempenho mecânico e pela baixa permeabilidade dos concretos com os resíduos calcinados;
- A gehlenita hidratada formou-se como uma fase de baixa cristalinidade, em razão do conteúdo reduzido de 10% de MCAR. Sua identificação foi possível somente na MEV e na ATD/G, não sendo detectada na DRX;
- Os teores de 10% de substituição dos resíduos calcinados por cimento reduziram drasticamente o conteúdo do CH, contudo não foram suficientes para eliminar por completo essa fase. Os percentuais de CH presente nas pastas, com ou sem pozolana, foram superiores para àquelas com maior relação água/aglomerante.

7.5.2 Carbonatação acelerada

- Os concretos de alto desempenho, seja com ou sem a incorporação das pozolanas, não sofreram carbonatação. O elevado consumo de cimento e a reduzida relação água/aglomerante proporcionaram a densificação da matriz da pasta de cimento, impedindo a difusão do dióxido de carbono para o interior do concreto. Nos concretos com adições pozolânicas, a redução da alcalinidade ocasionada pela substituição do cimento por pozolana e pela reação pozolânica foram compensadas pelos efeitos pozolânico e fíler das adições minerais, que densificam a matriz da pasta de cimento;
- Nos concretos com relação água/aglomerante elevada, a carbonatação foi elevada por causa do menor consumo de cimento e da maior relação água/aglomerante, sendo que foi significativamente acentuada para as misturas com a incorporação dos resíduos calcinados. O aumento na profundidade de carbonatação nos concretos com pozolanas foi entre 60% e 100% em comparação a ocorrida no concreto de referência. A redução da alcalinidade ocasionada pela reação pozolânica e pelo efeito de diluição foram aspectos preponderantes sobre o refinamento dos poros ocasionado pelas pozolanas. Esses resultados demonstram que o uso de concretos com relações água/aglomerante elevadas em estruturas de concreto armado é totalmente desaconselhável, ainda mais com o uso de adições minerais pozolânicas.
- A carbonatação foi maior para os concretos com a incorporação das pozolanas oriundas das caulinitas com maior quantidade de defeitos, no caso o RCJ85 e o CF75. Contudo, seria precoce dizer que existe uma correlação entre essas duas variáveis, podendo ser apenas ser uma variabilidade inerente do ensaio;
- A carbonatação do concreto gerou dois produtos: a calcita, oriunda da decomposição do Ca(OH)_2 , e a vaterita, proveniente da carbonatação do C-S-H, fato este constatado tanto na ATD quanto na DRX;

- Os concretos de alta relação água/aglomerante devem ser evitados, principalmente com o emprego de pozolanas, porque há um aumento na carbonatação. Para os concretos com relações água/aglomerante reduzidas, a substituição do cimento por pozolanas é extremamente benéfica não pelos resultados da carbonatação acelerada, uma vez que não houve diferenças nas profundidades de carbonatação em relação ao concreto de referência, mas sim, pelo comportamento frente à presença dos íons cloretos;

7.5.3 Potencial de corrosão

- Os concretos com menor relação água/aglomerante apresentaram maior resistência à ocorrência da despassivação das armaduras do que os concretos com maior relação água/aglomerante. Nos primeiros, a despassivação ocorreu não antes dos 100 dias e os valores de potencial de corrosão foram mais baixos que os observados nos concretos de resistência normal, cujo tempo para despassivação das armaduras foi inferior a 30 dias. A menor permeabilidade, consequência do maior conteúdo de cimento e da menor relação água/aglomerante foram as causas desse melhor desempenho dos CAD;
- Nos concretos de alto desempenho, a incorporação das pozolanas oriundas dos resíduos calcinados aumentou a resistência à corrosão em relação às misturas de referência e com o MI e a SA, visto que proporcionou ao concreto menores valores de potenciais de corrosão e o tempo para ocorrência da despassivação foi muito mais prolongado. No caso das pozolanas RCC90 e CF75, não houve a despassivação das armaduras. Isto se deve à maior densificação da estrutura dos poros pelos efeitos fíler e pozolânico dos resíduos calcinados, como também à formação de produtos de hidratação com maior capacidade de fixação dos íons cloretos como a gehlenita hidratada. Esta fase teve sua estrutura modificada pela incorporação de outros íons como o Na^+ , identificada pelo aumento da temperatura de decomposição de 175°C para 212°C. Nessas misturas, a formação de sal de Friedel foi desprezível em razão da menor mobilidade iônica;

- Nos concretos com relação água/aglomerante elevada, os resíduos calcinados não evitaram que ocorresse a despassivação, mas retardaram significativamente a sua ocorrência. No caso do concreto com a pozolana CF75, o tempo de despassivação foi de 68 dias enquanto que o observado para o concreto de referência foi de 24 dias. Para os concretos com RCJ85 e RCC90 a despassivação ocorreu com 46 e 48 dias, respectivamente;
- Para esses tipos de concreto, houve a formação do sal de Friedel, independentemente do uso ou não das pozolanas. Contudo, a incorporação das metacaulinitas possibilitou a formação dessa fase em maior concentração em relação ao concreto sem a pozolana. É possível que a presença do Al na metacaulinita possa ter compensado a redução do C_3A pelo efeito de diluição do cimento. Entretanto, são necessários estudos mais aprofundados sobre esse tema para que essas questões possam ser melhor esclarecidas;
- Desses resultados, pode-se concluir que as pozolanas provenientes da calcinação e moagem dos resíduos caulíníticos influenciaram positivamente no comportamento frente à corrosão das armaduras dos concretos, aumentando o tempo para ocorrência da despassivação e reduzindo os valores de potencial de corrosão em relação ao observado nos concretos de referência e com a incorporação de outras pozolanas. Contudo, para os concretos com relação água/aglomerante elevada, apesar dos melhoramentos obtidos com a incorporação dos resíduos calcinados, observou-se que nas frações carbonatadas houve a desestabilização do Sal de Friedel em decorrência da redução do pH da solução da água do poro. Portanto, esses resultados devem ser encarados com reserva, pois, a avaliação não foi realizada levando-se em consideração o efeito da carbonatação sobre o comportamento frente à corrosão. Assim como foi recomendado no estudo de carbonatação acelerada, o uso de concretos com relação água/aglomerante elevada deve ser evitado, pois o risco de degradação prematura é significativo.

7.5.4 Comparativo entre as pozolanas

- Os resíduos calcinados se mostraram muito eficientes como pozolanas de alta reatividade, visto que proporcionaram um substancial aumento no comportamento mecânico e nos aspectos relacionados à durabilidade em comparação ao concreto sem pozolana. Contudo, os discrepantes resultados positivos dos resíduos calcinados frente às pozolanas comerciais devem ser analisados com cautela, pois como esses últimos se tratam de produtos industrializados, estão sujeitos a influência da variabilidade inerente à produção em larga escala, ao passo que os resíduos foram produzidos em condições ideais de laboratório;
- Assim como foi constatado nos ensaios de atividade pozolânica e de calorimetria, não se observou uma tendência clara de qual pozolana oriunda do resíduo seria a melhor em termos de respostas dos ensaios. No caso da resistência à compressão, todas proporcionaram os mesmos valores de resistência, comprovados estatisticamente. Para a carbonatação acelerada a pozolana RCC90 apresentou melhor resposta, enquanto que para o potencial de corrosão, novamente o RCC90 e o CF75 proporcionaram ao concreto maior resistência à corrosão das armaduras. Isto demonstra claramente que as três caulinitas são excelentes matérias-primas para a produção do MCAR, desde que calcinadas nas temperaturas adequadas para cada tipo de estrutura cristalina. Nesse caso, o critério de menor dispêndio de energia será o fator chave para que a escolha recaia nas caulinitas com maior quantidade de defeitos, no caso o RC do Rio Jarí e o caulim “flint” do Rio Capim.

8 CONCLUSÕES

Este capítulo sintetiza os resultados obtidos na caracterização dos resíduos “in natura”, na avaliação das atividades pozolânicas obtidas com as diferentes temperaturas e os efeitos da incorporação dos resíduos calcinados em algumas propriedades do concreto.

8.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

- Os três caulins avaliados, os resíduos processados do Rio Jari (RCJ) e do Rio Capim (RCC) e o material estéril beneficiado do Rio Capim (CF), são constituídos essencialmente por caulinita com teores ínfimos de minerais acessórios;
- A caulinita do RCC possui estrutura cristalina com menor quantidade de defeitos enquanto que o CF e o RCJ são caulinitas com alto grau de defeitos. No caso da caulinita proveniente do Rio Jarí, acredita-se que a desordem ao longo do eixo b seja, em parte, proveniente da substituição parcial do Al pelo Fe nas folhas octaédricas. A caulinita do CF foi a que apresentou o mais alto grau de defeitos em sua estrutura, constatado na DRX, em razão da menor intensidade e ausência de algumas reflexões; na ATD, pela maior taxa de desidroxilação e pelas temperaturas mais reduzidas de início e fim de desidroxilação; e no espectro de IV, pela ausência da banda de vibração O-H em 3670 cm^{-1} . A caulinita do RCJ possui características intermediárias de desordem entre o RCC e o CF;
- Todas essas caulinitas são constituídas por partículas extremamente finas, sendo que as do CF apresentaram a granulometria mais baixa, com DMP entre 0,2 e $0,3\mu\text{m}$. O RCJ também é constituído também por partículas muito finas, com DMP entre 0,4 e $0,5\mu\text{m}$, ao passo que o RCC possui uma granulometria mais grossa, com DMP entre 0,9 e $1\mu\text{m}$. Essa diferença foi significativa também em termos de ASE, sendo a da caulinita do RCC, com $8,8\text{m}^2/\text{g}$, 50% inferior a das demais;

- A morfologia das partículas das diferentes caulinitas são bastante diferentes entre si, sendo o RCC constituído por agregados vermiculares de cristais bem formados, com tamanhos variando entre 5 e 15µm. A caulinita do RCJ é composta por cristais tabulares, pseudo-hexagonais, euédricos a subédricos, com os cristais individualizados de tamanhos inferiores a 1µm, enquanto que o CF processado possui a forma de pequenos aglomerados esféricos de partículas, de diâmetros entre 10 e 30µm, inerentes da etapa de secagem da polpa de caulim em secadores do tipo “spray dryer”;
- Em suma, todos os caulins estudados são constituídos, na essência, por caulinita de baixa granulometria, sendo que as constituintes do caulim tipo “flint” e do RCJ possuem alto grau de defeitos enquanto que a RCC uma menor quantidade de defeitos. No caso do CF, o fato de ter sido beneficiado não trouxe, a princípio, melhoramento algum nas características, visto que houve uma aglomeração das partículas originais.

8.2 AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DAS POZOLANAS

- O efeito da temperatura de calcinação sobre a destruição da estrutura cristalina da caulinita foi mais significativo naquelas com maior grau de defeitos, pois essa característica favorece uma maior taxa de desidroxilação com menor dispêndio de energia. As caulinitas CF e RCJ apresentaram um caráter amorfo à difração de raios-x mais acentuado para temperaturas mais baixas do que as produzidas a partir do RCC;
- Outra conseqüência do tratamento térmico foi a substancial aglomeração das partículas dos resíduos, sendo esse efeito muito mais pronunciado para as caulinitas com maior grau de defeitos, principalmente para o CF. Acredita-se que, além da influência da maior quantidade de defeitos na sua estrutura, possivelmente o fato das partículas estarem mais próximas umas das outras, em decorrência do processo de beneficiamento, possa ter ocasionado uma transferência de calor mais eficiente, contribuindo significativamente para o maior grau de sinterização das partículas;

- As morfologias das partículas das caulinitas com alto grau de defeitos, referentes ao RCJ e CF, não foram alteradas pelas etapas de calcinação e moagem. No caso do RCC, as pozolanas oriundas dessa caulinita ainda são constituídas por agregados vermiculares (“booklets”), contudo, em proporções menores em razão do efeito de desagregação e/ou fraturamento ocasionado pela moagem;
- A calcinação também ocasionou alterações na massa específica e na área superficial específica. Constatou-se uma tendência de aumento da primeira e redução na segunda com a elevação da temperatura, conseqüência da maior sinterização das partículas;
- Nos ensaios de atividade pozolânica, de modo geral, todas as pozolanas fabricadas a partir dos resíduos apresentaram uma reatividade extremamente elevada. No ensaio com cimento Portland, os IAP ficaram entre 85 e 95% e com a cal hidratada, os valores de resistência foram entre 15 e 21MPa, todos muito acima dos estipulados em norma. No ensaio de “Chapelle”, as reatividades ficaram entre 738 e 852mg CaO/g pozolana, resultados inclusive acima dos observados para os MCAR comercializados nos EUA e Europa;
- Os resultados dos três ensaios foram convergentes e demonstraram que as pozolanas obtidas a partir das caulinitas com maior grau de defeitos (CF e RCJ) apresentaram reatividades bastante elevadas a temperaturas mais baixas que as provenientes da caulinita com menor quantidade de defeitos (RCC). A temperatura ótima de calcinação para o CF foi de 750°C e para o RCC, 900°C. No caso do RCJ, por possuir grau de desordem intermediária, a temperatura ótima foi de 850°C;
- Com relação às pozolanas comerciais, mais especificamente o MI, as características químicas, físicas e mineralógicas foram muito semelhantes as dos resíduos calcinados, sendo constituídas por um elevado teor de metacaulinita e, conseqüentemente, concentrações reduzidas de minerais inertes (contaminantes). A diferença está na qualidade da matéria-prima, uma vez que o caulim utilizado para o MI é proveniente de depósitos primários, que necessitam de uma etapa de beneficiamento para a remoção das impurezas para alcançar os parâmetros de qualidade necessários. Nos resíduos, por serem provenientes de depósitos

secundários, a concentração de caulinita de alta alvura é muito elevada. Por essa razão que o emprego desses resíduos pode proporcionar uma redução no custo de produção da pozolana porque eliminaria a etapa de beneficiamento;

- Os resíduos calcinados nas temperaturas ótimas se mostraram mais reativos que a SA e o MI, chegando a apresentar 11% de diferença no ensaio químico de “Chapelle”. Essa diferença muito acentuada deve ser vista com cautela porque a variabilidade inerente aos processos industriais pode ter proporcionado produtos com baixa qualidade, enquanto que os resíduos foram processados em condições ideais de laboratório;
- Entre os caulins calcinados, as reatividades dos resíduos processados foram ligeiramente superiores a do caulim tipo “flint” beneficiado. Nos estudos de calorimetria, essa diferença não foi observada, pelo contrário, a pasta com 10% de CF calcinado a 750°C foi a que apresentou a maior geração de calor. As pozolanas provenientes do RCC e do RCJ também demonstraram o mesmo comportamento, ou seja, aumento na taxa de evolução do calor e no calor total geral para o percentual de 10%.
- O aumento na geração do calor se deve a aceleração da hidratação do cimento ocasionada pelo MCAR. Nas pastas com 20% de incorporação ocorreu justamente o contrário, uma redução no calor total gerado em virtude da magnitude do efeito de substituição do cimento por pozolana. Nas pastas com 10% de SA e MI houve uma redução do calor total geral em relação ao da pasta de referência, demonstrando a menor reatividade dessas pozolanas em relação aos MCAR provenientes dos resíduos calcinados.

8.3 PROPRIEDADES DO CONCRETO

- Os concretos com MCAR provenientes dos resíduos calcinados necessitaram de uma dosagem maior de aditivo superplastificante do que o de referência. Em relação ao concreto com SA, os concretos com resíduos demandaram dosagens ligeiramente inferiores;

- A incorporação de pozolanas, independentemente do tipo, ocasionou uma perda acentuada na trabalhabilidade dos concretos de baixa relação água/aglomerante. Esse efeito foi mais pronunciado para os metacaulins em razão do efeito de aceleração na hidratação do cimento que esse tipo de pozolana ocasiona. Nos concretos com relação água/aglomerante elevada ocorreu o oposto, a mistura de referência apresentou uma perda no abatimento maior que nos concretos com pozolanas em razão do baixo consumo de cimento e do efeito de diluição do cimento;
- Nos concretos de alto desempenho, a incorporação das pozolanas CF75, RCJ85, RCC90 proporcionaram resistências à compressão superiores a das misturas de referência e com as pozolanas comerciais em praticamente todas as idades. A diferença foi maior para 1 e 7 dias em decorrência dos efeitos de aceleração da hidratação do cimento e pozolânicos, respectivamente.
- Nas misturas de resistência normal, praticamente não houve diferença de resistência aos 28 dias de idade entre os concretos com as pozolanas CF75, RCJ85, RCC90 e o de referência. Foi somente com 1 dia de hidratação que a incorporação dessas pozolanas proporcionaram resistências superiores em relação ao de referência, na ordem de 26 a 44%. Nesse tipo de concreto, o efeito que o MCAR exerce na aceleração da hidratação no cimento foi significativo, mas o pozolânico não. Atribuiu-se esse comportamento ao reduzido consumo de cimento;
- Nos concretos de alto desempenho, seja com ou sem a incorporação das pozolanas, não ocorreu a carbonatação. No caso do concreto com incorporações, o efeito negativo da redução da alcalinidade ocasionada pela substituição do cimento por pozolana e pela reação pozolânica foi compensado pelo aspecto positivo de refinamento da estrutura ocasionada pelos efeitos pozolânicos e fíler das adições minerais;
- Nos concretos com relação água/aglomerante elevada, a carbonatação foi significativa por causa do menor consumo de cimento e da maior relação água/aglomerante. A substituição do

cimento pelas pozolanas agravou a situação, sendo responsável pelo aumento na profundidade de carbonatação em torno de 60% a 100%. Neste caso, a redução da alcalinidade ocasionada pela reação pozolânica e pelo efeito de diluição foram aspectos preponderantes sobre o refinamento dos poros ocasionado pelas pozolanas;

- A carbonatação do concreto gerou dois produtos: a calcita, oriunda da decomposição do Ca(OH)_2 , e a vaterita, proveniente da carbonatação do C-S-H, fato este constatado tanto na ATD quanto na DRX;
- Portanto, a incorporação das pozolanas em concretos resulta em bons resultados apenas para concretos com relação água/aglomerante baixa. Contudo, as adições minerais são imprescindíveis por outras questões observadas neste trabalho, como o ataque de cloretos. Para o caso contrário, em concretos com elevada relação água/aglomerante, é desaconselhável a adição de pozolanas porque a redução da alcalinidade ocasionada pela diluição do cimento e pela reação pozolânica são os fatores que possivelmente controlam o fenômeno da difusão do CO_2 .
- Os concretos de alta relação água/aglomerante devem ser evitados, principalmente com o emprego de pozolanas, porque há um aumento na carbonatação. Nos concretos com relações água/aglomerante reduzidas, o emprego de pozolanas é essencial não pelos resultados da carbonatação acelerada, mas sim, pelo comportamento frente à presença dos íons cloretos;
- Nos concretos com relação água/aglomerante reduzida, a incorporação das pozolanas oriundas dos resíduos calcinados aumentou a resistência à corrosão em relação às misturas de referência e com as pozolanas comerciais. No caso das pozolanas RCC90 e CF75, não houve sequer a despassivação das armaduras. Isto se deve à maior densificação da estrutura dos poros pelos efeitos fíler e pozolânico dos resíduos calcinados, como também à formação de produtos de hidratação com maior capacidade de fixação dos íons cloretos. Contudo, a formação do sal de Friedel ficou restrita, possivelmente pela estrutura densa e descontínua dos poros desses concretos;

- Nos concretos com relação água/aglomerante elevada, as pozolanas provenientes dos resíduos calcinados não evitaram que ocorresse a despassivação, mas retardaram significativamente a sua ocorrência. O sal de Friedel formou-se, independentemente do uso ou não das pozolanas, sendo que a incorporação das metacaulinitas possibilitou a sua cristalização em maior concentração em relação ao concreto sem a pozolana. É possível que a presença do Al na metacaulinita possa ter compensado a redução do C_3A pelo efeito de diluição do cimento;
- As pozolanas provenientes da calcinação e moagem dos resíduos caulíníticos aumentaram a resistência à corrosão das armaduras dos concretos, principalmente quando comparados com os resultados observados nos concretos de referência e com a incorporação de outras pozolanas, para ambos os tipos de concreto. Contudo, mesmo que as pozolanas tenham prolongando substancialmente o tempo para a ocorrência da despassivação, este não representa 60% do apresentado para o concreto de referência com relação água/aglomerante de 0,36. Portanto, para este tipo de situação, na qual a estrutura de concreto seja submetida a um ambiente salino, não se recomenda o emprego de concretos com relação água/aglomerante elevadas, mesmo com uso de pozolanas de alta reatividade.

8.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Os resíduos calcinados, de modo geral, constituem-se em uma excelente matéria-prima para a produção do MCAR. A alta concentração de caulinita, a baixa contaminação por minerais acessórios que prejudiquem a alvura, a extrema finura das partículas e a estrutura com alto grau de defeitos, no caso do RC do Rio Jarí e do caulim “flint” do Rio Capim, podem não somente produzir uma pozolana de alta qualidade, inclusive superior as das disponíveis comercialmente, como também, reduzir os custos de produção, pois eliminam ou reduzem as etapas de pré-processamento da matéria-prima (desareamento, lavagem, etc) para remoção de impurezas e possibilitam a calcinação em temperaturas mais baixas;

8.5 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A indústria do cimento é uma das principais responsáveis pelo lançamento de dióxido de carbono para a atmosfera, seja pela descarbonatação da sua principal matéria-prima, seja pelo uso de combustíveis fósseis. Agentes financiadores já avaliam o papel dessas indústrias sob uma nova ótica, o que as induzirão cada vez mais pela busca por soluções alternativas ou que minimizem o impacto causado. A tendência das pesquisas na indústria do cimento e, conseqüentemente do concreto, será pelo emprego cada vez maior de resíduos e subprodutos, tanto na forma de combustíveis como de matéria-prima para a produção de cimento e de concreto e argamassas, e a busca por materiais com maior durabilidade frente aos agentes agressivos. Portanto, é dentro desse contexto que se propõe a realizações de alguns estudos com esses resíduos:

- Avaliar o emprego do MCAR na produção de argamassas de chapisco em edifícios altos de concreto de alto desempenho, com vistas à redução de custo e melhorar o desempenho;
- Investigar de forma mais aprofundada o comportamento da corrosão das armaduras nos concretos com o MCAR sob a ação concomitante da carbonatação e dos íons cloretos;
- Estudar o comportamento dos concretos com o MCAR na inibição da reação álcali-agregado, na retração por secagem e autógena;
- Investigar a possibilidade de produção de cimentos geopoliméricos empregando esses resíduos cauliníticos;
- Estudar a viabilidade de produção de cimentos de baixo consumo energético e de baixa emissão de CO₂ com o emprego do resíduos cauliníticos;

REFERÊNCIAS

ALONSO, C. et al. Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.1047-1055, 2000.

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV - Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p.83-88, 1985a.

_____. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V - Extension of the research and general conclusions. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p.261-268, 1985b.

_____. Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals. **Silicates Industriales**, v. 51, n.7/8, p. 99-107, 1986.

AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PERA, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings.....** Detroit: American Concrete Institute, 1993. v.2, p. 731-748 (ACI Special Publication, 132).

AMBROISE, J. MAXIMILIEN, S.; PERA, J. Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, v.1, n.4, p.161-168, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete: ASTM C 618, 3p. In: **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia, 2005a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration: ASTM C 1202, 6p. In: **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia, 2005b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete: ASTM C 876, 6p. In: **Annual book of ASTM standards**. Philadelphia, 2005c.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: PINI, 1992, 104p. ISBN 85-7266-011-9.

ANDRIOLO, F.R.; DE VASCONCELOS, G.R.L.; GAMA, H.R. Use of roller compacted concrete in Brazil. **Concrete International**, v. 6, n.5, may 1984.

ASHALL, G.; BUTLIN, R.N.; TEUTONICO, J.M; MARTIN, W. Development of lime mortar formulation for use in historic buildings. In: DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, New York: E & F SPON

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Influência da sílica livre no processo de fabricação do cimento Portland e sua determinação quantitativa. In: REUNIÃO de Técnicos da Indústria do Cimento, 38., São Paulo. **Livro de resumos**, São Paulo: Departamento de Química da ABCP, agosto, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732**: Cimento Portland comum: Especificação. Rio de Janeiro, 1991a.

_____. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial: Especificação. Rio de Janeiro, 1991b.

_____. **NBR 5735**: Cimento Portland de alto-forno: Especificação. Rio de Janeiro, 1991c.

_____. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico: Especificação. Rio de Janeiro, 1991d.

_____. **NBR 11578**: Cimento Portland composto: Especificação. Rio de Janeiro, 1991e.

_____. **NBR 5737**: Cimento Portland resistente a sulfatos: Especificação. Rio de Janeiro, 1992a.

_____. **NBR 8953**: Concreto para fins estruturais - classificação por grupos de resistência: Classificação. Rio de Janeiro, 1992b.

_____. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Índice de atividade pozolânica com a cal: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992c.

_____. **NBR 5752:** Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com Cimento Portland - Índice de Atividade Pozolânica com Cimento: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992d.

_____. **NBR 12653:** Materiais pozolânicos: Especificação. Rio de Janeiro, 1992e.

_____. **NBR 5738:** Concreto – Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto: Procedimento. Rio de Janeiro, 1992f.

_____. **NBR 5739:** Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992g.

_____. **NBR 13956:** Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland: Especificações. Rio de Janeiro, 1997a.

_____. **NBR 13957:** Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland: Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1997b.

_____. **NBR 7211:** Agregados para concreto: Especificação. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 9830:** Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos: Especificação. Rio de Janeiro, 2006a.

_____. **NBR 7809:** Agregado graúdo – determinação do índice de forma pelo método do paquímetro: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2006b.

ASSOCIAÇÃO MERCOSUL DE NORMALIZAÇÃO. **NBR NM 67:** Determinação da consistência pelo abatimento de tronco de cone: Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1996

_____. **NBR NM 51:** Agregados – determinação da abrasão “Los Angeles” para concreto: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 52:** Agregados – determinação da absorção e da massa específica de agregado graúdo: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2003a.

_____. **NBR NM 53:** Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2003b.

_____. **NBR NM 248:** Agregados – determinação da composição granulométrica: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

BAI, J. et al. Strenght deveopment in concrete incorporating PFA and metakaolin. **Magazine Concrete Research**, v. 52, n.3, p. 153-162, 2000.

BALAGURU, P. Properties of Normal and High-Strength Concrete containing metakaolin. In: CANMET/ACI INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. 7., 2001, Berlin, Germany. **Proceedings**.....Detroit: V. Malhotra (ed.): American Concrete Institute, 2001, p. 737-756. (ACI Special Publication, 199).

BALOGH, A. **High-reactivity metakaolin.** Concrete Construction Magazine, 1 jul. 2005 Disponível em: <<http://concreteconstruction.net/industry-news.asp?sectionID=718&articleID=244109>> Acesso em 20 jan. 2007.

BANTHIA, N.; YAN, C. Bond-slip characteristics of steel fibers in high reactivity metakaolin (HRM) modified cement-based matrices. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.5, 657-662, 1996.

BARATA, M. S. **Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim.** 1998. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BARATA, M.S; CARNEIRO, A.M. **Avaliação da viabilidade de utilização dos resíduos da CADAM como pozolanas altamente reativas** (Relatório técnico apresentado a CADAM SA), Belém: UFPA, 2000, 102p. (Universidade Federal do Pará).

_____. **Estudo das propriedades do concreto com a incorporação do metacaulim proveniente do resíduo da CADAM SA.** (Relatório técnico apresentado a CADAM SA), Belém: UFPA, 2002, 152p. (Universidade Federal do Pará).

BARATA, M.S.; DAL MOLIN, D. C.C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita de alta reatividade. **Ambiente Construído**: Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (ANTAC), v. 1, n. 1, p. 69-78, jan.-jun., 2002.

BARATA, M.S. **Caracterização das amostras selecionadas** (Relatório técnico apresentado a Pará Pigmentos SA), Belém: UFPA, 2004a, 22 p. (Universidade Federal do Pará)

_____. **Avaliação da temperatura ótima de calcinação** (Relatório técnico apresentado a Pará Pigmentos SA), Belém: UFPA, 2004b, 27 p. (Universidade Federal do Pará)

_____. **Avaliação da distribuição granulométrica** (Relatório técnico apresentado a Pará Pigmentos SA), Belém: UFPA, 2004c, 16 p. (Universidade Federal do Pará)

_____. **Estudo das propriedades do concreto** (Relatório técnico apresentado a Pará Pigmentos SA), Belém: UFPA, 2004d, 45 p. (Universidade Federal do Pará)

BARATA et al. O uso da metacaulinita de alta reatividade na produção de concreto de alto desempenho. In: SIMPÓSIO EPUSP SOBRE ESTRUTURAS DE CONCRETO. 5., São Paulo, [s.n.] 2003. **CD ROOM**.

BARATA, M. S.; CARNEIRO, A.M.P. **Avaliação preliminar do uso dos resíduos caulínicos da CADAM SA como matéria-prima para fabricação de pozolanas altamente reativas** (Relatório técnico apresentado a CADAM SA), Belém: Universidade Federal do Pará, 2000, 65 p.

_____. **Propriedades do concreto com a incorporação do metacaulim proveniente da calcinação e moagem dos resíduos da CADAM SA** (Relatório técnico apresentado a CADAM SA), Belém: Universidade Federal do Pará, 2002, 70 p.

BATIS, G.; PANTAZOPOULOU, S.; BADOGIANNIS, T. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v.27, 125-130, 2005.

BATTAGIN, A.F. Características das escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos Portland brasileiros. In: CURSO DE APERFEIÇOAMENTO DE TECNOLOGIA DO CONCRETO, 4., 1987, São Paulo. **Apostilas.....**São Paulo: ABCP, 1987, p.1-55.

BEAUDOIN, J.J.; RAMACHANDRAN, V.S.; FELDMAN, R.F. Interaction of chloride and C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 6, p. 875-883, 1990.

BENTZ, D.P.; GARBOCZI, E.J. Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interfacial zone. **ACI Materials Journal**, v. 88, n.5, p. 518-519, 1991.

BODY, A.; HOOTON, R.D.; GRUBER, K.A. Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 759-765, 2001.

BRAGA, R.M.L. **Camada de solo compacto como impermeabilização (“liners”) de fundo das bacias de disposição dos rejeitos da fabricação de alumina (lama vermelha)**. In: WORKSHOP DO GRUPO DE MINERALOGIA APLICADA E GEOQUÍMICA APLICADA – GMGA. 2., Belém, 2005. 1 CD ROOM.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 1997**. Brasília, DF, 1998. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=342> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 1998**. Brasília, DF, 1999. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=345> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 1999**. Brasília, DF, 2000. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=348> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2000**. Brasília, DF, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=350> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2001**. Brasília, DF, 2002. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=351> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2002**. Brasília, DF, 2003. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=352> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2003**. Brasília, DF, 2004. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=64>> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2004**. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/CAULIM%202004.pdf>> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2005**. Brasília, DF, 2006. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=536> Acesso em: 14 nov. 2006.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2006**. Brasília, DF, 2007a. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2006/I_2006.pdf> Acesso em: 29 out. 2007.

_____. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro 2006: Parte I – Estatísticas**. Brasília, DF, 2007b. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2006/I_2006.pdf> Acesso em: 29 out. 2007.

BREDY, P.; CHABANNET, M.; PÉRA, J. Microestructure and porosity of metakaolin blended cements. In: Materials Research Society Symposium, 1989, [S.I.] **Proceedings.....[S.I.]**: Materials Research Society, 1989, v. 136, p.275-279.

BRIDSON, D.; DAVIES, T.W.; HARRISON, P. Properties of flash-calcined kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v.33, n.3, p.258-260, 1985.

BRISTOW, C.M. World Kaolin: genesis, exploitation and application. **Industrial Minerals**, jul., p.45-59, 1987

BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A.; MAZLOOM, M. Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, p.293-301, 2000.

BROOKS, J.J.; MEGAT JOHARI, M.A. The effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p.495-502, 2001.

BURGESS PIGMENT. **[Características do OPTIPOZZ]** Disponível em: <<http://www.burgesspigment.com/burgesswebsite.nsf/Optipozz%20tutorial.pdf>> Acesso em 20 out. 2007.

CABRERA, J.; NWAUBANI, S.O. Strengths and chloride permeability of concrete containing tropical red soils. **Magazine Concrete Research**, v. 45, n. 164, p. 169-178, 1993

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

CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture. **Concrete International**, v.16, n.11, p.37-40, 1994.

CALDARONE, M.A., GRUBER, K.A. High-reactivity metakaolin - a mineral admixture for high-performance concrete. In: CONCRETE UNDER SEVERE CONDITIONS, 1995, Sapporo, Japan. **Proceedings.....** London: eds KSAKAI, N.BANTHIA, and O.E. GJORV and E & FN SPON, 1995, v.1, p. 1015-1024.

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO. **Dimensões do Macrosetor da Construção 2002.** Brasília, DF, [2003?] Disponível em: <<http://www.cbic.org.br/arquivos/folder.pdf>> Acesso em: 10 mar. 2007.

CARETTE, G.G.; MALHOTRA, V.M. Long-term strength development of silica fume concrete. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings.....** Detroit: American Concrete Institute, 1993. v.2, p. 1019-1044. (ACI Special Publication, 132).

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto - Inspeção e técnicas eletroquímicas.** São Paulo: Ed. PINI, Goiânia: Ed. UFG, 1997, 237p. ISBN 85-7266-080-1 (PINI) - - ISBN 85-7274-096-1 (Editora UFG).

CASTRO SOBRINHO, J.F. **Pozolanas como material de construção: sua fabricação artificial em Urubupungá**. São Paulo: Centrais Elétricas, 1970.

CASTRO, P. et al. **Corrosión en estructuras de concreto armado – Teori, inspección, diagnóstico, vida útil y reparaciones**. México: Instituto Mexicano Del Cemento y Del Concreto, 1998.

CHENG-YI, H; FELDMAN, R.F. Hydration reactions in Portland cement-silica fume blends. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 585-592, 1985.

CINCOTO, M.A.; KAUPATEZ, M.Z. Seleção de materiais quanto à atividade pozolânica. In: **Tecnologia de Edificações**. São Paulo: Editora PINI: Instituto de Pesquisa Tecnológica, Divisão de Edificações do IPT, 1988, p. 23-26.

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

COOK, D.J. Calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R.N (ed.). **Cement Replacement Materials: Concrete technology and design**. London: Surrey University Press, 1986. v.3, cap. 2, p.40-72.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BETON – CEB. Durability of concrete structures. Report of CEB-RILEM International workshop. Copenhagen, May, 1983. (Bulletin d'information, 152, 1984)

COMPANHIA VALE DO RIO DOCE. 2007a [**Projeto de exploração do níquel**] Disponível em <<http://www.cvrld.com.br/cvrld/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=344>> Acesso em: 29 out. 2007.

_____. 2007b [**Projeto de exploração do cobre**]. Disponível em <<http://www.cvrld.com.br/cvrld/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=46>> Acesso em: 29 out. 2007.

COURA, F.; MEORI, E.N.; KERN, R.S. Geologia do caulim do Jari. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24., 1986, São Paulo. **Anais**, Goiânia: SBE, 1986, v. 5, p.2284-2258.

CURCIO, F.; deANGELIS; B.A.; PAGLIOLICO, S. Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 6; p. 803-809, 1998.

CRUSID, M. Historic restoration at CCNY Intricate, Ongoin. *Concrete International*, v. 25, n.8, p.74-76, 2003.

DAL MOLIN, D.C.C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microsilica**. São Paulo, 1995. 286p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DAVIDOVITS, J. High-alkali cements for 21st century concretes In: V.MOHAN MALHOTRA SYMPOSIUM ON CONCRETE TECHNOLOGY: PAST, PRESENT, AND FUTURE, 1993, Berkeley, California. **Papers.....** Detroit: American Concrete Institute, 1994, p.383-397. (ACI Special Publication, 144).

DAVIES, T. W. Density reduction of kaolinite by flash heating. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 63, n. 2, p.82-88, 1985.

DELAGRAVE, A. et al. Chloride binding capacity of various hydrated cement paste system. **Advanced Cement Based Material**, v. 6, p. 28-35, 1997.

DELAGRAVE, A. et al. Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement paste (part II). **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 749-760, 1994.

de LARRAD, F.; BOSTVIRONNOIS, J.-L. On the long-term strength losses of silica-fume high-strength concretes. **Magazine of Concrete Research**, v. 43, n. 155, June, p. 109-119, 1991.

DELGADO, R. et al. The crystallinity of several Spanish kaolins: correlation with sodium amylobarbitone release. **ClayMinerals**, v. 29, p. 785-797, 1994.

DING, J.T; LI, Z. Effects of metakaolin and sílica fume on properties of concrete. **ACI Materials Journal**, v. TAY99, n. 4, 2002.

DOW, C.; GLASSER, F.P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 147-154, 2003

DUARTE, A. L. **Caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jarí, contexto geológico e gênese**. 1996. 132 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Petrologia) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

DUNSTER, A.M.; PARSONAGE, J.R.; THOMAS, M.J.K. The pozzolanic reaction of MK and its effects on PC hydration. *Journal Materials Science*, v.28, p. 1345, 1993.

ENGELHARD CORPORATION. **A ready-mix field study of high performance concrete using Metamax (formerly known as M-90-339) high reactivity metakaolin (HRM)**. Inselin, New Jersey, 1994.

ENGELHARD CORPORATION. **[Aplicações do Metamax]**. Disponível em: http://www.basf.com/functional_polymers/kaolin/products/metamax/techdata.htm> Acesso em 20 out. 2007.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO PARÁ. **Desempenho da Balança Comercial do Estado do Pará em 2006**. Belém, 2007. Disponível em: http://www.fiepa.org.br/cin/serv_estatisticas.asp> Acesso em: 29 out. 2007.

FIGUEIREDO, E.J.P. **Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção da armadura contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas – Contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado**. 1993, 423f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FLORES, S. M. P. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria**. 2000. 191 f. Tese (Doutorado em Geologia e Petrologia) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

FORGEY, C. Changing the color of concrete. **Concrete International**, v.27, n.6, p.78-80, 2005.

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

FRIAS, M.; CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement system at 20°C. **Cement and Concrete Research**. v. 31, p. 519-527, 2001.

FROST, R. L.; VASSALO, A. M. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. **Clays and Clay Minerals**. v. 44(5), p. 635-651, 1996.

GARTNER, E.M. et al. Hydration of Portland cement. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (ed.). **Structure and Performance of Cements**, 2nd ed. London and New York: Spon Press, 2002. p. 57-113.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LCT, 1996. 345p.

GEOPOLIMER INSTITUTE. 2007a. **Long-term Stability of Geopolymeric Materials**. Disponível em: <<http://www.geopolymer.org/applications/archaeological-analogues-roman-cements>>. Acesso em: 21 abr. 2007.

GEOPOLIMER INSTITUTE. 2007b. **High performance Roman cement and concrete, high durable buildings**. Disponível em: <<http://www.geopolymer.org/archaeology/roman-cement/high-performance-roman-cement-and-concrete-high-durable-buildings>>. Acesso em: 21 abr. 2007.

GEOPOLIMER INSTITUTE. 2007c. **NMR Analysis of Roman cements compared with GEOCISTEM cements**. Disponível em: <<http://www.geopolymer.org/archaeology/roman-cement/high-performance-roman-cement-and-concrete-high-durable-buildings>>. Acesso em: 21 abr. 2007.

GHORAB, H.; RAGAI, J.; ANTAR, A. Surface and bulk properties of ancient egyptian mortars. Part 1: X-ray diffraction studies. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 6, p. 813-822, 1986.

GIESE Jr, R. F. Kaolin Minerals: structures and stabilities. In: BAILEY, S. W. (ed.) **Hydrous phyllosilicates: exclusive of micas**. Chelsea: Mineralogical Society of America, 1988, Chapter 3, p. 29-66 (Reviews in Mineralogy, 19).

GITAHY, H.S. **O problema dos agregados para os concretos da barragem de Jupia**. São Paulo: IPT, 1963. (publicação n. 672).

GJORV, O. High-strength concrete. In: V.M. MALHOTRA (ed.). **Advances in concrete technology**, second edition, Ottawa, Canada: CANMET, 1994, p. 19-82.

GLASSER, F.P. Cements from micro to macro-structures. **British Ceramic Trans. Journal**, v. 89, n.6, p. 195-202, 1990.

GOUDA, V.K. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I Immersed in alkaline solutions. **British Corrosion Journal**, v.5, n.3, p.198-203, 1970.

GRIM, R. E. Propriedades de argilas. **Cerâmica**, v. 9, n. 35, 1963.

GUGGENHEIM, S. et al. Report of the association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIEPA) nomenclature committee for 2001 : Order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the "crystallinity index". **Clays and Clay Minerals**, v.50, n.3, p.406-409, 2002.

HANSON, R. F.; ZAMORA, R.; KELLER, W. D. Nacrite, Dickite, and Kaolinite in one deposit in Nayarit, México. **Clays and Clay Minerals**, v.29, p.451-453, 1981.

HE, C.; OBSBAECK, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.8, p.1691-1702, 1995.

HELENE, P.R.L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: PINI, 1993. 349p. ISBN 85-7266-007-0

HELENE, P.R.L., MEDEIROS, M.H.F. **Estudo da influência do Metacaulim HP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland (Relatório Técnico)**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004, 65 p. Disponível em: <<http://www.metacaulim.com.br/tecnica/tecnica.htm>> Acesso em 04 jul. 2006.

HILDEBRANDO, E.A. **Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural**. 1998. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Pará, Belém.

HINCLEY, D.N. Viability in "crystallinity" values among the kaolin deposits minerals of the coastal plain of Georgia and South Carolina. **Clays and Clays Mineralogy**, v. 11, p. 229-235, 1963.

HONG, S.Y; GLASSER, F.P. Álcali sorption by C-S-H gels Part II. Role of alumina. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p.1101-1111, 2002.

INSTITUTE CONTENT RATING ASSOCIATION. **The Indian Cement Industry**. New Delhi, 2006. Disponível em: <<http://icra.in/recentrel/Cement-200607.pdf>> Acesso em 12 mar. 2007.

ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, v.25, p.69-76, 2003.

JOHN, V.M. Pesquisa e desenvolvimento de Mercado para resíduos. In: WORKSHOP SOBRE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL. 1996, São Paulo. **Anais....**São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1997, p. 21-30.

_____. **Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição para metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. 2000. 113 f. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

JONES, T.R. Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (ed.). **Structure and Performance of Cements**, 2^d ed. London and New York: Spon Press, 2002. p. 372-398.

JUSTICE, J.M. et al. Comparasion of two metakaolins and a silica fume used as supplementary cementitious materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON UTILIZATION OF HIGH-STRENGTH/HIGH PERFORMANCE CONCRETE, 7., 2005, Washington D.C. **Proceedings**: Detroit: American Concrete Institute, 2005. p. 213-235 (ACI Special Publication, 228).

JUSTNES, H. et al. NMR – a powerful tool in cement and concrete research. **Advanced in Cement Research**, v.3, n.11, p.105-110, 1990.

KAKALI, G. et al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v.20, p. 73-80, 2001.

KENDALL, A. Brasil: dacing to a new tune. **Industrial Minerals**, n. 350, november, p. 21-38, 1996.

KHATIB, J.M.; WILD, S. Pore distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, v.26,n. 10, p.1545-1553, 1996.

KHATIB, J.M.; WILD, S. Sulphate resistance of metakaolin mortar. **Cement and Concrete Research**, v.28,n. 1, p.83-92, 1998.

KIHARA, Y; SHUKUZAWA, J.K. Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil. **Cerâmica**, v.28, n.145, p. 15-24, 1982.

KIM, H.S.; LEE, S.H.; MOON, H.Y. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1229-1237, 2007.

KINUTHIA, J.M.; WILD, S.; SABIR, B.B.; BAI, J. Self-compensating autogenous shrinkage in Portland cement-metakaolin-fly ash paste. **Advanced Cement Research**, v.12, n.1, p.35-43, 2000.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. H. **Manual of Mineralogy**. John Wiley & Sons. 681P. 1993.

KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W. Ocorrências de argila *semi-flint* no Nordeste do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992, São Paulo. **Boletim de resumos expandidos**, São Paulo: SBE, 1992, v. 2, p.272-274.

KOTSCHOUBEY, B.; TRUCKENBRODT, W.; HIERONYMUS, B. Depósitos de caolim e argila *semi-flint* no Nordeste do Pará. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 26(21), p.71-80, 1996.

LAUDO implica Alunorte em crime ambiental. **O Liberal**, Belém, Caderno Atividades, p.3, 2003.

LACERDA, D.I.S. **Avaliação da reatividade de adições minerais em pastas de cimento Portland utilizando calorimetria de fluxo de calor (heat-flow calorimetry)**. 2005. 89f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Petrologia) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

LARBI, J.A.; BIJEN, J.M. Effect of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interface. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND

NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings.....** Detroit: American Concrete Institute, 1993. v.2, p. 655-669 (ACI Special Publication, 132).

LEA, F.M. **Chemistry of cement and concrete**. London: Edwards Arnold, 3.ed., 1970, 637p.

LEMARCHAND, D. **Waste treatment in Europe and Co-Processing**. In: FIMAI, 6., 2004, São Paulo. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai/palestra1.pdf> Acesso em: 14 fev. 2006.

LIMA, J. M. **Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém.

LIMA, F. S. S. **Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínítico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland**. 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém.

LOUGH BROUGH, R. Kaolin producer more upmarket. **Industrial Minerals**, october, p. 51-69, 1993.

LOVE, C.A.; RICHARDSON, I.G.; BROUGH, A.R. Composition and structure of G-S-H in white Portland cement-20% metakaolin paste hydrated at 25°C. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 109-117, 2007.

LUZ, A. B.; COSTA, L. S. N. **Projeto de beneficiamento de caulins do Rio Capim e Jarí** (Relatório Técnico). Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995, 141p.

MALHOTRA, V.M.; CARETTE, G.G.; SIVASUNDARAM, V. Role of silica fume in concrete: a review. In: **ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY**, 1992, Athens. **Proceedings.....**Montreal: CANMET, 1992. p.925-991.

MALINOWSKI, R. Concretes and Mortars in Ancient Aque-ducts. **Concrete International**, v.1, n.1, p.66-76, 1979.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanitic and cementitious materials**. Ottawa: Advanced Concrete Technology Program: CANMET, 1996, 191p.

MALIER, Y. The French National Project 'New Ways for Concrete' - objectives and methodology. In: MALIER, Y. (ed.). **High Performance Concrete - from material to structure**. London, E & F Spon, 1992. p 329-332.

MANGAT, P. S.; MOLLOY, B. T. Factors influencing chloride-induced corrosion of reinforcement in concrete. **Materials and Structures**, v.25, p. 404-411, 1992.

MANNING, D.A.C. **Introduction to Industrial Minerals**, Cambridge: CHAPMAN & HALL, 1995.

MARIKUNTE, S.; ALDEA, C.; SHAH, S.P. Durability of glass fibre reinforced cement composites – effect of silica fume and metakaolin. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, p. 100-108, 1997.

MARINGOLO, V. **Co-processamento no Brasil**. In: FIMAI, 6., 2004, São Paulo. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai/palestra3.pdf> Acesso em: 14 fev. 2006.

MARSH, B.K.; DAY, R.L. Pozzolanitic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 301-310, 1988.

MARTELLI, M.C. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí – Brasil**. 2006. 160 f. Tese (Doutorado em Geologia e Petrologia) – Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

MASSAZZA, F.; COSTA, U. Aspetti dell'attività pozzolanica e proprietà dei cement pozzolanici. **Il Cemento**, Roma, n.3, 1979.

MATSUOKA, Y; IKEYA, M. Electron paramagnetic resonance and Mössbauer spectra of iron in Bizen pottery. **Japanese Journal Applied Physical**., v. 34(11), p.6068-6072, 1995.

MEHTA, P.K. Condensed silica fume. In: SWAMY, R.N (ed.). **Cement Replacement Materials: Concrete technology and design**. London: Surrey University Press, 1986, v.3., cap.5, p.134-170.

MEHTA, P.K. Pozzolanic and cementitious by-products in concrete. Another look. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 3., 1989, Trondheim, Norway. **Proceedings.....** Detroit: American Concrete Institute, 1989. v.1, p. 1-44 (ACI Special Publication, 114).

MEHTA, P.K.; AICTIN, P.C. Principles underlying production of high-performance concrete. **Cement, Concrete and Aggregates**, v.12, n.2, p. 70-78, 1990.

MEHTA, P.K. Concrete technology at the crossroads - Problems and opportunities. In: V.MOHAN MALHOTRA SYMPOSIUM ON CONCRETE TECHNOLOGY: PAST, PRESENT, AND FUTURE, 1993, Berkeley, California. **Papers.....** Detroit: American Concrete Institute, 1994, p.1-32. (ACI Special Publication, 144).

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994, 577p. ISBN85-7266-040-2.

MEINHOLD, R.H. et al. A comparison of the kinetics of flash calcination of kaolinite in different calciners. **Chemical Engineering Research and Design**, v.72, part. A, p.105-113, 1994.

MEJHEDE, J.O.; HANSEN, F.P. Autogenous deformation and change of relative humidity in silica fume-modified cement paste. **ACI Materials Journal**, v. 93, n. 6, p. 539-543, 1996.

METACaulim DO BRASIL. **[Aplicações do metacaulim HP]** Disponível em <<http://www.metacaulim.com.br/obras/obras.htm>> Acesso em 24 out. 2007.

MIELENS, R.C.; WITTE, L.P.; GLANTZ, O.J. Effect of calcination on natural pozzolans. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). Symposium on use of pozzolanic materials in mortars and concrete. **Papers.....** Philadelphia: ASTM, 1950, p.43-92 (STP 99).

MIELENS, R.C. Mineral admixtures – History and Background. **Concrete International**, v.5 n.8, p. 34-42, 1983.

MOORE, D. M; REYNOLDS, Jr. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, 2nd ed. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1997, 379 p. ISBN 0-19-508713-5.

MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I - Preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p.259-266, 1983a.

MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II - Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p.511-518, 1983b.

MURAT, M.; COMEL, C. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III - Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p.631-637, 1983.

MURRAY, H. H. Clay. In: ULMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5., Barcelona: VCP, 1986, p. 109-136.

MURRAY, H. H.; KELLER, W. D. Kaolins, Kaolins and Kaolins. In: **Kaolin Genesis and Utilization**. MURRAY, H., BUNDY, W., HARVEY, C. (ed.): The Clay Minerals Society, 1993, 341p. (Special Publication, 1).

NASVIK, J. Using metakaolin in decorative concrete mixes. Concrete Construction Magazine, 1 ago 2006, Disponível <<http://www.concreteconstruction.net/industrynews.asp?sectionID=718&articleID=342704>> Acesso em 25 ago 2007.

NEUBAUER, J.; GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. Efficiency of highly sensitive heat flow calorimetry in examination of OPC hydration. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 24., 1991, [S.I.] **Proceedings**, [S.I.]: International Cement Microscopy Association, 2002, p. 58-68.

NEVILLE, A. Concrete in the year 2000. High-strength concrete. In: V.M. MALHOTRA (ed.). **Advances in concrete technology**, second edition, Ottawa, Canada: CANMET, 1994, p. 83-124.

NEVILLE, A. **Propriedades do concreto**. 2ºed, São Paulo: Editora PINI, 1997.

NORTH, M.R.; SWADDLE, T.W. Kinetics of silicate Exchange in alkaline aluminosilicate solutions. **Inorganic Chemical**, v.39, n.12, p.2661-2665, 2000.

OGAWA, K.; UCHIKAWA, H.; TAKEMOTO, K. The mechanism of the hydration in the system C_3S – pozzolana. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n.5, p. 683-696.

ORIOU, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.2, p. 265-270, 1995.

PAGE, C.L.; VENNESLAND, Ø. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement pastes. **Matériaux et Constructions**, v.16, n.91, p.19-25, 1983.

PALOMO, A et al. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 997-1.004, 1999.

PAPADAKIS, M.; VENUAT, M. Empleo en los cementos y hormigones. In: **Fabrication, características y aplicaciones de los diversos tipos de cemento**. Barcelona: Técnicos Asociados, 1968, p.170-171.

PARADE et al. Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar. **Construction and Building Materials**, New York: Elsevier, 2006. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/congubuidmat>> Acesso em 15 mai. 2007.(documento em impressão)

PERA, J.; AMROUZ, A. Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. **Advanced Cement Based Materials**, v. 6, p. 49-56, 1998.

PERA, J.; BONNIN, E.; CHABANNET, M. Immobilisation of wastes by metakaolin-blended cements. In: CANMET/ACI INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 6., 1998, Bangkok. India. **Proceedings**.....Detroit: V. Malhotra (ed.): American Concrete Institute, 1998, v.2, p. 997-1006 (ACI Special Publication, 178).

PERA, J. Metakaolin and calcined clays (Guest Editorial). **Cement and Concrete Composites**, v.23, p. iii, 2001.

PERA, J. **Analysis of the NLK Project EA 2860 Ecosmart Concrete Project Metakaolin Pre-feasibility study.** Lion, 2002. Disponível em: <<http://www.ecosmartconcrete.com/kbase/filedocs/trinsamk02.pdf>> Acesso em 20 abr. 2005.

PÖLLMANN, H.; KUZEL, H.-J; MEYER, H.W. Heat-flow calorimetry in cement chemistry: Construction and Application of a low cost high-sensitive calorimeter. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 13., 1991, Tampa, Florida, USA. **Proceedings**, Texas: International Cement Microscopy Association, 1991, p. 254-271.

PÖLLMANN, H. Composition of cement phases. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (ed.). **Structure and Performance of Cements**, 2nd ed. London and New York: Spon Press, 2002. p. 25-56.

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

RAHMAN, M.M.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si > 1. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1091-1097, 1999.

RAMANCHANDRAN, V.S. Adsorption and hydration behavior of tricalcium aluminate - water and tricalcium aluminate - gypsum - water systems in the presence of superplasticizers. **Journal of The American Concrete Institute**. v.80, n.3, p.235-241, may-jun, 1983.

RAMANCHANDRAN, V.S.; MALHOTRA, V.M. Superplasticizers. In: RAMANCHANDRAN, V.S. (ed.). **Concrete admixtures handbook : properties, science, and technology**. Park Ridge: Noyes, 1984, p.211-268.

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

RAZAK, H.A.; WONG, H.S. Effect of incorporating metakaolin on fresh and hardened properties of concrete. In: CANMET/ACI CONFERENCE ON RECENT ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY, 5, 2001, [S.I.]. **Proceedings.....** Detroit: American Concrete Institute, 2001. p. 309-323 (ACI Special Publication, 200).

REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D'ESSAIS ET MATERIAUS – RILEM. Concrete durability – an approach towards performance testing: Rilem Recommendation CPC – 18. **Materials and Structures**, n.102, p. 435-440, nov-dec 1984.

RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 1131-1147, 1999.

RICHARDSON, I.G. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-HS: applicability to hardened paste of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. **Cement and Concrete Research**, v.34, p. 1733-1777, 2004.

RINCÓN, A. et al. F. Evaluation of steel corrosion products in tropical climates. **Corrosion**, v.53, n.11, p. 835-841, 1997

ROCHA, G.G.N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ROJAS, M.F.; CABRERA, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p.133-138, 2002.

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

ROJAS, M.F. Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60°C and 60 months of reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p.827-831, 2006.

ROY, D.M. Fly ash and silica fume chemistry and hydration. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 3., Trondheim, Norway, 1989. **Proceedings....** Detroit: American Concrete Institute, 1989. v.1, p.117-138. (ACI Special Publication, 114).

RUAS, A.P. de L. Produção de pozolana artificial. In: **Reunião de Técnicos da indústria do cimento**, 25., São Paulo: ABCP, 1972.

SAAD, M.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made from clay. **Concrete International**, v. 4, n. 7, p. 59-65, 1982.

SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p.441-454, 2001.

SAGOE-CRENTSIL, K.K.; GLASSER, F.P. Steel in concrete: Part I – A review of the electrochemical and thermodynamic aspects. **Magazine of Concrete Research**, v.41, n. 149, p. 205-212, 1989

SAIKIA, N.; KATO, S.; TOSHINORI, K. Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste. **Thermochimica Acta**, v. 444, p. 16-25, 2006.

SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products.

SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLLO, F.R. **Concreto e seus materiais: propriedades e ensaios**. São Paulo: PINI, 1986. 553p.

SCHIESSL, P. Influence of the composition of concrete on the corrosion protection of the reinforcement. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONCRETE DURABILITY, 1987, Atlanta, USA. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute, 1987, p.1633-1649. (ACI Special Publication 100).

SLADE, R.C.T et al. Flash calcinations of kaolinite: effect of process variables on physical characteristics. **Journal of Materials Science**, v.27, p. 2490-2500, 1992.

SHI, C. GRATTAN-BELLEW, P.E.; STEGEMANN, J.A. Conversion of a waste mud into a pozzolanic material. **Construction and Building Materials**, v. 13, p. 279-284, 1999.

SHVARZMAN, A.; et al. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 405-416, 2003.

SILVA, P.; SAGOE-CRENTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . **Cement and Concrete Research**, v.37, , p.512-518, 2007.

SILVA, P.S.; GLASSER, F.P. Phase relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ relevant to metakolin – calcium hydroxide hydration. **Cement and Concrete Research**, v.23, p.627-639, 1993.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual 2006**. Disponível em <<http://www.snica.org.br/pdf/relat2006-7web.pdf>> Acesso em: 25 abr. 2007.

SJÖSTRÖM, C. Durability and sustainable use of building materials. In: LLEWELLYN, J.W.; DAVIES, H. (ed.). **Sustainable use of materials**. London: BRE/RILEM, 1992.

SOUSA, D. J. L. **Caracterização geológica, mineralógica, química e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)**. 2000. 116 p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2003. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SOUZA SANTOS, Pêrsio de. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed., v. 1. São Paulo: Edgard Blücher, 1989, 499p.

SOUZA SANTOS, Pêrsio de. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. v.2. São Paulo: Edgard Blücher, 1992, 461p.

SPOT, M.; WOJTAROWICZ, M. **Pre-Feasibility Review of the Potencial for Developing Metakaolin from Oil Sands Operations for Use in Concrete: Report for Action Plan 2000 on Climate Change – Minerals and Metals**. [S.I.]: nov. 2003. Disponível em: <<http://www.ecosmartconcrete.com/kbase/filedocs/trecosmartmk.pdf>> Acesso em 19 mai. 2007.

SURYAVANSHI, A.; K.; SWAMY, R. N. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.5, p.729-741, 1996.

TAYLOR, H.F. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1992, 475p. ISBN 0-12-683900-X.

TECNOBETON ENGENHARIA. **Estudo do comportamento dos concretos produzidos com os seixos de Ourém e São Miguel do Guamá e com a brita de Tracuateua**. Belém, 2001.

TECNOBETON ENGENHARIA. **Relatorio de dosagem para a empresa de concreto usinado CIPLAN CONCRETOS.** Belém, 2003.

TECNOBETON ENGENHARIA. **Relatorio técnico sobre efeito do metacaulim HP na inibição da reação álcali-agregado do concreto produzido com basaltos da região de Imperatriz.** Belém, 2007a.

TECNOBETON ENGENHARIA. **Relatorio técnico sobre utilização do metacaulim HP com adição mineral em argamassas de chapisco.** Belém, 2007b.

TEIXEIRA JR, S. Novo clima para novos negócios. **Exame**, n. 25, p. 22-30, 20 dez. 2007.

THIELE KAOLIN COMPANY. **[Dados técnicos do Kaoroc]** Disponível em: < http://www.kaorock.com/How_It_Works.htm > Acesso em 23 mar. 2007.

THOREZ, J. **Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy.** Belgique: G. Lelatte, 1976. 90p.

TUTHILL, L.H. Alkali-silica reaction – 40 years. **Concrete International**, v.4, n.4, p.32-36, 1982.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete.** Stockolm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, G.C .L. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v.89, p.63-73, 2002.

VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J.J. **Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals.** Oxford: Pergamon Press, 1979. 346p.

VIEIRA, F.M.P. **Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa.** 2003. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais - PPGEM) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1182-1192, 2007.

WALTER, G.V.; JONES, T.R. Effect of metakaolin on ASR in concrete manufactured with reactive aggregates. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE, 2., 1992, Istanbul. **Proceedings...** Istanbul: V.M. MALHOTRA (ed.)/American Concrete Institute, 1992, v.2, p.941-947.

WEAVER, C. E. **Clays, muds and shales: Developments in Sedimentology**. Amsterdam: Elsevier, 1989, 819p.

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

WILD, S.; KHATIB, J.M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, vol.27, n.1, p.137-146, 1997.

WILD, S.; KHATIB, J.M.; ROOSE, L.S. Chemical and autogenous shrinkage of Portland cement-metakaolin paste. **Advanced Cement Research**, v.10, n.3, p.109-119, 1998.

WHITEMUD RESOURCES INCORPORATION. **Making All Concrete High Performance**. Calgary, Alberta, Canada, 2007. Disponível em <
http://www.whitemudresources.com/index.php?option=com_content&task=view&id=24&Itemid=47> Acesso em 15 ago 2007.

WOLSIEFER, J.T. Silica fume concrete: A solution to steel reinforcement corrosion in concrete. In: UTILIZATION OF INDUSTRIAL BY-PRODUCTS FOR CONSTRUCTION MATERIALS, 1993, Dallas, Texas. **Proceedings...** New York: American Society of Civil Engineers, 1993, p.15-29.

WOLTER, A. Influence of the kiln system on the clinker properties. **Zement-Kalk-Gips**, v. 38, n. 10, p. 612-614, 1985.

YAMATO, T.; SOEDA, M.; EMOTO, Y. Chemical resistance of concrete containing condensed silica fume. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 3., Trondheim, Norway, 1989.

Proceedings.... Detroit: American Concrete Institute, 1989. v.2, p.897-913. (ACI Special Publication, 114).

ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. 1989, 191p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. 1993. 233f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZHANG, M.; GJORV, O. Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 800-808, 1991.

ZHANG, M.H.; MALHOTRA, V.M. Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.8, p. 1713-1725, 1995.

ANEXOS

ANEXO A

MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
CF75	Pozolana	216,70	222,08	221,10	0,98	221,59	cp1	18,65	18,65
	Cal	104,00					cp1	19,06	
	Areia	936,00					cp3	18,24	
	água	201,00					a/a	0,93	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
CF85	Pozolana	221,05	225,02	221,20	3,82	223,11	cp1	18,04	17,72
	Cal	104,00					cp1	17,43	
	Areia	936,00					cp3	17,68	
	água	203,00						0,92	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
CF90	Pozolana	221,05	229,90	228,06	1,84	228,98	cp1	18,70	18,17
	Cal	104,00					cp1	18,50	
	Areia	936,00					cp3	17,30	
	água	203,00						0,92	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
	Pozolana						cp1		
	Cal	104,00					cp1		
	Areia	936,00					cp3		
	água								

ANEXO A

MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2			
RCC75	Pozolana	217,57	228,32	228,20	0,12	228,26	cp1	16,05	15,57
	Cal	104,00					cp1	15,13	
	Areia	936,00					cp3	15,54	
	água	195,00					a/a	0,90	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2			
RCC85	Pozolana	217,57	229,80	227,58	2,22	228,69	cp1	16,92	16,99
	Cal	104,00					cp1	17,39	
	Areia	936,00					cp3	16,66	
	água	202,00						0,93	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2			
RCC90	Pozolana	217,57	229,13	228,80	0,33	228,97	cp1	20,60	21,40
	Cal	104,00					cp1	21,80	
	Areia	936,00					cp3	21,80	
	água	202,00						0,93	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
							Valores Individuais		Valor Médio
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2			
SA	Pozolana	191,46	223,12	226,20	-3,08	224,66	cp1	19,90	18,00
	Cal	104,00					cp1	15,40	
	Areia	936,00					cp3	18,70	
	água	182,00						0,95	

ANEXO A

MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2	Valores Individuais		Valor Médio
RCJ75	Pozolana	219,31	225,37	223,56	1,81	224,47	cp1	16,50	16,03
	Cal	104,00					cp1	15,90	
	Areia	936,00					cp3	15,70	
	água	204,00					a/a	0,93	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2	Valores Individuais		Valor Médio
RCJ85	Pozolana	221,92	224,59	221,63	2,96	223,11	cp1	20,60	21,53
	Cal	104,00					cp1	21,70	
	Areia	936,00					cp3	22,30	
	água	201,00						0,91	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2	Valores Individuais		Valor Médio
RCJ90	Pozolana	223,67	229,01	228,33	0,68	228,67	cp1	18,70	20,40
	Cal	104,00					cp1	22,40	
	Areia	936,00					cp3	20,10	
	água	198,00						0,89	
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f 1+f 2)/2	Valores Individuais		Valor Médio
MI	Pozolana	221,92	223,60	221,89	1,71	222,75	cp1	14,83	15,22
	Cal	104,00					cp1	15,49	
	Areia	936,00					cp3	15,34	
	água	196,00						0,88	

ANEXO B

MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			f 1		f 2		Valores			Valor
							Individuais			
REF	Cimento	312,00	226,20	225,40	0,80	225,80	cp1	45,20	45,47	100,00
	Pozolana	0,00					cp1	44,20		
	Areia	936,00					cp3	47,00		
	água	185,00					a/a	0,59		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			f 1		f 2		Valores			Valor
							Individuais			
CF75	Cimento	202,80	225,02	221,20	3,82	223,11	cp1	44,60	43,37	95,38
	Pozolana	90,64					cp1	43,10		
	Areia	936,00					cp3	42,40		
	água	229,00					a/a	0,78		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			f 1		f 2		Valores			Valor
							Individuais			
CF85	Cimento	202,80	227,50	225,90	1,60	226,70	cp1	40,20	41,90	92,16
	Pozolana	92,46					cp1	42,50		
	Areia	936,00					cp3	43,00		
	água	235,00					a/a	0,80		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			f 1		f 2		Valores			Valor
							Individuais			
CF90	Cimento	202,80	229,50	229,00	0,50	229,25	cp1	39,80	40,33	93,01
	Pozolana	92,82					cp1	38,70		
	Areia	936,00					cp3	42,50		
	água	240,00					a/a	0,81		

ANEXO B

MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)			IAP (%)
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Valores		Valor	
							Individuais			
RCC75	Cimento	202,80	227,60	224,20	3,40	225,90	cp1	37,50	38,47	84,60
	Pozolana	91,00					cp1	39,60		
	Areia	936,00					cp3	38,30		
	água	225,00					a/a	0,77		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)			IAP (%)
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Valores		Valor	
							Individuais			
RCC85	Cimento	202,80	222,10	222,00	0,10	222,05	cp1	40,20	41,10	90,40
	Pozolana	91,00					cp1	41,70		
	Areia	936,00					cp3	41,40		
	água	220,00					a/a	0,75		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)			IAP (%)
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Valores		Valor	
							Individuais			
RCC90	Cimento	202,80	227,20	223,40	3,80	225,30	cp1	44,20	43,27	95,16
	Pozolana	91,00					cp1	41,90		
	Areia	936,00					cp3	43,70		
	água	220,00					a/a	0,75		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)			IAP (%)
			f 1	f 2	f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Valores		Valor	
							Individuais			
SA	Cimento	202,80	220,20	220,00	0,20	220,10	cp1	40,20	39,33	86,51
	Pozolana	80,08					cp1	39,10		
	Areia	936,00					cp3	38,70		
	água	245,00					a/a	0,87		

ANEXO B

MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			Valores		Valor Médio					
			f 1	f 2		f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Individuais		
RCJ75	Cimento	202,80	226,40	223,80	2,60	225,10	cp1	41,50	41,87	92,08
	Pozolana	91,73					cp1	40,90		
	Areia	936,00					cp3	43,20		
	água	225,00					a/a	0,76		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			Valores		Valor Médio					
			f 1	f 2		f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Individuais		
RCJ85	Cimento	202,80	224,80	220,40	4,40	222,60	cp1	43,20	43,13	94,87
	Pozolana	92,82					cp1	42,10		
	Areia	936,00					cp3	44,10		
	água	228,00					a/a	0,77		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			Valores		Valor Médio					
			f 1	f 2		f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Individuais		
RCJ90	Cimento	202,80	230,00	229,00	1,00	229,50	cp1	39,50	41,30	90,84
	Pozolana	93,55					cp1	42,30		
	Areia	936,00					cp3	42,10		
	água	223,00					a/a	0,75		
MISTURA	Qte Materiais (g)		CONSISTÊNCIA (mm)				Resistência à Compressão (Mpa)		IAP (%)	
			Valores		Valor Médio					
			f 1	f 2		f 1 - f 2	(f1+f2)/2	Individuais		
MI	Cimento	202,80	224,90	223,40	1,50	224,15	cp1	37,50	40,13	88,27
	Pozolana	92,82					cp1	39,80		
	Areia	936,00					cp3	43,10		
	água	222,00					a/a	0,75		

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 a 01 DIA

Mistura		TOTAIS	N. OBS	MÉDIAS
REF40	26,00 23,00 23,80 0,00	72,80	3	24,27
RCJ40	33,40 38,20 35,60 0,00	107,20	3	35,73
CF40	33,50 34,10 32,90 0,00	100,50	3	33,50
RCC40	31,20 33,40 32,00	96,60	3	32,20
SA	24,90 25,70 26,90 0,00	77,50	3	25,83
MI	33,70 33,40 30,90 0,00	98,00	3	32,67
		552,60	18	30,70

676,00 529,00 566,44 0,00	5.299,84	1.766,61
1115,56 1459,24 1267,36 0,00	11.491,84	3.830,61
1122,25 1162,81 1082,41 0,00	10.100,25	3.366,75
973,44 1115,56 1024,00 0,00	9.331,56	3.110,52
620,01 660,49 723,61 0,00	6.006,25	2.002,08
1135,69 1115,56 954,81 0,00	9.604,00	3.201,33
17.304,24		17.277,91

TC 16.964,82
 SQT 339,42
 SQG 313,09
 SQR 26,33

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 a 01 DIA

Fonte	SQ	GDL	MQ	Fcal	Ftab
Entre Grupos (Mistura)	313,09	5	62,62	28,54	3,11
Dentro do Grupo (Residual)	26,33	12	2,19		

Total **339,42** **17**

DIFERENÇA SIGNIFICATIVA

COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE MÉDIAS

(MQR)^{0,5} 1,4811782
nc^{0,5} 1,7320508
sx 0,8551586
Ld 2,5654759

REF-RCJ	-11,47	DS
REF-CF	-9,23	DS
RCC-REF	7,93	DS
REF-SA	-1,57	DNS
REF-MI	-8,40	DS
RCJ-MI	3,07	DS
RCC-MI	-0,47	DNS
CF-MI	0,83	DNS
RCJ-SA	9,90	DS
RCC-SA	6,37	DS
CF-SA	7,67	DS
MI - SA	6,83	
RCJ-RCC	3,53	DS
RCJ - CF	2,23	DNS
CF-RCC	1,30	DNS

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 aos 03 DIAS

Mistura		TOTAIS	N. OBS	MÉDIAS
REF40	42,20 44,30 43,25 0,00	129,75	3	43,25
RCJ40	45,20 42,10 40,50 0,00	127,80	3	42,60
CF40	52,80 50,10 45,40 0,00	148,30	3	49,43
RCC40	43,50 47,90 41,10	132,50	3	44,17
SA	38,50 40,00 35,80 0,00	114,30	3	38,10
MI	43,80 51,30 46,10 0,00	141,20	3	47,07
		793,85	18	44,10

1780,84 1962,49 1870,56 0,00	16.835,06	5.611,69
2043,04 1772,41 1640,25 0,00	16.332,84	5.444,28
2787,84 2510,01 2061,16 0,00	21.992,89	7.330,96
1892,25 2294,41 1689,21 0,00	17.556,25	5.852,08
1482,25 1600,00 1281,64 0,00	13.064,49	4.354,83
1918,44 2631,69 2125,21 0,00	19.937,44	6.645,81
35.343,70		35.239,66

TC 35.010,99
SQT 332,71
SQG 228,67
SQR 104,04

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 aos 03 DIAS

Fonte	SQ	GDL	MQ	Fcal	Ftab
Entre Grupos (Mistura)	228,67	5	45,73	5,27	3,11
Dentro do Grupo (Residual)	104,04	12	8,67		

Total **332,71** **17**

DIFERENÇA SIGNIFICATIVA

COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE MÉDIAS

(MQR)^{0,5} 2,9445571
nc^{0,5} 1,7320508
sx 1,7000408
Ld 5,1001225

REF-RCJ 0,65 DNS
REF-CF -6,18 DS
RCC-REF 0,92 DNS
REF-SA 5,15 DNS
REF-MI -3,82 DNS

RCJ-MI -4,47 DNS
RCC-MI -2,90 DNS
CF-MI 2,37 DNS

RCJ-SA 4,50 DNS
RCC-SA 6,07 DS
CF-SA 11,33 DS
MI - SA 8,97 DS

RCJ-RCC -1,57 DNS
RCJ - CF -6,83 DS
CF-RCC 5,27 DS

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 aos 07 DIAS

Mistura		TOTAIS	N. OBS	MÉDIAS
REF40	46,20 40,00 43,40 0,00	129,60	3	43,20
RCJ40	51,20 50,20 53,20 0,00	154,60	3	51,53
CF40	49,20 51,20 47,90 0,00	148,30	3	49,43
RCC40	53,60 50,50 48,60	152,70	3	50,90
SA	38,20 37,30 40,40 0,00	115,90	3	38,63
MI	47,00 47,30 51,80 0,00	146,10	3	48,70
		847,20	18	47,07

2134,44 1600,00 1883,56 0,00	16.796,16	5.598,72
2621,44 2520,04 2830,24 0,00	23.901,16	7.967,05
2420,64 2621,44 2294,41 0,00	21.992,89	7.330,96
2872,96 2550,25 2361,96 0,00	23.317,29	7.772,43
1459,24 1391,29 1632,16 0,00	13.432,81	4.477,60
2209,00 2237,29 2683,24 0,00	21.345,21	7.115,07
40.323,60		40.261,84

TC 39.874,88
SQT 448,72
SQG 386,96
SQR 61,76

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 aos 07 DIAS

Fonte	SQ	GDL	MQ	Fcal	Ftab
Entre Grupos (Mistura)	386,96	5	77,39	15,04	3,11
Dentro do Grupo (Residual)	61,76	12	5,15		

DIFERENÇA SIGNIFICATIVA

Total 448,72 17

COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE MÉDIAS

(MQR)^{0,5} 2,2686266
nc^{0,5} 1,7320508
sx 1,3097922
Ld 3,9293765

REF-RCJ -8,33 DS
REF-CF -6,23 DS
RCC-REF 7,70 DS
REF-SA 4,57 DS
REF-MI -5,50 DS

RCJ-MI 2,83 DNS
RCC-MI 2,20 DNS
CF-MI 0,73 DNS

RCJ-SA 12,90 DS
RCC-SA 12,27 DS
CF-SA 10,80 DS
MI - SA 10,07

RCJ-RCC 0,63 DNS
RCJ - CF 2,10 DNS
CF-RCC -1,47 DNS

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 aos 28 DIAS

Mistura		TOTAIS	N. OBS	MÉDIAS
REF40	46,50 46,50 46,90 0,00	139,90	3	46,63
RCJ40	54,80 49,20 47,30 0,00	151,30	3	50,43
CF40	53,90 50,40 47,00 0,00	151,30	3	50,43
RCC40	57,30 48,40 47,60	153,30	3	51,10
SA	42,50 44,40 44,40 0,00	131,30	3	43,77
MI	44,80 43,00 46,30 0,00	134,10	3	44,70
		861,20	18	47,84

2162,25 2162,25 2199,61 0,00	19.572,01	6.524,00
3003,04 2420,64 2237,29 0,00	22.891,69	7.630,56
2905,21 2540,16 2209,00 0,00	22.891,69	7.630,56
3283,29 2342,56 2265,76 0,00	23.500,89	7.833,63
1806,25 1971,36 1971,36 0,00	17.239,69	5.746,56
2007,04 1849,00 2143,69 0,00	17.982,81	5.994,27
41.479,76		41.359,59

TC 41.203,64
SQT 276,12
SQG 155,96
SQR 120,17

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,36 aos 28 DIAS

Fonte	SQ	GDL	MQ	Fcal	Ftab
Entre Grupos (Mistura)	155,96	5	31,19	3,11	3,11
Dentro do Grupo (Residual)	120,17	12	10,01		

Total 276,12 17

DIFERENÇA NÃO SIGNIFICATIVA

COMPARAÇÃO MÚLTIPLA DE MÉDIAS

(MQR)^{0,5} 3,1644729
nc^{0,5} 1,7320508
sx 1,8270093
Ld 5,4810279

REF-RCJ	-3,80	DNS
REF-CF	-3,80	DNS
RCC-REF	4,47	DNS
REF-SA	2,87	DNS
REF-MI	1,93	DNS
RCJ-MI	5,73	DS
RCC-MI	6,40	DS
CF-MI	5,73	DS
RCJ-SA	6,67	DS
RCC-SA	7,33	DS
CF-SA	6,67	DS
RCJ-RCC	-0,67	DNS
RCJ - CF	0,00	DNS
CF-RCC	-0,67	DNS

ANEXO C: ANOVA – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO a/agl. 0,65 a 01 DIA

Mistura		TOTAIS	N. OBS	MÉDIAS
REF40	8,60 8,60 9,10 0,00	26,30	3	8,77
RCJ40	12,10 12,10 13,00	37,20	3	12,40
CF40	11,90 11,60 14,60 0,00	38,10	3	12,70
RCC40	11,20 11,60 10,40	33,20	3	11,07
		134,80	12	7,49

73,96 73,96 82,81 0,00	691,69	230,56
146,41 146,41 169,00 0,00	1.383,84	461,28
141,61 134,56 213,16 0,00	1.451,61	483,87
125,44 134,56 108,16 0,00	1.102,24	367,41
1.550,04		1.543,13

TC 1.514,25
 SQT 35,79
 SQG 28,87
 SQR 6,91

Fonte	SQ	GDL	MQ	Fcal	Ftab
Entre Grupos (Mistura)	28,87	3	9,62	11,14	4,07
Dentro do Grupo (Residual)	6,91	8	0,86		
Total	35,79	11			

DIFERENÇA SIGNIFICATIVA