



Reaproveitamento de rejeito caulínítico como material pozolânico

Bruna Luiza Ferreira de Brito

Projeto Final de Curso

Orientador

Jo Dweck, D.Eng.

Janeiro de 2020

REAPROVEITAMENTO DE REJEITO CAULÍNÍFICO COMO MATERIAL POZOLÂNICO

Bruna Luiza Ferreira de Brito

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química

Aprovado por:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Oscar Aurelio Mendoza Reales, D.Sc.

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

Orientador por:

Jo Dweck, D.Eng.

Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Janeiro de 2020

DEDICATÓRIAS

Aos meus pais e ao meu esposo por todo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que em sua infinita bondade tudo realizou em mim, por ter me criado e revelado Seu amor durante toda a minha vida, por Sua divina providência que me conduziu por todos os anos desta árdua caminhada na graduação, por suas promessas que se cumprem na minha vida através também deste trabalho. À Nossa Senhora, por sua fiel intercessão e por todos os meus amigos no Céu, que constantemente intercedem por mim.

Ao meu orientador, professor Jo Dweck, por ter aceitado me orientar e por todos os ensinamentos durante este período do trabalho de conclusão de curso. Agradeço a sua paciência e por acreditar em mim.

Aos técnicos do LabAT e do Numats pelo auxílio na realização dos ensaios.

Aos pesquisadores do Numats, professor Oscar e professora Camila, por sempre compartilharem comigo seus valiosos conhecimentos.

Aos meus amigos, obrigada por viverem comigo todas as tristezas e alegrias desta graduação/vida.

À minha família querida, aos meus pais, Regina e Bernardo que tanto me amam, que sempre me apoiaram e fizeram de tudo por minha educação. Ao meu irmão por ser durante toda a minha vida meu maior apoio. A eles e à minha cunhada Eliane e aos meus sobrinhos, todo meu amor e gratidão.

Ao meu esposo, que acompanhou ao meu lado cada momento dessa jornada, ora comemorando as conquistas comigo, ora secando as minhas lágrimas nos momentos difíceis do caminho. Obrigada por seu amor, paciência e incentivo!

“Minha alma glorifica ao Senhor, meu espírito exulta de alegria em Deus, meu Salvador, porque olhou para sua pobre serva. Por isto, desde agora, me proclamam bem-aventurada todas as gerações, porque realizou em mim maravilhas aquele que é poderoso e cujo nome é Santo. Sua misericórdia se estende, de geração em geração, sobre os que o temem.”

(Lc 1, 46b - 50)

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução.....	1
Capítulo II – Objetivo	2
Capítulo III - Revisão Bibliográfica	2
III.1. Indústria de cimento	2
III.2. Impactos ambientais da indústria do cimento e estratégias de mitigação.....	6
III.3. Química do cimento.....	10
III.4. Materiais pozolânicos	15
III.5. Propriedades dos cimentos Portland com adição de pozolanas.....	17
III.6. Metacaulinita	18
III.6.1. Calcinação das matérias primas	18
III.6.2. Reações pozolânicas da metacaulinita.....	19
III.7. Resíduo de beneficiamento de caulim	21
Capítulo IV - Materiais e Metodologia.....	24
IV.1. Materiais	24
IV.2. Caracterização dos Materiais.....	24
IV.3. Estudo da calcinação	32
IV.4. Ensaio de compactação.....	35
IV.5. Análise termogravimétrica das pastas	37
IV.6. Determinação da capacidade calorífica	39
III.7. Calorimetria isotérmica	41
III.8. Resistência compressiva	42
Capítulo V - Resultados e discussão.....	43
V.1 Calcinação do resíduo caulínítico	43
V.2. Caracterização do resíduo caulínítico calcinado.....	46
V.3. Estimativa da concentração metacaulinita formada.....	50

V.4. Ensaio de compactação	51
V.5. Determinação da capacidade calorífica	52
V.6. Calorimetria isotérmica.....	53
V.6. Análise térmica das pastas	58
V.7. Resistência à compressão.....	64
Capítulo VI – Conclusões	66
Capítulo VII – Referências bibliográficas	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 – Distribuição geográfica das plantas de cimento no Brasil. Fonte: IEA/WBCSD, 2018.	3
Figura III.2 – Esquema de fabricação de cimento. Fonte: IEA/WBCSD, 2018.	4
Figura III.3 – Emissão de CO ₂ durante a produção do cimento. Fonte: IEA/WBCSD, 2018.	6
Figura III.4 - Emissão total de CO ₂ da indústria cimenteira brasileira e o respectivo fator de emissão do cimento ao longo dos anos. Fonte: Abrão, 2019.	7
Figura III.5 – Evolução da utilização de adições ao clínquer em “Cenário 2°C”.	8
Figura III.6 - Disponibilidade em 2003 de materiais cimentícios suplementares no Brasil.	9
Figura III.7 - Distribuição geográfica dos polos geradores de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil. Fonte: Abrão, 2019.	10
Figura III.8 - Reações que ocorrem durante a queima da matéria prima para a formação do clínquer (ZAMPIERI, 1993; AİTCIN, 2000a).	11
Figura III.9 - Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor nos vários períodos de hidratação do cimento Portland (ZAMPIERI, 1993).	14
Figura III.10 – Diagrama de blocos do beneficiamento do caulim por via úmida. Fonte: Rochas & Minerais Industriais, CETEM 2005.	23
Figura IV.1 - Picnômetro a gás AccuPyc 1340 da Micromeritics.	25
Figura IV.2 – Granulômetro a laser Mastersizer 2000 da Malvern.	25
Figura IV.3 - Curva granulométrica dos materiais granulares.	26
Figura IV.4 - Analisadores de área superficial. (a) Finura Blaine. (b) ASAP 2020 da Micromeritics.	27
Figura IV.5 – Difratorômetro de raio X D8 Focus da Bruker.	29
Figura IV.6 – Difratorograma do cimento CP-II F 32.	29
Figura IV.7 – Difratorograma do resíduo caulínico.	30
Figura IV.8 – TG/DSC SDT Q 600 da TA Instruments.	30
Figura IV.9 – Curva de TG/DTG do cimento.	31

Figura IV.10 – Curva de TG/DTG do resíduo caulínico em N2	32
Figura IV.11 - Curva de TG, DTG e DTA do resíduo caulínico em Ar	33
Figura IV.12 - Curva de TG, DTG e DTA do resíduo caulínico em ar até 700°C.....	34
Figura IV.13 – Comparação das curvas de TG, DTG e DTA do resíduo caulínico corrigidos à massa inicial.....	34
Figura IV.14 Mufla MS Mistura.....	35
Figura IV.15 - Ilustração do Conceito de Empacotamento de Partículas (NELSON e..	36
Figura IV.16 – Tubo Falcon graduado com papel milimetrado	37
Figura IV.17 – Curva de TG e DTG típica de uma pasta de cimento	38
Figura IV.18 - Determinação da capacidade calorífica usando DSC. (a) deslocamento da linha base, (b) deslocamento da amostra em relação ao padrão. (Figura adaptada de Brown, 1988).....	40
Figura IV.19 - calorímetro de condução isotérmico TAM Air de 8 canais da TA Instruments.....	42
Figura IV.20 – Prensa Wikeham Farrance com célula de carga de 200 kN.....	43
Figura V.1 Conversão versus tempo de residência.....	44
Figura V.2 – Curvas de TG e DTG das amostras calcinadas	45
Figura V.3 – Difratoograma das amostras calcinadas.	46
Figura V.4 – Difratoograma do RCC	48
Figura V.5 – Curvas de TG, DTG e DTA do RCC homogeneizado e quarteado.	48
Figura V.6 – Curva de TG e DTG para cálculo da conversão da caulinita.	49
Figura V.7 - Curva de TG e DTG de RC para cálculo da concentração de metacaulinita.	50
.....	
Figura V.8 – Alturas após a compactação das misturas secas de cimento e RCC.	51
Figura V.9 – Curvas sobrepostas de DSC das corridas do vazio, safira e cimento	52
Figura V.10 – Curvas sobrepostas de DSC das corridas do vazio, safira e RCC	53
Figura V.11 - Curvas de evolução de calor durante as reações de hidratação das pastas de cimento com 0, 10, 20 e 30% de RCC.....	54
Figura V.12 - Curvas de evolução de calor das reações de hidratação no trecho da pré-indução.	55

Figura V.13 – Curvas de evolução de calor das reações de hidratação no trecho da aceleração e desaceleração.	56
Figura V.14 – Curvas de calor acumulado para as pastas com 0, 10, 20 e 30% de RCC58	
Figura V.15 – Curvas de TG/DTG das pastas com teores de 0, 10,20 e 30% de RCC nas idades de: (a) 0,17 dias, (b) 1 dia, (c) 7 dias e (d) 28 dias.	60
Figura V.16 – Consumo de CH versus substituição de RCC (%)	63
Figura V.17 - Consumo de CH no decorrer tempo.....	63
Figura V.18 - Curvas de resistência à compressão de pastas com 0, 10, 20 e 30% de RCC.	64
Figura V.19 – Resistência à compressão das pastas 0, 10, 20 e 30%.....	65
Figura V.20 – Gráfico comparativo entre os resultados de resistência à compressão e a altura oculpada após a compactação.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 - Reações de formação de clínquer Portland (ZAMPIERI, 1993).....	10
Tabela III.2 - Principais compostos do clínquer e suas propriedades tecnológicas.....	12
Tabela III.3 - Requisitos químicos para os materiais pozolânicos	16
Tabela IV.1 - Massa específica, granulometria e superfície específica dos materiais....	26
Tabela IV.2 – Composição química e perda ao fogo dos materiais	28
Tabela V.1 - Temperaturas e conversões alcançadas em cada tempo de residência	44
Tabela V.2 - Composição química das amostras calcinadas	45
Tabela V.3 – Características físico-químicas do RCC	47
Tabela V.4 - Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas misturadas com 0, 10, 20 e 30% de RCC.....	54
Tabela V.5 – Calor acumulado por período e calor acumulado total	57
Tabela V.6 – Tabela dos teores dos produtos de hidratação e consumo de CH	62
Tabela V.7 - Dados de resistência à compressão.....	64

Capítulo I - Introdução

O cimento é o material mais utilizado pelo homem. É o insumo essencial da indústria da construção e componente básico de concretos e argamassas. Atualmente, a indústria cimenteira é responsável por 10% das emissões antrópicas de CO₂ no mundo e pode chegar a 30% em 2050. (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Portanto a redução das emissões de CO₂ são um grande desafio para a indústria cimenteira e as estratégias principais para atingir esse objetivo são: (a) adições e substituições do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS); (b) a utilização de combustíveis alternativos nos fornos; (c) aumentar a eficiência energética do processo de produção do cimento; (d) desenvolver tecnologias inovadoras e emergentes, como a captura de carbono. Todas estas estratégias são necessárias para atingir a meta de redução de 33% das emissões de CO₂ para 2050 (IEA; WBCSD, 2018).

A substituição de clínquer por MCS é considerada como a estratégia de maior potencial de mitigação, mas para isso é necessário que os materiais apresentem grande disponibilidade e viabilidade econômica e técnica para os processos de seu aproveitamento. No Brasil, os materiais mais utilizados como substituintes do clínquer são a escória de alto forno e a cinza volante, subprodutos da indústria siderúrgica e usinas termoelétricas, respectivamente. No entanto, se faz necessário encontrar outros materiais que atendam a essa demanda, como é o caso das pozolanas naturais, naturais processadas (argilas calcinadas) ou artificiais e fílers.

Alguns desses MCS podem ser encontrados na natureza ou ser resíduos de outros processos industriais, como no caso do resíduo do beneficiamento do caulim (RBC). Este resíduo pode ser calcinado, produzindo metacaulinita, mineral que apresenta atividade pozolânica. A substituição do clínquer pelo RBC calcinado, além de contribuir com a diminuição da produção de cimento, dá uma destinação nobre para o rejeito de outro setor produtivo. A atividade pozolânica destes materiais pode ser avaliada por ensaios químicos e de desempenho em pastas, argamassas e concretos.

Capítulo II – Objetivo

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo estudar a calcinação do resíduo de beneficiamento do caulim e sua atividade pozolânica após a calcinação, quanto à reatividade, análise química e desempenho mecânico em pastas de cimento Portland classe II F-32 substituindo-o parcialmente.

Capítulo III - Revisão Bibliográfica

III.1. Indústria de cimento

As sociedades modernas desenvolvidas exigem um ambiente construído com amplo uso de materiais à base de cimento. Nos últimos 65 anos, a quantidade de cimento produzido aumentou mais de 10 vezes mais que a população mundial, esta taxa de crescimento é muito maior do que outras commodities, como aço. (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

No ano de 2016, o Brasil foi o sexto maior produtor e o oitavo maior consumidor de cimento no mundo. Em 2018, a produção de cimento chegou a 54 milhões de toneladas. No Brasil, há atualmente 100 plantas, distribuídas em 88 municípios e 24 estados, sendo 62 de unidades integradas e o restante de moagens, maior parte das fábricas estão localizadas na região litorânea do país, acompanhando a maior densidade populacional e o mercado consumidor (SNIC, 2018).

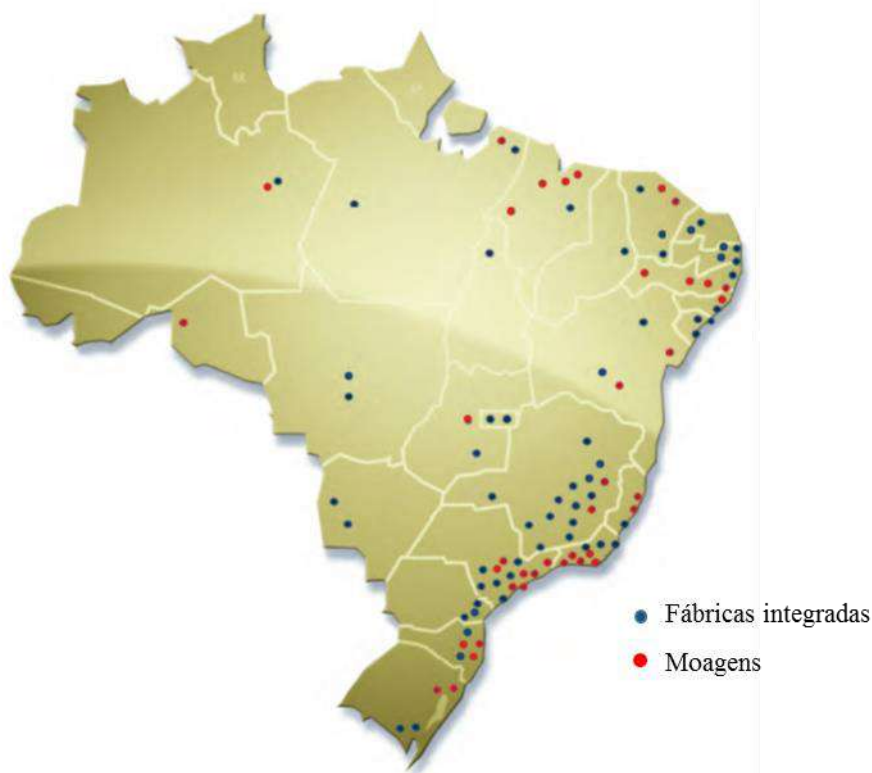


Figura III.1 – Distribuição geográfica das plantas de cimento no Brasil. Fonte: IEA/WBCSD, 2018.

A produção do clínquer pode ser por via úmida ou via seca, dependendo da tecnologia adotada de homogeneização das matérias-primas. O processo via úmida consome o dobro de energia, pois precisa evaporar toda a água adicionada para a mistura das matérias-primas e praticamente não existe mais no país.

As principais matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento são a argila e o calcário, materiais abundantes, de baixo custo e disponíveis em quase todos os lugares. Estas são queimadas em fornos rotativos, que chegam a temperaturas de até 1450°C, produzindo o clínquer, que é composto de silicatos de cálcio, aluminato de cálcio e ferro-aluminato de cálcio. Ao ser finamente moído com gesso, constitui o cimento Portland, ligante hidráulico que ao reagir com a água tem a capacidade de endurecer (pela formação dos produtos hidratados) e adquirir resistência, conservando essa propriedade mesmo submerso. (IEA/WBCSD, 2018)

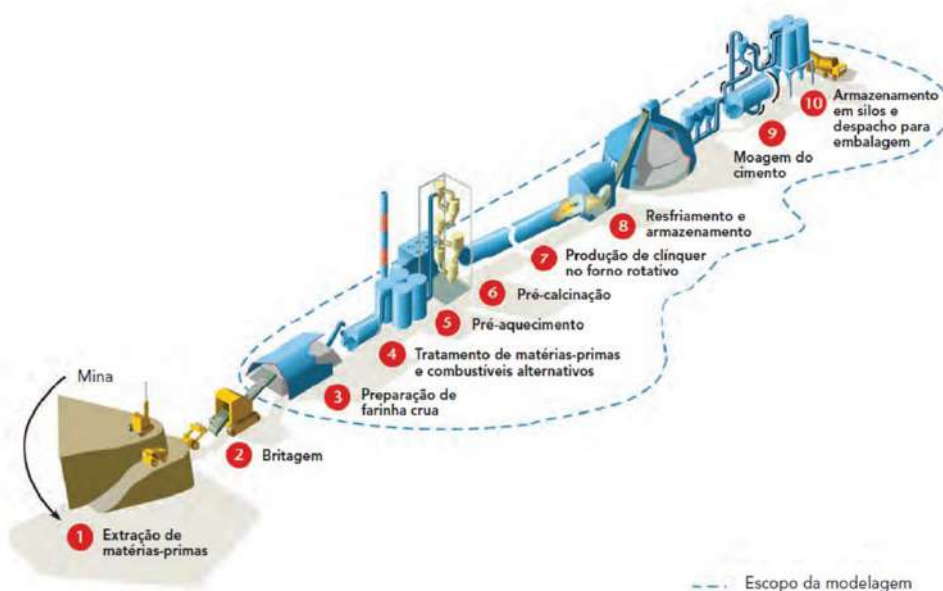


Figura III.2 – Esquema de fabricação de cimento. Fonte: IEA/WBCSD, 2018.

Conforme esquematizado na Figura III.2, a primeira etapa da fabricação do cimento é a extração das matérias-primas (1). Os depósitos carbonáticos que ocorrem naturalmente, como calcário, fornecem carbonato de cálcio (CaCO_3). Algumas vezes se faz necessário fornecer materiais complementares contendo óxido de ferro (Fe_2O_3), alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), com a finalidade de adequar a composição química da farinha crua necessária ao processo de fabricação e aos requisitos do produto, por isso pequenas quantidades de materiais “corretivos”, como minério de ferro, bauxita, xisto, argila ou areia, que também são escavados a partir de minas e quando possível, reaproveitando rejeitos industriais que contenham os referidos óxidos

Os materiais extraídos são triturados no processo de britagem (2), a fim de se obter fragmentos (<10 cm), que são transportados para a fábrica de cimento por correias transportadoras, caminhões ou trens.

As diferentes matérias-primas são misturadas para manter a composição química necessária em um processo de pré-homogeneização por moagem para produzir a farinha crua (3).

Na produção de cimento podem ser co-processados resíduos e subprodutos gerados de outras indústrias. Eles podem ser substitutos de matérias-primas da farinha crua ou de combustíveis usados no processo de queima (4).

Na etapa (5), a farinha crua é pré-aquecida em contra-corrente com os gases que vem da etapa de pré-calцинаção (6). Nesta etapa, a farinha pré-aquecida passa por um sistema de ciclones antes de entrar no forno rotativo, em contra-corrente aos gases quentes oriundos deste, que se movem em direção oposta. Sendo assim, parte das reações químicas necessárias para a formação do clínquer, como a calcinação do calcário gerando CaO e da argila gerando produtos contendo sílica e alumina, ocorrem de forma mais eficiente nesta etapa que pode chegar a 800-900°C (DWECK, 2019).

A farinha pré-calcinada entra no forno rotativo (7), que alcança temperaturas de até 1.450°C. À medida que o forno gira, o material passa através de zonas progressivamente mais quentes em direção à chama do queimador de combustível. O calor intenso provoca reações químicas formando silicatos e aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio e físicas que fundem parcialmente a farinha, transformando-a em clínquer.

O clínquer quente é então resfriado rapidamente (8), de temperaturas superiores a 1.000°C para até 100°C, por meio de um resfriador que sopra ar frio para dentro do forno.

O clínquer resfriado é misturado com 3 a 4% de gesso e moído (9) até se transformar em um pó, conhecido como cimento Portland comum (CPC). A adição do gesso tem a função de retardar o tempo de pega do cimento, quando de sua hidratação.

O produto final é homogeneizado e armazenado em silos de cimento para posteriormente ser comercializado (10).

Outros materiais também possuem propriedades hidráulicas ou pozolânicas e no processo de fabricação do cimento podem substituir parcialmente o clínquer, dando origem a diversos tipos de cimento com características e propriedades diferenciadas, chamados materiais cimentícios suplementares (MCS).

Dentre os materiais mais utilizados como substitutos do clínquer destacam-se a escória granulada de alto forno (subproduto da obtenção de ferro gusa), as cinzas volantes (resíduos das termelétricas a carvão mineral) e certos materiais naturais calcinados ou não, entre outros. A produção de cimentos Portland com adições propicia a redução das emissões de CO₂, uma vez que diminui o consumo de clínquer por tonelada de cimento e, conseqüentemente, a queima de combustíveis e a emissão por calcinação/descarbonatação, além de contribuir para a preservação de jazidas.

III.2. Impactos ambientais da indústria do cimento e estratégias de mitigação

A produção de cimento produz em média 842 kg CO₂ / t do clínquer (WBCSD, 2016). A queima de combustíveis fósseis é responsável por menos de 40% do total emissões de CO₂, enquanto decomposição de calcário (CaCO₃) durante a calcinação é responsável pelo restante. No Brasil, a queima de combustíveis representa 36% das emissões totais, enquanto que as emissões da calcinação contribuem com outros 63%. Em função da matriz elétrica limpa do país (74% renovável), a participação da energia elétrica é bem inferior à média mundial, sendo de aproximadamente 1%. Estes dados podem ser vistos graficamente na Figura III.3:

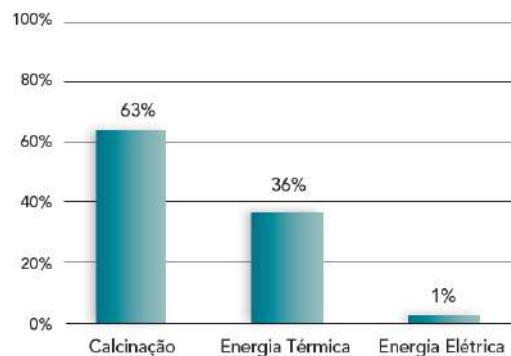


Figura III.3 – Emissão de CO₂ durante a produção do cimento. Fonte: IEA/WBCSD, 2018.

Na Figura III.4 pode-se observar que a emissão total de CO₂ está aumentando ao longo dos anos, devido à maior produção de cimento, exceto no ano de 2015 em que a produção de cimento diminui no Brasil. Porém o fator de emissão por tonelada de material se manteve em uma mesma faixa entre os anos de 2005 a 2015. Este indicador tem relação com o teor de clínquer na produção do cimento, ou seja, quanto maior o teor de substituição do clínquer, menor o fator de emissão. Como este se manteve estável durante este período de 10 anos, pode-se concluir que a oferta de MCS não está sendo suficiente para atender a demanda de redução de emissões da indústria.

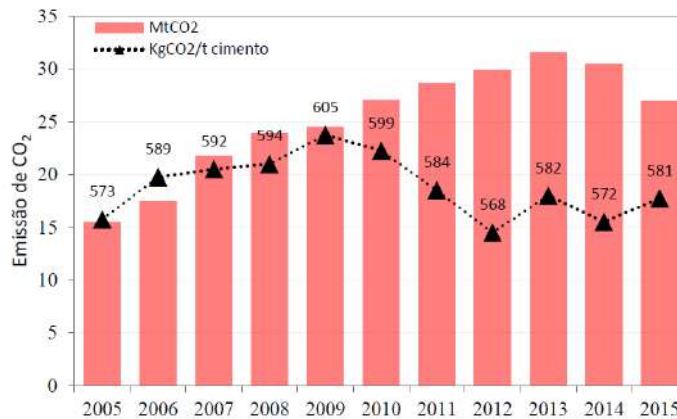


Figura III.4 - Emissão total de CO₂ da indústria cimenteira brasileira e o respectivo fator de emissão do cimento ao longo dos anos. Fonte: Abrão, 2019.

O documento publicado “*Cement Technology Roadmap*” (IEA; WBCSD, 2018) descreve quatro estratégias principais para reduzir as emissões de CO₂ da indústria cimenteira mundial para o ano de 2050. São elas: eficiência térmica e elétrica; combustíveis alternativos; substituição do clínquer e tecnologias inovadoras e emergentes. O mesmo documento diferencia dois cenários, o “Cenário 6°C” que envolve uma análise mantendo as tendências atuais, sem esforço por parte do governo, indústria ou público em geral para reduzir as emissões. Em 2050, o uso global da energia no “Cenário 6°C” quase dobra, em comparação com 2014, e as emissões totais aumentam ainda mais, sem os esforços devidos, a temperatura global deverá aumentar pelo menos 6°C no longo prazo. O segundo cenário, o “Cenário 2°C” é orientado por alvo: começa com o objetivo de limitar o aumento da temperatura média global em até 2°C e examina meios para alcançar cortes de emissões profundos o suficiente para reduzir pelo menos para a metade as emissões globais até 2050 (IEA; WBCSD 2018).

Entre as estratégias, a mais promissora é a substituição do clínquer por MCS e o Brasil é referência neste assunto. O uso de substitutos de clínquer no cimento diversifica as aplicações e características específicas, e frequentemente apresenta vantagens relacionadas com a maior durabilidade e vida útil de estruturas de concreto: baixa permeabilidade, resistência ao ataque de cloretos e sulfatos, prevenção das reações álcali-agregado, elevada resistência à compressão em idades mais avançadas.

No período de 2030 e 2050, o “Cenário 2°C”, o volume de substituições do clínquer deverá aumentar, reduzindo o fator clínquer dos níveis atuais, em torno de 67%, para 59% em 2030 e para 52% em 2050.

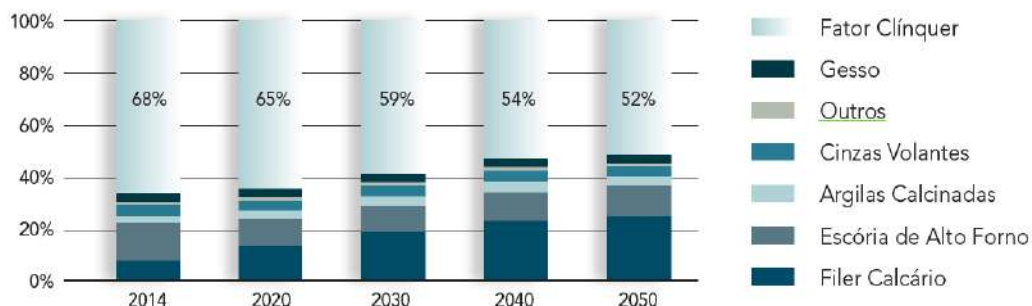


Figura III.5 – Evolução da utilização de adições ao clínquer em “Cenário 2°C”.

O Brasil detém razoável experiência no uso de argilas calcinadas, estas possuem distribuição quase irrestrita em todo o território.

O beneficiamento do caulim também produz um subproduto que pode ser incorporado ao cimento, assunto já estudado por muitos pesquisadores (BARATA; DAL MOLIN, 2002); (BARATA; ANGÉLICA, 2012); (DE ALMEIDA et al., 2007); (SOUZA; DAL MOLIN, 2005); (LIMA, 2004).

Aproximadamente 26% da produção bruta do beneficiamento do caulim é um resíduo rico em caulinita que é depositado em grandes lagoas e fica obsoleto (BARATA; DAL MOLIN, 2002). A produção beneficiada de caulim ocorre nos estados do Pará, Amapá, Rio Grande do Norte, Bahia, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. Porém em maior intensidade nos dois primeiros estados. Em 2013 no Brasil foi beneficiado 6 milhões de toneladas de caulim (DNPM, 2015), gerando 1,5 milhões de toneladas de resíduos.

A Figura III.6 apresenta uma estimativa da disponibilidade de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil em 2013 e a produção de cimento no mesmo ano.

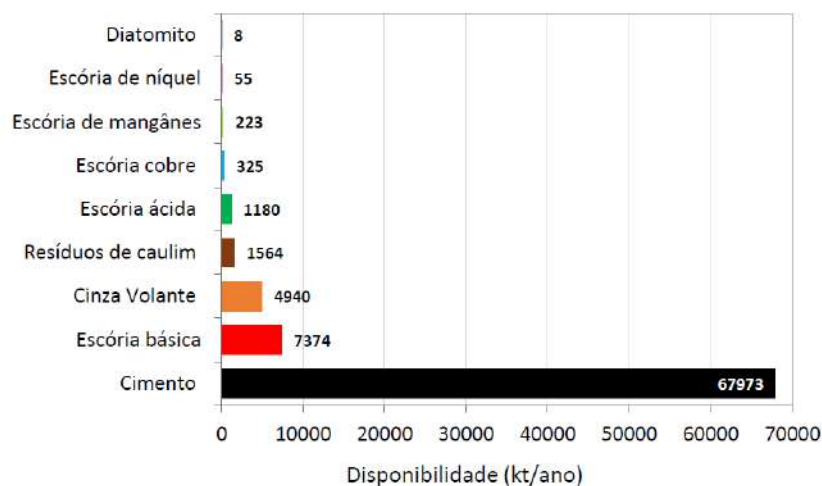


Figura III.6 - Disponibilidade em 2003 de materiais cimentícios suplementares no Brasil.

Tanto os fílers quanto as argilas possuem disponibilidade suficiente para atender a indústria cimenteira, estes dois materiais estão sendo intensamente estudados e são apontados como uma possível solução para aumentar o teor de substituição do clínquer (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

Além da disponibilidade, é importante a avaliação da distribuição geográfica destes materiais, pois a logística é um dos aspectos mais importantes para a indústria cimenteira. Portanto, foi realizada uma coleta de dados na literatura nacional com a finalidade de demonstrar a disponibilidade. A figura III.7 apresenta o resultado final do levantamento feito por Abrão (2019) e mostra a distribuição geográfica dos polos geradores de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil.



Figura III.7 - Distribuição geográfica dos polos geradores de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil. Fonte: Abrão, 2019

III.3. Química do cimento

Durante a produção do cimento, as altas temperaturas nos fornos ocasionam reações químicas do calcário e das argilas que podem ser resumidas conforme mostrado na Tabela III.1 a seguir (ZAMPIERI, 1993).

Tabela III.1 - Reações de formação de clínquer Portland (ZAMPIERI, 1993).

Faixa de temperatura	Reações características
Até 100°C	Evaporação da água livre
500°C a 600°C	Desidroxilação dos argilominerais, com a <i>quebra</i> das estruturas cristalinas e aumento da sua reatividade
700°C a 900°C	Descarbonatação dos carbonatos e, conseqüente reações preliminares com os argilominerais: $C_{12}A_7$; $C_2(A, F)$; C_2S
900°C a 1200°C	Intensificação da cristalização do C_2S ; conversão do $C_{12}A_7$ e $C_2(A, F)$ em C_3A e C_4AF (<i>apenas reações no estado sólido</i>)
1250°C a 1350°C	Ocorre a fusão do C_3A e C_4AF e a geração dos primeiros cristais de C_3S a partir dos cristais pré-existentes de C_2S e CaO
1350°C a 1450°C	Formação de vidro e dos compostos do cimento (clínquerização)

A Figura III.8 apresenta as reações e produtos da calcinação, dentre eles existem duas fases bem cristalinas, C3S ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e C2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), além de uma fase composta de C3A ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e C4AF($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) mais ou menos cristalizada (AÏTCIN, 2000a).

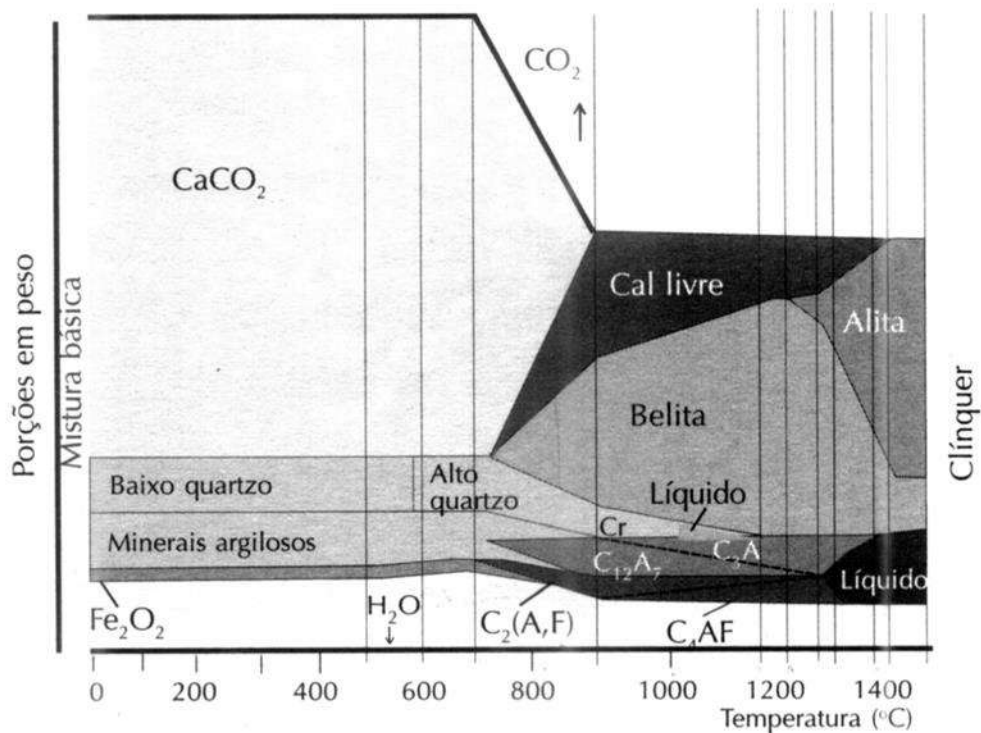


Figura III.8 - Reações que ocorrem durante a queima da matéria prima para a formação do clínquer (ZAMPIERI, 1993; AÏTCIN, 2000a).

Além desses, outros compostos em percentual mais baixo podem estar presentes no cimento Portland. São eles os álcalis sódio e potássio expressos em Na_2O equivalente ($\text{Na}_2\text{O} + 0,64 \cdot \text{K}_2\text{O}$ podendo variar de 0,3% a 1,5%) e o CaO (MEHTA; MONTEIRO, 2008)

A composição química dos cimentos é normalmente expressa em termos dos óxidos dos elementos presentes e, utiliza-se geralmente, abreviações para a denominação dos compostos, como descrito na Tabela III.2.

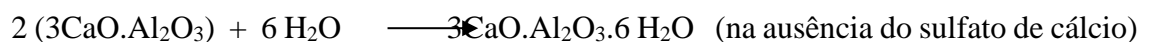
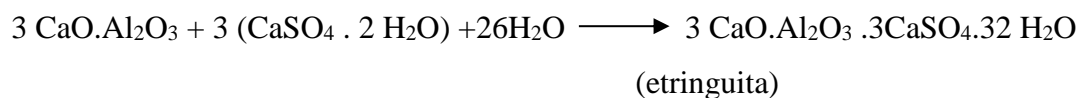
Tabela III.2 - Principais compostos do clínquer e suas propriedades tecnológicas

Simbologia	Fórmula	Nome do composto	Propriedade tecnológicas
C ₃ S	3 CaO . SiO ₂	Silicato tricálcico	Endurecimento Rápido Alto Calor de Hidratação Alta Resistência Inicial
C ₂ S	2 CaO . SiO ₂	Silicato dicálcico	Endurecimento Lento Baixo Calor de Hidratação Baixa Resistência Inicial
C ₃ A	3 CaO . Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico	Pega muito rápida e deve ser controlado com adição de gipsita; suscetível ao ataque de meios sulfatados; alto calor de hidratação; alta retração; baixa resistência final
C ₄ AF	4 CaO . Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	Ferroaluminato tetracálcico	Endurecimento Lento; resistente a meios mecânica

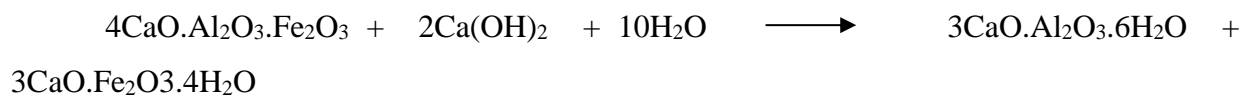
Esses compostos, ao entrarem em contato com a água, reagem quimicamente a partir da dissolução e formação de produtos com características de enrijecimento e resistência; esse processo é denominado de hidratação do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2008; ZAMPIERI, 1993).

De um modo geral, as principais fases sólidas presentes na pasta de cimento formadas na hidratação são os silicatos de cálcio hidratados, sulfoaluminatos de cálcio, hidróxido de cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 2008). As principais reações de hidratação dos compostos do clínquer são mostradas abaixo (DWECK, 2019):

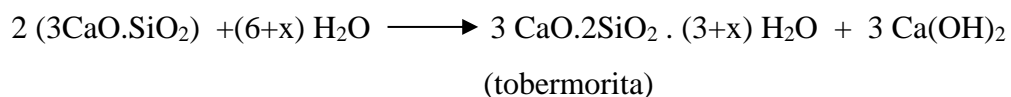
- **Aluminato tricálcico (C₃A)**



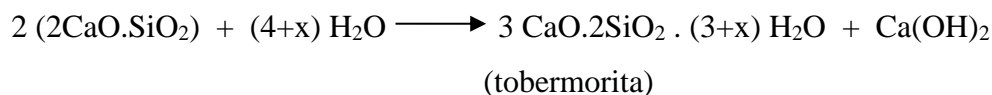
- **Ferro aluminato tetracálcico (C₄AF)**



- **Silicato Tricálcico (C₃S)**



- **Silicato Dicálcico (C₂S)**



Como pôde ser observado na Tabela III.2, o calor de hidratação, a resistência à compressão, a resistência química e o tempo de pega são propriedades que estão relacionadas com a composição dos silicatos e aluminatos formados na produção de clínquer. Portanto, o calor de hidratação, calor liberado nas reações do cimento e água, depende principalmente dos compostos do clínquer e da finura do cimento. As reações de hidratação são reações tipicamente exotérmicas. Logo, é possível determinar e acompanhar a evolução da hidratação na pasta de cimento, através das reações dos compostos do cimento com a água (ZAMPIERI, 1993; MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Através de um calorímetro de condução isotérmica, os eventos principais durante a hidratação do cimento podem ser registrados pela taxa de liberação de calor em função do tempo (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Na Figura III.9 encontra-se uma visão geral da curva da evolução das reações de hidratação mediante a taxa de liberação de calor nos principais períodos de hidratação. A hidratação pode ser dividida em quatro estágios.

No período inicial, também chamado de pré-indução, começa a dissolução do sulfato de cálcio e o início da dissolução das fases C3S, C3A, e a rápida formação da etringuita (DWECK, 2015; BULLARD, JENNINGS, *et al.*, 2011). Essas reações começam assim que o cimento entra em contato com a água, ocasionando um pico exotérmico intenso, principalmente decorrente do início da formação de etringuita.

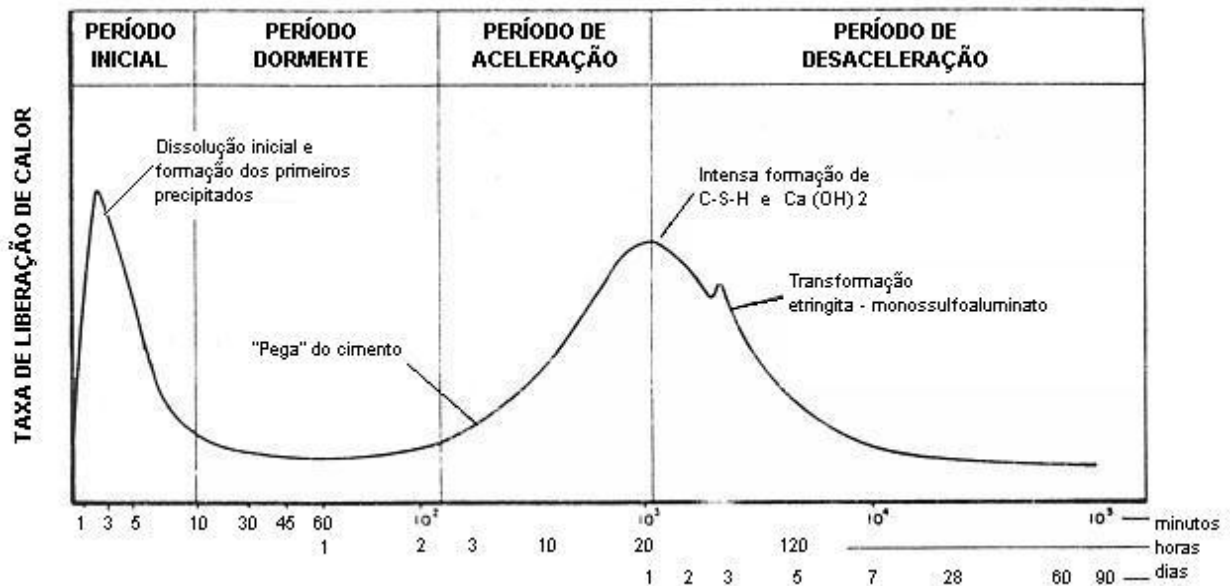


Figura III.9 - Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor nos vários períodos de hidratação do cimento Portland (ZAMPIERI, 1993).

Depois do período inicial ou de pré-indução, o fluxo de calor decresce para valores baixos e é iniciado o período de dormência, ou de indução. Neste período há baixa atividade química, uma das hipóteses mais aceitas para este fenômeno é a formação de uma barreira metaestável, ou seja, a formação de uma fina camada metaestável contínua de C-S-H em torno dos grãos anidros de C3S. Outra hipótese é que a solubilidade do C3S decresce muito rapidamente devido ao incremento de íons na solução. Já em relação ao C3A, devido ao aumento da concentração de sulfato na solução de poros, praticamente todo o C3A dissolvido foi consumido e a formação da etringita diminui, resultando em uma taxa menor e constante de formação de etringita (BULLARD, JENNINGS, *et al.*, 2011).

O período de aceleração é caracterizado pelo forte decréscimo no conteúdo de C3S e rápida formação de CH e C-S-H, principalmente devido a hidratação do C3S. A expressiva e rápida formação de compostos hidratados promove o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e a diminuição acentuada da porosidade. No fim deste período, encontramos o pico referente ao final da etapa de aceleração.

No período seguinte de desaceleração, o processo de hidratação, tanto do C3S quanto do C2S, torna-se controlado pela difusão. Diferente do C3S, o C2S hidrata mais lentamente e possui

baixo calor de hidratação. O terceiro pico corresponde ao ponto de exaustão do sulfato de cálcio, o qual faz com que a hidratação das fases aluminato acelerem significativamente, onde o principal produto de hidratação formado neste tempo ainda parece ser a etringuita, formada a partir do sulfato previamente absorvido no C-S-H (BULLARD, JENNINGS, *et al.*, 2011).

III.4. Materiais pozolânicos

O termo pozolana refere-se à materiais silicosos ou alumino-silicosos que, por si só, quase não têm propriedades hidráulicas, entretanto, quando finamente divididos e na presença de umidade em temperatura ambiente reagem hidróxidos alcalinos ou alcalino-terrosos e no caso do cimento Portland com o Ca(OH)_2 , formando compostos com propriedades cimentícias (NBR 12653, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2008)

A norma ABNT NBR 12653 (2014) estabelece os requisitos para materiais pozolânicos destinados ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta, e divide-os em naturais, materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar; e artificiais, materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica.

As pozolanas consideradas artificiais são subdivididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais, conforme descrito abaixo:

- Argilas calcinadas: materiais provenientes da calcinação de determinadas argilas que, quando tratadas a temperaturas entre 500 e 900°C, adquirem a propriedade de reagir com o Ca(OH)_2 ;

- Cinzas volantes: resíduos finamente divididos provenientes da combustão de carvão pulverizado ou granulado com atividade pozolânica; e

- Outros materiais: são considerados ainda como pozolanas artificiais, outros materiais não tradicionais, tais como as escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais e rejeito de carvão mineral.

Por fim, os materiais pozolânicos são classificados da seguinte forma: **Classe N**, pozolanas naturais e artificiais como as argilas calcinadas; **Classe C**, cinza volante; e **Classe E**, qualquer pozolana cujos requisitos difiram das classes anteriores.

Os materiais para serem considerados como pozolânicos precisam reagir com o Ca(OH)_2

em temperatura ambiente por um tempo não muito longo; e formar compostos aglomerantes e insolúveis em água similares aos obtidos na hidratação do cimento Portland.

Para darem origem à atividade pozolânica, as pozolanas precisam ter algumas características: alta área superficial; a presença de óxido de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3); amorfas e capacidade de combinar com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (BATTAGIN, 1987). Alguns autores relatam que a atividade pozolânica para as idades iniciais se dá mediante a superfície específica. Porém nas idades mais avançadas, a dependência das reações está ligada à quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 potencialmente reativas. (MASSAZZA E COSTA, 1979 e KIHARA; SHUKUZAWA, 1982)

No Brasil, há duas normas ABNT para determinação da atividade pozolânica, A NBR 5752 (2014), em que o índice de pozolanicidade é definido pela relação da resistência aos 28 dias entre duas argamassas, uma de referência e, a outra, com substituição de 35% do volume de cimento por pozolana, o material é considerado como pozolânico se apresentar um índice igual ou superior a 75%. Já na NBR 5751 (2015) são confeccionadas argamassas que contenham dois volumes de pozolana para um volume de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a resistência é determinada aos 7 dias de cura e o material será considerado pozolânico, se as argamassas apresentarem valores superiores à 6,0 MPa. Porém, o ensaio não descreve a situação mais comum proporcionada pela hidratação dos cimentos (ZAMPIERI, 1993).

Na tabela III.3 encontram-se os requisitos químicos para os materiais pozolânicos (NBR 12653, 2014).

Tabela III.3 - Requisitos químicos para os materiais pozolânicos

Propriedades	Classes		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, % mín.	70	70	50
SO_3 , % max.	4	5	5
Teor de umidade, % máx.	3	3	3
Perda ao fogo, % máx.	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na_2O , % max.	1,5	1,5	1,5

Há ainda outras metodologias que auxiliam na identificação dos materiais pozolânicos. Dentre elas, a difratometria de raio-x (DRX) e as análises térmicas diferencial e

termogravimétricas (DTA-TG) têm grande importância na caracterização da estrutura amorfa e desordenada, além de fases inertes, essas capazes de minorar a atividade pozolânica (BATTAGIN, 1987), também é possível, por termogravimetria, avaliar o consumo de Ca(OH)_2 durante a reação pozolânica (GONÇALVES, 2006).

III.5. Propriedades dos cimentos Portland com adição de pozolanas

A reação pozolânica nos cimentos somente ocorre a partir da liberação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) na hidratação. Quando pozolanas são adicionadas ao cimento Portland, os compostos silicosos e alumino-silicosos das pozolanas reagem com o Ca(OH)_2 gerando novos compostos com propriedades cimentícias.

O Ca(OH)_2 é um dos compostos da pasta de cimento responsável pelo pH elevado, é solúvel e muito vulnerável às reações, tanto com a água quanto com íons agressores, e contribui muito pouco para as resistências mecânicas. Pode acontecer a formação de produtos expansivos em idades avançadas e também sofrer ataque do CO_2 . (MEHTA; MONTEIRO, 2008; AÏTCIN, 2000a).

A adição de pozolana ao cimento apresenta outras vantagens além das reações pozolânicas. Uma delas é o efeito “fíler”, que consiste no preenchimento dos vazios deixados pelos grãos de cimentos na pasta hidratada pelas pequenas partículas das pozolanas (AÏTCIN, 2000a). Devido a este efeito, argamassas e concretos com adição de pozolanas têm menor tendência de sofrerem os fenômenos da exsudação e segregação e tem menor permeabilidade à agentes agressores. (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982).

Souza Santos (1992b) afirma que as pozolanas quando adicionadas às argamassas e concretos favorecem, em relação aos sem adição, produtos com melhores características por um custo mais razoável.

As reações do Ca(OH)_2 com a pozolana diminuem o pH das pastas, aumentando a sua resistência química. Deste modo, proporcionam uma inibição das expansões, fissurações e desagregações das reações com os agentes agressivos (ZAMPIERI, 1993).

III.6. Metacaulinita

A metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é uma adição mineral, composta por SiO_2 e Al_2O_3 com alto grau de desordem cristalina, obtida por meio de processamento térmico do argilo-mineral caulinita (SOUZA SANTOS, 1992b).

Quanto maior a porcentagem de SiO_2 na matéria prima, existe mais chance do quartzo estar presente em grandes proporções, este pode diminuir a reatividade da argila. Assim também, um teor de Al_2O_3 maior possibilita uma maior atividade pozolânica das argilas (SOUZA SANTOS, 1992b).

Desta forma, as argilas aluminosas (óxidos hidratados de ferro e alumínio), que contenham os minerais gibsita e caulinita, depois de calcinadas podem ser consideradas matérias primas para a produção de materiais pozolânicos (SOUZA SANTOS, 1992a; ZAMPIERI, 1993).

As argilas apresentam como desvantagem os custos necessários à sua ativação térmica, com relação às cinzas volantes. Porém, como a presença de usinas termoelétricas é restrita, as argilas constituem-se as matérias primas de maior potencialidade pois são amplamente distribuídas pelo território nacional (BATTAGIN, 1987; ZAMPIERI, 1993; KIHARA; SHUKUZAWA, 1982).

III.6.1. Calcinação das matérias primas

O comportamento durante a calcinação depende principalmente da estrutura e do grau de cristalinidade dos argilominerais (PÉRA, 1998). Logo, a atividade pozolânica da metacaulinita só é alcançada por intermédio da destruição térmica da estrutura cristalina das matérias primas e seguida da transformação em uma estrutura desordenada ou amorfa (COOK, 1986; SOUZA SANTOS, 1992b).

De acordo com a literatura, a faixa de temperatura em que a caulinita é convertida metacaulinita é de 500°C a 900°C (NBR 12653, 2014; SOUZA SANTOS, 1992b)

Durante a calcinação, em torno de 100°C é removida a água adsorvida pela matéria prima e, somente próximo aos 400°C , inicia-se a perda de água da estrutura cristalina. A partir deste instante, a estrutura da caulinita é modificada, produzindo um material amorfo e desordenado,

capaz de propiciar um alto grau de pozolanicidade. Porém, a partir de 900°C, ocorrem algumas reações de formação de compostos cristalinos estáveis que diminuem a reatividade, tais como, a mulita ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e a cristobalita (SiO_2) (COOK, 1986; SOUZA SANTOS, 1992b; PÉRA, 1998).

Quanto ao tempo de calcinação da matéria-prima, é importante ressaltar que a calcinação por longos períodos, mesmo nos casos em que é necessária, pode afetar a reatividade dos compostos amorfos, principalmente para as temperaturas mais elevadas (COOK, 1986).

III.6.2. Reações pozolânicas da metacaulinita

O desenvolvimento da atividade pozolânica da metacaulinita depende das suas características, tanto das matérias primas utilizadas quanto da pozolana. No primeiro caso, as características mineralógicas (origem, grau de cristalização e teor de argilominerais) e as condições de calcinação (tempo e temperatura) são os fatores mais importantes e, no segundo caso, a finura e o teor de compostos amorfos são os aspectos de maior interesse (ZAMPIERI, 1993).

As reações pozolânicas da metacaulinita com o Ca(OH)_2 acontecem por dissolução deste e dos compostos amorfos (SiO_2 e Al_2O_3) e formação de novos compostos cimentícios cristalinos. Essas reações podem ser consideradas análogas às que ocorrem na hidratação do cimento Portland (ZAMPIERI, 1993).

Em geral, os produtos finais dessas reações constituem as seguintes fases (ZAMPIERI, 1993): silicatos de cálcio hidratado (CSH); gellenita hidratada (C_2ASH_8); aluminatos cálcicos hexagonais: carboaluminatos ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) e, C_4AH_{13} ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); e hidroganada (C_3AH_6);

Porém, todos os produtos não são formados no mesmo instante e, a existência destes depende da proporção metacaulinita/ Ca(OH)_2 .

Nesse aspecto, quando existe um alto nível de saturação de Ca(OH)_2 ocorre a presença dos carboaluminatos e, posterior C_4AH_{13} , além de um CSH de caráter mais cálcico. Quando esta concentração é diminuída, em função do desenvolvimento das reações pozolânicas, existe a presença de C_2ASH_8 que se cristaliza juntamente com um CSH menos cálcico. Ainda, não existindo na mistura grande quantidade de Ca(OH)_2 , tanto a C_2ASH_8 quanto o CSH se

desenvolvem diretamente antes da formação dos aluminatos cálcicos; a existência de $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ e $C_4A\bar{S}H_{18}$ só será capaz de existir se houverem ions SO_4^- na solução (COOK, 1986; ZAMPIERI, 1993).

Além das reações pozolânicas, existe o efeito de dissolução e aceleração da hidratação, que ocorre devido à grande finura das partículas da metacaulinita atuando como pontos de nucleação para a precipitação do $Ca(OH)_2$, bem como reagindo com o mesmo (FRIAS, 2000; AMBROISE; PÉRA, 1998). O que explica a alta reatividade de algumas pozolanas como a sílica ativa, a metacaulinita e a cinza de casca de arroz (BARATA, 2002). Essas pozolanas por terem teor de materiais amorfos extremamente alto ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 > 90\%$) e elevada finura das suas partículas, geralmente agem de forma a incrementar as reações pozolânicas e a acelerar a hidratação dos cimentos nas idades iniciais (WILD; KHATIB; JONES, 1996).

De acordo com Wild, Khatib e Jones (1996), que avaliaram o desempenho da metacaulinita em concretos com variados níveis de substituição e idades, o efeito “fíler” tem uma ação imediata, que provoca a aceleração da hidratação do cimento Portland alcançando o seu nível mais intenso nas primeiras 24 horas. A máxima reação pozolânica da metacaulinita é obtida entre os 7 e 14 dias.

Deste modo, a hidratação do cimento Portland é totalmente alterada com a presença da metacaulinita. Devido à alta reatividade da metacaulinita com o $Ca(OH)_2$, existe uma maior liberação de calor nas idades iniciais de hidratação (ZHANG, 1995).

Bai e Wild (2002) afirmam que a taxa de crescimento na elevação da temperatura, para períodos curtos de tempo, aumenta com o incremento no grau de substituição de cimento por metacaulinita.

Frias, Sánchez de Rojas e Cabrera (2000) propõem que as reações do SiO_2 e do Al_2O_3 amorfos são responsáveis, respectivamente, pelo primeiro e segundo momentos em que ocorrem os máximos de liberação de calor durante a hidratação.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos na busca de demonstrar o desempenho que a metacaulinita proporciona ao sistema contendo cimento Portland e, observou-se que a metacaulinita acarreta em um crescimento nas resistências dos concretos, argamassas e pastas, principalmente nas idades iniciais (ZHANG, 1995; AMBROISE, 1994; BARATA, 1998).

Independentemente da origem, os resultados encontrados na literatura apresentam características parecidas das metacaulinitas empregadas, confirmando os seus efeitos benéficos na resistência à compressão, evidenciando a alta reatividade em comparação à algumas pozolanas.

III.7. Resíduo de beneficiamento de caulim

Alguns trabalhos mostram que a metacaulinita também pode ser obtida de resíduos, tais como, os provenientes da indústria de celulose e papel e do beneficiamento do caulim (BARATA, 1998).

O caulim é um minério constituído basicamente por caulinita, que pertence ao grupo das argilas e caracteriza-se pelo grande consumo e gama de aplicações industriais. Suas propriedades como a de 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 aplicações em diversas indústrias, como a de papel, de tintas, de cerâmica e refratários, da construção civil, de borracha e plásticos, de fertilizantes, de inseticidas e farmacêutica (DAVIES, 1985).

As reservas mundiais de caulim são abundantes. Quatro países detêm 95%: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%). As reservas brasileiras de caulim são de 24,5 bilhões de t. São reservas de altíssima alvura e pureza, e qualidade internacional para uso na indústria de papéis especiais. Os Estados do Pará, Amazonas e Amapá são os estados com maior destaque, participando, respectivamente, com 56%, 41% e 2% do total. Esses depósitos de caulim são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas com propriedades para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel.

A indústria de caulim no Brasil é bastante concentrada, as maiores empresas produtoras são: Imerys Rio Capim Caulim SA (52%), Caulim da Amazônia SA (CADAM/ Vale) (24%), Pará Pigmentos SA (PPSA/Imerys) (19%) e outras (5%).

O caulim pode ser beneficiado por via seca e via úmida. O processo via seca é simples e é composto pelas etapas de britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. O britador ultrafino é utilizado no beneficiamento por via seca do caulim, este deve ser usado para o caulim que já possuam alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor

de quartzo. Porém, como a maioria dos caulins, no estado natural, não possui esses pré-requisitos, predomina o beneficiamento a úmido (BARATA, 2002).

As impurezas no caulim, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente nas propriedades de alvura e abrasão do caulim. A remoção destas é feita por beneficiamento a úmido através dos processos de dispersão/desagregação, desareamento, classificação, delaminação, fracionamento granulométrico por centrífuga, separação magnética de alta intensidade, floculação seletiva, flotação, lixiviação, filtração e secagem. Na Figura III.10 temos o fluxograma do beneficiamento de caulim via úmida que demonstra as etapas listadas anteriormente.

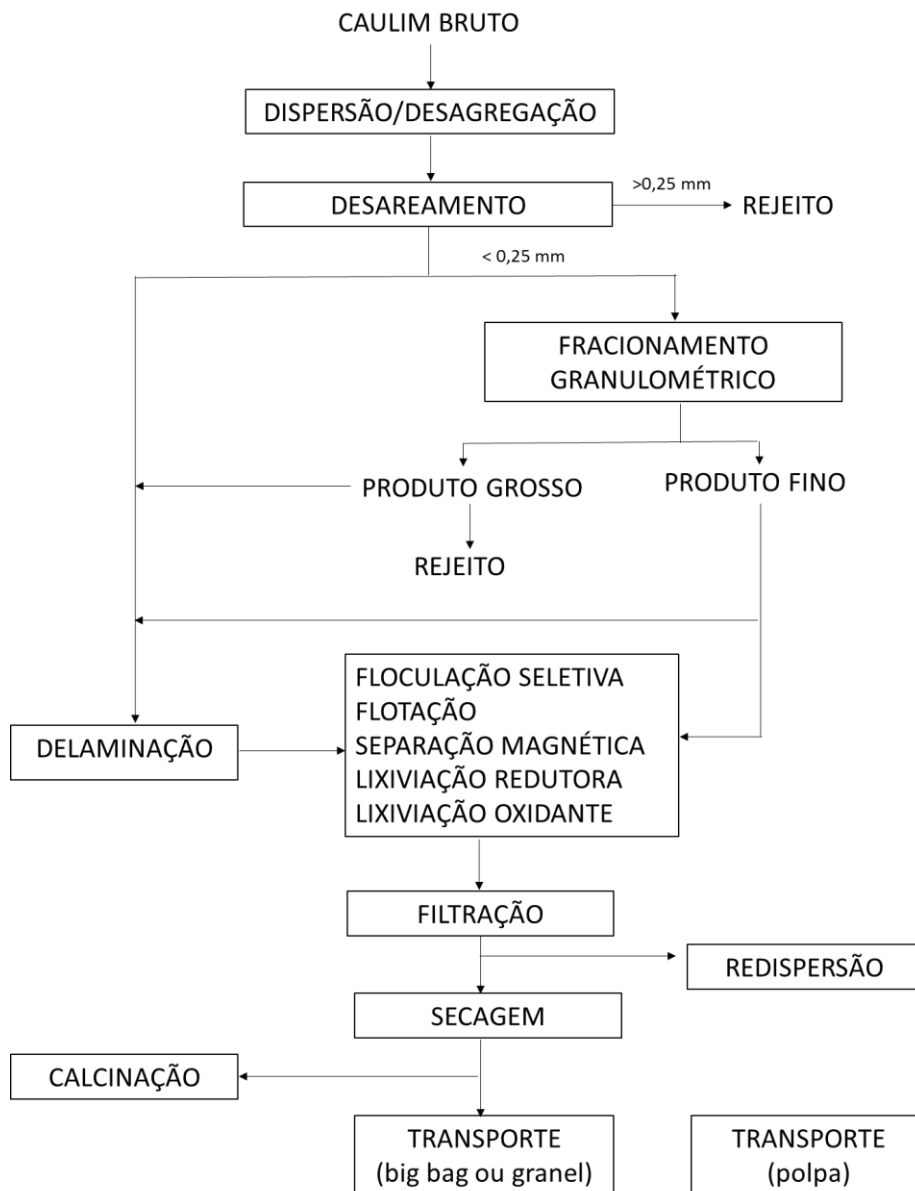


Figura III.10 – Diagrama de blocos do beneficiamento do caulim por via úmida. Fonte: Rochas & Minerais Industriais, CETEM 2005.

O alvejamento químico é a etapa mais importante no processamento do caulim, pois quanto maior a sua alvura, maior a possibilidade de se obter um produto de maior valor agregado.

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação. O primeiro resíduo é constituído quase em sua totalidade por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado não é tão expressivo

diante da extração do minério, cerca de 8%. Porém, o segundo resíduo, proveniente das etapas da centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, é gerado em quantidades expressivas, configurando um problema, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que o resíduo em si não é tóxico, porém, sua deposição se torna onerosa porque é realizada em lagoas de sedimentação que requerem obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções.

O resíduo depositado nas lagoas, além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento, etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulinita. Por isso apresenta uma maior pureza, bem como melhor qualidade em relação a qualquer outra argila de depósitos naturais (BARATA; DAL MOLIN, 2002). Assim sendo, pode-se até afirmar que esse resíduo caulínico apresenta características tão boas quanto à matéria prima utilizada para a fabricação do metacaulinita de alta reatividade.

O processo industrial de beneficiamento, que proporciona características especiais ao caulim para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel, acabou também proporcionando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção da metacaulinita de alta reatividade.

Capítulo IV - Materiais e Metodologia

IV.1. Materiais

Ao longo de toda a pesquisa, utilizou-se Cimento Portland CP II F-32 da marca Lafarge e resíduo caulínico (RC) da empresa Imerys Capim, localizada em Ipixuna do Pará.

IV.2. Caracterização dos Materiais

As massas específicas dos materiais foram determinadas através de picnômetro a gás AccuPyc 1340 (Micromeritics). O ensaio baseia-se na obtenção do volume ocupado por uma massa conhecida de amostra através da variação de pressão do gás numa câmara de volume conhecido. A massa específica média de cada material foi realizada a partir de cinco repetições.



Figura IV.1 - Picnômetro a gás AccuPyc 1340 da Micromeritics

A distribuição granulométrica das partículas de cimento e de resíduo caulínico foi determinada a laser no equipamento Mastersizer 2000 (Malvern). Na análise do cimento, usou-se o álcool etílico absoluto P.A. como meio dispersante. Enquanto na análise do resíduo, utilizou-se água deionizada como meio dispersante. O tempo e velocidade de dispersão das partículas foi de aproximadamente 5 min e de 2150 rpm, respectivamente. A quantidade de material sólido em suspensão foi adicionada de forma que a obscuração ficasse entre 10 e 20%.



Figura IV.2 – Granulômetro a laser Mastersizer 2000 da Malvern.

As distribuições granulométricas do cimento e do resíduo são apresentadas na Figura III.3. O tamanho médio das partículas (D_{50}) do cimento e do resíduo

foi de 18,34 μm e 3,03, respectivamente. Além disso, o cimento apresentou um D_{90} de 57,36 μm e o resíduo um D_{90} de 12,01 μm .

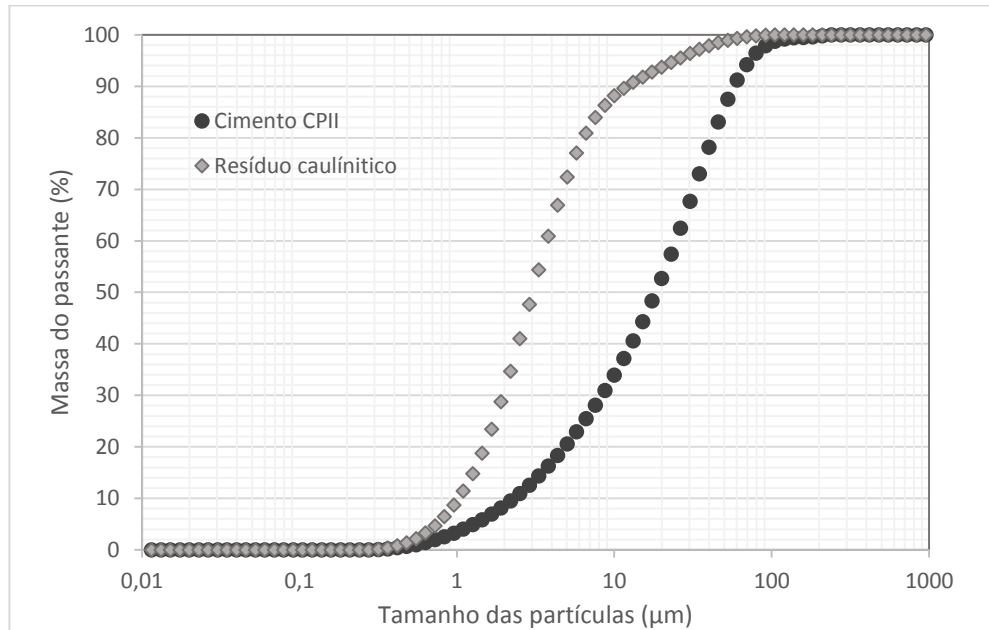


Figura IV.3 - Curva granulométrica dos materiais granulares

Sendo a área específica superficial uma propriedade importante dos materiais e sendo esta diretamente relacionada com sua atividade química, ou seja, quanto maior o valor da área específica superficial maior a sua reatividade química, determinou-se a superfície específica dos materiais utilizando-se da técnica de Finura Blaine prescrita na ABNT NBR 16372: 2015 (Figura IV.4a) e por adsorção de nitrogênio pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) (Figura IV.4b). Neste último, os ensaios foram realizados no equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). O cimento foi tratado à 40°C e o resíduo à 200°C durante 8 horas para a eliminação de umidade. Foi utilizado o gás nitrogênio como agente adsorvato.

Tabela IV.1 - Massa específica, granulometria e superfície específica dos materiais

Características físicas	Cimento	Resíduo caulínico
Massa específica (g/cm ³)	3,04	2,59
D50 (µm)	18,34	3,03
Superfície específica (cm ² /g)	3642	12286
Superfície específica B.E.T. (m ² /g)	1,29	13,44



Figura IV.4 - Analisadores de área superficial. (a) Finura Blaine. (b) ASAP 2020 da Micromeritics.

A composição química foi determinada por análise semi-quantitativa (*standardless*) em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo Axiosmax (Panalytical), no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Os resultados são dados em porcentagem de óxidos que foram determinados pela média de três leituras. Amostras do cimento e do resíduo foram secas à 105°C por 24h, para o preparo das pastilhas foram utilizados 2g da amostra seca e 0,6 g do ácido bórico. As pastilhas foram preparadas em prensa automática VANEOX utilizando um molde de 20 mm de diâmetro, e ácido bórico (H₃BO₃) como aglomerante. Duas pastilhas foram formadas com uma proporção de 1:0,3.

A perda ao fogo foi obtida de acordo com os procedimentos prescritos na ABNT NBR 5743 (1989). Os resultados de composição química e perda ao fogo encontram-se na tabela IV.2:

Tabela IV.2 – Composição química e perda ao fogo dos materiais

Conteúdo (%)	Cimento	Resíduo caulínico
CaO	61,9	<0,1
SiO ₂	16,2	42,0
Fe ₂ O ₃	3,0	0,41
Al ₂ O ₃	4,5	42,4
SO ₃	2,0	0,10
MgO	1,6	<0,1
K ₂ O	0,38	<0,1
Na ₂ O	0,54	0,23
P ₂ O ₅	0,11	<0,1
TiO ₂	0,22	0,33
SrO	0,18	ND
Perda ao fogo	9,5	14,5

Estes resultados são muito parecidos com os valores teóricos da caulinita (GRIM, 1963) e também com os encontrados no trabalho de LIMA (2004), que utilizou um resíduo de beneficiamento do caulim de uma região próxima à do material utilizado neste trabalho.

As fases cristalinas dos materiais foram determinadas por difratometria de raios X (DRX) utilizando um difratômetro modelo D8 Focus (Bruker), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operando a 35 kV and 40 mA. As varreduras foram realizadas no intervalo de 8-70° (2 Θ), com passo angular de 0,05° e incremento do passo de 15s.



Figura IV.5 – Difratorômetro de raio X D8 Focus da Bruker.

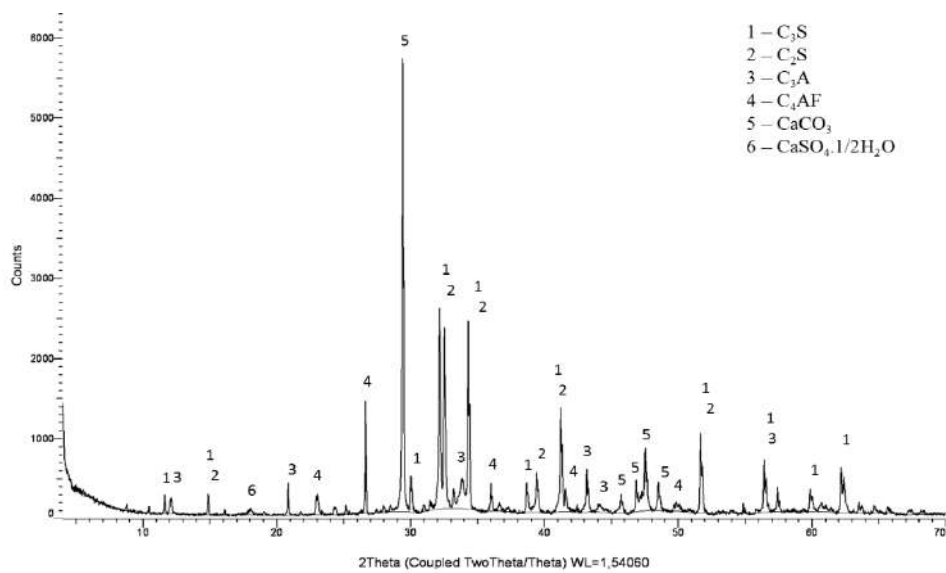


Figura IV.6 – Difratorograma do cimento CP-II F 32.

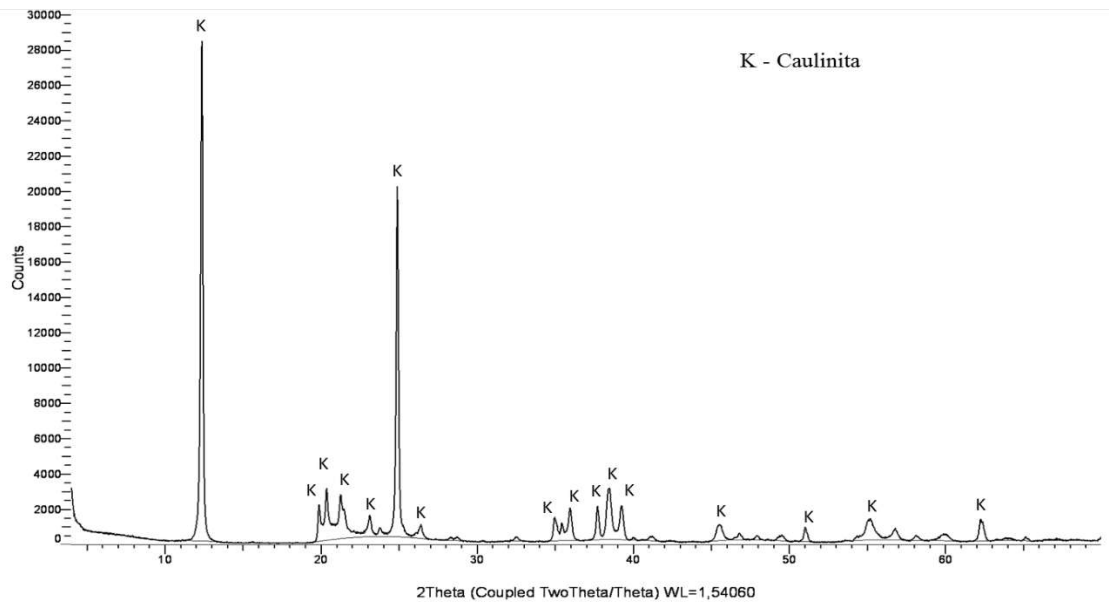


Figura IV.7 – Difratoograma do resíduo caulínítico.

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada no equipamento *SDT Q600 (TA Instruments)*, com as seguintes condições experimentais: taxa de aquecimento constante de 10°C/min; temperatura entre 23 e 1000°C; gás de arraste nitrogênio com vazão de 100 mL/min; massa de amostra de aproximadamente 10 mg; e cadinho aberto de alumina.



Figura IV.8 – TG/DSC SDT Q 600 da TA Instruments.

A Figura IV.9 apresenta as curvas de termogravimetria (TGA) e de termogravimetria derivativa (DTG) obtidas para o cimento. Entre as temperaturas de 40°C a 300°C, houve uma pequena perda de massa na TGA devido à desidratação do gesso, etringita, silicatos e aluminatos, ocasionando o pico 1 na DTG. Entre 350 e 400°C, houve uma perda de massa mais significativa devido a desidroxilação do hidróxido de cálcio, o que levou ao pico 2 na DTG. O pico 3 na DTG foi ocasionado pela descarbonatação do carbonato de cálcio (ROCHA, 2015). 1,20% de água total combinada foi quantificada, assim como 2,6% de CH e 20,4% de CaCO₃. Esta hidratação incipiente do cimento pode ter ocorrido durante moagem das matérias-primas e é considerada inevitável, a grande porcentagem de carbonato no cimento se deve à adição de fíler calcário a este no processo de moagem do cimento CP II F-32.

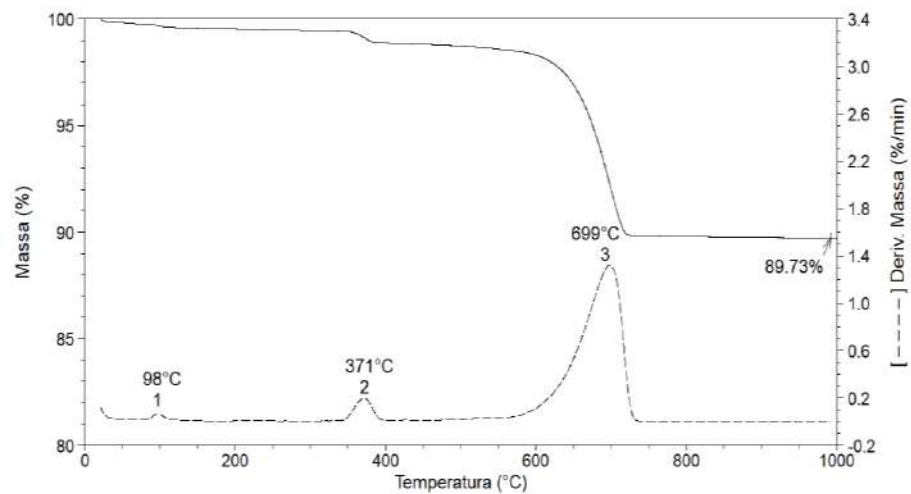


Figura IV.9 – Curva de TG/DTG do cimento.

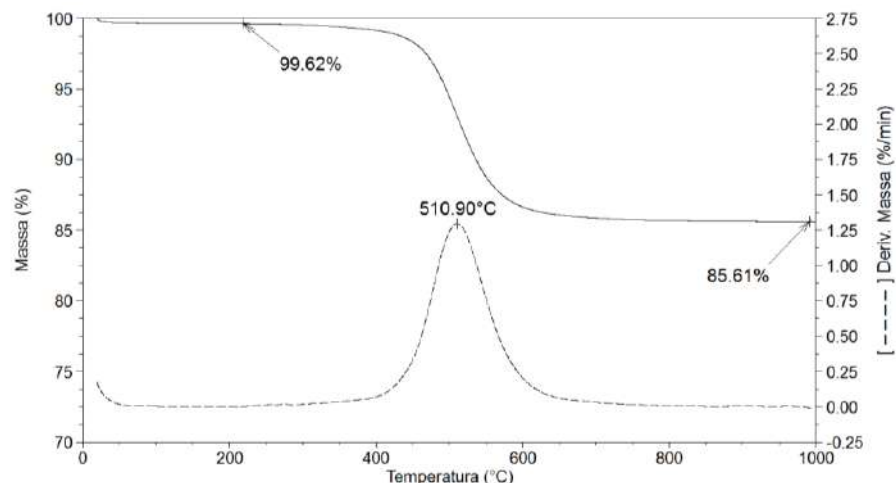


Figura IV.10 – Curva de TG/DTG do resíduo caulínico em N₂.

A Figura IV.10 apresenta as curvas de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) obtidas para o resíduo em N₂. Entre as temperaturas de 350°C a 700°C, houve uma perda de massa na TGA devido à desidroxilação da caulinita (DWECK, 2008).

IV.3. Estudo da calcinação

Antes de iniciar o processo de calcinação do RC, foram estudadas as condições ideais de temperatura para uma queima efetiva, porém sem ocasionar a cristalização dos produtos. Para isto, realizou-se ensaio de análise termogravimétrica do resíduo sob as mesmas condições de queima, ou seja, em atmosfera de ar. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até 1050°C a partir de 23 °C; gás de arraste (ar) com vazão de 100 mL/min; massa de amostra de aproximadamente 10 mg; e cadinho aberto alumina.

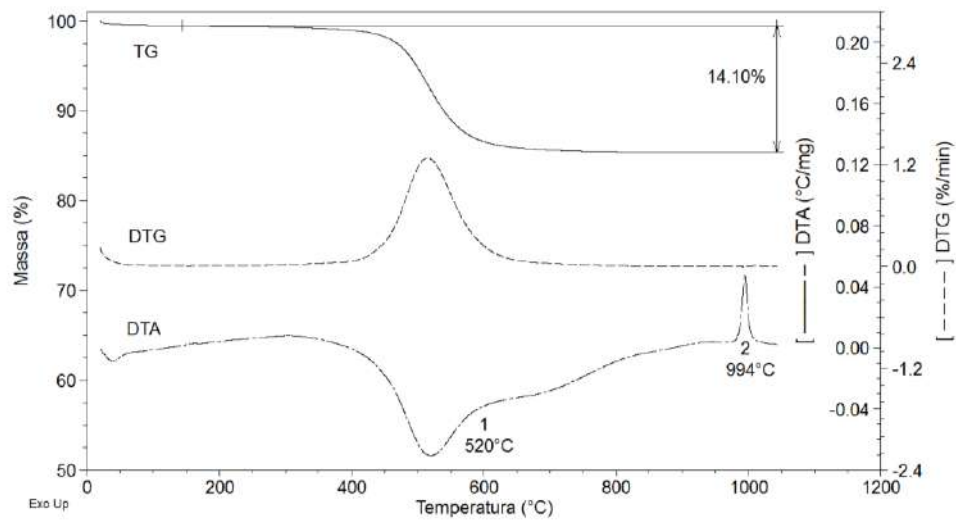


Figura IV.11 - Curva de TG, DTG e DTA do resíduo caulínico em Ar.

Nas curvas de TG e DTG, assim como no ensaio em N₂, é observado apenas o pico desidroxilação da caulinita na temperatura de 350 a 700°C. Porém através do sinal de DTA é possível observar que entre 950 a 1050°C ocorre a cristalização da mulita (DWECK, 2008).

Para poder constatar que realmente à 700°C toda a caulinita foi transformada em metacaulinita, realizou-se uma análise térmica elevando a temperatura até 700°C (Figura IV.12), e após resfriamento desta amostra até a temperatura ambiente, realizou-se novamente a corrida até 1050°C, a Figura IV.13 contém a sobreposição das curvas de TG, DTG e DTA das três corridas descritas acima:

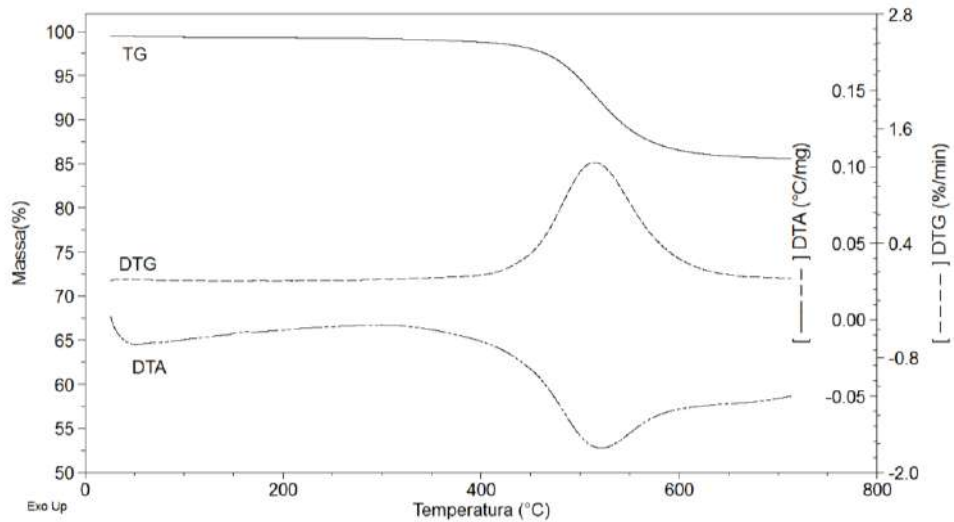


Figura IV.12 - Curva de TG, DTG e DTA do resíduo caulínico em ar até 700°C.

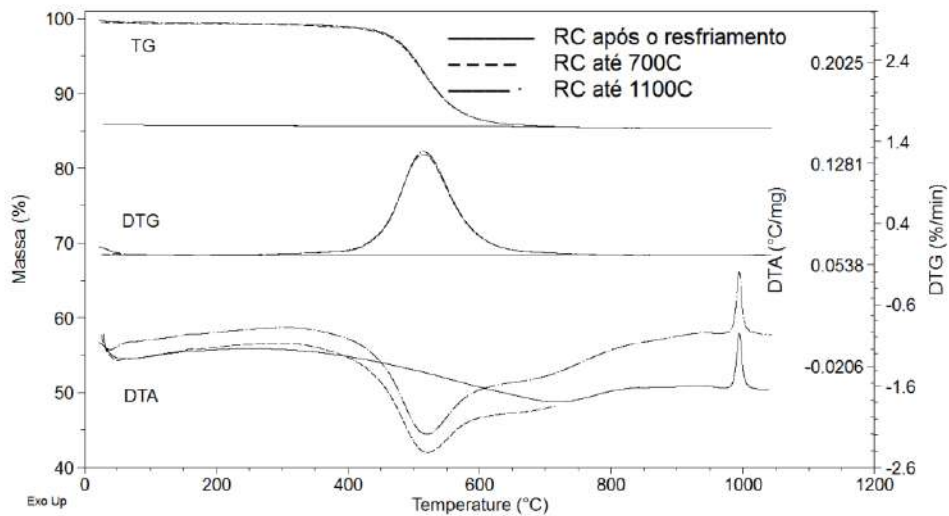


Figura IV.13 – Comparação das curvas de TG, DTG e DTA do resíduo caulínico corrigidos à massa inicial.

Como pode ser visto pela figura acima, à 700°C toda a caulinita foi convertida, esta por tanto foi escolhida como a temperatura de queima. Foram realizadas as queimas na Mufla (MS Mistura) variando o tempo de residência na temperatura final em 0, 30, 60, 90 e 180 min. A massa calcinada em cada ensaio foi de 150 g disposta em uma bandeja de aço inox e uma bandeja vazia foi colocada ao lado. As temperaturas do termopar do forno, da amostra e da bandeja vazia foram monitoradas através do software Logger Pro.



(a)

(b)

*Figura IV.14 Mufla MS Mistura.
(a) Fechada. (b) Disposição das bandejas e termopares.*

Após o resfriamento, o resíduo calcinado foi homogeneizado e quarteado. A amostra quarteada foi analisada por TG/DSC, por fluorescência e difração de raio x.

Após análise dos resultados iniciais de conversão, decidiu-se trabalhar com o tempo de 90 min de residência, pois apresentou a maior conversão.

Foram realizadas ainda mais duas queimas na condição ótima para obter mais massa de RCC, as massas obtidas nas 3 calcinações com 90 min de residência foram misturadas, o material foi homogeneizado, quarteado e denominado resíduo caulínítico calcinado (RCC). A amostra quarteada de RCC foi caracterizada utilizando as mesmas técnicas da caracterização do resíduo caulínítico.

IV.4. Ensaio de compactação

O aumento da compactação de partículas sólidas está relacionado ao preenchimento dos vazios entre partículas sólidas de granulometria adequada. Na Figura IV.15 está representada a

utilização de materiais de tamanhos distintos no empacotamento. Nesta é mostrado esquematicamente que as partículas menores se encaixam nos vazios das partículas médias, que por sua vez ocupam os vazios das partículas grossas. A otimização da compactação em formulações de pasta de cimento é geralmente realizada utilizando-se um material de maior granulometria e outro de menor granulometria em relação ao cimento (MIRANDA, 2008).

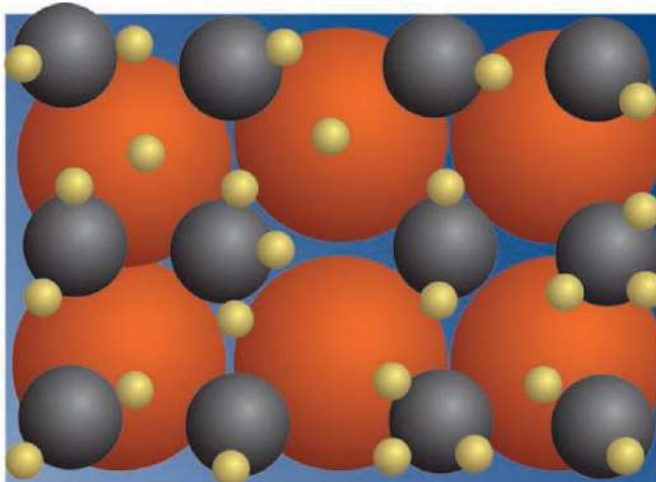


Figura IV.15 - Ilustração do Conceito de Empacotamento de Partículas (NELSON e GUILLOT, 2006).

O grau de compactação da mistura seca afeta a resistência à compressão das pastas, assim como propriedades da pasta no estado fluido, tais como: densidade da pasta, tempo de pega, estabilidade e fluido livre (NELSON e GUILLOT, 2006).

A otimização da compactidade da mistura cimento e RCC foi realizada preenchendo com as misturas secas, um tubo falcon de 10 mL, graduado com papel milimetrado, até o volume correspondente à marcação da altura de 80 mm no papel milimetrado. Estas foram previamente preparadas e homogeneizadas, os teores estudados foram: 0, 10, 20, 30, 40 e 50% de RCC. A amostra foi compactada com 10 batidas manuais. Então, foi lida a altura ocupada por cada uma das misturas (NORTON, 1973).



Figura IV.16 – Tubo Falcon graduado com papel milimetrado.

Definida a mistura com melhor grau de compactação, foram preparadas pastas com este teor e com $\pm 10\%$, e também a pasta de referência, com apenas água e cimento. Em todas elas, foi mantido o teor água/sólidos em 0,5.

IV.5. Análise termogravimétrica das pastas

No preparo das pastas para análise termogravimétrica foram utilizados 15 g de sólidos e 7,5 g de água deionizada, estes foram misturados, com auxílio de um bastão de vidro, por 60 s. Após a homogeneização, o conteúdo foi dividido igualmente entre 4 sacos ziplock, estes foram lacrados e acondicionados no laboratório com temperatura controlada em $24\pm 1^\circ\text{C}$.

As idades de cura das pastas analisadas no TG/DSC foram de 4 h, 1 dia, 7 dias e 28 dias.

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, em uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ a 35°C , seguido de uma isoterma a 35°C por 1 hora, após este período, a temperatura foi elevada até 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi utilizado um cadinho aberto de alumina com aproximadamente 10 mg de massa de amostra.

A Figura IV.17 apresenta uma curva típica de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para uma pasta de cimento. Na curva TG, observam-se claramente três perdas de massa significativas, que dão origem a três picos na curva DTG. A primeira perda de massa na curva TGA é atribuída à desidratação da etringuita (fase AFt), do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de fases aluminatos. A segunda perda de massa significativa na curva TGA inicia aproximadamente em 370°C e corresponde à desidratação do hidróxido de cálcio (CH), resultando em um pico na curva DTG por volta de 425°C. Uma perda de massa na temperatura de 600°C se dá devido a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO₃) (TAYLOR, 1997). Com exceção do CH e do CaCO₃, a perda de massa dos demais compostos hidratados ocorre em faixas de temperatura que se superpõem, sendo difícil a identificação dos picos isoladamente na curva DTG e quantificação das fases separadas.

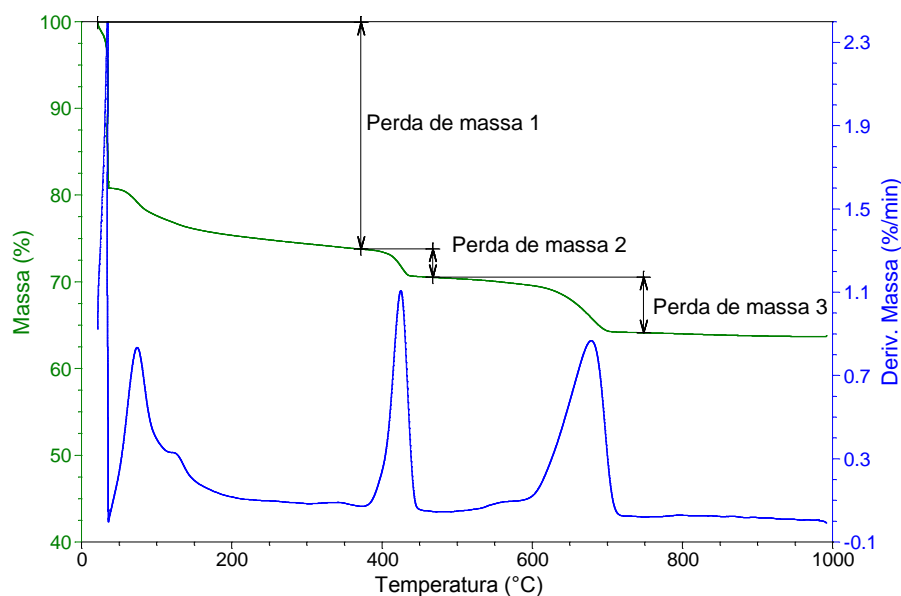


Figura IV.17 – Curva de TG e DTG típica de uma pasta de cimento.

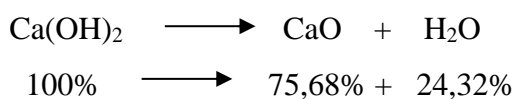
A temperatura de início da decomposição do CH foi obtida pelo pico na DTG, utilizando o software TA Instruments Universal Analysis 2000 Version 4.5A. Para a quantificação dos produtos presentes nas pastas de cimento, inicialmente os dados da curva TG foram transformados em base calcinada, ou seja, todos os pontos da curva foram divididos pela massa calcinada (DWECK, 2009).

Com a curva TG em base calcinada, foi calculada a porcentagem de água combinada e dos produtos hidratados. A água total quimicamente combinada foi obtida a partir da perda de

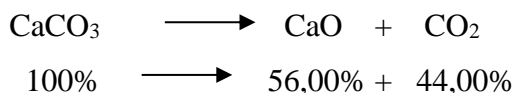
massa na curva TGA entre a temperatura de 35°C até o fim do pico de desidratação do CH marcado na DTG. A quantidade de água quimicamente combinada com as fases AFt, C-S-H e AFm ocorrem em intervalos na curva TGA que se sobrepõem, tornando difícil a quantificação destas fases separadamente.

A perda de massa devido a desidroxilação do CH e a descarbonatação do CaCO₃ foi obtida considerando a perda de massa na curva TGA nos intervalos delimitados pelos seus respectivos picos na curva DTG. Com o conteúdo de água quimicamente combinada com o CH, estimou-se a quantidade de CH na pasta a partir da reação de desidroxilação (Equação IV.1). O conteúdo de CaCO₃ foi determinado a partir do teor de CO₂ originado na reação de descarbonatação, de acordo com a Equação IV.2 (DWECK, 2009).

Equação IV.1



Equação IV.2



IV.6. Determinação da capacidade calorífica

A capacidade calorífica é a medida da quantidade de energia necessária por unidade de massa (ou mol) de uma substância para elevar a sua temperatura em um grau. A maioria das medidas experimentais da capacidade calorífica é obtida por meio de sistema sujeito à pressão constante, e é representada por cp.

A capacidade calorífica pode ser determinada pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Nesta, dois cadinhos vazios são aquecidos, a um fluxo de calor constante, entre duas isothermas de temperatura, T1 e T2, obtendo-se assim a linha-base. Isso é repetido, primeiramente com um material de calor específico conhecido, tais como a safira ou alumínio, e depois com o material que se deseja determinar o cp (FLYNN, 1993). Na ausência da amostra, ou seja, com os cadinhos amostra e referencia vazios, obtém-se a linha base feita pelo DSC. Quando uma amostra é introduzida no cadinho amostra, a linha-base do DSC é deslocada na

direção endotérmica (que pode ser para cima ou para baixo dependendo da convenção do fabricante) e esse deslocamento, h , ou amplitude de deslocamento, é proporcional à capacidade calorífica total da amostra, como ilustra a Figura IV.18 (PINTO, 2011).

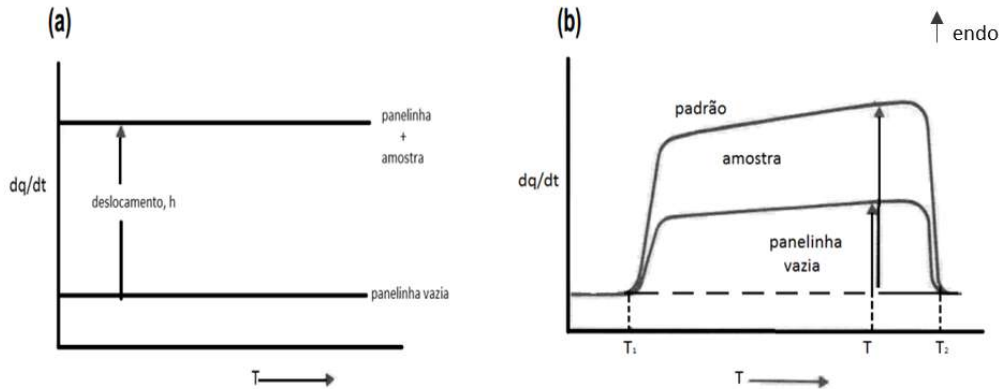


Figura IV.18 Determinação da capacidade calorífica usando DSC. (a) deslocamento da linha base, (b) deslocamento da amostra em relação ao padrão. (Figura adaptada de Brown, 1988).

O ensaio de determinação da capacidade calorífica por DSC do cimento e do RCC foi realizado no equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, em uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ a 25°C , seguido de uma isoterma a 25°C por 15 min, após este período, a temperatura foi elevada até 60°C a uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, e por fim foi realizada uma isoterma de 10 min. Foi utilizado um cadinho selado de alumínio com aproximadamente 6 mg de massa de amostra. O material de referência utilizado foi a safira.

Os resultados obtidos no DSC foram determinados utilizando o método apresentado por Lee (2001) como método da Amplitude. Para a obtenção dos valores de c_p , na faixa de temperatura desejada, foi usada a Equação IV.3, conforme Flynn (1993) e Lee (2001).

Equação IV.3

$$c_p^s = \frac{M^{st}}{M^s} \times \frac{A^s}{A^{st}} \times c_p^{st}$$

c_p^s = capacidade calorífica da amostra (J/g.K).

c_p^{st} = capacidade calorífica da safira (J/g.K).

A^s = amplitude entre a curva da amostra e a curva da linha base (mm)

A^{st} = amplitude entre a curva da safira e a curva da linha base (mm)

M^s = massa da amostra (mg)

M^{st} = massa da safira (mg)

Os valores de A_s e A_{st} (amplitudes da amostra e referência, respectivamente), na temperatura desejada, foram determinados com auxílio do software Universal Analysis 2000 da TA Instruments.

III.7. Calorimetria isotérmica

Todas as reações de hidratação do cimento são exotérmicas, deste modo é possível monitorar as taxas de reação por meio da quantidade de calor liberado em função do tempo de reação. Na calorimetria de condução isotérmica, o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado diretamente pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando o seu meio ambiente circundante é mantido em condições isotérmica (QUARCIONI, 2008).

A taxa de evolução do calor e o calor acumulado das pastas foram medidos em um calorímetro de condução isotérmico TAM Air de 8 canais (TA Instruments), com precisão de 20 μ W, utilizando uma ampola com 2,5 g de água deionizada como referência. A mistura de 15 g de pasta foi realizada em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro, em cerca de 1 min. A massa de pasta a ser utilizada no ensaio foi calculada com base na capacidade calorífica dos materiais e igual à da massa de água de referência, ficando em torno de 5,15 g, que foi colocada nas ampolas de vidro com ajuda de uma seringa. As ampolas foram alocadas no calorímetro em menos de 5 min após o contato da água com o cimento. A duração mínima dos testes foi de 72 h (3 dias) e o equipamento foi mantido à 27°C durante todo o ensaio.



Figura IV.19 - Calorímetro de condução isotérmico TAM Air de 8 canais da TA Instruments.

III.8. Resistência compressiva

Para o preparo das pastas para o ensaio de resistência compressiva axial, foi utilizado um misturador um com capacidade de 1 litro – modelo 3060 Chandler e moldes de PVC de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura.

As pastas foram produzidas em sala climatizada à $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. A pesagem da água foi realizada diretamente no copo do misturador e a pesagem do cimento e RCC foi feita em recipientes isolados. O volume produzido foi de 300 ml de pasta, a mistura foi realizada na velocidade de (1000 ± 100) rpm durante 60 segundos.

Após o preparo, as diferentes pastas foram vertidas nos moldes e adensadas, com auxílio de um bastão de vidro com movimentos circulares, por 45 segundos, para a eliminação de bolhas de ar. Por fim, as pastas foram curadas num compartimento com alta umidade por 28 dias.

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados em corpos de prova cilíndricos de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura em uma prensa mecânica Wikeham Farrance com célula de carga de 200 kN. Para cada formulação foram ensaiados seis corpos de prova. Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova tiveram seu topo faceado em torno mecânico de modo a permitir uma transferência uniforme da tensão de compressão.

O diâmetro e altura dos corpos de prova foram medidos com o auxílio de um paquímetro. O ensaio foi realizado a uma taxa de deslocamento da base de 0,3 mm/min.



Figura IV.20 – Prensa Wikeham Farrance com célula de carga de 200 kN.

Capítulo V - Resultados e discussão

V.1 Calcinação do resíduo caulínico

Na tabela V.1 encontram-se as temperaturas máximas alcançadas pela amostra em cada tempo de residência e também a conversão obtida, por análise termogravimétrica, da caulinita em metacaulinita.

Tabela V.1 - Temperaturas e conversões alcançadas em cada tempo de residência.

Tempo de residência (min)	Temperatura máxima (°C)	Conversão (%)
0	402	30,7
30	524	84,5
60	536	92,9
90	600	96,8
180	638	97,6

Em todos os ensaios foi verificada uma diferença grande de temperatura entre a registrada no termopar e a da amostra, isso se deve à posição inadequada no termopar do forno. Como pode ser observado, apesar do controlador do forno ter sido programado para 700°C a amostra alcançou apenas 638°C, no maior tempo de residência, que foi de 180 min, porém os resultados a partir de 60 min de residência já se mostraram satisfatórios, obtendo mais de 90% de metacaulinita.

No gráfico a seguir, pode ser vista a tendência de aumento da conversão com o aumento do tempo de residência.

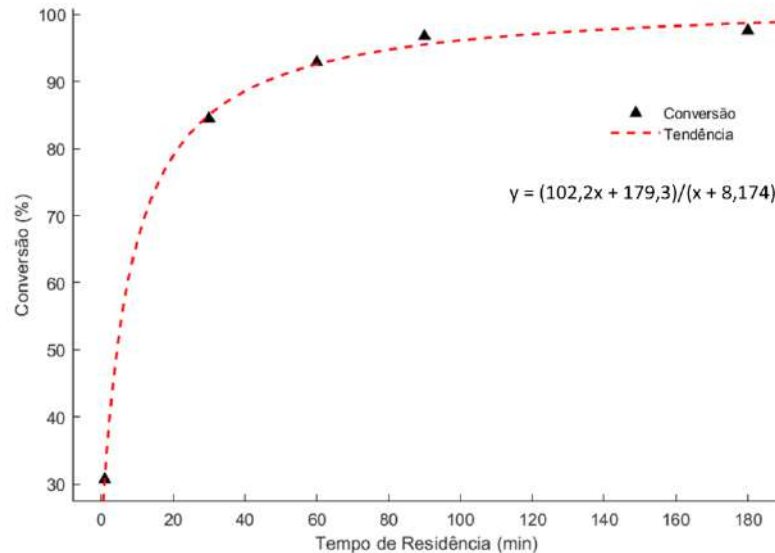


Figura V.1 Conversão versus tempo de residência.

A Figura V.2 mostra as curvas de TG e DSC das amostras obtidas em cada uma das calcinações, em base à massa inicial de RC.

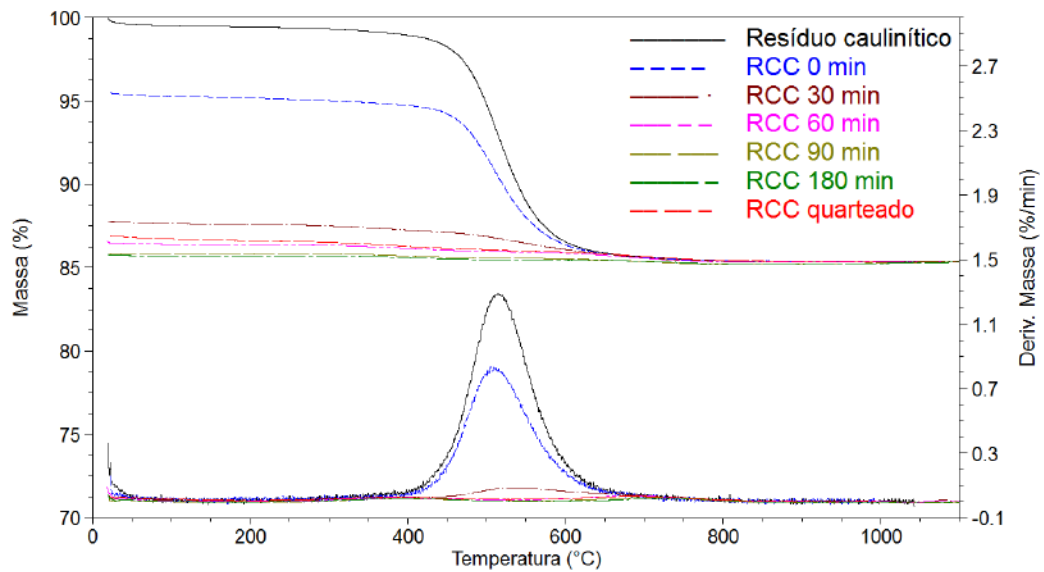


Figura V.2 – Curvas de TG e DTG das amostras calcinadas.

A composição química e difração de raio X do material calcinado foram acompanhadas no decorrer dos ensaios, os resultados obtidos encontram-se na tabela V.2 e na Figura V.3:

Tabela V.2 - Composição química das amostras calcinadas.

	30 min	60 min	90 min	180 min
Al ₂ O ₃ (%)	51,44	52,36	53,13	52,24
SiO ₂ (%)	43,56	43,76	44,39	44,03
Fe ₂ O ₃ (%)	0,71	0,53	0,56	0,58
TiO ₂ (%)	0,42	0,43	0,45	0,48
SO ₃ (%)	1,24	1,51	0,90	1,11
Perda ao fogo (%)	2,765	1,395	0,5418	1,54

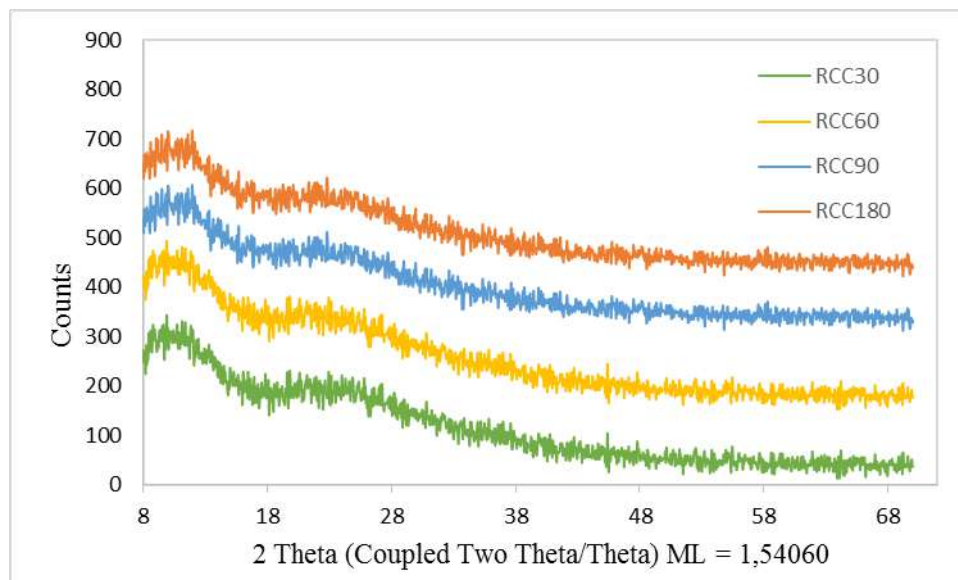


Figura V.3 – Difratoograma das amostras calcinadas.

Conforme visto na Figura V.3, os difratogramas das amostras calcinadas apresentam halos característicos de produtos amorfos, o que é positivo visto que para uso como materiais pozolânicos esta condição é fundamental.

V.2. Caracterização do resíduo caulínítico calcinado

O RCC usado foi o produzido pela mistura do produto obtido de três calcinações com 90 min de tempo de residência, após homogeneização e quarteamento. A amostra quarteada de RCC foi caracterizada, e os resultados encontram-se na tabela abaixo.

Tabela V.3 – Características físico-químicas do RCC.

	RCC
Massa específica (g/cm ³)	2,5440
Superfície específica (cm ² /g)	13568
Superfície específica B.E.T. (m ² /g)	14,64
D ₅₀ (µm)	171
D ₉₀ (µm)	371
Al ₂ O ₃ (%)	50,9
SiO ₂ (%)	45,8
Fe ₂ O ₃ (%)	0,51
TiO ₂ (%)	0,43
SO ₃ (%)	0,14
Perda ao fogo (%)	1,8

Como pode-se observar a massa específica do resíduo calcinado diminuiu, porém, a superfície específica aumentou, como era esperado, pois a metacaulinita tem maior área específica superficial em relação a caulinita. Assim como ocorrido nos trabalhos de Barata (2002) e Lima (2004), durante a calcinação houve aglomeração das partículas, o que levou aumento significativo no D50 do resíduo.

Pelo difratograma do RCC (Figura V.4), pode-se observar que o produto é quase em sua totalidade amorfo, confirmando a efetividade da calcinação que teve este objetivo.

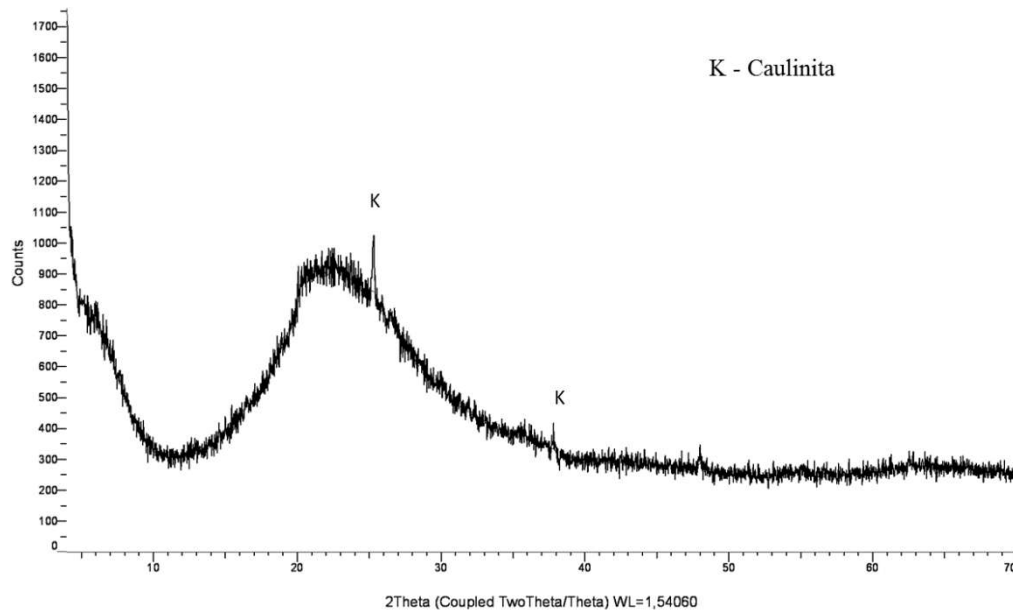


Figura V.4 – Difratoograma do RCC.

Na Figura V.5, encontra-se o gráfico com a curva de perda de massa (TG), a derivada desta (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) do RCC.

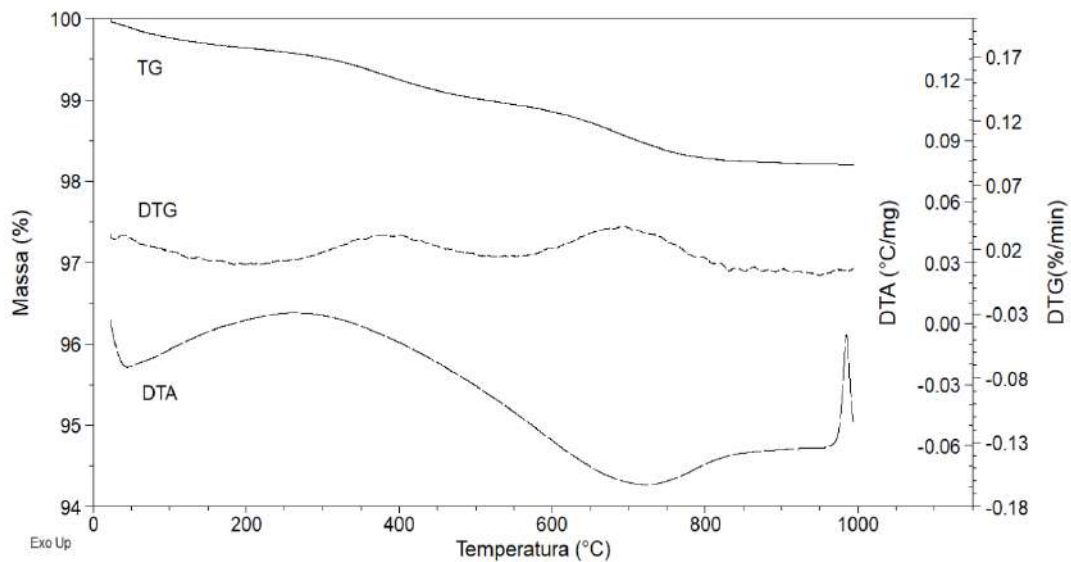


Figura V.5 – Curvas de TG, DTG e DTA do RCC homogeneizado e quarteado.

Em relação à DTA de pozolanas provenientes de argilominerais cauliníticos, é descrito na literatura que o pico endotérmico entre 500°C e 560°C referente à desidroxilação não deve ser

visualizado quando a etapa de calcinação da caulinita for total. Por outro lado, deve haver o pico entre 975°C e 1000°C relativo à formação da mulita proveniente de uma metacaulinita pré-existente (SOUZA SANTOS, 1992).

No termograma do RCC, constata-se visualiza-se pico endotérmico à 580°C, devido à presença de caulinita residual. Dependendo das condições de calcinação (temperatura, tempo de queima, etc.), traços residuais de caulinita são esperados, sendo que nesse caso, necessariamente não afetam a reatividade da pozolana. O RCC também apresentou o pico relativo à nucleação da mulita, oriunda da metacaulinita pré-existente.

Pelos dados da TG em base à massa inicial de RC, pode-se obter o grau de conversão da calcinação:

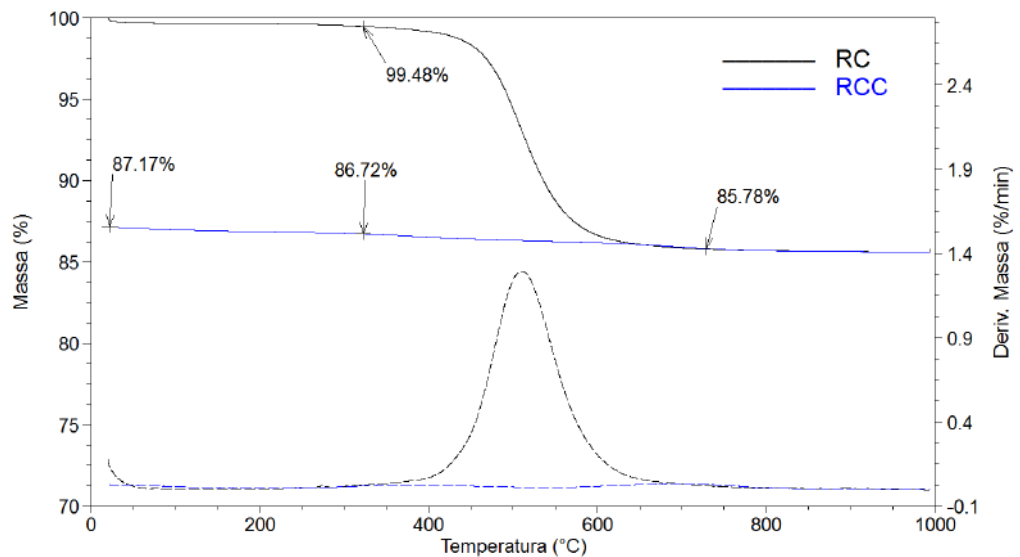


Figura V.6 – Curva de TG e DTG para cálculo da conversão da caulinita.

$$\text{Conversão} = 100 - \{[(86,72 - 85,78) \times 100] / (99,48 - 85,78)\}$$

$$\text{Conversão} = 93,14\%$$

A conversão obtida na calcinação a 700°C por 90 min foi de 93,14%, o que mostra que as condições de calcinação foram eficazes.

V.3. Estimativa da concentração metacaulinita formada

A partir do conhecimento da reação de conversão da caulinita (K) na metacaulinita (MK) e da perda de massa obtida por esta transformação (Equação V.1) é possível calcular a concentração de metacaulinita formada (DWECK, 2008):

Equação V.1

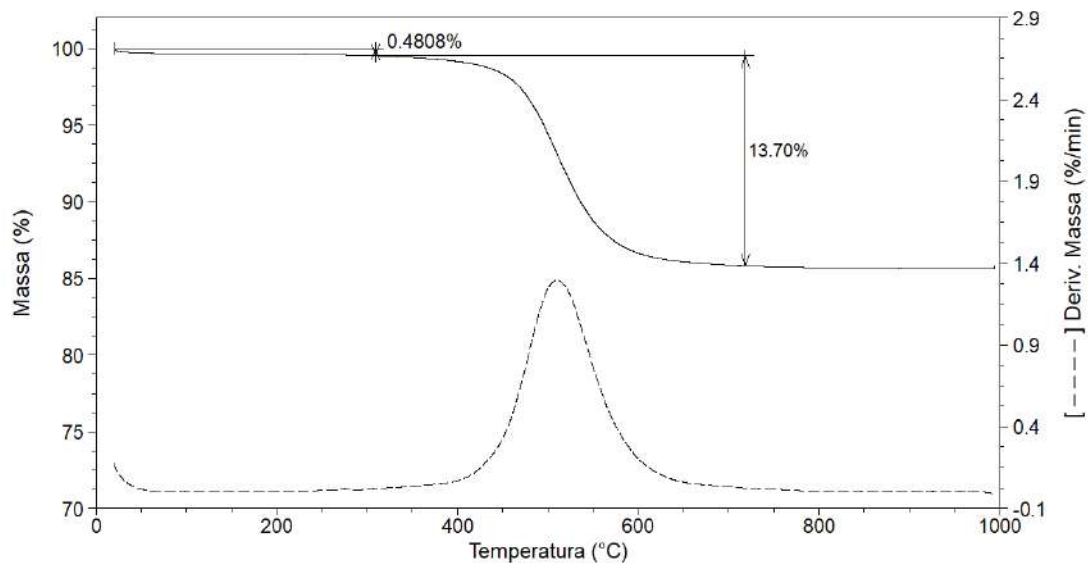
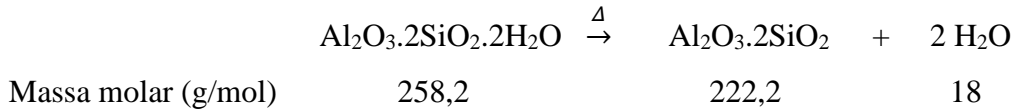


Figura V.7 - Curva de TG e DTG de RC para cálculo da concentração de metacaulinita.

$$C(K) = 258,2 \times 13,70 / 36$$

$$C(K) = 98,49\%$$

$$C(MK) = 222,2 \times 13,70 / 36$$

$$C(MK) = 84,56\%$$

Ou seja, na amostra original havia 98,49% de caulinita. Considerando 100 g de amostra se o rendimento da calcinação tivesse sido de 100%, tem-se:

84,56 g de MK

Como o rendimento real, foi de 93,14 %, a massa metacaulinita formada, considerando uma massa inicial de amostra de RC de 100 g, é de:

$$\text{Massa de metacaulinita formada} = 84,56 \times 93,14\% = 78,76 \text{ g}$$

$$\text{Massa de caulinita não calcinada} = 98,49 \times 6,86\% = 6,76 \text{ g}$$

Como visto pela Figura V.6, a massa de RCC obtida em 100 g de RC é de 87,17 g, a pureza da metacaulinita é:

$$\text{Pureza (\%)} = (78,76 \times 100) / 87,17$$

$$\text{Pureza (\%)} = 90,35 \%$$

Logo, podemos concluir que a temperatura de 700°C e o tempo de permanência no forno de 90 min, nas condições experimentais ocorridas, foram suficientes para proporcionar a formação de uma pozolana de elevada pureza.

V.4. Ensaio de compactação

A partir dos dados obtidos de altura ocupada pela mistura seca no ensaio de compactação, foi construído o gráfico (Figura V.8):

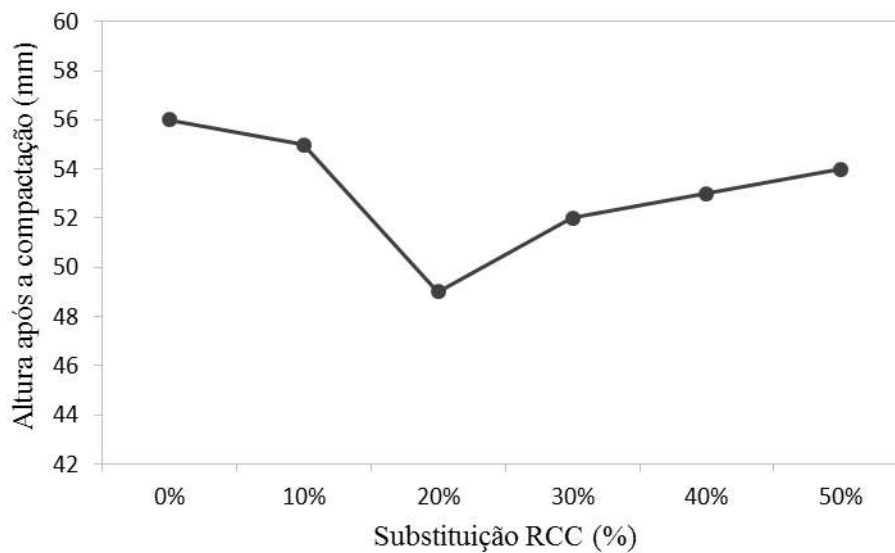


Figura V.8 – Alturas após a compactação das misturas secas de cimento e RCC.

Pode-se observar que a mistura seca que apresentou o menor volume ocupado foi a com 20% de RCC, ou seja, foi a que apresentou o maior grau de compactação. Sendo assim, decidiu-

se trabalhar com este teor de substituição e $\pm 10\%$, ou seja, as pastas estudadas foram com 10%, 20% e 30% de substituição de RCC, além da referência com água e cimento.

V.5. Determinação da capacidade calorífica

Nas Figuras V.9 e V.10 são apresentadas as curvas dos ensaios de determinação da capacidade calorífica do cimento e do RCC, respectivamente:

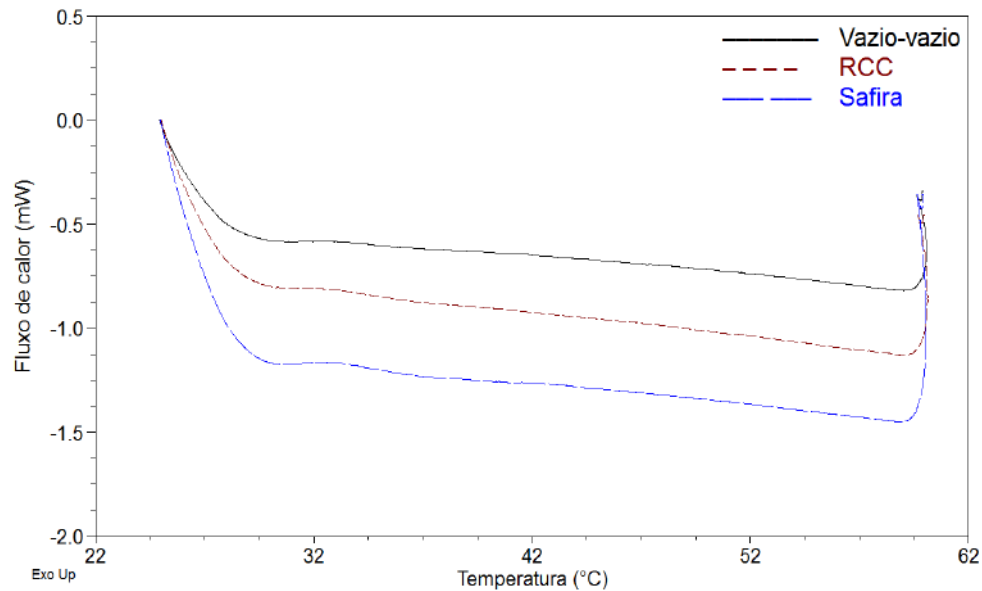


Figura V.9 – Curvas sobrepostas de DSC das corridas do vazio, safira e cimento.

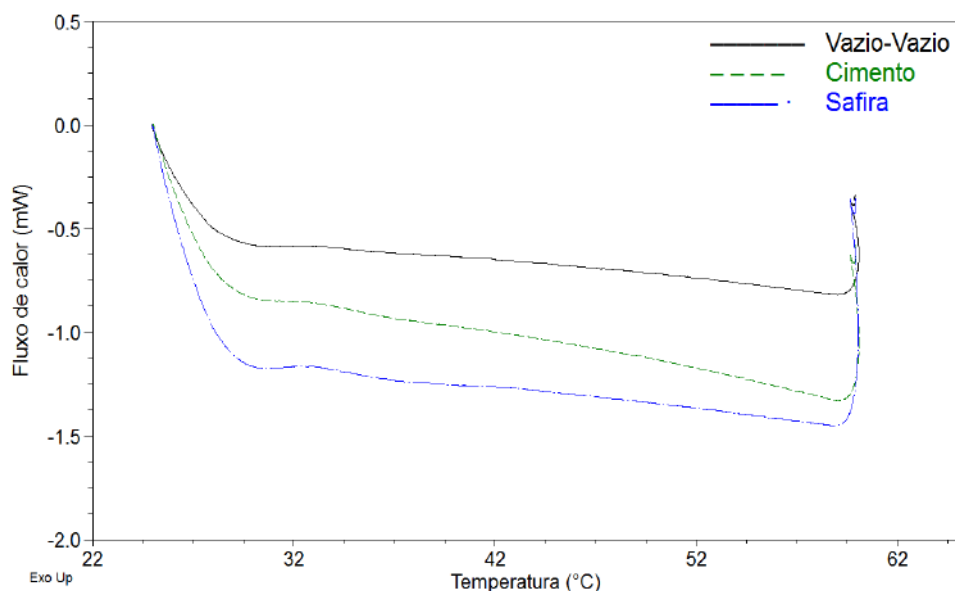


Figura V.10 – Curvas sobrepostas de DSC das corridas do vazio, safira e RCC.

Aplicando a Equação IV.3, foi encontrado à 27°C, os valores de capacidade calorífica a pressão constante de 0,9522 J/g°C para o cimento e 0,9413 J/g°C para o RCC.

V.6. Calorimetria isotérmica

A Figura V.11 apresenta as curvas de evolução de calor obtidas por meio de testes de calorimetria isotérmica das pastas, os resultados foram normalizados em relação ao teor de cimento. A Tabela V.4 apresenta algumas informações extraídas das curvas de calorimetria, tais como o período de pré-indução, o período de indução, o período de aceleração e calor total acumulado para as 72 h de hidratação.

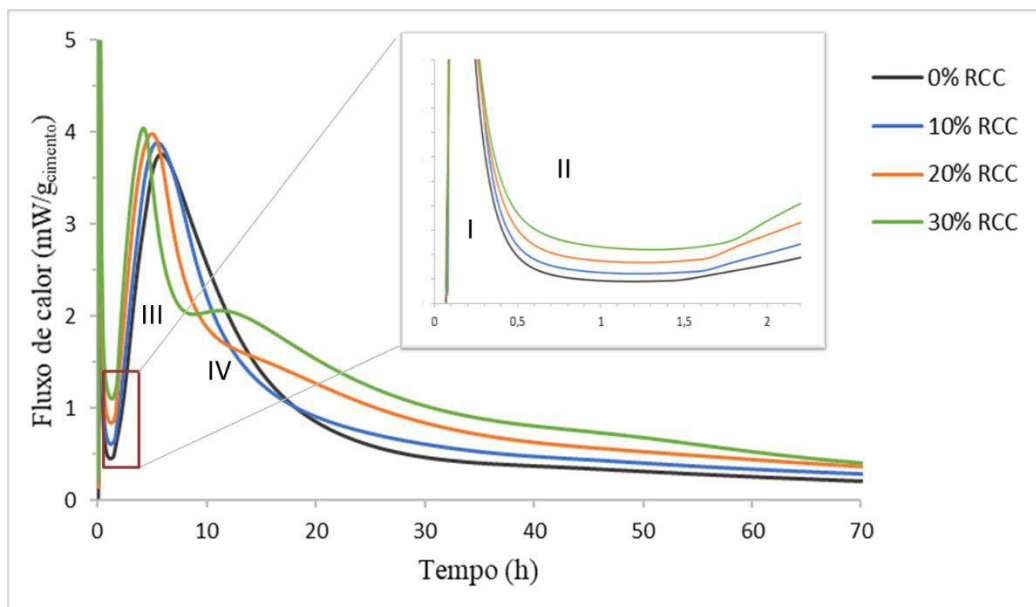


Figura V.11 - Curvas de evolução de calor durante as reações de hidratação das pastas de cimento com 0, 10, 20 e 30% de RCC.

Tabela V.4 - Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas misturadas com 0, 10, 20 e 30% de RCC.

RCC	Período de Pré-indução		Período de indução		Período de aceleração			
	Duração (h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Duração (h)	Fluxo de calor mínimo (mW/g)	Início (h)	Fim (h)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Taxa de reação
0%	0,36	29,69	1,01	0,44	1,79	5,84	3,76	1,09
10%	0,39	36,67	0,97	0,61	1,64	5,50	3,88	1,11
20%	0,42	24,79	0,91	0,83	1,56	4,99	3,98	1,31
30%	0,47	25,54	0,97	1,10	1,54	4,18	4,05	1,44

A duração do período de pré-indução (I) foi em média de aproximadamente 40min em todas as misturas, o fluxo de calor neste período aumentou na pasta com 10% de RCC, devido à maior taxa de formação de etringuita (Figura V.12) (PALOU, 2017).

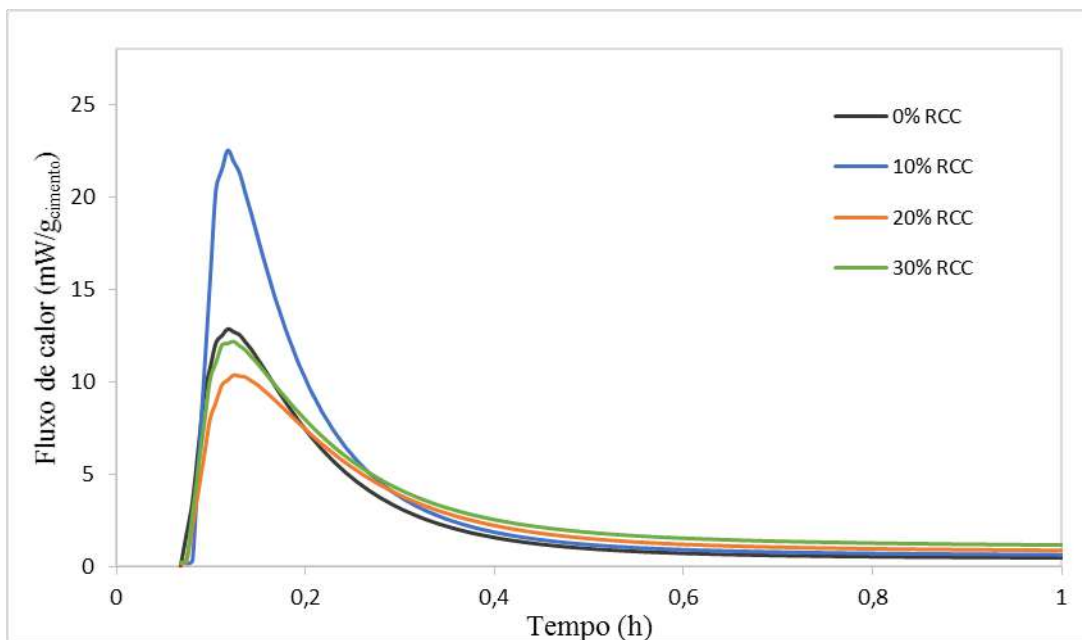


Figura V.12 - Curvas de evolução de calor das reações de hidratação no trecho da pré-indução.

Após este estágio, inicia-se um período que apresenta uma baixa atividade de hidratação, conhecido como período de indução (II). A duração deste período foi em torno de 1 h e o fluxo de calor liberado foi menor que 1,1 mW/g. Além disso, pode-se observar pelas informações contidas na Figura IV.11 e na Tabela IV.4, que conforme a adição de RCC nas pastas aumentou, a duração do período de indução reduziu e o fluxo de calor mínimo liberado pelas pastas aumentou, chegando a ser 1,5 vezes maior que o da pasta de referência.

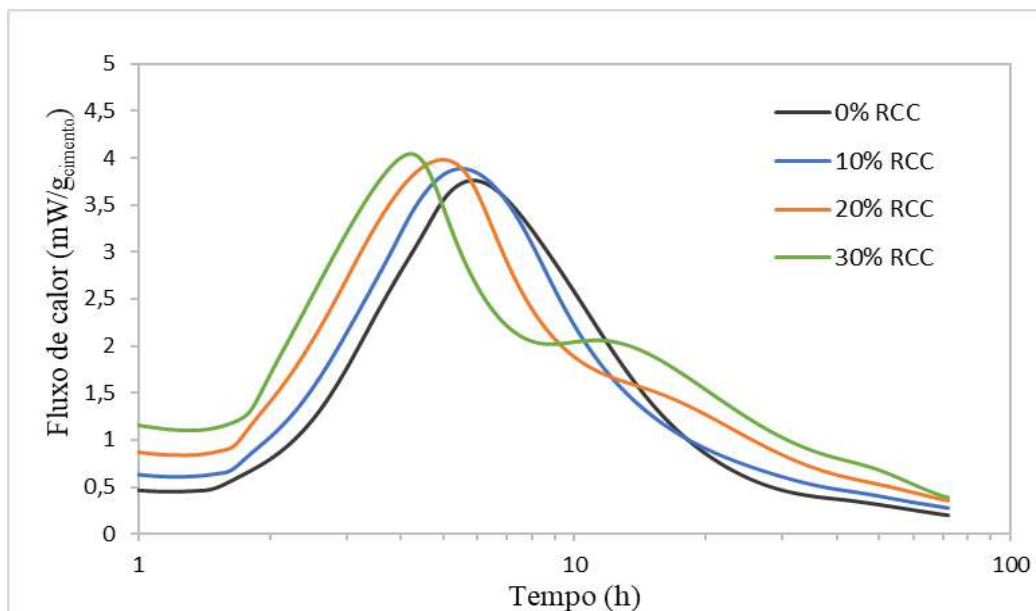


Figura V.13 – Curvas de evolução de calor das reações de hidratação no trecho da aceleração e desaceleração.

Durante o período de aceleração (III), os fluxos de calor aumentam em relação ao período de indução, como pode ser visto na Figura IV.13. Isto ocorre principalmente devido a hidratação do C_3S , onde se forma o C-S-H e o CH, e as reações pozolânicas envolvendo a metacaulinita. Além disso, ocorrem neste período também: hidratação do C_2S , precipitação do hidróxido de cálcio, dissolução completa do sulfato de cálcio e formação da etringuita (CORDEIRO, 2006).

À medida que o teor de substituição do cimento aumenta, ocorre uma aceleração efetiva da hidratação do silicato de cálcio, como pode ser observado pela ocorrência do respectivo pico máximo em tempos mais curtos.

A adição de RCC promoveu uma maior taxa de reação no período de aceleração, como pode ser observado na Tabela IV.4 e na Figura IV.13. Esse efeito pode ser atribuído ao efeito filer, que favorece a nucleação de C-S-H. Para a substituição de 30% do cimento por RCC houve um aumento de cerca de 32% na taxa de reação em relação a pasta de referência. Já o fluxo de calor máximo sofreu pouca influência da adição do RCC.

Segundo Feng et al (2004) a aceleração do calor de hidratação dos cimentos com materiais pozolânicos ocorrem devido a três fatores: a hidratação da alita (C_3S), hidratação da aluminato (C_3A) e a reação pozolânica. Alguns autores consideram que a finura da metacaulinita e a alta área superficial sejam a responsáveis pelo aumento do período da aceleração com metacaulinita.

A partir do principal pico exotérmico, as reações de hidratação começam a desacelerar (Período IV). Nesta etapa da hidratação, o C-S-H e CH continuam a ser formados devido a hidratação do C3S e do C2S, mas a uma taxa menor (CORDEIRO, 2006). No período de desaceleração (IV), nas pastas com 20% e 30% de RCC, com aproximadamente 12 h, é possível ver o terceiro pico. Este pico foi associado à hidratação da fase de ferrita ou à conversão da fase etringita em monossulfato (LAGIER, 2007).

Percebe-se também pelos valores contidos na Tabela IV.5 e pela Figura IV.15 que a quantidade de calor acumulado em 72h de hidratação aumentou conforme o teor de RCC adicionado as misturas incrementou. Esse aumento chegou a cerca de 41% na pasta com 30% de RCC.

Tabela V.5 – Calor acumulado por período e calor acumulado total

RCC	Calor acumulado (J/g)				
	Período de pré-indução	Período de indução	Período de aceleração	Período de desaceleração	Acumulado Total
0%	8,59	1,0	35,8	171,6	209,0
10%	11,80	1,4	36,4	187,0	225,5
20%	8,98	2,0	32,0	225,6	260,4
30%	10,59	2,7	27,0	264,1	294,8

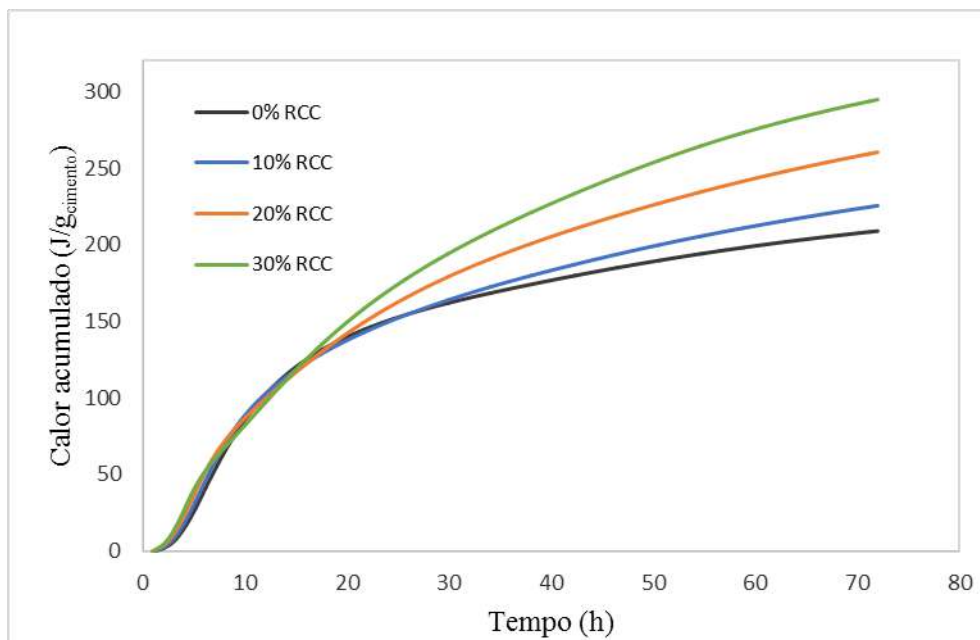


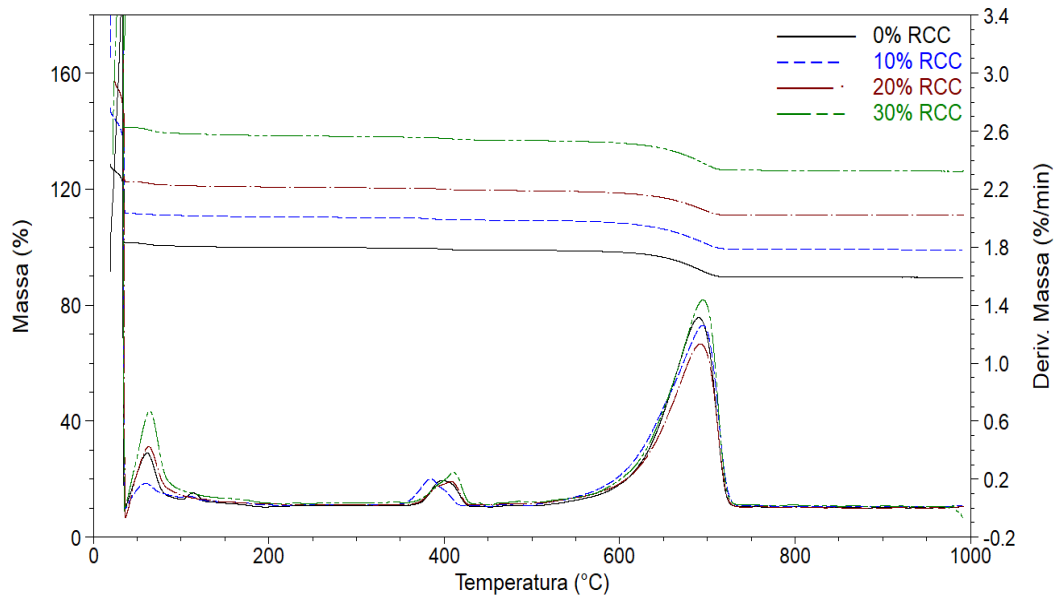
Figura V.14 – Curvas de calor acumulado para as pastas com 0, 10, 20 e 30% de RCC

Materiais pozolânicos podem diminuir o calor da hidratação devido à substituição do cimento e ao efeito de diluição. Porém no caso da metacaulinita, o efeito da reação pozolânica é compensado pelo efeito de fíler (FRIAS, 2000).

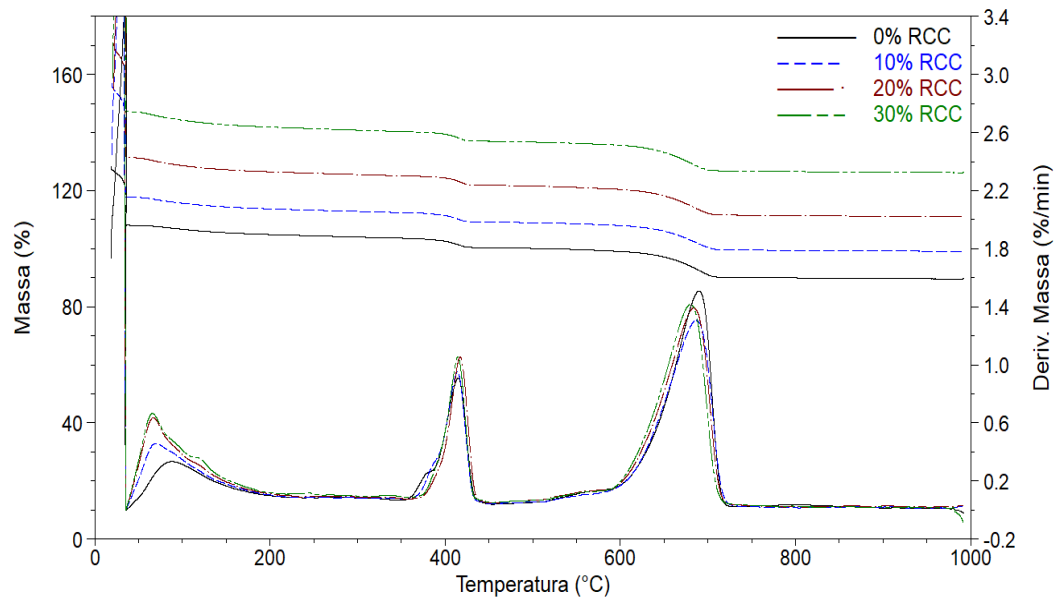
Este aumento no calor liberado é devido ao fato de que a presença de MK causa reações exotérmica adicionais, devido ao efeito fíler, à sua alta área de superfície específica e quantidade adicionada (LAGIER; KURTIS, 2007). Isto demonstra que a MK apresenta uma significativa ação pozolânica nos estágios iniciais da hidratação do cimento (CUNHA, 2008).

V.6. Análise térmica das pastas

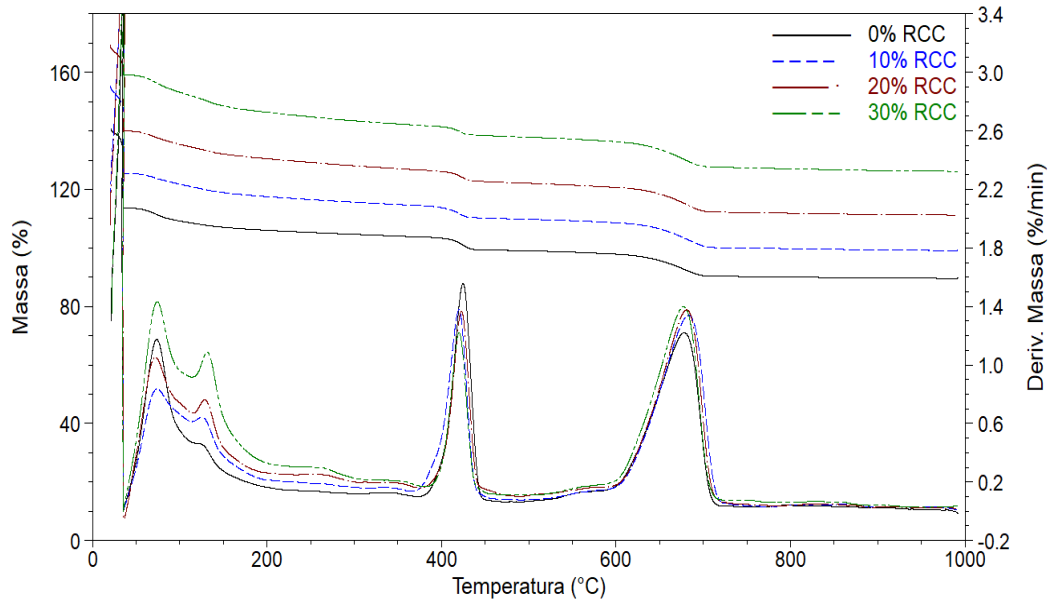
Na Figura V.15a-d estão apresentadas as curvas de TG/DTG das pastas fabricadas com 0, 10, 20 e 30% de RCC nas idades de 0,17 (4 horas), 1, 7 e 28 dias. As curvas estão corrigidas para a base da massa inicial de cimento:



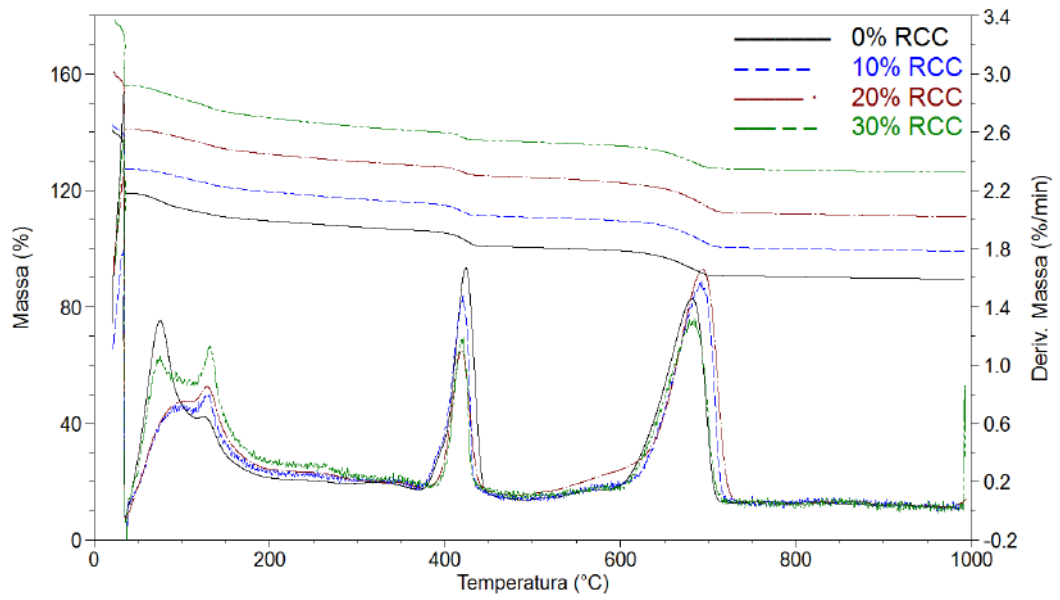
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura V.15 – Curvas de TG/DTG das pastas com teores de 0, 10, 20 e 30% de RCC nas idades de: (a) 0,17 dias, (b) 1 dia, (c) 7 dias e (d) 28 dias.

Como pode ser observado, conforme o tempo de hidratação aumenta, há um aumento de tamanho no pico, cujo máximo está torno de 150°C. É possível atribuir esse pico à presença de carboaluminatos e strätlingita, respectivamente (ANTONI, 2012). A perda de massa da fase C-S-H aumentou com o aumento do conteúdo de RCC, devido à maior taxa de reação de hidratação quando o RCC foi adicionado.

Os efeitos do aumento do grau de substituição do cimento por RCC nas pastas são evidenciados através de suas etapas de decomposição da curva DTG detalhadas nas Figuras V.15a-d. Quanto maior é a grau de substituição de cimento, menor é o pico de desidroxilação do CH na curva DTG e os mais altos são os vários picos DTG sobrepostos devido às etapas de desidratação da fase hidratada de silicato de cálcio e aluminato, que ocorrem antes da desidroxilação do CH, pois o CH está sendo consumido, formando novos produtos hidratados.

Foram quantificadas as perdas de massa nas faixas de temperatura, o teor de CH e CaCO_3 foram determinadas pelas Equações IV.1 e IV.2, respectivamente. O consumo de CH foi calculado pela diferença do conteúdo de CH entre a pasta analisada e a pasta de referência na mesma idade, ambos em base à massa inicial de cimento. Os resultados das pastas são mostrados na tabela V.6.

Tabela V.6 – Tabela dos teores dos produtos de hidratação e consumo de CH.

Teor de RCC	Idade (dias)	Água combinada total	Água combinada sem o CH	CH	CaCO ₃	Consumo de CH
0%	0,17	2,58	1,80	3,22	21,08	-
	1	7,78	4,43	13,78	23,14	-
	7	14,57	9,90	19,20	20,27	-
	28	18,43	12,70	23,54	22,27	-
10%	0,17	2,25	1,46	3,22	22,97	0,00
	1	8,66	5,41	13,35	21,96	0,43
	7	15,47	10,92	18,71	23,22	0,49
	28	16,23	11,60	19,04	24,71	4,50
20%	0,17	2,97	2,19	3,20	19,81	0,02
	1	9,60	6,38	13,25	23,57	0,53
	7	17,79	13,60	17,20	23,21	2,00
	28	16,26	12,48	15,54	28,55	8,00
30%	0,17	4,21	3,43	3,18	24,66	0,04
	1	10,02	6,81	13,17	23,47	0,61
	7	21,10	17,26	15,79	24,48	3,41
	28	19,27	15,83	14,17	22,13	9,36

O aumento no grau de substituição do cimento faz com que haja maior consumo cumulativo de hidróxido de cálcio pela metacaulinita e, portanto, menor é o restante hidróxido de cálcio na pasta conforme dados da Tabela V.6. Pelos resultados obtidos este efeito é mais pronunciado quanto maior é o grau de substituição e quanto maior é o tempo de hidratação, como pode ser observado nas Figuras V.16 e V.17:

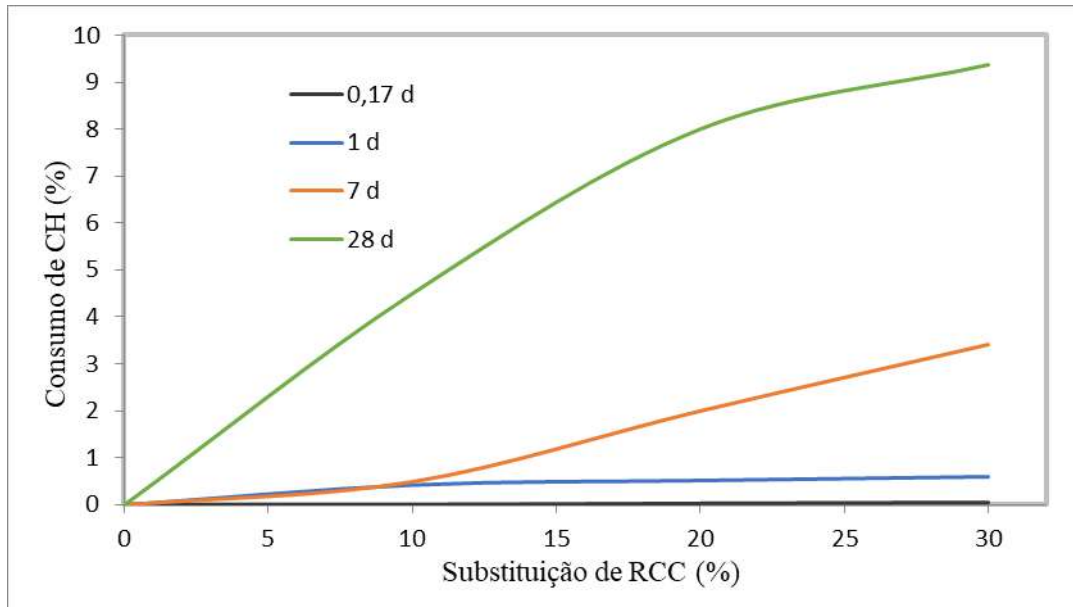


Figura V.16 – Consumo de CH versus substituição de RCC.

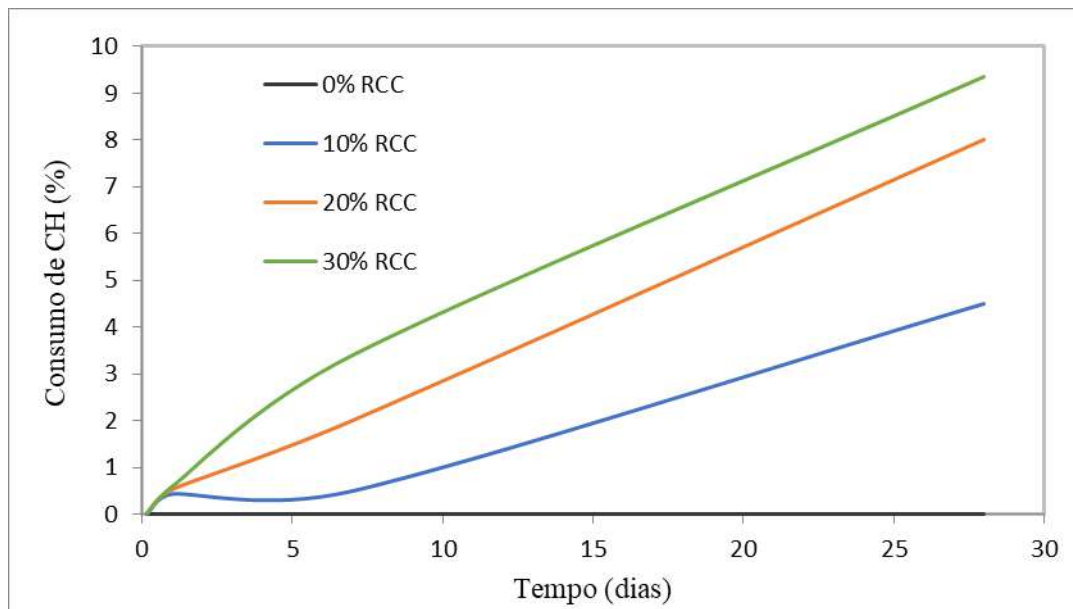


Figura V.17 - Consumo de CH no decorrer tempo.

V.7. Resistência à compressão

A Figura V.18 apresenta as curvas típicas obtidas no ensaio de resistência à compressão suportados pelos corpos de prova de pastas com substituição de 0, 10, 20 e 30% de RCC em relação a massa de cimento:

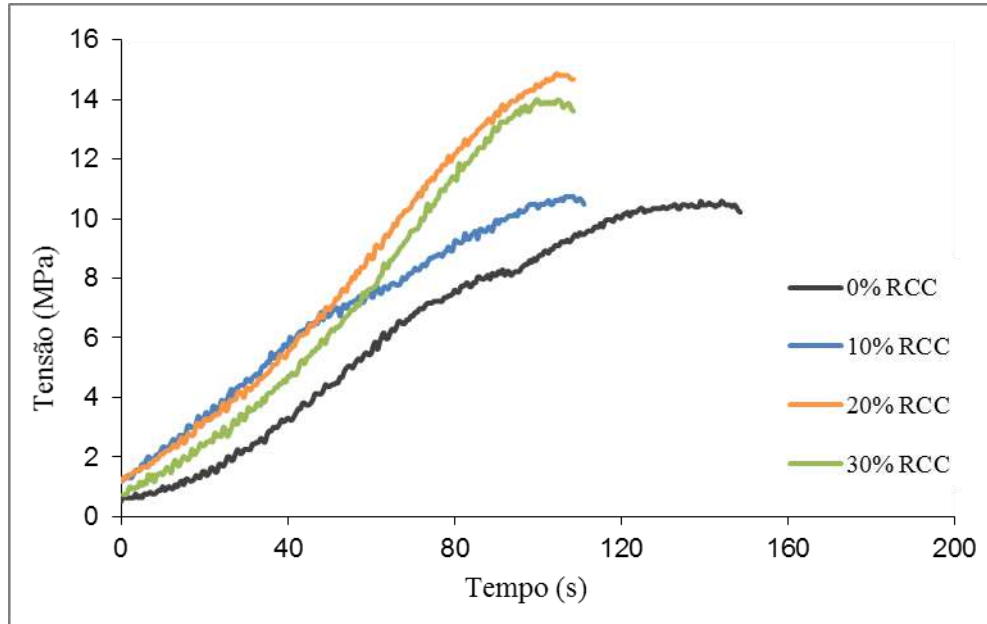


Figura V.18 - Curvas de resistência à compressão de pastas com 0, 10, 20 e 30% de RCC.

A Tabela V.7 e a Figura V.19 apresenta os valores máximos de resistência à compressão (Tensões de ruptura):

Tabela V.7 - Dados de resistência à compressão e coeficientes de variação.

Teor de RCC	f_c (MPa)	CV (%)
0%	10,43	3,78
10%	11,02	3,16
20%	14,74	4,32
30%	14,03	4,39

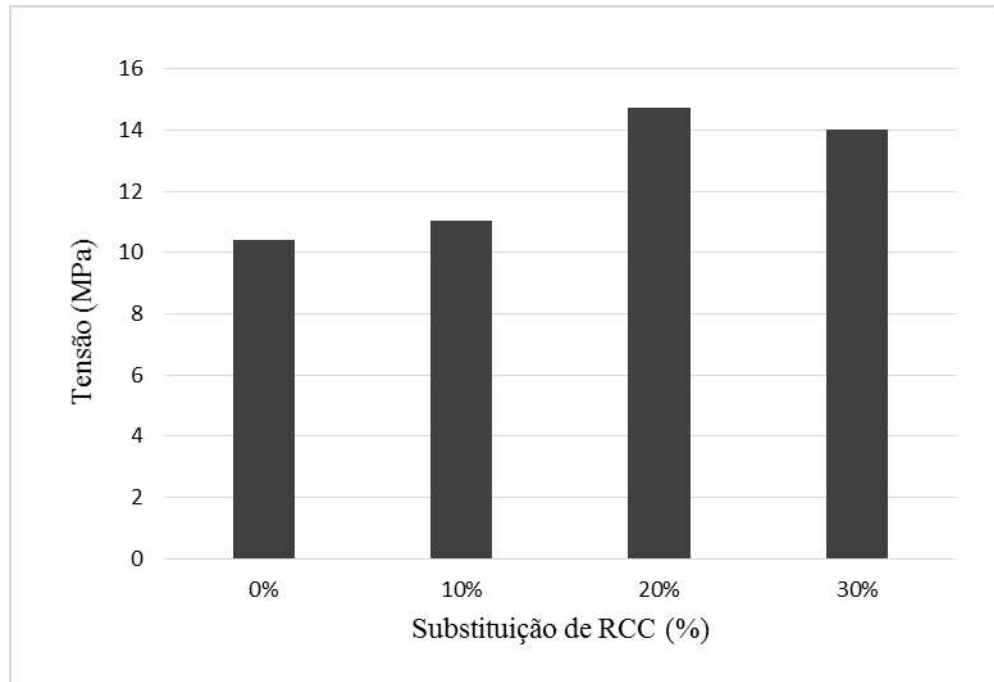


Figura V.19 – Resistência à compressão das pastas 0, 10, 20 e 30%.

Pode-se observar que todas as pastas com adições apresentaram resistências à compressão superiores à da pasta de referência na idade de 28 dias. Os incrementos foram de 6, 41 e 35%, respectivamente.

O aumento de resistência mecânica é devido à atividade pozolânica, que resulta na formação de novos produtos de hidratação e à formação de uma estrutura interna menos porosa. (AMBROISE, 1994). Esse resultado corresponde em princípio ao aumento do conteúdo de C-S-H visto na termogravimetria.

O melhor resultado foi para a pasta de 20% de substituição, isto corrobora o resultado do ensaio de compactação, em que este mesmo teor foi aquele cuja compacidade foi maior conforme se observa na Figura V.20.

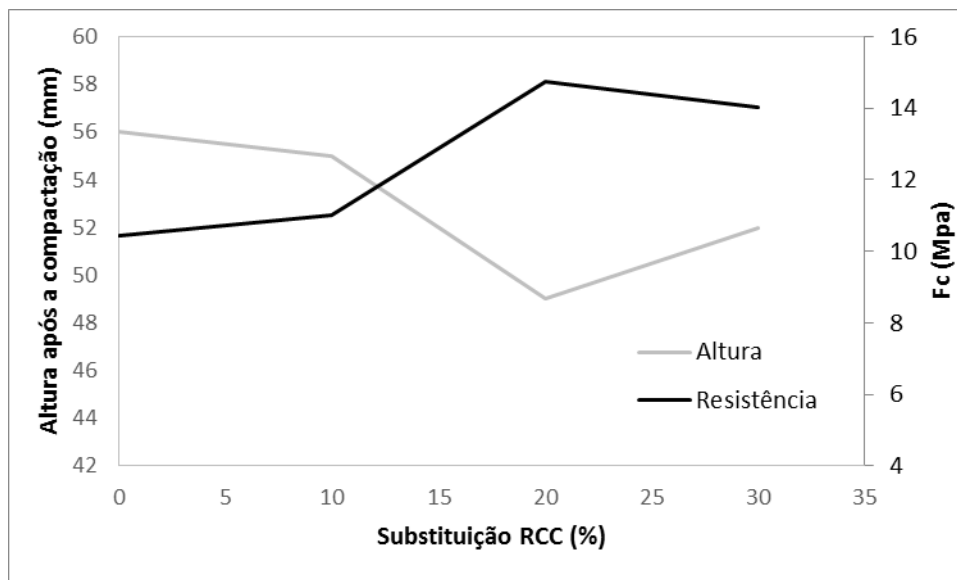


Figura V.20 – Gráfico comparativo entre os resultados de resistência à compressão e a altura ocupada após a compactação.

Capítulo VI – Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se tomar as seguintes conclusões:

- Os materiais Cimento Portland Classe CP II F-32 e resíduo caulínico estudados nesse trabalho apresentam características físicas e químicas semelhantes à de mesmos materiais constantes na literatura;
- As condições operacionais escolhidas no estudo da calcinação do resíduo caulínico permitiram obter um produto de calcinação com elevado teor de metacaulinita, e quase totalmente amorfo, condição ideal para se obter um bom material pozolânico.
- O uso de resíduo caulínico calcinado em substituição ao cimento promoveu modificações na cinética de sua hidratação acelerando as reações de hidratação e melhorando o grau de hidratação. Estes efeitos tornaram-se cada vez mais expressivos conforme a quantidade de RCC na pasta aumentou e foram atribuídos ao efeito de nucleação e às reações pozolânicas;

- A atividade pozolânica do resíduo caulínico calcinado, nas condições em que foi produzido, foi maior quanto maior o grau de substituição do cimento e quanto maior o tempo de hidratação.
- Em relação à resistência à compressão, observou-se que todas as adições aumentaram a resistência em 28 dias, quando comparadas com a pasta de referência. Isto se deve à atividade pozolânica do material estudado, que resultou na formação de novos produtos de hidratação, e também provavelmente à menor porosidade da pasta endurecida.
- A substituição com maior resistência foi a de 20%, que também foi a que teve maior grau de compactação observado no ensaio com o tubo Falcon, indicando que esse ensaio é um bom método para prever condições de maior resistência nos sistemas estudados.

Capítulo VII – Referências bibliográficas

ABRÃO, P. C. R. A. **Pozzolan as supplementary cementitious material: availability, reactivity, water demand and environmental indicators**. 2017. Tese (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

AÏTCIN, Pierre-Claude. **Concreto de Alto Desempenho**. Trad. Geraldo G. Serra. São Paulo: Pini, 2000a.

ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTINERA, F., SCRIVENER, K. **Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone**. Cement and Concrete Research, 2012.

AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S., PERA, J. **Properties of Metakaolin blended cements**. Advanced Cement Based Materials, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 12653: Materiais pozolânicos – Requisitos, 2014.

_____. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, 2014.

_____. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias, 2015.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: estudo de viabilidade técnica e econômica de produção do CAD com materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim**. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

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 altamente reativa**. Ambiente construído: revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 2002.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. **Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade**. Cerâmica, 2012.

BATTAGIN, A. F. **Características das escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos Portland brasileiros**. São Paulo: ABCP, 1987.

BULLARD, J.W., JENNINGS, H. M., et al. **Mechanisms of cement hydration**. Cement and Concrete Research, 2011.

COOK, D. J. **Calcined clay, shale and other soils**. Cement replacement materials. ress, 1986.

CORDEIRO, G. C.; **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CUNHA, A. L. C., GONÇALVES, J.P., DWECK, J. **Effect of metakaolin pozzolanic activity in the early stages of cement type II paste and mortar hydration**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008.

DAVIES, T. W. **Density reduction of kaolinite by flash heating**. Chemical Engineering Research and Design, 1985.

DE ALMEIDA, R. R. et al. **Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos**. Revista Matéria, 2007.

DWECK, J.. **Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008.

DWECK, J.; CUNHA, A. L. C. ; PINTO, Carolina Afonso ; GONCALVES, J. P. ; BUCHLER, Pedro Maurício . **Thermogravimetry on Calcined Mass Basis - Hydrated Cement Phases and Pozzolanic Activity Quantitative Analysis**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009.

DWECK J, Leonardo RS, Cartledge FK, Reales OAM, Toledo Filho RD, Gypsum content determination in Portland cements by thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015.

DWECK, J. Tecnologia Cerâmica, Publicação Interna do Curso de Processos Inorgânicos II, Escola de Química da UFRJ, 2019.

FENG, Q et al. **Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment**. Cement and Concrete Research, 2004

FLYNN, J. H. **Analysis of DSC results by integration**. *Thermochimica Acta*, v. 217, p. 129-149, 1993.

FRÍAS, M., DE 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, 2000.

GONÇALVES, J. P.; VELASCO, R.V., TOLEDO FILHO, R. D. **Estudio de la hidratación de las pastas de cemento Portland que contienen metacaolín empleando la técnica la técnica de análisis térmico**. Cemento. 2006.

GRIM, R. E. Cerâmica, 1953.

IEA and WBCSD (2018). **Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry**. IEA and WBCSD, Paris and Geneva. Disponível em: <https://webstore.iea.org/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>.

KIHARA, Y.; SHUKUZAWA, J. K. **Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil.** Cerâmica, v. 28, n. 145, p. 15-24. Rio de Janeiro, 1982.

LAGIER, F., KURTIS, K. E. **Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin.** Cement and Concrete Research, 2007.

LEE, L. M. **Determinação do Calor Específico do Xisto da Formação Irati e do Xisto de New Brunswick, usando o Calorímetro de Varredura Diferencial DSC-50.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2001.

LIMA, J. M. **Estudo de aproveitamento do resíduo de beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos.** Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará, 2004.

MASSAZZA, F.; COSTA, U. **Aspetti dell'ativita pozzolanica e proprietá dei cemento pozzolanici.** Cemento, 1979.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**, 3 ed. São Paulo, Editora Pini, 2008.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo – Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química.** Tese (Doutorado) - Instituto Militar de Engenharia, 2008.

NELSON, E.B.; GUILLOT, D. **Well Cementing.** Schlumberger, 2 ed. 2006.

NORTON, F.H.; **Introdução à Tecnologia Cerâmica.** Editora da Universidade de São Paulo, 2ª Edição, 1973. 123-129 p.

PALOU, M. et al. **The Effect of mekaolin upon the formation of ettringite in metakaolin-lime-gypsum ternary system.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

PÉRA, J., AMROUZ, A. **Development of highly reactive metakaolin from paper sludge.** Advanced Cement Based Materials, 1998.

PINTO, R. R. **Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetriaexploratória diferencial.** Tese (Mestrado) – Campinas-SP, 2011.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland: estudo em pasta.** Tese (Doutorado em engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2008.

ROCHA, C.A.A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, SNIC. 2018. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>>.

SCRIVENER, K. L., JOHN, V. M., GARTNER, E. L. **Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry.** Cement and Concrete Research. 2018

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. **Eco-efficient cements: Potencial, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry.** [s.l.] UNEP, 2016.

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

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2^a ed. rev. e atual. 2^o vol. São Paulo: Edgard Blücher, 1992b.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

WBCSD. **Cement Sustainability Initiative, Getting the Numbers Right, Project Emissions Report,** <http://www.gnr-project.org/>, 2016.

WILD, S.; KHATIB, J.; JONES, A. **Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete.** Cement & Concrete Research, 1996.

ZAMPIERI, Valdir A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas:** fabricação, hidratação e desempenho mecânico. 1993. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZHANG, M.; MALHOTRA, V. **Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete.** Cement & Concrete Research, 1995.