



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JEFFERSON MAIA LIMA

**ESTUDO DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE
CAULIM COMO MATÉRIA PRIMA NA PRODUÇÃO DE POZOLANAS PARA
CIMENTOS COMPOSTOS E POZOLÂNICOS**

BELÉM

2004

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Lima, Jefferson Maia.

Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos/ Jefferson Maia Lima; orientador, Arnaldo Manoel Pereira Carneiro. — Belém: [s. n.], 2004.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, 2004.

1. Caulim. 2. Beneficiamento de minério. 3. Cimento. 4. Resíduo. I. Título.

CDD - 21. ed. 553.61



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JEFFERSON MAIA LIMA

**ESTUDO DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE
CAULIM COMO MATÉRIA PRIMA NA PRODUÇÃO DE POZOLANAS PARA
CIMENTOS COMPOSTOS E POZOLÂNICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

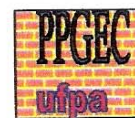
Área de concentração: Materiais de Construção

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo M. P. Carneiro

BELÉM

2004

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



**ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DO
BENEFICIAMENTO DE CAULIM COMO MATÉRIA PRIMA NA
PRODUÇÃO DE POZOLANAS PARA CIMENTOS COMPOSTOS E
POZOLÂNICOS**

AUTOR:

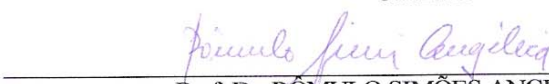
JEFFERSON MAIA LIMA


DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A BANCA EXAMINADORA
APROVADA PELO COLEGIADO DO CURSO DE
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL DO CENTRO
TECNOLÓGICO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ,
COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADA EM: / /

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ARNALDO MANOEL PEREIRA CARNEIRO
Orientador


Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
Membro


Prof. Dr. REMO MAGALHÃES DE SOUZA
Membro


Prof. Dr. PAULO SÉRGIO LIMA SOUZA
Membro

Visto:


Prof.ª. Dra. ANA ROSA BAGANHA BARP
Coordenadora do PPGEC / CT / UFPA

A *Deus*, por todas as conquistas e vitórias.

Aos meus *pais*, que sempre estão presentes na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, Todo Poderoso; obrigado por me conceder mais uma benção divina; obrigado por me colocar e me guiar nesse caminho longo e difícil que é a vida; obrigado por me fazer feliz em momentos que eu jamais esquecerei e, por mais essa conquista. Obrigado Senhor, pela vida !

Ao Professor Arnaldo Carneiro por sua forma de condução da minha orientação. Obrigado por tudo e, com certeza, fico orgulhoso de tê-lo como orientador e amigo.

Ao Professor Márcio Barata ficam as minhas sinceras palavras de agradecimento. Sem dúvida todo o processo de condução dos ensaios de laboratório e revisão do texto tiveram a sua colaboração de forma direta. Certamente contribuiu muito para a minha formação profissional mas, também pessoal, por incentivar, por se dedicar, por educar e orientar os temas e caminhos necessários à conclusão desse trabalho.

Aos Professores Thomas Scheller e Roberto Neves pela contribuição importante referente às análises mineralógicas dos materiais.

À todos os professores do Curso de Mestrado em Engenharia Civil da UFPA, em especial aos Professores Alcebíades Macedo, Jorge Ichihara e a Prof.^a Ana Rosa, pelo apoio e conselhos recebidos.

À Universidade Federal do Pará, em todos os seus segmentos, em especial ao Curso de Engenharia Civil e ao Laboratório de Materiais de Construção, principalmente aos Professores Salomão, José Pacha, Malaquias, Perilo, Elarrat, Adalberto, Maurício, Paulo Aranha, Eng^o Nelson Arantes, pelo apoio geral me trazendo experiência na vida acadêmica.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Gabriel e Marlene, que sempre me apoiaram em todos os momentos e, que se dedicaram para que eu buscasse sempre o melhor caminho; obrigado por estarem sempre ao lado e, com certeza, estarão a todo o momento dentro do meu peito. Aos meus irmãos Alisson e Gleison e minha prima Eliane por estarem sempre procurando ajudar de alguma forma.

Aos amigos e amigas do Mestrado, Lucyane, Mary, Fredy, Salame, Fábio, Alexandre, Alcir, Marcelo, Fádá, Roseline, Márcia Valéria, Dirce, Mara, Ellen, Jaqueline, por sempre me auxiliarem na realização dos trabalhos e, claro, pela ótima convivência durante esse período.

Aos amigos e alunos do curso de graduação Leila, Gabdulo, Ewerlane, Marcos, Monique, Marcelo, Rodrigo, Lyssya, Wagner, Sidney e Fábio (Química) que estiveram ao meu lado trabalhando e contribuindo para a realização dos ensaios e crescimento na nossa produção bibliográfica.

Aos técnicos e funcionários que sempre estiveram trabalhando para o bem caminhar dos ensaios da pesquisa. Em especial ao velho Urbano pelo seu bom humor e firmeza na condução dos ensaios. Ao sempre ativo Maneca pelos vários ensaios realizados ao longo de dois anos. Ao Natalino e Arnaldo por estarem sempre dispostos à colaborar para a conclusão das experiências. À Valmeire, Souza e Lidiane (Centro de Geociências) pela colaboração nos ensaios mineralógicos e pelo carinho. À Claudinha que sempre foi uma verdadeira irmã desde a minha graduação. As secretárias Cleide, Mary e Sílvia pela atenção e apoio. As responsáveis pela Biblioteca de Arquitetura Marina Lima e, Biblioteca Geral a Prof.^a Silvia Bittar e Soraya Bittar.

À CADAM, PPSA, CIBRASA, pela contribuição nos ensaios realizados e fornecimento dos materiais.

À CAPES e ao CNPQ.

Ao BANCO DA AMAZÔNIA SA e aos recentes colegas de trabalho, José Paulo, Antonilson, Joelson, Adney, Adriana, Selma, Adbeel, Márcio, Gustavo e todos que me apoiaram.

Aos membros da banca, Professores Rômulo Angélica, Remo Magalhães, Paulo Sérgio, pela relevante contribuição referente às correções e análises descritas.

Obrigado a todos.

“O caminho da sabedoria é não ter medo de errar.”

Paulo Coelho

RESUMO

O emprego de resíduos na construção civil pode vir a se tornar uma atividade de extrema importância e mais frequente, principalmente, pela quantidade disponível com potencialidades de reciclagem, possibilitando minimização dos impactos ambientais. As indústrias que beneficiam o caulim para ser utilizado na indústria de papel são responsáveis por gerar dois tipos de resíduos. Um deles, o resíduo contendo o argilomineral caulinita, apresenta potencialidade de ser utilizado como pozolanas na indústria da construção civil.

Essa pesquisa avaliou a viabilidade técnica de produção de pozolanas provenientes de misturas de diversos percentuais do resíduo caulínico com calcário, com vistas a incrementar a reatividade. Estudou-se os teores de substituição de cimento pelas pozolanas em 10%, 20%, 30%, 40%, 50% e 60%. O cimento utilizado foi do tipo CP I S 32 e as pozolanas foram produzidas em laboratório. Foram realizados os seguintes ensaios nos cimentos experimentais: massa específica, área superficial específica, água de consistência normal da pasta, tempo de pega e resistência à compressão. Nas pozolanas, além das análises química e física, foram realizados ensaios mineralógicos.

Baseando-se nos resultados encontrados e na literatura técnica, observou-se que a fabricação da pozolana mostrou-se eficaz, pois permitiu aos cimentos alcançar resistências à compressão muito maiores à referência mesmo com teores elevados de incorporação. É lícito concluir que a incorporação do calcário na calcinação do resíduo proveniente do beneficiamento do caulim confirmou ser uma excelente alternativa na produção de pozolanas de alta reatividade, podendo ser empregadas como adições minerais aos cimentos compostos ou pozolânicos substituindo argilas naturais calcinadas e principalmente na fabricação de elementos pré-fabricados em conjunto com fibras em geral.

Palavras-chave: resíduo; metacaulinita; cimentos; pozolana; resistência à compressão.

ABSTRACT

The use of residue in civil construction can to become a activity of extreme important and more frequent, mainly due to amount available with potential of recycling, possible reduction of environments impacts.

The kaolin industries produces two type of residue. The residue contain clay mineral kaulinite show potentially of is to employ by pozzolanas at the construction civil industry.

This research evaluates the technical viability to production of pozzolanas from mixtures in various percentagens of kaulinitic residue with limestone, wanting increase the reactivity. The contents of replacement of cement for pozzolanas is of 10%, 20%, 30%, 40%, 50% e 60% was studied. The cement employed was CP I S 32 and the pozzolanas was made in the laboratory. The following tests in the experiment cements were carried out: specific gravity, specific surface area, water of normal consistency, setting time and compressive strength. Also, were carried out mineralogical tests in the pozzolanas.

The incorporation of pozzolanas allowed to mortar obtain compressive strengths more than it reference even though in high contents. Due to the pozzolanas show a considerable hydraulic characteristic this it occurred. It waits of residue burned becomes a higher pozzolana to employ at the civil construction, mainly along with cement, mortars and concretes in the substitution of burning clays from natural deposits despite necessity of adding tests for confirmation and complementation of effects was observed.

Key words: wastes, metakaolin, cements, pozzolana, compressive strength.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE QUADROS	XV
LISTA DE SIGLAS	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 IMPORTÂNCIA	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA	5
2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS E POZOLÂNICOS	6
2.1 CIMENTO PORTLAND	6
2.1.1 Fabricação, composição e hidratação	7
2.1.2 Classificação dos cimentos	15
2.1.2.1 Cimentos Portland com adição de calcário	16
2.2 MATERIAIS POZOLÂNICOS	18
2.2.1 Histórico	18
2.2.2 Definições e classificação	18
2.2.3 Determinação da atividade pozolânica	20
2.2.4 Propriedades dos cimentos Portland com adição de pozolanas	22
3 ADIÇÕES MINERAIS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL	26
3.1 RESÍDUOS OU SUBPRODUTOS	26
3.1.1 Resíduos provenientes da indústria de papel	30
3.1.2 Resíduos provenientes da indústria cerâmica	31
3.1.3 Resíduo da indústria de beneficiamento de caulim (RBC)	32
3.2 METACAULINITA	34
3.2.1 Obtenção da metacaulinita	35
3.2.2 Calcinação das matérias primas	37
3.2.3 Reações pozolânicas da metacaulinita	41
3.2.3.1 Aspectos ligados ao processo de hidratação	42

3.2.3.2 Aspectos ligados à resistência de compressão	46
4 PESQUISA EXPERIMENTAL	49
4.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	50
4.2 MATERIAIS EMPREGADOS	52
4.2.1 Cimento Portland	52
4.2.2 Areia	52
4.2.3 Calcário	52
4.2.4 Resíduo do beneficiamento do caulim (RBC)	56
4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS POZOLANAS	59
4.3.1 Produção das pozolanas	59
4.3.2 Caracterização das pozolanas.....	61
4.4 PRODUÇÃO DOS CIMENTOS COMPOSTOS.....	63
4.5 CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DAS POZOLANAS	64
4.5.1 Ensaios no estado anidro e em pastas	64
4.5.2 Ensaios em argamassas	65
5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	66
5.1 POZOLANAS	66
5.1.1 Características químicas e físicas	66
5.1.2 Características mineralógicas	68
5.2 CIMENTOS COMPOSTOS	79
5.2.1 Massa específica e área específica – BLAINE	79
5.2.2 Água da pasta de consistência normal e tempo de pega	81
5.3 ANÁLISE DA REATIVIDADE DAS POZOLANAS	87
5.3.1 Resistência à compressão de argamassas	87
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
6.1 CONCLUSÕES	94
6.2 PESQUISAS FUTURAS	97
7 REFERÊNCIAS	99
ANEXO A	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Reações que ocorrem durante a queima da matéria prima para a formação do clínquer (ZAMPIERI, 1993; AÏTCIN, 2000a)	9
Figura 2	- Desenvolvimento das reações de formação do clínquer (ZAMPIERI, 1993; AÏTCIN, 2000a)	9
Figura 3	- Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor nos vários períodos de hidratação do cimento Portland (ZAMPIERI, 1993)	12
Figura 4	- DRX dos resíduos de descoloração e do tratamento de águas residuais da indústria de papel (PÉRA; AMROUZ, 1998)	30
Figura 5	- Elevação da temperatura em argamassas com metacaulinita (a) e cinza volante (b) (BAI; WILD, 2002)	44
Figura 6	- Calor de hidratação em relação ao tempo em argamassas com sílica ativa, metacaulinita e cinza volante (FRIAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000)	45
Figura 7	- Desenvolvimento de resistência à compressão de concretos (ZHANG; MALHOTRA, 1995)	46
Figura 8	- Comparação do desenvolvimento da resistência à compressão (CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994)	47
Figura 9	- Resistência à compressão aos 28 dias dos concretos de referências e com adições de SA, MC (BARATA, 1998)	48
Figura 10	- Difratoograma de raio-x do calcário	55
Figura 11	- Análise térmica (ATD-TG) do calcário	55
Figura 12	- Difratoograma de raio-x do RBC	58
Figura 13	- Análise térmica (ATD-TG) do RBC	58
Figura 14	- Fluxograma da produção e caracterização da pozolana RC	62
Figura 15	- Fluxograma da produção e caracterização das pozolanas A, B, C, D, E	62
Figura 16	- Fluxograma da produção dos cimentos compostos e avaliação da reatividade das pozolanas	64
Figura 17	- Difratoograma de raio-x da pozolana RC	69
Figura 18	- Difratoograma de raio-x da pozolana A	69

Figura 19	- Difratoograma de raio-x da pozolana B	70
Figura 20	- Difratoograma de raio-x da pozolana C	70
Figura 21	- Difratoograma de raio-x da pozolana D	71
Figura 22	- Difratoograma de raio-x da pozolana E	71
Figura 23	- Análise térmica (ATD-TG) da pozolana RC	72
Figura 24	- Análise térmica (ATD-TG) da pozolana A	72
Figura 25	- Análise térmica (ATD-TG) da pozolana B	73
Figura 26	- Análise térmica (ATD-TG) da pozolana C	73
Figura 27	- Análise térmica (ATD-TG) da pozolana D	74
Figura 28	- Análise térmica (ATD-TG) da pozolana E	74
Figura 29	- Difratoograma de raio-x da pozolana E calcinada à 850°C durante 2 horas.	77
Figura 30	- Difratoograma de raio-x da pozolana E calcinada à 950°C durante 2 horas.	78
Figura 31	- Água de consistência normal dos cimentos compostos experimentais em relação ao cimento puro	83
Figura 32	- Tempo de início de pega dos cimentos compostos experimentais em relação ao cimento puro	84
Figura 33	- Tempo de fim de pega dos cimentos compostos experimentais em relação ao cimento puro	84
Figura 34	- Tempos de pega da pozolana RC-C em relação ao cimento puro, pozolana RC e E	86
Figura 35	- Resistência à compressão da Pozolana RC em relação ao CP I S 32	91
Figura 36	- Resistência à compressão da Pozolana A em relação ao CP I S 32	91
Figura 37	- Resistência à compressão da Pozolana B em relação ao CP I S 32	92
Figura 38	- Resistência à compressão da Pozolana C em relação ao CP I S 32	92
Figura 39	- Resistência à compressão da Pozolana D em relação ao CP I S 32	92
Figura 40	- Resistência à compressão da Pozolana E em relação ao CP I S 32	93
Figura 1A	- Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x do CPI	

- Figura 2A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana A
- Figura 3A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana B
- Figura 4A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana C
- Figura 5A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana D
- Figura 6A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana E
- Figura 7A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana E calcinada à 850°C durante 2 horas
- Figura 8A** - Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana E calcinada à 950°C durante 2 horas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Tipo e classe dos cimentos nacionais	15
Tabela 2	- Porcentagens em massa dos componentes nos cimentos nacionais	15
Tabela 3	- Exigências físicas para os materiais pozolânicos (NBR 12653, 1992)	21
Tabela 4	- Exigências químicas para os materiais pozolânicos (NBR 12653, 1992) ...	22
Tabela 5	- Reservas mundiais e produção de caulim beneficiado	33
Tabela 6	- Comparação entre os resíduos calcinados da indústria de papel e as amostras provenientes de processos industrializados (PÉRA; AMROUZ, 1998)	41
Tabela 7	- Tempo de pega do cimento Portland com metacaulinita (AMBROISE; MAXIMILIEN; PÉRA, 1994)	43
Tabela 8	- Caracterização do Cimento Portland Comum CP I S 32	53
Tabela 9	- Caracterização química e física do calcário	54
Tabela 10	- Caracterização química e física do RBC	57
Tabela 11	- Porcentagens da mistura RBC-calcário para a fabricação das pozolanas	59
Tabela 12	- Variação das porcentagens da mistura cimento-pozolanas	63
Tabela 13	- Denominação dos cimentos compostos experimentais	63
Tabela 14	- Caracterização física das pozolanas	66
Tabela 15	- Caracterização química das pozolanas	67
Tabela 16	- Comparação entre a perda ao fogo real e a teórica da CaCO_3 nas pozolanas	68
Tabela 17	- Massa específica e área superficial específica dos cimentos compostos	80
Tabela 18	- Água de consistência normal e tempo de pega dos cimentos compostos	82
Tabela 19	- Resistências à compressão das pozolanas em relação ao CP I S 32	88
Tabela 20	- Resistências à compressão das pozolanas A, B, C, D, e E em relação à pozolana RC	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	-	Reações de formação de clínquer Portland (ZAMPIERI, 1993)	p. 8
Quadro 2	-	Principais compostos do clínquer e suas propriedades tecnológicas	10
Quadro 3	-	Principais períodos de hidratação e as suas características	11

LISTA DE SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATD-TG	Análises térmicas diferencial e termogravimétrica
CAD	Concreto de alto desempenho
CADAM	Caulins da Amazônia S. A.
CIBRASA	Cimentos do Brasil S. A.
DRX	Difratometria de raio-x
GEOSOL	Lakefield Geosol Ltda.
JCPDS	Joint Committe on Powder Diffraction Standards
MCAR	Metacaulinita de alta reatividade
NBR	Norma Brasileira Registrada
PPSA	Pará Pigmentos S. A.
RBC	Resíduo do beneficiamento do caulim

LISTA DE SÍMBOLOS

a/c	Relação água-cimento
μm	Micrometros (10^{-6} metros)
φ	Diâmetro médio
Cm	Centímetros
°C	Celsius
%	Por cento
H	Hora
Min	Minuto
:	Proporção

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA

O emprego de resíduos na construção civil pode se tornar uma atividade de extrema importância e mais freqüente dada a diversidade e, principalmente, a quantidade disponível e de potencialidade. É relevante que, quando se trata da utilização de **subprodutos e resíduos**¹ (urbanos, metalúrgicos, industriais, agrícolas, entre outros), necessariamente, verifica-se a possibilidade de minimização dos impactos ambientais e uma contribuição à proteção do meio ambiente (CINCOTTO; KAUPATEZ, 1988), evidenciado por uma provável redução no consumo de energia e de matéria prima, além do aproveitamento dos materiais regionais (CINCOTTO, 1988).

Não se deve esquecer que os resíduos em geral, que seriam descartados ou acumulados pelas indústrias, quando devidamente comprovado o seu potencial, poderiam ser destinados como insumos (adições minerais, agregados) e/ou matérias-primas secundárias (argilas) na produção de componentes (concreto, argamassas, cerâmicas) destinados à construção civil.

Esse fato pode ser satisfatório de forma a oferecer uma maior quantidade e variedade de materiais de construção, promovendo eventuais reduções no custo para a construção de habitações. Assim, a importância da reciclagem tanto na preservação ambiental quanto no fator econômico e social está ligada a aquisição de produtos, com desempenho satisfatório, a partir de materiais reciclados e alternativos (JOHN, 1996).

Alguns subprodutos e resíduos de outras indústrias já são utilizados na indústria da construção civil rotineiramente como pozolanas para argamassas e concretos (CINCOTTO, 1988; JOHN, 2000).

Cabe destacar a nível nacional a indústria de cimento, que evoluiu muito durante os últimos anos, disponibilizando cimentos fabricados com vários tipos de adições provenientes de subprodutos, tais como, a escória granulada de alto forno e as cinzas volantes. Mais de 5 milhões de toneladas de escória granuladas de alto forno, cinza volante, além de pedaços de

¹ Os **subprodutos** são geralmente denominados a partir do conhecimento de suas características e do seu potencial de utilização, enquanto que os **resíduos** industriais são considerados materiais sem destino, normalmente lançados e acumulados no ambiente (CINCOTTO, 1988).

pneus e borracha como combustíveis, são reciclados ao ano pela referida indústria (JOHN, 2000).

Um subproduto comercializado em grande escala na indústria da Construção civil, mais exatamente na produção de **concreto de alto desempenho (CAD)**, é a **sílica ativa** proveniente das indústrias de silício-metálico e ferro-silício. Alguns autores estimam que as indústrias nacionais geram aproximadamente 140 a 150 mil toneladas de sílica ativa ao ano (KULAKOWSKI *et al.*, 1996; DAL MOLIN, 1995).

Além desses mencionados acima, outros subprodutos e resíduos estão sendo pesquisados com vistas a serem empregados na indústria de cimento e da Construção civil; são eles as **cinzas de casca de arroz** (SILVEIRA; FERREIRA; DAL MOLIN, 1996; RÊGO; FIGUEIREDO; NEPOMUCEMO; 2002; POUHEY; DAL MOLIN, 2002), **lodos de esgotos sanitários incinerados** (GEYER A.; DAL MOLIN; CONSOLI, 2000; 2002), **escória de aciaria** (MASUERO *et al.*, 1998), **escória de cobre** (MOURA, 2000), o **resíduo do beneficiamento do caulim** (FLORES; NEVES, 1997; BARATA, 1998; BARATA; DAL MOLIN, 2002; SOUZA; DAL MOLIN, 2002), entre outros.

A maioria desses materiais, em razão das suas propriedades pozolânicas, reagem com o **hidróxido de cálcio** $[Ca(OH)_2]$ liberado na hidratação do cimento, formando **silicatos de cálcio hidratados** (CSH) e, por isso, podem ser chamados de materiais cimentícios suplementares (MEHTA; MONTEIRO, 1994; AÏTCIN, 2000a).

No âmbito regional, o Estado do Pará gera grandes quantidades de resíduos e subprodutos que são lançados ou acumulados no meio ambiente, pois é um dos estados que mais exploram jazidas naturais, tendo em vista o potencial do setor minero-metalúrgico que engloba seis grandes pólos (PARÁ, 2001).

Nesse contexto estão inseridas na Amazônia as indústrias que exploram e beneficiam o caulim para ser utilizado como cobertura para o papel. Estas indústrias são responsáveis por cerca de 86% da produção beneficiada de caulim no país no ano de 2001 (total estimado em 1.817.419 t) e, ainda, pela soma de 93% das exportações nacionais (BRASIL, 2002a).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos: um é constituído de quartzo proveniente do processo de desareamento e, o outro, constituído basicamente pelo argilomineral caulinita. O volume do resíduo caulínico estimado até o ano de 2000 está em torno de 4,15 milhões de toneladas (BARATA; DAL MOLIN, 2002) e, a disposição final desse material é realizada em lagoas de sedimentação que requerem grandes áreas de desmatamento para a sua construção (FLORES; NEVES, 1997).

Dentre uma das possíveis aplicações do resíduo caulínico, Barata e Dal Molin (2002) afirmam que a **metacaulinita** produzida mediante a calcinação desse resíduo é considerada como uma pozolana de grande reatividade, comparando-se com a sílica ativa já comercializada nacionalmente. Barata (1998), mostrou em sua pesquisa que concretos incorporando o resíduo de caulim calcinado apresentaram valores preliminares satisfatórios tanto para a resistência à compressão quanto para aspectos de durabilidade (taxa de absorção capilar e penetração de cloretos).

Outra possibilidade de utilização do resíduo do beneficiamento de caulim seria a calcinação conjunta com o calcário para a produção de pozolanas que apresentem fases com características hidráulicas, que podem ser geradas a partir das reações do **óxido de cálcio** (CaO), proveniente da decarbonatação da calcita (CaCO₃) durante a calcinação das matérias primas, com os silicatos e aluminatos presentes no resíduo caulínico calcinado (metacaulinita).

A provável ação hidráulica nessa pozolana, poderia aumentar o percentual de incorporação, sem prejudicar as resistências mecânicas, em razão da menor necessidade de Ca(OH)₂. As adições de pozolanas apresentam-se, geralmente, com um teor de incorporação pequeno diante da capacidade de fixação ótima de Ca(OH)₂ ficar em torno de 20% a 30% da massa total.

Em suma, comparado a qualquer outra argila procedente de jazidas naturais, o resíduo do processo de beneficiamento do caulim, por apresentar alta pureza (alto percentual de caulinita) e baixa granulometria, quando calcinado tende a proporcionar propriedades pozolânicas extremamente elevadas (BARATA, 1998; BARATA; DAL MOLIN, 2002). Isso favorece o seu potencial de emprego não somente como pozolanas adicionadas à mistura de concreto, mas sim, junto às indústrias de cimentos como matéria prima alternativa para a fabricação de cimentos pozolânicos ou compostos.

Esses fatos mostram a importância do emprego do resíduo proveniente da mineração do caulim na construção civil como materiais alternativos. Nesse aspecto, é interessante um trabalho de pesquisa que vislumbresse essa questão, além do caráter original, podendo trazer benefícios ecológicos, sem prejudicar os aspectos técnicos de resistência mecânica.

Em geral, o uso de subprodutos estaria plenamente justificado pelo critério do **desenvolvimento sustentável**², livrando do ambiente toneladas de resíduos depositados. Não se pode esquecer que, a utilização destes recursos pode se tornar uma atividade economicamente atraente e socialmente excelente, visando a criação de empregos no processamento destes materiais.

1.2 OBJETIVOS

Diante desse contexto, pretende-se estudar a viabilidade de produção de pozolanas com um incremento na reatividade através de misturas e calcinação de diversos percentuais de resíduo e calcário, comparando-as com a metacaulinita fabricada a partir da calcinação controlada do resíduo isolado, em vista de aumentar a incorporação no cimento Portland. O objetivo é produzir um cimento de menor custo energético sem prejudicar em demasia as propriedades mecânicas.

Parte-se da hipótese que a incorporação do calcário ao resíduo caulínico, permita que as pozolanas apresentem algum estado de hidraulicidade, fazendo com que se possa adicionar maiores teores ao cimento Portland. Além disso, a CaCO_3 presente no calcário que não for consumida pelas reações de formação de fases hidráulicas, dependendo da porcentagem de incorporação e das suas características, provavelmente contribuirá para acréscimos na resistência mecânica dos cimentos.

Os objetivos específicos são apresentados em seguida:

- Caracterização química, física e mineralógica dos produtos transformados provenientes da mistura e calcinação de resíduo e calcário;

² Tipo de desenvolvimento que satisfaz as necessidades econômicas do presente, sem comprometer a capacidade das futuras gerações. Leva em consideração, além dos fatores *econômicos*, aqueles de caráter *social* e *ecológico*, assim como as disponibilidades dos recursos naturais, a curto e longo prazo (TEIXEIRA, 2001).

- Caracterização física dos cimentos experimentais produzidos com a incorporação de percentuais variados das pozolanas;
- Adotar um teor ou uma faixa ideal de substituição de cimento pelas pozolanas levando-se em conta os maiores valores de resistência para cada idade ensaiada.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A pesquisa compreende seis capítulos. O primeiro capítulo discute a relevância no que diz respeito ao aspecto do aproveitamento de resíduos como materiais alternativos na indústria da construção civil, além dos objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo aborda, através de uma revisão da literatura, as principais propriedades, classificações e alguns ensaios pertinentes ao cimento Portland e aos materiais pozolânicos.

Da mesma forma, a partir de uma revisão bibliográfica, o terceiro capítulo destaca a utilização de adições minerais ativas inerentes de resíduos industriais na matriz de cimento. Em especial, mostra um breve relato a respeito do resíduo das indústrias que beneficiam o caulim para papel e, a sua possibilidade de ser reciclada como matéria prima na produção de pozolanas. Inclui, também, a influência da incorporação da metacaulinita nas propriedades mais importantes de argamassas e concretos.

O quarto capítulo descreve o programa experimental realizado para a avaliação do aproveitamento do resíduo caulínico como pozolana de elevada atividade, apresentando a metodologia adotada em cada ensaio com auxílio de fluxogramas, além das características dos materiais utilizados.

No quinto capítulo, com base na revisão bibliográfica, é elaborada a apresentação e análise dos resultados obtidos no programa experimental.

Estão inseridas no sexto capítulo as conclusões pertinentes da pesquisa, assim como, algumas sugestões para continuidade dos estudos referentes à aplicação do resíduo caulínico como matéria prima na construção civil.

2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS E POZOLÂNICOS

Os aglomerantes são materiais finamente divididos que, ao se adicionar água formam uma pasta com propriedades ligantes, a qual solidifica adquirindo resistência mecânica (ZAMPIERI, 1993; SILVA, 1991).

Várias são as classificações dos aglomerantes. Uma delas, considerada mais geral, distingue entre os quimicamente **inertes e os ativos**; as argilas cruas podem ser consideradas como inertes (endurecem por secagem a partir da perda de água), enquanto que a cal, o gesso e o cimento são chamados de ativos, pois endurecerem a partir de reações químicas (PETRUCCI, 1978; SILVA, 1991).

Outra forma de classificar, considerada a mais importante é quanto a sua hidráulicidade. Os aglomerantes são denominados de **hidráulicos** quando endurecem a partir da reação com a água e, também são resistentes à sua ação. No entanto, quando os produtos de hidratação não resistem a ação da água os aglomerantes são chamados de **não-hidráulicos** (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

É importante comentar que a calcinação do calcário e da gipsita geram, respectivamente, o Ca(OH)_2 e o gesso que são produtos considerados não-hidráulicos. Porém, o Ca(OH)_2 reage lentamente pelo **gás carbônico** (CO_2) presente na atmosfera formando um produto estável (CaCO_3). De forma análoga, os produtos finais formados serão estáveis em água quando o Ca(OH)_2 se combina com algumas formas presentes de sílica e alumina reativas, resultando em materiais com características cimentícias (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

2.1 CIMENTO PORTLAND

A utilização de materiais cimentícios é de longos anos, em razão, principalmente, das qualidades encontradas e importantes para a utilização junto ao assentamento de tijolos, revestimentos e peças estruturais (SILVA, 1991).

Os egípcios foram os primeiros a utilizarem materiais cimentícios (séc. V a. C.). Nesse caso o aglomerante era produzido a partir da calcinação da gipsita em temperaturas baixas ($< 200^\circ\text{C}$). Os gregos e romanos utilizavam calcários calcinados em temperaturas próximas de

800°C (SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; NEVILLE, 1997). Nessa época, descobriu-se que a adição de cinzas ou tufos vulcânicos, tijolos ou telhas cerâmicas moídos, produziam argamassas de maior desempenho e resistentes à água (NEVILLE, 1997).

No entanto, somente em 1756, John Smeaton foi o primeiro a descobrir que o poder hidráulico de algumas cales estava relacionado ao teor de impurezas (principalmente sílica e alumina) contido no calcário. Então Vicat (em 1818), através da dosagem e controle da proporção dos materiais, manifesta que é possível a fabricação de materiais cimentícios artificiais de maior qualidade a partir da mistura de calcários e argilas (ZAMPIERI, 1993).

Apesar disso, o cimento Portland, uma mistura em dosagens pré-estabelecidas de calcários com argilas calcinados e moídos, foi patenteado apenas em 1824 por Joseph Aspdin. O nome do cimento é atribuído especialmente à semelhança com as rochas da ilha britânica de Portland (NEVILLE, 1997, ZAMPIERI, 1993).

Portanto, como definição atual, o **cimento Portland** é um aglomerante hidráulico, produzido pelo aquecimento em altas temperaturas de calcários e argilas em dosagens pré-estabelecidas, moído em conjunto com a gipsita e outras adições (NBR 5732, 1991).

2.1.1 Fabricação, composição e hidratação

Resumidamente, o processo de fabricação dos cimentos, primeiramente, segue a homogeneização do calcário e da argila, em proporções pré-determinadas. As mesmas são misturadas e pulverizadas em moinhos. A moagem, conforme se trate de via úmida ou seca, é definida a partir do estado natural em que as matérias primas se encontram.

Em seguida, o *clínquer* é produzido a partir da calcinação da mistura crua (também chamada de farinha para fabricação em via seca e pasta em via úmida) em fornos rotativos à temperatura próxima a 1500°C. Logo após, o clínquer é resfriado rapidamente e moído novamente até os diâmetros das partículas alcançarem valores em média menores de 75 µm, em torno de 1 a 50 µm, dependendo do tipo de cimento (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Além disso, outras matérias primas e adições são misturadas ao clínquer, obtendo os variados tipos de cimento. Os materiais usualmente utilizados são a *gipsita*, as *escórias de alto-forno*, *materiais pozolânicos* e *carbonáticos* (BASÍLIO, 1983; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 1989).

Todas essas adições, em virtude da presença dos mesmos elementos químicos do clínquer, quando sozinhos ou em presença de Ca(OH)_2 , apresentam-se com propriedades hidráulicas (BASÍLIO, 1983).

Na produção de cimentos, as altas temperaturas nos fornos proporcionam reações químicas do calcário e das argilas que podem ser resumidas conforme mostrado no **Quadro 1** a seguir (ZAMPIERI, 1993).

Quadro 1 – Reações de formação de clínquer Portland (ZAMPIERI, 1993).

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 ; $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$; C_2S
900°C a 1200°C	Intensificação da cristalização do C_2S ; conversão do C_{12}A_7 e $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ 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 (clinkerização)

Sabe-se que nessas temperaturas altas são formados vários compostos químicos mediante as reações entre as matérias primas. Na **Figura 1** e na **Figura 2**, percebe-se que na saída do forno existem duas fases bem cristalinas, C_3S e C_2S , além de uma fase composta de C_3A e C_4AF mais ou menos cristalizada (AÏTCIN, 2000a).

Além desses, outros compostos em menor porcentagem podem estar presentes na massa de 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, 1994)

É importante salientar que a proporção da mistura crua depende da composição química das matérias primas (calcário e argilas) e, também, da composição química final do cimento Portland requerido (BASÍLIO, 1983).

Mehta e Monteiro (1994) em uma comparação de dois cimentos distintos, relatam que ocorre um aumento de 11,6% no C_2S e um decréscimo no mesmo valor de C_3S , em virtude da retirada de 1% de CaO para um acréscimo igual no teor de **dióxido de silício** (SiO_2).

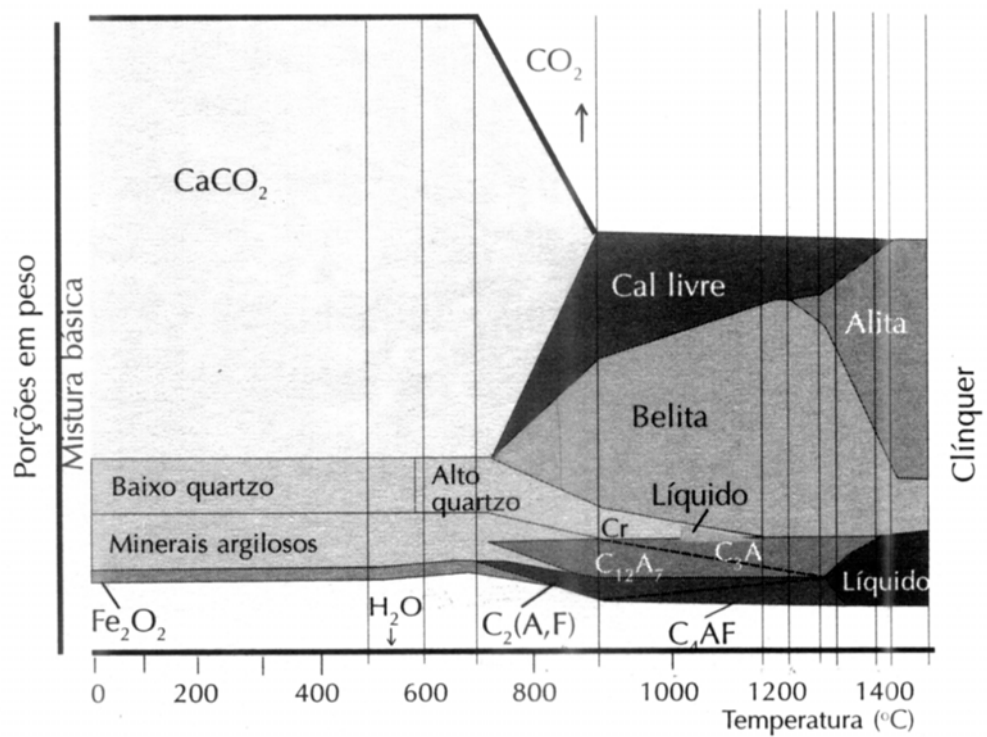


Figura 1 – Reações que ocorrem durante a queima da matéria-prima para a formação do clínquer (ZAMPIERI, 1993; AÏTCIN, 2000a).

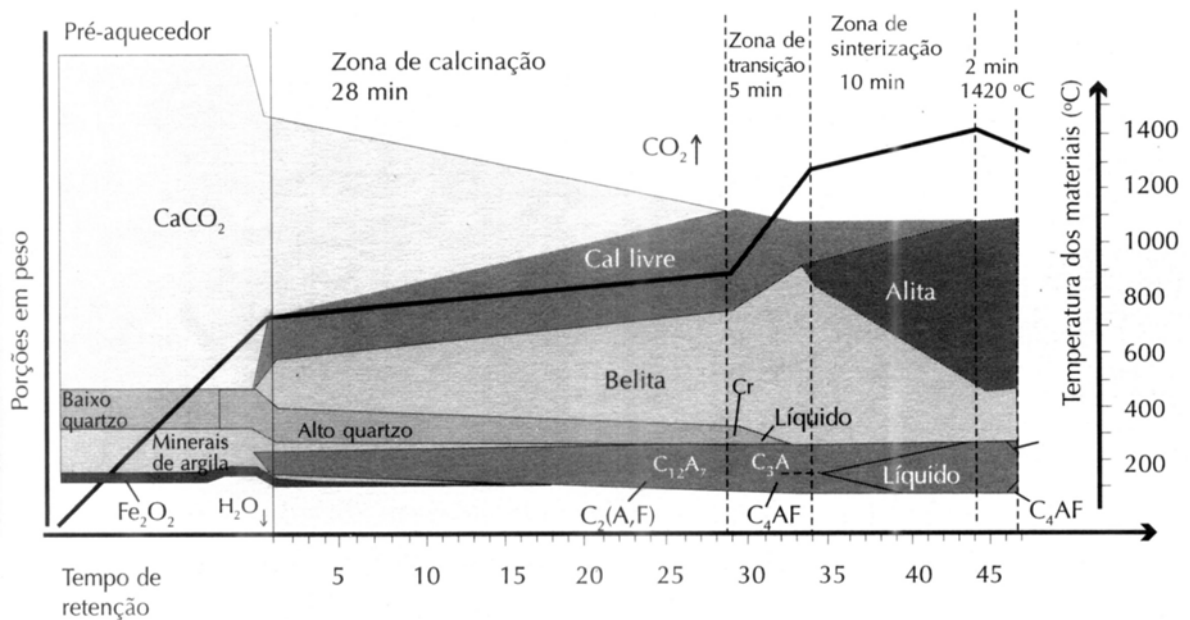


Figura 2 – Desenvolvimento das reações de formação do clínquer (ZAMPIERI, 1993; AÏTCIN, 2000a).

A **composição química** dos cimentos é normalmente expressa em termos de óxidos dos elementos presentes e, utiliza-se geralmente, abreviações para a denominação dos compostos, como descrito no **Quadro 2**.

Quadro 2 – Principais compostos do clínquer e suas propriedades tecnológicas

COMPOSTOS	ABREVIACÃO	NOME DO COMPOSTO	PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS
$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Silicato tricálcico	Endurecimento Rápido Alto Calor de Hidratação Alta Resistência Inicial
$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Silicato dicálcico	Endurecimento Lento Baixo Calor de Hidratação Baixa Resistência Inicial
$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	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
$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico	Endurecimento Lento; resistente a meios sulfatados; não tem contribuição para resistência mecânica

Obs.: É comum a utilização de abreviações na indústria cimenteira: C = CaO; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; S = SiO_2 ; De forma análoga, adota-se no trabalho: $\underline{\text{S}}$ = SO_3 ; $\underline{\text{C}}$ = CO_2 .

Esses compostos presentes no clínquer, quando em contato com a água, reagem quimicamente a partir da dissolução e neoformação de produtos com características de enrijecimento e resistência; esse processo é denominado de **hidratação** do cimento (BASÍLIO, 1983; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; ZAMPIERI, 1993).

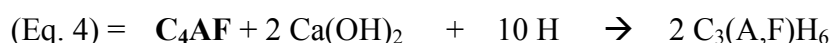
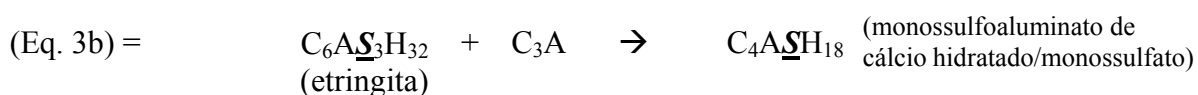
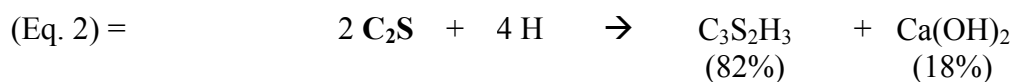
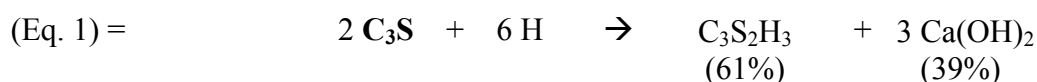
A hidratação do cimento Portland, apesar de largamente investigada, é um assunto extremamente complexo revelando aspectos não totalmente esclarecidos sendo difícil o acompanhamento das reações (BASÍLIO, 1983; ZAMPIERI, 1993).

Isso ocorre em razão das reações de hidratação dependerem de vários fatores como os efeitos da *relação água/sólido*, da *finura*, da *temperatura* e das *adições utilizadas* (ZAMPIERI, 1993). Entretanto, a hidratação do cimento Portland, de acordo com Zampieri (1993), pode ser sintetizada em quatro períodos mostrados no **Quadro 3**.

Quadro 3 – Principais períodos de hidratação e as suas características.

PERÍODO	CARACTERÍSTICAS	TEMPO
Inicial	Reações instantâneas e intensas	10 minutos
Indução ou dormente	Fase de baixa atividade com pequenas alterações na pasta de cimento; a mistura ainda pode ser manuseada normalmente	2 a 3 horas
Aceleração	Nova intensificação das reações de hidratação; coesão e resistência mecânica em razão dos produtos gerados	Até 12 horas
Desaceleração	Declínio da intensidade	Após 12 horas

De um modo geral, as principais fases sólidas (equações 1 a 4 mostradas a seguir) presentes na pasta de cimento formadas na hidratação são os silicatos de cálcio hidratados, sulfoaluminatos de cálcio, hidróxido de cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).



Novamente, de acordo com o **Quadro 2**, nota-se que o *calor de hidratação*, a *resistência à compressão*, a *resistência química* e o *tempo de pega*, são propriedades que estão relacionadas com a composição potencial dos silicatos e aluminatos formados na produção de clínquer (VAIDERGORIN, 1988). 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 (SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; ZAMPIERI, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Através de um *calorímetro de condução*, a caracterização do comportamento da pega e do período inicial de endurecimento em cimentos pode ser registrada pela taxa de liberação de calor em função do tempo (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

É ilustrada na **Figura 3** uma visão geral da curva da evolução das reações de hidratação mediante a taxa de liberação de calor nos principais períodos de hidratação.

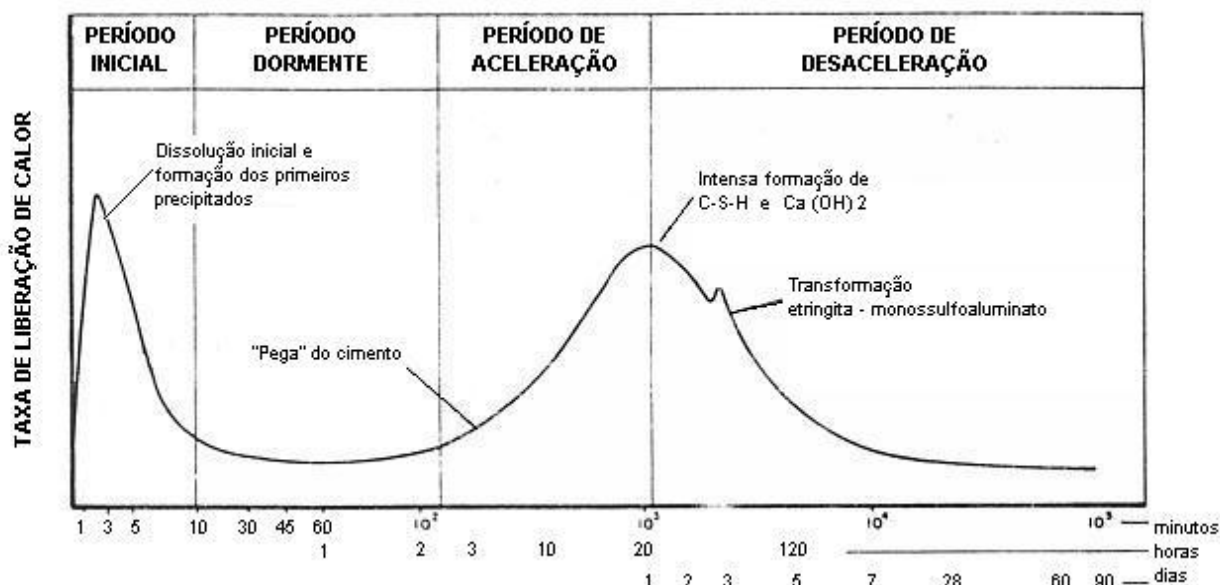


Figura 3 – Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor nos vários períodos de hidratação do cimento Portland (ZAMPIERI, 1993).

Percebe-se que, de acordo com o *período inicial*, o primeiro pico ascendente provavelmente representa o calor de dissolução de aluminatos e sulfatos. A rápida queda na curva e a manutenção em níveis baixos de liberação de calor destacam a redução da solubilidade dos aluminatos em razão da presença de sulfatos em solução. Antes de atingir o auge novamente, com a ação dos produtos gerados no começo do *período de aceleração*, a pasta inicia o enrijecimento e mostra o início da pega. Por fim, ainda no *período de aceleração*, a liberação de calor atinge um novo ciclo que inclui o calor de dissolução do C₃S e da formação de CSH (ZAMPIERI, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 1994) (ver **Quadro 3**).

Apesar das reações do cimento anidro com a água ocorrerem simultaneamente, nem todos os compostos hidratam na mesma velocidade (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

É sabido que a hidratação dos aluminatos é muito mais rápida do que a dos silicatos, principalmente, porque são os responsáveis pelo início do *enrijecimento* (perda da consistência) e da *pega* (solidificação) na pasta de cimento. Já os silicatos são os que determinam as características de *endurecimento* (taxa de desenvolvimento de resistência) (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

Entre os compostos do cimento, o C_3A é o que mais contribui para a liberação total de calor, especialmente nas idades iniciais. Logo após vem o C_3S e o C_4AF , respectivamente, o segundo e terceiro componente em importância no processo de liberação de calor total. O C_2S é o que menos contribui para a liberação de calor (SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

Especialmente, por essa razão, durante os primeiros 3 dias de hidratação, são liberados cerca de 50% do calor potencial e, nos primeiros 3 meses são liberados em torno de 90 do calor (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Em relação às **resistências mecânicas**, o C_3S é o grande responsável pela resistência especialmente até o fim do primeiro mês. Ao contrário, o C_2S tem uma pequena contribuição até os 28 dias e, somente adquire maior importância no desenvolvimento de resistência em idades mais avançadas. O C_3A também contribui para a resistência, principalmente até os primeiros 3 dias, enquanto que, o C_4AF praticamente em nada contribui para a resistência do cimento (BASÍLIO, 1983; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

A **resistência química** de certos cimentos está relativamente associada principalmente ao teor dos silicatos de cálcio e C_3A . Os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) quando hidratam-se liberam grande quantidade de $Ca(OH)_2$ e, esse por ser facilmente solúvel, tem efeito desfavorável sobre a resistência química às soluções ácidas. Para o C_3A , quando em porcentagens altas, favorece a partir da **etringita** ($C_6A_3S_3H_{32}$) (ver Eq. 3a), a formação do **monossulfato de cálcio hidratado** ($C_4A_3SH_{18}$) (ver Eq. 3b). Esse monossulfato torna o concreto de cimento Portland vulnerável ao ataque por sulfatos provocando expansões não desejáveis (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A **pega** é a propriedade que define o período em que se pode trabalhar adequadamente sem perda das características necessárias para a garantia da qualidade do produto final. Nesse tempo, estão contidos os intervalos de preparação, transporte e manuseio do aglomerante e, esses dependem da temperatura, finura e adições do aglomerante (SILVA, 1991; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986).

É chamado de *tempo de início da pega*, o período em que a pasta inicia a solidificação, ou seja, perde a sua trabalhabilidade. O período necessário para a pasta se solidificar totalmente é denominado *tempo de fim de pega*. As determinações do tempo de início e fim da pega são realizadas com o auxílio do *aparelho de Vicat* (MEHTA; MONTEIRO, 1994; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986).

Entre os compostos, o C_3A é o responsável pela rapidez de pega e, somente com a adição de proporção conveniente de gesso, a pega instantânea é controlada. O C_3S é o segundo componente com responsabilidade pelo tempo de pega do cimento. Os outros constituintes se hidratam lentamente, não tendo efeito sobre o tempo de pega (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Como ficou explícito nos parágrafos anteriores, a **finura** e o **diâmetro médio** das partículas do cimento tem grande influência nas reações de hidratação com a água. Logo, as reações serão mais rápidas quanto mais fino o grão de cimento e, conseqüentemente, o desenvolvimento de resistência inicial também será maior.

Mehta e Monteiro (1994) consideram que as partículas de cimento com diâmetros maiores que $45\mu\text{m}$ são difíceis de se hidratarem e, as que se apresentam com $75\mu\text{m}$ não são totalmente hidratadas. Por isso, o processo de moagem das partículas de clínquer é de grande importância na fabricação dos cimentos.

Da mesma forma, a finura dos grãos influencia no calor liberado na hidratação do cimento Portland. Em virtude das reações de endurecimento da pasta de cimento serem mais rápidas para os grãos mais finos, a liberação de calor de hidratação será superior e muito alta. Esse despreendimento de calor pode trazer conseqüências graves para os concretos e argamassas, pois quando ocorrem em excesso e sem controle, provocam algumas fissuras que são aberturas para agentes agressores (sulfatos, cloretos, CO_2 , etc.).

2.1.2 Classificação dos cimentos

Hoje em dia, são inúmeros os tipos de cimentos com propriedades distintas que dependem do tipo e teor de adições. O tipo de cimento constituído apenas de calcário e argilominerais, com adição de gesso para regular a pega, e denominado de **Cimento Portland Comum (CP I e CP I S)**. Na **Tabela 1** são mostrados os tipos e classes de resistências dos cimentos nacionais regidos pelas normas elaboradas pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). As porcentagens em massa dos componentes são apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 1 – Tipo e classe dos cimentos nacionais.

NOME TÉCNICO	DESIGNAÇÃO DO TIPO E CLASSE DE RESISTÊNCIA	NORMAS
Cimento Portland Comum	CP I 25 – 32 – 40 CP I S 25 – S 32 – S 40	NBR – 5732
Cimento Portland Composto	CP II E 25 – E 32 – E 40 CP II Z 25 – Z 32 – Z 40 CP II F 25 – F 32 – F 40	NBR – 11578
Cimento Portland de Alto-forno	CP III 25 – 32 – 40	NBR – 5735
Cimento Portland Pozolânico	CP IV 25 – 32	NBR – 5736
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	CP V ARI	NBR – 5733
Cimento Portland Resistentes a Sulfatos	Sigla original acrescida de “RS”	NBR – 5737

Tabela 2 – Porcentagens em massa dos componentes nos cimentos nacionais.

TIPOS	CLASSES DE RESISTÊNCIA	COMPONENTES (% em massa)			
		Clínquer + sulfato de cálcio	Escória de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
CP I	25 – 32 – 40	100	-	-	-
CP I S	25 – 32 – 40	99 – 95	1 – 5	1 – 5	1 – 5
CP II E	25 – 32 – 40	94 – 56	6 – 34	-	0 – 10
CP II Z	25 – 32 – 40	94 – 76	-	6 – 14	0 – 10
CP II F	25 – 32 – 40	94 – 90	-	-	0 – 10
CP III	25 – 32 – 40	65 – 25	35 – 70	-	0 – 5
CP IV	25 – 32	85 – 45	-	15 – 50	0 – 5
CP V ARI	-	100 – 95	-	-	0 – 5

Do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, Aïtcin (2000b) indica que no início do século XXI, as indústrias de cimento desenvolverão aglomerantes alternativos que poderão ser menos prejudiciais ao meio ambiente.

O mesmo autor salienta a importância desses “aglomerantes do futuro”; esses deverão ter baixos teores de C_3S e, também de clínquer e, por isso, precisarão apresentar propriedades mais estáveis. Os mesmos seriam fabricados com a utilização de combustíveis alternativos, além de teores expressivos de materiais cimentícios suplementares resultando na confecção de concretos muito mais duráveis, em vez de concretos convencionais.

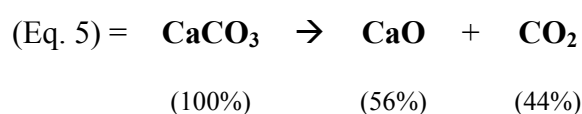
Em razão dos variados tipos de cimento Portland comercializados também é grande o número de adições possíveis de serem utilizados na indústria de cimentos e, com isso, existe a necessidade de avaliação da qualidade dessas adições, seja isoladamente ou incorporadas aos cimentos.

Entende-se ainda que se comparado com um cimento que contém elevados percentuais de adições, os cimentos com níveis baixos (CP I e CP I S) podem permitir a visualização dos reais efeitos de qualquer adição nas propriedades e características dos cimentos.

Dentre as adições mencionadas anteriormente (item 2.1.1), relata-se a seguir aspectos gerais sobre a influência da incorporação de calcário nas propriedades do cimento Portland. Além dessa adição, no item 2.2 são descritos os principais fatores referentes aos materiais com características pozolânicas.

2.1.2.1 Cimentos Portland com adição de calcário

O calcário é um minério composto principalmente do mineral denominado **calcita** ($CaCO_3$). Além desse, geralmente existem outros minerais na forma de impurezas, tais como, a **dolomita** [$CaMg(CO_3)_2$], os argilominerais e matéria orgânica (CINCOTTO, 1988; BASÍLIO, 1983). O calcário, admitindo-o isento de impurezas, quando calcinado geralmente decompõe-se na seguinte forma:



O uso do calcário como adição na etapa final de fabricação de cimento, garante diversos benefícios para algumas propriedades do cimento (ODLER, 2000). Entre esses temos os de caráter técnico, econômico e ecológico. No que diz respeito aos aspectos técnicos, a incorporação de calcário incrementa as resistências dos cimentos nas idades iniciais. Os benefícios econômicos retratam a possibilidade de se obter cimentos com resistências similares aos do cimento Portland, levando em consideração uma produção e investimentos menores por tonelada de cimento. Conseqüentemente, os efeitos ecológicos seriam as reduções nas emissões de CO₂, preservação de recursos minerais e menor consumo de combustíveis por tonelada de cimento (BONAVETTI *et al.*, 2003).

Os efeitos da adição de calcário nos cimentos são exclusivamente de natureza física da CaCO₃. Portanto, a matéria prima utilizada deve apresentar um alto teor de CaCO₃ (superior à 80%) sem a presença de argilominerais e matéria orgânica para evitar efeitos adversos desses nas propriedades dos cimentos (CINCOTTO, 1988; ODLER, 2000; BONAVETTI *et al.*, 2003).

A ação física da CaCO₃ causa um melhor empacotamento na estrutura granular do cimento e uma maior dispersão dos grãos (BONAVETTI *et al.*, 2003). Além disso, as partículas de calcário atuam como núcleos para a cristalização do Ca(OH)₂ (BONAVETTI *et al.*, 2003; ODLER, 2000). Esses efeitos simultâneos produzem uma aceleração na hidratação dos grãos do cimento Portland, principalmente nas partículas do C₃S. Conseqüentemente, em termos gerais, o efeito na aceleração na hidratação pela adição de calcário resulta em um moderado crescimento nas resistências iniciais dos cimentos.

De acordo com Bhatti (1991) esse efeito acelerador é mais expressivo quando os níveis de incorporação de calcário são maiores e, também, para partículas de tamanho menores. O calcário, do ponto de vista químico, não é considerado pozolânico, porém reage com C₃A do cimento para formar **carboaluminatos de cálcio hidratados (C₄A₂H₁₁ ou CaCO₃ . C₃A . 11H₂O)**. Isso ocorre naturalmente em função da reatividade do calcário que é consumido nas primeiras horas de hidratação (CINCOTTO, 1988). Segundo Odler (2000) os carboaluminatos de cálcio formados contribuem para um acréscimo na resistência e no endurecimento das pastas de cimento. Em baixos teores de adição de calcário, a textura na pasta endurecida não difere significativamente da pasta de cimento Portland pura. No entanto, quando os teores são maiores, o calcário aparece principalmente na forma de partículas cristalinas eventualmente distribuídas na pasta (ODLER, 2000).

2.2 MATERIAIS POZOLÂNICOS

2.2.1 Histórico

Há muito tempo atrás, na antiguidade, tanto os gregos quanto os romanos utilizaram junto às argamassas de cal e areia a adição de materiais de origem vulcânica para se obter melhores desempenhos mecânicos (ZAMPIERI, 1993; PETRUCCI, 1978).

Além destes, nas regiões onde havia falta de material de origem vulcânica, os romanos também aproveitaram como adições em argamassas de cal e areia, os tijolos, as telhas e louças cerâmicas depois de moídas. Do mesmo modo, no Egito e na Índia foram utilizados tijolos e telhas cerâmicas moídas na fabricação de pozolanas (SOUZA SANTOS, 1992b; PETRUCCI, 1978).

2.2.2 Definições e classificação

Nesse sentido, a designação de **pozolana** se originou da utilização de materiais provenientes de regiões onde se encontravam cinzas vulcânicas, tais como a Ilha de Santorim e próximas à cidade de Nápoles. Em consequência das cinzas mais conhecidas e consideradas de melhor qualidade estarem próximas do *Monte Puzzouli*, este foi o motivo para a denominação do material (ZAMPIERI, 1993).

O termo pozolana, mais recentemente, pode ser entendido por todos os 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 com o Ca(OH)_2 formando compostos com propriedades cimentícias (SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; ASTM C 618, 1991; NBR 12653, 1992; MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; SABIR; WILD; BAI, 2001).

Quaisquer materiais que apresentem as mesmas características descritas acima podem ser considerados pozolânicos, sejam naturais ou artificiais, geralmente denominados de **adições minerais** (discutidos no Capítulo 3).

Um exemplo clássico de pozolana, muito utilizada nos dias atuais, é a argila calcinada, adquirindo propriedades pozolânicas em razão do desordenamento da estrutura cristalina. A **argila** é um material natural finamente dividido constituído sobretudo de argilominerais (silicatos hidratados de alumínio). Quanto maior o teor de argilominerais nas matérias primas, maior será a atividade pozolânica das argilas calcinadas. As argilas constituídas essencialmente do argilomineral **caulinita** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) são denominadas de **caulim** (SOUZA SANTOS, 1992a).

Nesse sentido, a partir do conhecimento das propriedades pozolânicas de alguns materiais, os mesmos, são definidos conforme a NBR 12653 (1992) da seguinte forma:

- a) *NATURAIS* → materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar; e
- b) *ARTIFICIAIS* → materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica.

A referida norma, ainda ressalta que as pozolanas consideradas artificiais são subdivididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais, conforme descrito abaixo:

- a) *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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- b) *CINZAS VOLANTES* → resíduos finamente divididos provenientes da combustão de carvão pulverizado ou granulado com atividade pozolânica; e
- c) *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 diferem das classes anteriores.

Mehta e Monteiro (1994) apresentam uma divisão simplificada e, como tal, pode ser aceita:

- a) *MATERIAIS NATURAIS* → materiais que tenham sido processados com o único propósito de produzir uma pozolana. O processamento consiste usualmente de britagem, moagem, classificação por tamanho e, em alguns casos, pode também incluir ativação; e
- b) *SUBPRODUTOS* → materiais que não são produtos primários de suas respectivas indústrias produtoras. Subprodutos industriais podem ou não requerer um processamento qualquer antes do emprego como adições minerais.

2.2.3 Determinação da atividade pozolânica

No que se refere à atividade pozolânica dos materiais, necessariamente para serem qualificados como tal, os mesmos devem apresentar duas características básicas (ZAMPIERI, 1993; CINCOTTO; KAUPATEZ, 1988; BATTAGIN, 1987):

- a) *Reagir com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em temperatura ambiente por um tempo não muito longo; e*
- b) *Formar compostos aglomerantes e insolúveis em água similares aos obtidos na hidratação do cimento Portland.*

Tanto a intensidade quanto a velocidade de reações, assim como, a neoformação de compostos cimentícios, dependem de cada pozolana (ZAMPIERI, 1993). Essas necessitam de alguns fatores para dar origem a atividade pozolânica, tais como, a superfície específica elevada, a presença de SiO_2 e **óxido de alumínio (Al_2O_3)** amorfos e capacidade de combinar com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (BATTAGIN, 1987). Em outras palavras, é essencial o conhecimento prévio da composição química, das características físicas e da mineralogia da pozolana.

Massazza e Costa³ (1979 apud KIHARA; SHUKUZAWA, 1982) relatam que a atividade pozolânica para as idades iniciais se dá mediante a superfície específica. Nas idades

³ MASSAZZA, F.; COSTA, U. *Aspetti dell'attività pozzolanica e proprietà dei cemento pozzolanici. II Cemento*, Roma, 76 (1): 3-18, gen./mar. 1979.

mais avançadas, a dependência das reações está ligada à quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 potencialmente reativas.

Desse modo, percebe-se que são vários os materiais com possibilidade de apresentar atividade pozolânica e, portanto, os mesmos necessitam, além das classificações adotadas, de parâmetros para um maior controle de qualidade e desempenho. De acordo com prescrições da NBR 12653 (1992) as exigências físicas e químicas para as pozolanas são apresentadas a seguir na **Tabela 3** e **Tabela 4**.

Conseqüentemente, nesse sentido, a determinação da atividade pozolânica de qualquer material pode ser realizada por ensaios mecânicos com cimento Portland (NBR 5752, 1992) e, também, com o Ca(OH)_2 (NBR 5751, 1992).

A NBR 5752 (1992) constitui um método seguro e real, pois revela a verdadeira ação pozolânica do material estudado na matriz cimentícia (ZAMPIERI, 1993), embora esses resultados possam variar em razão das características físicas e mineralógicas de cada cimento. Nesse ensaio, preparam-se argamassas em dois traços distintos, sendo um de referência e, o outro, com substituição de 35% do volume de cimento por pozolana. O índice de pozolanicidade é definido pela relação da resistência aos 28 dias entre as duas argamassas. Um material para ser considerado como pozolânico, deve apresentar um índice igual ou superior a 75%.

Tabela 3 – Exigências físicas para os materiais pozolânicos (NBR 12653, 1992).

PROPRIEDADES	CLASSES		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 μm , % máx.	34	34	34
Índice de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % mín.	75	75	75
Índice de atividade pozolânica com o Ca(OH)_2 aos 7 dias, em MPa	6,0	6,0	6,0
Água requerida, % máx.	115	110	110

Uma vez considerada variante da NBR 5752 (1992), a pozolanicidade também pode ser constatada através da NBR 5751 (1992). Nesse ensaio são confeccionadas argamassas que contenham dois volumes de pozolana para um volume de Ca(OH)_2 . Para esse caso a determinação da resistência é aos 7 dias de idade e, o material será considerado pozolânico, se as argamassas apresentarem valores superiores à 6,0 MPa.

Apesar da pureza e da uniformidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ facilitar o controle dos resultados obtidos, o ensaio não retratar a situação mais comum proporcionada pela hidratação dos cimentos (ZAMPIERI, 1993).

Tabela 4 – Exigências químicas para os materiais pozolânicos (NBR 12653, 1992).

PROPRIEDADES	CLASSES		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}_3$, % mín.	70	70	50
SO_3 , % max.	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade, % máx.	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, % máx.	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em Na_2O , % max.	1,5	1,5	1,5

Em outro exemplo, Zampieri (1993) empregou um método alternativo para a verificação da atividade pozolânica utilizado por pesquisadores do **Institut National des Sciences Appliquées (INSA)**. Esse método está baseado na maior resistência à compressão de amostras confeccionadas em variadas proporções pozolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Apresenta como vantagem a possibilidade de visualização da quantidade exata de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumida por qualquer tipo de pozolana mediante a obtenção da “**curva de resistência**”.

Independentemente dos ensaios citados para previsão de atividade pozolânica de materiais, outros métodos, com base na caracterização mineralógica podem auxiliar na identificação dos materiais pozolânicos. Entre eles a **difratometria de raio-x (DRX)** e, de modo suplementar, as **análises térmicas diferencial e termogravimétricas (ATD-TG)** têm grande importância na caracterização da estrutura amorfa e desordenada, além de fases inertes, essas capazes de minorar a atividade pozolânica (BATTAGIN, 1987; PRICE, 1981).

2.2.4 Propriedades dos cimentos Portland com adição de pozolanas

A reação pozolânica nos cimentos somente ocorre a partir da liberação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na hidratação do cimento Portland. Nesse caso, quando as pozolanas são adicionadas ao cimento Portland, os compostos silicosos e alumino-silicosos das pozolanas, reagem com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gerando novos produtos com propriedades cimentícias.

O Ca(OH)_2 é um dos compostos da pasta de cimento responsável pelo pH alto, garantindo a estabilidade da camada passivadora da armadura. Entretanto, é solúvel e muito vulnerável as reações tanto com a água quanto com íons agressores e contribui muito pouco nas resistências mecânicas. No primeiro caso ocorre um fenômeno de lixiviação nos concretos e, eflorescências nas argamassas. No segundo, pode acontecer a formação de produtos expansivos (etringita) em idades avançadas, sem esquecer da carbonatação (MEHTA; MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997; AÏTCIN, 2000a).

A pozolana quando adicionada na fabricação de cimentos traz outras vantagens além das reações pozolânicas. Uma delas é a ação física (efeito “*filler*”) mediante o preenchimento dos vazios deixados pelos grãos de cimentos na pasta hidratada, pelas pequenas partículas das pozolanas (AÏTCIN, 2000a).

A outra vantagem seria a redução na extração de matérias primas argilosas necessárias para a fabricação de uma certa quantidade de cimento Portland, pois, para cada tonelada de cimento uma porcentagem seria substituída pela pozolana. Conseqüentemente, no mesmo raciocínio, os níveis de emissão de CO_2 para a atmosfera seriam menores para a mesma tonelada de cimento Portland com pozolana (JOHN, 2000).

Souza Santos (1992b) acrescenta que as pozolanas quando adicionadas às argamassas e concretos favorecem, em relação aos sem adição, produtos com melhores características por um custo mais razoável. No geral, com base na grande quantidade de energia necessária para a produção de clínquer, a adição de pozolanas é uma opção para diminuir os custos na produção de cimentos (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982).

No entanto, a verdade é que o provável custo inferior relacionado à produção dos cimentos adicionados com pozolanas permanece em mãos dos próprios produtores de cimento, não necessariamente, sendo repassado posteriormente ao consumidor final.

Certo que a adição de materiais pozolânicos traz melhorias, alguns efeitos relacionados com as propriedades das argamassas e concretos mais importantes são comentados por vários autores e sucintamente descritos a seguir (SOUZA SANTOS, 1966; PRICE, 1981; CALLEJA, 1981; KIHARA; SHUKUZAWA, 1982; MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os cimentos com adições de pozolanas, de modo geral, apresentam-se com baixos níveis de liberação do **calor de hidratação** para todas as idades. Isso decorre quando da substituição de uma parte de clínquer Portland por um teor de adição equivalente de uma pozolana qualquer.

As reações pozolânicas, segundo Mehta e Monteiro (1994), geram a metade do calor de hidratação em relação à média do calor total liberado na hidratação do cimento Portland. Além disso, nas idades iniciais as pozolanas não atuam (ausência de Ca(OH)_2), sendo praticamente inertes na pasta de cimento e, em idades avançadas as reações continuarão lentas (CALLEJA, 1981).

Caso aconteça de misturas de concreto com e sem pozolanas desprenderem a mesma quantidade de calor, a distribuição é mais uniforme em concretos com pozolanas, contribuindo em pequena parcela para redução de fissuras (**retração térmica**) em estruturas maciças (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982).

Em virtude do efeito “*filler*”, as argamassas e concretos com adição de pozolanas têm menor tendência de sofrerem os fenômenos da **exsudação** e **segregação** (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982). Conseqüentemente, conseguem uma melhor trabalhabilidade, facilidade de transporte e adensamento (CALLEJA, 1981; KIHARA; SHUKUZAWA, 1982).

De forma análoga, essa influência de alguns materiais pozolânicos funcionarem como material de enchimento aumentam a **impermeabilidade** de concretos e argamassas ao ataque de agentes agressores (águas sulfatadas, CO_2 , etc.) (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982). É conhecido no meio técnico que esses agentes os são nocivos para concretos e argamassas por causa das reações com alguns compostos ($\text{C}_4\text{A}, \text{SH}_{18}$, Ca(OH)_2) presentes na pasta endurecida de cimento Portland (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982; MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Por fim, as reações do Ca(OH)_2 com a pozolana diminuem a basicidade das pastas e proporcionam uma maior compacidade da pasta, aumentando a sua **resistência química**. Com isso, proporcionam uma inibição das expansões, fissurações e desagregações das reações com os agentes agressivos (ZAMPIERI, 1993).

Algumas expansões e fissuras são provenientes das reações de alguns tipos de agregados (com presença de silicatos ou minerais de sílica) com os álcalis liberados na hidratação do cimento, conhecida como reação álcali-agregado. Quando as pozolanas são adicionadas, as mesmas, tendem a reagir com os álcalis do cimento antes que ocorra a reação destes com a sílica presente nos agregados. Logo, as pozolanas tendem a controlar e reduzir a intensidade das **reações álcali-agregado** na massa de concreto (KIHARA; SHUKUZAWA, 1982; MEHTA; MONTEIRO, 1994; SOUZA SANTOS, 1992b).

3 ADIÇÕES MINERAIS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL

As adições minerais são materiais já consagrados na indústria da construção civil. Apresentam tanto propriedades pozolânicas quanto cimentícias e, por isso, são utilizadas como adições na fabricação de cimentos compostos e pozolânicos, bem como, suplementos cimentícios na produção de CAD (MEHTA; MONTEIRO, 1994; AÏTCIN, 2000a). No último caso, podem substituir uma parte de cimento resultando em uma economia de energia e custo. Quando adicionados em relação à massa de cimento geralmente necessitam de quantidades de aditivos químicos (plastificantes ou superplastificantes) para garantir a trabalhabilidade de argamassas e concretos (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As adições mais utilizadas na indústria de cimentos são as **escórias granuladas de alto forno**, o calcário pulverizado (“*filler*” calcário), a **cinza volante** e as argilas calcinadas. Quanto à produção de CAD, geralmente, empregam-se a **sílica ativa**, a **cinza de casca de arroz** e a **metacaulinita** (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A seguir são descritos alguns fatores relacionados à importância da aplicação de subprodutos e resíduos industriais como adições minerais na indústria da construção civil. Dar-se-á ênfase ao resíduo gerado pelas indústrias de beneficiamento de caulim, relatando-se alguns aspectos como a obtenção, características e aplicação da metacaulinita empregada na pesquisa como adição mineral.

3.1 RESÍDUOS OU SUBPRODUTOS

O intenso crescimento dos centros urbanos, seja pela industrialização ou pelo número de pessoas e diversificação do consumo de bens e serviços, traz como consequência graves problemas ambientais, principalmente pelo grande volume de resíduos gerados (ÂNGULO; ZORDAN; JOHN, 2001). Esses problemas aumentam quando as únicas alternativas dadas aos resíduos são as incinerações, aterros, lagoas de sedimentação.

Apesar disso, do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, a reciclagem de resíduos e subprodutos industriais junto à construção civil apresenta-se como uma opção de grande potencial. Isso se deve ao fato do setor consumir grandes quantidades de materiais e por estar presente em todas as regiões de qualquer país (CINCOTTO, 1988; JOHN, 1996; JOHN, 2000). Outrossim, a indústria da construção civil tem como vantagem a sua

capacidade de absorver os resíduos tanto como **reciclagem primária** quanto como **reciclagem secundária**⁴ (JOHN, 1996; JOHN, 2000).

Levando-se em conta fatores de grande importância (transporte, combustível e produção) que elevam consideravelmente o preço dos materiais de construção, a utilização de materiais alternativos, produzidos por meio de resíduos disponíveis em grande quantidade e diversidade, mostra-se como um campo vasto para pesquisas de aproveitamento e reciclagem (CINCOTTO, 1988).

Nesse aspecto, nada mais justificável do que a utilização de subprodutos e resíduos junto ao desenvolvimento de materiais alternativos regionais com um consumo baixo de energia na produção e no transporte (CINCOTTO, 1988; AGOPYAN, 1988). Além disso, a reciclagem em alguns casos pode reduzir também os custos no gerenciamento ambiental, já que, um resíduo poderia gerar renda ao invés de conter despesas quando depositado (JOHN, 2000).

Percebe-se, que a reciclagem na construção civil tem um interesse, intimamente ligado aos fatores ambientais, permitindo os seguintes benefícios:

- a) *preservação dos recursos naturais, principalmente, pela substituição de um certo volume de matéria prima pelos materiais alternativos oriundos de resíduos, reduzindo assim, a exploração de reservas não renováveis (JOHN, 2000);*
- b) *diminuição da poluição através da menor emissão de poluentes (CO₂) para a atmosfera, além de uma redução no acúmulo e deposição do volume crescente de resíduos sólidos (JOHN, 2000);*
- c) *menor consumo energético por intermédio da utilização de resíduos que já incorporam algum conteúdo energético, possivelmente aproveitados como fonte de energia ou adicionados na fabricação de materiais (JOHN, 2000). Nesse caso, essa redução ocorreria através da mudança no processo de fabricação, minimização da quantidade de matéria prima e, utilização de materiais regionais (CINCOTTO, 1988).*

⁴ A **reciclagem primária** é definida como a possibilidade de reutilização de resíduos dentro do próprio processo responsável pela sua geração, enquanto, por **reciclagem secundária**, entende-se como o aproveitamento de resíduos em um outro processo produtivo diferente do qual o originou (JOHN, 2001).

A preocupação com esses três temas revela a importância e o interesse da sociedade na tentativa de diminuição da poluição ambiental. Além desses, o aspecto da durabilidade, muito requerida nos dias atuais, também é de extrema importância para os materiais de construção. Sendo assim, é importante salientar que a durabilidade de certos materiais pode ser aumentada com a incorporação de uma matéria prima secundária (JOHN, 2000).

A história da tecnologia revela que a reutilização de resíduos foi praticada ao longo de vários séculos. Como exemplo, os tijolos, telhas e até argamassas foram utilizados como aterros e adições na execução de paredes maciças (GLASSER, 1996).

Nesse enfoque, podemos citar como exemplo nacional de utilização de resíduos e subprodutos na fabricação de materiais de construção, a indústria de cimento. O cimento Portland, que é um material de grande consumo, foi produzido no ano de 2001 em grande escala, com um valor próximo de 39 milhões de toneladas (SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO, 2003).

Para a indústria de cimento, que utiliza como matéria-prima o calcário e argilas na produção do clínquer, é bem interessante, do ponto de vista técnico-ambiental, a introdução de resíduos industriais no seu processo de fabricação. Frequentemente, utiliza-se como substituição, as escórias granuladas de alto-forno (no máximo até 70%), além das cinzas volantes (até 50%) e argilas calcinadas como pozolanas.

Geralmente, quando os subprodutos são incorporados ao clínquer, existe um interesse de contribuir não apenas em relação às propriedades do cimento como resistência mecânica e durabilidade, mas também, na diminuição dos impactos ambientais e, principalmente, na redução do custo energético como discutido. Nesse último caso, isso se deve, pela não necessidade de calcinação prévia de alguns resíduos quando adicionados na fabricação de cimentos (JOHN, 1995).

Somente no ano de 1996, a redução de 28% no combustível utilizado na indústria de cimento nacional, foi proveniente da substituição de uma parte do clínquer por uma parte de escória granulada de alto-forno e cinza volante (YAMAMOTO *et al.*⁵ 1997 *apud* JOHN, 2000). Conseqüentemente, os mesmos autores, com relação a utilização de argilas calcinadas e adição de “*filler*” calcário, além das escórias granuladas de alto forno e cinzas

⁵ YAMAMOTO, J. K. *et al.* **Environmental impact reduction on the production of blended Portland Cement in Brazil.** Environmental Geosciences, v. 4, n. 4, 1997, p. 192-206.

volantes, estimaram a redução na emissão de CO₂, pela referida indústria, em um valor próximo de 29%.

Essa utilização de subprodutos através da adição mineral ao cimento Portland é de extremo valor, especialmente, em razão das reações entre os compostos principais desses resíduos e os provenientes da hidratação da pasta do cimento Portland, formando uma quantidade adicional de CSH, não só aumentando a resistência mecânica, bem como reduzindo a permeabilidade do sistema de poros e aumentando a durabilidade de argamassas e concretos (MEHTA; MONTEIRO, 1994; AÏTCIN, 2000a).

No mesmo raciocínio, quando as adições minerais oriundas de subprodutos apresentam-se com CaO (em teores elevados e próximos ao do cimento Portland) em razão da reatividade desse com a SiO₂ e Al₂O₃ geralmente amorfas, os compostos resultantes apresentam propriedades hidráulicas.

Além disso, Aïtcin (2000a) salienta que a pesquisa de cimentos e adições minerais poderia ser uma oportunidade tecnológica que poucas indústrias de cimento não estão lançando mão no presente. Logo, a união desses produtos e a química de materiais amorfos e coloidais seriam o segredo do sucesso em pesquisas na área de tecnologia de concretos neste século.

Vários são os tipos resíduos e subprodutos com possíveis utilizações na construção civil como adições minerais. Por isso, com o objetivo de desenvolvimento de materiais alternativos e atendo as necessidades das indústrias à adaptação de questões ambientais, diversos trabalhos relatam sobre a utilização de resíduos e subprodutos como adições minerais aos cimentos e concretos.

Portanto, em virtude da importância da reciclagem na construção civil, a seguir são descritos sucintamente alguns fatores intrínsecos relacionados aos resíduos e subprodutos onde a fase ativa provavelmente responsável pela atividade pozolânica é a metacaulinita (discutida no item 3.2). Dentre eles, os gerados pela indústria de celulose e cerâmica apresentam características potenciais de reciclagem como adições minerais. De forma análoga, o resíduo gerado pela mineração do caulim para utilização na indústria de papel tem grandes possibilidades de aproveitamento como metacaulinita.

3.1.1 Resíduos provenientes da indústria de papel

Na Europa Ocidental, a *indústria de papel* gera cerca de 6 milhões de toneladas de resíduos por ano, que na forma seca chega a conter cerca de 60% entre fibras celulósicas, calcário e caulinita (**Figura 4**) (PÉRA; AMROUZ, 1998).

Segundo os mesmos autores, o resíduo com fibras de celulose, mais recentemente, além de utilizado na indústria de tijolos, é incinerado em fornos para diminuir de volume. Mesmo assim, restando 25% do inicial, as cinzas provenientes também necessitam de despejos e, conseqüentemente, custos para tal.

Essas fibras também são aproveitadas na indústria de cimento como carga calorífica para os fornos de calcinação do clínquer. No mesmo raciocínio, tanto o calcário quanto a caulinita presentes no resíduo celulósico, são reutilizados como matérias primas na fabricação do clínquer (PÉRA; AMROUZ, 1998).

Outros estudos, de igual relevância e de caráter original, mostraram a possibilidade de aproveitamento desses resíduos na produção de uma metacaulinita de grande reatividade com base na ativação térmica controlada e, principalmente, em razão da composição da fração mineral (caulim de alta pureza e calcário natural) conveniente para tal produção (PÉRA; AMROUZ, 1998).

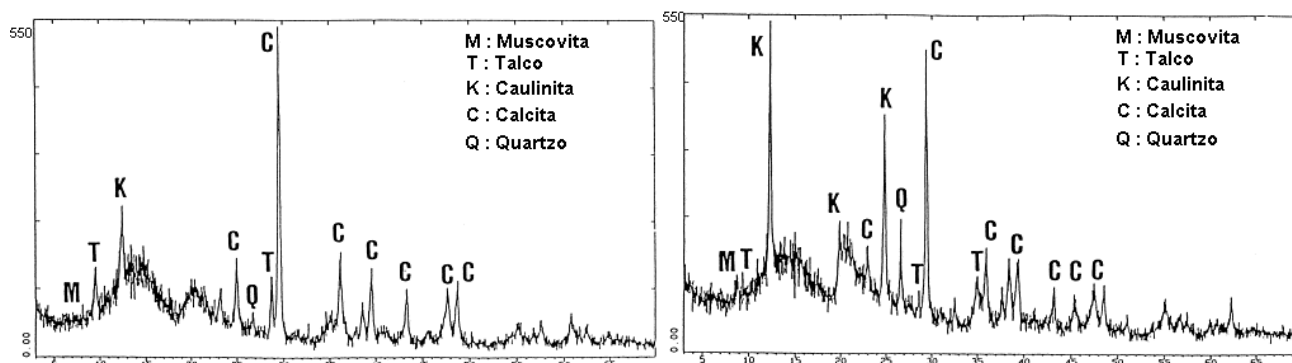


Figura 4 – DRX dos resíduos da descoloração e do tratamento de águas residuais da indústria de papel (PÉRA; AMROUZ, 1998).

No Brasil, algumas pesquisas estão sendo realizadas com um resíduo oriundo da indústria de papel, similarmente disposto na forma de efluente. A fase sólida (contém 63% de umidade) apresenta um grande potencial de aproveitamento, em razão de conter cerca de 70% de caulim e 30% de celulose. O resíduo foi, inicialmente, estudado junto à confecção de argamassas e os resultados indicaram grande viabilidade técnica (INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, 2000).

O material sólido, atualmente, é reciclado na indústria cerâmica para a fabricação de blocos e tijolos, sendo incorporados em relação à massa de argila na proporção de 30% e 10%, respectivamente. A presença de celulose, possivelmente, contribui para a redução do tempo de queima e, assim, é obtida uma redução de 10% no consumo de energia. A presença de caulim no resíduo influencia em um melhor acabamento superficial e maior resistência a quebras durante as fases posteriores (INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, 2000).

3.1.2 Resíduos provenientes da indústria cerâmica

A indústria cerâmica, no seu processo de fabricação de revestimentos, tijolos e telhas, gera grande quantidade de resíduos. Esses resíduos cerâmicos, geralmente, são inerentes dos processos de queima e transporte dentro da própria indústria e, quando não destinados à reciclagem primária, acarretam em perdas econômicas e problemas ambientais (CORDEIRO; VAILLANT; DÉ SIR, 2001).

Alguns trabalhos relatam a reciclagem primária desses resíduos misturando-o às matérias primas naturais para a fabricação de cerâmicas. Outra forma de aproveitamento dos resíduos é como adição mineral através da sua moagem e peneiramento. A partir daí, quando incorporado em argamassas e concretos propicia ganhos de resistência mecânica, através principalmente das reações pozolânicas da metacaulinita residual com o Ca(OH)_2 (CORDEIRO; VAILLANT; DÉ SIR, 2001; CORDEIRO *et al.*, 2002).

Os autores salientam que o resíduo cerâmico apresenta como vantagem em relação à metacaulinita proveniente da calcinação de argilominerais, a simplicidade de obtenção e menor custo, principalmente por não necessitar de queima para obter características pozolânicas. Cordeiro *et al.* (2002), comentam que mesmo sem controle de queima, o resíduo

cerâmico moído apresentou um índice de atividade pozolânica com cimento (NBR 5752, 1992) em torno de 78% .

Um detalhe muito importante para a verificação das propriedades pozolânicas dos resíduos cerâmicos é a temperatura em que o mesmo foi queimado. Sabe-se que a faixa ideal da temperatura de queima de algumas argilas para adquirirem atividade pozolânica é de 550°C à 850°C e, acima de 850°C, ocorre a redução da atividade pozolânica dos materiais. Dependendo do produto fabricado pela indústria cerâmica, a temperatura é superior à 1000°C (SOUZA SANTOS, 1966; SOUZA SANTOS, 1992b).

Mesmo assim, ao contrário da literatura que relata a calcinação de argilas em longos períodos em temperaturas relativamente baixas, os autores Ay e Ünal (2001) afirmam que resíduos de telhas apresentam fases amorfas quando queimados em torno de 1100°C a 1200°C, porém, em um pequeno tempo de permanência (35 a 40 min) na fornalha. Sendo assim, as fases amorfas formadas nesse pequeno espaço de tempo foram capazes de propiciar melhorias na resistência mecânica de cimentos estudados aos 7 e 28 dias, quando adicionados em até 35% em relação à massa de cimento (AY; ÜNAL, 2000).

Análoga às indústrias de celulose e cerâmica, a indústria de mineração de caulim gera um resíduo que tem grandes possibilidades de aproveitamento como metacaulinita de alta reatividade. Por esses serem os resíduos estudados na pesquisa, em seguida serão abordados os aspectos gerais relacionados ao processo de geração, forma de deposição e as características físicas, químicas e mineralógicas.

3.1.3 Resíduo da indústria de beneficiamento de caulim (RBC)

O termo **caulim**, originado da palavra chinesa “*Kauling*” (colina alta) (BRASIL, 2001a), geralmente é empregado para designar um mineral de estrutura cristalina constituído na sua maioria do argilomineral **caulinita** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}]$). Os argilominerais (minerais constituintes da argila), por sua vez, são denominados quimicamente como silicatos hidratados de alumínio contendo outros elementos como ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio entre outros (SOUZA SANTOS, 1992a).

O caulim é considerado um dos recursos minerais mais importantes e abundantes na crosta terrestre (BRASIL, 2001a). É amplamente utilizado em diversos setores industriais, destacando-se o de papel que consome cerca de 45% do total, sendo 32% para revestimento (“*coating*”) e 13% para carga (“*filler*”) (BRASIL, 2001b).

Os dados disponíveis na **Tabela 5** estimam as reservas mundiais de caulim em torno de 14,2 bilhões de toneladas com uma oferta mundial de caulim no ano de 2002 avaliada em 21,6 milhões de toneladas. No Brasil, a produção estimada no mesmo ano foi de 1.708.000 t de caulim beneficiado, ocupando a 3ª posição na oferta mundial (BRASIL, 2003).

Destacam-se, nesse contexto nacional, os estados do Pará e Amapá com cerca de 93,00% das reservas oficiais e uma produção nacional de caulim beneficiado de 96,40% (BRASIL, 2003).

Com a mina no Estado do Amapá e a usina de beneficiamento no Pará, destaca-se na região amazônica a maior produtora nacional com 767 mil toneladas de caulim beneficiado e, no estado do Pará destacam-se duas outras que somam 794 mil toneladas (BRASIL, 2002a).

Tabela 5 – Reservas mundiais e produção de caulim beneficiado.

DISCRIMINAÇÃO	RESERVA (10 ³ t) ⁽¹⁾		PRODUÇÃO (10 ³ t)			
	2002	%	2000 ^R	2001 ^R	2002 ^P	%
BRASIL	4.050.000	28,5	1.640	1.817	1.708	7,9
ESTADOS UNIDOS	8.290.500	58,3	8.870	8.500	8.300	38,5
REINO UNIDO	257.500	1,8	2.500	2.500	2.200	10,2
UCRÂNIA	979.000	6,9	1.000	1.100	1.100	5,1
CHINA	179.000	1,2	950	1.000	1.050	4,9
OUTROS PAÍSES	473.000	3,3	6.945	7.000	7.200	33,4
TOTAL	14.229.000	100,0	22.000	21.917	21.558	100,0

Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral.

Notas: (1) Reservas totais estimadas no mundo e oficiais no Brasil em 2002.

(R) Revisado.

(P) Preliminar.

Espera-se, para os próximos anos, que o crescimento da produção de caulim beneficiado, por parte das indústrias instaladas no Pará, alcance cerca de 1.450.000 t. A indústria que explora a mina no Amapá prevê o aumento na produção para 1.000.000 de toneladas beneficiadas (BRASIL, 2003).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois resíduos diferentes, sendo o primeiro constituído de quartzo (aproximadamente 8% da produção bruta) após o processo de desareamento. O outro resíduo é uma polpa constituída do argilomineral caulinita (aproximadamente 26% da produção bruta) depositado em grandes lagoas que necessitam de terraplanagem e desmatamentos na região para receber/absorver o grande volume gerado (BARATA; DAL MOLIN, 2002; FLORES; NEVES, 1997).

Esse resíduo caulínico, nos dias atuais, não tem destino de reutilização. Porém, existem alguns trabalhos que designam propostas de reaproveitamento do mesmo como matéria-prima na fabricação de cimentos e adições minerais para a produção de concretos (BARATA, 1998; BARATA; DAL MOLIN, 2002; SOUZA; DAL MOLIN, 2002).

Portanto, face à crescente produção de caulim para a cobertura de papel na região amazônica, o resíduo caulínico inerente do processo de beneficiamento, estimado em **4,15 milhões de toneladas** até o ano de 2000, também tende a crescer em toneladas (BARATA; DAL MOLIN, 2002).

Como se pode perceber, a preservação ambiental é amplamente discutida e, a indústria da construção civil, por ser um dos principais setores que provoca impactos ambientais pela geração e acúmulo de resíduos, é considerada como o campo mais propício para absorver resíduos e subprodutos (JOHN, 2000). É imprescindível que nos próximos anos tenha-se disponível dados relevantes para a redução de perdas, reutilização e reciclagem de resíduos por intermédio da otimização de tecnologias e técnicas direcionadas para o tratamento e aplicação dos mesmos.

3.2 METACAULINITA

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

O prefixo *meta* é um termo utilizado para denotar mudanças. No caso da caulinita, a mudança ocorre mediante a retirada de água de sua estrutura cristalina através da calcinação por um determinado tempo (ADVANCEND CEMENT TECHNOLOGIES, 2001).

3.2.1 Obtenção da metacaulinita

Na situação geral, como descrito acima, a metacaulinita pode ser obtida de argilas calcinadas. Nesse aspecto, a composição química rica em SiO_2 e Al_2O_3 , particulariza o argilomineral caulinita como o mais favorável para que se obtenha compostos com excelente capacidade pozolânica (SOUZA SANTOS, 1992b; ZAMPIERI, 1989⁶ apud ZAMPIERI, 1993).

É importante salientar que quanto maior a porcentagem de SiO_2 na matéria prima, é capaz de ocorrer uma maior quantidade de quartzo que poderá vir a diminuir a reatividade da argila; por outro lado, um teor de Al_2O_3 maior, a possibilidade da atividade pozolânica das argilas é crescente (SOUZA SANTOS, 1966; SOUZA SANTOS, 1992b).

Portanto, as argilas aluminosas (óxidos hidratados de ferro e alumínio) com presença de minerais de gibsita e caulinita, por exibirem reatividade com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depois de calcinadas, podem ser consideradas matérias primas para a produção de materiais pozolânicos (SOUZA SANTOS, 1992a; COOK, 1986; ZAMPIERI, 1993).

Com relação às cinzas volantes, as argilas apresentam como desvantagem os custos necessários à sua ativação térmica. Entretanto, em virtude da concentração restrita das usinas termoelétricas, as argilas constituem-se as matérias primas de maior potencialidade diante da sua vasta distribuição nacional (BATTAGIN, 1987; ZAMPIERI, 1993; KIHARA; SHUKUZAWA, 1982).

Apesar de ser comum a utilização de argilas calcinadas na fabricação de cimentos Portland nos dias atuais, apenas em 1909 na Inglaterra foram produzidos os primeiros cimentos pozolânicos, utilizados preferencialmente em construções expostas à ação das águas. Outrossim, durante muitos anos até 1915, produziu-se na França cimentos com adição de argilas calcinadas (LEA, 1970⁷ apud ZAMPIERI, 1993).

⁶ ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismo de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. 1989. 191 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.

⁷ LEA, F. M. **The chemistry of cement and concrete**. 3^a. ed. London: Edward Arnold, 1970.

No Brasil, a primeira vez que se utilizou argila calcinada como adição mineral foi através da usina de Jupuí entre os anos de 1965 e 1979. Diversas obras tiraram proveito da argila calcinada produzida pela fábrica antes da sua desativação, como por exemplo, as barragens de Jupuí (MS), Ilha Solteira (MS) e Água Vermelha (MG) (BATTAGIN, 1987). Na construção das barragens de Capivara (SP) e Tucuruí (PA) também se utilizou as argilas calcinadas (ZAMPIERI, 1993).

Mesmo com a desativação da usina de Jupuí na década de 80, a produção de cimentos com metacaulinita proveniente de argilas calcinadas, foi realizada por outras fábricas localizadas nos Estados do Rio de Janeiro e Paraná. Na época, estas indústrias foram desligadas em virtude de outras adições minerais provenientes de subprodutos industriais serem mais favoráveis economicamente, como a escória granulada de alto forno e cinza volante (BATTAGIN, 1987).

Apesar que, atualmente, existem poucas indústrias de cimento que utilizam a metacaulinita inerente de argilas termicamente ativadas como matéria prima para a fabricação de cimentos, destaca-se no Estado do Pará uma fábrica que produz cimento Portland composto com adição de metacaulinita (ZAMPIERI, 1993; BARATA, 1998).

Entretanto, mesmo sabendo da sua importância na indústria da construção civil, as argilas apresentam-se com quantidades indefinidas do argilomineral caulinita, além de outros minerais como o quartzo, que é considerado uma fase inerte e de elevada dureza que pode diminuir a reatividade da metacaulinita (ZAMPIERI, 1993; BARATA; DAL MOLIN, 2002).

Em razão desse fato, a metacaulinita inerente da calcinação de argilas encontradas em jazidas é considerada diferente de algumas adições minerais recentemente estudadas para produção de CAD. Geralmente, esses materiais são ativados termicamente somente após algum processo de eliminação das fases inertes (ADVANCED CEMENT TECHNOLOGIES, 2001; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; BARATA; DAL MOLIN, 2002).

Nesse contexto, algumas empresas internacionais detêm um processo de obtenção de uma caulinita com o mínimo de impurezas. Para isso, utilizam métodos de extração e separação que resultaram em um processo, com o qual, os grãos de quartzo são separados da caulinita. Então, após a calcinação e moagem da caulinita mais pura, é obtida a chamada **metacaulinita de alta reatividade (MCAR)**, que é comercializada em alguns países da

Europa e da América do Norte (ADVANCEND CEMENT TECHNOLOGIES, 2001; CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994; CALDARONE; GRUBER, 1995; WILD; KHATIB; JONES, 1996).

Como descrito no item 3.1, 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 (PÉRA; AMROUZ, 1998; BARATA, 1998).

Os resíduos da indústria de papel, como mencionado, apresentam características que o possibilitam serem transformados em uma metacaulinita muito reativa para a adição em concretos, já que os mesmos, contêm caulim de elevada pureza e calcário natural (PÉRA; AMROUZ, 1998).

Em especial, o resíduo do processo de mineração do caulim com a presença de caulinita, por conter teores ínfimos de quartzo e ser extremamente fino, 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 caulinitico apresenta características tão boas quanto à matéria prima utilizada para a fabricação do MCAR. Explica-se esse fato em razão do quartzo ser eliminado naturalmente pelo processo de beneficiamento do caulim, semelhante à separação intencional no processo internacional de obtenção da caulinita de alta pureza, sendo que, esse último acarreta um custo adicional à produção da pozolana.

3.2.2 Calcinação das matérias primas

Independentemente da matéria prima que será utilizada para a obtenção da metacaulinita, o comportamento durante a calcinação depende principalmente da estrutura e do grau de cristalinidade dos argilominerais (PÉRA, 2001).

Portanto, a atividade pozolânica da metacaulinita só é conseguida por intermédio da destruição (por tratamento térmico) da estrutura cristalina das matérias primas com posterior transformação em uma estrutura desordenada ou amorfa (COOK, 1986; SOUZA SANTOS, 1992b).

A **faixa de temperatura** para que essas transformações ocorram na caulinita e, que a mesma tenha capacidade de reagir com o Ca(OH)_2 , de acordo com a literatura, varia e está geralmente na ordem de 500°C a 900°C (NBR 12653, 1992; IS 1344, 1968; SOUZA SANTOS, 1992b; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986).

Durante a calcinação, em linhas gerais, inicialmente é removida em torno de 100°C a água adsorvida pela matéria prima e, somente próximo aos 500°C, começa a perda de água da estrutura cristalina. A partir desse momento, a estrutura da caulinita é modificada, resultando um material caracterizado pelo estado amorfo e desordenado capaz de propiciar um alto grau de pozolanicidade. No estágio seguinte, acima dos 900°C, ocorre 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 **crystalita** (SiO_2) (COOK, 1986; ADVANCED CEMENT TECHNOLOGIES, 2001; SOUZA SANTOS, 1992b; PÉRA, 2001).

Souza Santos (1992b) considera a faixa de 700°C a 900°C como ótima para calcinação da caulinita, sendo as atividades pozolânicas desenvolvidas desde os 500°C e, após os 900°C, as pozolanas perderiam a sua capacidade de reação em virtude da neoformação de compostos cristalinos.

Zampieri (1989 *apud* ZAMPIERI, 1993) determinou a faixa de ativação térmica entre 750°C e 850°C como a mais indicada para as argilas caulínicas mal cristalizadas. Murat e Comel (1983) salientam que abaixo de 700°C a metacaulinita é de menor reatividade em razão da presença de caulinita residual e, acima de 850°C, inicia-se a cristalização com diminuição da reatividade.

Cordeiro (2001) utilizou períodos de 1h à 3h na calcinação de argilas caulínicas em temperaturas que variaram de 550°C à 950°C. Conseguiu os melhores resultados de atividade pozolânica com a metacaulinita calcinada à 650°C em um patamar de 3h. De acordo com o autor, todas as amostras se mostraram com pouca uniformidade quando calcinados nos períodos de tempo menores de 1h e 2h apresentando uma queima ineficiente.

Zampieri (1993) utilizou um tempo de 30 min para calcinação à 800°C de três diferentes argilas. Um aspecto interessante em sua pesquisa é que a pozolana obtida pela calcinação da argila que apresentava carbonatos na sua composição em torno de 30% do total, mostrou uma reatividade superior. O autor aponta que, com base na descarbonatação da $\text{Ca.Mg(CO}_3)_2$ e da CaCO_3 , promoveu-se a formação de um C_2S mal cristalizado (proto-belita)

e um **aluminato cálcico** ($C_{12}A_7$), pelas reações entre o CaO liberado na calcinação dos carbonatos com o SiO_2 e o Al_2O_3 da metacaulinita.

Péra e Amrouz (1998) comentam que os resíduos da indústria de papel quando calcinados em temperaturas de 700°C e 750°C em períodos controlados de 2h ou 5h, possibilitam o desenvolvimento de uma metacaulinita de grande reatividade. É interessante, do ponto de vista mineralógico, que a calcinação desses resíduos acarreta na formação de uma metacaulinita com alguma propriedade hidráulica. Isso pode ser explicado pelo CaO advindo da descarbonatação parcial do calcário e, conseqüente reação com a metacaulinita quando em presença de umidade. Porém, os autores salientam que para uma temperatura de 850°C em um período de 5h, a reatividade pozolânica é reduzida. O período de tempo um pouco prolongado, se faz necessário em razão da destruição das fibras de celulose presentes.

El-Didamony, Khalil e El-Attar (2000) afirmam que, dependendo da temperatura, a presença de calcário durante a calcinação de argilas propicia reações entre os mesmos capazes de formar uma metacaulinita com uma certa atividade hidráulica. Além desse aspecto hidráulico, os autores destacam que o CaO livre pode atuar como um ativador da metacaulinita durante a hidratação.

Para se chegar em melhores desempenhos mecânicos, Forrest⁸ (1975 apud COOK, 1986) observou que a temperatura de 700° à 800°C por um período de 1h seria a mais adequada para a calcinação do caulim.

Barata (1998) estudou o resíduo inerente da mineração de caulim, constituído de argila caulinitica e variou a calcinação entre 700°C e 900°C em períodos de 25 min. Os melhores resultados mecânicos para concretos utilizando a metacaulinita foram encontrados para as temperaturas de 700°C e 800°C.

Como se pode notar, a faixa de ativação térmica das argilas cauliniticas está sempre no patamar de 700°C à 850°C, o qual, se ajusta à Norma Indiana IS 1344 (1968) que indica uma ativação térmica concentrada em temperaturas no intervalo de 700°C a 800°C. Essa norma é uma das mais referenciadas no mundo inteiro graças à grande experiência dessa região com materiais pozolânicos.

⁸ FORREST, J. A. Burnt clay pozzolanas. In: MEETING ON SMALL-SCALE MANUFACTURE OF CEMENT MATERIALS, 1974. Proceedings ... London: Intermed Technol. Publ., 1975. p. 53-59.

Quanto ao **tempo de calcinação** dos materiais de partida, é importante salientar que a exposição por longos períodos, mesmo quando necessária, pode afetar a reatividade dos compostos amorfos, principalmente para as temperaturas mais elevadas (COOK, 1986).

3.2.3 Reações pozolânicas da metacaulinita

O desenvolvimento da atividade pozolânica da metacaulinita depende das suas características em geral, tanto das matérias primas utilizadas quanto da pozolana propriamente dita. 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, a finura e o teor de compostos amorfos são os aspectos de maior interesse (COOK, 1986; KAKALI *et al.*, 2001; ZAMPIERI, 1993).

Cook (1986) salienta que, além desses, outros aspectos tem grande importância na formação de produtos cimentícios durante as reações pozolânicas, tais como a disponibilidade de Ca(OH)_2 , as condições ambientais (temperatura) e o período de duração das reações (idade).

De acordo com a literatura, as reações pozolânicas da metacaulinita com o Ca(OH)_2 acontecem por dissolução dos compostos amorfos (SiO_2 e Al_2O_3) e neoformação de compostos cimentícios cristalinos. Essas reações podem ser consideradas análogas às que ocorrem na hidratação do cimento Portland (ZAMPIERI, 1989 *apud* ZAMPIERI, 1993).

Geralmente, os produtos finais dessas reações constituem as seguintes fases (MURAT, 1983; ZAMPIERI, 1993):

a) **silicatos de cálcio hidratado** (CSH);

b) **gelenita hidratada** (C_2ASH_8);

c) **aluminatos cálcicos hexagonais:**

carboaluminatos ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) e, C_4AH_{13} ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);

d) **hidroganada** (C_3AH_6);

Entretanto, todos os produtos não serão formados no mesmo instante e, a existência dos mesmos dependem da proporção metacaulinita/ Ca(OH)_2 . De forma equivalente, o teor de adição ou substituição da metacaulinita, depende das variações na composição química dos materiais, da temperatura e idade das reações que ocorrem no sistema metacaulinita/cimento Portland (SABIR; WILD; BAI, 2001).

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 cristaliza-se 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 $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ e $\text{C}_4\text{ASH}_{18}$ só será capaz se existir SO_3 na solução (COOK, 1986; SABIR; WILD; BAI, 2001; ZAMPIERI, 1993).

Péra e Amrouz (1998) salientam que os principais produtos de hidratação da metacaulinita proveniente dos resíduos da indústria de papel calcinados ($700^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}/2\text{h} - 5\text{h}$) são **CSH** e monocarboaluminato ($\text{C}_4\text{ACH}_{11}$). Este último é formado pelas reações entre o CaO (proveniente do calcário), a metacaulinita e a CaCO_3 (preservada na calcinação).

De acordo com a **Tabela 6**, os resíduos da indústria de papel calcinados, particularmente nas primeiras idades, mesmo contendo quantidades menores de metacaulinita, apresentam maiores consumos de Ca(OH)_2 em comparação às amostras disponíveis comercialmente obtidas por processos industrializados (PÉRA; AMROUZ, 1998).

Tabela 6 – Comparação entre os resíduos calcinados da indústria de papel e as amostras provenientes de processos industrializados (PÉRA; AMROUZ, 1998).

POZOLANA	TEOR DE METACAUINITA (%)	CONSUMO DE Ca(OH)_2 (%)		
		3d	7d	28d
Metacaulinita D*	43,6	62	65	84
Metacaulinita W*	61,4	67	92	100
MK F**	76,5	6	34	80
MK A***	96,9	24	45	94

* Metacaulinitas obtidas dos resíduos calcinados à 700°C durante 5h.

** Metacaulinita produzida na França (AGS).

*** Metacaulinita produzida nos EUA (ENGELHARD CORPORATION).

Zampieri (1993), em seu trabalho, salienta que a alta reatividade proporcionada por uma metacaulinita proveniente de argilas estava associada à presença de carbonatos na matéria prima. Por ser considerada mais cálcica em relação às outras estudadas, essa metacaulinita apresentou a menor capacidade de fixação de Ca(OH)_2 na atividade pozolânica.

Contudo, para esse caso, o autor aponta que o menor consumo de Ca(OH)_2 não significou perdas na reatividade da metacaulinita e, evidencia que a garantia da maior reatividade é de responsabilidade dos produtos com propriedades hidráulicas formados durante a calcinação (ZAMPIERI, 1993).

Ensaio realizados por Frias e Cabrera (2001), verificaram os produtos das reações entre a metacaulinita e o Ca(OH)_2 (1:1 em massa). Os autores, após 2 dias de hidratação detectaram CSH e, no período de 9 dias de cura, encontraram C_2ASH_8 e C_4AH_{13} ; todos os três compostos permaneceram até o último período de cura avaliado (360 dias).

Os mesmos autores analisaram as reações em pastas de cimento Portland contendo 0%, 10%, 15%, 20% e 25% de metacaulinita. Observaram que a metacaulinita acelera as reações de hidratação em relação ao sistema metacaulinita/ Ca(OH)_2 . Isso pode ser visualizado, logo aos 3 dias de hidratação da pasta, pela presença de C_2ASH_8 para um nível de substituição de 20% e 25%. Para os níveis de menor substituição de 10% e 15% de metacaulinita, o C_2ASH_8 aparece apenas aos 7 dias de hidratação, porém, antes do que no sistema metacaulinita/ Ca(OH)_2 (FRIAS; CABRERA, 2001).

3.2.3.1 Aspectos ligados ao processo de hidratação

Alguns autores salientam que pode existir um outro aspecto no comportamento da metacaulinita na hidratação em relação à algumas pozolanas. Além das reações pozolânicas, existe o efeito de dissolução e aceleração da hidratação. Este ocorre em virtude da extrema finura das partículas da metacaulinita atuando como pontos de nucleação para a precipitação do Ca(OH)_2 , bem como reagindo com o mesmo (WILD; KHATIB; JONES, 1996; FRIAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000; AMBROISE; MARTIN-CALLE; PÉRA, 1992).

Isso explica a alta reatividade de algumas pozolanas como a sílica ativa, a metacaulinita e a cinza de casca de arroz, geralmente chamadas de pozolanas de alta reatividade (DAL MOLIN, 1995; BARATA; DAL MOLIN, 2002; POUHEY; DAL MOLIN, 2002). Essas pozolanas em razão do teor de materiais amorfos ser extremamente alto ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 90\%$) e da elevada finura das suas partículas, geralmente agem de forma a incrementar as reações pozolânicas e a aceleração da hidratação dos cimentos nas idades iniciais (WILD; KHATIB; JONES, 1996; WILD; SABIR; KHATIB, 1995).

Wild, Khatib e Jones (1996), avaliaram o desempenho da metacaulinita em concretos com variados níveis de substituição (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%), curados nas idades de 1, 7, 14, 28 e 91 dias e tiraram algumas conclusões. De acordo com os autores, o efeito “*filler*” 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.

Em relação a esse efeito acelerador, alguns autores salientam que o tempo de início e fim de pega do cimento, também são influenciados (ZHANG; MALHOTRA, 1995; AMBROISE; MAXIMILIEN; PÉRA, 1994).

De acordo com a **Tabela 7**, é possível visualizar que a presença na hidratação do cimento Portland de metacaulinita em até 30%, reduz o tempo de fim de pega e até 40% o início de pega (AMBROISE; MAXIMILIEN; PÉRA, 1994).

Tabela 7 – Tempo de pega do cimento Portland com metacaulinita (AMBROISE; MAXIMILIEN; PÉRA, 1994).

MISTURA	RELAÇÃO CP/M*	RELAÇÃO A/A**	TEMPO DE PEGA (min)	
			INÍCIO	FIM
1	100:0	0,25	115	170
2	90:10	0,28	74	140
3	80:20	0,34	77	154
4	70:30	0,39	84	160
5	60:40	0,44	106	220

* Relação cimento Portland/metacaulinita.

** Relação água/aglomerante $[a/(c+m)]$.

Portanto, o processo de hidratação do cimento Portland é totalmente alterado com a presença da metacaulinita. Mediante a alta reatividade da metacaulinita com o Ca(OH)_2 , existe uma maior liberação de calor nas idades iniciais de hidratação (ZHANG; MALHOTRA, 1995).

Bai e Wild (2002), afirmam que a taxa de crescimento na elevação da temperatura, para períodos curtos de tempo, são maiores quando os níveis de substituição de cimento Portland por metacaulinita aumentam. Os autores compararam os resultados com ensaios utilizando cinza volante que mostrou uma ação contrária, ou seja, quanto maior o percentual de cinza volante menor a taxa de elevação da temperatura (**Figura 5**).

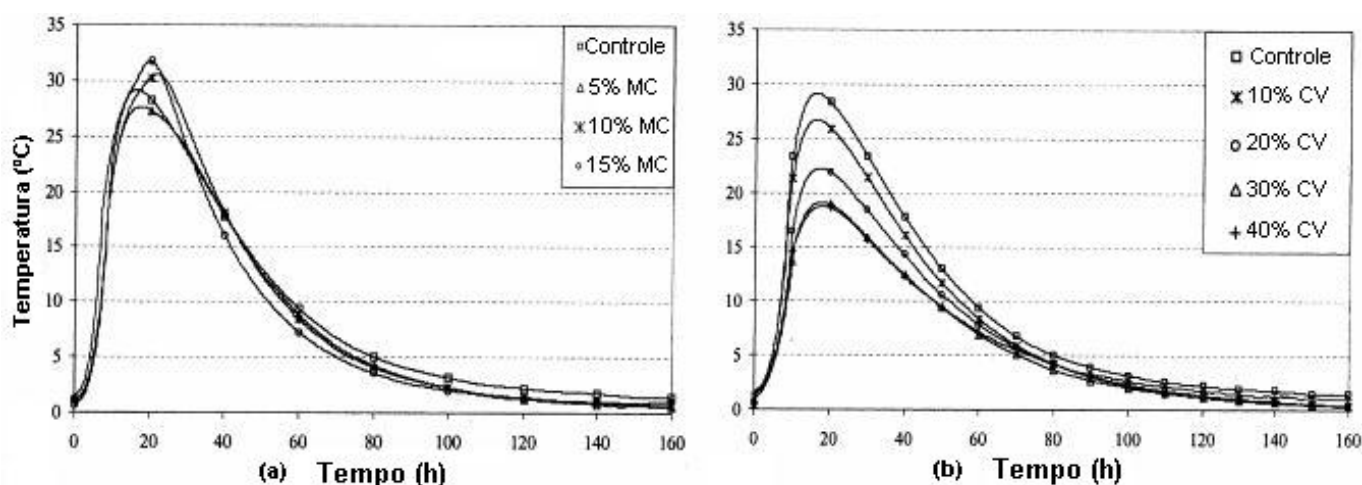


Figura 5 – Elevação da temperatura em argamassas com metacaulinita (a) e cinza volante (b) (BAI; WILD, 2002).

De acordo com a **Figura 6**, durante as primeiras horas a sílica ativa e a metacaulinita apresentam um comportamento similar aumentando a liberação de calor de hidratação. Por outro lado, a cinza volante se mostra menos reativa e reduz o calor de hidratação. Após apresentarem a máxima liberação de calor (próximo das 8 horas), as argamassas com metacaulinita apresentam diferentes comportamentos em relação às de sílica ativa. As argamassas com sílica ativa rapidamente diminuem a liberação de calor chegando a estabilizar próximos às 20 horas de hidratação.

No entanto, apesar das argamassas com metacaulinita apresentarem valores baixos em torno de 16 horas de hidratação, as mesmas, mostram um novo crescimento (18h às 20h de cura) que provoca um segundo momento de grande liberação de calor (FRIAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000).

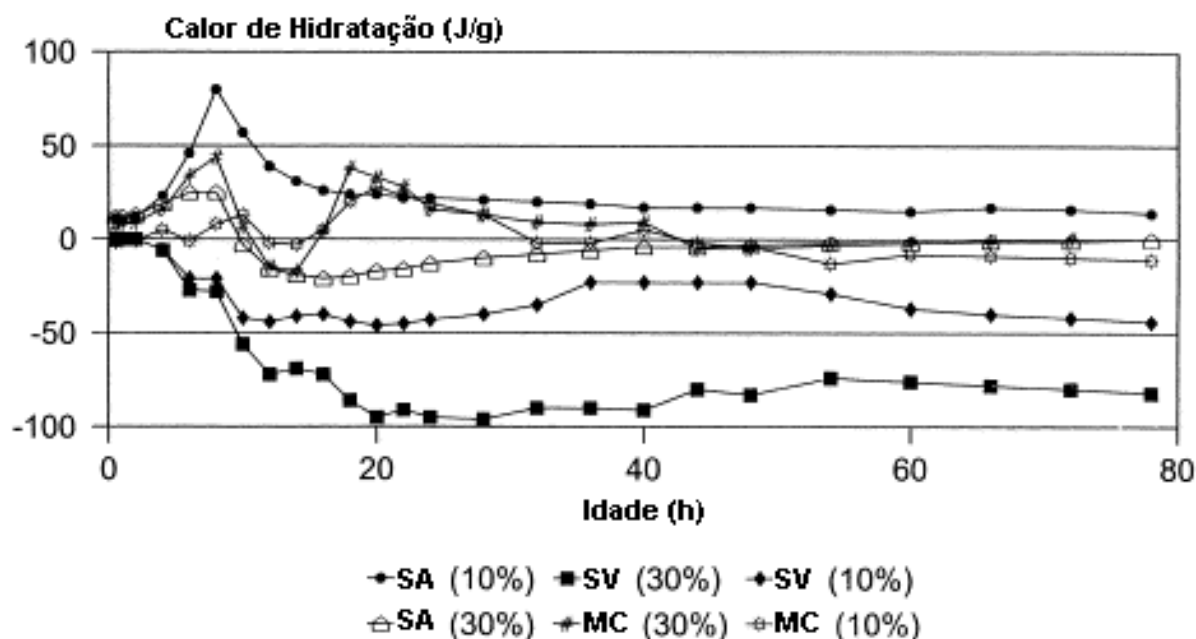


Figura 6 – Calor de hidratação em relação ao tempo em argamassas com sílica ativa, metacaulinita e cinza volante (FRIAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000).

Frias, Sánchez de Rojas e Cabrera (2000), baseados em outros trabalhos que analisaram a hidratação do sistema metacaulinita/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (FRIAS; CABRERA, 2002), 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.

Ambroise, Maximilien e Péra (1994) estudando argamassas com 10%, 20% e 30% de substituição de cimento por metacaulinita, encontraram temperaturas maiores para todos os níveis de substituição em relação à argamassa de referência (100% cimento Portland comum). Os autores, relatam que o efeito acelerador da metacaulinita ocorre em razão da formação de diferentes produtos durante a hidratação das argamassas.

Zhang e Malhotra (1995) relatam que, para níveis de substituição iguais de cimento por metacaulinita e sílica ativa (10%), os concretos com a metacaulinita apresentaram temperaturas maiores em relação aos demais.

3.2.3.2 Aspectos ligados à resistência de compressão

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 e Malhotra (1995) detectaram, nos primeiros 7 dias de cura, que os concretos com 10% de metacaulinita apresentaram resistências superiores aos com sílica ativa nos mesmos níveis de substituição de cimento. Relatam que para idades acima do 28º dia de cura o mesmo não ocorre. Como discutido anteriormente, os autores atribuem as resistências superiores do concreto com metacaulinita à alta taxa de elevação do calor de hidratação nas idades iniciais de cura (**Figura 7**).

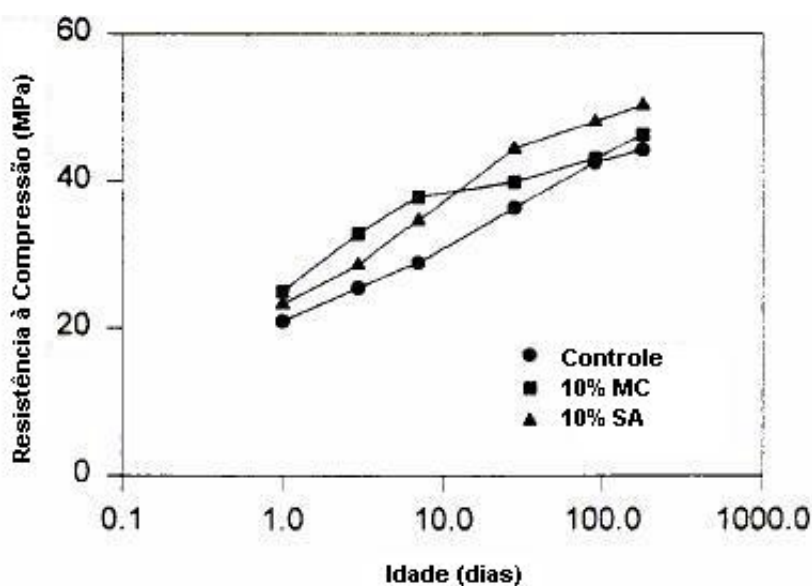


Figura 7 – Desenvolvimento de resistência à compressão de concretos (ZHANG; MALHOTRA, 1995).

Caldarone, Gruber e Burg (1994) compararam resistências de concretos produzidos com metacaulinita e sílica ativa para os níveis de substituição de 5% e 10%. Mostraram que em todas as idades ensaiadas (3, 7, 28, 90 e 365 dias), os concretos produzidos com 10% de metacaulinita apresentaram resistências superiores aos com sílica ativa. Além disso, para 5%

de substituição de cimento Portland pelas pozolanas, a metacaulinita apresenta os melhores resultados, ficando inferior à sílica ativa apenas aos 3 dias de cura (**Figura 8**).

Resultados similares foram encontrados por Caldarone e Gruber (1995) em concretos que utilizaram metacaulinita e sílica ativa, porém com 8,5% de substituição de cimento Portland para cada pozolana.

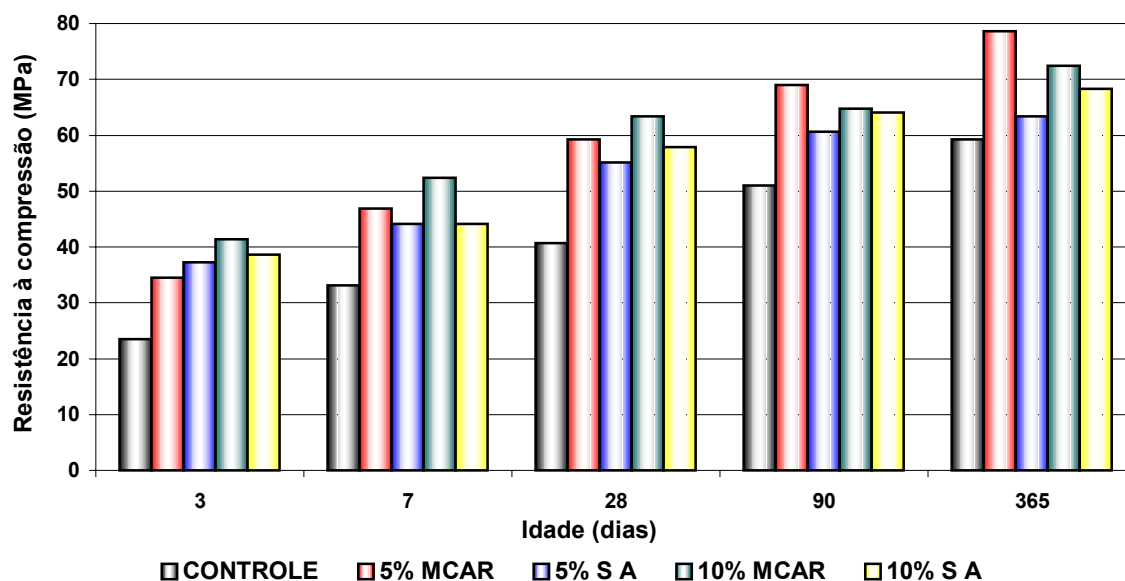


Figura 8 – Comparação do desenvolvimento da resistência à compressão (CALDARONE; GRUBER; BURG, 1994).

A resistência à compressão também foi observada por Ambroise, Maximilien e Péra (1994) quando estudaram pastas de cimento Portland com vários teores de metacaulinita (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%). Obtiveram os melhores resultados com 10% de metacaulinita e, com 20% de substituição as pastas mostraram resistências similares com a da referência. O mesmo não acontece com as resistências das misturas com 30% e 40% de metacaulinita, as quais são menores. Porém, os autores comentam que a pasta que contém 50% de metacaulinita, apresenta consideráveis diminuições na resistência em razão da presença de uma metacaulinita que não reagiu atuando apenas como "filler".

Em outro trabalho que verificou a resistência à compressão de concretos, Barata (1998) compara a metacaulinita como sendo tão reativa quanto a sílica ativa. Em sua pesquisa, os resultados indicaram que a resistência dos concretos com a adição de 10% das duas pozolanas, foram similares (**Figura 9**). Cabe ressaltar que a metacaulinita utilizada pelo autor foi obtida por calcinação de resíduos ricos em caulinita provenientes do beneficiamento de caulim para papel.

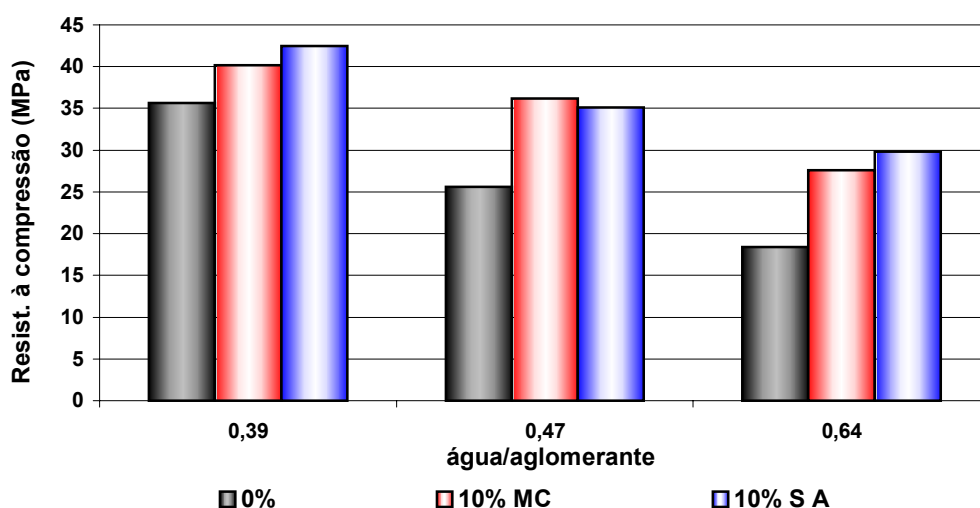


Figura 9 – Resistência à compressão aos 28 dias dos concretos de referências e com adições de SA, MC (BARATA, 1998).

No aspecto geral, independentemente da origem, todos os resultados mostram características parecidas das metacaulinitas empregadas, confirmando os seus efeitos na resistência à compressão, evidenciando a ação positiva (alta reatividade) em comparação à algumas pozolanas.

4 PESQUISA EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar algumas propriedades de cimentos compostos, produzidos a partir da incorporação de percentuais elevados (até 60%) de cinco tipos de pozolanas provenientes da calcinação e moagem de misturas de RBC e calcário.

O programa experimental foi dividido em quatro etapas:

- a) *caracterização dos materiais de partida empregados;*
- b) *produção e caracterização das pozolanas;*
- c) *produção e caracterização dos cimentos compostos experimentais;*
- d) *avaliação da reatividade das pozolanas.*

Na primeira etapa, os materiais de partida (RBC, calcário, cimento Portland) foram caracterizados do ponto de vista físico, químico e mineralógico.

Na segunda etapa, foi realizada a produção e, posterior caracterização das cinco pozolanas, obtidas a partir da calcinação e moagem de cinco misturas com diferentes proporções entre RBC e calcário.

Na terceira etapa, após a produção das pozolanas, estas foram misturadas em diferentes proporções com cimento Portland (CPI S 32), com vistas à obtenção dos cimentos compostos sendo, posteriormente, realizadas as caracterizações físicas.

A quarta etapa consistiu na avaliação da reatividade das pozolanas através do ensaio de resistência à compressão dos cimentos em argamassas produzidas à diversas idades. De modo complementar estes resultados foram comparados com algumas características físicas e propriedades tecnológicas dos cimentos, com o intuito de fornecer subsídios para uma análise mais apurada do efeito de cada pozolana. Todas estas etapas são descritas de forma mais detalhada nos itens a seguir.

Os ensaios, na sua grande maioria, foram efetuados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará (UFPA). Os ensaios necessários para caracterização mineralógica e física (área superficial específica BET) dos materiais foram realizados, respectivamente, no Laboratório de Raio-X do Centro de Geociências e no Laboratório de Cromatografia do Centro de Ciências Exatas e Naturais da UFPA. No entanto, alguns ensaios necessitaram de serem executados por outras instituições

como ABCP, CAULINS DA AMAZÔNIA SA (CADAM), LAKEFIELD GEOSOL LTDA (GEOSOL) etc.

4.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a realização da pesquisa utilizou-se vários métodos de ensaios, na maioria mencionados ao longo deste capítulo. A seguir serão descritos alguns detalhes pertinentes aos equipamentos que se fizeram necessários para a caracterização e obtenção de resultados, assim como, as suas condições de operação.

a) Granulômetro à Laser

O equipamento faz parte do Laboratório de Controle de Qualidade da CADAM, marca SEDIGRAPH, modelo 5100.

b) Adsorção de Nitrogênio (BET)

Disponível no Laboratório de Cromatografia do Curso de Química da UFPA; o analisador por adsorção gasosa é da marca QUANTACHROME, modelo NOVA 1200.

Condições analíticas:

- temperatura de ensaio 77 K
- método BET
- preparação das amostras 1h de vácuo/aquecimento à 170°C

c) Difratorômetro de raio-x

Disposto no Laboratório de Raio-x do Centro de Geociências da UFPA, marca Philips, modelo PW1050, equipado com goniômetro de varredura vertical e tubo de cobre de 1,5kw de potência. Este equipamento é automatizado, com registro digital dos resultados, sendo o gerenciamento do equipamento e a interpretação dos resultados foi realizada através do software APD (Automated Powder Diffraction), também da Philips. Além desse, utilizou-se o software da JCPDS (*Joint Committe on Powder Diffraction Standards*), PCPDF WIN versão 2.0 de 1998.

Condições analíticas:

- radiação $\text{CuK}\alpha$
- tensão 45kv
- corrente 35mA
- fenda receptora 0,20mm
- fenda divergente 1°
- fenda de espalhamento 1°
- velocidade de varredura do goniômetro 2°/min
- intensidade de registro 8×10^2 contagens/s

- método do pó, com porta amostras vazadas de alumínio e preenchimento por trás (back loading)

d) Aparelho de Análises Térmicas

O aparelho de Análises Termodiferencial e Termogravimétrica Simultâneo, da marca Thermal Sciences, modelo PL-STA, dotado de forno de alta temperatura (até 1.500°C) faz parte do Laboratório de Raio-x do Centro de Geociências da UFPA.

Condições analíticas:

- taxa de aquecimento 10°C/min
- sensibilidade do ATD 25, 50 μ m
- sensibilidade do ATG 20mg
- inerte utilizado cadinho vazio
- termopar platina-ródio
- cadinho Al_2O_3
- capacidade do cadinho 60 μ L
- massa das amostras < 20mg

e) Prensa hidráulica

Instalada no LMC do Centro Tecnológico da UFPA, é da marca Ansler, com capacidade máxima de 200 toneladas. É dotada de acessório para ensaios em corpos de prova cilíndricos nas dimensões 5 cm x 10 cm com capacidade de 20 toneladas.

f) Forno Mufla

O equipamento faz parte do LMC do Centro Tecnológico da UFPA, é da marca Quimis, modelo Q-318D, aquecimento elétrico, temperatura máxima de 1200°C e controlador com indicação digital.

g) Estufa de secagem

O equipamento faz parte do Laboratório de Materiais de Construção do CT da UFPA, é da marca Quimis, modelo Q-317B, aquecimento elétrico, temperatura máxima de 250°C.

h) Moinho

Disponível no Laboratório de Materiais de Construção do CT da UFPA, da marca SERVITECH, modelo CT 242. As recomendações do fabricante eram que 2/3 do volume do recipiente deveriam ser ocupados pela carga de alumina (1/3) e pela amostra a ser moída (1/3); o outro terço do volume restante deve ser destinado ao espaço necessário para a mobilidade dos materiais durante a moagem.

4.2 MATERIAIS EMPREGADOS

4.2.1 Cimento Portland

O cimento utilizado para os ensaios da pesquisa foi o CP I S 32 (NBR 5732, 1991). Optou-se pelo cimento Portland comum por receber os menores níveis de adições na sua fabricação. Entende-se que qualquer que seja a incorporação de uma pozolana, os ensaios mostrarão os reais efeitos causados por esta às características e propriedades tecnológicas e mecânicas do cimento.

As características químicas, determinadas pelas análises de complexometria e gravimetria, e a composição potencial do cimento foram fornecidas pela CIMENTOS DO BRASIL SA (CIBRASA). Os ensaios físicos foram efetuados no LMC de acordo com as normas regulamentadas pela ABNT. A **Tabela 8** apresenta as características físicas, químicas e a composição potencial do cimento utilizado.

A resistência à compressão do cimento também foi obtida mediante ensaios realizados no LMC de acordo com a NBR 7215 (1996) e, os mesmos, por fazerem parte da avaliação da reatividade dos cimentos compostos experimentais, são mostrados na **Tabela 18** (item 5.3.1).

4.2.2 Areia

Segundo a NBR 7215 (1996), o ensaio de resistência mecânica de cimentos deve ser realizado com a Areia Normal, que por sua vez, se apresenta de acordo com as especificações da NBR 7214 (1982). Nesta pesquisa considerou-se apenas a sua umidade como parâmetro de controle. Portanto, as areias somente foram utilizadas secas, não interferindo dessa forma na relação a/c das argamassas.

4.2.3 Calcário

O calcário empregado é o mesmo utilizado pela CIBRASA para fabricação de cimentos no município de Capanema (situado em torno de 140 km de Belém).

A distribuição granulométrica e o diâmetro médio das partículas foram determinados através do granulômetro a laser pela CADAM, enquanto a CIBRASA determinou a análise química pelas técnicas de complexometria e gravimetria. A massa específica foi determinada no LMC de acordo com as normas regulamentadas pela ABNT. A **Tabela 9** resume as características físicas e químicas do calcário utilizado na pesquisa.

Tabela 8 – Caracterização do Cimento Portland Comum CP I S 32.

ANÁLISE QUÍMICA	
Determinações	Valores obtidos
Resíduo Insolúvel – NBR 5744 (%)	1,00
Perda ao Fogo – NBR 5743 (%)	2,58
Dióxido de Silício (SiO ₂) – NBR 9203 (%)	20,14
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃) – NBR 9203 (%)	5,17
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃) – NBR 9203 (%)	2,71
Óxido de Cálcio (CaO) – NBR 9203 (%)	61,84
Óxido de Magnésio (MgO) – NBR 9203 (%)	3,55
Trióxido de Enxofre (SO ₃) – NBR 9203 (%)	3,29
CaO Livre – NBR 7227 (%)	1,40
ANÁLISE FÍSICA	
Determinações	Valores obtidos
Massa Específica – NBR 6474 (g/cm ³)	3,08
Finura # 200 (0,075 mm) – NBR 11579 (%)	2,99
Área Específica – NBR NM 76/98 (cm ² /g)	3900,00
Tempo de Pega – NBR 11581 (hora)	
Início	2:50
Fim	6:21
COMPOSIÇÃO POTENCIAL	
Determinações	Valores obtidos
Silicato Tricálcico (C ₃ S) (%)	53,28
Silicato Dicálcico (C ₂ S) (%)	14,42
Aluminato Tricálcico (C ₃ A) (%)	9,12
Ferro Aluminato Tetracálcico (C ₄ AF) (%)	8,25
Sulfato de Cálcio (CaSO ₄) (%)	5,59

Tabela 9 – Caracterização química e física do calcário.

ANÁLISE QUÍMICA	
Determinações	Valores obtidos
Perda ao Fogo (%)	42,26
Dióxido de Silício (SiO ₂) (%)	3,19
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃) (%)	0,73
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃) (%)	0,62
Óxido de Cálcio (CaO) (%)	50,37
Óxido de Magnésio (MgO) (%)	2,00
ANÁLISE FÍSICA	
Determinações	Valores obtidos
Massa Específica – NBR 6474 (g/cm ³)	2,78
Diâmetro médio das partículas (µm)	5,71
Área superficial específica BET (m ² /g)	14,61

Cabe salientar que o valor de 42,26% de perda ao fogo do calcário é muito próximo ao valor teórico da CaCO₃ (44%), o que indica o alto teor de CaCO₃ presente na matéria prima.

De forma complementar, a mineralogia do calcário foi analisada por intermédio de DRX e ATD-TG respectivamente, mostradas nas **Figuras 10 e 11**.

De acordo com a literatura, a temperatura de descarbonatação da CaCO₃ é em torno de 750°C. Entretanto, a **Figura 11** mostra que houve um deslocamento do pico, ocorrendo próximo aos 860°C. Isso pode ocorrer em razão das diferentes condições de ensaio que as amostras são submetidas (SMYKATZ-KLOSS, 1974). Segundo o autor, a temperatura de descarbonatação da CaCO₃ para CaO + CO₂ pode ser diminuída pela eliminação de CO₂ quando se emprega uma atmosfera circulante. Em outras palavras, quando a atmosfera do forno é estática, o CO₂ gerado da decomposição da CaCO₃ durante o ensaio, provoca um aumento de pressão sobre a massa que está no cadinho, acarretando no retardo das reações de descarbonatação.

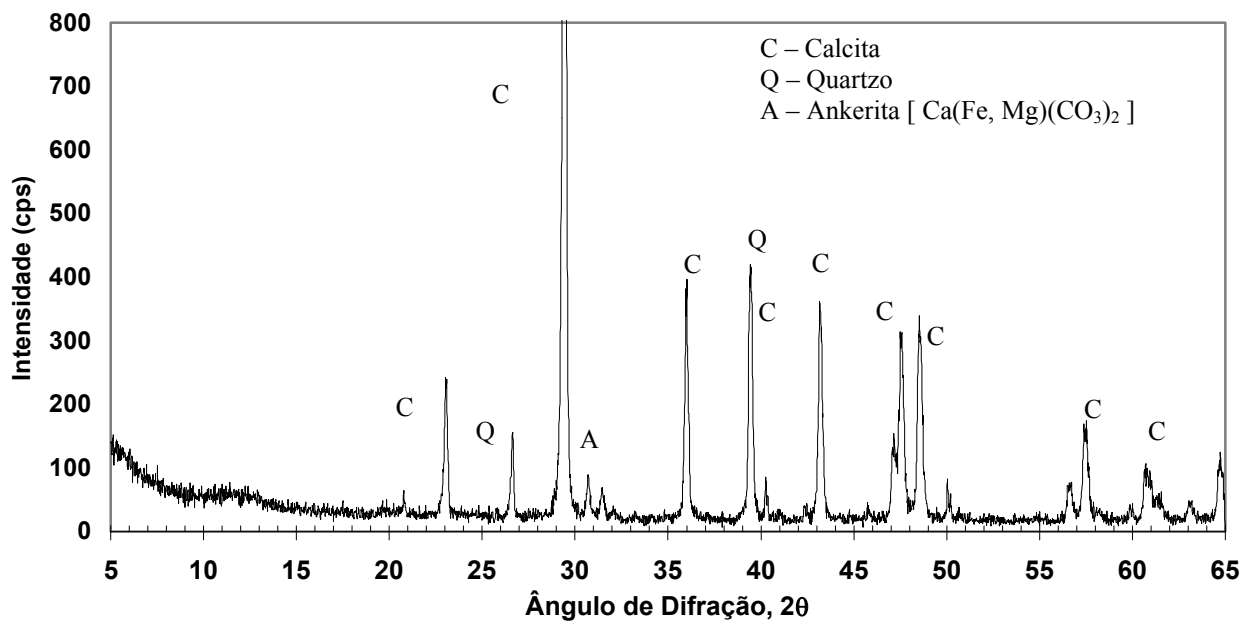


Figura 10 – Difratoograma de raio-x do calcário.

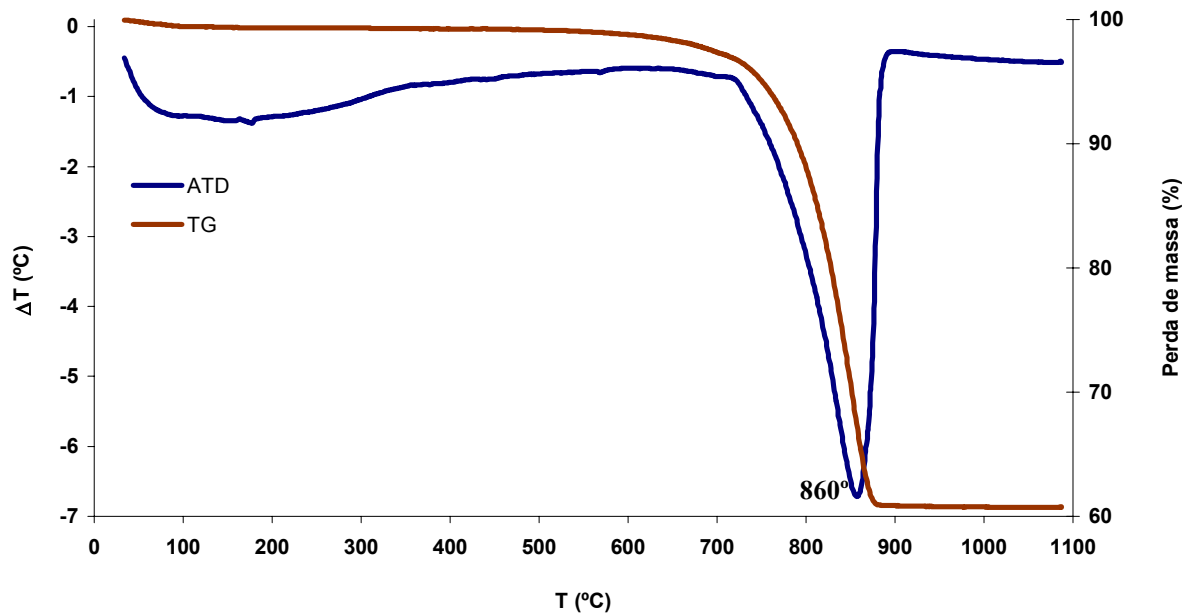


Figura 11 – Análise térmica (ATD-TG) do calcário.

4.2.4 Resíduo do beneficiamento do caulim (RBC)

Na pesquisa utilizou-se o resíduo proveniente do processo de beneficiamento de caulim do Rio Capim, jazida situada na região Nordeste do Pará entre os municípios de Ipixuna do Pará e Aurora do Pará (Médio Rio Capim) explorada pela empresa PARÁ PIGMENTOS SA (PPSA). A coleta do RBC, resumidamente, seguiu os seguintes passos:

- a) *captação da polpa do resíduo;*
- b) *decantação das partículas sólidas;*
- c) *secagem em estufa;*
- d) *britamento das partículas.*

Logo então, as amostras do RBC foram caracterizadas química e fisicamente (**Tabela 10**). A análise química do resíduo foi determinada pelo Laboratório de Análises da GEOSOL pelo método da fluorescência de raio-x (fusão com tetraborato de lítio). O teor de quartzo (sílica livre), realizado pela ABCP, foi obtido mediante o ensaio de dissolução seletiva com ácido pirofosfórico. A distribuição granulométrica e o diâmetro médio das partículas do RBC foi determinada através do granulômetro a laser pela CADAM.

De acordo com a **Tabela 10**, os valores percentuais de SiO_2 e Al_2O_3 , assim como a relação entre esses, está muito próxima dos valores teóricos da caulinita. Esse fato indica que o RBC é constituído basicamente por caulinita, sendo ratificado pela perda ao fogo (13,57%) que está muito próximo do valor teórico de 13,94%. Além disso, a alta porcentagem de SiO_2 e Al_2O_3 presentes no RBC, salientam o grande potencial de produção de materiais pozolânicos (SOUZA SANTOS, 1992b).

A constituição mineralógica do RBC foi determinada conjuntamente pelas análises térmicas (ATD-TG) e pela DRX, mostradas respectivamente nas **Figuras 12 e 13**.

O termograma (**Figura 13**) também indica que o RBC é constituído basicamente por caulinita, fato que fica evidenciado por duas reações: uma endotérmica, referente à desidroxilação da caulinita (575°C), originando um material estruturalmente desarranjado denominado metacaulinita; e outra exotérmica, correspondente à nucleação da mulita a partir da metacaulinita pré-existente (1000°C). O valor da perda de massa do RBC (em torno de 14%) visualizado no termograma está muito perto do valor teórico da caulinita (**Tabela 10**), o que também indica a predominância deste argilomineral no RBC (SOUZA SANTOS, 1992a).

Tabela 10 – Caracterização química e física do RBC.

ANÁLISE QUÍMICA		
Determinações	Valores obtidos	Valor teórico da caulinita (GRIM, 1963⁹)
Perda ao Fogo (%)	13,57	13,94
Dióxido de Silício (SiO ₂) (%)	46,90	46,54
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃) (%)	38,20	39,10
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃) (%)	0,73	-
Óxido de Cálcio (CaO) (%)	< 0,01	-
Óxido de Magnésio (MgO) (%)	0,31	-
Óxido de Titânio (TiO ₂) (%)	0,78	-
Óxido de Sódio (Na ₂ O) (%)	< 0,1	-
Óxido de Potássio (K ₂ O) (%)	0,1	-
SiO ₂ livre (quartzo) (%)	2,38	-
SiO ₂ reativo (argilominerais) (%)	44,52	-
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,86	0,85

ANÁLISE FÍSICA	
Determinações	Valores obtidos
Massa Específica – NBR 6474 (g/cm ³)	2,55
Diâmetro médio das partículas (µm)	1,41

⁹ GRIM, R. E. Propriedades de argilas. *Cerâmica*, v. 9, nº. 35, 1963.

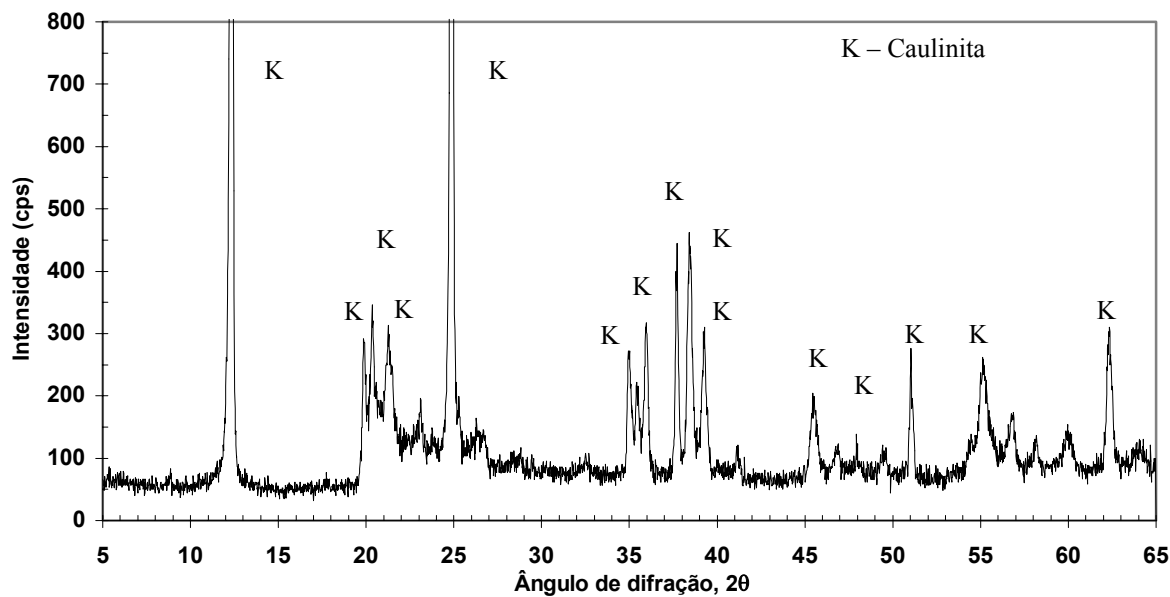


Figura 12 – Difratoograma de raio-x do RBC.

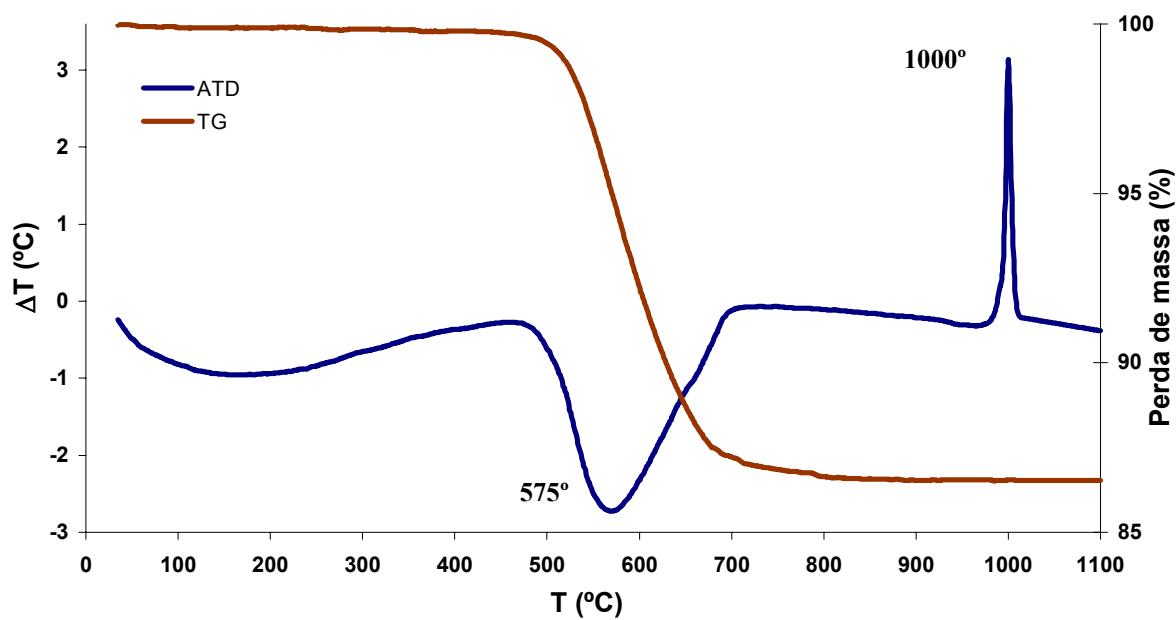


Figura 13 – Análise térmica (ATD-TG) do RBC.

4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS POZOLANAS

4.3.1 Produção das pozolanas

No trabalho foram empregadas seis tipos de pozolanas, sendo uma proveniente da calcinação e moagem do RBC e, as demais, oriundas da queima e pulverização de misturas de RBC e calcário nas proporções mostradas na **Tabela 11**. De uma forma geral a produção das pozolanas seguiu os seguintes passos:

- a) *homogeneização dos materiais nas diversas porcentagens de mistura;*
- b) *calcinação em conjunto das diversas misturas em 850°C durante 70 minutos; e*
- c) *moagem para uniformizar a granulometria das pozolanas.*

O objetivo da incorporação de calcário ao RBC baseou-se na hipótese de produzir uma pozolana com fases hidráulicas (C_2S e $C_{12}A_7$), em razão das prováveis reações que possam ocorrer entre o calcário e a SiO_2 e Al_2O_3 potencialmente reativas do RBC durante a queima à 850°C (ver **Figura 1**, item 2.1.1).

Tabela 11 – Porcentagens da mistura RBC-calcário para a fabricação das pozolanas.

POZOLANAS	% RBC	% CALCÁRIO
RC*	100	0
A	90	10
B	80	20
C	70	30
D	60	40
E	50	50

* RBC calcinado

Para a fabricação da pozolana RC, adotada como referência, primeiramente o RBC foi seco em estufa até constância de massa. Foram utilizados cadinhos de aço inoxidável com capacidade máxima de 400 gramas de RBC cada.

As variáveis de calcinação (massa da amostra, temperatura e tempo de calcinação) foram ajustadas em função de trabalhos anteriores, nos quais adotou-se como parâmetro de controle a perda ao fogo residual do resíduo calcinado, em torno de 2% (± 1) (BARATA, 1998).

A temperatura de produção das seis pozolanas também levou em consideração os dados disponíveis na literatura, os quais indicam que a faixa conveniente para calcinação da caulinita seria de 750°C à 850°C (MURAT; COMEL, 1983; ZAMPIERI, 1993).

Cabe destacar que, embora a análise térmica do calcário utilizado na pesquisa mostrar que a descarbonatação ocorre apenas em torno de 860°C (ao contrário da literatura que estipula 750°C), não se optou por uma temperatura mais elevada para calcinação das pozolanas em função de que alguns trabalhos, que utilizaram resíduos similares, concluíram que a partir de 900°C existe uma redução na reatividade pozolânica da metacaulinita, principalmente, por causa da neoformação de compostos cristalinos de baixa reatividade (BARATA, 1998).

Logo, com intuito de evitar qualquer redução da reatividade da metacaulinita presente nas seis pozolanas, a calcinação das matérias primas seguiu como diretrizes principais, choque térmico a uma temperatura de queima de 850°C com um patamar de 70 minutos.

As demais pozolanas (A, B, C, D e E) obedeceram a mesma seqüência adotada inicialmente para a produção da pozolana RC. No entanto, como a essas pozolanas foram adicionadas massas de calcário, este por apresentar-se muito úmido (entre 20% e 30%), também foi seco em estufa a 110°C. Logo após constância de massa, o calcário foi pulverizado em moinho por 10 minutos. É importante salientar que a moagem do calcário foi realizada para se obter uma granulometria próxima a do RBC com a finalidade de aumentar a área superficial específica e com isso tentar facilitar as reações entre o calcário e o RBC na etapa de calcinação.

De posse dos materiais secos, foi realizado o proporcionamento em massa do RBC e do calcário de acordo com os percentuais descritos na **Tabela 11**. O processo de homogeneização da mistura teve a duração de 8 minutos, sendo efetuado em duas etapas: primeiramente em um recipiente com capacidade de 5 litros por 3 minutos e, posteriormente, a pré-mistura era novamente homogeneizada em um moinho por 5 minutos.

Em seguida ao processo de mistura, os materiais eram novamente colocados na estufa (105°C) até o momento de calcinação. Após a calcinação, independentemente da pozolana produzida (RC, A, B, C, D, ou E), houve uma aglomeração das partículas. Fato semelhante foi observado em trabalhos anteriores, nos quais foram empregados resíduos de características similares (BARATA, 1998; BARATA; DAL MOLIN, 2002). Os autores atribuem este fenômeno ao processo de sinterização parcial das partículas após a queima. Isto requereu que as amostras das pozolanas fossem pulverizadas com o intuito de aumentar a área superficial específica e homogeneizar melhor a granulometria. Por fim, as amostras foram conservadas em recipientes fechados até a etapa de produção dos cimentos compostos experimentais.

4.3.2 Caracterização das pozolanas

Após a produção, foram realizadas as caracterizações química, física e mineralógica das seis pozolanas.

A análise química foi realizada pelo Laboratório de Análises da GEOSOL que utilizou o método da fluorescência de raio-x (fusão com tetraborato de lítio). O teor de quartzo (sílica livre) foi obtido mediante o ensaio de dissolução seletiva com ácido pirofosfórico realizado pela ABCP.

Em relação aos ensaios físicos, a distribuição granulométrica e o diâmetro médio das partículas do resíduo foram determinados através do granulômetro a laser pela CADAM.

A constituição mineralógica das pozolanas foi determinada conjuntamente pelas análises térmicas (ATD-TG) e pela DRX, no Laboratório de Raio-X do Centro de Geociências da UFPA.

Os fluxogramas das **Figuras 14 e 15** foram construídos para auxiliar o entendimento dos procedimentos realizados durante a produção das pozolanas.

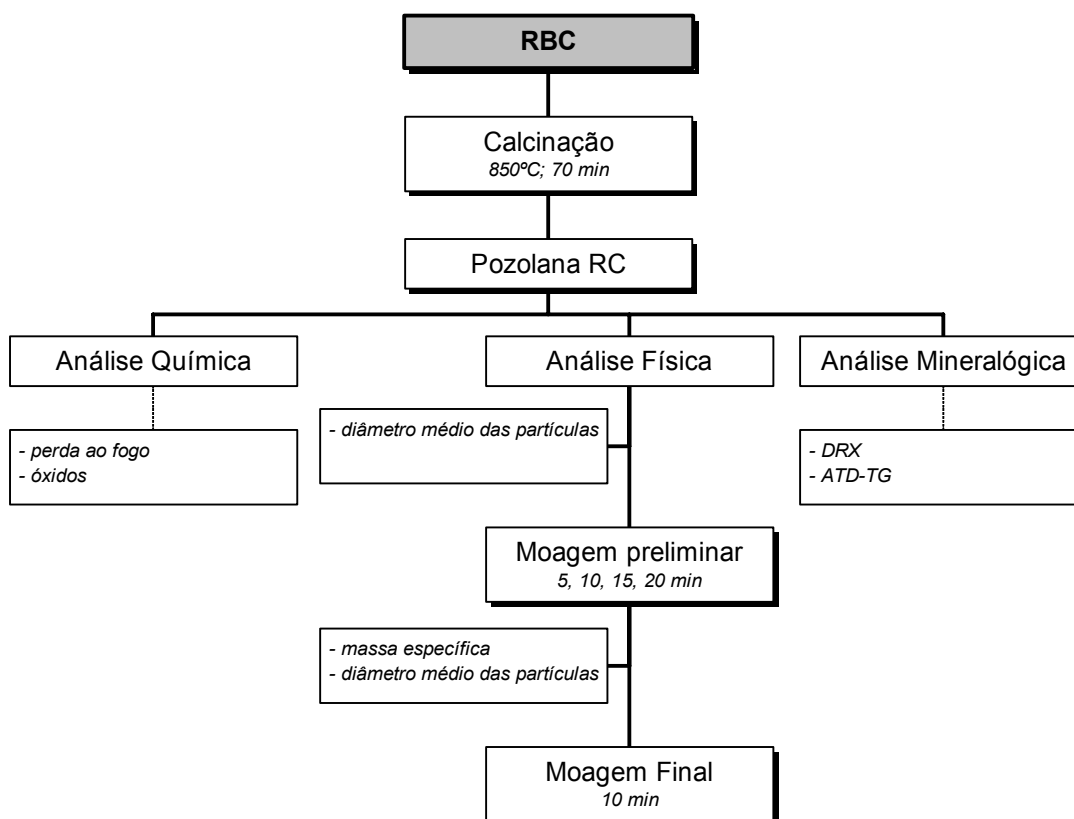


Figura 14 – Fluxograma da produção e caracterização da pozzolana RC.

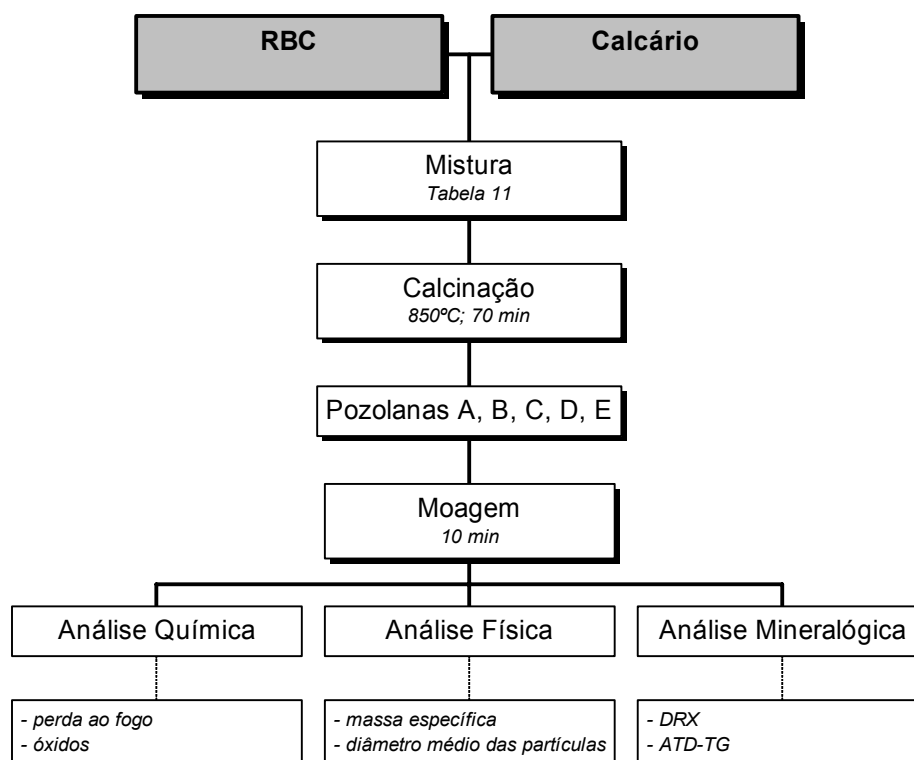


Figura 15 – Fluxograma da produção e caracterização das pozzolanas A, B, C, D, E.

4.4 PRODUÇÃO DOS CIMENTOS COMPOSTOS

Na produção dos cimentos compostos experimentais foram utilizados seis teores de substituição de pozolana (10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%) ao cimento Portland comum (CP I S 32) para cada uma das seis pozolanas (RC, A, B, C, D, E). Além do cimento de referência (100% de CP I S 32), no total foram produzidos 36 cimentos experimentais diferentes.

Para isso empregou-se seis grupos definidos pelo percentual de incorporação de pozolana e, portanto, dentro de cada grupo existem seis tipos de cimentos, definidos pelas seis pozolanas utilizadas na pesquisa. A forma de como foi atribuída a denominação aos 6 grupos e 36 tipos de cimento empregados na pesquisa é mostrada na **Tabela 12** e **13**.

Tabela 12 – Variação das porcentagens da mistura cimento-pozolanas.

CIMENTO PORTLAND (%)	POZOLANAS (%)	GRUPO
90	10	CE 1
80	20	CE 2
70	30	CE 3
60	40	CE 4
50	50	CE 5
40	60	CE 6

De tal maneira, a denominação dos cimentos foi realizada em função do tipo de pozolana e da porcentagem de substituição dessa em relação à massa de cimento (**Tabela 13**).

Tabela 13 – Denominação dos cimentos compostos experimentais.

GRUPO	TIPOS DE CIMENTO
CE 1	CE 1RC, CE 1A, CE 1B, CE 1C, CE 1D e CE 1E
CE 2	CE 2RC, CE 2A, CE 2B, CE 2C, CE 2D e CE 2E
CE 3	CE 3RC, CE 3A, CE 3B, CE 3C, CE 3D e CE 3E
CE 4	CE 4RC, CE 4A, CE 4B, CE 4C, CE 4D e CE 4E
CE 5	CE 5RC, CE 5A, CE 5B, CE 5C, CE 5D e CE 5E
CE 6	CE 6RC, CE 6A, CE 6B, CE 6C, CE 6D e CE 6E

* CE = Cimento experimental.

O procedimento de homogeneização das misturas que constituem os cimentos experimentais foi idêntico ao utilizado para as pozolanas (item 4.3.1). Após a homogeneização, as amostras de cimento foram estocadas em sacos plásticos lacrados dentro de recipientes hermeticamente fechados para evitar a hidratação. As amostras permanecerão no local, por um período não superior a 48 horas, até a produção de pastas e argamassas necessárias para a avaliação das propriedades. A **Figura 16** mostra um fluxograma que resume os procedimentos realizados durante a produção dos cimentos compostos experimentais.

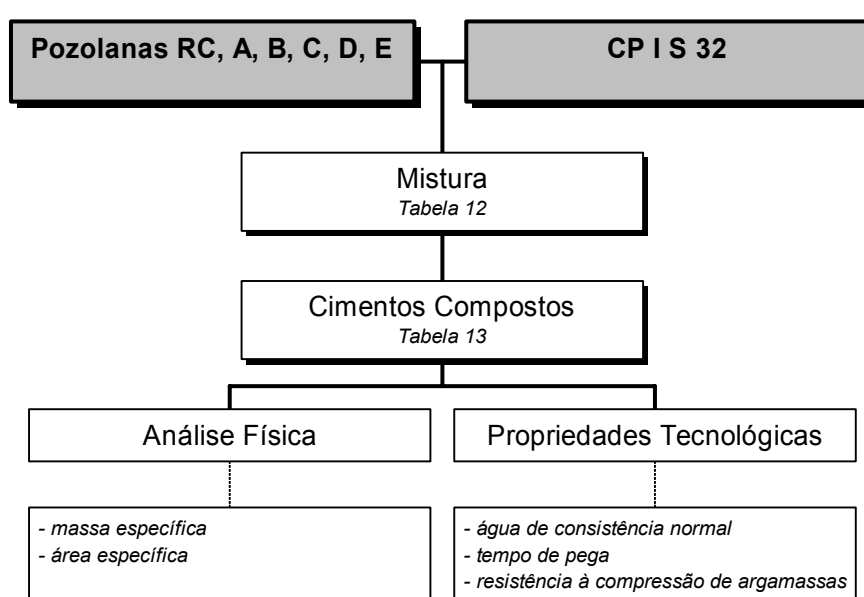


Figura 16 – Fluxograma da produção dos cimentos compostos e avaliação da reatividade das pozolanas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DAS POZOLANAS

4.5.1 Ensaios no estado anidro e em pastas

A reatividade das pozolanas foi estudada através de algumas propriedades dos cimentos experimentais contendo as mesmas em comparação ao cimento de referência (CP I S 32). Para isso, foram realizados os ensaios de massa específica (NBR 6474, 1984) e área superficial específica BLAINE (NBR NM 23, 1994) no estado anidro para todos os cimentos. Na forma de pasta, foi determinada a água da pasta de consistência normal (NBR 11580, 1991) e o tempo de pega (NBR 11581, 1991). Todos esses ensaios foram realizados no LMC de acordo com as normas prescritas pela ABNT.

4.5.2 Ensaio em argamassas

A reatividade das pozolanas em argamassas foi estudada por intermédio da resistência à compressão dos cimentos compostos experimentalmente. A produção das argamassas seguiu as prescrições da NBR 7215 (1996) que descreve o método de ensaio para a verificação da resistência à compressão de cimentos.

As amostras foram curadas em câmara úmida (temperatura em torno de 24°C e umidade relativa acima de 95%) e a quantidade de corpos de prova moldados variou de acordo com a idade de cura. Para os 28 dias foram moldados 6 corpos de prova. Para as idades de 1, 3 e 7 dias, apenas 3 amostras foram moldadas. Essa redução foi motivada pela enorme quantidade de material necessário para a produção das argamassas, possibilitando uma certa economia.

Depois de realizado o período de cura, as argamassas eram retiradas da câmara úmida pelo menos 24 horas antes do ensaio. Minutos antes dos corpos de prova serem ensaiados, os mesmos eram cuidadosamente raspados para o perfeito nivelamento das superfícies que entrariam em contato com a prensa. Os valores obtidos, assim como a avaliação em relação à referência, estão descritos no item 5.3.1.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Este capítulo descreve os resultados obtidos nos ensaios referentes aos materiais transformados, ou seja, as pozolanas provenientes da mistura e calcinação do calcário com o RBC, além dos cimentos compostos experimentalmente com tais pozolanas.

5.1 POZOLANAS

5.1.1 Características físicas e químicas

Após a calcinação das misturas, as pozolanas foram analisadas para a verificação das características físicas e químicas, as quais são mostradas a seguir, respectivamente, nas **Tabela 14** e **Tabela 15**.

Tabela 14 – Caracterização física das pozolanas.

DETERMINAÇÕES	RC não moído	POZOLANAS					
		RC	A	B	C	D	E
Massa Específica (g/cm ³)	–	2,63	2,67	2,70	2,63	2,74	2,63
Diâmetro médio (ϕ) das partículas (μm)	6,62	5,90	2,20	4,20	3,80	4,00	4,80

No que tange à massa específica das pozolanas, esperava-se que o calcário preservado durante a calcinação, por apresentar valor superior ao RBC, contribuísse para um incremento nos resultados quanto maior fosse o seu teor de incorporação na mistura. Entretanto, percebe-se que não houve uma tendência bem definida na massa específica das pozolanas A, B, C, D e E com relação à incorporação do calcário no RBC, visto que os valores encontrados ficaram próximos à massa específica da pozolana RC.

Apesar do RBC ser considerado extremamente fino ($\phi = 1,41\mu\text{m}$), em virtude da etapa de calcinação durante a produção da pozolana RC, as partículas sofrem uma certa aglomeração, alcançando $\phi = 6,62\mu\text{m}$. Como descrito anteriormente, esse fato também foi observado em outros trabalhos (BARATA, 1998) e com o intuito de reduzir o diâmetro médio das partículas, as pozolanas tiveram de ser moídas (item 4.3.1) após calcinação. Analisando os resultados, observou-se que as pozolanas apresentaram diâmetro médio na faixa de $2\mu\text{m}$ a $6\mu\text{m}$, o que as caracterizam como materiais extremamente finos.

Tabela 15 – Caracterização química das pozolanas.

DETERMINAÇÕES	RBC	POZOLANAS					
		RC	A	B	C	D	E
Perda ao Fogo (%)	13,57	2,00	5,52	8,58	12,15	16,09	20,18
SiO ₂ (%)	46,90	53,04	48,20	43,50	38,10	33,90	29,10
Al ₂ O ₃ (%)	38,20	43,20	38,60	33,20	29,80	24,90	20,80
Fe ₂ O ₃ (%)	0,73	0,83	0,86	0,76	0,72	0,67	0,65
CaO (%)	< 0,01	< 0,01	5,80	11,30	16,60	21,50	26,90
MgO (%)	0,31	0,35	0,46	0,60	0,92	0,87	1,00
TiO ₂ (%)	0,78	0,88	1,00	0,89	0,62	0,67	0,50
Na ₂ O (%)	< 0,10	< 0,10	0,23	< 0,10	0,12	0,16	0,28
K ₂ O (%)	0,10	0,11	0,13	0,11	0,11	0,10	0,10
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	85,83	97,07	87,66	77,46	68,62	59,47	50,55

As amostras apresentam uma elevada quantidade de SiO₂ e Al₂O₃, o que as qualificam como materiais silico-aluminosos. Esse aspecto é de grande relevância para esses materiais, principalmente quando se trata das reações pozolânicas ao longo da hidratação do cimento Portland. Contudo, mesmo não acarretando em reatividades inferiores, existe uma diminuição nos valores de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃, no sentido da pozolana RC para as pozolanas A, B, C, D e E, proporcional à redução da quantidade de metacaulinita nas mesmas.

Em relação ao CaO, a porcentagem do mesmo aumenta proporcionalmente aos teores de incorporação de calcário nas pozolanas A, B, C, D e E, distinguindo-as da pozolana RC que não contém calcário.

Os valores elevados de perda ao fogo nas pozolanas devem-se a descarbonatação da CaCO₃ remanescente do calcário incorporado ao RBC. Entende-se que a CaCO₃ incorporada ao RBC, em sua grande parte, permaneceu preservada durante a etapa de calcinação, contrariando o que se esperava.

Esta afirmação pode ser visualizada na **Tabela 16**, na qual se comparam os valores reais de perda ao fogo obtidos na análise química com o valor da perda ao fogo teórico da CaCO_3 em conjunto com a metacaulinita nas cinco pozolanas.

Tabela 16 – Comparação entre a perda ao fogo real e a teórica da CaCO_3 nas pozolanas.

DETERMINAÇÕES	POZOLANAS					
	RC	A	B	C	D	E
Perda ao Fogo Real Total (%)	2,00	5,52	8,58	12,15	16,09	20,18
Perda ao Fogo Real Metacaulinita (%)	2,00	1,80	1,60	1,40	1,20	1,00
Perda ao Fogo Real CaCO_3 (%)	-	3,72	6,98	10,75	14,89	19,18
Perda ao Fogo Teórica CaCO_3 (%)	-	4,40	8,80	13,20	17,60	22,00
(*) CaCO_3 Preservada (%)	-	84,55	79,32	81,44	84,60	87,18

* relação da Perda ao Fogo Real CaCO_3 (%) com a Perda ao Fogo Teórica CaCO_3 (%).

A partir da comparação entre as perdas ao fogo, é possível avaliar o conteúdo de CaCO_3 preservada nas pozolanas e, também, o percentual de descarbonatação da CaCO_3 que ficou na faixa de 15% a 20%. Este conteúdo resultante da descarbonatação da CaCO_3 pode ter combinado com o SiO_2 e Al_2O_3 amorfos presentes na metacaulinita ocasionando a formação de produtos com características hidráulicas, como descrito no item 5.1.2.

5.1.2 Características mineralógicas

A realização da caracterização mineralógica das pozolanas com a finalidade de verificar as transformações ocorridas na estrutura cristalina dos materiais de partida foi de grande importância, sobretudo em razão das características químicas indicarem grandes diferenças entre as pozolanas A, B, C, D e E e à de referência (RC).

Nas **Figuras 17** à **22** são mostrados os difratogramas de raio-x das pozolanas. As análises térmicas realizadas podem ser visualizadas nas **Figuras 23** à **28**.

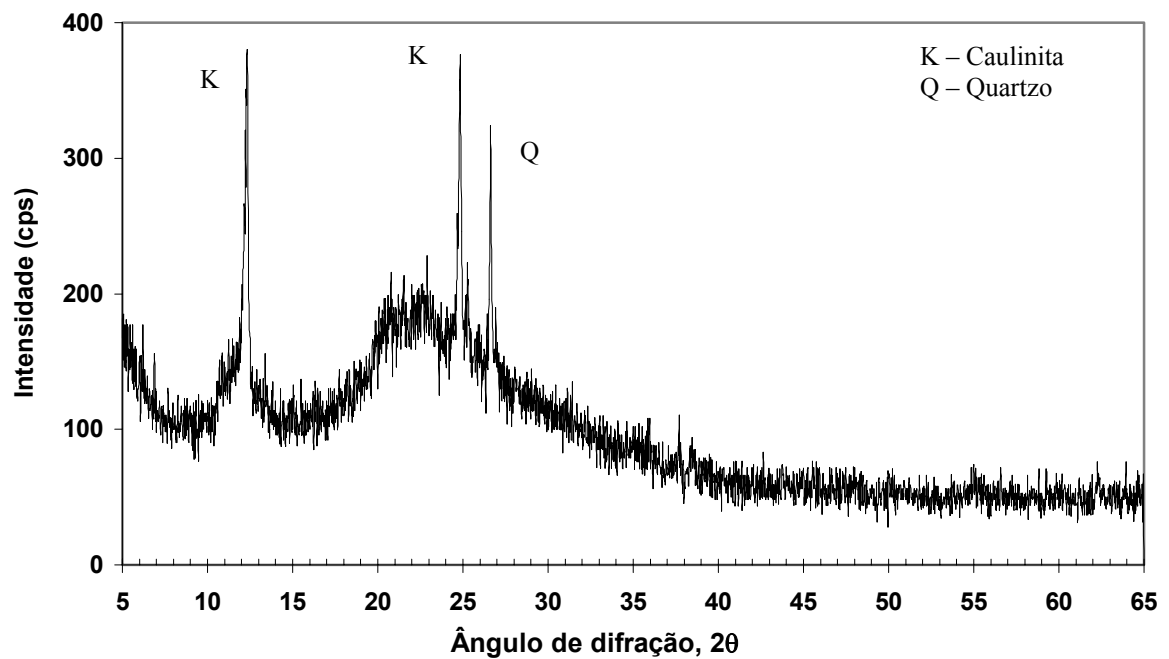


Figura 17 – Difratoograma de raio-x da pozolana RC.

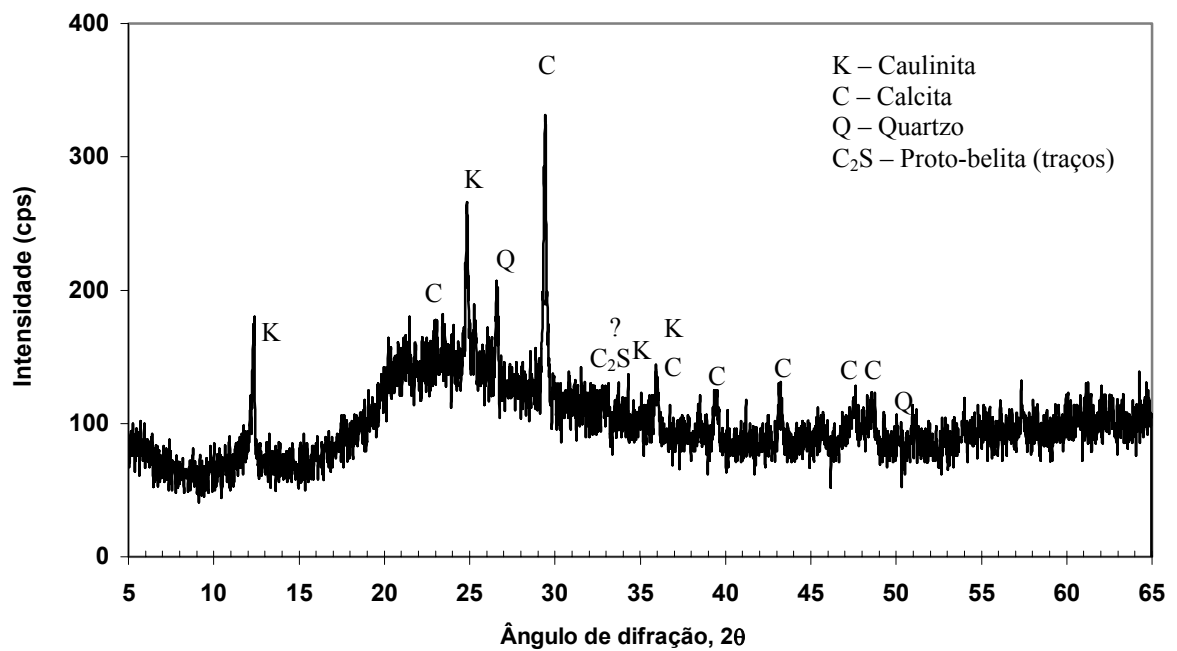


Figura 18 – Difratoograma de raio-x da pozolana A.

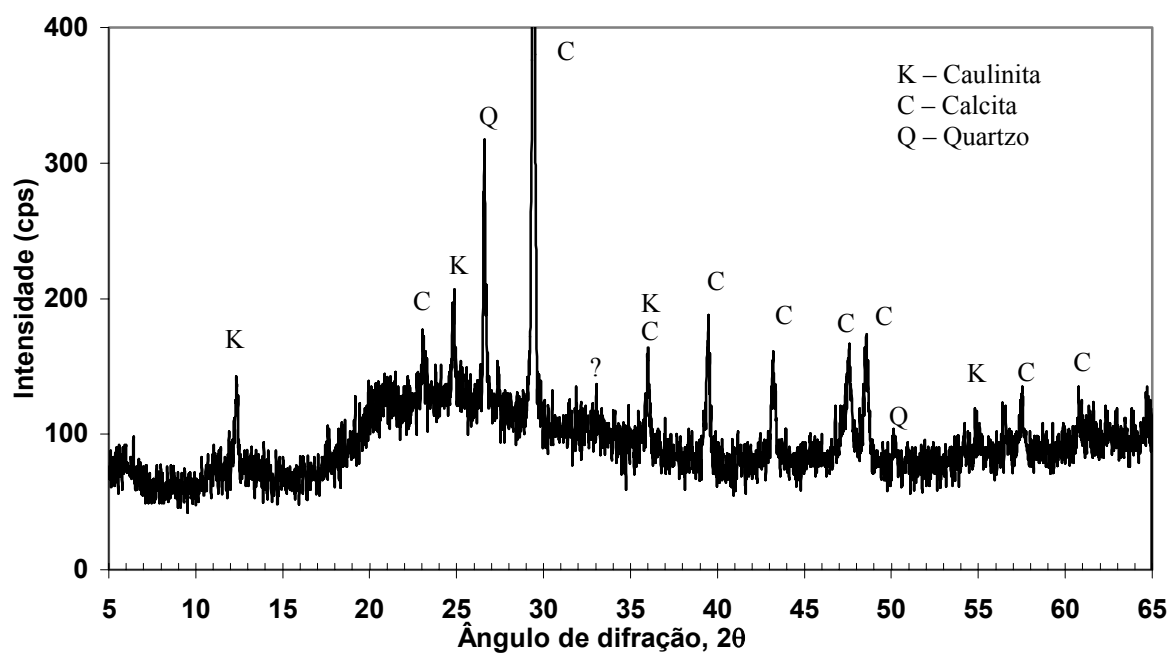


Figura 19 – Difratoograma de raio-x da pozolana B.

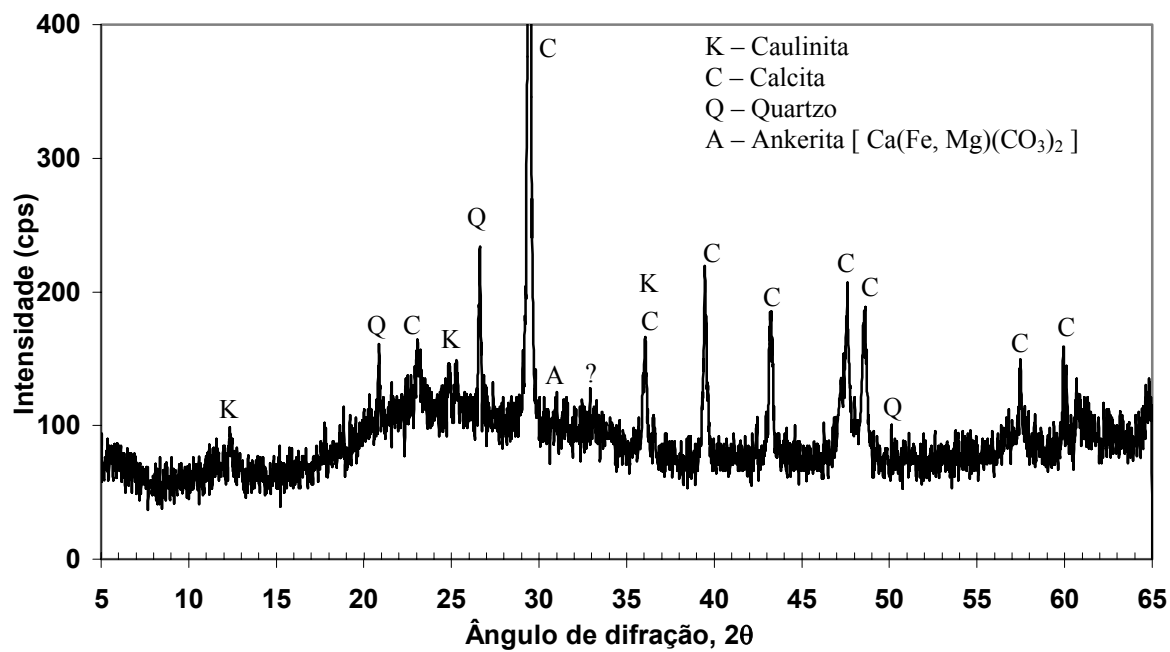


Figura 20 – Difratoograma de raio-x da pozolana C.

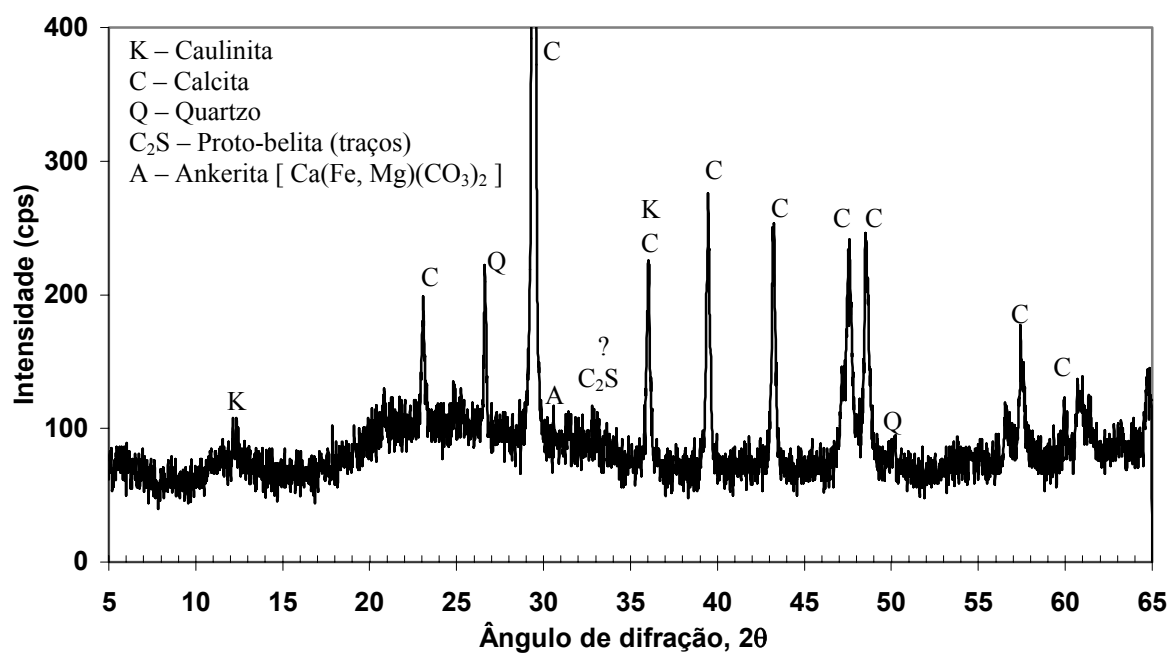


Figura 21 – Difratoograma de raio-x da pozzolana D.

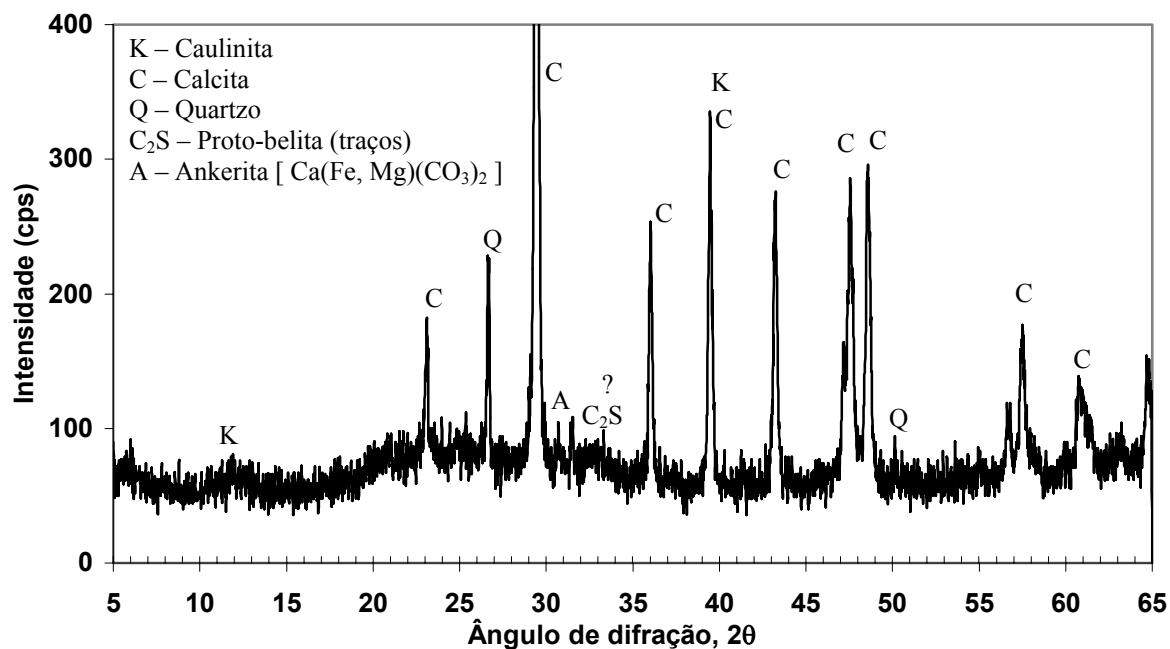


Figura 22 – Difratoograma de raio-x da pozzolana E.

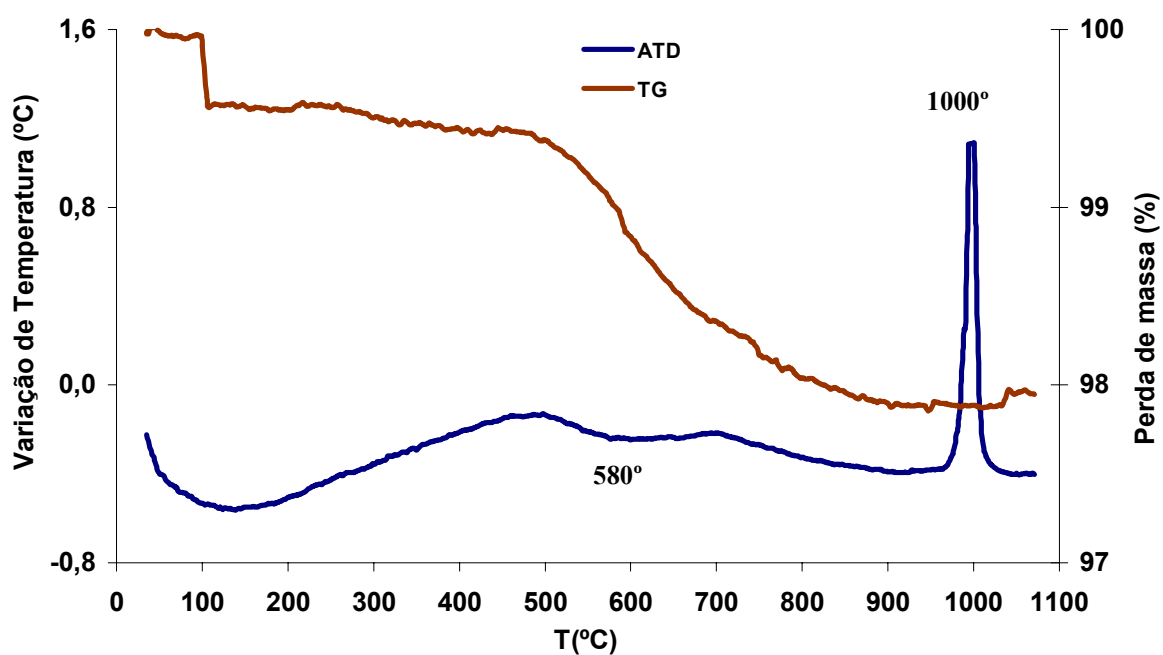


Figura 23 – Análise térmica (ATD-TG) da pozolana RC.

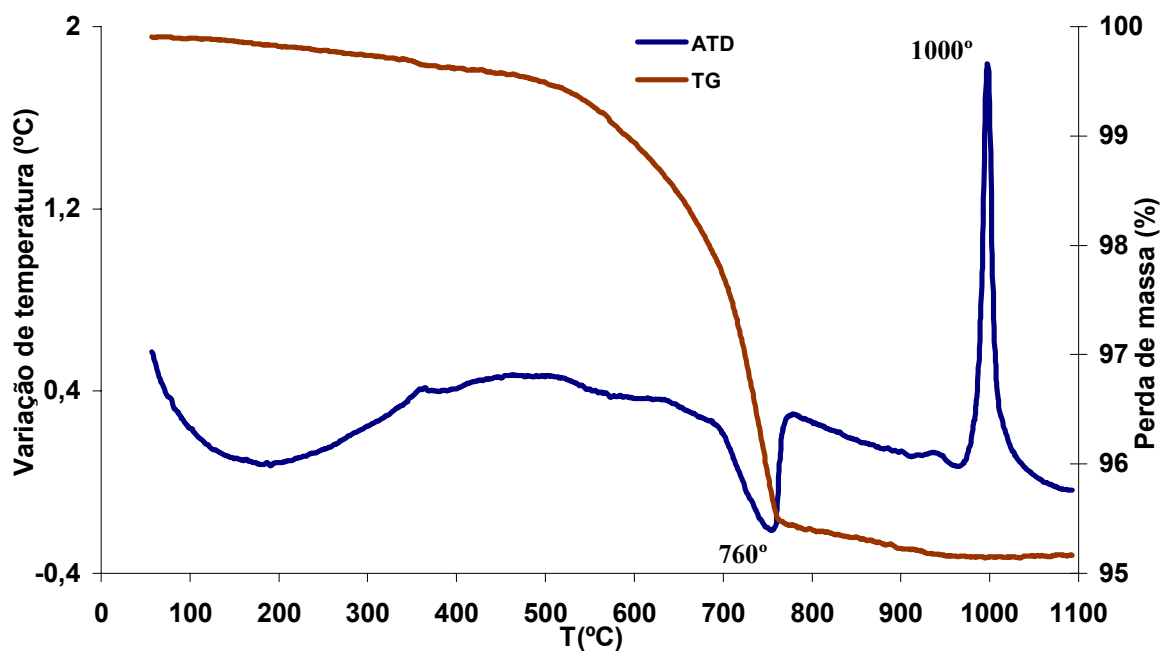


Figura 24 – Análise térmica (ATD-TG) da pozolana A.

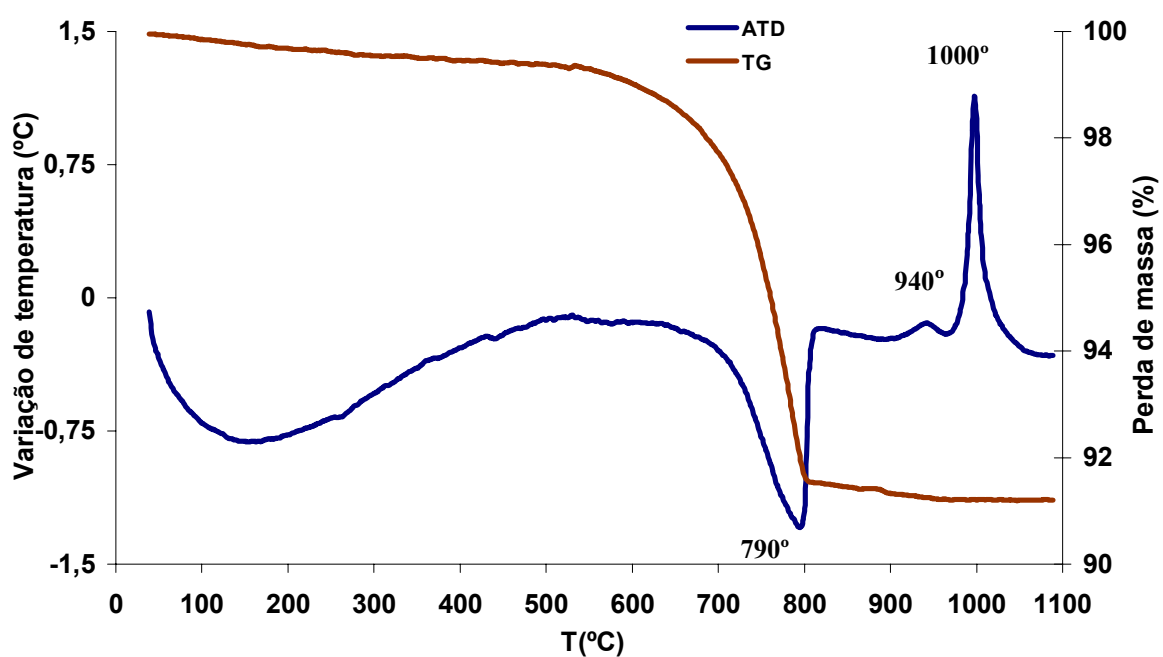


Figura 25 – Análise térmica (ATD-TG) da pozolana B.

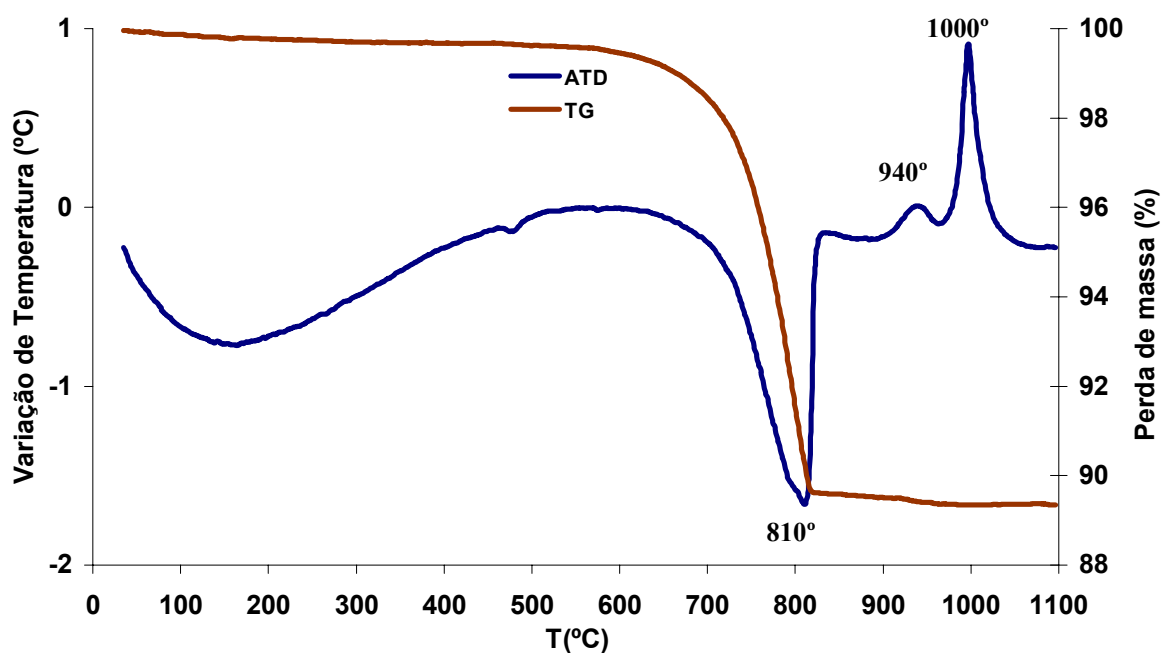


Figura 26 – Análise térmica (ATD-TG) da pozolana C.

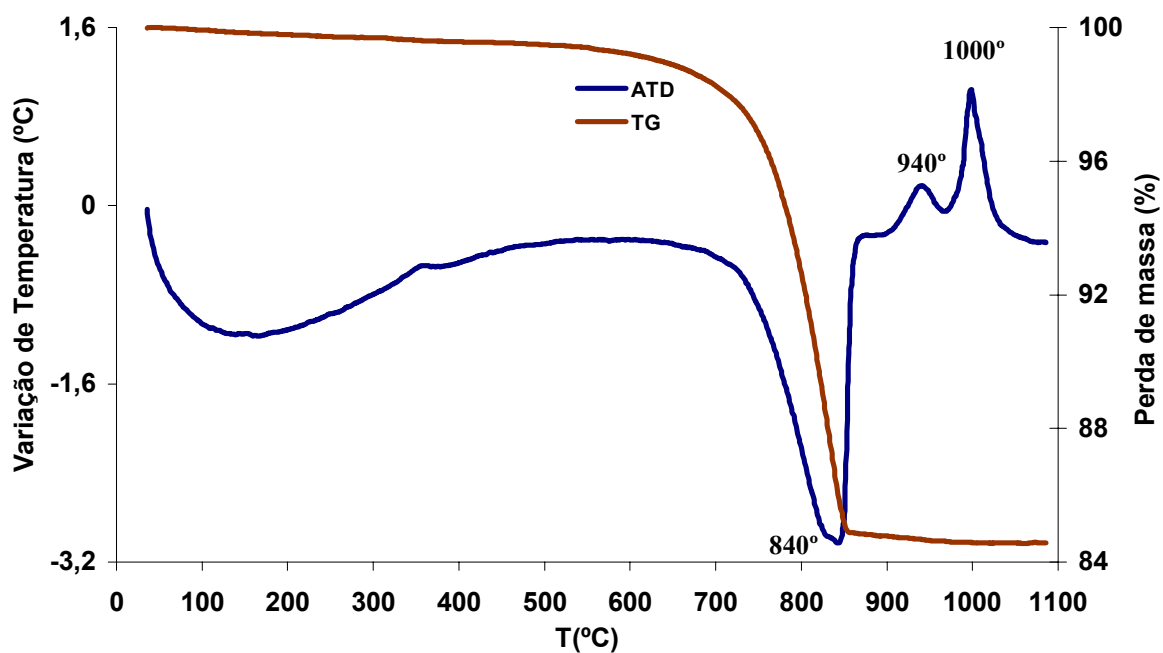


Figura 27 – Análise térmica (ATD-TG) da pozolana D.

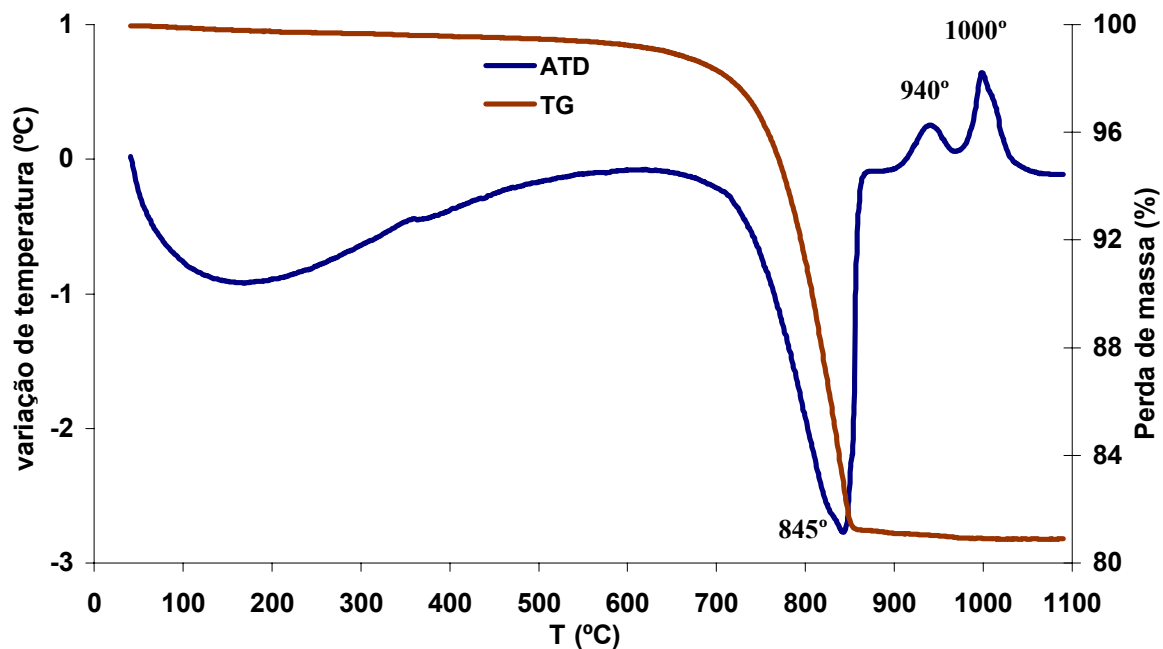


Figura 28 – Análise térmica (ATD-TG) da pozolana E.

Em relação à ATD 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 bem realizada. Por outro lado, deve constar o pico entre 975°C e 1000°C relativo à neoformação da mulita proveniente de uma metacaulinita pré-existente (COOK, 1986; SCANDIUZZI; ANDRIOLO, 1986; SOUZA SANTOS, 1992b).

No termograma da pozolana RC, visualiza-se a presença de caulinita residual referente ao pico endotérmico à 580°C. Dependendo das condições de produção (temperatura, tempo de queima, etc.) da metacaulinita, esses traços residuais de caulinita são esperados, sendo que nesse caso, necessariamente não afetam a reatividade da pozolana. Além desse, a pozolana RC mostra o pico relativo à nucleação da mulita advinda da metacaulinita pré-existente. Logo, de acordo com a ATD-TG, a temperatura de 850°C e o tempo de permanência no forno de 70 min foram suficientes para proporcionar a formação de uma pozolana de elevada pureza.

As demais pozolanas se comportam análogas à pozolana de referência, sendo que o pico característico à caulinita residual diminui para as porcentagens menores de RBC na mistura até desaparecer nas pozolanas C, D e E. Contudo, essas pozolanas mostram um pico endotérmico que está relacionado à presença de CaCO₃ parcialmente preservada no período de calcinação, como descrito no item 5.1.1. A temperatura em torno de 850°C capaz de desestruturar a caulinita, transformando-a em metacaulinita, foi responsável também pela descarbonatação parcial (15% a 20%) da CaCO₃ presente nas matérias primas durante a fabricação.

Nesse caso, dependendo da pozolana analisada, os picos característicos da CaCO₃ variam entre 760°C e 840°C. Para a pozolana A o pico endotérmico aparece em torno de 758°C. A faixa de temperatura em que ocorre a descarbonatação aumenta para teores crescentes de calcário, ou seja, 798°C, 811°C, 839°C, 846°C respectivamente para as pozolanas B, C, D e E.

A partir das condições de operação do equipamento de análises térmicas (atmosfera estática), constatou-se para a pozolana A, que a decomposição dos carbonatos residuais ocorreu na temperatura mais próxima do valor teórico da CaCO₃. Quando aumentou-se a quantidade de calcário nas misturas, a análise mostra um aumento na temperatura de

descarbonatação proporcional ao teor de calcário adicionado às demais pozolanas (ver item 4.2.3).

Além dos picos exotérmicos aos 1000°C, as pozolanas também mostraram picos em torno de 950°C. Nesse caso, todas as amostras ensaiadas podem apresentar, nessa faixa de temperatura, gellenita (C_2AS) advinda das reações entre silicatos e aluminatos com o CaO livre. Cabe ressaltar que a temperatura de fabricação das pozolanas foi de 850°C, não sendo capaz de proporcionar a formação de C_2AS .

As análises de DRX mostraram nas pozolanas a presença dos mesmos compostos (metacaulinita e $CaCO_3$) visualizados nas análises térmicas. Apesar da pozolana RC apresentar caulinita residual no seu difratograma, como descrito anteriormente, as condições de calcinação da matéria prima fazem com que não ocorra qualquer interferência na capacidade de formar uma metacaulinita de elevada pureza.

As demais pozolanas (A, B, C, D e E) apresentam picos que indicam a presença da $CaCO_3$ ($2\theta = 29,5^\circ$). As amostras também revelam a presença de caulinita residual ($2\theta = 12^\circ$) nas pozolanas A e B. Entretanto, nas pozolanas C, D e E é predominante uma faixa de amorfização no intervalo 2θ entre 20° e 25° , não presente no RBC, referente à formação da metacaulinita. Esse aspecto também foi observado na pozolana RC.

Considerando a descarbonatação parcial da $CaCO_3$ durante a produção das pozolanas, assim como a não identificação dos picos principais do CaO livre nas pozolanas A, B, C, D e E, pode-se relacionar que esse conteúdo livre reagiu com os compostos amorfos presentes na metacaulinita. Conseqüentemente, alguns traços (2θ próximo de 33°) encontrados nas amostras revelaram a presença de um C_2S (geralmente de baixa cristalinidade na faixa de temperatura de 850°C), sendo mais expressivos nas pozolanas A, D e E. Ainda assim, ressalta-se a dificuldade de se detectar uma quantidade muito pequena e de baixa cristalinidade em amostras contendo picos com elevadas intensidades, gerando-se desconfiança na formação dos mesmos. O ANEXO A exibe os arquivos originais criados durante o ensaio de DRX das pozolanas.

Deste modo, pode-se considerar que as pozolanas calcinadas aos 850°C de temperatura por um período de 70min, são constituídas basicamente de um grande percentual de metacaulinita e $CaCO_3$. Com relação ao C_2S mal cristalizado, apesar dos ensaios mostrarem a presença de traços nas pozolanas, são necessários estudos adicionais para a racionalização e

otimização das variáveis de calcinação em vista de aumentar a formação destes produtos com características hidráulicas.

Em razão desse fato, análises complementares de DRX foram realizadas apenas com a finalidade de ratificar as reações entre o calcário e o RBC, além de identificar produtos neoformados. Para tal, empregou-se temperaturas de calcinação de 850°C e 950°C por um período de 120 minutos. Foi utilizada apenas a amostra que relaciona 50% de RBC e 50% de calcário (análogas à pozolana E) por motivos de economia de matéria prima e tempo. Essas amostras não foram estudadas para as demais propriedades e características descritas nesse trabalho.

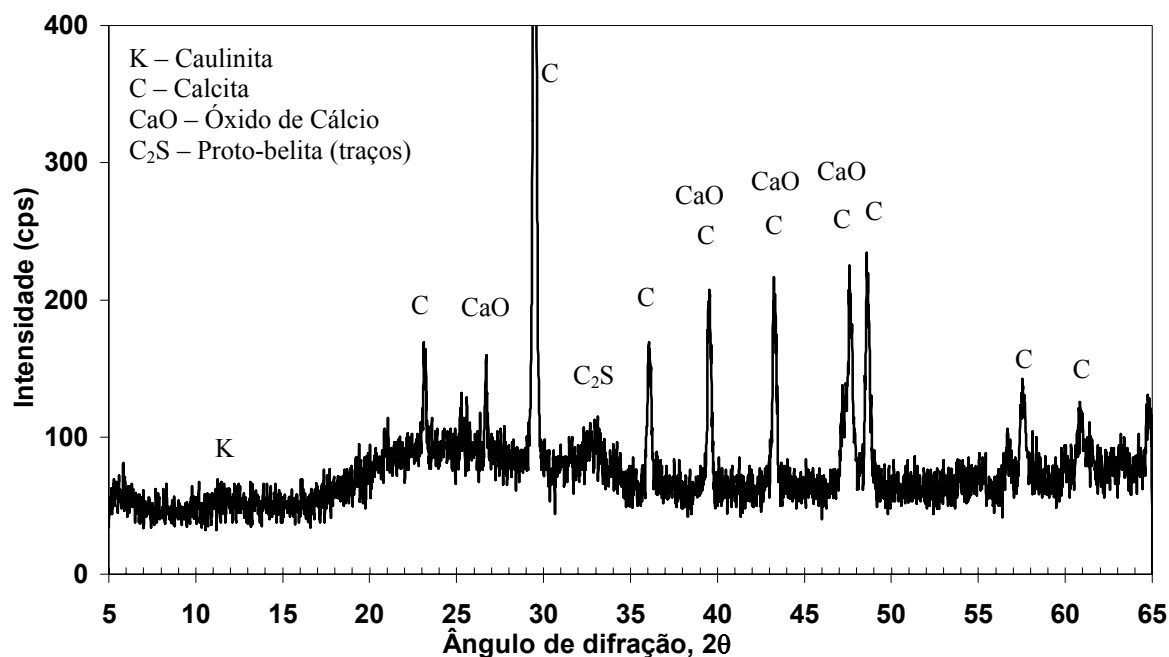


Figura 29 – Difratograma de raio-x da pozolana E calcinada à 850°C durante 2 horas.

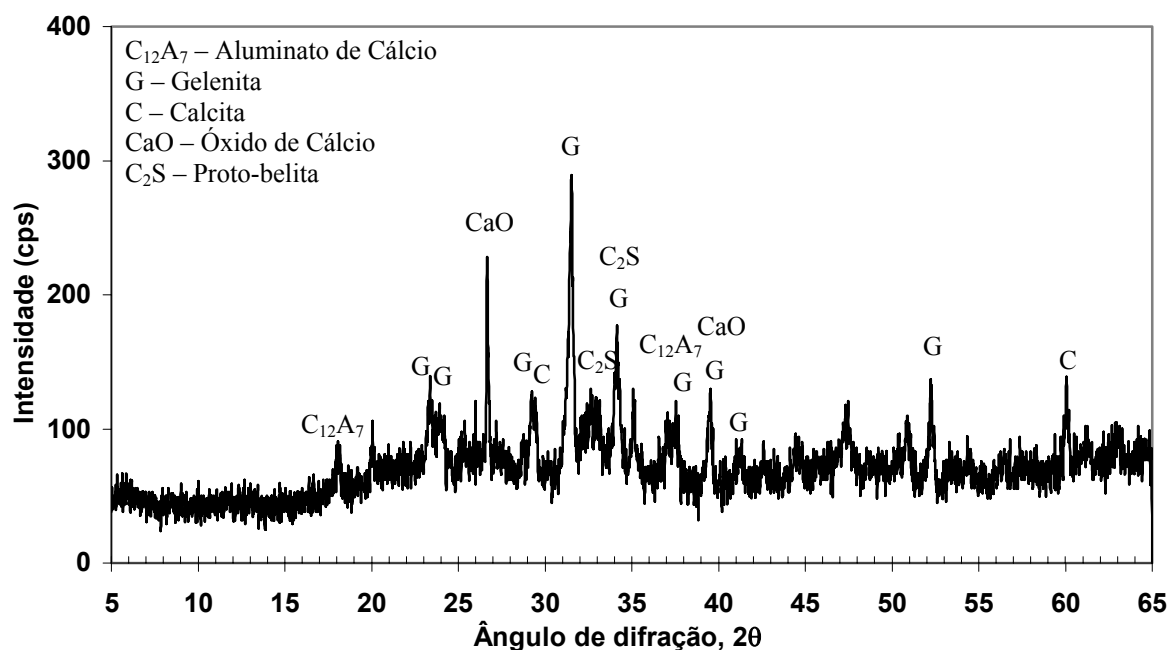


Figura 30 – Difratograma de raio-x da pozolana E calcinada à 950°C durante 2 horas.

Com base nos ensaios de DRX complementares, foi possível identificar na pozolana E a presença de compostos com características hidráulicas formados durante a calcinação das misturas de RBC e calcário (**Figuras 29 e 30**).

Em comparação à amostra calcinada durante 70 min, a produzida aos 850°C por 120 min revelou um pico mais expressivo referente ao C_2S , demonstrando que a temperatura é suficiente para as reações necessárias à formação de produtos hidráulicos. No demais, não apresentou diferenças em comparação à amostra calcinada durante 70 min, com exceção da evidente presença de CaO livre. Por outro lado, a temperatura de 950°C permite uma grande quantidade de CaO livre e a neoformação de um C_2S bem mais significativo, assim como $C_{12}A_7$ e C_2AS com 2θ próximos de 18,20° e 31,53°, respectivamente.

Sabe-se que cimentos com teores elevados de CaO livre podem ocasionar expansões durante o período de hidratação. No entanto, isso pode não acontecer quando existir a presença de pozolanas na mistura, pois, quando essas entrarem em contato com a água, o CaO

livre é capaz de atuar como ativador das reações pozolânicas, além de ser consumido durante as mesmas (EL-DIDAMONY; KHALIL; EL-ATTAR, 2000).

Ressalta-se que, em consequência da baixa capacidade hidráulica da C_2AS (EL-DIDAMONY; KHALIL; EL-ATTAR, 2000), a sua presença na pozolana calcinada durante o período de 2h à $950^{\circ}C$, pode influenciar em uma considerável redução de reatividade pozolânica, sendo necessários, dessa forma, estudos mais detalhados para a possível aplicação de tais condições de calcinação.

Ante o exposto, entende-se que tanto a temperatura mais elevada quanto o período mais prolongado favoreceram maiores reações entre as matérias primas, aumentando a formação de compostos com características hidráulicas nas pozolanas. Necessariamente, é imprescindível que para temperaturas menores exista uma maior permanência das matérias primas no forno durante a calcinação.

A despeito de não ser realizado um estudo preliminar que pudesse indicar melhores condições de produção das pozolanas, o procedimento experimental mostrou-se suficiente por proporcionar materiais com características peculiares em relação aos existentes na atualidade, onde os mesmos podem ser aplicados como pozolanas de elevada reatividade a partir de um processo de otimização e racionalização da produção.

5.2 CIMENTOS COMPOSTOS

5.2.1 Massa específica e área específica – BLAINE

Os cimentos compostos experimentalmente foram analisados fisicamente pelos ensaios de massa específica e área superficial. A **Tabela 17** apresenta os valores encontrados durante a pesquisa.

A área específica dos cimentos compostos aumentou substancialmente para teores crescentes de incorporação das pozolanas. Esse fato revela que as pozolanas apresentam-se com uma área específica elevada quando comparadas à do cimento Portland utilizado na pesquisa, bem como a pozolana RC apresenta-se com menor finura em relação às demais. Além disso, o valor de uma mesma porcentagem de substituição de cimento para cada uma das pozolanas, não acarreta em diferenças significativas na área específica dos cimentos, principalmente em virtude das seis adições apresentarem diâmetro médio das partículas similares.

Tabela 17 – Massa específica e área superficial específica dos cimentos compostos.

AMOSTRA		Massa específica (g/cm ³)	Área superficial específica BLAINE (cm ² /g)
CP I S 32		3,08	3900,00
POZ RC	CE 1 RC	3,00	3578,00
	CE 2 RC	2,95	3729,28
	CE 3 RC	2,95	3789,41
	CE 4 RC	2,91	3870,12
	CE 5 RC	2,83	4448,62
	CE 6 RC	2,82	4553,27
POZ A	CE 1 A	3,00	4058,18
	CE 2 A	2,98	4116,40
	CE 3 A	2,91	4378,89
	CE 4 A	2,89	5481,76
	CE 5 A	2,80	5875,85
	CE 6 A	2,80	5320,16
POZ B	CE 1 B	3,05	3860,48
	CE 2 B	3,00	4154,13
	CE 3 B	2,98	4210,40
	CE 4 B	2,86	5546,28
	CE 5 B	2,87	5377,70
	CE 6 B	2,85	5803,13
POZ C	CE 1 C	3,03	3764,38
	CE 2 C	2,99	4045,59
	CE 3 C	2,92	4480,16
	CE 4 C	2,87	5425,16
	CE 5 C	2,89	5820,10
	CE 6 C	2,84	5837,25
POZ D	CE 1 D	3,06	3965,96
	CE 2 D	3,01	4217,09
	CE 3 D	2,97	4385,37
	CE 4 D	2,91	5685,44
	CE 5 D	2,87	5567,33
	CE 6 D	2,89	5718,85
POZ E	CE 1 E	3,06	3909,92
	CE 2 E	3,02	4072,02
	CE 3 E	2,96	4392,78
	CE 4 E	2,91	5195,97
	CE 5 E	2,85	5655,67
	CE 6 E	2,86	5845,85

Cabe ressaltar, que a área superficial específica para os cimentos comuns fica em torno de 2800 e 3500 cm²/g, enquanto os cimentos considerados de alta resistência inicial apresentam valores entre 4500 e 5000 cm²/g (ODLER, 2000).

Percebe-se que os teores de incorporação de 40%, 50% e 60% das pozolanas, propiciam cimentos com uma demasiada área específica. Entretanto, mesmo sendo capazes de se enquadrarem como cimentos de alta resistência inicial, a sua utilização poderia trazer como conseqüências, além da alta demanda de água, fissuras térmicas provenientes da elevada liberação de calor, retrações de secagem e plástica e, no caso de misturas de alto desempenho, a retração autógena. Sua aplicação ficaria condicionada ao uso de fibras em geral ou aditivos redutores ou compensadores de retração.

Por outro lado, as demais incorporações (10%, 20% e 30%) promovem condições satisfatórias de uma possível aplicação como cimentos com altas resistências iniciais a partir de uma área superficial específica mais adequada, sobretudo pelos valores estarem na faixa de 3800 cm²/g a 4500 cm²/g.

Em linhas gerais, as condições encontradas referentes à área específica para todos os cimentos compostos favorecem um aumento da reatividade contribuindo tanto na aceleração do processo de hidratação quanto no acréscimo das resistências à compressão em idades iniciais, por conta de uma maior superfície de contato disponível para as reações dos mesmos.

Em relação a massa específica dos cimentos compostos experimentalmente, a mesma se comportou de maneira inversa à área superficial específica dos cimentos, ou seja, para valores crescentes de teores de adição das pozolanas a massa específica dos cimentos diminuiu razoavelmente, o que era esperado, pelo fato das pozolanas terem uma massa específica menor.

5.2.2 Água da pasta de consistência normal e tempo de pega

Os resultados do ensaio de água da pasta de consistência normal e do início e fim de pega dos cimentos são mostrados na **Tabela 18**.

Tabela 18 – Água de consistência normal e tempo de pega dos cimentos compostos.

AMOSTRA		Água de consistência normal (%)*	Tempo de início de pega (h)	Tempo de fim de pega (h)
CP I S 32		–	2:50	6:21
POZ RC	CE 1 RC	9,30	2:52	6:24
	CE 2 RC	16,28	2:37	6:07
	CE 3 RC	19,77	2:22	6:13
	CE 4 RC	25,58	2:26	6:49
	CE 5 RC	33,72	2:15	6:12
	CE 6 RC	45,35	2:15	6:00
POZ A	CE 1 A	8,14	3:24	5:59
	CE 2 A	16,28	2:52	5:58
	CE 3 A	19,77	2:37	5:16
	CE 4 A	25,58	1:37	5:14
	CE 5 A	33,72	1:37	4:39
	CE 6 A	45,35	1:11	2:51
POZ B	CE 1 B	9,30	2:53	5:43
	CE 2 B	17,44	2:36	5:47
	CE 3 B	19,77	2:23	5:21
	CE 4 B	25,58	1:53	5:08
	CE 5 B	33,72	1:37	4:44
	CE 6 B	45,35	1:07	1:53
POZ C	CE 1 C	9,30	3:22	5:56
	CE 2 C	17,44	2:52	5:56
	CE 3 C	19,77	2:38	5:22
	CE 4 C	25,58	1:17	4:52
	CE 5 C	33,72	1:07	3:45
	CE 6 C	45,35	1:37	2:29
POZ D	CE 1 D	9,30	3:08	5:59
	CE 2 D	17,44	2:37	5:50
	CE 3 D	19,77	2:37	5:27
	CE 4 D	25,58	1:34	4:58
	CE 5 D	33,72	1:52	4:30
	CE 6 D	45,35	1:07	2:36
POZ E	CE 1 E	9,30	2:22	5:39
	CE 2 E	17,44	2:07	5:33
	CE 3 E	19,77	1:22	5:11
	CE 4 E	25,58	1:06	4:58
	CE 5 E	33,72	0:52	4:22
	CE 6 E	45,35	1:11	3:00

* valor superior em relação à argamassa de referência composta de CP I S 32.

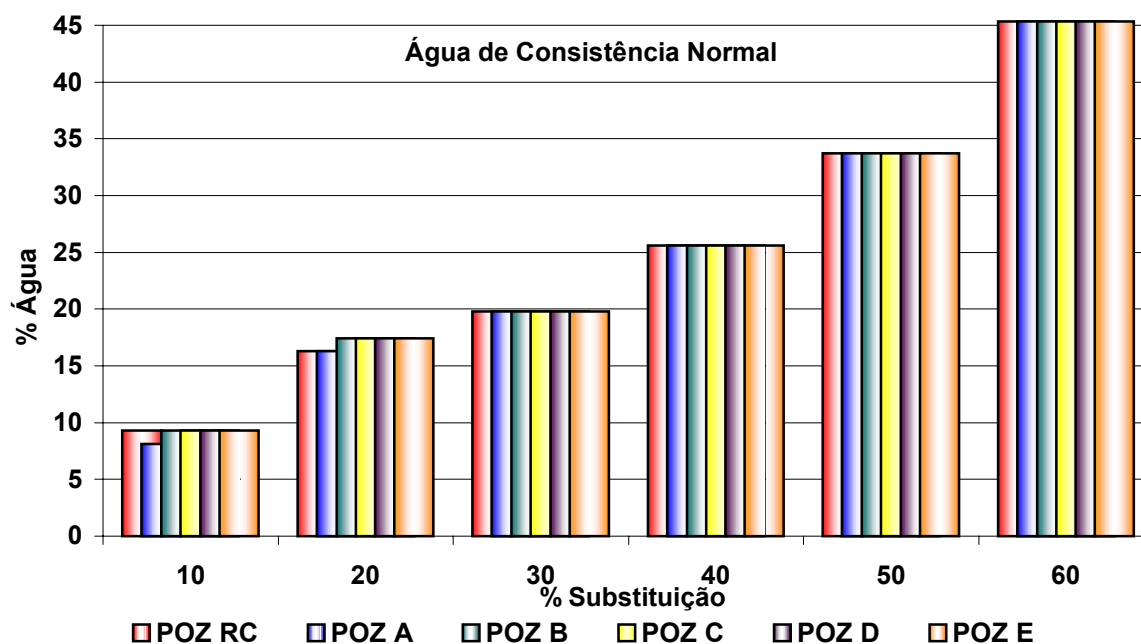


Figura 31 – Água de consistência normal dos cimentos compostos experimentais em relação ao cimento puro.

Percebe-se pela análise da **Tabela 18** e **Figura 31**, uma clara tendência de crescimento na demanda de água quando o teor de adição das pozolanas aumenta nos cimentos. De forma similar à área superficial dos cimentos, o diâmetro médio muito próximo das pozolanas implica, para um mesmo teor de incorporação, em uma porcentagem igual de água para alcançar a consistência normal da pasta.

Além disso, em consequência da maior finura das pozolanas, a diferença na quantidade de água requerida entre o cimento puro e os cimentos compostos foi muito elevada. Como exemplo, os cimentos com 60% das pozolanas, necessitaram de 45% a mais de água em relação ao cimento puro. Estes resultados estão de acordo com os dados disponíveis na literatura, os quais expressam maiores teores de água quanto maior for a finura do material.

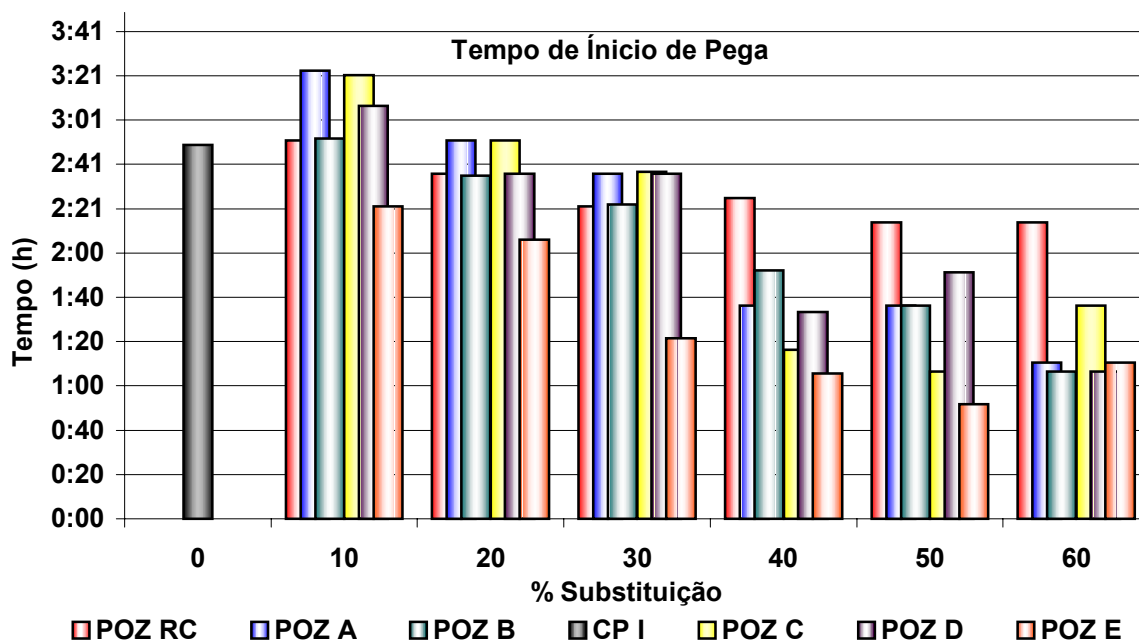


Figura 32 – Tempo de início de pega dos cimentos compostos experimentais em relação ao cimento puro.

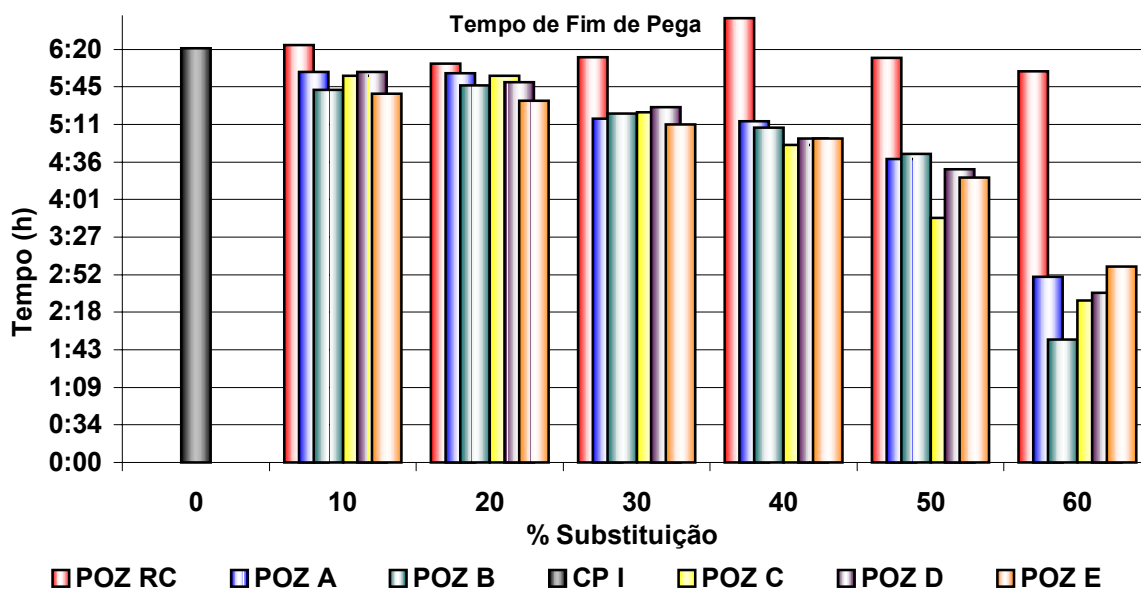


Figura 33 – Tempo de fim de pega dos cimentos compostos experimentais em relação ao cimento puro.

Em relação ao tempo de pega, os cimentos apresentaram características interessantes com a incorporação das pozolanas. Em linhas gerais houve grandes modificações nos tempos de pega, mostrando a alta reatividade das pozolanas mesmo em teores elevados dessas em substituição ao cimento.

Levando em consideração o início de pega, a porcentagem crescente de substituição de cimento pela pozolana RC ocasionou uma redução dos tempos. As demais pozolanas reduziram substancialmente o tempo de pega, especialmente para os teores entre 40% e 60% que apresentaram valores inferiores a 2 horas. A pozolana E destaca-se das demais, pois o efeito foi percebido desde os 20% de incorporação reduzindo o tempo para 2 horas.

As pozolanas A, B, C, D e E também reduziram o fim de pega dos cimentos em todos os percentuais de incorporação, sendo que para o teor de 60% os tempos ficaram abaixo das 3 horas. A pozolana RC apresentou-se com menor reatividade em relação as demais para todos os níveis de substituição, assim como, praticamente não reduziu o tempo de fim de pega em relação ao cimento puro.

Em razão das análises químicas e mineralógicas indicarem que as pozolanas são constituídas, na sua grande maioria por metacaulinita e CaCO_3 , os tempos de pega foram consideravelmente alterados pela superposição do efeito acelerador de ambas, somado ao diâmetro médio das partículas muito reduzido.

A metacaulinita contribui de forma imediata nas primeiras 24 horas em virtude do efeito “*filler*” que provoca a geração de pontos de nucleação do Ca(OH)_2 , além de formar compostos hidratados a partir das reações com o mesmo. (WILD; KHATIB; JONES, 1996; FRIAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000; AMBROISE; MARTIN-CALLE; PÉRA, 1992).

De forma semelhante, as partículas de CaCO_3 proporcionam uma melhor dispersão dos grãos de cimento, favorecendo a precipitação do Ca(OH)_2 (BONAVETTI *et al.*, 2003; ODLER, 2000). Além desse fato, em virtude da sua reatividade com o C_3A , geralmente ocorre a formação de carboaluminatos ($\text{C}_4\text{A}\underline{\text{C}}\text{H}_{11}$ ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{C}_3\text{A} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) capazes de contribuir na aceleração da hidratação.

Por motivos de caráter diferenciado das pozolanas A, B, C, D e E quando comparadas à referência (pozolana RC), e em busca das reais causas do efeito acelerador das mesmas, alguns ensaios complementares não programados foram realizados.

Para avaliar se a calcinação em conjunto do RBC e calcário provocou algum efeito na reatividade das pozolanas A, B, C, D e E, realizou-se ensaios de tempo de pega com uma mistura (denominada RC-C) de metacaulinita calcinada isoladamente e calcário “*in natura*” nas mesmas proporções da pozolana E. Equivalente as outras ocasiões, essa decisão foi baseada exclusivamente pela grande quantidade de matéria prima que seria necessária à produção das pastas para todos os níveis de substituição e do tempo para realizá-las, além da maior reatividade da pozolana E. Na **Figura 34** podemos visualizar o início e fim de pega das amostras.

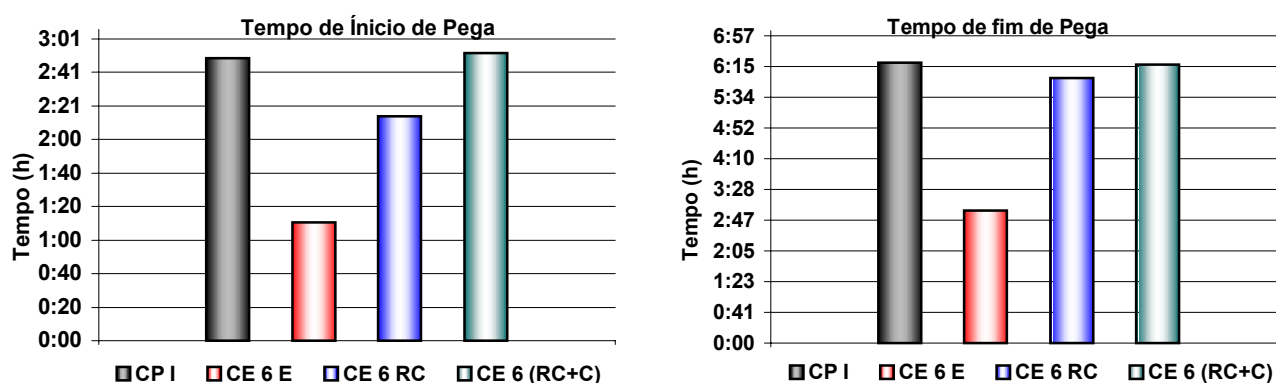


Figura 34 – Tempos de pega da pozolana RC-C em relação ao cimento puro, pozolana RC e E.

A pozolana RC-C praticamente manteve os mesmos tempos de início e fim de pega da pasta contendo apenas o cimento puro. Isso demonstra que o conteúdo de metacaulinita e de CaCO_3 apresentam capacidade de acelerar a hidratação das pastas nas primeiras horas, mesmo que na mistura contenha apenas 40% de cimento puro. Ressalta-se que, o efeito da metacaulinita é bem superior ao da CaCO_3 , haja vista que a pozolana RC (metacaulinita) foi suficientemente capaz de reduzir os tempos de pega em relação à pozolana RC-C.

Por outro lado, percebe-se que a pozolana E atua de forma preponderante nos tempos de pega em relação as três amostras, mostrando que a etapa de calcinação em conjunto das matérias primas (RBC e calcário) foi capaz de originar uma certa característica a essa pozolana (que deve ser levada as pozolanas A, B, C e D), suficiente para proporcionar um grau superior de reatividade em comparação às pozolanas RC e RC-C.

Levando-se em conta que, aparentemente, a única diferença entre a pozolana E e a pozolana RC-C está na calcinação das matérias primas em conjunto e que, na pozolana E identificou-se traços de um C_2S de baixa cristalinidade, o qual não tem ação preponderante nas primeiras horas de hidratação, são necessários estudos mais aprofundados através de ATD/TG para verificar a desidratação do CSH, além de ensaios de MEV para observar a morfologia.

5.3 ANÁLISE DA REATIVIDADE DAS POZOLANAS

5.3.1 Resistência à compressão de argamassas

A **Tabela 19** resume os resultados obtidos para a resistência à compressão. Para a idade de 28 dias de cura o valor representa a média de seis corpos de prova e, para as idades de 1, 3 e 7 dias, a média é de três amostras. Como critério de aceitação dos resultados de resistência à compressão dos cimentos, utilizou-se um desvio-padrão máximo de $\pm 5\%$.

Tabela 19 – Resistências à compressão das pozolanas em relação ao CP I S 32.

AMOSTRA		RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)							
		1		3		7		28	
CP I S 32		7,28	100%	22,47	100%	25,14	100%	32,45	100%
POZ RC	CE 1 RC	8,30	114%	19,92	89%	26,36	105%	30,31	93%
	CE 2 RC	6,34	87%	15,03	67%	24,91	99%	34,13	105%
	CE 3 RC	5,58	77%	16,58	74%	20,50	82%	37,82	117%
	CE 4 RC	5,15	71%	12,00	53%	24,66	98%	35,12	108%
	CE 5 RC	4,02	55%	9,17	41%	22,01	86%	32,22	99%
	CE 6 RC	2,73	34%	7,28	32%	15,84	63%	29,11	90%
POZ A	CE 1 A	10,37	142%	25,47	113%	29,75	118%	37,04	114%
	CE 2 A	9,91	136%	23,88	106%	35,56	141%	40,26	124%
	CE 3 A	8,18	112%	25,51	114%	33,01	131%	46,43	143%
	CE 4 A	6,18	85%	26,35	117%	35,81	142%	40,62	125%
	CE 5 A	4,64	64%	26,62	118%	32,73	130%	35,34	109%
	CE 6 A	3,63	50%	21,08	94%	26,74	106%	34,4	106%
POZ B	CE 1 B	11,04	152%	21,56	96%	32,09	128%	47,11	145%
	CE 2 B	10,71	147%	19,51	87%	33,52	133%	42,81	132%
	CE 3 B	8,37	115%	18,47	82%	38,13	152%	49,74	153%
	CE 4 B	5,99	82%	14,71	65%	34,35	137%	44,8	138%
	CE 5 B	4,15	57%	15,66	70%	30,51	121%	38,92	120%
	CE 6 B	2,73	38%	13,02	58%	27,92	111%	32,83	101%
POZ C	CE 1 C	11,21	154%	21,6	96%	28,43	113%	37,31	115%
	CE 2 C	9,2	126%	19,56	87%	35,18	140%	40,29	124%
	CE 3 C	7,21	99%	16,99	76%	31,36	125%	38,44	118%
	CE 4 C	5,25	72%	19,59	87%	29,62	118%	43,23	133%
	CE 5 C	3,11	43%	14,54	65%	28,71	114%	36,75	113%
	CE 6 C	1,96	27%	12,02	53%	23,57	94%	29,39	91%
POZ D	CE 1 D	9,93	136%	26,15	116%	32,02	127%	40,72	125%
	CE 2 D	8,15	112%	24,91	111%	30,23	120%	40,4	124%
	CE 3 D	7,08	97%	26,59	118%	32,65	130%	47,36	146%
	CE 4 D	4,94	68%	23,59	105%	27,92	111%	42,38	131%
	CE 5 D	3,31	45%	18,54	83%	27,13	108%	35,95	111%
	CE 6 D	2,22	30%	19,38	86%	21,91	87%	33,88	104%
POZ E	CE 1 E	8,21	113%	20,12	90%	29,38	117%	44,07	136%
	CE 2 E	9,16	126%	20,29	90%	30,57	122%	49,92	154%
	CE 3 E	6,33	87%	18,84	84%	30,29	120%	47,7	147%
	CE 4 E	4,95	68%	14,54	65%	27,28	109%	43,61	134%
	CE 5 E	3,02	41%	12,95	58%	25,39	101%	40,14	124%
	CE 6 E	1,62	22%	11,36	51%	18,31	73%	31,44	97%

Tabela 20 – Resistências à compressão das pozolanas A, B, C, D, e E em relação à pozolana RC.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)							
	1		3		7		28	
CE 1 RC	8,3	100%	19,92	100%	26,36	100%	30,31	100%
CE 1 A	10,37	125%	25,47	128%	29,75	113%	37,04	122%
CE 1 B	11,04	133%	21,56	108%	32,09	122%	47,11	155%
CE 1 C	11,21	135%	21,6	108%	28,43	108%	37,31	123%
CE 1 D	9,93	120%	26,15	131%	32,02	121%	40,72	134%
CE 1 E	8,21	99%	20,12	101%	29,38	111%	44,07	145%
CE 2 RC	6,34	100%	15,03	100%	24,91	100%	34,13	100%
CE 2 A	9,91	156%	23,88	159%	35,56	143%	40,26	118%
CE 2 B	10,71	169%	19,51	130%	33,52	135%	42,81	125%
CE 2 C	9,2	145%	19,56	130%	35,18	141%	40,29	118%
CE 2 D	8,15	129%	24,91	166%	30,23	121%	40,4	118%
CE 2 E	9,16	144%	20,29	135%	30,57	123%	49,92	146%
CE 3 RC	5,58	100%	16,58	100%	20,50	100%	37,82	100%
CE 3 A	8,18	147%	25,51	154%	33,01	161%	46,43	123%
CE 3 B	8,37	150%	18,47	111%	38,13	186%	49,74	132%
CE 3 C	7,21	129%	16,99	102%	31,36	153%	38,44	102%
CE 3 D	7,08	127%	26,59	160%	32,65	159%	47,36	125%
CE 3 E	6,33	113%	18,84	114%	30,29	148%	47,7	126%
CE 4 RC	5,15	100%	12	100%	24,66	100%	35,12	100%
CE 4 A	6,18	120%	26,35	220%	35,81	145%	40,62	116%
CE 4 B	5,99	116%	14,71	123%	34,35	139%	44,8	128%
CE 4 C	5,25	102%	19,59	163%	29,62	120%	43,23	123%
CE 4 D	4,94	96%	23,59	197%	27,92	113%	42,38	121%
CE 4 E	4,95	96%	14,54	121%	27,28	111%	43,61	124%
CE 5 RC	4,02	100%	9,17	100%	22,01	100%	32,22	100%
CE 5 A	4,64	115%	26,62	290%	32,73	149%	35,34	110%
CE 5 B	4,15	103%	15,66	171%	30,51	139%	38,92	121%
CE 5 C	3,11	77%	14,54	159%	28,71	130%	36,75	114%
CE 5 D	3,31	82%	18,54	202%	27,13	123%	35,95	112%
CE 5 E	3,02	75%	12,95	141%	25,39	115%	40,14	125%
CE 6 RC	2,73	100%	7,28	100%	15,84	100%	29,11	100%
CE 6 A	3,63	133%	21,08	290%	26,74	169%	34,4	118%
CE 6 B	2,73	100%	13,02	179%	27,92	176%	32,83	113%
CE 6 C	1,96	72%	12,02	165%	23,57	149%	29,39	101%
CE 6 D	2,22	81%	19,38	266%	21,91	138%	33,88	116%
CE 6 E	1,62	59%	11,36	156%	18,31	116%	31,44	108%

Observando os resultados percebe-se claramente que os teores de substituição, o tempo de hidratação e o tipo de pozolana influenciam diretamente na variação dos resultados de resistência à compressão dos cimentos.

Em relação ao cimento de referência, os ensaios para a idade de 28 dias mostraram que a substituição em teores de 10% à 50% da massa de cimento Portland para as pozolanas aumentou as resistências em até 54%. No entanto, os cimentos com incorporação da pozolana RC apresentaram pequenas perdas nas resistências para os níveis de substituição de 10% e 50%. Levando em consideração 60% de substituição, os cimentos compostos tiveram excelentes comportamentos em relação à referência (cimento puro), pois, somente os que incorporaram as pozolanas RC, C e E mostraram uma redução muito pequena, onde as suas resistências alcançaram respectivamente 90%, 91% e 97%.

Aos 7 dias de idade, o comportamento é análogo aos 28 dias com exceção dos cimentos com a pozolana RC. Essa pozolana proporcionou resistências inferiores para os teores de 20% até 60%. Para um nível de 10% de substituição, a mesma provocou um pequeno acréscimo de 5% na resistência em relação ao cimento puro. As pozolanas C, D e E apresentam um índice ótimo de substituição de 50% obtendo acréscimos de até 14% na resistência dos cimentos com a pozolana C. Para os cimentos que incorporaram as pozolanas A e B, mesmo não apresentando valores superiores tão expressivos, o teor ótimo de incorporação foi de 60%.

Na idade de 3 dias, somente os cimentos compostos produzidos com as pozolanas A e D apresentaram desempenho superior à referência, respectivamente em níveis de substituição que variam de 10% até 50% e, de 10% até 40%. Nas demais pozolanas (RC, B, C e E), as resistências dos cimentos foram inferiores provavelmente por causa de uma considerável variabilidade encontrada em ensaios de resistência de corpos de prova, influenciada por fatores não conhecidos, mas possíveis, tais como: condições de cura, variação no carregamento da prensa, além da atividade pozolânica reduzida nessa idade. Mesmo assim, com exceção da pozolana RC, as resistências inferiores proporcionadas pelas pozolanas B, C e E, alcançaram valores mínimos de 76% para níveis de até 30% de substituição.

Para a idade inicial de 1 dia os cimentos compostos com até 20% das pozolanas A, B, C, D e E mostraram resistências superiores às do cimento de referência. Com respeito aos 30% de substituição de cimento, as pozolanas A e B também favoreceram resistências

superiores e, para as C, D e E as resistências podem ser consideradas satisfatórias (respectivamente 99%, 97% e 87%). Novamente as resistências dos cimentos compostos com a pozolana RC, tiveram desempenho muito inferior com as demais pozolanas e, apenas foi superior à referência (em 14%) com 10% de substituição. Nas porcentagens de substituição de 40%, 50% e 60%, os cimentos compostos não tiveram bom rendimento; o melhor desempenho foi apresentado pelo cimento com a pozolana A que mostrou valores máximos de 85%, 64% e 50%, respectivamente.

Além disso, analisando a **Tabela 20**, todas as pozolanas apresentaram resistências superiores à pozolana RC em todas as idades para todas as porcentagens, com exceção da pozolana C, D e E, na idade de 1 dia nos teores de incorporação de 40% a 60%.

De forma que ficasse claro o efeito da reatividade das pozolanas, o desenvolvimento de resistência dos cimentos pode ser analisado a partir das figuras abaixo.

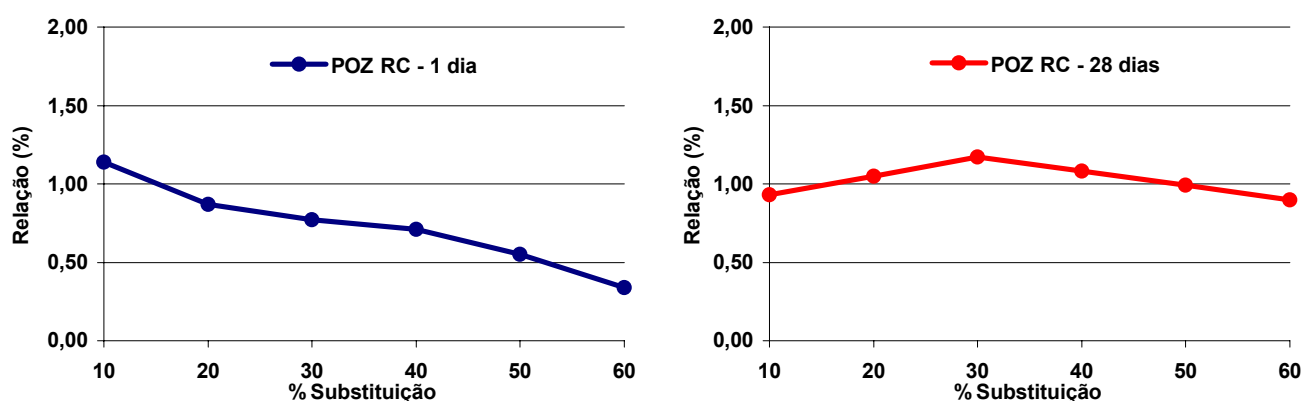


Figura 35 – Resistência à compressão da Pozolana RC em relação ao CP I S 32.

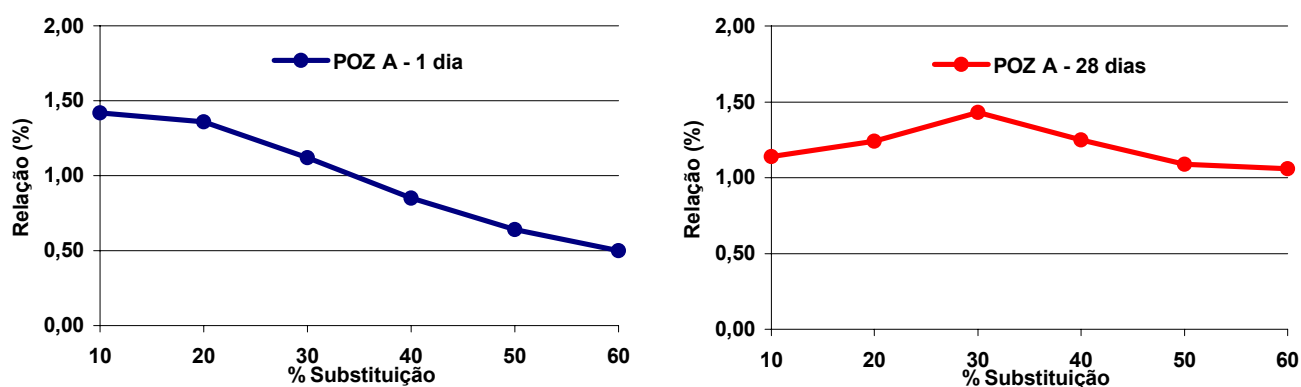


Figura 36 – Resistência à compressão da Pozolana A em relação ao CP I S 32.

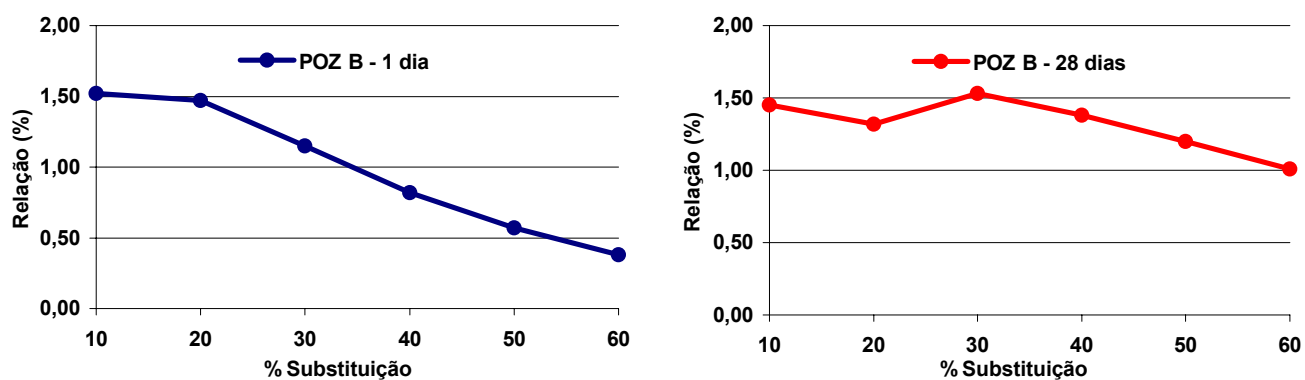


Figura 37 – Resistência à compressão da Pozolana B em relação ao CP I S 32.

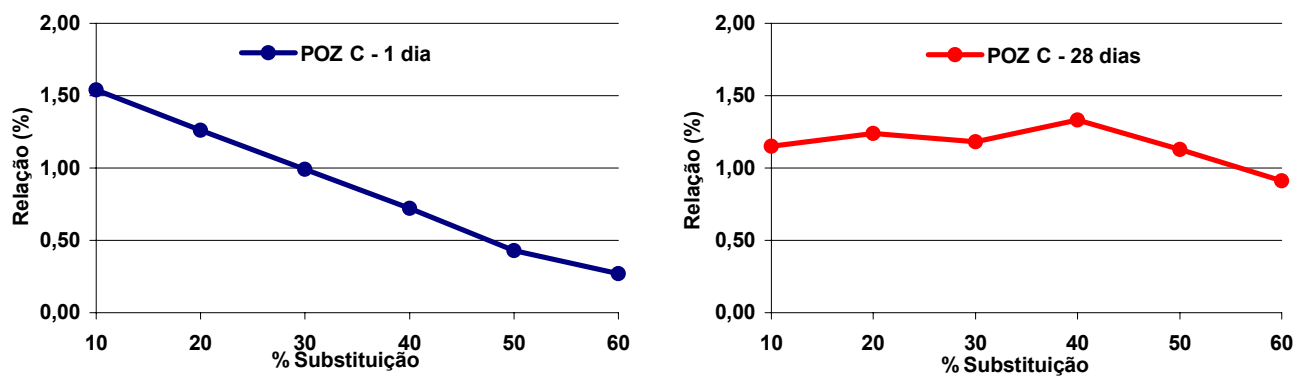


Figura 38 – Resistência à compressão da Pozolana C em relação ao CP I S 32.

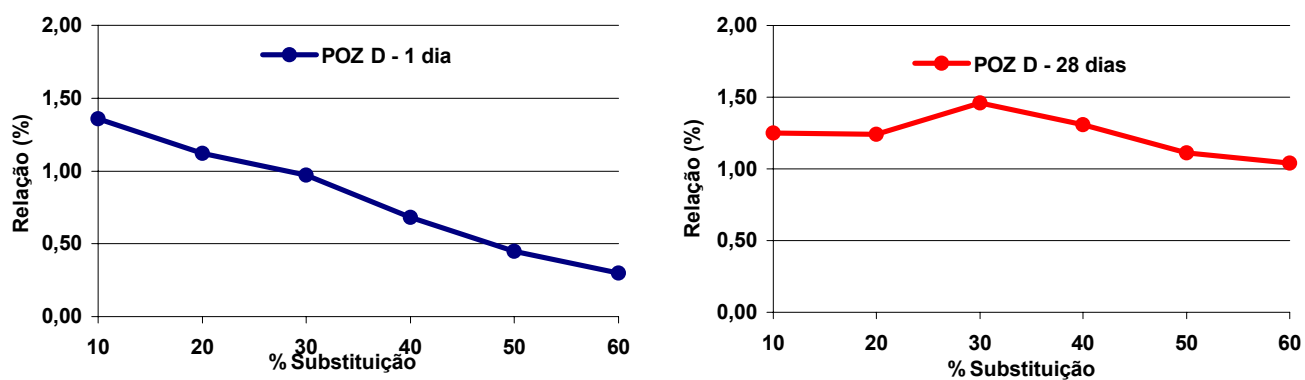


Figura 39 – Resistência à compressão da Pozolana D em relação ao CP I S 32.

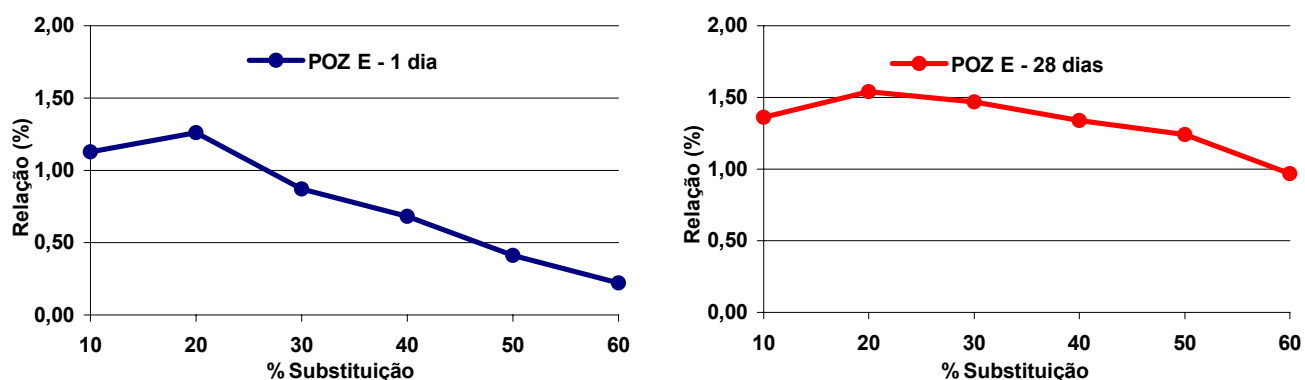


Figura 40 – Resistência à compressão da Pozolana E em relação ao CP I S 32.

No primeiro dia acredita-se que a contribuição da atividade pozolânica seja pequena e que o crescimento na resistência deve-se ao efeito “*filler*” e à aceleração da hidratação do cimento pelas pozolanas. Aos 28 dias, espera-se que boa parte das reações pozolânicas tenha sido efetuada e o efeito a curto prazo do aumento de resistência pela aceleração das reações seja nulo. Observa-se que os teores ótimos de incorporação das pozolanas quando se deseja os maiores crescimentos na resistência estão em torno de 30% a 40%.

Com base nos resultados mecânicos expressivos e considerando que a CaCO_3 ficou preservada em sua grande maioria, pode-se vislumbrar, sobretudo para os níveis mais elevados de incorporação das pozolanas, a produção de cimentos, não somente com baixos níveis de emissão de CO_2 , mas também, com um consumo de energia muito inferior. Nesse sentido, são necessárias pesquisas futuras para a confecção de projetos pilotos com o escopo de produção de cimentos com elevados níveis de incorporação de pozolanas de elevada reatividade.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações apresentadas ao longo deste capítulo, jamais devem ser tomadas como únicas, pois são resultados de uma pesquisa que utilizou uma série de variáveis específicas. Dentre elas temos as matérias primas (resíduo, calcário, cimento Portland, pozolanas) com as suas expressivas variações de composição e desempenho. Além dessas, temos os diversos métodos e equipamentos de ensaios e as suas condições de execução e utilização, respectivamente. Outrossim, em virtude do caráter original, é imprescindível a realização de outros trabalhos para que se tenha novos resultados que possam complementar e confirmar os atuais.

6.1 CONCLUSÕES

Tendo como base a análise global dos resultados descritos anteriormente, pode-se obter as seguintes conclusões:

- a) O RBC além de ser constituído basicamente de caulinita (argilomineral com potencialidade de produção da metacaulinita), apresenta uma elevada finura ($\phi_{\text{médio}} = 1,41 \mu\text{m}$) e teores elevados de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 (> 85\%)$;
- b) Essas características químicas, mineralógicas e físicas do RBC são suficientemente capazes de torná-lo uma pozolana de alta reatividade (metacaulinita) que pode ser incorporada na fabricação de cimentos, produção de argamassas e concretos;
- c) De acordo com os ensaios realizados, em virtude da presença da metacaulinita, fase responsável pela reatividade pozolânica, as condições de calcinação (**850°C – 70min**) do RBC, empregadas para a produção da **pozolana RC** (adotada como referência), foram consideradas adequadas; as demais pozolanas (**A, B, C, D e E**) apresentaram-se com um caráter distinto da pozolana RC, por causa da presença de CaCO_3 na mistura que proporcionou características diferenciadas e maior reatividade;

- d) Os resultados dos ensaios de perda ao fogo realizados nas pozolanas apresentaram valores elevados, deixando claro que a descarbonatação da CaCO_3 durante a produção das pozolanas ocorreu apenas na faixa entre 15% e 20%, ficando o restante preservado.
- e) Ainda assim, este conteúdo resultante da descarbonatação da CaCO_3 pode ter combinado com o SiO_2 e Al_2O_3 amorfos presentes na metacaulinita, tendo em vista que nas pozolanas A, B, C, D e E encontrou-se a presença de traços de C_2S mal cristalizado (2θ próximo de 33°);
- f) Por outro lado, as análises complementares de DRX na pozolana E calcinada à 850°C no período de 120min, ao invés dos 70 min utilizados inicialmente, constataram picos mais expressivos de C_2S , além de picos relacionados ao CaO livre;
- g) A calcinação à temperatura de 950°C , utilizada nos ensaios complementares, revelou não só a neoformação de um C_2S bem mais significativo e CaO livre em grande quantidade, mas também a presença de C_{12}A_7 e C_2AS ; a C_2AS , por sua vez, pode reduzir a atividade hidráulica das pozolanas por não apresentar características hidráulicas;
- h) Nas amostras calcinadas durante 120 min para as duas temperaturas, foi detectado uma maior quantidade de CaO livre. Logo, essas pozolanas, quando em contato com a água, podem apresentar um certo grau de hidráulica proporcionado pelo CaO livre, atuando como um ativador natural das reações de hidratação, evidenciando um aspecto incomum e ao mesmo tempo relevante;
- i) Em geral, a calcinação das seis pozolanas aos 850°C durante 70 min, foi suficiente para a formação de pozolanas de grande reatividade, visto que foram identificados a presença de metacaulinita, CaCO_3 , além de traços de C_2S mal cristalizados;
- j) A adição das pozolanas, em geral, promoveu consideráveis alterações nas propriedades físicas dos cimentos compostos. Entre as alterações temos o aumento da área específica e do consumo de água, além da redução da massa específica e dos tempos de pega;

- k) Os tempos de pega dos cimentos compostos revelaram que as pozolanas A, B, C, D e E propiciam reações de caráter extremamente diferenciado das pozolanas disponíveis na atualidade em razão do conteúdo de metacaulinita e CaCO_3 , os quais, além das reações com o cimento Portland, favorecem combinações entre si quando em contato com água durante a hidratação;
- l) Os resultados da resistência mecânica nas primeiras 24 horas, mostrou que a substituição de cimento por até 50% das pozolanas A, B, C, D e E, garantiram níveis satisfatórios de resistências além de superarem à referência;
- m) Aos 3 dias de cura, os melhores resultados para os cimentos com as pozolanas RC, B, C e E foram obtidos com 30% de substituição, com valores mínimos de 76%. A pozolana A proporcionou cimentos compostos com resistências superiores à referência para os teores de 10% até 50% e, a pozolana D para os teores de 10% até 40%. Necessariamente, por motivos variados, seriam necessários outros fatores de observação para a real constatação do que ocorreu com a perda nos valores das resistências;
- n) Para as idades de 7 e 28 dias, os ensaios de resistência à compressão dos cimentos mostraram que a substituição em teores de até 50% da massa de cimento Portland para as pozolanas A, B, C, D e E, aumentou as resistências em até 54%. Os melhores resultados encontrados para os cimentos compostos com a pozolana RC foram para os teores de substituição de 20% até 40%;
- o) O bom desempenho mecânico dos cimentos pode ser justificado pela alta reatividade da metacaulinita, tanto na idade inicial (1 dia) quanto nas idades avançadas (7 e 28 dias);
- p) Outrossim, com exceção da pozolana RC, composta apenas de metacaulinita, a CaCO_3 preservada durante a calcinação nas demais pozolanas contribuiu de forma a acelerar o tempo de pega e incrementar as resistências iniciais;
- q) Por fim, a incorporação do calcário na metacaulinita proporcionou a formação de pozolanas de elevada reatividade com características peculiares às existentes na atualidade, permitindo com que se possa substituir elevados níveis de cimento Portland, podendo reduzir o consumo energético e emissão de CO_2 ;

6.2 PESQUISAS FUTURAS

Ante o exposto, sugere-se a realização de novas pesquisas que apresentem enfoque nos seguintes pontos:

- a) Estudar a produção de pozolanas com características hidráulicas empregando matérias primas similares disponíveis na região (cimento Portland, RBC e calcário) provenientes de outras indústrias ou jazidas;
- b) Racionalizar o tempo e a temperatura de calcinação das pozolanas inerentes da mistura de RBC e calcários investigando a quantidade ótima de CaO livre com vistas a incrementar a reatividade e otimizar a produção das pozolanas;
- c) Estudar a viabilidade econômica da produção de cimentos com elevados teores de incorporação de pozolanas provenientes do RBC e calcário;
- d) Estudar se as porcentagens elevadas de pozolanas adicionadas ao cimento Portland podem provocar uma redução na reserva alcalina dos produtos hidratados;
- e) Estudar a viabilidade de aplicação dessas pozolanas em conjunto com fibras e na indústria de pré-moldados;
- f) Analisar a influência das pozolanas em outras propriedades, tais como: resistência à tração, módulo de elasticidade, etc.;
- g) Investigar aspectos relacionados à durabilidade de argamassas e concretos com a incorporação das pozolanas, frente à carbonatação, corrosão, etc.

7 REFERÊNCIAS

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

AÏTCIN, Pierre-Claude. Cements of yesterday and today – Concrete of tomorrow. **Cement & Concrete Research**, 2000b. Vol. 30. n. 9. p. 1349-1359. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 fev. 2002.

ADVANCEND CEMENT TECHNOLOGIES. **POWER POZZ High reactivity Metakaolin (HRM) – Engineered mineral Admixture for Use with Portland Cement**. Disponível on-line: <http://www.metakaolin.com>. Acesso em: 08 jul. 2001.

AGOPYAN, Vahan. **Estudos dos materiais de construção civil – materiais alternativos**. In: Tecnologia das Edificações. São Paulo: PINI/IPT, 1988 p. 75 – 78.

AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PÉRA, J. Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, 1994. Vol. 1. n. 4. p. 161-168. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 dez. 2002.

AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings...**Detroit: American Concrete Institute, 1993. V. 2, p. 731-748 (ACI Special Publication, 132).

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PÉRA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V – Extension of the research and general conclusions. **Cement and Concrete Research**, 1985. Vol. 15. n. 15. p. 261-268.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete: ASTM C 618**, 3 p. In: **Anual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1991.

ÂNGULO, Sérgio C.; ZORDAN, Sérgio E.; JOHN, Vanderley M. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil**. In: SEMINÁRIO Desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil - materiais reciclados e suas aplicações. **Anais...** São Paulo, 2001. Disponível on-line: <http://www.reciclagem.pcc.usp.br/>. Acesso em: 17 nov. 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. São Paulo, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: informação e documentação: apresentação de citações em documentos. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 11580**: cimento Portland: determinação da água da pasta de consistência normal: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 11581**: cimento Portland: determinação dos tempos de pega: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 12653**: materiais pozolânicos: especificação. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 14724**: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 5732**: cimento Portland comum: especificação. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5751**: materiais pozolânicos: determinação da atividade pozolânica: índice de atividade pozolânica com a cal. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 5752**: materiais pozolânicos: determinação da atividade pozolânica com cimento Portland: índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2000.

_____. **NBR 6474**: cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento: especificação. Rio de Janeiro, 1982.

_____. **NBR 7215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR NM 23**: cimento Portland: determinação da área específica: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1994.

AY, Nuran; ÜNAL, Mevlüt. The use of waste ceramic tile in cement production: Technical Note. **Cement & Concrete Research**, 2000. Vol. 30. n. 3. p. 497-499. Disponível on-line: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 29 jan. 2003.

AY, Nuran; ÜNAL, Mevlüt. Reply to the discussion by J. Bensted and J. Munn of the paper "The use of waste ceramic tile in cement production": Discussion. **Cement & Concrete Research**, 2001. Vol. 31. n. 1. p. 163. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 29 jan. 2003.

BAI, J.; WILD, S. Investigation on the temperature change and evolution heat of mortars incorporating PFA and metakaolin. **Cement & Concrete Composites**, 2002. Vol. 24. n. 2. p. 201-209. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 jan. 2001.

BARATA, Márcio 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. 1998. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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**. In: REVISTA AMBIENTE CONSTRUÍDO. Volume 2. Número 1. ANTAC. Porto Alegre, 2002. Disponível on-line: http://www.antac.org.br/revista/V2_N1/V2_N1_07.pdf. Acesso em: 10 dez. 2002.

BASÍLIO, Francisco A. **Cimento Portland**. 5ª ed. rev. atual. São Paulo: ABCP, 1983. 44 p.

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

BHATTY, Javed I. A review of the application of thermal analysis to cement-admixtures systems. **Thermochimica Acta**, 1991. Vol. 189. n. 2. p. 313-350. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 mai. 2003.

BONAVETTI *et al.* Limestone filler cement in low w/c concrete: a rational use of energy. **Cement & Concrete Research**, 2003. Vol. 33. n. 6. p. 865-871. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 11 abr. 2003.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanco mineral brasileiro**. Brasília, DF, 2001a. Disponível on-line: <http://www.dnpm.gov.br/Balanco01/pdf/caulim.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2001.

_____. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral**. Brasília, DF, 2001b. Disponível on-line: http://www.dnpm.gov.br/suma2001/CAULIM_Revisado_doc. Acesso em: 10 dez. 2001.

_____. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral**. Brasília, DF, 2002a. Disponível on-line: <http://www.dnpm.gov.br/suma2002/CAULIM_revisado_doc>. Acesso em: 19 dez. 2002.

_____. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral**. Brasília, DF, 2003. Disponível on-line: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/SumarioMineral2003.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2003.

CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A. High reactivity metakaolin – a mineral admixture for high-performance concrete. In: CONCRETE UNDER SEVERE CONDITIONS, 1995, Sapporo, Japan. **Proceedings...** London: eds K. SAKAI, N. BANTHIA, and ° E. GJORV, E & FN SPON, 1995, 2. v. 1, p. 1015-1024.

CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture. **Concrete International**: design and construction, Detroit, v. 16, n. 11, p. 37-40, 1994.

CALLEJA, José. **Cementos pozolánicos**. In: Coletânea de trabalhos sobre pozolanas e cimentos pozolânicos. São Paulo: ABCP, 1981. 27p.

CINCOTTO, Maria A.; KAUPATEZ Ros Mary. **Seleção de materiais quanto à atividade pozolânica**. In: Tecnologia das Edificações. São Paulo: PINI/IPT, 1988, p. 23 – 26.

CINCOTTO, Maria A. **Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil**. In: Tecnologia das Edificações. São Paulo: PINI/IPT, 1988, p. 71 – 74.

CORDEIRO, Guilherme C. **Concreto de alto desempenho com metacaulinita**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos de Goytacazes.

CORDEIRO, Guilherme; VAILLANT, João; DÉsir, Jean Marie. **Resíduo cerâmico como aditivo mineral em concreto**. In: SEMINÁRIO Desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil - materiais reciclados e suas aplicações. **Anais...** São Paulo, 2001. Disponível on-line: <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/>>. Acesso em: 17 nov. 2001.

CORDEIRO *et al.* **Caracterização de resíduo de tijolo cerâmico moído para uso como aditivo mineral em concretos e argamassas**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 44. Belo Horizonte, 2002. CD-ROM.

COOK, D. J. Calcined clay, shale and other soils. In. SWAMY, R. N. (ed.). **Cement replacement materials**. (Concrete technology and design; v. 3), London, Surrey Unversity Press, 1986. cap 2, p. 40-72.

DAL MOLIN, Denise C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microsilica**. 1995. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

EL-DIDAMONY, H.; KHALIL, K. A.; EL-ATTAR, M. S. Physicochemical characteristics of fired clay-limestone mixes. **Cement & Concrete Research**, 2000. Vol. 30. n. 1. p. 7-11. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 05 dez. 2003.

FLORES, Sílvia M.; NEVES, Roberto F. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. **Cerâmica**, v. 43 n. 283-284. São Paulo, 1997. Disponível on-line: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v43n283-284/4851.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2001.

FRIAS, Moíses; CABRERA, Joseph. The effect of the hidration rate and stability of the hidration phases of metakaolin-lime-water systems. **Cement & Concrete Research**, 2002. Vol. 32. n. 1. p. 133-138. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 dez. 2002.

FRIAS, M.; CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinects in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. **Cement & Concrete Research**, 2001. Vol. 31. n. 4. p. 519-527. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 dez. 2002.

FRIAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M.; CABRERA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **Cement & Concrete Research**, 2000. Vol. 30. n. 2. p. 209-216. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 dez. 2002.

GLASSER, F. Properties of cement waste composites. **Waste management**, 1996. Vol. 16. n. 1-3. p. 159-168. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 dez. 2002.

GEYER, André; DAL MOLIN, Denise; CONSOLI, N. **Potencialidades química, física e morfológica das cinzas de lodos de esgotos sanitários de Porto Alegre serem aproveitadas como adição ao concreto**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 42. Fortaleza, 2000. CD-ROM.

_____. **Contribuição ao estudo da disposição final e aproveitamento da cinza de lodo de estações de tratamento de esgotos sanitários como adição ao concreto**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 44. Belo Horizonte, 2002. CD-ROM.

INDIAN STANDARDS INSTITUTION. **Specification for burnt clay pozzolana**. IS 1344. New Delhi, 1968.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Resíduos da indústria do papel podem ser reaproveitados na construção civil**. In.: IPEF NOTÍCIAS: AMBIENTE, mai/jun 2000. n. 150. p. 5. Disponível on-line: <http://www.ipef.br/publicacoes/ipefnoticias/ipefnoticias150.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2002.

JOHN, Vanderley M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. 200 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

_____. **Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos**. In: WORKSHOP sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil. **Anais...** São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996, p. 21-30.

_____. **Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição para metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. 2000. 113 p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

_____. **Aproveitamento de resíduos sólidos como materiais de construção**. In: Reciclagem de entulho para a produção de materiais de construção. Org. Alex Carneiro, Irineu Brun e José Silva. Salvador: EDUFBA; Caixa Econômica Federal, 2001, p. 27-44.

KAKALI *et al.* Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, 2001. Vol. 20 n. 1-2. p. 73-80. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 20 out. 2001.

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

KULAKOWSKI *et al.* **Utilização do pó gerado na produção de ligas de ferro-silício metálico em concretos**. In: WORKSHOP sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil. **Anais...** São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996, p. 123-130.

MASUERO *et al.* **Utilização de escórias de aciaria elétrica e de cobre como adições para concretos**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 40. Rio de Janeiro, 1998. CD-ROM.

MEHTA, Povindar K.; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994.

MOURA, W. A. **Utilização de escória de cobre como adição e como agregado miúdo para concreto**. 2000. 232 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MURAT, M.; COMEL, C. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III – Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, Vol. 13. n. 5. p. 631-637, 1983.

MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I – preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, Vol. 13. n. 5. p. 259-266, 1983.

NEVILLE, Adam. M. **Propriedades do Concreto**. Trad. Salvador E. Giammusso. 2ª ed. rev. atual. São Paulo: Pini, 1997.

ODLER, I. Special Inorganic Cement. London: E & FN Spon, 2000. (Modern Concrete Technology Series, 8). ISBN 0-419-22790-3.

PARÁ (Estado). Secretaria Executiva de Indústria, Comércio e Mineração. Diretoria da Área de Mineração. **Programa de verticalização mineral e o meio ambiente**. Belém, 2001. Disponível on-line: http://www.seicom.pa.gov.br/vertic_pa-por.doc. Acesso em: 09 maio 2002.

PÉRA, J. Metakaolin and calcined clays. **Cement & Concrete Composites**, 2001. Vol. 23. n. 6. Guest Editorial. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 19 dez. 2002.

PÉRA, J. AMROUZ, A. Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. **Advanced Cement Based Materials**, 1998. Vol. 7. n. 2. p. 49-56. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 nov. 2001.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. 3ª ed. Porto Alegre: Editora Globo, 1978.

PRICE, Walter H. **Pozolanas: uma revisão**. In: Coletânea de trabalhos sobre pozolanas e cimentos pozolânicos. ABCP. São Paulo, 1981. 17p.

POUEY, Maria T.; DAL MOLIN, Denise. **Estudo comparativo da resistência à compressão de concretos com adição de cinza de casca de arroz de diferentes composições morfológicas**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 44. Belo Horizonte, 2002. CD-ROM.

RÊGO, João; FIGUEIREDO, Enio; NEPOMUCENO, Antônio. **A utilização da cinza de casca de arroz residual (CCA residual) como adição mineral ao cimento em concretos**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 44. Belo Horizonte, 2002. CD-ROM.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, 2001. Vol. 26. n. 6. p. 441-454. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 nov. 2001.

SCANDIUZZI, Luercio; ANDRIOLO, Francisco R. **Concreto e seus materiais**. São Paulo: Pini, 1986.

SILVA, Moema R. **Materiais de Construção**. 2ª ed. rev. São Paulo: PINI, 1991.

SILVEIRA, Adriana; FERREIRA, Ângela; DAL MOLIN, Denise. **A cinza de casca de arroz como adição mineral**. In: WORKSHOP sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil. **Anais...** São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996, p. 39-44.

SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO. **Produção Nacional**. Disponível on-line: http://www.snac.org.br/f_numeros.html. Acesso em: 17 jan. 2003.

SMYKATZ-KLOSS, W. **Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy**, Springer – Verlag, NY, 1974.

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade, proveniente de rejeito industrial, na resistência à compressão de concretos**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, n. 44. Belo Horizonte, 2002. CD-ROM.

SOUZA SANTOS, Pécio de. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. rev. e atual. 1º vol. São Paulo: Edgard Blücher, 1992a.

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

SOUZA SANTOS, Pécio de. **Tecnologia de argilas**. Universidade Federal da Paraíba, 1966, 3º v.

TEIXEIRA, R. **Conceitos relacionados ao processo de gestão ambiental**. Disponível on-line: <http://www.iesam.com.br>. Acesso em: 20 out. 2001.

VAIDERGORIN, Evelyne I. L. **Características dos cimentos Portland: uma abordagem química**. In: Tecnologia das Edificações. São Paulo: PINI/IPT, 1988 p. 19 – 22.

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

Vol. 26. n. 10. p. 1537-1544. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 jan. 2003.

WILD, S.; SABIR, B.; KHATIB, J. Factors influencing strength development of concrete containing silica fume. **Cement & Concrete Research**, 1995. Vol.25. n. 7. p. 1567-1580. Disponível on-line: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 jan. 2003.

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 alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete. **Cement & Concrete Research**, 1995. Vol. 25. n. 8. p. 1713-1725. Disponível on-line: <http://www.elsevier.com/locate/cemconcomp>. Acesso em: 17 jan. 2003.

ANEXO A – Representação gráfica dos arquivos originais gerados durante o ensaio de DRX.

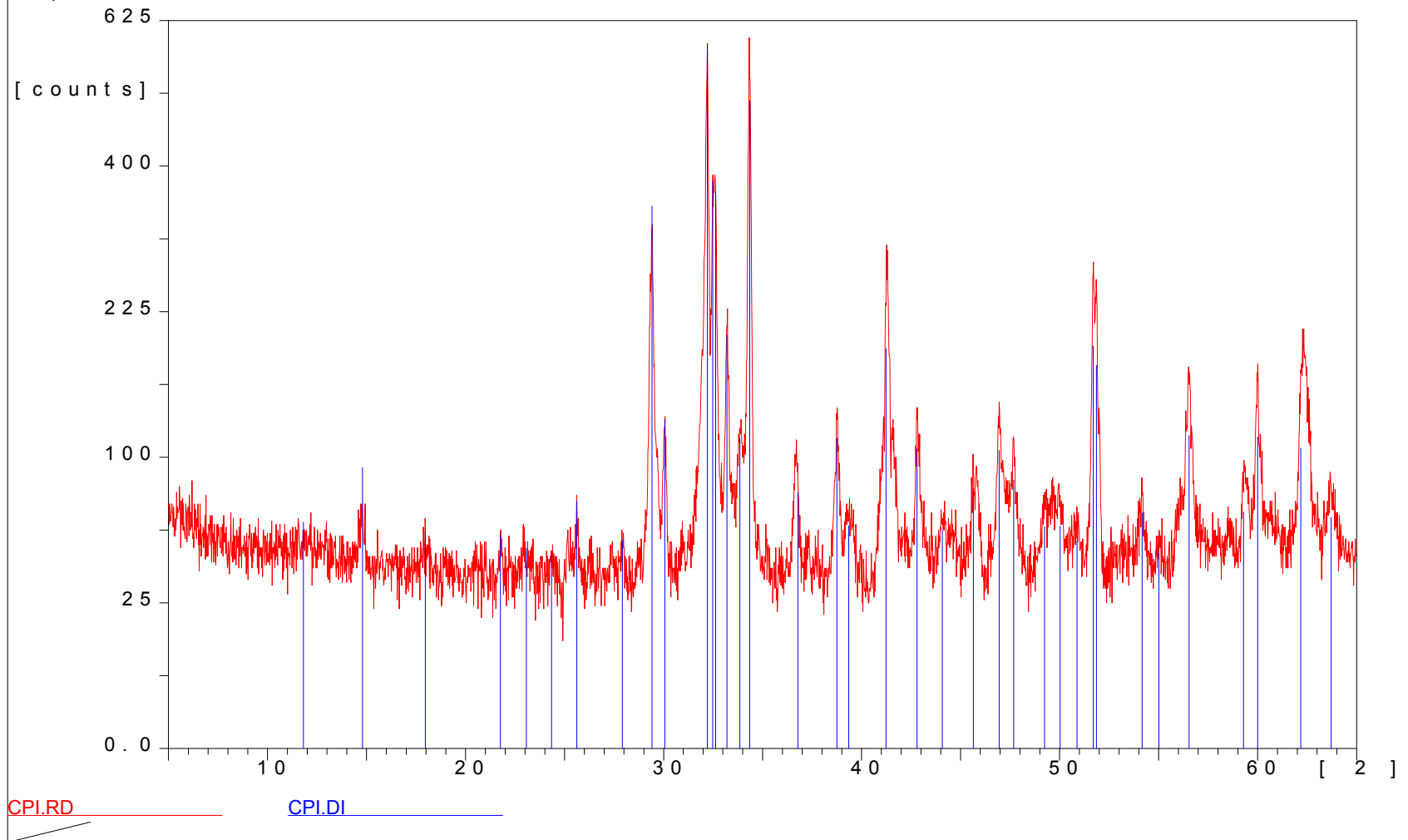


Figura 1A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x do CPI

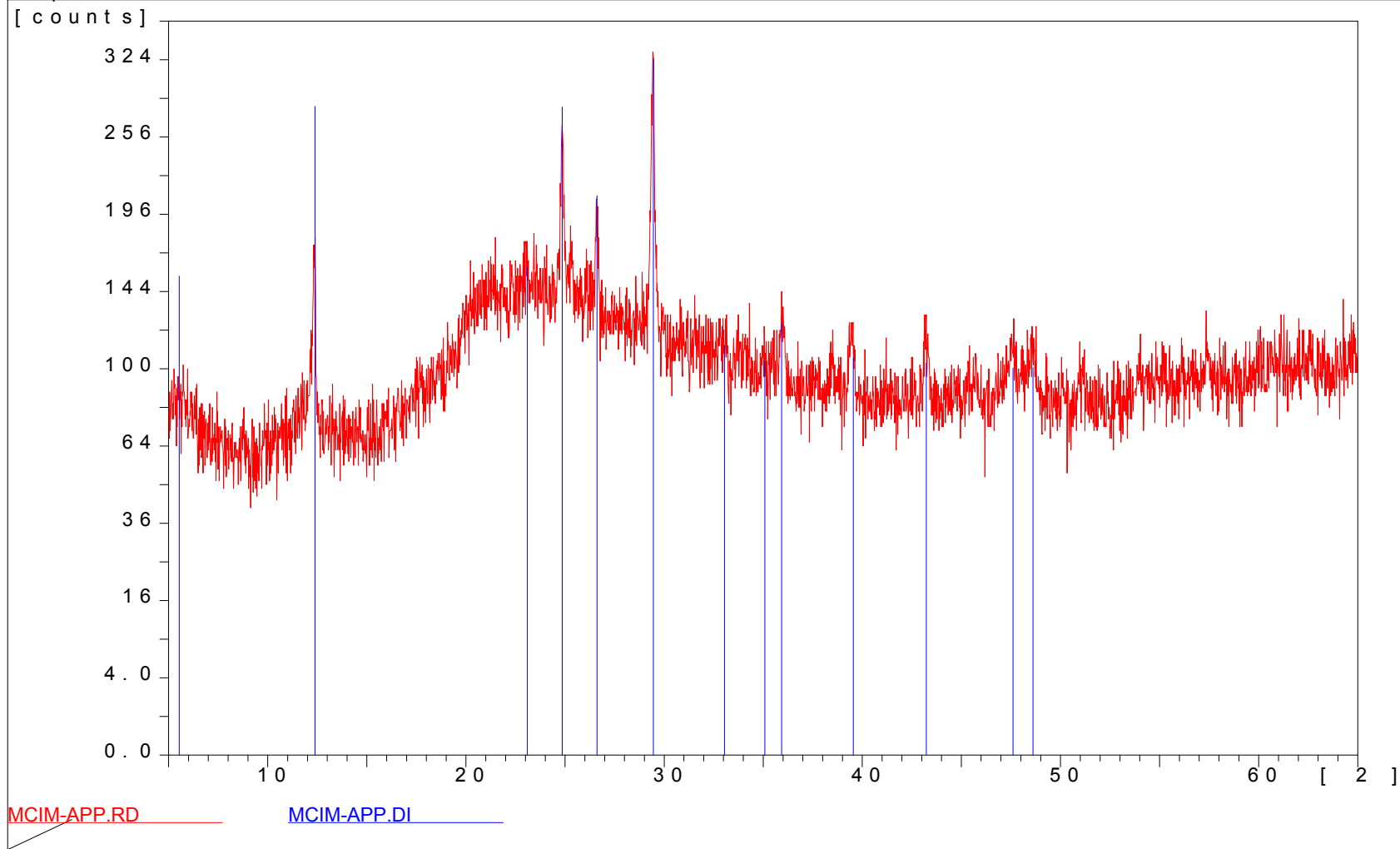


Figura 2A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana A.

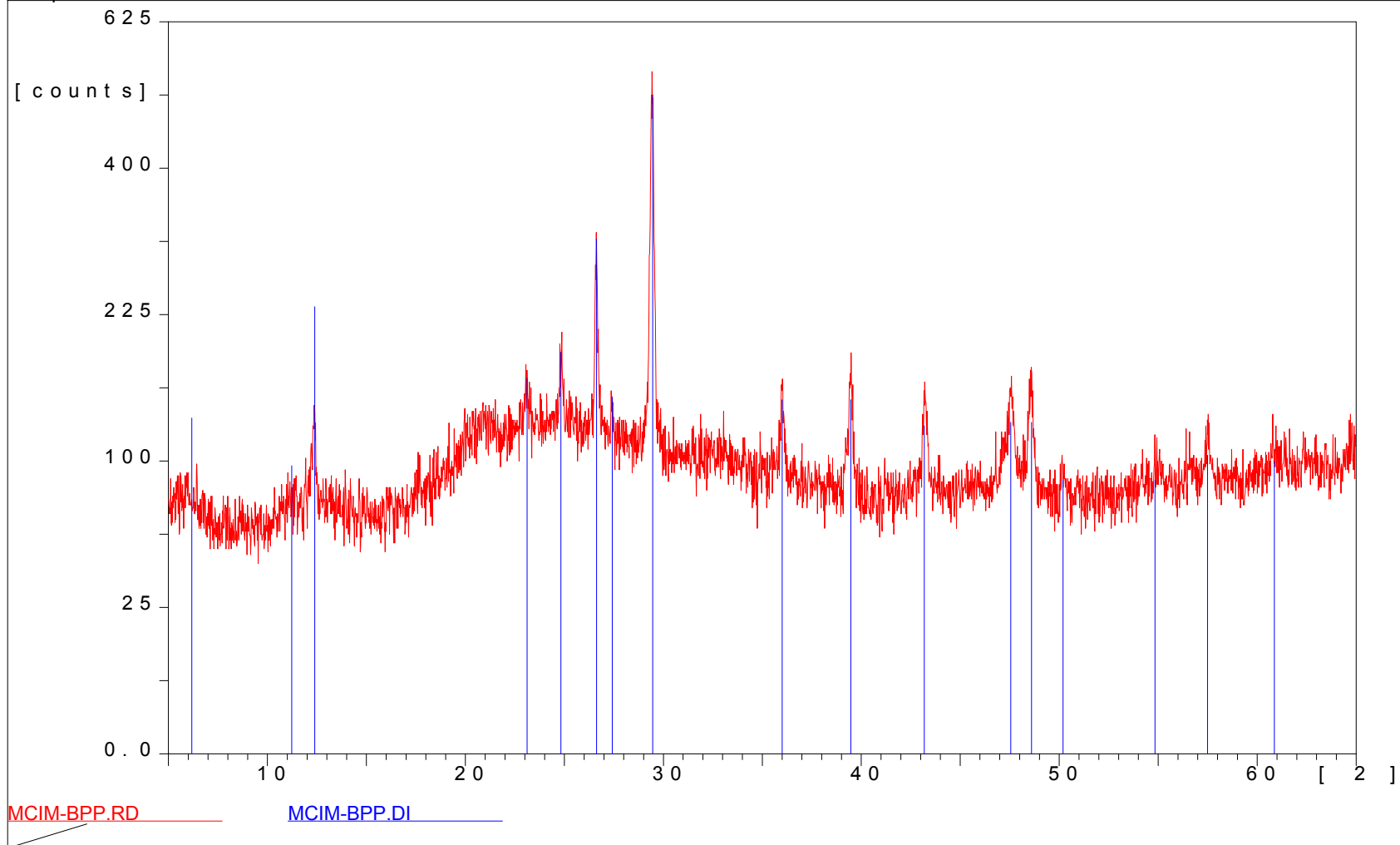


Figura 3A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana B.

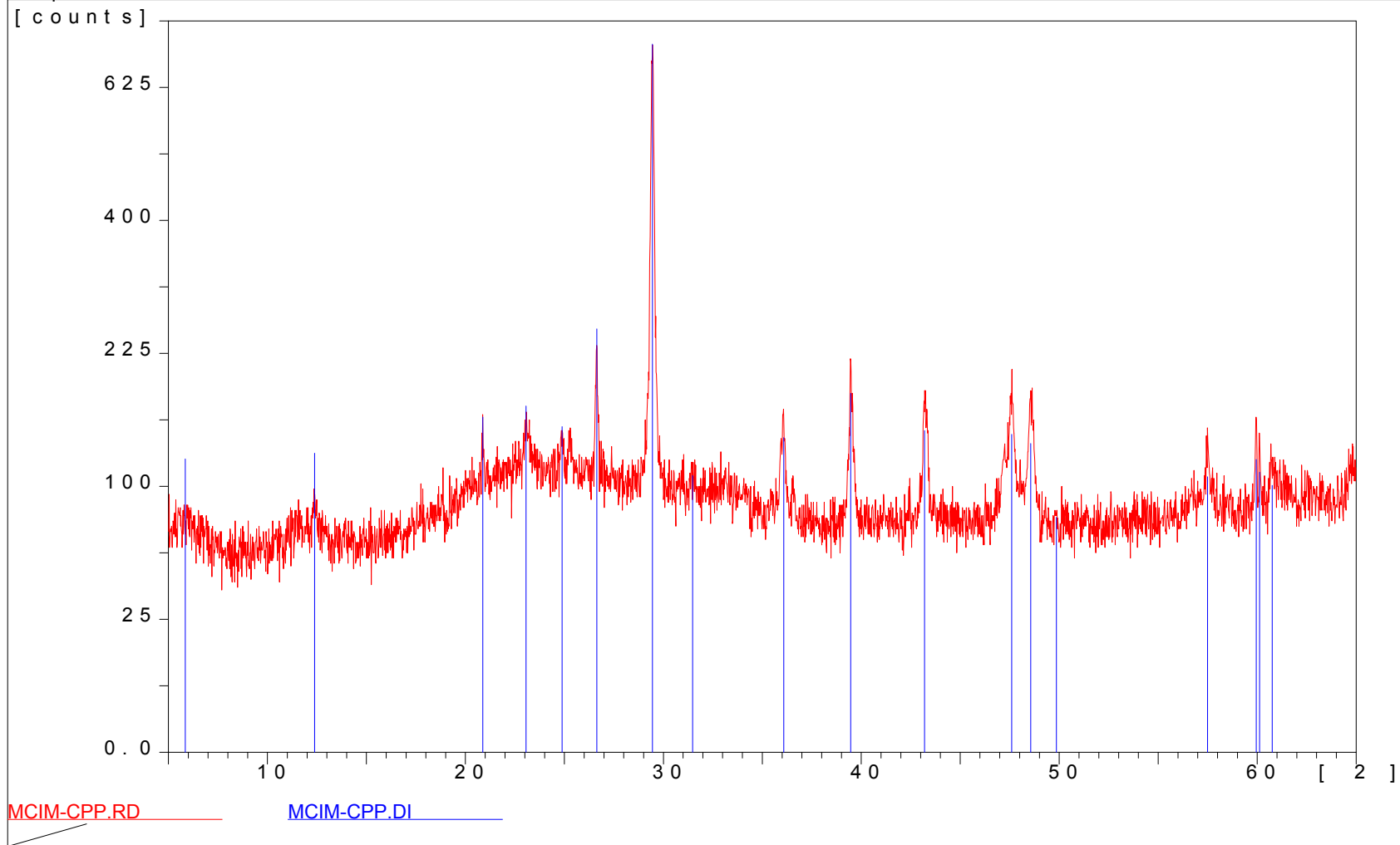


Figura 4A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana C.

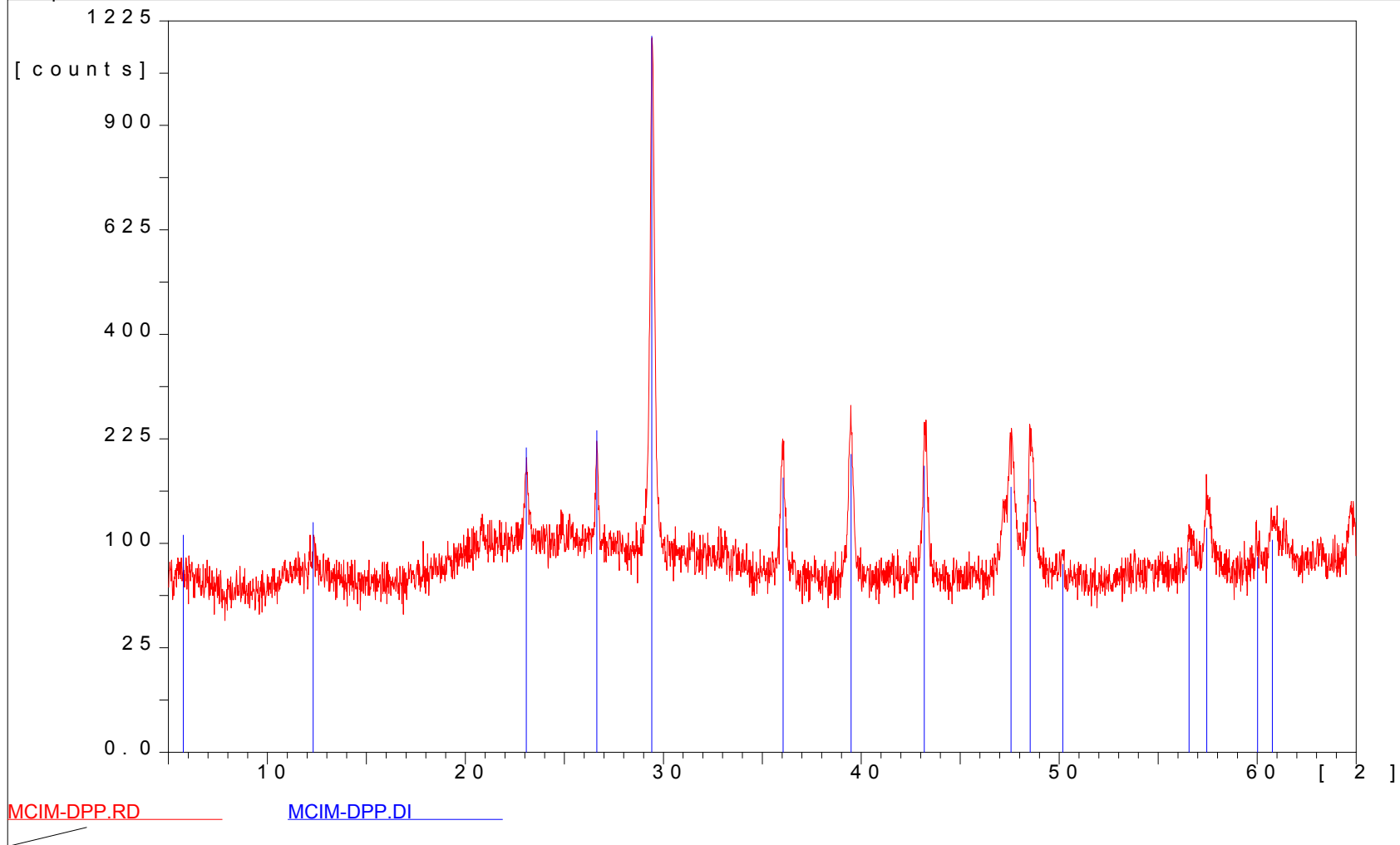


Figura 5A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana D.

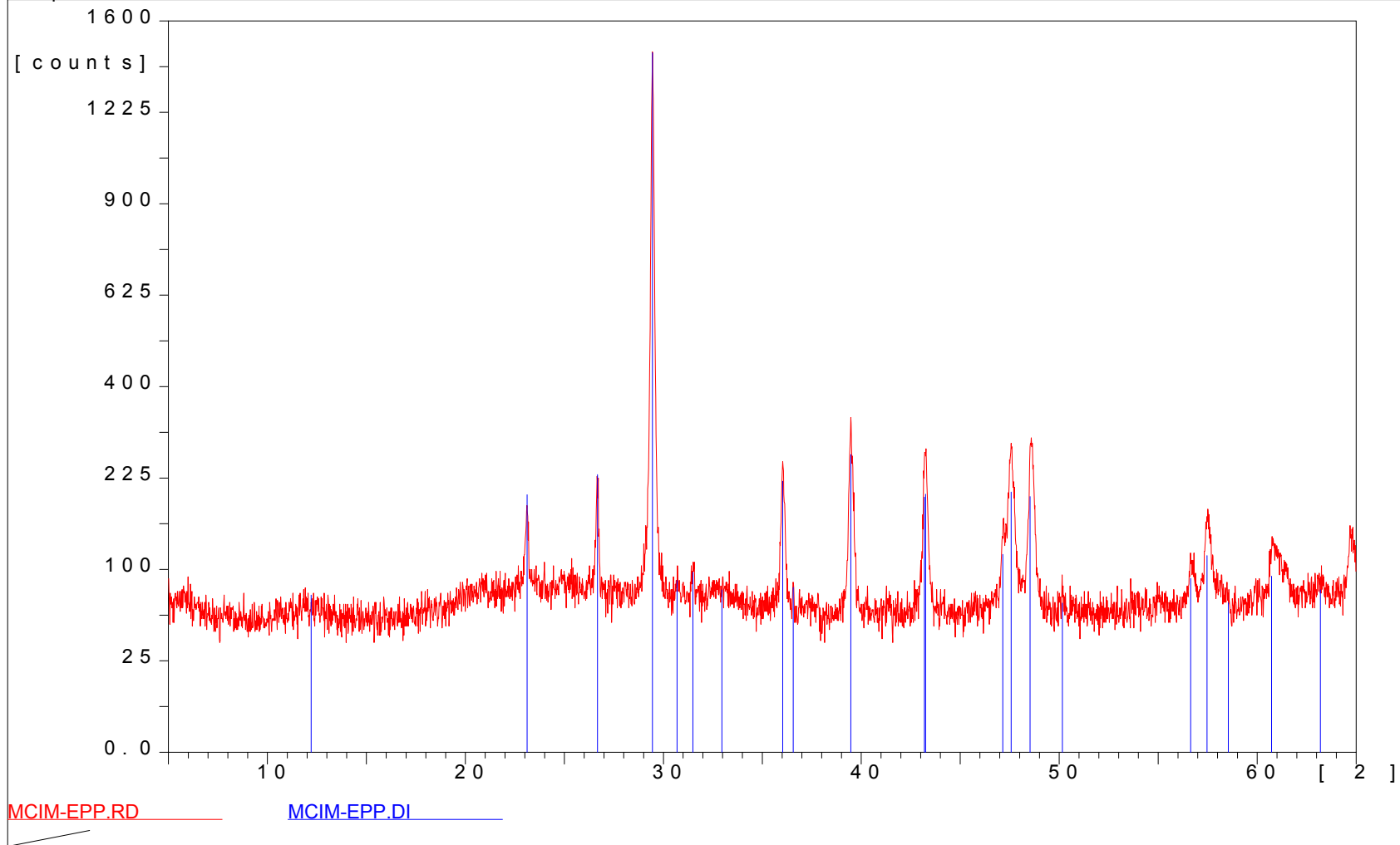


Figura 6A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana E.

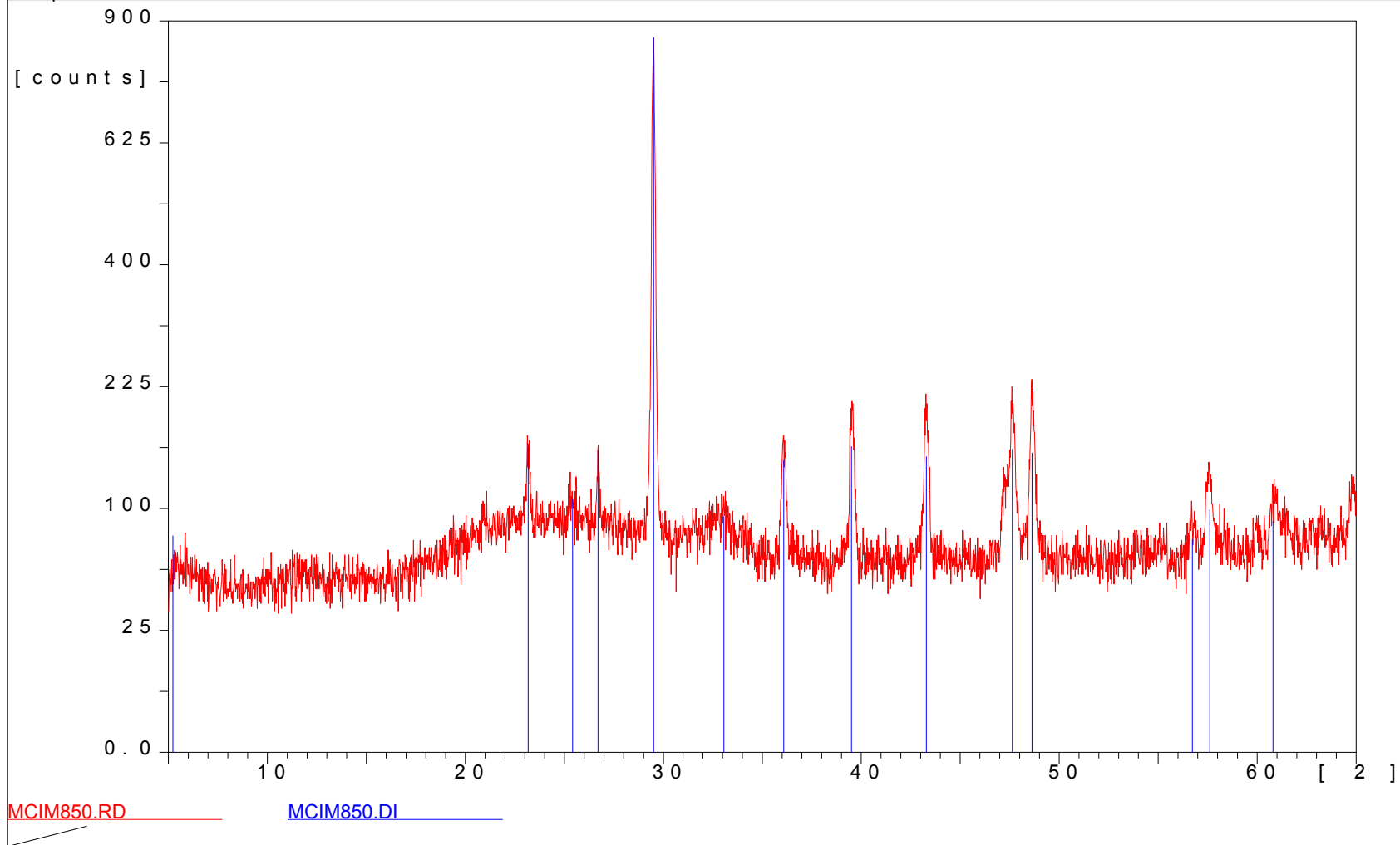


Figura 7A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana E calcinada à 850°C durante 2 horas.

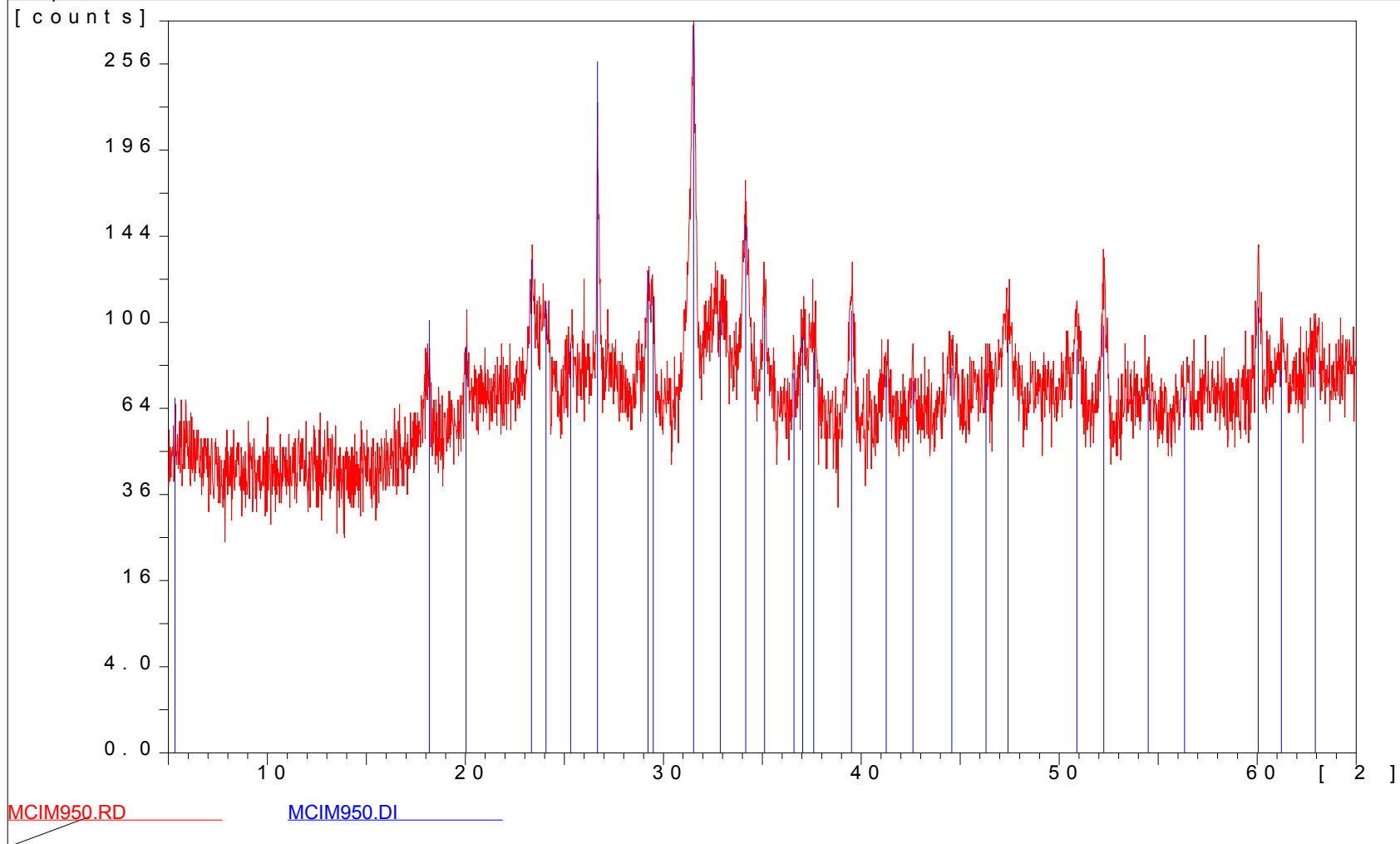


Figura 8A – Representação gráfica original do Difratoograma de raio-x da Pozolana E calcinada à 950°C durante 2 horas.

File: CPI.DI

23-May-2002 11:19

UFPA - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: CPI

Data measured at: 23-May-2002 10:16:00

Diffraction type: PW3710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 45

Generator current [mA]: 35

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: AUTOMATIC

Irradiated length [mm]: 16

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010

End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.970

Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020

Maximum intensity: 552.2500

Time per step [s]: 0.400

Type of scan: CONTINUOUS

Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 37

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
11.810	7.4874	7.5058	0.800	17	44	3.0	0.94
14.790	5.9848	5.9995	0.120	53	40	9.6	0.77
17.965	4.9336	4.9458	0.480	18	37	3.3	1.33
21.760	4.0810	4.0910	0.240	20	34	3.7	1.39
23.065	3.8530	3.8624	0.480	14	34	2.5	1.52
24.345	3.6532	3.6622	0.480	10	34	1.9	0.93
25.615	3.4749	3.4834	0.120	38	34	7.0	1.21
27.915	3.1936	3.2014	0.240	18	34	3.2	1.12
29.415	3.0341	3.0415	0.080	313	34	56.7	1.19
30.060	2.9704	2.9777	0.160	94	34	17.0	2.08
32.210	2.7769	2.7837	0.160	552	34	100.0	9.50
32.485	2.7540	2.7608	0.080	346	34	62.6	0.81
32.630	2.7421	2.7488	0.100	331	34	60.0	1.59
33.205	2.6959	2.7025	0.100	169	32	30.6	1.74
33.855	2.6456	2.6521	0.240	81	32	14.7	2.18
34.350	2.6086	2.6150	0.180	462	32	83.7	14.56
36.790	2.4410	2.4470	0.140	45	32	8.1	1.08
38.760	2.3214	2.3271	0.080	81	32	14.7	0.99
39.350	2.2879	2.2935	0.320	26	32	4.7	0.88
41.230	2.1878	2.1932	0.140	156	32	28.3	3.96

File: CPI.DI

23-May-2002 11:19

UFPA - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
42.805	2.1109	2.1161	0.080	72	34	13.1	0.75
44.080	2.0527	2.0578	0.320	21	35	3.8	0.97
45.640	1.9861	1.9910	0.100	45	35	8.1	0.80
46.950	1.9337	1.9385	0.160	69	36	12.5	1.52
47.680	1.9058	1.9105	0.120	49	36	8.9	1.93
49.240	1.8490	1.8536	0.200	22	36	4.0	0.87
50.025	1.8218	1.8263	0.240	21	37	3.8	0.75
50.875	1.7934	1.7978	0.320	14	37	2.5	0.88
51.700	1.7667	1.7710	0.080	154	37	27.8	1.32
51.860	1.7616	1.7659	0.060	135	38	24.4	2.35
54.165	1.6920	1.6961	0.120	27	38	4.9	0.88
55.015	1.6678	1.6719	0.240	5	40	1.0	0.79
56.540	1.6264	1.6304	0.320	76	40	13.7	6.97
59.285	1.5575	1.5613	0.240	25	41	4.5	2.13
60.000	1.5406	1.5444	0.060	72	42	13.1	1.25
62.175	1.4918	1.4955	0.360	64	42	11.6	7.37
63.715	1.4594	1.4630	0.320	19	44	3.5	1.30

File: MCIM-APP.DI

18-Nov-2002 14:00

UFPa - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: MCIM-APP

Data measured at: 14-Nov-2002 9:35:00

Diffraction type: PW3710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 45

Generator current [mA]: 35

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: AUTOMATIC

Irradiated length [mm]: 16

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010

End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.970

Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020

Maximum intensity: 213.1600

Time per step [s]: 0.400

Type of scan: CONTINUOUS

Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 13

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
5.535	15.9538	15.9930	0.800	86	67	40.6	0.78
12.375	7.1468	7.1644	0.060	213	69	100.0	1.33
23.095	3.8480	3.8575	0.960	25	135	11.7	1.19
24.860	3.5787	3.5875	0.100	154	128	72.1	1.17
26.610	3.3472	3.3554	0.160	86	123	40.6	1.80
29.455	3.0300	3.0375	0.160	210	114	98.6	4.44
33.045	2.7086	2.7153	0.400	8	104	3.9	0.81
35.090	2.5553	2.5616	0.240	8	96	3.7	0.78
35.935	2.4971	2.5032	0.200	32	92	15.2	0.93
39.550	2.2768	2.2824	0.320	19	86	9.1	2.81
43.235	2.0909	2.0960	0.240	20	83	9.5	2.96
47.605	1.9086	1.9133	0.400	18	83	8.3	1.15
48.620	1.8711	1.8757	0.320	16	85	7.5	0.78

→

UFPa - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: MCIM-B-PP
 Data measured at: 14-Nov-2002 9:04:00

Diffraction type: PW3710 BASED
 Tube anode: Cu
 Generator tension [kV]: 45
 Generator current [mA]: 35
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
 Divergence slit: AUTOMATIC
 Irradiated length [mm]: 16
 Receiving slit: 0.2
 Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010
 End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.970
 Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020
 Maximum intensity: 400.0000
 Time per step [s]: 0.400
 Type of scan: CONTINUOUS
 Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
 Maximum peak tip width: 1.00
 Peak base width: 2.00
 Minimum significance: 0.75
 Number of peaks: 17

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
6.180	14.2901	14.3252	0.960	72	59	18.1	1.28
11.220	7.8798	7.8992	0.960	36	61	9.0	0.78
12.390	7.1382	7.1557	0.120	169	64	42.2	1.38
23.120	3.8439	3.8534	0.320	48	117	11.9	1.03
24.825	3.5837	3.5925	0.160	76	112	18.9	1.09
26.625	3.3453	3.3535	0.120	199	110	49.7	2.78
27.415	3.2507	3.2587	0.120	40	108	9.9	1.00
29.465	3.0290	3.0365	0.160	400	106	100.0	7.45
36.005	2.4924	2.4985	0.160	58	88	14.4	1.37
39.470	2.2812	2.2868	0.160	69	77	17.2	1.75
43.185	2.0932	2.0983	0.200	46	79	11.6	1.91
47.550	1.9107	1.9154	0.280	49	79	12.2	2.86
48.595	1.8720	1.8767	0.200	49	79	12.2	1.75
50.190	1.8162	1.8207	0.320	10	77	2.6	1.01
54.840	1.6727	1.6768	0.960	6	81	1.6	1.11
57.495	1.6016	1.6056	0.240	19	85	4.8	2.76
60.870	1.5206	1.5244	0.480	10	90	2.4	0.77

→

Sample identification: MCIM-C-PP
Data measured at: 14-Nov-2002 9:57:00

Diffraction type: PW3710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 45
Generator current [mA]: 35
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: AUTOMATIC
Irradiated length [mm]: 16
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010
End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.990
Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020
Maximum intensity: 615.0400
Time per step [s]: 0.400
Type of scan: CONTINUOUS
Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 18

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
5.845	15.1083	15.1455	0.800	61	61	9.9	0.76
12.385	7.1411	7.1586	0.240	64	62	10.4	1.03
20.880	4.2510	4.2614	0.120	71	88	11.5	1.45
23.060	3.8538	3.8633	0.200	79	90	12.9	0.83
24.880	3.5759	3.5847	0.160	58	92	9.4	0.96
26.640	3.3435	3.3517	0.120	161	92	26.2	2.55
29.450	3.0305	3.0380	0.180	615	94	100.0	11.31
31.480	2.8396	2.8466	0.320	12	96	2.0	0.88
36.090	2.4867	2.4929	0.240	62	77	10.1	2.38
39.465	2.2815	2.2871	0.060	108	74	17.6	1.78
43.200	2.0925	2.0976	0.240	72	74	11.7	4.09
47.600	1.9088	1.9135	0.200	69	74	11.2	2.09
48.560	1.8733	1.8779	0.280	61	74	9.9	4.59
49.855	1.8276	1.8321	0.200	4	74	0.7	0.79
57.495	1.6016	1.6056	0.160	28	79	4.6	1.01
59.955	1.5416	1.5454	0.080	38	83	6.2	1.32
60.120	1.5378	1.5416	0.060	28	83	4.6	1.38
60.760	1.5231	1.5269	0.240	16	85	2.6	1.49

→

→
File: MCIM-DPP.DI

18-Nov-2002 14:01

UFPa - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: MCIM-D-PP
Data measured at: 14-Nov-2002 11:28:00

Diffractometer type: PW3710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 45
Generator current [mA]: 35
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: AUTOMATIC
Irradiated length [mm]: 16
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010
End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.990
Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020
Maximum intensity: 1082.410
Time per step [s]: 0.400
Type of scan: CONTINUOUS
Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 15

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
5.745	15.3711	15.4089	0.800	42	66	3.9	1.19
12.310	7.1844	7.2021	0.240	50	71	4.7	1.31
23.075	3.8513	3.8608	0.120	112	100	10.4	3.64
26.635	3.3441	3.3523	0.100	137	100	12.6	1.66
29.415	3.0341	3.0415	0.180	1082	92	100.0	17.99
36.055	2.4891	2.4952	0.200	102	71	9.4	5.95
39.490	2.2801	2.2857	0.160	135	69	12.4	3.93
43.185	2.0932	2.0983	0.100	119	69	11.0	1.06
47.565	1.9102	1.9149	0.240	92	69	8.5	3.51
48.535	1.8742	1.8788	0.240	102	69	9.4	4.91
50.185	1.8164	1.8209	0.200	14	67	1.3	0.87
56.560	1.6259	1.6299	0.120	21	74	2.0	0.84
57.455	1.6026	1.6066	0.200	41	74	3.8	1.46
60.025	1.5400	1.5438	0.240	10	77	0.9	0.78
60.770	1.5229	1.5267	0.400	22	81	2.0	2.45

→

UFPa - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: MCIM-E-PP
 Data measured at: 14-Nov-2002 12:11:00

Diffraction type: PW3710 BASED
 Tube anode: Cu
 Generator tension [kV]: 45
 Generator current [mA]: 35
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
 Divergence slit: AUTOMATIC
 Irradiated length [mm]: 16
 Receiving slit: 0.2
 Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010
 End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.990
 Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020
 Maximum intensity: 1391.290
 Time per step [s]: 0.400
 Type of scan: CONTINUOUS
 Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
 Maximum peak tip width: 1.00
 Peak base width: 2.00
 Minimum significance: 0.75
 Number of peaks: 21

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
12.205	7.2460	7.2638	0.960	18	56	1.3	0.89
23.115	3.8447	3.8542	0.160	121	77	8.7	1.95
26.670	3.3398	3.3480	0.120	151	79	10.9	2.52
29.450	3.0305	3.0380	0.160	1391	72	100.0	16.98
30.695	2.9104	2.9175	0.240	18	71	1.3	0.79
31.500	2.8378	2.8448	0.120	28	69	2.0	1.33
32.965	2.7150	2.7217	0.960	12	67	0.8	0.78
36.030	2.4907	2.4969	0.100	159	61	11.4	1.69
36.565	2.4555	2.4616	0.060	22	59	1.6	0.96
39.470	2.2812	2.2868	0.140	207	58	14.9	3.30
43.190	2.0930	2.0981	0.060	137	58	9.8	0.76
43.250	2.0902	2.0953	0.100	142	58	10.2	0.88
47.150	1.9260	1.9307	0.120	56	61	4.0	1.66
47.580	1.9096	1.9143	0.120	142	61	10.2	1.15
48.530	1.8744	1.8790	0.080	135	61	9.7	0.98
50.155	1.8174	1.8219	0.240	7	59	0.5	0.93
56.635	1.6239	1.6279	0.200	28	62	2.0	1.08
57.465	1.6024	1.6063	0.240	53	62	3.8	3.37
58.540	1.5755	1.5794	0.200	4	62	0.3	0.83
60.725	1.5239	1.5277	0.200	27	66	1.9	1.07

File: MCIM-EPP.DI

18-Nov-2002 14:02

=====

UFPa - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Angle [°2 θ]	d-value α 1 [Å]	d-value α 2 [Å]	Peak width [°2 θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
63.190 →	1.4703	1.4739	0.400	8	71	0.6	1.05

UFPA - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: MCIM850

Data measured at: 26-Feb-2003 7:59:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 45

Generator current [mA]: 35

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: AUTOMATIC

Irradiated length [mm]: 16

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.990Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020

Maximum intensity: 784.0000

Time per step [s]: 0.400

Type of scan: CONTINUOUS

Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 14

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	d-value α_2 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
5.220	16.9158	16.9574	0.400	32	46	4.1	1.11
23.175	3.8349	3.8444	0.160	77	83	9.9	1.38
25.415	3.5018	3.5104	0.480	27	81	3.4	1.08
26.700	3.3361	3.3443	0.120	74	79	9.4	3.97
29.505	3.0250	3.0324	0.200	784	76	100.0	20.73
33.065	2.7070	2.7137	0.960	16	77	2.0	1.81
36.090	2.4867	2.4929	0.240	81	62	10.3	4.32
39.510	2.2790	2.2846	0.200	98	59	12.5	3.76
43.295	2.0881	2.0933	0.120	85	62	10.8	1.29
47.635	1.9075	1.9122	0.200	92	62	11.8	2.68
48.625	1.8710	1.8756	0.100	88	62	11.3	1.06
56.730	1.6214	1.6254	0.240	14	62	1.7	1.98
57.605	1.5988	1.6028	0.280	35	64	4.4	2.87
60.805	1.5221	1.5259	0.320	19	71	2.5	1.44

→

UFPA - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Sample identification: MCIM950
Data measured at: 26-Feb-2003 8:21:00

Diffractometer type: PW3710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 45
Generator current [mA]: 35
Wavelength Alpha [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: AUTOMATIC
Irradiated length [mm]: 16
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.010
End angle [$^{\circ}2\theta$]: 64.990
Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0.020
Maximum intensity: 222.0100
Time per step [s]: 0.400
Type of scan: CONTINUOUS
Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 29

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value $\alpha 1$ [Å]	d-value $\alpha 2$ [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
5.320	16.5980	16.6389	0.960	23	45	10.4	1.52
18.175	4.8771	4.8891	0.240	50	50	22.7	1.06
20.025	4.4305	4.4414	0.200	28	61	12.7	0.80
23.340	3.8082	3.8176	0.160	62	69	28.1	0.87
24.075	3.6936	3.7027	0.240	41	69	18.4	1.40
25.310	3.5161	3.5247	0.480	23	67	10.4	1.13
26.670	3.3398	3.3480	0.080	190	67	85.8	1.62
29.220	3.0539	3.0614	0.160	59	66	26.7	0.84
29.485	3.0270	3.0345	0.120	46	66	20.8	0.91
31.535	2.8348	2.8417	0.120	222	64	100.0	2.24
32.880	2.7218	2.7285	0.480	40	62	17.9	1.83
34.165	2.6223	2.6288	0.240	88	62	39.8	2.35
35.120	2.5532	2.5594	0.160	45	61	20.2	1.19
36.605	2.4529	2.4590	0.100	17	61	7.6	0.77
37.045	2.4248	2.4308	0.240	32	61	14.6	1.06
37.595	2.3906	2.3965	0.240	27	59	12.2	1.40
39.510	2.2790	2.2846	0.240	48	58	21.4	2.35
41.260	2.1863	2.1917	0.400	18	59	7.9	1.54
42.610	2.1201	2.1253	0.320	14	61	6.2	1.07
44.575	2.0311	2.0361	0.640	16	64	7.2	1.85

File: MCIM950.DI

26-Feb-2003 14:30

UFPa - Centro de Geociências

Laboratório de Raios-X

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
46.300	1.9594	1.9642	0.240	8	66	3.5	1.06
47.415	1.9158	1.9206	0.400	22	67	10.0	1.40
50.895	1.7927	1.7971	0.240	22	66	10.0	2.78
52.250	1.7494	1.7537	0.200	36	62	16.2	1.85
54.495	1.6825	1.6866	0.480	8	61	3.8	0.76
56.330	1.6319	1.6360	0.640	4	64	2.0	0.82
60.060	1.5392	1.5430	0.060	40	67	17.9	0.96
61.220	1.5128	1.5165	0.480	10	69	4.3	0.93
62.935	1.4756	1.4793	0.640	10	74	4.3	1.47

→