

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS  
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
NÍVEL MESTRADO**

**MAIKON MOREIRA DE PIRES**

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESIDROXILAÇÃO NA REATIVIDADE DE ARGILAS  
CAULÍNÍICAS CALCINADAS**

**São Leopoldo/RS**

**2023**

MAIKON MOREIRA DE PIRES

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESIDROXILAÇÃO NA REATIVIDADE DE ARGILAS  
CAULÍNÍICAS CALCINADAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marlova Piva Kulakowski

São Leopoldo/RS

2023

P667i Pires, Maikon Moreira de.  
Influência do grau de desidroxilação na reatividade de argilas cauliníticas calcinadas / Maikon Moreira de Pires. – 2023.  
155 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2023.

“Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marlova Piva Kulakowski.”

1. Cimento Portland. 2. Argilas cauliníticas calcinadas. 3. Grau de desidroxilação. 4. Reatividade. 5. Área superficial específica. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

MAIKON MOREIRA DE PIRES

**INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESIDROXILAÇÃO NA REATIVIDADE DE ARGILAS  
CAULÍNÍICAS CALCINADAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Aprovado em 08 de março de 2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo - UNB

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Feliciane Andrade Brehm - UNISINOS

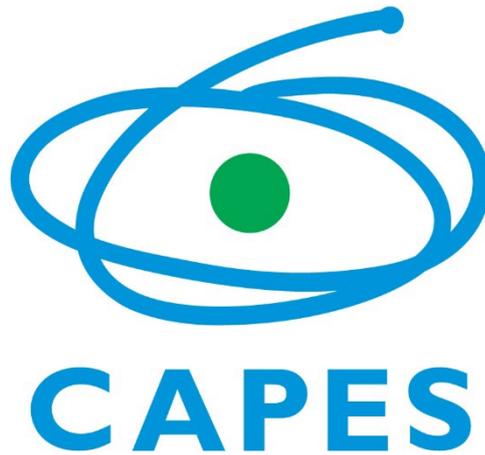
---

Prof. Dr. Mauricio Mancio - UNISINOS

*Por sonharem comigo,  
dedico este trabalho à Tia Vizinha e ao Tio Ronald.*

## **AGRADECIMENTOS À CAPES**

O presente trabalho foi - realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## AGRADECIMENTOS

Já ouvi certa vez que um sonho sonhado sozinho é só mais um sonho, no entanto, um sonho quando sonhado em conjunto é a materialização da realidade. Me lembro assim, deste acorde: “Eu vim de lá, eu vim de lá pequenininho, mas eu vim de lá pequenininho, alguém me avisou “pra” pisar nesse chão devagarinho...”

Foi assim que de repente me encontrei no PPGEC da Unisinos: num dia eu estava em Pelotas e no outro, estava de mudança para São Leopoldo para começar uma trajetória “pequeninho”, mas com auxílio de vários que sempre estiveram comigo, ou ainda, com aqueles que tive o prazer de conhecer pelo caminho.

Aos meus pais e minhas irmãs que desde sempre moveram tudo o que puderam em favor da minha educação, meu mais intenso obrigado, eu amo vocês.

Às minhas sobrinhas e afilhadas Cecília e Laura, por serem fonte incondicional de ternura, amor e fé na vida.

À minha saudosa vó Neli, por ter me ensinado sobre o que é o amor e o que é ser amado, e sobretudo, por permanecer em mim além de tudo.

Ao meu amor, Evânia, por apostar em mim e ser minha fortaleza diária longe de casa, eu te amo.

À minha orientadora e amiga, professora Dr<sup>a</sup>. Marlova Piva Kulakowski por toda cumplicidade neste período, pelos ensinamentos e sobretudo, pela empatia, obrigado por tanto.

Ao coordenador do PPGEC, professor Dr. Mauricio Mancio pela receptividade mesmo antes de me tornar aluno do mestrado, obrigado de verdade pela solicitude.

Às minhas queridas bolsistas de iniciação científica, Isadora Maia e Larissa Sobreira por todo o auxílio na execução experimental deste trabalho, vocês foram instrumento importante neste processo, muito obrigado pela dedicação de vocês.

Às colegas e amigas Camila Menegotto e Cristhiana Albert por toda disponibilidade, parceria e amizade partilhada neste processo, vocês foram peça fundamental no meu caminho, obrigado para sempre.

Às boas amigas e colegas do PPGEC, Adriano Roma, David Nunes, Gabriela Savicki, Gregório Giannakos, Leonardo Gil, Marilise Garbin, Raisal Rinkevicius, Renata Postay, Roger Ribeiro, Vanessa Kautzmann e Victor Landim.

Ao colega de profissão João Paulo Vieira por todo o incentivo e por me ensinar que “o importante é o processo”.

À equipe do Laboratório de Materiais de Construção Civil, André Stein, Helen Camargo, Leonardo Himmer, Mateus Barth, Michele Garcês, do Laboratório de Metalurgia Física, Éder Fernandes, Vitor Costa e Lucas Oliveira e do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais, Graceane Taborda e Marluci Souza por todo auxílio e toda dedicação ao longo da execução do programa experimental, meu muito obrigado.

Às queridas amigas do Laboratório de Análise Ambiental, Jalir Rabello e Teresinha Negri, obrigado por serem tão incentivadoras, solícitas e zelosas com o meu trabalho, vocês foram incríveis, muito obrigado.

À Dida Battastini e toda equipe do “Fator 1 - Produtos para Laboratórios” pelo excelente trabalho e por toda assistência neste período.

Aos mestres, amigos e soberanos, professora Dr.<sup>a</sup> Chiara do Nascimento e professor Dr. Everton Souza, muito obrigado pela parceria, colaboração e sobretudo, pela amizade, muito obrigado por tudo.

À professora e amiga, Dr.<sup>a</sup> Karina Camargo pela colaboração imediatista ao longo da execução do programa experimental.

À queridíssima Luana Schulz por ser sempre tão disposta e atenta nas minhas solicitações, obrigado pela tua empatia de sempre.

À colega de profissão Engenheira Civil Jéssica Ribeiro, por viabilizar a concretização de um sonho que não era dela, obrigado mesmo por tudo o que fizestes por mim neste período.

À amiga, irmã e mãe de vida, Alê, pelo apoio e torcida incondicional desde sempre e para sempre.

À cuidadosa e amiga Josiani Camusso por sempre ser luz e abrigo, obrigado por tudo sempre.

À prima do coração Vivian Pagliani pelo tempo dedicado a mim neste período, obrigado por existir.

Aos meus afilhados amados, Bruno e Kamilla por estarem sempre presentes e por retornarem tanto amor.

Aos algariados Fabiana Franck, Isabel Mattos, Jéssica Carvalho e Luiz Junior por fazerem minha vida tão melhor desde sempre.

Aos amigos engenheiros civis Deise Dravanz, Jonathan Feddern, Marcelo Gonçalves, Maurício Frank, Mayara Insaurriaga, Omar Junior e Vinícius Vasques por se manterem sempre junto de mim mesmo que distantes.

À amiga sem acesso ao Google, porém, engenheira civil, Natasha Moraes, obrigado por ser tão presente e por alegrar tanto os meus dias.

A todos os meus familiares e amigos, obrigado por viabilizarem essa jornada e por serem suporte neste processo.

Por fim e não menos importante, meu agradecimento mais honroso à Tia Vizinha e ao Tio Ronald por simplesmente, terem viabilizado a concretização deste sonho. Isto só foi possível porque vocês me proporcionaram uma chance. Nunca conseguirei transmitir em palavras o tamanho da minha gratidão por vocês. Obrigado de coração por tudo e por tanto, amo vocês.

É sobre isso!

*“Mas é preciso ter manha, é preciso ter graça, é preciso ter sonho sempre.  
Quem traz na pele essa marca possui a estranha mania de ter fé na vida”.*

(Milton Nascimento - Maria, Maria)

## RESUMO

O elevado consumo de cimento Portland ao redor do mundo, traz consigo a responsabilidade de seus impactos ocasionados ao meio ambiente em virtude de suas elevadas emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), originadas no processo de fabricação do clínquer. Dessa forma, uma estratégia adotada visando a redução das emissões de CO<sub>2</sub>, é a substituição parcial do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS). Entre os MCS encontram-se as argilas calcinadas, em especial as cauliníticas. As argilas, para se tornarem ativas, ou seja, para que o silício e o alumínio estejam disponíveis para reagir com hidróxido de cálcio, e carbonatos no caso de cimento LC<sup>3</sup>, necessitam ser ativadas e isso ocorre por meio de temperaturas acima de 500°C. A caulinita é um dos principais argilominerais que compõem o caulim apresentando a composição química Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, tratando-se de um filossilicato dioctaédrico de estrutura 1:1. A desidroxilação consiste na remoção dessa hidroxila, desorganizando a estrutura cristalina, disponibilizando sílica e alumina para as reações pozolânicas. Essa pesquisa teve por objetivo avaliar a influência do grau de desidroxilação na reatividade argilas cauliníticas. Para tanto, empregou-se duas argilas cauliníticas denominadas como caulim branco e caulim rosa, que possuem um somatório  $\sum \text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3; \text{Fe}_2\text{O}_3$  de 79 e 77%, respectivamente, e somatório de  $\sum \text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3$  de 78% para a branca e 76% para a rosa. Foram empregadas temperaturas de calcinação de 550, 650, 750 e 850°C e tempos de permanência de 15 e 45 minutos. Foram relacionados o grau de desidroxilação com as características físicas e químicas das argilas, bem como com o consumo de Portlandita (CH), água combinada e resistência à compressão de pastas de cimento. Após a análise dos resultados, foi possível inferir que apesar do grau de desidroxilação influenciar positivamente no consumo de CH e no teor de água combinada, o fator preponderante para o desenvolvimento da reatividade das argilas avaliadas foi a área superficial específica. Sendo os parâmetros químicos das argilas semelhantes, bem como, tamanho de partícula, ordenamento de hidroxilas e regularidade superficial, a maior reatividade da argila caulinítica rosa pode ser atribuída à sua maior área superficial específica (o dobro da A.S.E. do caulim branco).

**Palavras-chave:** Cimento Portland; Argilas cauliníticas calcinadas; Grau de desidroxilação; Reatividade; Área superficial específica.

## ABSTRACT

The high consumption of Portland cement worldwide brings with it the responsibility for its environmental impacts due to its high carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions originating from the clinker manufacturing process. Thus, a strategy adopted to reduce CO<sub>2</sub> emissions is the partial replacement of clinker with supplementary cementitious materials (SCMs). Among the SCMs are calcined clays, especially kaolinitic clays. In order for clays to become active, meaning that silicon and aluminum are available to react with calcium hydroxide and carbonates in the case of LC<sup>3</sup> cement, they need to be activated, which occurs through temperatures above 500°C. Kaolinite is one of the main clay minerals that compose kaolin, with a chemical composition of Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, being a 1:1 dioctahedral phyllosilicate structure. Dehydroxylation consists of the removal of this hydroxyl, disrupting the crystalline structure and making silica and alumina available for pozzolanic reactions. This research aimed to evaluate the influence of dehydroxylation degree on the reactivity of kaolinitic clays. For this purpose, two kaolinitic clays called white kaolin and pink kaolin were used, with a total sum of  $\sum\text{SiO}_2;\text{Al}_2\text{O}_3;\text{Fe}_2\text{O}_3$  of 79% and 77%, respectively, and a sum of  $\sum\text{SiO}_2;\text{Al}_2\text{O}_3$  of 78% for the white clay and 76% for the pink clay. Calcination temperatures of 550, 650, 750, and 850°C were used, with residence times of 15 and 45 minutes. The degree of dehydroxylation was correlated with the physical and chemical characteristics of the clays, as well as with the consumption of Portlandite (CH), combined water, and compressive strength of cement pastes. After analyzing the results, it was possible to infer that although the degree of dehydroxylation positively influenced the consumption of CH and the content of combined water, the most influential factor in the development of reactivity of the evaluated clays was the specific surface area. As the chemical parameters of the clays were similar, as well as particle size, arrangement of hydroxyls, and surface regularity, the higher reactivity of the pink kaolinitic clay can be attributed to its higher specific surface area (twice the SS of the white clay).

**Key-words:** Portland cement; Calcined kaolinitic clays; Dehydroxylation degree; Reactivity; Specific surface area.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de cimento e projeção de produção até o ano de 2050 .....	22
Figura 2 - Reduções globais acumuladas de emissões de CO <sub>2</sub> aplicando o método <i>roadmap vision</i> (2DS), no período compreendido entre os anos de 2020 e 2050 ....	23
Figura 3 - Diagrama ternário dos principais óxidos contidos nas argilas cauliníticas calcinadas a partir da revisão bibliográfica.....	29
Figura 4 - DRX das argilas a) no estado natural e, b) calcinadas (K-caulinita, I-ilita, Q-quartzo).....	31
Figura 5 - DRX das argilas montmorilonita, caulinita e ilita no estado natural.....	31
Figura 6 - DRX do metacaulim com refinamento de Rietveld.....	32
Figura 7 - Estrutura cristalina dos argilominerais a) ilita, b) montmorilonita e, c) caulinita .....	33
Figura 8 - MEV da argila caulinítica a) no estado natural e, b) calcinada.....	34
Figura 9 - MEV das argilas no estado natural a) montmorilonita e, b) ilita .....	34
Figura 10 - A.S.E. <i>versus</i> tamanho da partícula de materiais de construção civil .....	35
Figura 11 - Área superficial específica obtida pelo método de BET para as argilas a) ilita, caulinita e montmorilonita e, b) ilita e caulinita <i>versus</i> temperatura de calcinação .....	36
Figura 12 - Área superficial específica obtida pelo método de BET <i>versus</i> temperatura de calcinação num período total de 60 min .....	37
Figura 13 - Tamanhos das partículas obtidos por granulometria de difração a laser para as argilas ilita e caulinita <i>versus</i> temperatura de calcinação.....	37
Figura 14 - Relação entre área superficial específica, d <sub>50</sub> e temperatura de desidroxilação de argilas cauliníticas calcinadas .....	38
Figura 15 - DTG representativa da caulinita, ilita e montmorilonita .....	40
Figura 16 - DTG dos argilominerais a) caulinita, ilita e montmorilonita e, b) caulinita (K1 e K2) e da ilita (I1 e I2).....	41
Figura 17 - Decomposição térmica da caulinita evidenciado a faixa ideal para calcinação em termos de reatividade .....	42
Figura 18 - Otimização do tempo de residência do processo de calcinação de argilas cauliníticas no decorrer dos anos.....	43
Figura 19 - Curva de DTG de um caulim para cálculo da razão de inclinação.....	44

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz cimentícia com a representação morfológica do C-S-H e CH.....	49
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz cimentícia com a representação morfológica de a) Etringita e, b) Monossulfoaluminato.....	50
Figura 22 - Curva típica de liberação de calor de um cimento Portland em hidratação .....	51
Figura 23 - Estimativa da disponibilidade mundial de MCS em relação ao utilizado para substituir o clínquer do cimento Portland .....	53
Figura 24 - a) Hidratação de uma matriz cimentícia nas primeiras horas, b) Produtos hidratados da matriz anterior, c) Hidratação de uma matriz cimentícia nas primeiras horas com adição de argila calcinada e, d) Produtos hidratados da matriz anterior .	54
Figura 25 - Mecanismo de hidratação de cimentos baseados em argilas calcinadas .....	56
Figura 26 - Fluxograma do programa experimental .....	57
Figura 27 - Armazenamento das argilas no estado natural em a) sacos plásticos triplos e etiquetados e, b) tonéis .....	60
Figura 28 - Programa de calcinação dos caulins branco e rosa.....	61
Figura 29 - a) mufla utilizada para calcinação das argilas, b) caulins em cadinhos de alumina, c) início do processo, contagem do tempo e, d) finalização do processo...	62
Figura 30 - a) Inserção da amostra no espectrômetro, b) amostra comprimida com o cristal de diamante, c) início da leitura, d) leitura no software e, e) finalização.....	64
Figura 31 - Curva de DTG de um caulim para cálculo da razão de inclinação.....	69
Figura 32 - Corpos de prova cilíndrico a) 6x210mm e, b) 31x62mm.....	73
Figura 33 - a) Almofariz de Ágata, b) amostra desformada e, c) amostra em pó.....	75
Figura 34 - a) Seladora à vácuo portátil, b) interrompimento da hidratação com álcool isopropílico e éter etílico, c) sílica gel e hidróxido de cálcio utilizados como material de sacrifício e, d) amostras seladas a vácuo dentro de embalagem plástica com os materiais de sacrifício.....	75
Figura 35 - Ensaio de mini-cone de Kantro a) início do ensaio, b) espalhamento medido no eixo x e, c) espalhamento medido no eixo y.....	76
Figura 36 - a) Prensa utilizada no ensaio de resistência à compressão, b) corpo de prova cilíndrico inserido na prensa e, c) início do ensaio .....	79
Figura 37 - Espectro de FTIR na zona de detecção de hidroxilas do caulim branco.	84
Figura 38 - Espectro de FTIR na zona de detecção de hidroxilas do caulim rosa.....	84

Figura 39 - TG/DTG do caulim branco natural .....	85
Figura 40 - TG/DTG do caulim rosa natural .....	86
Figura 41 - Relação entre GD e a temperatura de calcinação do CB .....	88
Figura 42 - Relação entre GD e a temperatura de calcinação do CR .....	89
Figura 43 - Relação entre GD e a três maiores temperaturas de calcinação do CB ..	90
Figura 44 - Relação entre GD e a três maiores temperaturas de calcinação do CR ..	91
Figura 45 - Índice de atividade pozolânica por Chappelle modificado.....	92
Figura 46 - Relação entre D <sub>10</sub> e a A.S.E. ....	95
Figura 47 - Relação entre D <sub>50</sub> e a A.S.E. ....	95
Figura 48 - Relação entre D <sub>90</sub> e a A.S.E. ....	96
Figura 49 - Relação entre a temperatura de calcinação e A.S.E.....	97
Figura 50 - Regularidade superficial do caulim branco a partir da DTG.....	98
Figura 51 - Regularidade superficial do caulim rosa a partir da DTG.....	98
Figura 52 - MEV do caulim branco a) 1.00kx e, b) 5.00kx.....	99
Figura 53 - MEV do caulim branco com destaque às folhas pseudo-hexagonais a) 15.0kx e, b) 25.0kx.....	100
Figura 54 - MEV do caulim rosa a) 1.00kx e, b) 5.00kx.....	100
Figura 55 - MEV do caulim rosa com destaque às folhas pseudo-hexagonais a) 15.0kx e, b) 20.0kx.....	101
Figura 56 - DRX do caulim branco e rosa no estado natural.....	102
Figura 57 - TG/DTG das pastas de caulim branco em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 15 minutos .....	104
Figura 58 - TG/DTG das pastas de caulim rosa em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 15 minutos .....	105
Figura 59 - TG/DTG das pastas de caulim branco em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 45 minutos .....	106
Figura 60 - TG/DTG das pastas de caulim rosa em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 45 minutos .....	106
Figura 61 - TG/DTG das pastas de caulim branco e rosa em todas às temperaturas de calcinação nas duas séries de tempo .....	107
Figura 62 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco na série de 15 e 45 minutos .....	108
Figura 63 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim rosa na série de 15 e 45 minutos .....	109

Figura 64 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa na série de 15 minutos .....	109
Figura 65 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa na série de 45 minutos .....	110
Figura 66 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa nas duas séries de tempo .....	111
Figura 67 - Relação entre consumo de CH, grau de desidroxilação e A.S.E. ....	112
Figura 68 - Relação entre a água quimicamente combinada e a temperatura de calcinação do caulim branco na série de 15 e 45 minutos .....	113
Figura 69 - Relação entre a água quimicamente combinada e a temperatura de calcinação do caulim rosa na série de 15 e 45 minutos .....	113
Figura 70 - Relação entre a água quimicamente combinada e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa nas duas séries de tempo .....	114
Figura 71 - Água quimicamente combinada das pastas.....	115
Figura 72 - Resistências à compressão axial simples das pastas.....	116
Figura 73 - Relação entre a resistência à compressão axial e teor de CH remanescente das pastas elaboradas com caulim rosa na série de 45 minutos .....	118
Figura 74 - Espectro completo de FTIR do caulim branco .....	134
Figura 75 - Espectro completo de FTIR do caulim rosa .....	135
Figura 76 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/550°C.....	136
Figura 77 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/550°C.....	136
Figura 78 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/650°C.....	137
Figura 79 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/650°C.....	137
Figura 80 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/750°C.....	138
Figura 81 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/750°C.....	138
Figura 82 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/850°C.....	139
Figura 83 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/850°C.....	139
Figura 84 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/550°C.....	140
Figura 85 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/550°C.....	140
Figura 86 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/650°C.....	141
Figura 87 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/650°C.....	141
Figura 88 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/750°C.....	142
Figura 89 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/750°C.....	142
Figura 90 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/850°C.....	143

Figura 91 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/850°C.....	143
Figura 92 - TG/DTG da pasta REF.....	144
Figura 93 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/550°C.....	144
Figura 94 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/550°C.....	145
Figura 95 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/650°C.....	145
Figura 96 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/650°C.....	146
Figura 97 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/750°C.....	146
Figura 98 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/750°C.....	147
Figura 99 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/850°C.....	147
Figura 100 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/850°C.....	148
Figura 101 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/550°C.....	148
Figura 102 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/550°C.....	149
Figura 103 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/650°C.....	149
Figura 104 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/650°C.....	150
Figura 105 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/750°C.....	150
Figura 106 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/750°C.....	151
Figura 107 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/850°C.....	151
Figura 108 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/850°C.....	152

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais compostos anidros do cimento Portland e suas características .....	48
Tabela 2 - Propriedades físicas do cimento CPV .....	58
Tabela 3 - Composição química do cimento CPV .....	59
Tabela 4 - Composição das pastas de caulim branco, caulim rosa e pasta referência .....	72
Tabela 5 - Quantitativo de corpos de prova cilíndricos.....	73
Tabela 6 - Espalhamentos ortogonais e médios obtidos com o mini-cone de Kantro .....	77
Tabela 7 - Composição química do caulim branco natural e calcinado (teor em massa %)... ..	81
Tabela 8 - Composição química do caulim rosa natural e calcinado (teor em massa %) .....	82
Tabela 9 - Índices de bandas do FTIR do caulim branco e rosa natural .....	85
Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica do CB .....	86
Tabela 11 - Resultados da análise termogravimétrica do CR .....	87
Tabela 12 - Teor de caulinita, impurezas e água livre dos caulins branco e rosa .....	88
Tabela 13 - Propriedades físicas do caulim branco natural e calcinado.....	94
Tabela 14 - Propriedades físicas do caulim rosa natural e calcinado.....	94
Tabela 15 - Regularidade superficial do caulim branco e rosa no estado natural .....	97
Tabela 16 - Teor de CH remanescente, teor de CH consumido e teor de água quimicamente combinada (Wb).....	103
Tabela 17 - ANOVA dos resultados de resistência à compressão axial das pastas.....	117
Tabela 18 - Resultados do ensaio de resistência à compressão das pastas .....	153

## LISTA DE SIGLAS

$\Gamma_p$	Espalhamento Relativo
2DS	<i>Roadmap Vision</i>
Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
A.S.E.	Área Superficial Específica
a/c	Reação água/cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Monossulfoaluminato
Aft	Etringita
ANOVA	Análise de Variância
ARI	Alta Resistência Inicial
C-(A)-H	Aluminato de Cálcio Hidratado
C-(A)-S-H	Aluminossilicato de Cálcio Hidratado
C <sub>2</sub> S	Silicato Dicálcico
C <sub>3</sub> A	Aluminato Tricálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato Tricálcico
C <sub>4</sub> AF	Ferroaluminato Tetracálcico
CB	Caulim Branco
CH	Portlandita
CIA	Centro Integrado de Análises
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CP	Corpo de Prova
CP's	Corpos de Prova
CPV	Cimento Portland do tipo V
CR	Caulim Rosa
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
CSI	<i>Cement Sustainability Initiative</i>
DRX	Difração de raios-X
DTG	Termogravimetria Derivada
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformação de Fourier
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
GD	Grau de Desidroxilação

Hc	Hemicarboaluminato
IEA	<i>International Energy Agency</i>
itt	Oceaneon Instituto Tecnológico de Paleoceanografia e Mudanças Climáticas
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
LCVmat	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais
LMC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
LPol	Laboratório de Polímeros
Mc	Monocarboaluminato
MCS	Materiais Cimentícios Suplementares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
OH	Hidroxila
OH's	Hidroxilas
RA2	Aditivo Redutor de Água Tipo 2
TG	Termogravimetria
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UNISINOS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos
Wb	Água Quimicamente Combinada
$\lambda$	Comprimento de Onda

## SUMÁRIO

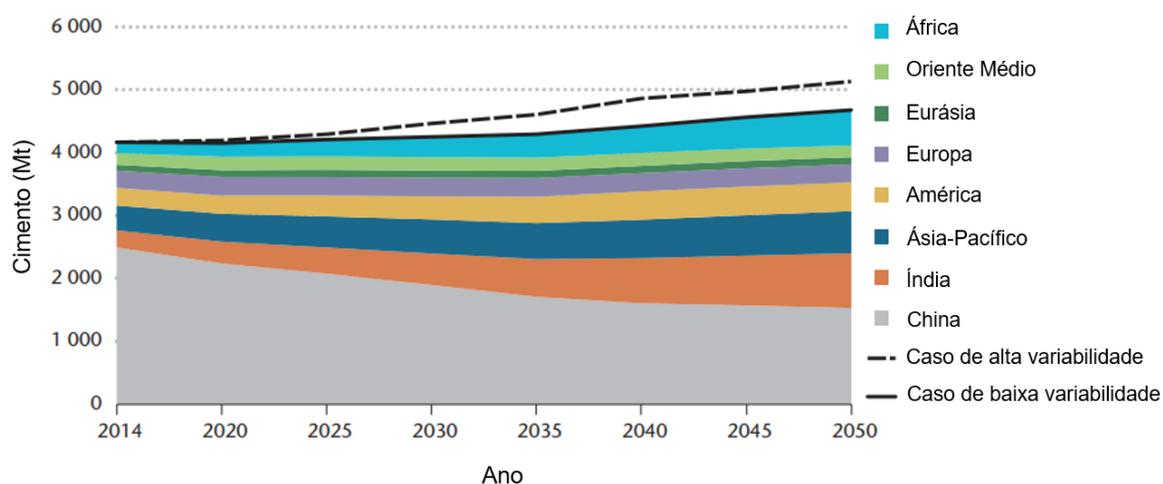
1 INTRODUÇÃO .....	22
1.1 Objetivos .....	25
1.1.1 Objetivo geral .....	25
1.1.2 Objetivos específicos.....	26
1.2 Justificativa.....	26
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	28
2.1 Argilas e suas propriedades .....	28
2.1.1 Propriedades químicas e mineralógicas.....	28
2.1.2 Propriedades físicas e morfológicas.....	33
2.2 Grau de desidroxilação de argilas cauliníticas calcinadas .....	39
2.2.1 Ativação térmica e desidroxilação .....	39
2.2.2 Regularidade superficial e ordenamento da estrutura química .....	44
2.3 Matrizes cimentícias elaboradas com argilas calcinadas.....	46
2.3.1 Cinética de hidratação de matrizes cimentícias de cimento Portland.....	46
2.3.2 Cinética de hidratação de matrizes cimentícias alternativas .....	52
3 METODOLOGIA .....	57
3.1 Materiais .....	58
3.1.1 Argilas cauliníticas.....	58
3.1.2 Cimento Portland.....	58
3.1.3 Água .....	59
3.1.4 Aditivo superplastificante.....	59
3.2 Métodos fase 1 - beneficiamento e caracterização dos materiais .....	60
3.2.1 Beneficiamento e ativação térmica das argilas cauliníticas.....	60
3.2.2 Caracterização química.....	63
3.2.3 Caracterização física e morfológica .....	67
3.2.4 Caracterização mineralógica .....	70
3.3 Métodos fase 2 – preparo e caracterização das pastas .....	71
3.3.1 Preparo e moldagem das amostras .....	71
3.3.2 Métodos de ensaio em pastas.....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	80
4.1 Caracterização das argilas cauliníticas .....	80
4.1.1 Caracterização química.....	80

4.1.2 Caracterização física e morfológica .....	93
4.1.3 Caracterização mineralógica .....	101
4.2 Comportamento das pastas de cimento .....	102
4.2.1 Análise térmica .....	102
4.2.2 Resistência à compressão axial .....	116
5 CONCLUSÕES .....	119
5.1 Considerações finais .....	119
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	122
REFERÊNCIAS .....	123
APÊNDICE A - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER DOS CAULINS NATURAIS .....	134
APÊNDICE B - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CAULINS .....	136
APÊNDICE C - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS PASTAS .....	144
APÊNDICE D - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS .....	153

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de fabricação de cimento Portland estão entre as maiores emissoras de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) do mundo (NGUYEN; KHAN; CASTEL, 2018; CHENG *et al.* 2021), quer seja pelo volume de emissões associado à produção, quer seja pelo volume produzido (ZHANG *et al.* 2020). Na Figura 1 está ilustrada a produção mundial de cimento por região do mundo e a respectiva projeção de produção até 2050, a partir do relatório publicado pela *International Energy Agency* (IEA) e *Cement Sustainability Initiative* (CSI).

Figura 1 - Produção mundial de cimento e projeção de produção até o ano de 2050



Fonte: Adaptado de IEA/CSI (2017).

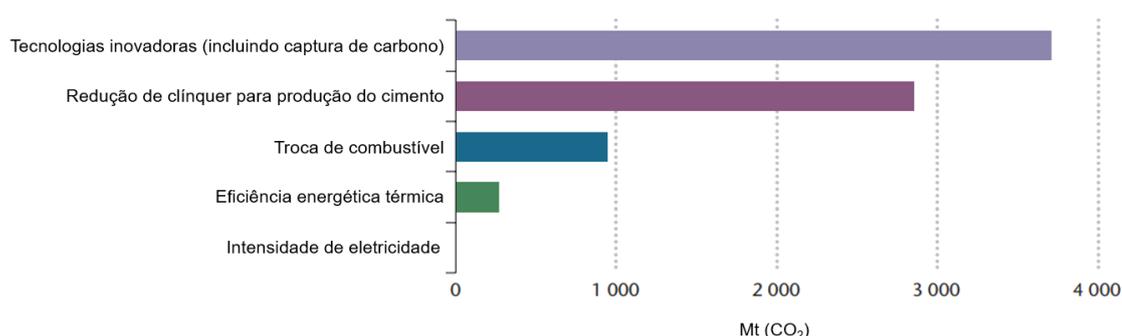
Percebe-se que a China deverá reduzir sua produção em torno de 27% e a Ásia-Pacífico manterá sua produção constante. No entanto, regiões como a Índia e África deverão triplicar sua produção até 2050, seguido da América onde estima-se que a produção de cimento dobre no período. Na figura são indicados dois casos distintos para previsão da produção do cimento: I) alta variabilidade e II) baixa variabilidade e, nos dois casos, há previsão de aumento de produção até o ano de 2050 (IEA/CSI, 2017). Em 2018, a produção global de cimento foi de 4,1 bilhões de toneladas, segundo a USGS (2022), confirmando a projeção da Figura 1 neste ano.

O processo de clínquerização consiste na mistura e queima de argila e calcário (CaCO<sub>3</sub>) em temperatura de aproximadamente 1450°C. A liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da transformação de calcário em óxido de cálcio (CaO), representa 50% das emissões referente a etapa de produção do cimento. Na fase de geração de energia para aquecimento do forno rotativo (1450°C), são emitidos 40% de dióxido de

carbono e o restante das emissões, 10%, ficam por conta do transporte de materiais e consumo de energia elétrica (WORRELL *et al.* 2001; BATTAGIN, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A necessidade de mitigar as demandas de energia e a geração de CO<sub>2</sub> é uma preocupação emergente quando o assunto é a produção de cimento Portland (SHARMA *et al.* 2021). Nesse sentido, estratégias como *Roadmap Vision* (2DS) elaborada pela *International Energy Agency* (IEA) e *Cement Sustainability Initiative* (CSI) (IEA/CSI, 2017), têm por objetivo limitar o aumento médio de 2°C na temperatura global até o ano de 2100. Portanto, o 2DS propõe um conjunto de ações ambiciosas e um roteiro com estratégias para minimizar as emissões de CO<sub>2</sub> em todas as áreas, desde que executadas em conjunto (governo, indústria e sociedade). Sendo assim, projetaram-se reduções nas emissões de dióxido de carbono em diversos setores a partir de premissas a serem atendidas, como maior eficiência energética nas termoelétricas e a utilização de combustíveis renováveis. No que se refere a emissão de CO<sub>2</sub> na produção do cimento Portland, a projeção é que até 2050 aproximadamente 3000 Mt do poluente possam ser suprimidas da atmosfera, em consequência da redução da utilização de clínquer Portland na produção de cimento, conforme dados ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Reduções globais acumuladas de emissões de CO<sub>2</sub> aplicando o método *roadmap vision* (2DS), no período compreendido entre os anos de 2020 e 2050



Fonte: Adaptado de IEA/CSI (2017).

A preocupação com a sustentabilidade na produção do cimento proporcionou um estudo dirigido em duas áreas: I) redução da energia necessária na produção do clínquer e, II) redução da utilização do clínquer para produção do cimento Portland (IEA/CSI, 2017). Na primeira área, pode-se dizer que os esforços foram alcançados pois a maioria dos fornos rotativos utilizados na produção de clínquer, atualmente,

trabalham próximos a máxima eficiência termodinamicamente possível (IEA/CSI, 2017). Porém, na segunda área para limitar o emprego do clínquer, muitos esforços ainda se fazem necessários (SHARMA *et al.* 2021). A substituição parcial do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS) em matrizes de cimento é de longe a estratégia mais realista para reduzir o impacto ambiental (SCRIVENER *et al.* 2018b). Entretanto, o volume de MCS como cinzas volantes ou escórias de alto forno não correspondem a demanda mundial de cimento, assim como, os materiais mais adequados já são empregados em cimentos compostos ou concretos (ENVIRONMENT *et al.* 2018). No caso particular das cinzas volantes, a cadeia de abastecimento está ameaçada (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019). Nos Estados Unidos aproximadamente 40% das usinas a carvão fecharam na última década; o Reino Unido planeja desativar todas as suas usinas de energia até 2025 (MCCARTHY; ROBL; CSETENYI, 2017) e a Holanda até 2030. A escória granulada de alto-forno por sua vez, onde ainda é permitido o consumo como MCS está praticamente toda consumida (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019).

Diante disso, é de grande importância encontrar materiais alternativos que possam ser utilizados como MCS em matrizes cimentícias e, sobretudo, que apresentem abundância de fornecimento. As argilas calcinadas são candidatas promissoras para atender às expectativas de alta reatividade e disponibilidade. Usualmente, os materiais argilosos calcinados exibem alta reatividade pozolânica devido à desidroxilação entre 600 e 800°C, resultando na transformação da estrutura de caulinita para metacaulim (ZUNINO; SCRIVENER, 2020; CHENG *et al.* 2021). Devido à disponibilidade global e baixa emissão de CO<sub>2</sub>, as argilas calcinadas tornam-se uma solução sustentável para substituir parte do cimento Portland. Depósitos de argila, embora não renováveis, podem ser explorados dentro de certos limites sem causar danos severos ao meio ambiente e sua disponibilidade excede a de qualquer um dos outros MCS conhecidos (HANEIN *et al.* 2022).

Quando comparadas a illita ou montmorilonita, as argilas cauliníticas possuem maior potencial para serem empregadas como MCS, por exemplo. Isto porque as caulinitas possuem uma bicamada em sua estrutura química – uma camada tetraédrica de sílica conectada a uma camada octaédrica de alumina, que por sua vez estão conectadas entre si por grupos de hidroxilas (OH) (HOLLANDERS *et al.* 2016; SCRIVENER *et al.* 2018a). Isso facilita a ativação térmica (calcinação) em temperaturas mais baixas, levando a uma quebra parcial ou completa da estrutura a

partir da remoção de grupos OH (processo denominado desidroxilação) (DHANDAPANI *et al.* 2021).

As argilas calcinadas reagem de forma pozolânica com Hidróxido de Cálcio ou Portlandita (CH) produzindo Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H), além disso, a alumina essencialmente advinda das argilas caulínicas calcinadas e o CH reagem entre si para formação de Aluminossilicato de Cálcio Hidratado (C-(A)-S-H) ou ainda, Aluminato de Cálcio Hidratado (C-(A)-H) (SCRIVENER *et al.* 2018a). Adicionalmente, a alumina extra presente no sistema ao reagir com o carbonato de cálcio em solução, viabiliza a formação das fases Hemicarboaluminato (Hc) e Monocarboaluminato (Mc), o que inibe, por sua vez, a formação de Monossulfoaluminato tornando a Etringita estável no sistema (HAN *et al.* 2022). Este aumento na geração e na qualidade de produtos hidratados, proporciona um refinamento da matriz a partir da redução de espaços livres (poros), o que contribui sensivelmente para o aumento da resistência além de um aprimoramento das características relacionadas à durabilidade (L'HÔPITAL *et al.* 2015; WANG *et al.* 2018; SCRIVENER *et al.* 2018b; WANG *et al.* 2019; LI *et al.* 2019; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

No entanto, as diferenças na composição mineral, estrutura e ordenamento químico, impacto morfológico, regularidade superficial e área superficial específica das argilas ativadas termicamente permanecem obscuras e as influências desses parâmetros na hidratação e nas propriedades do cimento alternativos são inexistentes. Diante disso, essa pesquisa vislumbra responder esses aspectos e ademais, contribuir com o estado da arte a partir das correlações obtidas neste estudo.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a influência do grau de desidroxilação na reatividade de argilas caulínicas calcinadas para emprego como material cimentício suplementar.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral foram delimitados os seguintes objetivos específicos:

- a) Analisar as características das argilas cauliníticas em função do processo de calcinação e ativação térmica;
- b) Avaliar a influência do processo de calcinação e ativação térmica na determinação do grau de desidroxilação das argilas cauliníticas;
- c) Investigar a influência da calcinação e ativação térmica das argilas cauliníticas no comportamento de pastas cimentícias.

### 1.2 Justificativa

Avet e Scrivener (2018) avaliaram a influência do teor de caulinita presente em argilas calcinadas na hidratação de cimentos com a incorporação de argilas calcinadas como substituição do aglomerante. Os autores observaram que a partir de 40% de pureza da argila caulinítica, resistências superiores ao cimento Portland referência foram obtidas a partir dos sete dias de idade, independentemente do tamanho do grão e da área superficial específica destes argilominerais obtidos após a ativação térmica.

Neste seguimento, Lopez (2009) e Msinjili *et al.* (2019) avaliaram o impacto da temperatura de calcinação nas propriedades físicas dos argilominerais (A.S.E. e tamanho do grão), onde constataram que a temperatura utilizada na ativação térmica é diretamente proporcional ao tamanho do grão e inversamente proporcional a A.S.E. Deste modo, os autores concluíram que as propriedades físicas obtidas a partir do processo de desidroxilação das argilas, contribuem sensivelmente para reatividade destes materiais em contraponto ao estudo de Avet e Scrivener (2018). Outra hipótese é apontada por Cardinaud *et al.* (2021) tendo em vista que para o autor, a maior reatividade das argilas cauliníticas está associada com a facilidade de ruptura de sua estrutura cristalina a partir do consumo das hidroxilas (OH<sup>-</sup>).

Avet e Scrivener (2018) avaliaram argilas cauliníticas de diversas purezas, onde perceberam que há uma incorporação progressiva de alumínio no C-(A)-S-H, diretamente relacionado com a porcentagem de alumina disponível no sistema.

Constataram também, não haver formação extra da fase de Carboaluminatos em argilas mais puras, isto porque, a formação destes compostos é limitada pela falta de espaço disponível na matriz, por este motivo, o alumínio que seria utilizado para formação destes produtos de hidratação é incorporado no C-(A)-S-H.

Para alguns autores a reatividade da argila calcinada depende, conforme abordado, das propriedades químicas do argilomineral (pureza e ordenamento das hidroxilas), para outros, das propriedades físicas (área superficial específica e regularidade superficial). Contudo, um tratamento térmico é necessário para se obter um material calcinado adequado para incorporação em matrizes cimentícias (CHENG *et al.* 2021). Ao longo das décadas, diversos autores como Brindley e Nakahira (1959), Murat e Comel (1983), Salvador (1995), Shvarzman *et al.* (2003), Badogiannis, Kakali e Tsvilis (2005), Cara *et al.* (2006), Lopez (2009), Melo *et al.* (2010), Tironi *et al.* (2012), Danner (2013), Taylor-Lange *et al.* (2015), Zhou (2016), Rakhimov *et al.* (2017), Avet, Li e Scrivener (2018), Yanguatin *et al.* (2019), Bullerjahn *et al.* (2020) e Nunes (2021) avaliaram o que seria ideal em termos de temperatura e patamar de calcinação e o que pôde ser observado, é que tanto o tempo quanto a temperatura adotados no processo de ativação térmica têm diminuído com o passar dos anos; o patamar passou de 48 horas para algo na escala dos minutos e as temperaturas que chegavam a 1500°C, hoje não ultrapassam os 900°C.

Isto posto, é possível perceber ao longo desta seção a existência de lacunas não solucionadas pela literatura atual, no que se refere a reatividade de argilas caulínicas calcinadas como parâmetro de determinação do grau de desidroxilação dos argilominerais, além disso, também não está claro de que forma estas características impactam no processo de hidratação de matrizes cimentícias.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica foi dividida em três subcapítulos: Argilas e suas propriedades, Reatividade das argilas caulínicas calcinadas e Matrizes cimentícias elaboradas com argilas calcinadas, tendo como objetivo principal embasar os conceitos que foram utilizados na seção de exposição e discussão dos resultados.

### 2.1 Argilas e suas propriedades

Existem diversos tipos conhecidos e estudados de argilas aplicadas como MCS em matrizes cimentícias, no entanto, embora outros tipos de argilas também sejam abordados, o enfoque desta revisão bibliográfica será dado para argila do tipo caulínica, pois estas são geralmente empregadas na produção dos cimentos por apresentarem em sua composição química maior porcentagem de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e sobretudo, em função de seu potencial reativo em compostos cimentantes.

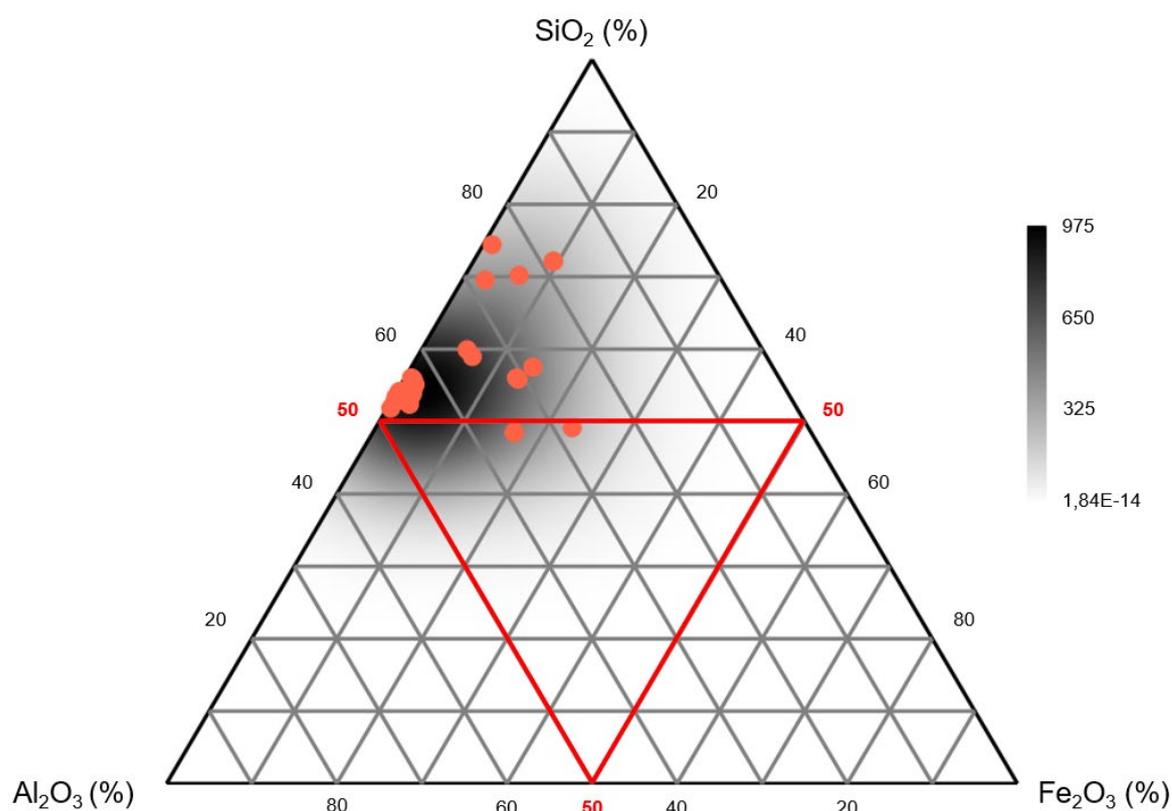
#### 2.1.1 Propriedades químicas e mineralógicas

As argilas são provenientes do processo de intemperismo de diferentes rochas, nas quais, são compostas por diferentes argilominerais, impurezas, matéria orgânica e minerais não argilosos (LOPEZ, 2009). Os argilominerais são compostos em grande quantidade por sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e outros elementos químicos em teores menores como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Os materiais argilosos são, portanto, resultado de um processo de formação que pode levar alguns milhões de anos, haja vista sua procedência de rochas denominadas sedimentares (CARDINAUD *et al.* 2021).

Em termos de composição química, as argilas caulínicas possuem formulação química ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) composta por um filossilicato dioctaédrico de estrutura 1:1, ou seja, existe nesta estrutura uma folha tetraédrica de silicato e uma outra folha octaédrica de alumina conectadas entre si por meio de hidroxilas (RASHAD, 2013). A fim de verificar a composição química de diversas argilas caulínicas, foram reunidos no diagrama ternário da Figura 3 os resultados obtidos por 15 autores distintos: Lopez (2009), Bucher *et al.* (2017), Arizzi e Cultrone (2018), Guatame-Garcia *et al.* (2018), Avet e Scrivener (2018), Akcay e Tasdemir (2019), Avet, Boehm-Courjault e Scrivener

(2019), Zunino e Scrivener (2019), Chen *et al.* (2020b), Nair *et al.* (2020), Câmara (2020), Muzenda *et al.* (2020), Py (2021), Abdelmelek e Lubloy (2021) e Han *et al.* (2022). Ao todo foram avaliadas 30 amostras diferentes de argilas caulínicas calcinadas através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), a partir de uma análise qualitativa com a indicação dos óxidos mais presentes nas amostras.

Figura 3 - Diagrama ternário dos principais óxidos contidos nas argilas caulínicas calcinadas a partir da revisão bibliográfica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Deste modo, é possível constatar que este tipo de argilomineral é constituído basicamente de sílica e alumina, seguida de Ferrita em proporção menos relevante. O valor médio encontrado são os seguintes: I) 53,12% de SiO<sub>2</sub>, II) 35,36% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e III) 4,73% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Destaca-se ainda a maior latência (diferença da maior e menor porcentagem) de resultados encontrados no valor de 31,30% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, isto porque, alguns autores trabalharam com caulinitas de elevado teor de SiO<sub>2</sub> e conseqüentemente, baixo valor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que gerou a variabilidade dos resultados. Ressalta-se que somente 2 amostras de argila caulínica calcinada permaneceram no centro do triângulo mediano (50%), referente aos autores Avet; Boehm-Courjault;

Scrivener (2019) e Py (2021), posto que as porcentagens dos óxidos tinham valores semelhantes, o que justifica o fato.

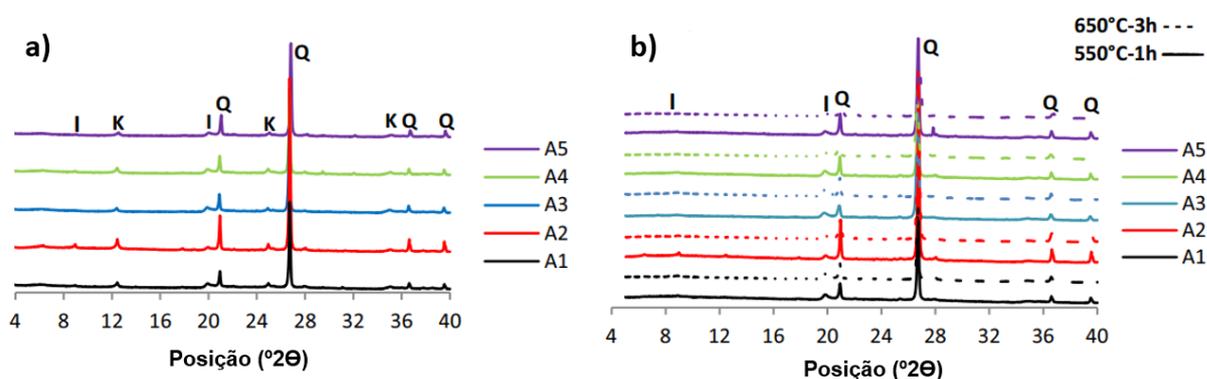
Existe uma normativa brasileira que pode ser utilizada para avaliar critérios químicos das argilas caulínicas calcinadas para que as mesmas possam ser incorporadas em matrizes cimentícias como pozolana. A NBR 12653 (ABNT, 2015) determina algumas porcentagens que devem ser atendidas para materiais pozolânicos de classe N (argilas calcinadas) no que diz respeito aos seus elementos químicos. A soma do percentual de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da argila deve ser igual ou maior que 70%. Segundo os dados apresentados no diagrama ternário todas as amostras de argila não só atenderam, como superaram essa condição da norma brasileira onde o valor médio registrado da soma destes percentuais foi 93,21%.

Em relação as propriedades mineralógicas das argilas calinadas, pode-se afirmar que estão estritamente relacionadas à sua respectiva reatividade. A partir desta caracterização, é possível fornecer indícios sobre a pozolanicidade dos argilominerais com a identificação das fases de cada componente químico e também, em relação ao seu amorfismo (EZ-ZAKI *et al.* 2021). Para constatar a presença de amorfismo nas argilas caulínicas calcinadas, uma técnica amplamente utilizada é a difração de raios-X (DRX). Este ensaio é realizado a partir de um padrão de picos com diferentes intensidades características para cada material, deste modo, é possível realizar uma análise qualitativa dos componentes da amostra. Os halos amorfos são apresentados nos difratogramas e identificados através do descolamento da linha de base da difração entre os ângulos  $20^\circ$  e  $30^\circ$  ( $2\theta$ ), em alguns casos ocorrem em ângulos maiores que  $30^\circ$  ( $2\theta$ ), deste modo é possível verificar a intensidade de material amorfo em uma amostra de argila caulínica calcinada (SNELLINGS, 2016).

Yanguatin *et al.* (2019) verificaram o efeito da ativação térmica na atividade pozolânica de argilas caulínicas através da análise de cinco argilas com diferentes teores de purezas, calcinadas em duas temperaturas distintas ( $550^\circ\text{C}$  por 1 hora e  $650^\circ\text{C}$  por 3 horas). Dentre outros resultados, obtiveram-se os DRX apresentados na Figura 4, tanto para as argilas no estado natural, quanto calcinadas. Foram identificados dessa forma os argilominerais caulinita e ilita, corroborando os resultados de FRX obtidos pelos autores. As argilas em estado natural apresentam picos acentuados de quartzo, pico principal bem definido de caulinita ( $2\theta = 12,34^\circ$ ) e pico principal fraco de ilita. Os picos relativos à caulinita desaparecem quando as argilas naturais são calcinadas tanto a  $550^\circ\text{C}$  quanto a  $650^\circ\text{C}$ , indicando que a desidroxilação

ocorreu por completo para todos os tipos de argilas avaliados (A1-A5). Por fim, os autores comprovaram o amorfismo gerado nas argilas caulínicas calcinadas na faixa compreendida entre  $2\theta = 33-36^\circ$ .

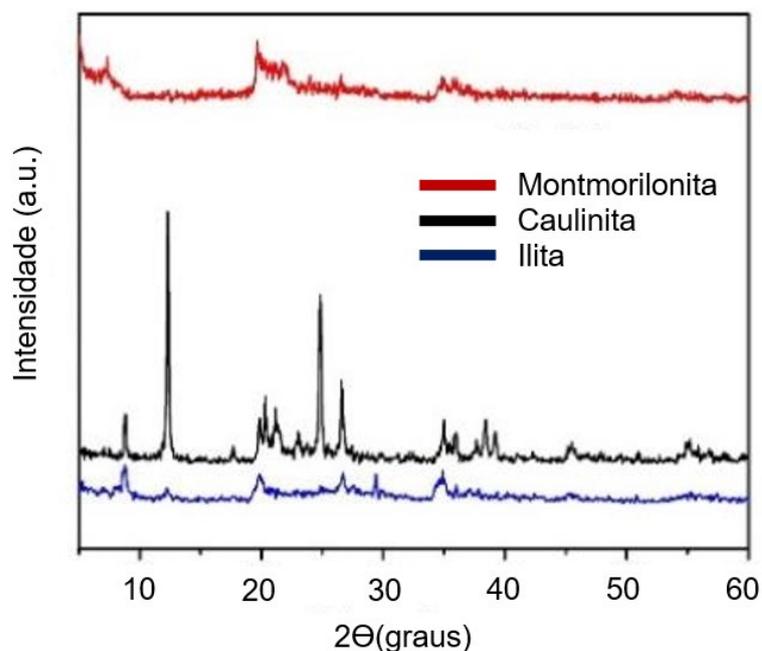
Figura 4 - DRX das argilas a) no estado natural e, b) calcinadas (K-caulinita, I-ilita, Q-quartzo)



Fonte: Adaptado de Yanguatin *et al.* (2019).

Sabbagh, Kiarostami e Khatir (2021) avaliaram a incorporação das argilas caulinita, ilita e montmorilonita em matrizes de hidrogel à base de acrilamida. Os autores realizaram a caracterização química das argilas avaliadas por FRX e DRX estando os resultados deste último, apresentados na Figura 5.

Figura 5 - DRX das argilas montmorilonita, caulinita e ilita no estado natural

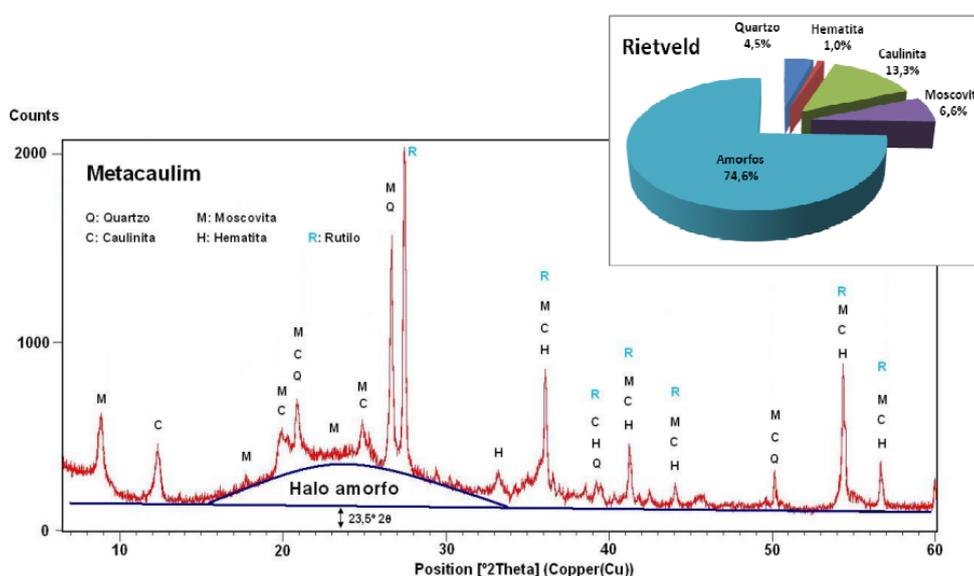


Fonte: Adaptado de Sabbagh, Kiarostami e Khatir (2021).

À vista disso, foi possível verificar a fraca intensidade de reflexão e perfil de pico mais amplo para a montmorilonita. Segundo Sabbagh, Kiarostami e Khatir (2021), isto se deve provavelmente pela desordem estrutural deste tipo de argila. O padrão de DRX da Ilita apresentou quartzo e microclina como fase principal e caulinita em fases menores (evidenciados nos  $2\Theta$  19,85°, 29,40° e 61,95°). O difratograma da caulinita apresentou os picos mais intensos e ainda, o halo amorpho a partir do  $2\Theta$  20,00° comprovando a reatividade deste tipo de argilomineral.

A técnica de DRX tem-se demonstrado satisfatória para caracterizar as propriedades mineralógicas de argilas caulínicas calcinadas de forma qualitativa. No entanto, é possível utilizar esta técnica para verificar de forma quantitativa os compostos indicados pelo difratograma, para tanto, é necessária sua utilização em conjunto do refinamento de Rietveld. O DRX de uma amostra de metacaulim proveniente do estudo de Medina (2011) é ilustrado na Figura 6, podendo ser utilizado em analogia ao refinamento de uma argila caulínica calcinada. O estudo norteia-se pela caracterização físico-química do metacaulim para entendimento de sua respectiva atividade pozolânica e sobretudo, avaliar os reflexos de sua utilização em matrizes cimentícias. Segundo o autor, é possível identificar o halo amorpho gerado entre os ângulos  $2\Theta$  20-30°, o que está de acordo com a literatura indicando o potencial pozolânico da amostra. Por fim, o autor determinou através do refinamento de Rietveld a quantidade de material amorpho presente na amostra avaliada, resultando em 74,60%, ou seja, praticamente 3/4 da amostra.

Figura 6 - DRX do metacaulim com refinamento de Rietveld



Fonte: Adaptado de Medina (2011).

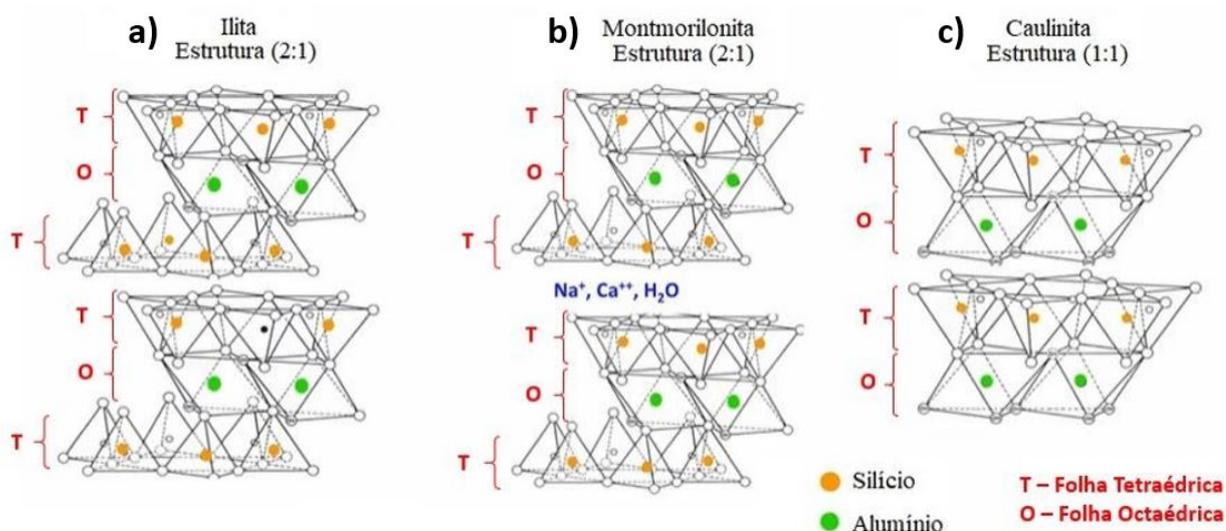
## 2.1.2 Propriedades físicas e morfológicas

As argilas diferem entre si a partir das diferenças de concentrações de materiais orgânicos, minerais não argilosos e argilominerais. A diferença dos argilominerais está em sua estrutura cristalina, ou seja, na construção das unidades básicas que compõem sua estrutura atômica (BAHHOU *et al.* 2021). As partículas de argila são compostas de dezenas a centenas de camadas, compostas por folhas alternadas de sílica tetraédrica e alumina octaédrica. Os três tipos de argilominerais mais abundantes são a caulinita, ilita e montmorilonita. A caulinita possui um arranjo molecular 1:1, ou seja, possui uma camada de sílica para uma camada de alumina, enquanto a ilita e a montmorilonita possuem estruturas compostas por duas camadas de sílica para uma de alumina, ou seja, possuem uma estrutura 2:1 (ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

Dos principais tipos de argila, a argila caulínica tem-se demonstrado como a mais reativa após a calcinação, isto porque neste argilomineral coexistem duas superfícies de intercambadas distintas de acordo com o ilustrado na Figura 7, uma com o grupo dos aluminatos e outra com os silicatos. Deste modo, tanto o alumínio quanto a sílica ficam expostos ao espaço entre as camadas e, portanto, se tornam disponíveis para reagir após a calcinação (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

Figura 7 - Estrutura cristalina dos argilominerais

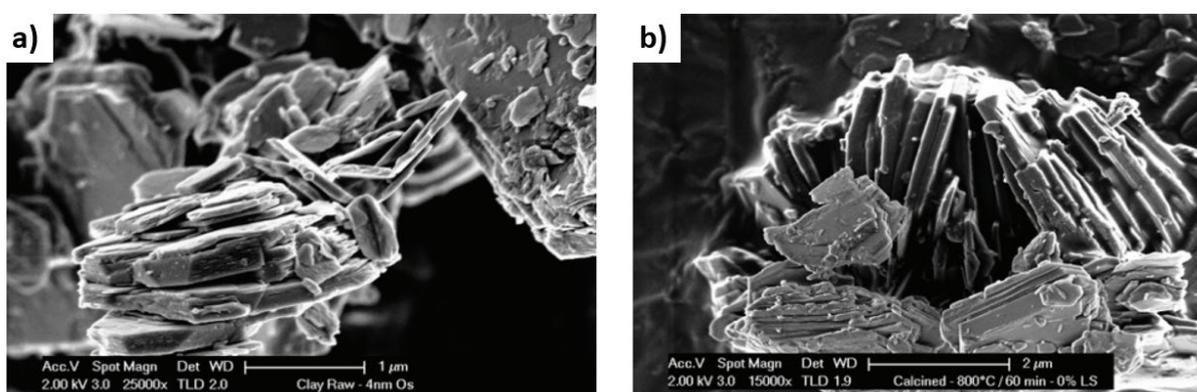
a) ilita, b) montmorilonita e, c) caulinita



Fonte: Adaptado de Gomes (1988).

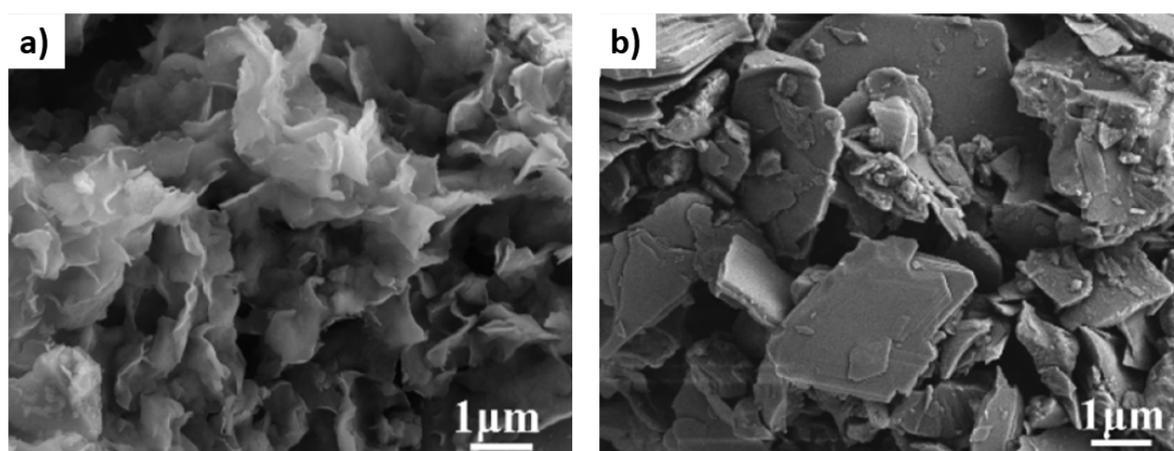
A argila caulinítica possui menor comprimento de sua estrutura (espaçamento basal), ou seja, menor distância entre a folha tetraédrica de sílica até a folha octaédrica de alumina. Seu comprimento é medido em Ångström ( $10^{-10}\text{m}$ ) onde representa  $7,2\text{Å}$ , seguido da montmorilonita com  $9,6\text{Å}$  e pôr fim a illita com  $10\text{Å}$  (CHEN *et al.* 2020a). Conforme ilustrado na Figura 8, é possível observar uma amostra de argila caulinítica *in natura* (a) e calcinada (b) onde percebe-se sua formação em lâminas pseudo-hexagonais. Se tratando ainda da microestrutura dos argilominerais de acordo com o ilustrado na Figura 9, a montmorilonita é formada em uma estrutura semelhante a alvéolos (a) e a illita é gerada em lâminas irregulares (b) (ZUNINO, 2020).

Figura 8 - MEV da argila caulinítica a) no estado natural e, b) calcinada



Fonte: Adaptado de Zunino (2020).

Figura 9 - MEV das argilas no estado natural a) montmorilonita e, b) illita

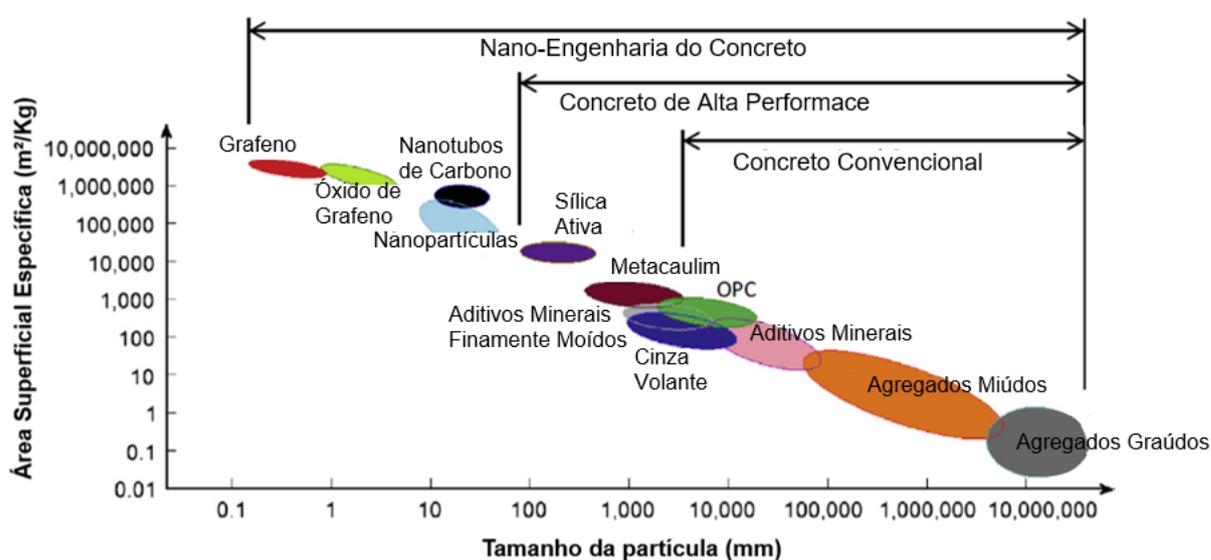


Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2020a).

As argilas cauliníticas calcinadas encontram-se, quando moídas, com elevada área superficial e tamanho de partícula reduzido, o que potencializa a reatividade do material, assim como, concede estabilidade e coesão ao concreto (especialmente aos

propensos à exsudação e segregação) (AKCAY; TASDEMIR, 2019). Nas primeiras idades de matrizes com a incorporação de argila caulínica calcinada, a atividade pozolânica está relacionada com a área superficial específica (A.S.E.) da partícula. O tamanho do grão, assim como, os teores de sílica e alumina da caulinita também contribuem para essa atividade, promovendo a hidratação e nucleação da matriz e sobretudo, gerando novos produtos hidratados (Liu *et al.* 2018). Na Figura 10 é possível observar a aproximação do metacaulim (avaliado em analogia às argilas caulínicas) aos nanomateriais no que se refere ao tamanho das partículas, o que pode explicar seu potencial reativo.

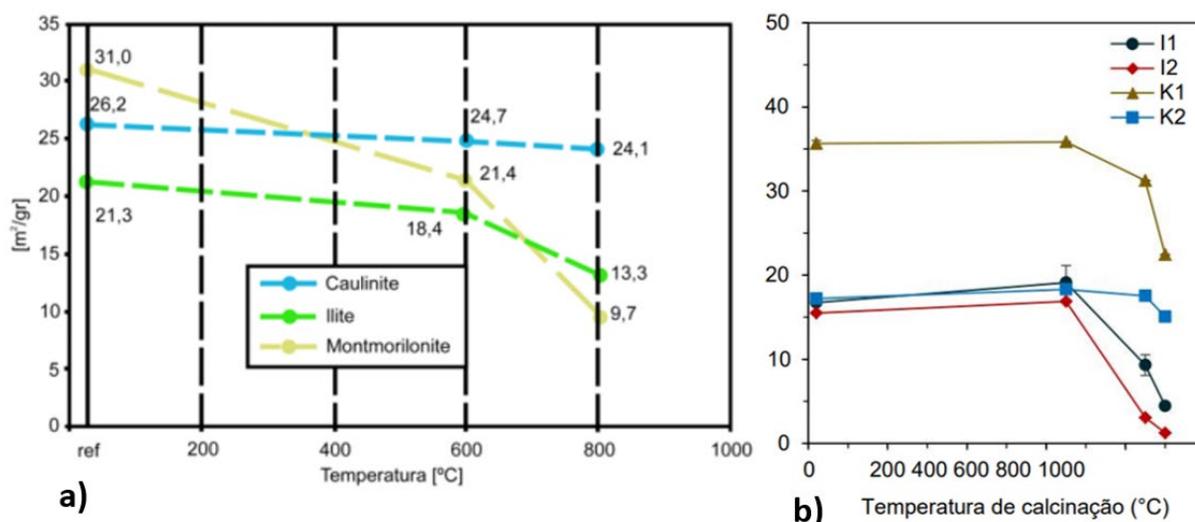
Figura 10 - A.S.E. versus tamanho da partícula de materiais de construção civil



Fonte: Adaptado de Chuah *et al.* (2014).

Tanto Lopez (2009) quanto Msinjili *et al.* (2019) avaliaram pelo método de BET a A.S.E. de argilas caulínicas, ílíticas e montmoriloníticas a partir do aumento da temperatura decorrido no processo de ativação térmica, conforme Figura 11. Observa-se que tanto as ílitas quanto as caulinitas não demonstraram alteração significativa do resultado de A.S.E. em temperaturas de até 600°C. Em temperaturas maiores, a redução da A.S.E. já é observada de forma mais acentuada indicando uma possível aglomeração das partículas dos argilominerais e ainda, a fusão de alguns elementos. Como há na composição química dos argilominerais elementos como sódio, potássio, ferro e cálcio que requerem por sua vez, temperaturas mais baixas de fusão, as argilas apresentarão, por sua vez, sinterização e fusão em temperaturas mais baixas e consequentemente, terão sua A.S.E. reduzida conforme o aumento da temperatura.

Figura 11 - Área superficial específica obtida pelo método de BET para as argilas a) ilita, caulinita e montmorilonita e, b) ilita e caulinita *versus* temperatura de calcinação



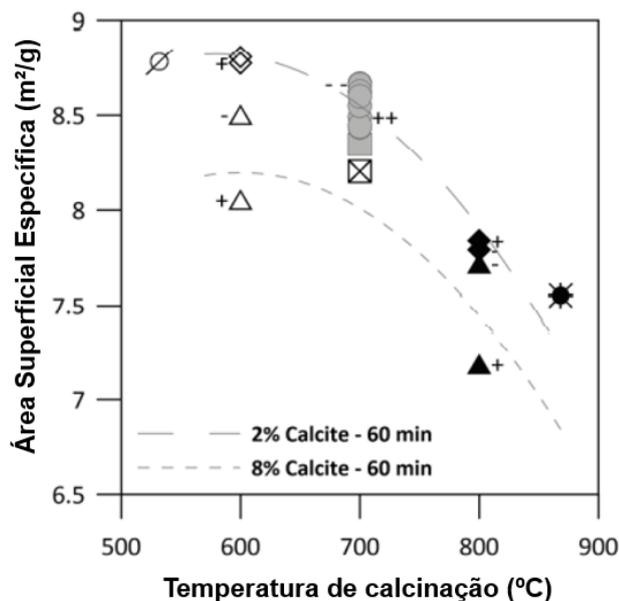
Fonte: Adaptado de a) Lopez (2009) e b) Msinjili *et al.* (2019).

Zunino (2020) constatou que impurezas contidas nas argilas caulíníficas também podem afetar os resultados obtidos para A.S.E., a partir do momento em que a temperatura é elevada no processo de calcinação, conforme ilustrado na Figura 12. Foi observado que a porcentagem de impurezas, neste caso Calcita, é inversamente proporcional ao valor da A.S.E., ou seja, quanto maior a porcentagem de Calcita, menor será o valor obtido de A.S.E. Este efeito ocasiona uma redução na medida de reatividade das amostras, o que é amplificado com o aumento da temperatura de calcinação, tempo de residência e teor inicial de Calcita. Segundo Cardinaud *et al.* (2021), a maior reatividade das argilas caulíníficas tem sido atribuída à remoção mais fácil das moléculas de água em sua estrutura em comparação com ilita e montmorilonita. A remoção desta água quebra a estrutura cristalina da argila, tornando-a passível de dissolução em condições alcalinas.

Assim como a A.S.E. dos argilominerais, o tamanho do grão também apresenta alteração a partir da ativação térmica. De acordo com o estudo de Msinjili *et al.* (2019), a calcinação das argilas avaliadas até 650°C causou aumentos leves a moderados no tamanho médio das partículas. No entanto, em faixas de temperaturas mais elevadas, juntamente com a desidroxilação das argilas, houve a sinterização das partículas, ou seja, sua transformação e aglomeração levando ao aumento do tamanho das partículas, conforme resultados apresentados na Figura 13. Destaca-se a argila caulínífica K1 com a maior variação no tamanho do grão que, por sua vez, possui em

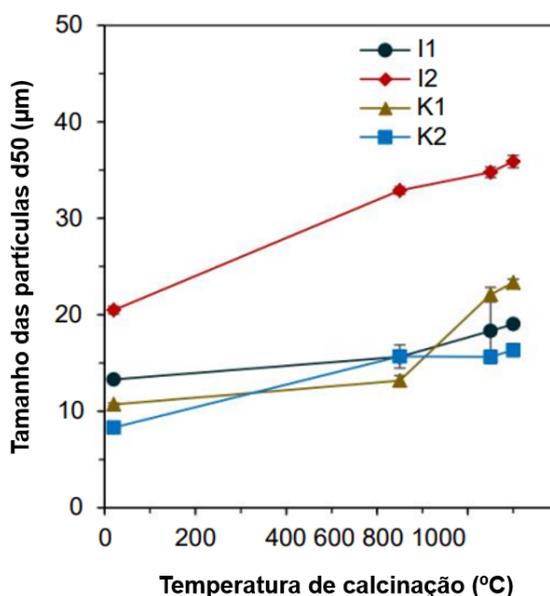
sua composição química a menor proporção de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , neste caso, 78%, enquanto a argila K2 continha 86% da soma de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dessa forma, os autores reforçam a influência de impurezas presentes nos argilominerais na variação do tamanho do grão decorrida a partir do processo de calcinação.

Figura 12 - Área superficial específica obtida pelo método de BET *versus* temperatura de calcinação num período total de 60 min



Fonte: Adaptado de Zunino (2020).

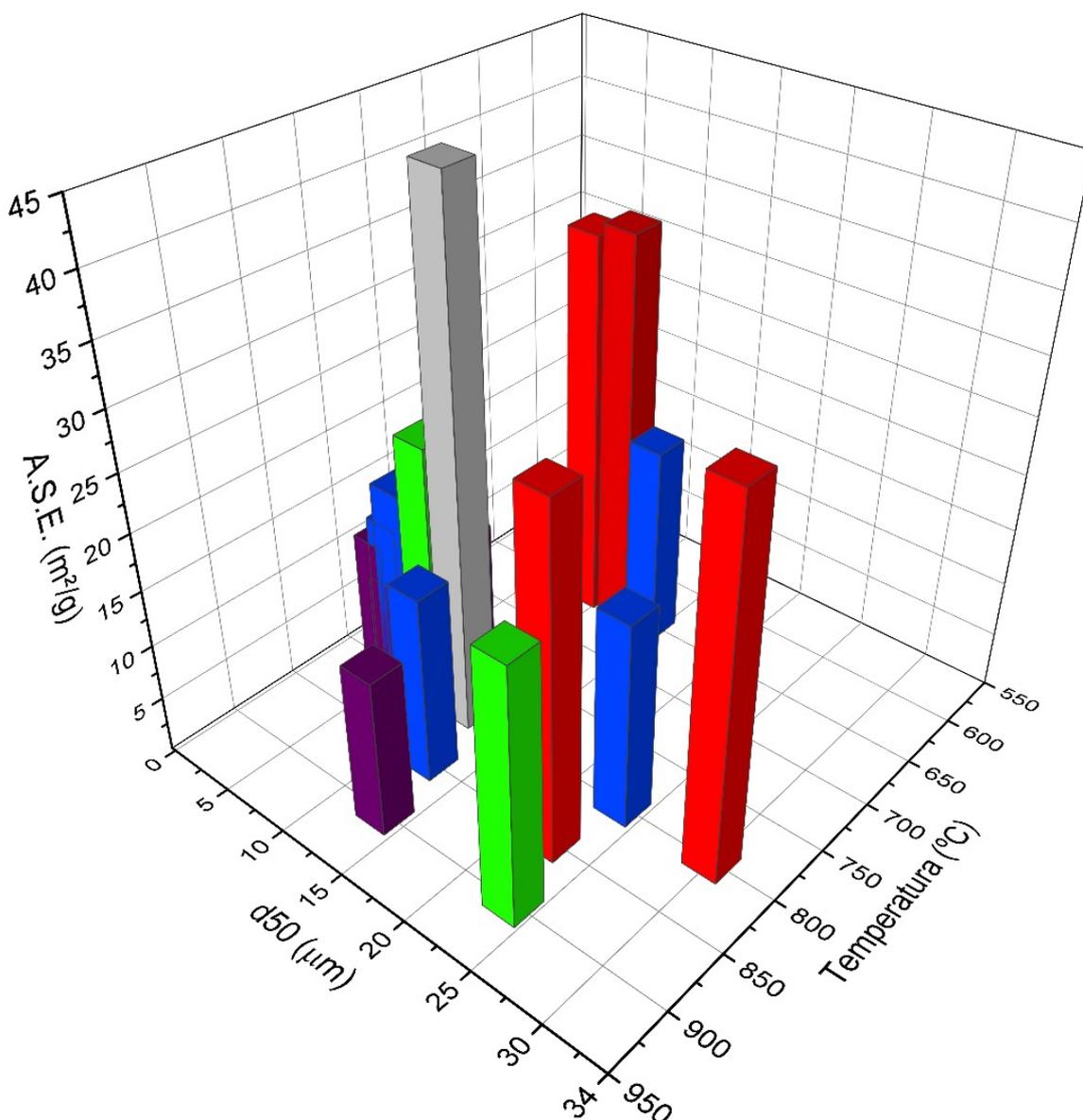
Figura 13 - Tamanhos das partículas obtidos por granulometria de difração a laser para as argilas illita e caulinita *versus* temperatura de calcinação



Fonte: Adaptado de Msinjili *et al.* (2019).

A partir dos resultados obtidos por autores nacionais e internacionais, num total de 6 trabalhos, realizou-se a compilação dos dados obtidos pelos pesquisadores Weber *et al.* (2007), Lopez (2009), Avet, Li e Scrivener (2018), Msinjili *et al.* (2019), Malacarne (2019) e Py (2021). Em todos os casos utilizou-se o método de BET para avaliação da A.S.E e granulometria por difração a laser para avaliar o tamanho do grão, num total de 14 caulinitas diferentes avaliadas. Estes resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Relação entre área superficial específica, d50 e temperatura de desidroxilação de argilas cauliniticas calcinadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 14 é apresentada a relação entre a A.S.E. em  $m^2/g$ , o diâmetro d50 (diâmetro abaixo do qual encontra-se 50% das partículas) em micrometros e a temperatura de desidroxilação das argilas cauliníticas avaliadas. As barras estão agrupadas por faixa de A.S.E. iniciando da menor e somando 5 para avançar a faixa. Analisando os parâmetros temperatura e d50 pôde-se observar que não é possível constatar uma tendência de comportamento sobre a A.S.E. a resultar dessa interação entre os fatores citados. As hipóteses que podem ser formuladas a partir dessa análise são: I) o teor de caulinita e, por consequência, o teor de hidroxila, no decorrer da desidroxilação provocarão maior ou menor grau, para uma mesma condição de tratamento térmico, e, com isso, modificações na microestrutura e A.S.E., e II) outros parâmetros de tratamento térmico podem interferir na desidroxilação como a taxa de aquecimento na queima, tempo do patamar de queima e forma de resfriamento.

## 2.2 Grau de desidroxilação de argilas cauliníticas calcinadas

São vários os fatores que influenciam a reatividade das argilas cauliníticas calcinadas, desde a sua extração até o tratamento térmico decorrido no processo de calcinação. É sabido que características físicas como tamanho de grão e área superficial específica, assim como, características químicas como a pureza do caulim, influenciam diretamente no processo de reatividade das argilas. No entanto, características como regularidade superficial e ordenamento de hidroxilas são poucos exploradas no sentido da verificação da influência destas na reatividade das argilas cauliníticas calcinadas aplicadas como MCS. Desse modo, esta seção abordará estes aspectos a fim de explorar de que forma impactam na determinação da desidroxilação.

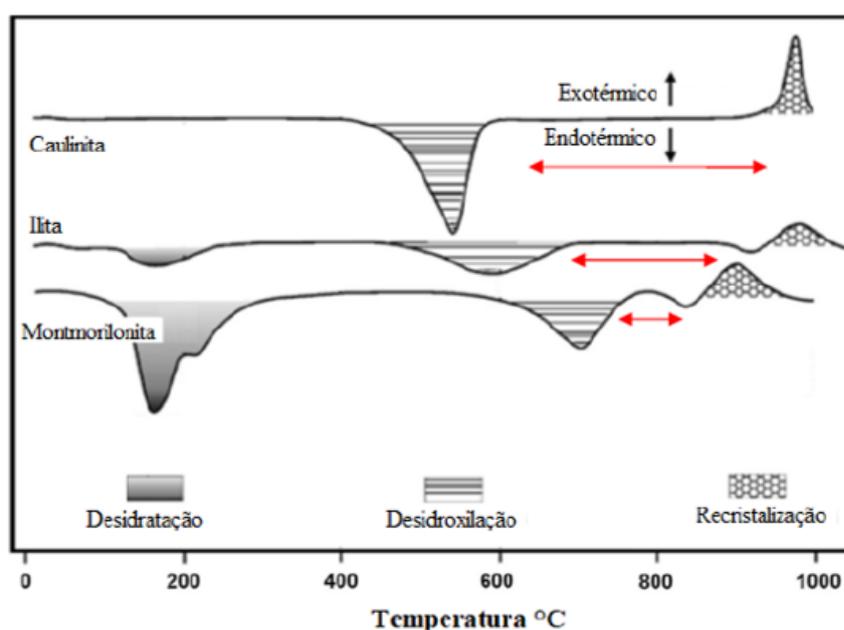
### 2.2.1 Ativação térmica e desidroxilação

As argilas cauliníticas calcinadas são provenientes do processo de calcinação e de desidroxilação da caulinita (MUZENDA *et al.* 2020). O processo conhecido como desidroxilação decorre da retirada das hidroxilas ( $OH^-$ ) da estrutura cristalina da caulinita, tornando-a, neste caso, desordenada e por sua vez reativa (ZUNINO; MARTINERA; SCRIVENER, 2021). No que se refere a temperatura ótima empregada no processo de desidroxilação, ainda há divergências na literatura pois esta definição depende da procedência dos argilominerais, e por consequência, da sua composição

química. Não há, portanto, uma definição dos autores quanto a temperatura exata e precisa de desidroxilação dos argilominerais, tendo em vista que esta é uma característica intrínseca de cada material pois depende de vários fatores, como o tipo de argila, procedência e a presença de contaminantes (SABIR; WILD; BAI, 2001; LOPEZ, 2009; ARGIN; UZAL, 2021).

Essa indefinição da temperatura exata em que ocorre o processo de desidroxilação evidencia-se na Figura 15, onde percebe-se a variação dos picos de acordo com o tipo de argilomineral, sendo os picos iniciais característicos da evaporação da água, picos intermediários referem-se ao processo de desidroxilação e finalmente os picos finais é onde ocorre a recristalização das partículas até então amorfas.

Figura 15 - DTG representativa da caulinita, ilita e montmorilonita



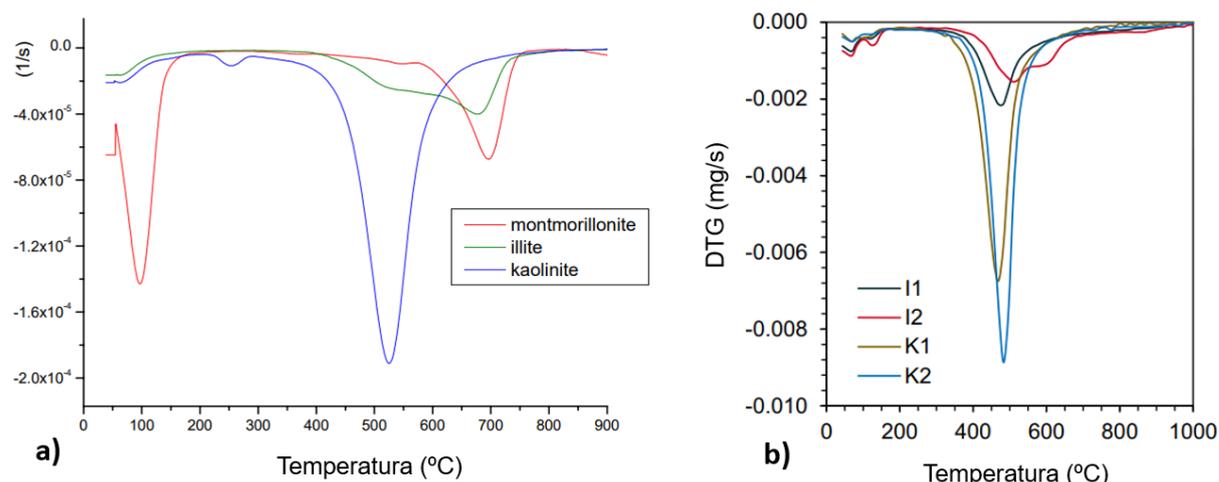
Fonte: Adaptado de Snellings, Mertens e Elsen (2012).

A atividade pozolânica do argilomineral será máxima quando a calcinação ocorrer em uma temperatura entre os eventos de desidroxilação e de recristalização. Além da natureza das argilas, fatores como as condições de calcinação (temperatura de calcinação, tempo de patamar, taxas de aquecimento e resfriamento) e a pureza do material também influenciam na desidroxilação final (BERNAL *et al.* 2017). Em geral, a caulinita apresenta maior atividade pozolânica e menor temperatura de ativação. A montmorilonita, por sua vez, possui resultados medianos em termos de

atividade pozolânica (com uma maior temperatura de ativação), enquanto a illita e outros argilominerais apresentam atividade pozolânica de moderada a baixa.

Neste tocante, a caulinita quando comparada as demais apresenta-se como uma opção vantajosa. Conforme ilustrado na Figura 16a, isto decorre pois o intervalo entre as temperaturas dos picos da desidroxilação e da recristalização são maiores e por sua vez, apresentam maior intensidade quando comparada aos demais, o que confere a caulinita uma melhor qualidade e sobretudo, maior volume de material amorfo gerado (SHARMA *et al.* 2021). O desempenho da caulinita frente ao processo de desidroxilação pode ser exemplificado com os resultados ilustrados na Figura 16b.

Figura 16 - DTG dos argilominerais a) caulinita, illita e montmorillonite e, b) caulinita (K1 e K2) e da illita (I1 e I2)



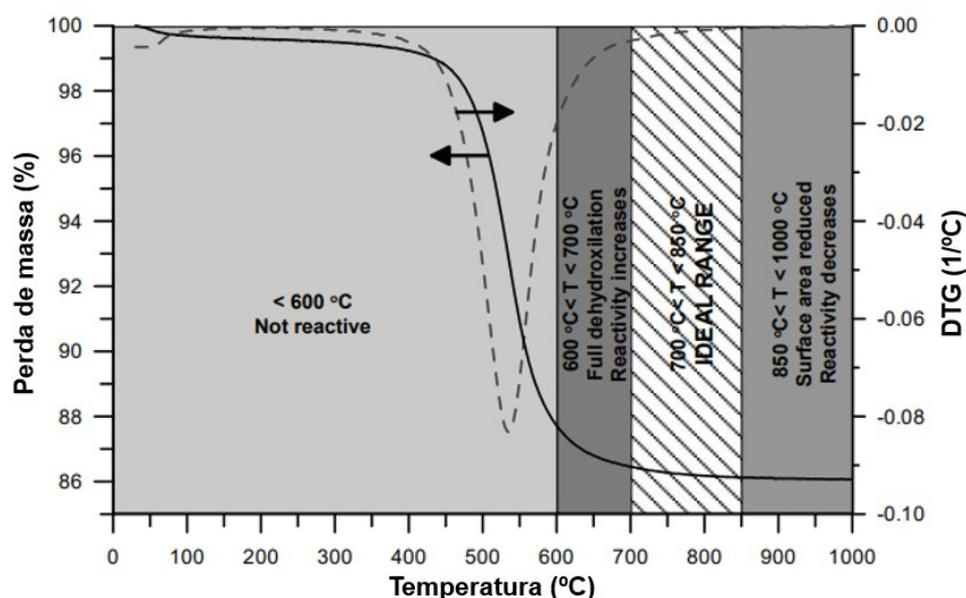
Fonte: Adaptado de a) Lopez (2009) e b) Msinjili *et al.* (2019).

Constata-se o pronunciado pico de desidroxilação da caulinita na faixa compreendida entre 400 e 600°C para os dois casos avaliados, aspecto também observado por Zunino, Boehm-Courjault e Scrivener (2020). Após o início do processo de desidroxilação da caulinita, são iniciados o da illita e da montmorillonita. Esta última exibiu maior liberação de água no início do processo em virtude de sua capacidade estrutural de reter água em seu espaço interlamelar. Pode-se dizer ainda que ao final do processo as três argilas avaliadas convergem, ou seja, ambas são finalizadas no intervalo compreendido entre 800 e 900°C. Em temperaturas maiores que 900°C ocorre a recristalização das partículas (LOPEZ, 2009; MSINJILI *et al.* 2019).

Mesmo não havendo consenso sobre a temperatura ideal de desidroxilação, alguns autores tentam determinar a faixa de patamares a serem atingidos para que

se obtenha um desempenho satisfatório. Zunino, Martinera e Scrivener (2021) em seu estudo recente, observaram que em termos de reatividade entre 600 e 700°C a desidroxilação completa é alcançada. No entanto, a reatividade continua aumentando até aproximadamente 850°C. Portanto, os autores compilaram os aspectos obtidos pelas argilas caulínicas em cada faixa de temperatura adota. Para tanto, elaboraram o gráfico ilustrado na Figura 17 dividido em quatro faixas onde concluíram que: I) em temperaturas menores que 600°C a reatividade da argila caulínica não é alcançada, II) entre 600 e 700°C ocorre a desidroxilação completa mas não com reatividade máxima, III) entre 700 e 850°C é a faixa de temperatura considerada como ideal pois ocorre a desidroxilação completa como apontado anteriormente em temperaturas menores, no entanto, a reatividade da argila calcinada é elevada em comparação com a faixa anterior, e por fim IV) de 850 a 1000°C a A.S.E. e a reatividade são reduzidas. Acima de 1000°C ocorre a recristalização dos minerais não reativos (ZUNINO; MARTINERA; SCRIVENER, 2021).

Figura 17 - Decomposição térmica da caulinita evidenciado a faixa ideal para calcinação em termos de reatividade

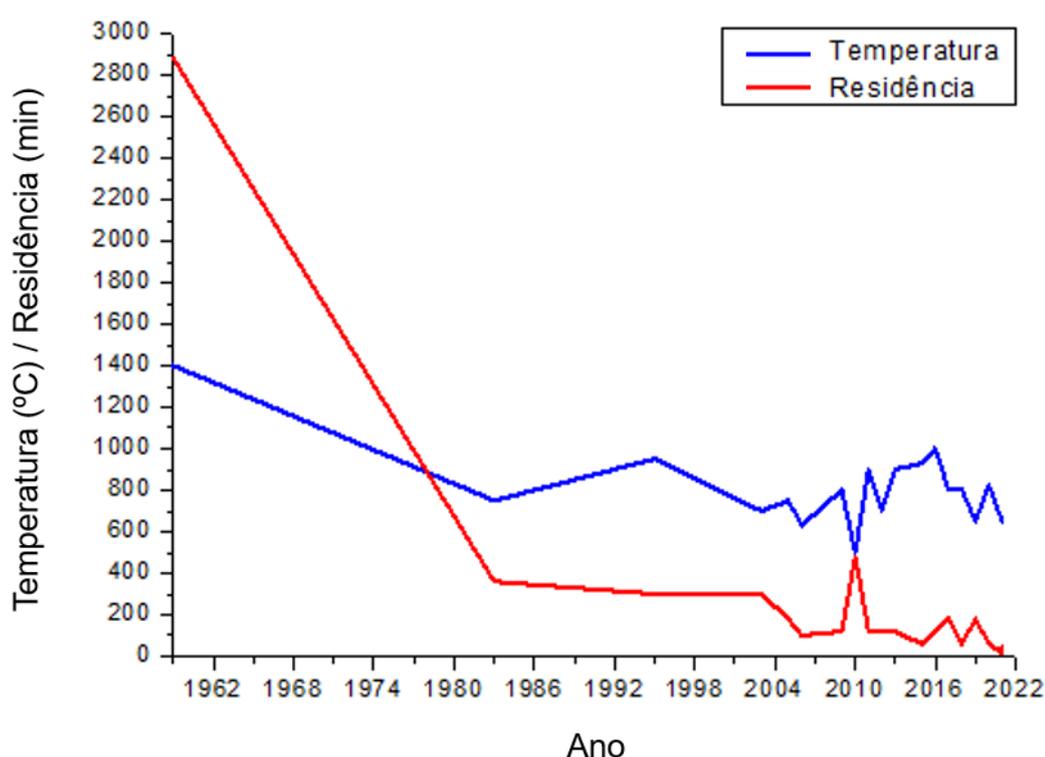


Fonte: Adaptado de Zunino, Martinera e Scrivener (2021).

Com intuito de verificar os tempos de patamares (residência) utilizados para calcinação das argilas caulínicas, foram analisados diversos estudos na literatura internacional iniciando no ano de 1959, passando por 1983, 1995, 2003, 2005, 2006 e finalizando com o período compreendido entre 2009 e 2021, sendo pesquisado um

trabalho por ano, gerando um total de 18 estudos avaliados. A partir de então, realizou-se uma compilação de resultados relacionando o ano de estudo, temperatura ótima (°C) considerada pelos autores para calcinação dos argilominerais e por fim, tempo de residência (minutos) (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959; MURAT; COMEL, 1983; SALVADOR, 1995; SHVARZMAN *et al.* 2003; BADOGIANNIS, KAKALI E TSIVILIS, 2005; CARA *et al.* 2006; LOPEZ, 2009; MELO *et al.* 2010; TIRONI *et al.* 2012; DANNER, 2013; TAYLOR-LANGE *et al.* 2015; ZHOU; 2016, RAKHIMOV *et al.* 2017; AVET, LI E SCRIVENER; 2018; YANGUATIN *et al.* 2019, BULLERJAHN *et al.* 2020 e NUNES, 2021. Essa compilação resultou no gráfico apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Otimização do tempo de residência do processo de calcinação de argilas caulínicas no decorrer dos anos



Fonte: Elaborado pelo autor.

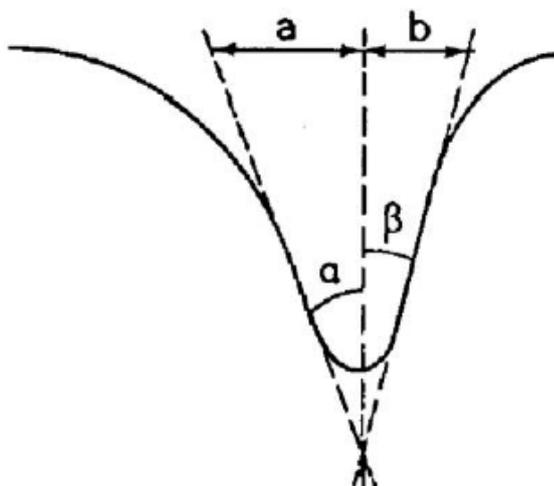
Em relação ao tempo de residência adotado pelos autores para calcinar as argilas caulínicas, pôde-se observar que a média de tempo demandado na operação era de aproximadamente 290 minutos nos primeiros anos da busca. No entanto, a partir do ano de 2012, esse tempo teve uma redução atingindo o valor médio de 90 minutos, representando um decréscimo de aproximadamente 70%. Houve ainda uma disparidade extremamente acentuada no tempo de calcinação comparando-se o

utilizado em 1959 (2880 minutos ou 48 horas) com o adotado em 2021 (15, 30 e 45 minutos), evidenciado pelo decréscimo do gráfico principalmente na última década. Se tratando da temperatura observou-se também um decréscimo nos valores utilizados, haja vista o estudo realizado por Brindley e Nakahira (1959) onde utilizam temperaturas próximas a 1500°C, valor muito acima do utilizado atualmente. Enquanto os tempos de patamares foram reduzidos ao longo dos anos impulsionados pelos esforços ambientais que visam mitigar os danos causados ao planeta, as temperaturas de calcinação tem-se demonstrado com variabilidade moderada, com valores compreendidos entre 600 e 900°C.

### 2.2.2 Regularidade superficial e ordenamento da estrutura química

A regularidade superficial das argilas caulínicas refere-se à sua propriedade física, ou seja, o tanto que sua estrutura física e morfológica é concebida de forma alinhada/regular ou desalinhada/irregular. Esta propriedade é obtida a partir do ensaio de Termogravimetria através da inclinação da curva da análise térmica diferencial, mais precisamente pela razão de inclinação da curva descendente do pico de desidroxilação com o pico ascendente. Na Figura 19 está ilustrado o pico de desidroxilação da curva de DTG avaliada por Cases *et al.* (1982). A razão de inclinação é dada conforme Equação 1 a seguir.

Figura 19 - Curva de DTG de um caulim para cálculo da razão de inclinação



Fonte: Adaptado de Cases *et al.* (1982).

$$\text{Razão de inclinação} \rightarrow \frac{a}{b} \rightarrow \frac{\text{tg } \alpha}{\text{tg } \beta} \quad (\text{Equação 1})$$

Segundo Bich, Ambroise, Péra (2009), a razão de inclinação irá tender a um valor próximo a 2 quando a amostra apresenta perda de massa com pico irregular, com facilidade de quebra das moléculas e por sua vez, com defeitos superficiais. Do contrário, quando esta razão tende a 1 indica um pico de perda de massa simétrica com dificuldade de dissolução da estrutura cristalina, o que denota uma estrutura com área superficial regular. Autores como Barata e Angélica (2012) identificaram que quanto maior foi a quantidade de defeitos na estrutura da argila, mais facilmente a desidroxilação completa é alcançada.

Russel (1987), Meinhold *et al.* (1992), Bich, Ambroise, Péra (2009) e Nunes (2021), avaliaram também o ordenamento das hidroxilas presentes nas argilas caulínicas pesquisadas, ou seja, o tanto que suas moléculas tendem a se apresentarem de forma ordenada ou desordenadamente. O ensaio de espectrometria de infravermelho por transformação de Fourier (FTIR) fornece informações qualitativas sobre a ordem ou a desordem da estrutura da argila. Para a caulinita existe um grupo de picos de absorção entre 3500 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  devido às frequências de ligação do grupo das hidroxilas (OH's). A frequência característica relacionada com a ligação das OH's com as folhas de alumina possui absorção característica de 3620  $\text{cm}^{-1}$ , já para ligação das OH's com as folhas de sílica as bandas características são 3700, 3670 e 3650  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas específicas são utilizadas para verificação do ordenamento do caulim, a partir do cálculo dos índices  $P_0$  e  $P_2$  conforme Equações 2 e 3 onde  $I_{(n)}$  representa o valor da transmitância em determinada banda. De acordo com Russel (1987), Meinhold *et al.* (1992) e Ambroise, Martin-Calle e Pera (1992), a caulinita é bem ordenada quando  $P_0$  for maior que 1 e  $P_2$  for menor que 1. Quando a caulinita é desordenada, a banda em 3670  $\text{cm}^{-1}$  desaparece e  $P_2$  não pode ser definido.

$$P_0 = \frac{I_{3620}}{I_{3700}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$P_2 = \frac{I_{3670}}{I_{3650}} \quad (\text{Equação 3})$$

### 2.3 Matrizes cimentícias elaboradas com argilas calcinadas

Uma produção mais sustentável na geração do cimento Portland tem instigado a pesquisa das argilas caulínicas calcinadas utilizadas como pozolana em matrizes cimentícias. Deste modo, tem-se os “cimentos alternativos”, ou seja, aglutinantes com menor impacto ambiental em sua geração pois substituem parcela do cimento por pozolana de argila calcinada, por exemplo. Sendo assim, esta seção define conceitos básicos do processo de hidratação do cimento Portland, além disso, conceitua aspectos de hidratação dos cimentos de menor impacto ambiental.

#### 2.3.1 Cinética de hidratação de matrizes cimentícias de cimento Portland

O cimento Portland pode ser definido de acordo com a NBR 12655 (ABNT, 2015), como um aglomerante hidráulico obtido através da moagem de clínquer Portland, principal matéria-prima no processo de fabricação do cimento. Juntamente ao clínquer são adicionados sulfatos de cálcio e até 5% de calcário como adição na moagem, onde, após o processo de mistura, são aquecidos sob altas temperaturas no processo denominado clinquerização. Ao final do processo, as partículas de clínqueres atingem diâmetros compreendidos entre 5 e 25mm (AMBROZEWICZ, 2012; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O processo de fabricação dos cimentos Portland é iniciado com a extração das matérias-primas, seguida da britagem, moagem e proporcionamento dos materiais, normalmente 75-80% de calcário e 20-25% de argila. Para obtenção da farinha os processos decorrem da pré-homogeneização, moagem e homogeneização final (NEVILLE, 2016). A fase da clinquerização é então iniciada com a inserção de minério de ferro na mistura, viabilizando que o processo ocorra em temperaturas menores, além de colaborar para a composição química do cimento (BATTAGIN, 2011). Nesta etapa ocorre a queima dos materiais em forno rotativo com temperatura de aproximadamente 1450°C viabilizando a interação e fundição dos compostos para formação de produtos mais complexos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Segundo Neville (2016), após a queima o material é resfriado, misturado e moído em moinho de bolas com sulfato de cálcio de diversas fontes, como a gipsita e anidrita, por exemplo. Nesta etapa final de fabricação do cimento podem ser adicionados MCS como a cinza

volante, cinza da casca de arroz, escória de alto forno, argilas calcinadas, entre outros, dependendo da disponibilidade local.

O cimento Portland anidro é feito essencialmente de uma rocha sintética conhecida como clínquer, que contém pelo menos quatro fases principais: a) fase I: silicato tricálcico ou Alita ( $C_3S$ ); b) fase II: silicato dicálcico ou Belita ( $C_2S$ ); c) fase III: aluminato tricálcico ou Celita ( $C_3A$ ) e, d) fase IV: ferroaluminato tetracálcico ou Ferrita ( $C_4AF$ ). Para facilitar a escrita são utilizados nomes genéricos, ou seja, pode-se adotar notação estequiométrica mineralógica compacta para designar estes compostos:  $C=CaO$ ,  $S=SiO_2$ ,  $A=Al_2O_3$ ,  $F=Fe_2O_3$ , dessa forma, a Alita e Belita podem ser designadas respectivamente como  $C_3S$  e  $C_2S$ , a Celita como  $C_3A$  e a Ferrita de  $C_4AF$ . Vale ressaltar que essa nomenclatura faz referência às fases puras, no entanto, no clínquer normalmente há presença de impurezas como o magnésio, sódio e potássio (DUNSTETTER; DE NOIRFONTAINE; COURTIAL, 2006; BATTAGIN, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A fase mais abundante presente no clínquer Portland é a Alita presente em torno de 55%, seguida da Belita com 20% e por fim, Celita e Ferrita com 8% cada (DE PAULA, 2009). Dentre todas as fases, a mais importante é a Alita pois este composto é o responsável em proporcionar o ganho de resistência nas primeiras horas de idade; possui na sua maioria estrutura cristalina monoclinica e, apresenta vazios em sua estrutura ocasionados pela disposição irregular dos íons de cálcio envoltos nos íons de cálcio. A Belita é menos reativa quando comparada a Alita tendo em vista que possui menor quantidade de clínquer em sua composição e, portanto, demanda menos energia de hidratação já que é responsável pelo desenvolvimento da resistência em idades avançadas (TAYLOR, 1990; NEVILLE; BROOKS, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A fase do aluminato e o ferroaluminato compõem a fase intersticial a partir da cristalização dos silicatos na temperatura de fundição. A Ferrita possui pouca influência na resistência mecânica e está presente em média em 8% da composição do cimento Portland, destacando-se quanto ao seu papel para a resistência química a sulfatos e coloração acinzentada do cimento por conter ferro, além de promover a formação de ferrosulfato de cálcio (NEVILLE; BROOKS, 2010; BATTAGIN, 2011). O aluminato tricálcico está presente em média, assim como a Ferrita, em 8% do cimento possuindo estrutura ortorrômbica sendo a mais reativa entre as fases, pois é a responsável pela pega e endurecimento da matriz a partir da combinação com água

e sulfato de cálcio proveniente do gesso (GOBBO, 2003; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Um resumo de cada fase anidra do clínquer Portland está apresentado na Tabela 1.

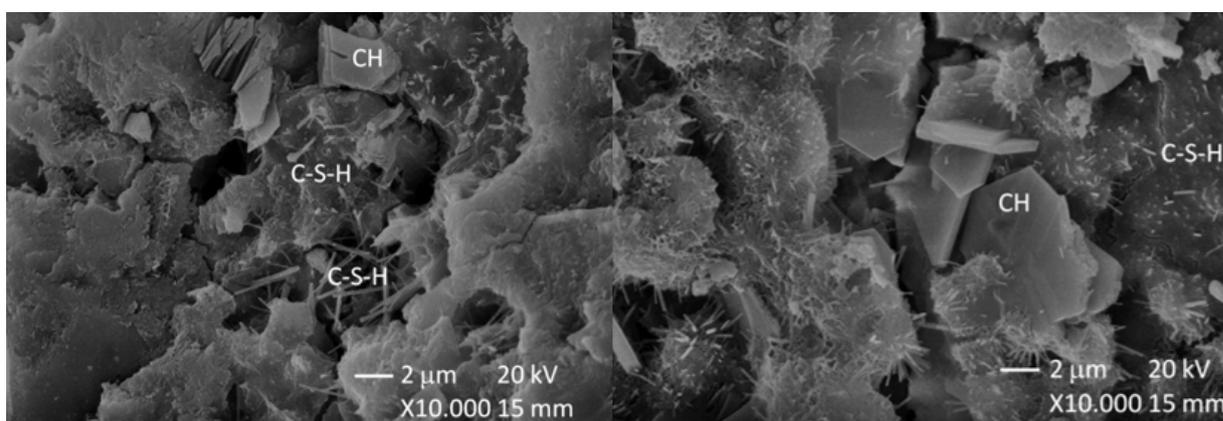
Tabela 1 - Principais compostos anidros do cimento Portland e suas características

<b>Fórmula abreviada</b>	<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>
Nome comum	Alita	Belita	Celita	Ferrita
Composição aproximada	3CaO.SiO <sub>2</sub>	2CaO.SiO <sub>2</sub>	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Formas cristalinas comuns	Monoclínica	Monoclínica	Cúbica e ortorrômbica	Ortorrômbica
Média usual em cimentos (%)	55	20	8	8
Reação com a água	Rápida	Lenta	Rápida	Moderada
Resistência idades iniciais	Boa	Pequena	Boa	Boa
Resistência idades avançadas	Boa	Excelente	Média	Média
Calor de hidratação	Médio	Baixo	Alto	Médio
Típico (cal/g)	120	60	320	100

Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014, p. 244) e Taylor (1990).

O processo de hidratação do cimento consiste na combinação dos compostos anidros do clínquer com a água; a partir de então decorre uma reação química exotérmica responsável em viabilizar a geração de novos produtos hidratados como o Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H), o Hidróxido de Cálcio (CH, denominada também de Portlandita) e os Sulfoaluminatos de Cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 2014). O C-S-H é proveniente da reação dos silicatos de cálcio com a água; também é o responsável pelo ganho de resistência nas matrizes cimentícias, estando apresentado na forma de um gel de estrutura porosa e pouco cristalina. Para geração deste produto há alta liberação de calor tendo em vista que a Alita possui elevada reatividade, o que não ocorre na Belita, por exemplo, pois sua liberação de calor ocorre mais tardiamente e em menor quantidade quando comparada a Alita. A Portlandita por sua vez não apresenta contribuição significativa na resistência quando comparada ao gel de C-S-H (BATTAGIN, 2011). Mehta e Monteiro (2014) reforçam ainda a importância da cura adequada dos compostos, correspondendo a água como sendo o elemento crucial para geração de novos produtos hidratados. Na Figura 20 está representada a morfologia do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e do Hidróxido de Cálcio (CH ou Portlandita).

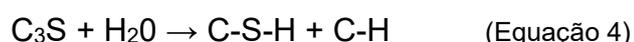
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz cimentícia com a representação morfológica do C-S-H e CH



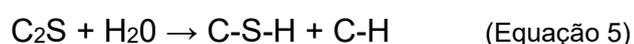
Fonte: Adaptado de Trigo e Liborio (2014).

As fases  $C_3S$  e  $C_2S$  são as responsáveis em gerar o C-S-H gel e a Portlandita, sendo o Silicato de Cálcio Hidratado o principal composto da pasta correspondendo aproximadamente a 60% da matriz e o segundo, constitui até 25% da matriz (GARTNER; MARUYAMA; CHEN, 2017). O CH é a reserva alcalina da solução de poros, estando presente em forma livre ou precipitado como cristais de Portlandita (PAPATZANI; PAINE; CALABRIA-HOLLEY, 2015). As reações estequiométricas de geração destes dois produtos hidratados são dadas de forma resumida por Battagin (2011), conforme representado nas Equações 4 e 5 para Alita que ocorre nas primeiras idades (até 28 dias), e Belita em idades mais avançadas (maior que 28 dias).

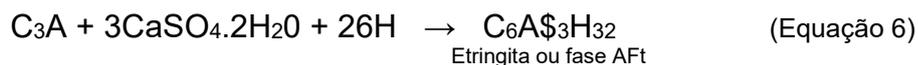
a)  $\leq 28$  dias:



b)  $> 28$  dias:



A fase do  $C_3A$  e  $C_4AF$  são compostos secundários do clínquer pois representam algo entre 10 e 20%, sendo estes responsáveis pela formação de novos produtos de hidratação. A Celita reage de forma muito rápida quando em contato com a água promovendo dessa forma a pega do cimento; neste processo há elevada liberação de calor sendo a gipsita adicionada para controlar e desacelerar esse processo (BATTAGIN, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014). O produto desta reação é denominado Etringita (ou fase AFt) de morfologia semelhante a agulhas e sua reação estequiométrica está representada na Equação 6.

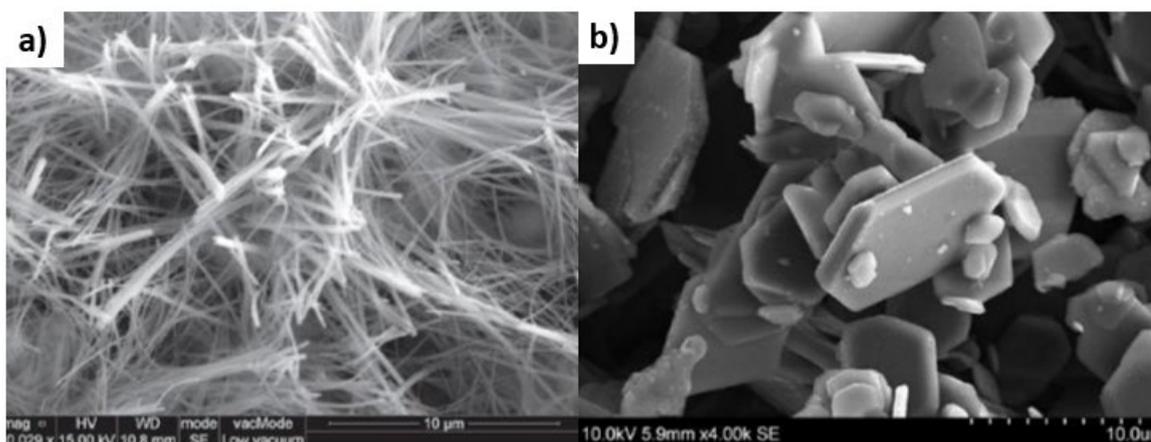


Após o consumo do sulfato de cálcio para formação da fase AFt e com o aumento de íons de aluminato no sistema, o  $\text{C}_3\text{A}$  remanescente no sistema reage com a Etringita (no momento instável) para gradualmente formar a fase do Monossulfoaluminato (AFm); a reação estequiométrica que demonstra esse fenômeno está representada na Equação 7.



A Ferrita por sua vez também irá reagir com o sulfato de cálcio da matriz gerando produtos hidratados muito semelhantes aos formados pela Celita, no entanto, ocorrem de forma mais lenta pois possuem geralmente, menor reatividade e por consequência, menor velocidade de hidratação. Outros produtos podem ser formados ainda como o  $\text{C}_6\text{AF}_3\text{H}_{32}$  (estrutura semelhante a Etringita) e o  $\text{C}_4\text{AF}_3\text{H}_{18}$  (estrutura semelhante ao Monossulfoaluminato) (LOPEZ, 2009; MALACARNE 2019). Na Figura 21 está ilustrada a morfologia das agulhas de Etringita e as finas placas hexagonais do Monossulfoaluminato gerados em uma matriz cimentícia.

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura de uma matriz cimentícia com a representação morfológica de a) Etringita e, b) Monossulfoaluminato



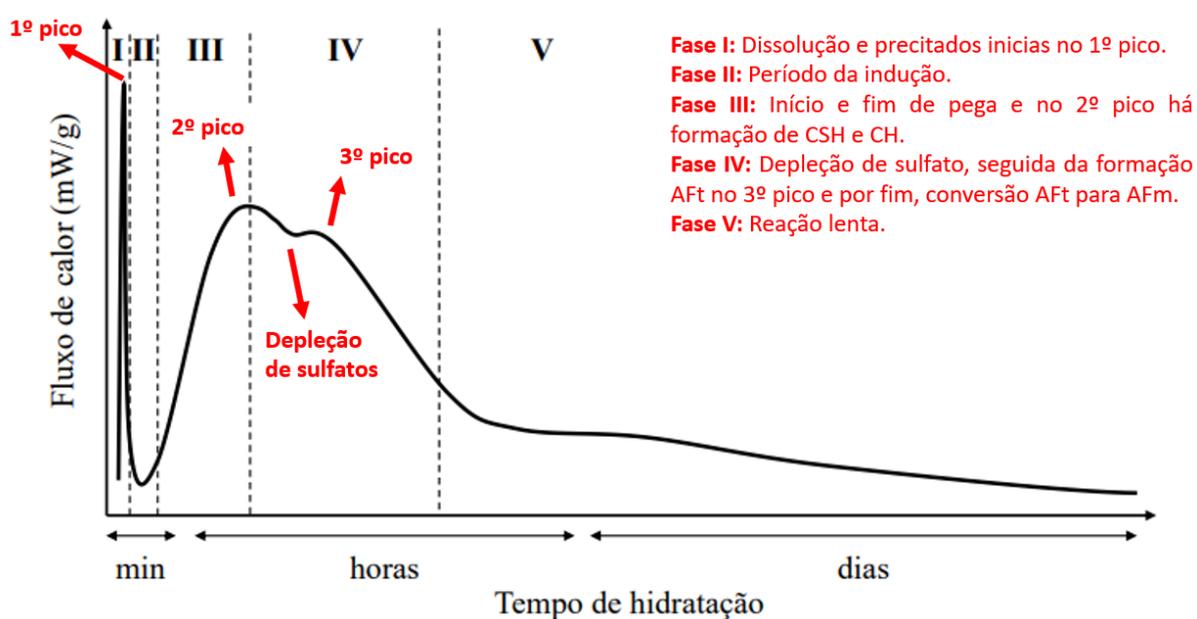
Fonte: Adaptado de a) Bizzozero (2014) e, b) Baquerizo *et al.* (2014).

O cimento Portland é composto principalmente por silicatos e uma pequena quantidade de aluminatos, logo, sua liberação de calor apresenta características da

hidratação dessas fases anidras (MARCHON; FLATT, 2016). Para facilitar o conhecimento acerca destas fases, a literatura divide a hidratação do cimento em cinco etapas conforme ilustrado na Figura 22 onde está representado por fases a curva típica de liberação de calor do cimento Portland.

O primeiro pico exotérmico na fase I decorre do contato inicial do clínquer com a água o que por sua vez, favorece a evolução rápida de calor da matriz em poucos minutos; nesta fase ocorre a dissolução do  $C_3S$  juntamente com a liquefação de íons de  $Ca^{2+}$ ,  $Si^+$  e  $OH^-$  em solução (MARCHON; FLATT, 2016). Além da dissolução de íons, há também nesta fase a precipitação de Etringita resultante gerada a partir da disponibilidade de gipsita e elevada capacidade reativa dos aluminatos. A fase I é finalizada com a perda abrupta da velocidade de liberação de calor seguida do período de indução ou fase II. Também denominada período de dormência, a fase II recebe esta nomenclatura pois há neste período uma redução da atividade química dos compostos; torna-se importante pois é neste período que a matriz cimentícia pode ser transportada de um local a outro antes que inicie a fase de pega e endurecimento (BULLARD *et al.* 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Figura 22 - Curva típica de liberação de calor de um cimento Portland em hidratação



Fonte: Adaptado de Aïtcin (2016).

Seguindo para a fase III ocorre os períodos de início e o fim de pega que culminam com o início da curva ascendente e descendente, respectivamente. O segundo pico representa a formação dos principais produtos hidratados na matriz: C-

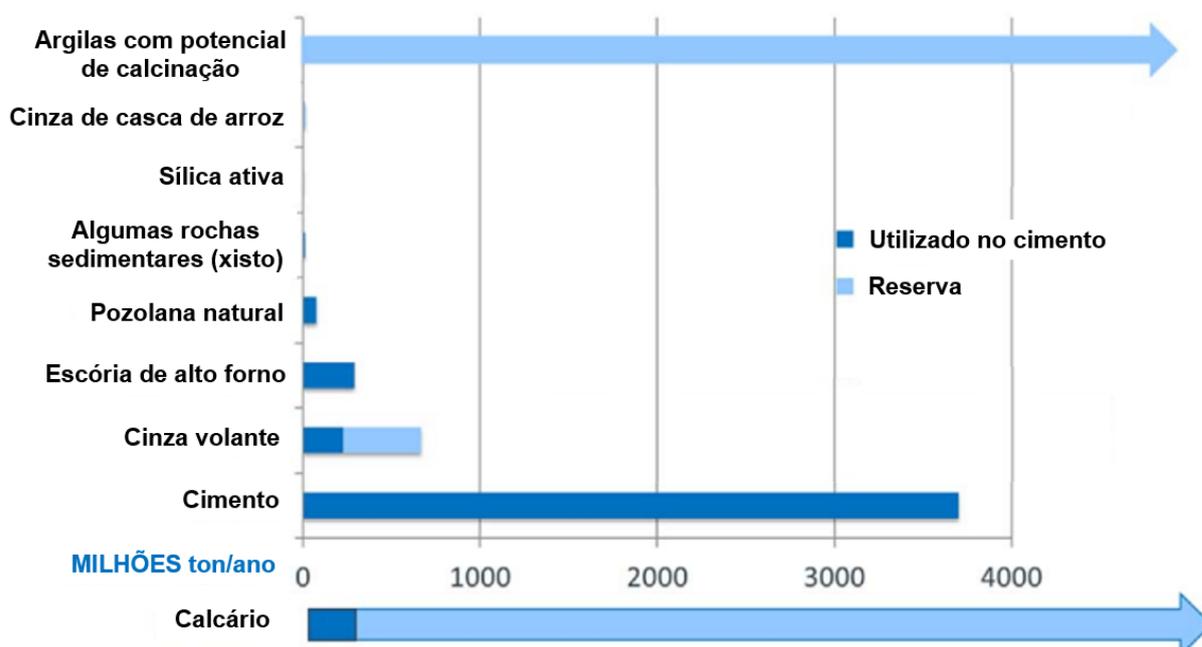
S-H e CH. Esta fase também é denominada de “período de aceleração” justificada pela retomada da liberação de calor e sobretudo, geração de produtos em virtude da retomada do consumo de  $C_3S$  (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; (GARTNER; MARUYAMA; CHEN, 2017). Em paralelo durante o pico da Alita, a Etringita é precipitada continuamente e conseqüentemente o teor de gesso diminui. Além disso, o sulfato torna-se adsorvido em C-S-H (ZUNINO; SCRIVENER, 2019). Esta reação perde “força” conforme observado na fase IV com a queda da curva e na seqüência, pode ser constatado o terceiro pico característico que representa a ocorrência da depleção de sulfatos.

Na penúltima fase analisada (fase IV) após o esgotamento de sulfato na solução, ocorrem as reações dos aluminatos novamente com a segunda formação de Etringita ou fase AFt resultando num aumento da liberação de calor (terceiro pico) de forma acelerada. Segundo Quennoz e Scrivener (2012) explicam, este último pico de liberação de calor está associado a dissolução rápida de  $C_3A$  através da dessorção de íons de sulfato absorvidos pelo C-S-H. Mais tarde a fase AFt se transformará em AFm ocasionada pela reação do  $C_3A$  remanescente com a Etringita. Por fim, a fase V é desenvolvida ao longo do tempo sendo caracterizada pelas reações lentas com baixas e constantes taxas de liberação de calor (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; ABRÃO, 2019).

### 2.3.2 Cinética de hidratação de matrizes cimentícias alternativas

O uso de argilas caulínicas de elevada pureza na produção de matrizes cimentícias tem-se demonstrado como opção cada vez mais rara, devido ao seu alto custo e capacidade de fornecimento em larga escala. Isto oferece uma oportunidade para desenvolver e analisar a exploração de argilas com menor pureza (CHENG *et al.* 2021). A utilização de argilas calcinadas provenientes de fontes com baixos a médios teores de caulinita como MCS, tem-se demonstrado uma técnica promissora para diminuir substancialmente o impacto ambiental associado à produção de cimento (MSINJILI *et al.* 2019). Esta opção tem sido adotada devido à sua vasta disponibilidade em várias regiões do mundo, conforme ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Estimativa da disponibilidade mundial de MCS em relação ao utilizado para substituir o clínquer do cimento Portland

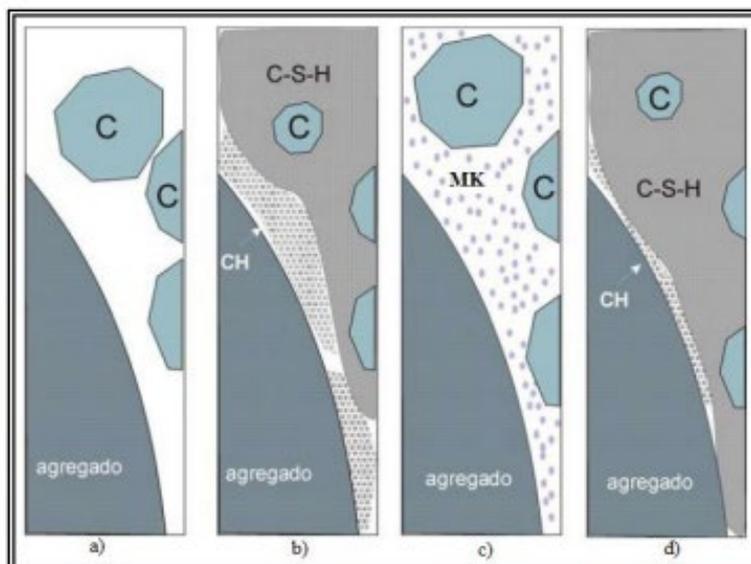


Fonte: Adaptado de Scrivener *et al.* (2018a).

As argilas caulínicas calcinadas são provenientes do processo de desidroxilação da caulinita, conforme demonstrado na reação estequiométrica da Equação 8 (RASHAD, 2013). Sendo assim, este argilomineral adquire propriedades pozolânicas pois na presença de água e em temperatura ambiente, é capaz de reagir com a Portlandita liberada durante a hidratação das fases de silicato do clínquer, gerando novos produtos hidratados na matriz (MOHAMMED, 2017). O consumo da Portlandita ocasionada pela argila caulínica calcinada favorece o aumento de produtos hidratados e por consequência, viabiliza o refinamento da distribuição de tamanho dos poros o que mais tarde, impactará positivamente nas propriedades mecânicas e de durabilidade das matrizes, conforme pode ser observado na Figura 24 (MOHAMMED, 2017; SCRIVENER *et al.* 2018a; ZUNINO, 2020; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

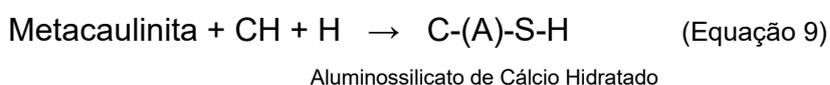


Figura 24 - a) Hidratação de uma matriz cimentícia nas primeiras horas, b) Produtos hidratados da matriz anterior, c) Hidratação de uma matriz cimentícia nas primeiras horas com adição de argila calcinada e, d) Produtos hidratados da matriz anterior



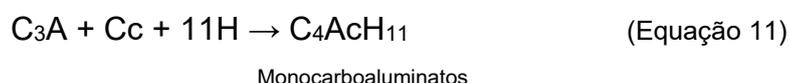
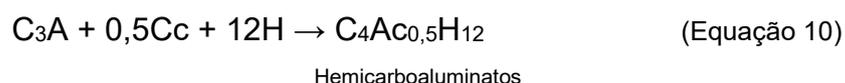
Fonte: Adaptado de Bentur e Odler (1996).

Há então a geração de novos produtos de hidratação conforme ilustrado na Equação 9, sendo eles: C-S-H adicional ou Aluminato de Cálcio Hidratado (C-(A)-H) ou ainda um terceiro produto hidratado denominado Aluminossilicato de Cálcio Hidratado (C-(A)-S-H). Percebe-se nesta ocasião a incorporação do alumínio (A) na geração destes novos produtos (metal proveniente da composição química da argila caulínica). A formação de C-(A)-S-H via reação pozolânica com hidróxido de cálcio e, sobretudo, pela incorporação do alumínio adicional potencializa a formação mais abundante da fase AFm (ABRÃO, 2019; MSINJILI *et al.* 2019).



O calcário também é um importante elemento no processo de hidratação de cimentos alternativos. Partindo da premissa que o grão de calcário é menor que o grão de cimento, a incorporação do fíler calcário preencherá os vazios entre as partículas de cimento, contribuindo dessa forma para uma distribuição mais uniforme das partículas da matriz, o que por consequência, proporciona um aumento da densidade de empacotamento dos compostos desta matriz cimentícia (WANG *et al.* 2018)

Além do aspecto físico, dois efeitos comuns ainda são observados quando da incorporação do fíler calcário em matrizes cimentícias. O primeiro deles o efeito de nucleação que já foi observado por diversos autores como Cyr, Lawrence e Ringot, 2006, Irassar, 2009 e Craeye *et al.* 2010, onde foi possível confirmar que o fíler fornece locais de nucleação para os produtos de hidratação precipitarem, acelerando desta forma as reações e o grau de hidratação. O segundo, o efeito químico é observado a partir da precipitação do aluminato tricálcico (Celita) e a correspondência entre a Alita e o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). A partir da dissolução do carbonato de cálcio, há a presença de íons de carbonato em solução que irão reagir com o C<sub>3</sub>A para gerar as fases de Carboaluminatos, podendo gerar as fases dos Hemicarboaluminatos conforme a Equação 10 (quando há poucos carbonatos) ou Monocarboaluminatos de acordo com a Equação 11 (quando há abundância de carbonatos em solução) (LI *et al.* 2019; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

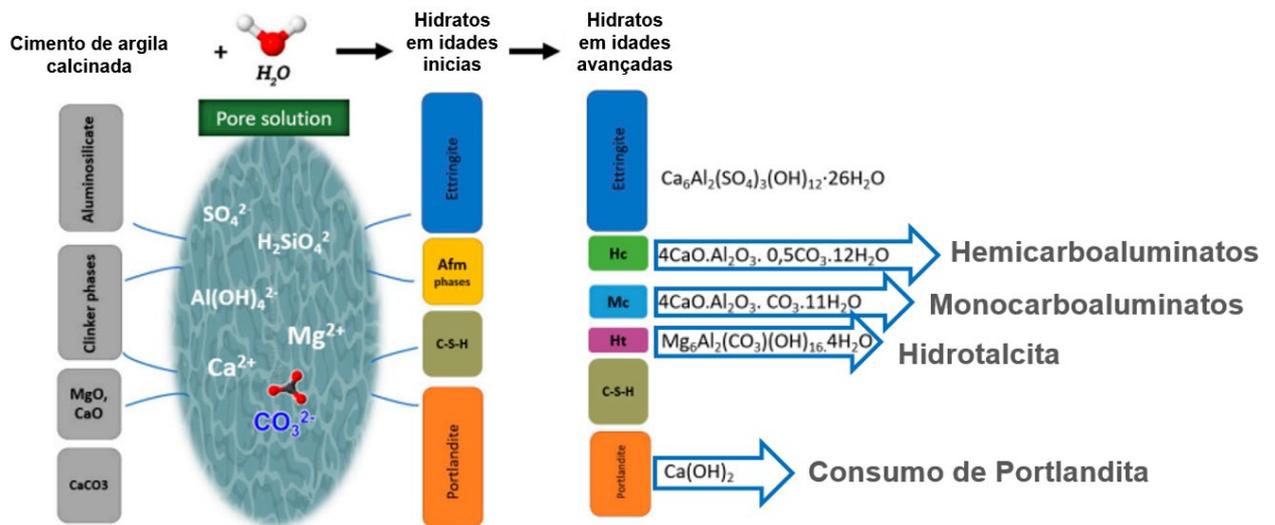


Como observado, na formação das fases de Carboaluminatos são geradas fases AFm de Hemicarboaluminatos e Monocarboaluminatos ao invés de Monossulfoaluminato (Equação 7), tendo em vista que os carbonatos passam a interagir com os aluminatos (proveniente das argilas caulínicas calcinadas) tornando a Etringita estável aumentando dessa forma o volume de produtos hidratados gerados (LOPEZ, 2009; LI *et al.* 2019; BAHHOU *et al.* 2021). A Figura 25 elucida de forma clara esta formação de novos produtos hidratados ao longo do tempo a partir da combinação de uma matriz composta por argilas calcinadas e calcário como MCS.

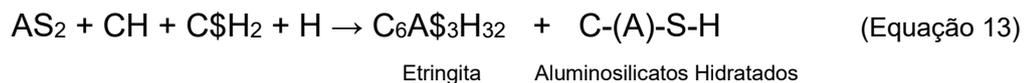
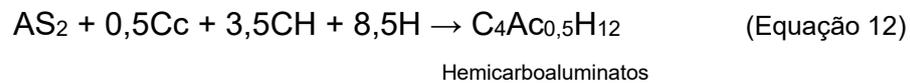
Segundo Bahhou *et al.* (2021) há um teor ótimo de calcário a ser utilizado na incorporação de cimentos, conforme comprovado por Lothenbach *et al.* (2008); o sulfato em excesso não irá reagir com o C<sub>3</sub>A e deste modo, irá atuar na matriz apenas como fíler. O teor ótimo utilizado de calcário atualmente tem sido em torno de 5% para que ocorra o refinamento da matriz, aumento de produtos hidratados, redução da

porosidade e por consequência, melhoramento no desempenho mecânico (EZ-ZAKI *et al.* 2021). A utilização de uma fonte externa de alumina vem de encontro com a possibilidade de expandir a porcentagem de adição de calcário no sistema; nesse tocante, a alumina amorfa proveniente das argilas caulínicas calcinadas está disponível para reagir com o carbonato remanescente, formando dessa forma um volume maior da fase Hemicarboaluminato, conforme ilustrado na Equação 12 (DAMIDOT *et al.* 2011; ANTONI, 2013). Nesse aspecto pode ocorrer ainda e combinação da alumina, CH e calcário gerando assim Etringita e Aluminosilicatos Hidratados de acordo com a Equação 13 (PALOU *et al.* 2018).

Figura 25 - Mecanismo de hidratação de cimentos baseados em argilas calcinadas



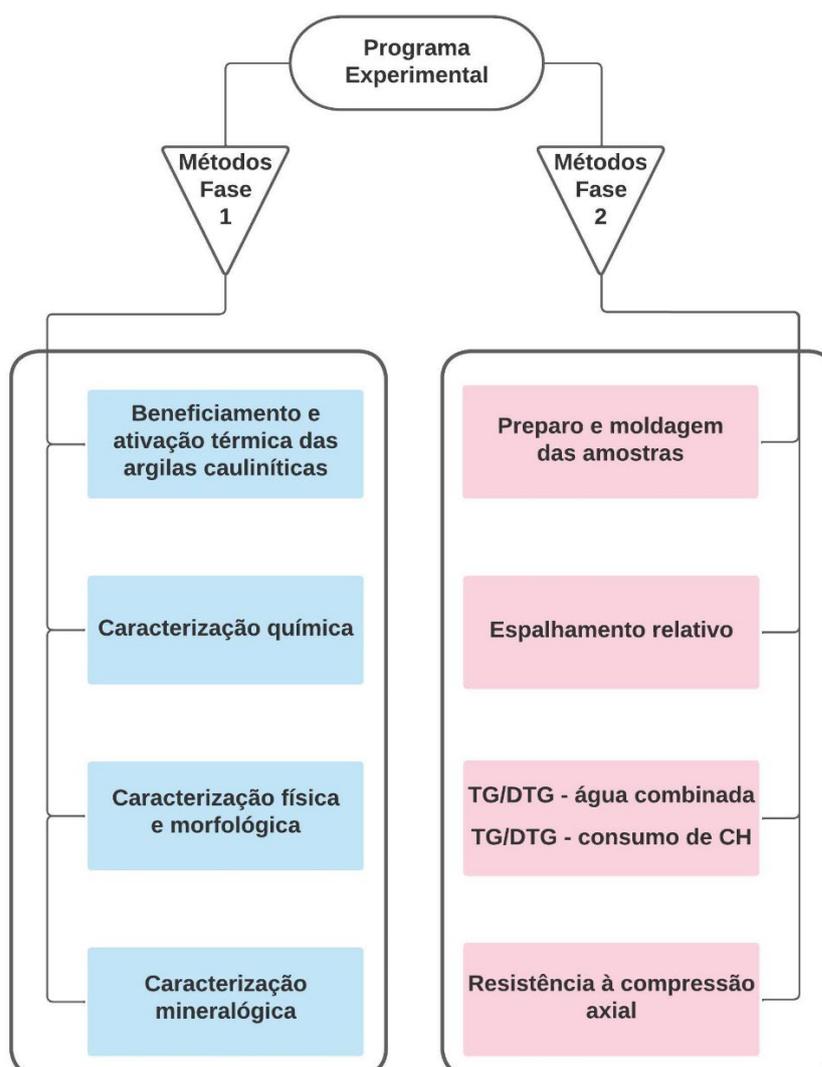
Fonte: Adaptado de Bahhou *et al.* (2021).



### 3 METODOLOGIA

Para responder os objetivos propostos nesta pesquisa, este capítulo apresenta o programa experimental de trabalho dividido em materiais e métodos, sendo que este último foi subdividido em outros dois itens, métodos da fase 1 e métodos da fase 2, conforme fluxograma ilustrado na Figura 26. Serão utilizadas ao todo duas fontes de argilominerais de diferentes tonalidades denominadas argila branca (caulim branco) e argila rosa (caulim rosa). Após o processo de beneficiamento e calcinação, estas argilas foram utilizadas na elaboração de pastas cimentícias em substituição parcial ao cimento Portland do tipo CPV. Estas pastas foram comparadas a uma referência constituída somente de cimento no qual não houve substituição do aglomerante. Na sequência estão delineadas todas as etapas deste processo.

Figura 26 - Fluxograma do programa experimental



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Argilas cauliníticas

A argila branca (caulim branco) adotada neste estudo foi fornecida pela empresa Inducal de sua jazida sediada em Caçapava do Sul/RS. Por outro lado, a argila rosa (caulim rosa) teve como fornecedor a empresa Brasilminas localizada em Guarulhos/SP. Nos dois casos, os caulins foram adquiridos em embalagens de 25,00kg com teor máximo de umidade de 1,5% e tamanho do grão menor que 325 mesh.

#### 3.1.2 Cimento Portland

O cimento empregado foi do tipo CPV também conhecido como ARI (alta resistência inicial) por possuir maior pureza (90-100% de clínquer + gesso). O material foi cedido pela empresa Votorantim Cimentos de sua fábrica localizada na cidade de Rio Branco do Sul/PR. O referido aglomerante foi coletado diretamente no silo de expedição a granel em duas embalagens de 20,00kg cada. As propriedades físicas do aglomerante estão apresentadas na Tabela 2 e as químicas na Tabela 3 e, nos dois casos, os resultados foram obtidos experimentalmente conforme técnicas de caracterização descritas na seção de métodos deste trabalho.

Tabela 2 - Propriedades físicas do cimento CPV

<b>Propriedade física</b>	<b>Cimento CPV</b>
<b>D<sub>10</sub> (µm)</b>	6,85
<b>D<sub>50</sub> (µm)</b>	13,10
<b>D<sub>90</sub> (µm)</b>	23,34
<b>Massa Específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	3,05
<b>Área Superficial específica p/ BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	2,39

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Composição química do cimento CPV

<b>Parâmetro</b>	<b>Teor em massa (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	17,43
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,22
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,01
<b>CaO</b>	60,96
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,03
<b>MgO</b>	5,25
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,16
<b>SO<sub>3</sub></b>	2,55
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,00
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,28
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01
<b>MnO</b>	0,07
<b>SrO</b>	0,13
<b>ZnO</b>	0,01
<b>PF</b>	5,89
<b>TOTAL (%)</b>	<b>100,00</b>

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1.3 Água

Em todo o processo de preparação das pastas e moldagem das amostras, foi utilizada água da rede de abastecimento pública na cidade de São Leopoldo/RS, rede pela qual o Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) é abastecido.

### 3.1.4 Aditivo superplastificante

A fim de viabilizar a trabalhabilidade adequada das pastas no processo de moldagem, foi utilizado aditivo denominado MC-PowerFlow 4001, aditivo redutor de água tipo 2 (RA2), ou seja, superplastificante de alto desempenho. Este aditivo foi fornecido pela empresa MC-Bauchemie Brasil com densidade de 1,12 kg/L.

### 3.2 Métodos fase 1 - beneficiamento e caracterização dos materiais

#### 3.2.1 Beneficiamento e ativação térmica das argilas caulínicas

O processo de beneficiamento dos argilominerais branco e rosa no estado natural foi iniciado com a homogeneização dos materiais, seguido do destorroamento de forma manual com almofariz. Na sequência, as argilas foram peneiradas com peneira de 0,6 mm conforme realizado por Longhi (2015) e Malacarne (2019) a fim de proporcionar uma secagem e ativação térmica mais uniforme.

Posteriormente, foi iniciada a secagem das argilas no LMC da UNISINOS em estufa com temperatura controlada de  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ , por um período mínimo de 48 horas ou até que apresentassem a constância de massa. Os materiais secos foram acondicionados em sacos plásticos triplos devidamente etiquetados e armazenados em tonéis para na sequência, iniciar o processo de calcinação em forno mufla conforme ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Armazenamento das argilas no estado natural em a) sacos plásticos triplos e etiquetados e, b) tonéis



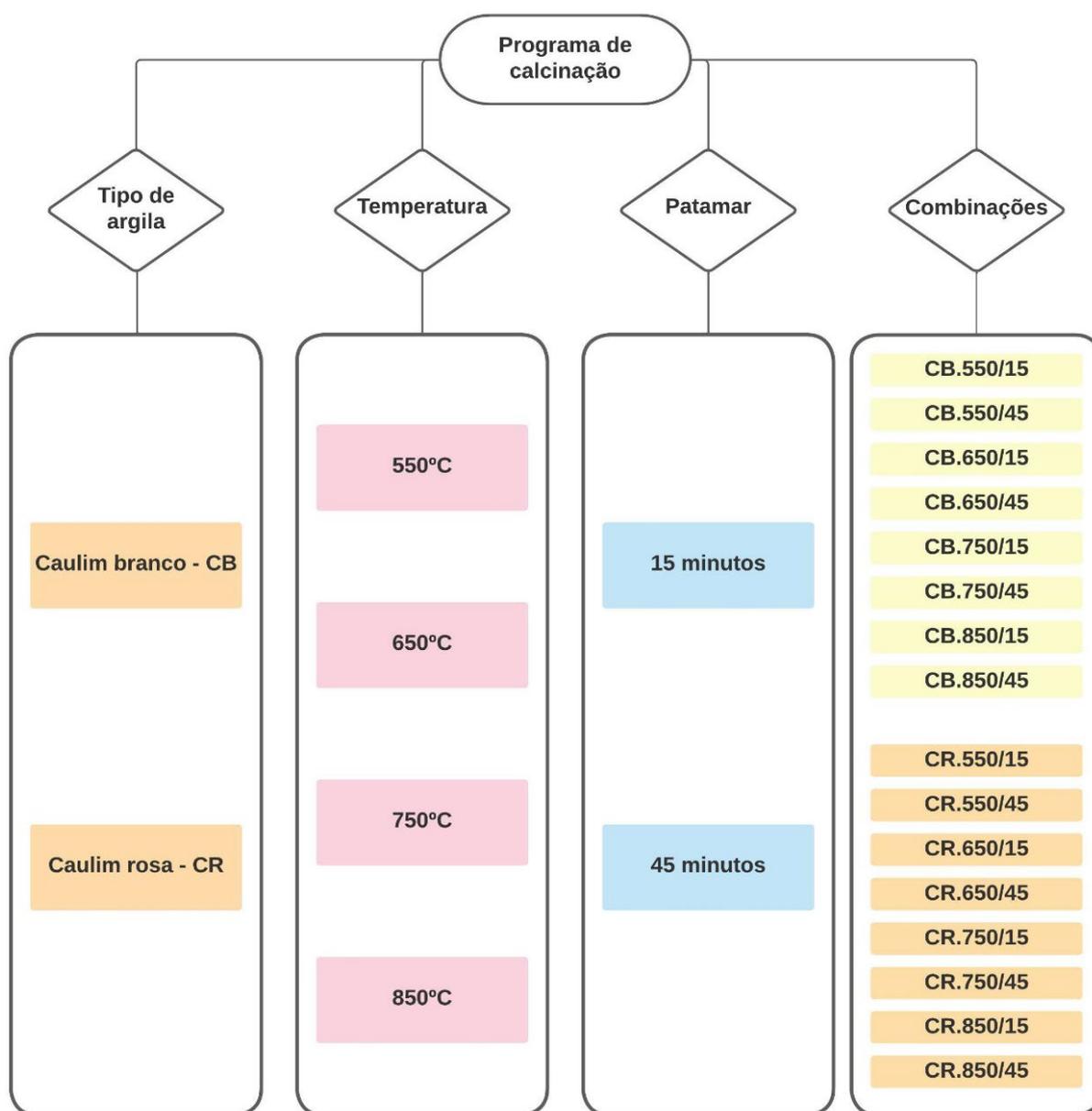
Fonte: Elaborado pelo autor.

No que se refere a temperatura ótima empregada no processo de ativação térmica das argilas, ou ainda, no processo de desidroxilação, ainda há divergências na literatura conforme discutido no capítulo de revisão bibliográfica. Tal definição depende da procedência dos argilominerais, ou seja, de sua respectiva pureza e por consequência, da sua composição química (ARGIN; UZAL, 2021). Além da temperatura de desidroxilação, é sabido que outros fatores influenciam na reatividade

das argilas como o patamar e taxa de aquecimento do material, assim como sua respectiva área superficial específica (BERNAL *et al.* 2017).

Assim sendo, para viabilizar a investigação da temperatura ótima de desidroxilação das argilas, foram propostas quatro temperaturas de calcinação (550°C, 650°C, 750°C e 850°C) em dois patamares (15 e 45 minutos) para as duas argilas caulínicas avaliadas neste estudo (branca e rosa), conforme ilustrado no fluxograma da Figura 28. Estes critérios de calcinação foram adotados a partir da investigação realizada na revisão da literatura (Figuras 17 e 18).

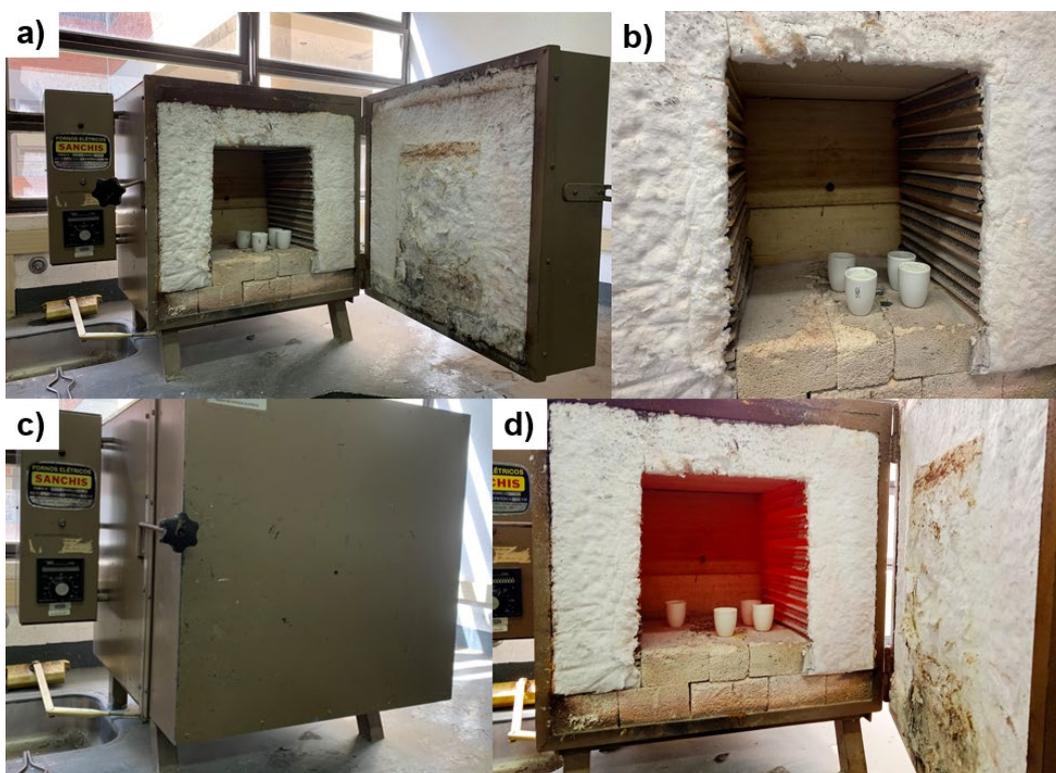
Figura 28 - Programa de calcinação dos caulins branco e rosa



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de ativação térmica das argilas caulínicas foi executado no Laboratório de Metalurgia Física da UNISINOS, em analogia a metodologia proposta por Nunes (2021). As amostras em temperatura ambiente foram colocadas em cadinhos e inseridas na mufla da marca Sanchis modelo Att de 2,6 kW até que a mesma atingisse a temperatura desejada para então dar início a contagem de tempo estipulado para cada patamar de calcinação, conforme Figura 29. No instante de finalização do processo de calcinação, as amostras foram expostas à temperatura ambiente para que sofressem um choque térmico com o objetivo de manter o amorfismo dos argilominerais. As argilas permaneceram nesta condição de 40 a 60 minutos, até que estivessem em temperatura tal que viabilizasse o seu respectivo armazenamento em sacos plásticos triplos devidamente etiquetados. Não foram executados outros tratamentos após o resfriamento como por exemplo a moagem, tendo em vista que os argilominerais já foram adquiridos em granulometria adequada para incorporação nas matrizes cimentícias.

Figura 29 - a) mufla utilizada para calcinação das argilas, b) caulins em cadinhos de alumina, c) início do processo, contagem do tempo e, d) finalização do processo



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2.2 Caracterização química

#### a) Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X é uma técnica que permite realizar uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos que compõem a amostra. É uma análise qualitativa pois identifica os elementos químicos presentes na amostra e quantitativa, pois apresenta a proporção que cada elemento é encontrado. O FRX dos materiais foi realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVmat) da UNISINOS sendo o equipamento utilizado na análise da marca “*Shimadzu*” modelo “*EDX-720*”. As amostras foram secas em estufa e na sequência, formadas pastilhas por prensagem para finalmente serem analisadas.

Juntamente com o FRX foi realizado no LCVmat da UNISINOS o ensaio de perda fogo para as argilas no estado natural e calcinadas, assim como, para o cimento CPV utilizado neste estudo. Este ensaio teve como objetivo determinar a porcentagem de massa da amostra que foi decomposta ou consumida quando submetida a um ciclo térmico de aquecimento. De acordo com Fernandes (2019), a partir do referido ensaio é possível quantificar materiais orgânicos presentes no material, podendo ser carbono livre e dióxido de carbono gerados a partir dos hidratos e carbonatos, assim como, água combinada. A determinação da perda ao fogo do cimento CPV foi realizada conforme preconiza a NBR NM 18 (ABNT, 2012). O ensaio utilizou  $1,000 \pm 0,001$  g de amostra inserida em cadinho de porcelana para ser calcinada em forno mufla microprocessado da marca “*Quimis*” modelo “*Q318M24*” em temperatura de  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  por um período de no mínimo 50 min. Os resultados foram avaliados ao final do ensaio de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018) que normatiza as tolerâncias admissíveis de perda ao fogo dos cimentos brasileiros conforme o tipo de cimento. Forno Mufla Microprocessado

#### b) Espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

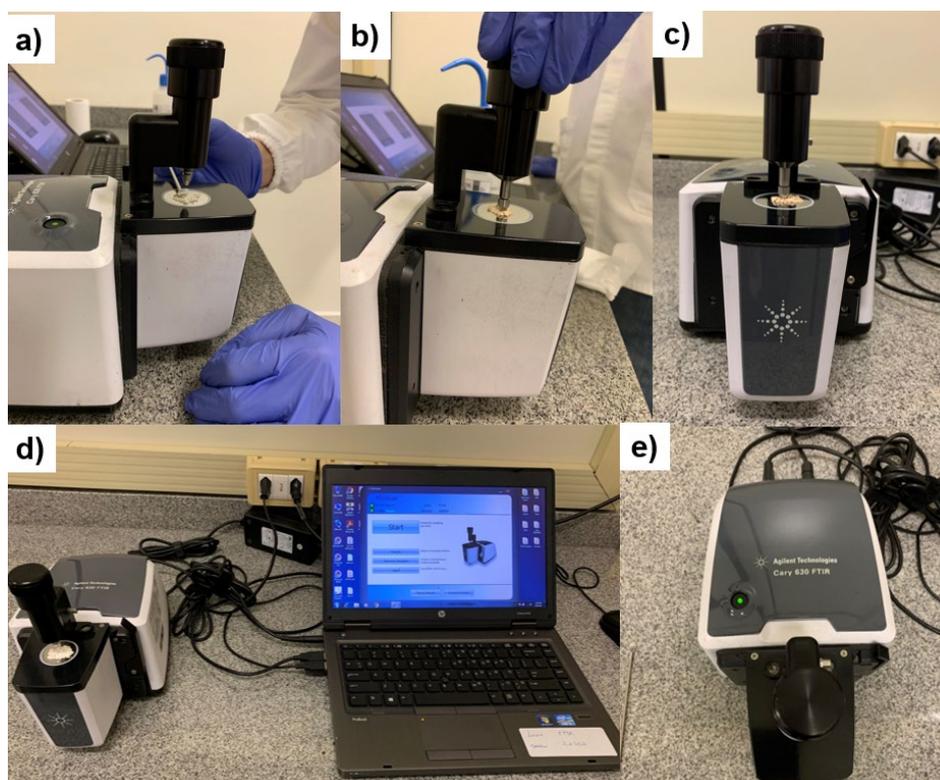
As argilas caulínicas foram caracterizadas ainda por meio de espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FTIR), sendo esta técnica realizada no Laboratório de Biologia Molecular e Microbiologia da UNISINOS onde utilizou-se o espectrômetro da marca “*Agilent Technologies*” modelo “*Cary 630*”. O ensaio foi

iniciado realizando a limpeza no cristal de diamante com isopropanol e na sequência, executada a calibração do aparelho. Inicialmente é realizado uma leitura sem material a fim de que se possa minimizar ruídos e/ou interferências nas leituras das amostras.

Tanto o argilomineral branco quanto o rosa foram previamente secos em estufa com temperatura controlada de  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ , por um período mínimo de 48 horas. Posteriormente foram armazenados em sacos plásticos para serem transportados até o local de realização do ensaio. Com o auxílio de uma pinça, foi colocado sob o diamante uma quantidade não superior a 0,5g da argila avaliada. Após, a argila é pressionada pelo diamante e as bandas de absorção são apresentadas no computador auxiliar, conectado ao espectrômetro.

Este ensaio teve como objetivo verificar o ordenamento das hidroxilas presentes nos argilominerais, ou seja, o tanto que suas moléculas tendem a se apresentarem de forma ordenada ou desordenadamente e, deste modo, corroborar os resultados obtidos de grau de desidroxilação, regularidade superficial e caracterização morfológica das argilas avaliadas. A execução desta técnica está representada na Figura 30.

Figura 30 - a) Inserção da amostra no espectrômetro, b) amostra comprimida com o cristal de diamante, c) início da leitura, d) leitura no software e, e) finalização



Fonte: Elaborado pelo autor.

### c) Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

O ensaio de Termogravimetria (TG) teve como objetivo identificar compostos presentes nos materiais decorrentes das transformações ocasionadas com o aumento da temperatura da amostra em uma taxa constante. Dessa forma, é possível avaliar o percentual de perda ou ganho de massa de um material e ainda, identificar hidratos amorfos, por este motivo pode ser utilizada para complementar os resultados de DRX (MALACARNE 2019). A partir da derivada primeira da curva da TG tem-se a Termogravimetria Derivada (DTG) onde é possível identificar de forma clara onde há variação na taxa de perda de massa e onde estão ocorrendo os intervalos e picos de perdas de massa, assim sendo, estas duas curvas (TG e DTG) são plotadas num único gráfico a fim de permitir a visualização das reações que estão ocorrendo de forma simultânea.

Essa técnica foi desenvolvida no Laboratório de Polímeros (LPol) da UCS para avaliação das argilas naturais e também, argilas calcinadas a fim de determinar o grau de desidroxilação e regularidade superficial. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperatura compreendida entre 25 e 1000°C. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico simultâneo da marca "Netzsch" modelo "STA 449 F3 Jupiter". Para avaliação das fases e produtos de hidratação das pastas avaliadas neste estudo, o mesmo ensaio foi realizado, no entanto, diferentemente das argilas, esta técnica foi desenvolvida Centro Integrado de Análises (CIA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) com os mesmos parâmetros citados anteriormente. O equipamento utilizado neste caso foi um analisador termogravimétrico da marca "Shimadzu" modelo "TGA-50".

### d) Grau de desidroxilação das argilas cauliníticas

A desidroxilação das argilas cauliníticas provém do tratamento térmico denominado calcinação. Isto decorre da quebra da estrutura cristalina deste tipo de argilomineral para transformar-se em material amorfo; em outras palavras a hidroxila presente entre a ligação tetraédrica do silício e octaédrica de alumínio é consumida transformando-se em vapor d'água sendo o grau de desidroxilação uma medida desta grandeza, ou seja, quanto maior o grau de desidroxilação (próximo de 100%), maior

e mais completo foi o consumo de hidroxilas da microestrutura desta argila (DAL MOLIN, 2011; KRISHNAN e BISHNOI, 2018; NUNES, 2021).

O grau de desidroxilação das argilas cauliniticas foi obtido a partir do cálculo da área da curva correspondente a derivada da termogravimetria (DTG), obedecendo uma relação entre a DTG da argila no estado natural com sua respectiva DTG na condição calcinada. Deste modo, foi possível quantificar em porcentagem (0 a 100%) a perda de massa dos argilominerais através do cálculo estequiométrico das reações geradas para todos os argilominerais avaliados (branco e rosa), em todas as temperaturas de calcinação (550°C, 650°C, 750°C e 850°C) e, em todos os patamares (15 e 45 minutos) totalizando 16 condições e por sua vez, 16 respostas de grau de desidroxilação. O grau de desidroxilação, dessa forma, é o indicador do efeito da calcinação das argilas avaliadas, ou seja, representa a eficiência do processo de ativação térmica.

#### e) Método Chapelle modificado

O método Chapelle modificado foi utilizado para determinar o índice de atividade pozolânica das argilas calcinadas por meio da determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado, de acordo com a NBR 15895 (ABNT, 2010). Para a realização do ensaio, os seguintes materiais e equipamentos foram utilizados:

- a) Solução alcoólica de fenolftaleína com concentração de 1g/L ou 1% do fabricante Merck, papel de filtração média e óxido de cálcio (CaO) P.A., todos fornecidos pelo Laboratório de Química e Farmácia da UNISINOS;
- b) Solução de sacarose com concentração de 1g/L elaborada com Sacarose P.A. do fabricante Neon Comercial Reagentes Analíticos, adquirido do Laboratório de Produtos Químicos Fator 1;
- c) Solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,1M fornecida pelo Laboratório de Análise Ambiental da UNISINOS;
- d) Frascos Erlenmeyer de 500ml com tampa rosqueada confeccionado em plástico fornecido pelo LMC da UNISINOS;
- e) Banho metabólico com agitação recíprocante tipo Dubnoff modelo MA 093 fabricante Marconi cedido pelo Laboratório de Análise Ambiental da UNISINOS;

- f) Vidrarias como béqueres, pipetas, buretas, provetas e outros utensílios e acessórios de uso rotineiro em laboratório, todos fornecidos pelo Laboratório de Análise Ambiental da UNISINOS.

Obedecidas rigorosamente todas as etapas descritas da referida norma, tem-se como índice de atividade pozolânica Chapelle o resultado obtido pela Equação 14 conforme segue:

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28 * (V_3 - V_2) * F_c * 1,32}{m_2} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

$I_{Ca(OH)_2}$  = é o índice de atividade pozolânica Chapelle obtido no ensaio que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado expresso em miligramas (mg) de  $Ca(OH)_2$  por grama (g) de material;

$m_2$  = é a massa de material pozolânico expressa em gramas (g);

$V_2$  = é o volume de HCl 0,1M consumido no ensaio com amostra expresso em mililitros (ml);

$V_3$  = é o volume de HCl 0,1M consumido no ensaio em branco expresso em mililitros (ml);

$F_c$  = é o fator de correção do HCl para uma amostra de 0,1M;

1,32 = é a relação molecular  $Ca(OH)_2/CaO$ .

A partir dos resultados de índice de atividade pozolânica Chapelle obtidos, foram realizadas comparações com a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) que estipula um valor mínimo de 750,0 mg de  $Ca(OH)_2$  por grama de material como índice de atividade pozolânica para o metacaulim (em analogia às argilas calcinadas).

### 3.2.3 Caracterização física e morfológica

- a) Granulometria por difração a laser

A técnica escolhida para obtenção dos tamanhos médios das partículas foi a granulometria por difração a laser pois é amplamente adotada para avaliação de materiais de granulometria pequena (FRÖHLICH, 2019; MALACARNE, 2019;

MUZENDA *et al.* 2020; PY, 2021). A referida técnica foi executada no LCVmat da UNISINOS utilizando o analisador de tamanho de partículas da marca “*Microtac*” modelo “S3500”. Neste processo utilizou-se três diodos de laser vermelho para caracterização com precisão o tamanho das partículas. O solvente utilizado foi o álcool isopropílico para análise do cimento Portland e hexametáfosfato para verificação das argilas.

b) Área superficial específica (A.S.E.)

A determinação da área superficial específica das partículas foi determinada através do método de BET a partir da quantificação do volume de nitrogênio da camada adsorvida na superfície do material. O resultado desta análise leva em consideração fatores como o formato e a textura da partícula na superfície do grão (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Este ensaio foi escolhido para determinar a A.S.E. dos materiais pois o nitrogênio é capaz de considerar no resultado aspectos como porosidade, rugosidade e fissuras, por este motivo, apresenta valor superior aos determinados por Blaine e, portanto, tem sido amplamente utilizado (PALACIOS *et al.* 2016).

Previamente a execução do ensaio realizado no LCVmat da UNISINOS, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para dessorção de gases presentes no material a fim de mitigar interferências nas leituras, conforme descrito por Mantellato, Palacios e Flatt (2016). Deste modo, seguindo o procedimento do autor, o cimento CPV foi submetido a dessorção de gases a uma temperatura de 40°C por 16 horas em atmosfera de nitrogênio. Por outro lado, as argilas branca e rosa passaram pelo mesmo processo, no entanto, em temperaturas de aproximadamente 200°C por um período de 1 hora. Esta diferença nas temperaturas decorre da possível desidratação dos materiais como o cimento anidro em elevadas temperaturas. O equipamento utilizado para realização do ensaio é da marca “*Micromeritics*” modelo “*Tristar Plus II*”.

c) Picnometria por gás hélio

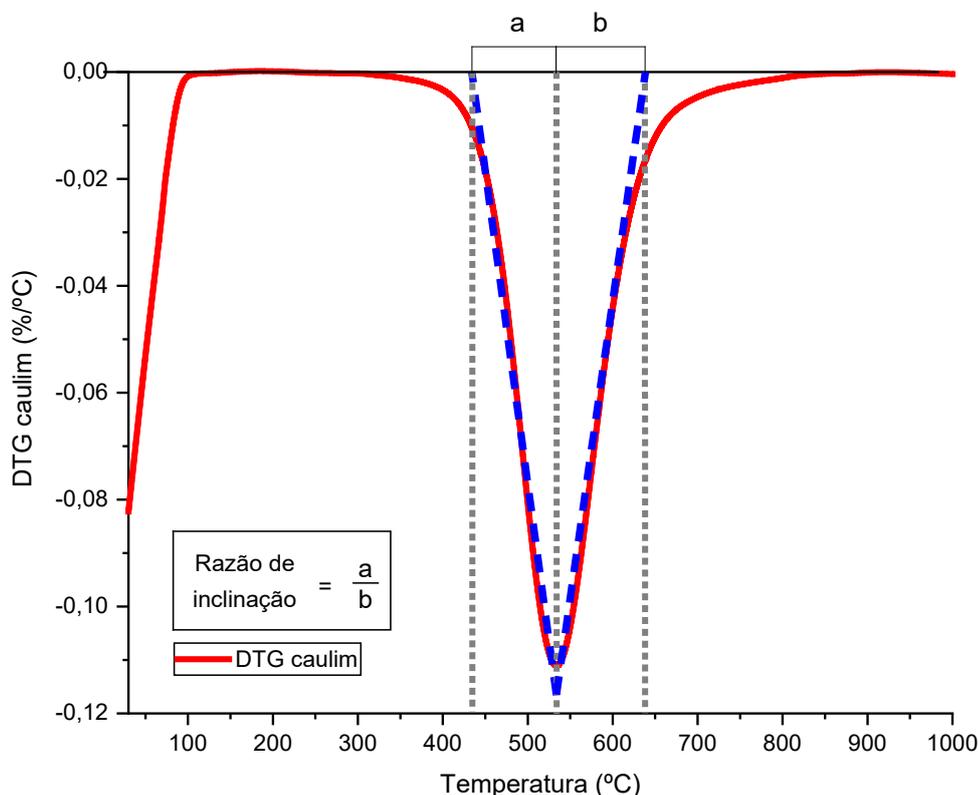
A massa específica dos materiais foi determinada através da técnica de picnometria por intrusão de gás hélio que, a partir de pressão, penetra gás hélio nos

poros da amostra. Ao final do ensaio, o valor coletado de pressão é correlacionado com o volume dos poros da respectiva amostra. A partir do volume verdadeiro e da massa da amostra, determina-se a massa específica do material em análise. As amostras utilizadas tinham menos que 15,00 cm<sup>3</sup> e estavam livres de impurezas e umidade. A referida técnica foi executada no LCVmat da UNISINOS no equipamento da marca “*Micromeritics*” modelo “*AccuPyc II 1340*”.

#### d) Regularidade superficial

As argilas caulínicas naturais foram caracterizadas ainda quanto a sua regularidade superficial, ou seja, o tanto que sua estrutura morfológica é constituída de forma alinhada/regular ou desalinhada/irregular. A regularidade de superfície foi obtida pela inclinação da curva da análise térmica diferencial, mais precisamente pela razão de inclinação da curva descendente do pico de desidroxilação com o pico ascendente. O processo de execução do ensaio de TG/DTG está descrito nesta seção do programa experimental, na subseção “Métodos – Fase 1”. Na Figura 31 está ilustrado um exemplo de DTG utilizada para determinação da razão de inclinação.

Figura 31 - Curva de DTG de um caulim para cálculo da razão de inclinação



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras de argila branca e rosa em estado natural. Esta análise foi empregada com o intuito de visualizar a morfologia deste tipo de argilomineral, comumente apresentado em lâminas pseudo-hexagonais identificadas por diversos autores como Wilson, Wilson e Patey (2014), Shafiq *et al.* (2015) e Muzenda *et al.* (2020). Este ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS no microscópio eletrônico de varredura da marca “*Tescan*”, modelo “*Vega 3*”. A amostra foi preparada em fita carbono onde foi inserida o caulim em pó sendo o excesso retirado com jato de ar. Na sequência, foi realizado o recobrimento do pó com ouro a fim de viabilizar a condutividade da amostra.

### 3.2.4 Caracterização mineralógica

#### a) Difração de raios-X (DRX)

A mineralogia das argilas caulínicas no estado natural foi determinada através da difração de raios-X (DRX) com intuito de corroborar os resultados obtidos no ensaio de FRX. O ensaio de DRX foi determinado tendo como subsídio a análise de FRX para viabilizar a interpretação dos difratogramas, isto porque este ensaio produz um padrão de picos com diferentes intensidades características para cada material, deste modo, é possível realizar uma análise qualitativa dos componentes da amostra. Segundo Snellings (2016) os picos obtidos como resultado do ensaio são apresentados em figuras denominadas difratogramas, onde é possível identificar os compostos a partir do padrão difratométrico característico de cada material.

O ensaio de DRX das argilas naturais foi realizado no Instituto Tecnológico de Paleocianografia e Mudanças Climáticas (itt Oceaneon) localizado na UNISINOS no equipamento da marca “*PANalytical*” modelo “*DEmpyrean*”, com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, tubo de cobre (Cu) e com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,540Å. As amostras foram destorroadas em almofariz de Ágata a fim de manter a textura de talco. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos à vácuo e embaladas novamente com materiais de sacrifício (sílica gel e hidróxido de cálcio) para serem enviadas para análise no itt Oceaneon.

### 3.3 Métodos fase 2 – preparo e caracterização das pastas

#### 3.3.1 Preparo e moldagem das amostras

As pastas avaliadas neste estudo foram produzidas no LMC da UNISINOS em sala climatizada com temperatura controlada de  $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $60\% \pm 10\%$ . As misturas foram elaboradas utilizando a argamassadeira disponível no laboratório obedecendo o seguinte procedimento: I) os materiais foram previamente secos em estufa com temperatura controlada de  $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$  por um período mínimo de 48 horas ou até que apresentassem a constância de massa, II) os materiais foram pesados e reservados em béqueres, III) o processo de mistura foi iniciado a seco na argamassadeira com rotação média por um período de 2 minutos, III) na sequência, foi acrescentado o aditivo superplastificante ao béquer que continha a água da mistura, IV) após o tempo de 2 minutos de mistura a seco, foi adicionada à argamassadeira a água com o aditivo onde permaneceu em mistura por um período de 5 minutos, V) contabilizado este tempo, foi realizada a remoção de material fixado nas paredes do recipiente com o auxílio de uma espátula, VI) após, acionava-se o equipamento novamente e misturava-se por mais 3 minutos totalizando 10 minutos de homogeneização, VII) por fim, foi realizado o ensaio de consistência pelo o miniabatimento de tronco de cone (KANTRO, 1980) e se a consistência estivesse dentro do requerido, era realizada a moldagem das amostras, do contrário, era realizada a correção de aditivo e efetuada a homogeneização por mais 3 minutos e por fim, realizada a moldagem dos corpos de prova.

Na Tabela 4 estão apresentadas às composições de cada uma das 17 pastas propostas neste trabalho, sendo 8 elaboradas com argila branca, 8 com argila rosa e 1 referência constituída 100% de cimento CPV. O teor adotado de substituição do aglomerante foi de 25% conforme NBR 12653 (ABNT, 2014) e a relação água/cimento adotada foi de 0,25 para todas as pastas. A baixa relação a/c foi adotada a exemplo de Fortes *et al.* (2011) e mais recentemente com Oliveira (2021) que avaliaram produtos de hidratação em pastas com a mesma relação a/c. Relações água/cimento reduzidas também são amplamente utilizadas em concretos de ultra alto desempenho (CHEN *et al.* 2020b; PRADO, 2020; CHRIST; TUTIKIAN; HELENE, 2022), combinadas com a utilização de aditivos superplastificante também de alto desempenho (como é o caso do aditivo aplicado neste estudo). A nomenclatura das

pastas foi norteadas pela cor da argila/caulim, ou seja, caulim branco (CB) e caulim rosa (CR), seguida da temperatura (550°C, 650°C, 750°C ou 850°C) e patamar de calcinação (15 ou 45 minutos).

Tabela 4 - Composição das pastas de caulim branco, caulim rosa e pasta referência

<b>Pasta</b>	<b>Argila</b>	<b>Temp. Calcinação (°C)</b>	<b>Patamar Calcinação (min.)</b>
CB.550/15	Caulim Branco = CB	550°C	15 minutos
CB.550/45	Caulim Branco = CB	550°C	45 minutos
CB.650/15	Caulim Branco = CB	650°C	15 minutos
CB.650/45	Caulim Branco = CB	650°C	45 minutos
CB.750/15	Caulim Branco = CB	750°C	15 minutos
CB.750/45	Caulim Branco = CB	750°C	45 minutos
CB.850/15	Caulim Branco = CB	850°C	15 minutos
CB.850/45	Caulim Branco = CB	850°C	45 minutos
CR.550/15	Caulim Rosa = CR	550°C	15 minutos
CR.550/45	Caulim Rosa = CR	550°C	45 minutos
CR.650/15	Caulim Rosa = CR	650°C	15 minutos
CR.650/45	Caulim Rosa = CR	650°C	45 minutos
CR.750/15	Caulim Rosa = CR	750°C	15 minutos
CR.750/45	Caulim Rosa = CR	750°C	45 minutos
CR.850/15	Caulim Rosa = CR	850°C	15 minutos
CR.850/45	Caulim Rosa = CR	850°C	45 minutos
REF	Referência	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para verificação das propriedades das pastas, foram moldados corpos de prova (CP) cilíndricos de dois tipos: I) em moldes de acrílico de 31,0 mm de diâmetro e 62,0 mm de altura e, II) em moldes de poliestireno de 6,0 mm de diâmetro e 210,0 mm de altura. Os CP's do primeiro modelo foram utilizados no ensaio de resistência à compressão axial simples com 7 dias de idade, já os CP's da segunda especificação foram utilizados no ensaio de TG/DTG também com 7 dias.

Na Tabela 5 estão apresentados os quantitativos de corpos de prova moldados para cada formato e na Figura 32, estão ilustrados os referidos CP's. As pastas foram moldadas na sala climatizada do LMC da UNISINOS com temperatura controlada de 21°C ± 2°C e umidade relativa de 60% ± 10%. Tanto os CP's em molde de acrílico quanto os em molde de poliestireno foram moldados no mesmo instante, sendo que o

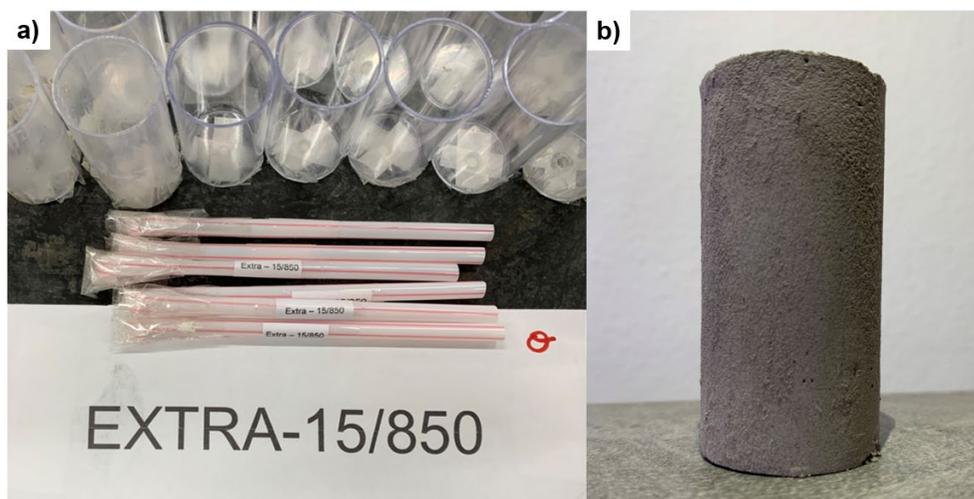
primeiro foi desformado após 24 horas da moldagem enquanto o segundo, permaneceu na embalagem até o instante do ensaio.

Tabela 5 - Quantitativo de corpos de prova cilíndricos

Pasta	CP cilíndrico (31x62mm)	CP cilíndrico (6x210mm)
CB.550/15	6	4
CB.550/45	6	4
CB.650/15	6	4
CB.650/45	6	4
CB.750/15	6	4
CB.750/45	6	4
CB.850/15	6	4
CB.850/45	6	4
CR.550/15	6	4
CR.550/45	6	4
CR.650/15	6	4
CR.650/45	6	4
CR.750/15	6	4
CR.750/45	6	4
CR.850/15	6	4
CR.850/45	6	4
REF	6	4
<b>TOTAL</b>	<b>102</b>	<b>68</b>

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Corpos de prova cilíndrico a) 6x210mm e, b) 31x62mm

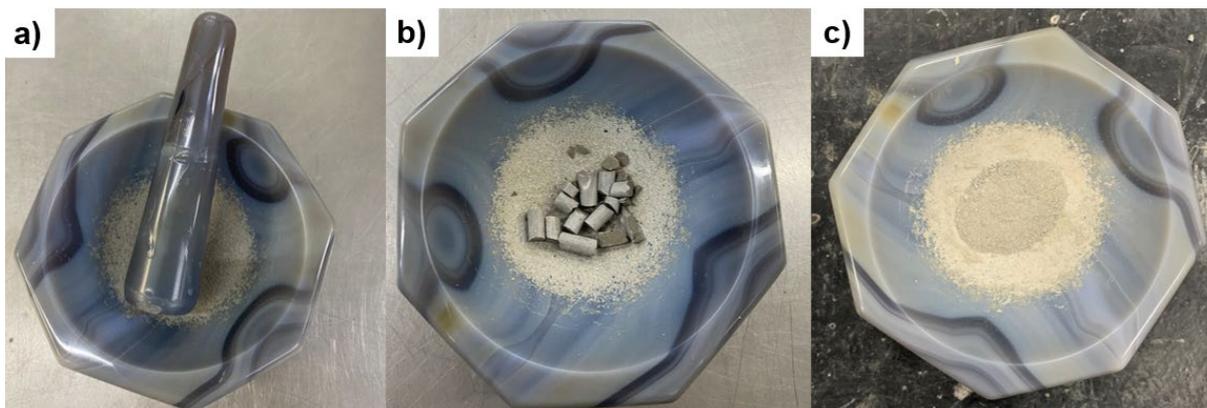


Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a desforma dos CP's em fôrma de acrílico, foi realizada a retificação das faces superior e inferior das amostras, seguida da identificação e armazenamento na câmara úmida do LMC da UNISINOS. Estas amostras permaneceram nesta condição até atingirem a data de rompimento para realização do ensaio de resistência à compressão axial (7 dias). Por outro lado, a amostra executada em cilindro de poliestireno não foi desformada, ou seja, o cilindro foi totalmente selado após o instante da moldagem com fita adesiva e papel filme a fim de impedir o contato da amostra com o meio externo. Estes corpos de prova após 24 horas da moldagem, também foram armazenados na câmara úmida do LMC.

Previamente à realização dos ensaios, as amostras em cilindro de poliestireno sofreram o seguinte tratamento: I) as extremidades do cilindro foram cortadas e descartas para garantir que a amostra avaliada não tenha tido contato com o meio, II) foi realizada a moagem das amostras com almofariz de Ágata até que a sua totalidade estivesse transformada em pó (textura de talco), conforme ilustrado na Figura 33, III) a hidratação foi interrompida pelo método de troca de solventes, conforme proposto por Deschner *et al.* (2012) e Schöler *et al.* (2015), mais recentemente executado por Fröhlich (2019), IV) a amostra ficou submersa em álcool isopropílico (Figura 34b) por um tempo de 15 minutos, V) na sequência, foi descartado o álcool e realizada uma lavagem do material com éter etílico (Figura 34b), VI) por fim, a amostra foi seca em estufa à 40°C por um período de 20 a 30 minutos até que a secagem do material tivesse sido realizada por completo, VII) foi realizado o acondicionamento das amostras em sacos plásticos específicos para utilização em seladora à vácuo portátil (Figura 34a), VIII) a embalagem foi então submetida ao vácuo e concomitantemente selada, IX) essa embalagem selada era acondicionada num segundo saco plástico com material de sacrifício, neste caso, sílica gel e hidróxido de cálcio (Figura 34c) e, X) a amostra só foi reaberta no exato instante da realização do ensaio a fim de evitar o contato com o meio externo.

Figura 33 - a) Almofariz de Ágata, b) amostra desformada e, c) amostra em pó



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 - a) Seladora à vácuo portátil, b) interrompimento da hidratação com álcool isopropílico e éter etílico, c) sílica gel e hidróxido de cálcio utilizados como material de sacrifício e, d) amostras seladas a vácuo dentro de embalagem plástica com os materiais de sacrifício



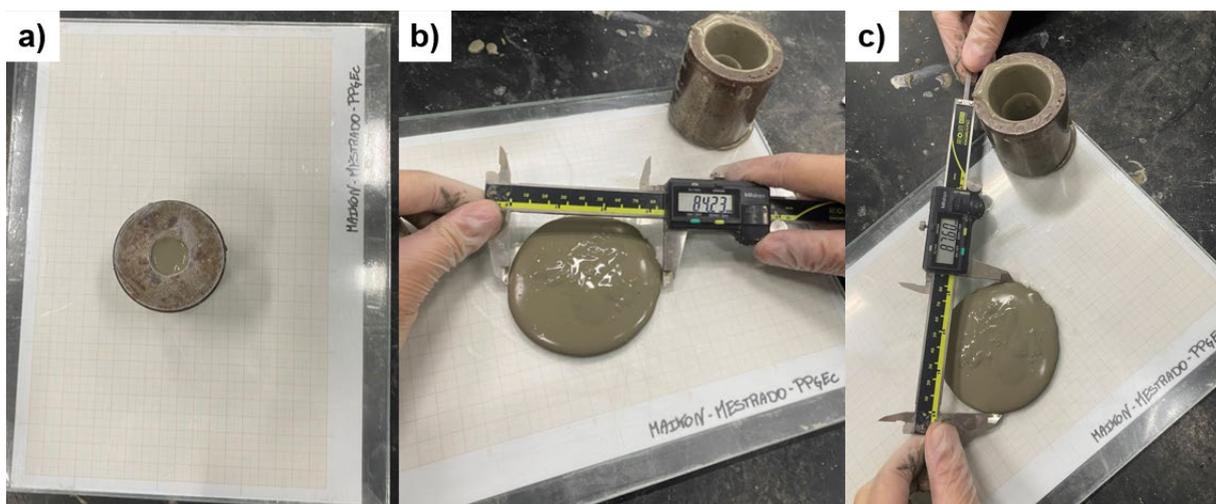
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3.2 Métodos de ensaio em pastas

#### a) Espalhamento relativo ( $\Gamma_p$ ) - mini-cone de Kantro

Para determinar as consistências das pastas, foi adotado o método de mini-abatimento de tronco de cone conforme preconizado por Kantro em 1980. A pasta foi inserida no mini-cone sobre uma placa de vidro com papel milimetrado. O cone foi então removido perpendicularmente à placa de vidro e o espalhamento medido ao final do processo em dois eixos ortogonais (eixos x e y) conforme ilustrado na Figura 35. Deste modo, o espalhamento relativo ( $\Gamma_p$ ) foi obtido através da Equação 15. Esta técnica foi desenvolvida no LMC da UNISINOS em sala climatizada com temperatura controlada de  $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $60\% \pm 10\%$ . Todas as pastas foram ajustadas para que o espalhamento fosse compreendido no intervalo entre 85,0 e 95,0 mm, para tanto, utilizou-se 0,65% de aditivo superplastificante MC-PowerFlow 4001 na pasta referência, 1% de aditivo nas pastas elaboradas com caulim branco e 1,3% nas pastas desenvolvidas com caulim rosa. Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na Tabela 6, assim como, o percentual de aditivo utilizado.

Figura 35 - Ensaio de mini-cone de Kantro a) início do ensaio, b) espalhamento medido no eixo x e, c) espalhamento medido no eixo y



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Espalhamentos ortogonais e médios obtidos com o mini-cone de Kantro

Pasta	Aditivo (%)	Espalhamento eixo x (mm)	Espalhamento eixo y (mm)	Média dos espalhamentos (mm)	Espalhamento relativo (mm)
REF	0,65	95,53	95,52	95,53	5,42
CB.550/15	1,00	84,23	87,60	85,92	4,19
CB.550/45	1,00	87,20	85,10	86,15	4,22
CB.650/15	1,00	85,10	96,67	90,89	4,81
CB.650/45	1,00	83,53	93,51	88,52	4,51
CB.750/15	1,00	99,15	92,40	95,78	5,45
CB.750/45	1,00	91,45	88,62	90,04	4,70
CB.850/15	1,00	95,66	96,00	95,83	5,46
CB.850/45	1,00	95,75	90,80	93,28	5,12
CR.550/15	1,30	92,07	92,87	92,47	5,02
CR.550/45	1,30	89,27	86,65	87,96	4,44
CR.650/15	1,30	93,47	96,00	94,74	5,31
CR.650/45	1,30	91,75	93,98	92,87	5,07
CR.750/15	1,30	94,98	95,65	95,32	5,39
CR.750/45	1,30	92,30	95,10	93,70	5,18
CR.850/15	1,30	92,30	94,50	93,40	5,14
CR.850/45	1,30	95,75	90,80	93,28	5,12

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\Gamma_p = \left(\frac{d_m}{d_0}\right)^2 - 1 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde:

$\Gamma_p$  = espalhamento relativo;

$d_m$  = média do espalhamento nas duas direções;

$d_0$  = diâmetro interno do mini-cone de Kantro.

#### b) Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A análise térmica foi realizada com intuito de avaliar a cinética de hidratação das pastas avaliadas. A referida técnica foi realizada para as 17 pastas avaliadas neste estudo com 7 dias de idade. O processo de moldagem das amostras para realização deste ensaio e a metodologia empregada na execução desta técnica estão descritos e detalhados nos “Métodos Fase 1” deste trabalho.

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar duas características importantes para o estudo de pastas de cimento Portland: I) água quimicamente combinada ( $W_b$ ) e, II) consumo de Portlandita.

A água quimicamente combinada ( $W_b$ ) foi determinada através da Equação 16, de acordo com o método proposto por Schöler *et al.* (2015) e recentemente aplicado por Nunes (2021) e Py (2021). A  $W_b$  é determinada a partir da decomposição dos produtos hidratados através dos resultados da análise termogravimétrica das pastas avaliadas.

$$W_b = \frac{m_{inicial} - m_{500^{\circ}C}}{m_{500^{\circ}C}} \times 100\% \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

$W_b$  = água quimicamente combinada (%);

$m_{inicial}$  = massa inicial da amostra no instante de realização da análise termogravimétrica;

$m_{500^{\circ}C}$  = massa da amostra no ensaio de análise termogravimétrica na temperatura de 500°C (perda de massa).

O consumo de Portlandita foi determinado também pelo método do cálculo da área por integral, no pico característico da DTG para este produto de hidratação, (aproximadamente entre 400 e 500°C). O software *Origin* versão 8 também foi utilizado para determinação da área da figura em porcentagem. Sendo assim, a quantificação de CH presente na amostra foi determinada conforme descrito na Equação 17 a seguir. Dessa forma, o consumo de CH foi calculado para as pastas de caulins calcinados em relação ao CH consumido na pasta referência, contudo, foi considerado o consumo de CH da pasta referência menos 25%, isto porque o teor de substituição adotado na elaboração das pastas foi de 25%.

$$CH \text{ medido} = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{H_2O}} * PM \quad (\text{Equação 17})$$

Onde:

$CH \text{ medido}$  = teor de CH na amostra (%);

$m_{Ca(OH)_2}$  = massa atômica do CH (74,09);

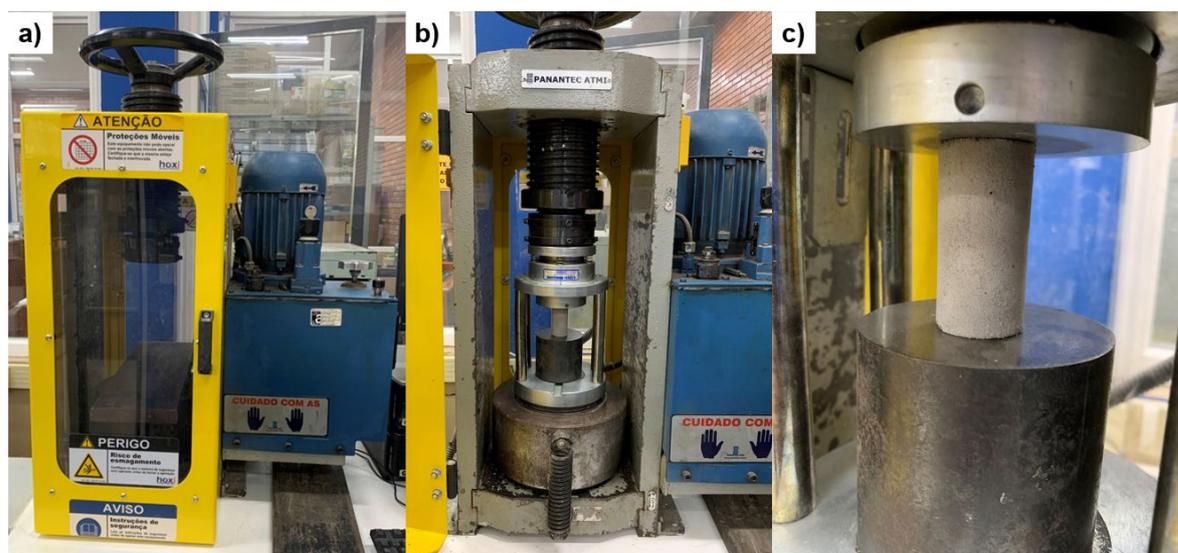
$m_{H_2O}$  = massa atômica da H<sub>2</sub>O (18,01);

$PM$  = perda de massa no pico característico de CH (%).

### c) Resistência à compressão axial

Para execução do ensaio que determina a resistência à compressão axial dos CP's, foi utilizada como referência a NBR 7215 (ABNT, 2019), no entanto, aplicado em amostras elaborados com pasta e não argamassa conforme preconiza a normativa. Esta técnica adaptada foi também utilizada por Fröhlich (2019) sendo esta, executada na sua integralidade no LMC da UNISINOS, conforme ilustrado na Figura 36. Os processos de moldagem dos CP's cilíndricos utilizados neste ensaio estão descritos e detalhados nos "Métodos Fase 1" deste trabalho. Para determinação da resistência à compressão axial simples, as amostras foram rompidas com 7 dias de idade. A prensa utilizada é da marca "Emic-Instron" modelo "PC 100C - Classe II" com capacidade para 100 toneladas e velocidade de rompimento de 100 N/s.

Figura 36 - a) Prensa utilizada no ensaio de resistência à compressão, b) corpo de prova cilíndrico inserido na prensa e, c) início do ensaio



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos ao longo da execução do programa experimental, conforme fases apresentadas na metodologia.

### 4.1 Caracterização das argilas cauliníticas

Os resultados de caracterização das argilas naturais e calcinadas estão divididos nas subseções de caracterização química, caracterização física e morfológica e caracterização mineralógica.

#### 4.1.1 Caracterização química

A apresentação dos resultados de caracterização química das argilas cauliníticas têm início com os dados obtidos por Fluorescência de raios X para os caulins branco e rosa no estado natural e calcinado. Estes dados estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Composição química do caulim branco natural e calcinado (teor em massa %)

<b>Parâmetro</b>	<b>CB Natural</b>	<b>CB.550/15</b>	<b>CB.550/45</b>	<b>CB.650/15</b>	<b>CB.650/45</b>	<b>CB.750/15</b>	<b>CB.750/45</b>	<b>CB.850/15</b>	<b>CB.850/45</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	44,61	46,33	48,44	50,85	52,79	51,54	52,96	52,82	52,71
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	32,78	35,20	37,36	40,39	40,25	41,68	41,45	42,26	42,51
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,49	1,52	1,59	1,68	1,93	1,63	1,78	1,72	1,58
<b>CaO</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,26	0,29	0,15	0,15	0,18	0,38	0,17	0,16	0,16
<b>MgO</b>	0,64	0,70	0,77	0,77	0,84	0,86	0,88	0,81	0,88
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,29	0,29	0,30	0,32	0,37	0,30	0,34	0,30	0,32
<b>SO<sub>3</sub></b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,64	0,61	0,63	0,63	0,66	0,64	0,65	0,66	0,65
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,36	0,39	0,40	0,41	0,48	0,40	0,43	0,42	0,42
<b>MnO</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PF</b>	18,94	14,68	10,37	4,79	2,50	2,57	1,34	0,85	0,77
<b>Total (%)</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

ND – Não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Composição química do caulim rosa natural e calcinado (teor em massa %)

Parâmetro	CR natural	CR.550/15	CR.550/45	CR.650/15	CR.650/45	CR.750/15	CR.750/45	CR.850/15	CR.850/45
<b>SiO<sub>2</sub></b>	43,24	45,05	45,87	48,83	51,34	50,62	51,30	51,00	51,78
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	32,55	34,76	37,90	36,13	41,61	42,36	42,57	42,74	42,86
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,43	2,44	2,50	2,76	2,86	2,62	2,74	2,66	2,77
<b>CaO</b>	ND								
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,14	0,16	0,27	0,38	0,16	0,38	0,16	0,15	0,16
<b>MgO</b>	0,58	0,71	0,76	0,79	0,91	0,72	0,79	0,86	0,76
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,29	0,29	0,30	0,33	0,33	0,30	0,32	0,30	0,32
<b>SO<sub>3</sub></b>	ND								
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,35	0,35	0,33	0,34	0,36	0,33	0,33	0,34	0,34
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,21	0,22	0,21	0,23	0,24	0,22	0,22	0,23	0,23
<b>MnO</b>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>PF</b>	20,20	16,02	11,85	10,21	2,19	2,45	1,57	1,72	0,78
<b>Total (%)</b>	<b>100,00</b>								

ND – Não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor.

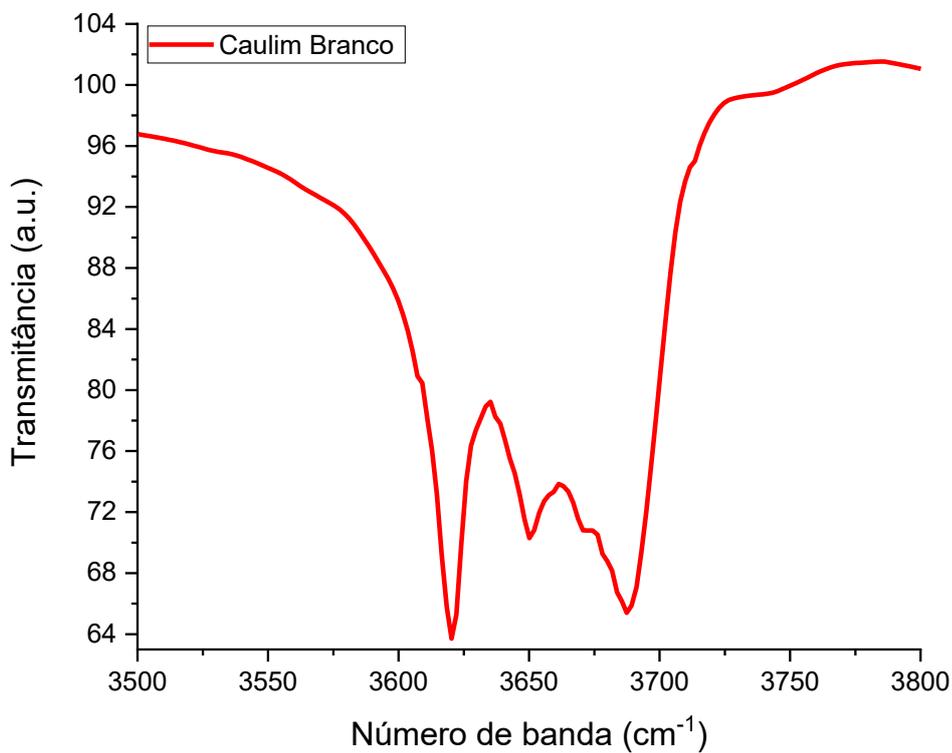
Conforme pôde ser observado em termos de composição química, os caulins avaliados atendem aos requisitos químicos para pozolanas da classe N estabelecidos pela NBR 12653 (2014), exceto na análise de perda ao fogo. A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do caulim branco natural foi de 1,36 enquanto o valor médio das amostras calcinadas foi de 1,28. O caulim rosa por sua vez apresentou para essa mesma relação, respectivamente, resultados de 2 e 4% menores que o branco, sendo 1,33 para o estado natural e 1,23 o valor médio nas condições calcinadas.

Os valores obtidos seguem as mesmas tendências de composição química dos encontrados para as argilas empregadas nos trabalhos de Bich, Ambroise, Péra (2009), Tironi *et al.* (2012) e Tironi *et al.* (2017), cujos resultados, em geral indicam caulins de pureza média, ou seja, há em sua composição química a presença de outros argilominerais. Vale destacar ainda que a quantidade de Ferrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) das amostras está coerente com a cor que as mesmas apresentam, tendo o rosa o maior teor (2,43%) em relação ao branco (1,49%), cuja coloração é um tom creme.

A fim de complementar as análises dos resultados obtidos para grau de desidroxilação (apresentados na sequência), foi realizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para determinar o ordenamento das hidroxilas de caulinita em sua estrutura. Os espectros completos estão ilustrados no Apêndice A desta pesquisa, e, para melhor visualização, os espectros da zona de detecção de hidroxilas obtidos para os caulins branco e rosa estão ilustrados nas Figuras 37 e 38.

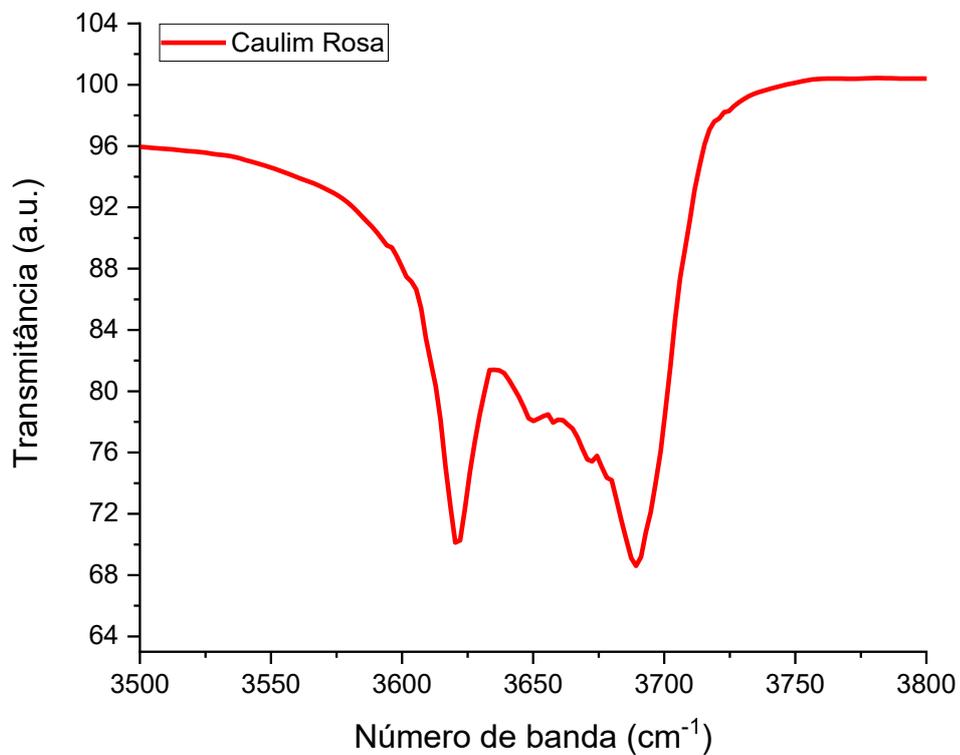
Conforme abordado na revisão da literatura, na impossibilidade de determinar a banda espectral  $3650\text{ cm}^{-1}$  pelo FTIR, o caulim é considerado desordenado. Contudo, a partir dos resultados apresentados foi possível determinar a banda espectral de  $3650\text{ cm}^{-1}$  ainda que apresentasse um pico muito reduzido. No entanto, mesmo determinando esse valor os caulins branco e rosa foram considerados desordenados conforme também identificaram Bich, Ambroise, Péra (2009) e Nunes (2021). Esta característica pode justificar os valores de grau de desidroxilação encontrados neste estudo. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 9.

Figura 37 - Espectro de FTIR na zona de detecção de hidroxilas do caulim branco



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Espectro de FTIR na zona de detecção de hidroxilas do caulim rosa



Fonte: Elaborado pelo autor.

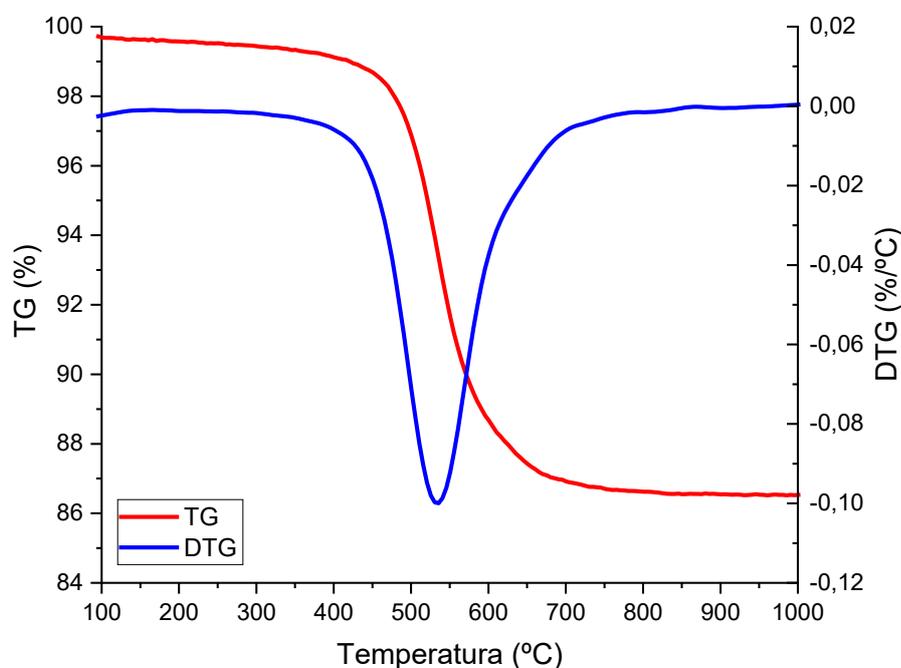
Tabela 9 - Índices de bandas do FTIR do caulim branco e rosa natural

Índices	CB natural	CR. natural
P <sub>0</sub>	0,80	0,91
P <sub>2</sub>	1,00	0,97

Fonte: Elaborado pelo autor.

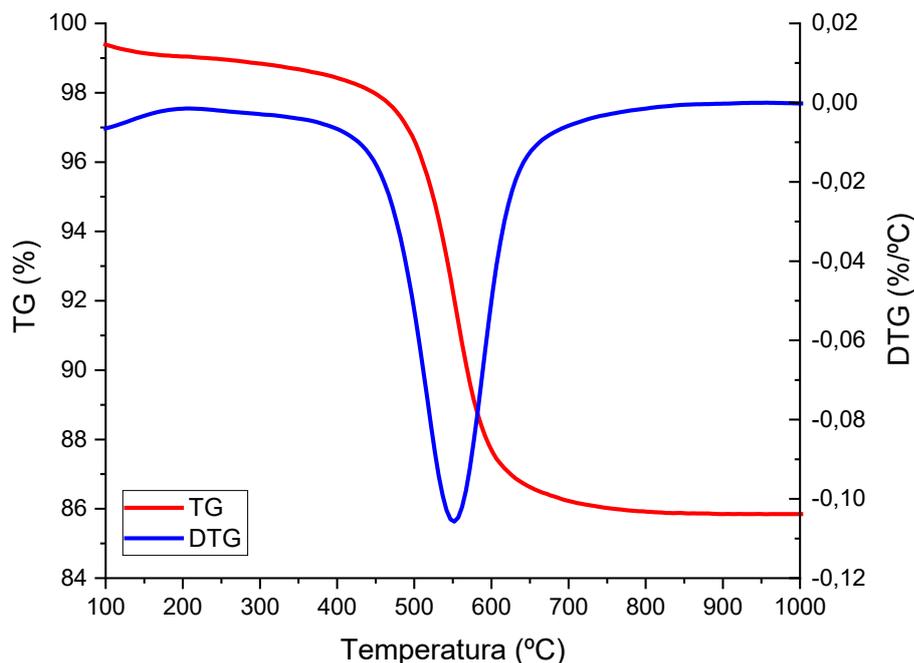
Para determinação do grau de desidroxilação foi realizada a análise térmica por termogravimetria para as argilas no estado natural e nas condições calcinadas. A partir do pico relativo à desidroxilação da caulinita foi possível quantificar a perda de massa dos caulins e, por estequiometria, determinar os graus de desidroxilação obtidos pela comparação direta da TG/DTG das argilas calcinadas em relação a TG/DTG das argilas no estado natural. Nas Figuras 39 e 40 estão ilustradas as curvas de decomposição térmica obtidas por análise termogravimétrica, bem como a sua derivada para o caulim branco e rosa no estado natural, estando no Apêndice B as figuras nas condições calcinadas. Para o caulim branco o pico da perda de massa ocorre em 533,99°C enquanto o do caulim rosa ocorre em temperatura mais elevada, 551,92°C.

Figura 39 - TG/DTG do caulim branco natural



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 - TG/DTG do caulim rosa natural



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da plotagem das figuras anteriores, foram determinadas graficamente a temperatura inicial e final do pico de desidroxilação, a perda de massa e por fim, calculado o grau de desidroxilação, conforme resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11 a seguir.

Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica do CB

Amostra	Ti (°C)	Tf (°C)	$\Delta T$ (°C)	Perda de massa na desidroxilação (%)	Grau de desidroxilação (%)
CB Natural	352,99	800,87	447,88	11,74	-
CB.550/15	356,22	799,23	443,01	9,29	20,83
CB.650/15	406,60	785,12	378,52	2,06	82,43
CB.750/15	534,08	799,66	265,58	0,34	97,07
CB.850/15	635,75	845,70	209,95	0,04	99,69
CB.550/45	364,25	792,07	427,83	9,16	21,97
CB.650/45	546,55	816,62	270,08	0,56	95,22
CB.750/45	623,27	839,34	216,06	0,15	98,75
CB.850/45	620,00	804,14	184,14	0,01	99,91

Ti é a temperatura de início do pico da desidroxilação em graus celsius; Tf é temperatura final do pico da desidroxilação em graus celsius;  $\Delta T$  é variação da temperatura em graus celsius (temperatura final menos inicial); Perda de massa na desidroxilação é área correspondente ao pico da desidroxilação em porcentagem; Grau de desidroxilação é a medida da eficiência da calcinação em porcentagem.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Resultados da análise termogravimétrica do CR

Amostra	Ti (°C)	Tf (°C)	$\Delta T$ (°C)	Perda de massa na desidroxilação (%)	Grau de desidroxilação (%)
<b>CR Natural</b>	356,27	801,48	445,22	11,49	-
<b>CR.550/15</b>	356,47	800,66	444,19	9,11	20,73
<b>CR.650/15</b>	366,29	789,82	423,53	5,53	51,90
<b>CR.750/15</b>	597,90	838,72	240,81	0,22	98,08
<b>CR.850/15</b>	623,68	904,60	280,92	0,07	99,42
<b>CR.550/45</b>	356,27	860,20	503,94	5,09	55,66
<b>CR.650/45</b>	585,22	858,16	272,94	0,68	94,06
<b>CR.750/45</b>	619,59	900,92	281,33	0,14	98,76
<b>CR.850/45</b>	652,33	918,31	265,98	0,02	99,79

Ti é a temperatura de início do pico da desidroxilação em graus celsius; Tf é temperatura final do pico da desidroxilação em graus celsius;  $\Delta T$  é variação da temperatura em graus celsius (temperatura final menos inicial); Perda de massa na desidroxilação é área correspondente ao pico da desidroxilação em porcentagem; Grau de desidroxilação é a medida da eficiência da calcinação em porcentagem.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de grau de desidroxilação (GD) indicam que a partir de 650°C, é possível atingir um GD maior que 90% para os dois caulins avaliados. No entanto, essa característica não foi observada nesta temperatura no caulim rosa calcinado por 15 minutos, o que indica que esta argila necessita de um patamar maior de calcinação para atingir resultados maiores. Este caulim na mesma temperatura quando avaliado na série de 45 minutos, atinge um grau de desidroxilação maior que 94% o que confirma esta hipótese.

Estes resultados são coerentes com os resultados obtidos por Yanguatin *et al.* (2019), Bullerjahn *et al.* (2020), Nunes (2021) e Sharma *et al.* (2021) no que se refere ao desempenho obtido na ativação térmica de argilas cauliníticas como pozolanas em matrizes cimentícias. Os resultados de GD também podem ser comparados com os alcançados por Zunino, Martinera e Scrivener (2021), em que os autores propuseram um modelo de faixas ideais para calcinação das argilas cauliníticas, cuja análise indica que em temperaturas menores de 600°C o caulim não apresenta reatividade. No entanto, observaram que na faixa de temperatura compreendida entre 700 e 850°C, a reatividade obtida para os caulins é máxima e acima deste intervalo, tem-se o início da recristalização das partículas com a redução da área superficial específica e, conseqüentemente, da reatividade do material.

A partir dos resultados obtidos com a análise termogravimétrica, fazendo-se a estequiometria, foi determinando para os dois caulins avaliados o teor de pureza do

argilomineral, isto é, a quantidade de caulinita presente nas argilas no estado natural. Além disso, foi determinado o teor de água livre proveniente da evaporação da água até 100°C e também de impurezas (outros argilominerais presentes na amostra). Os resultados estão apresentados na Tabela 12 a seguir.

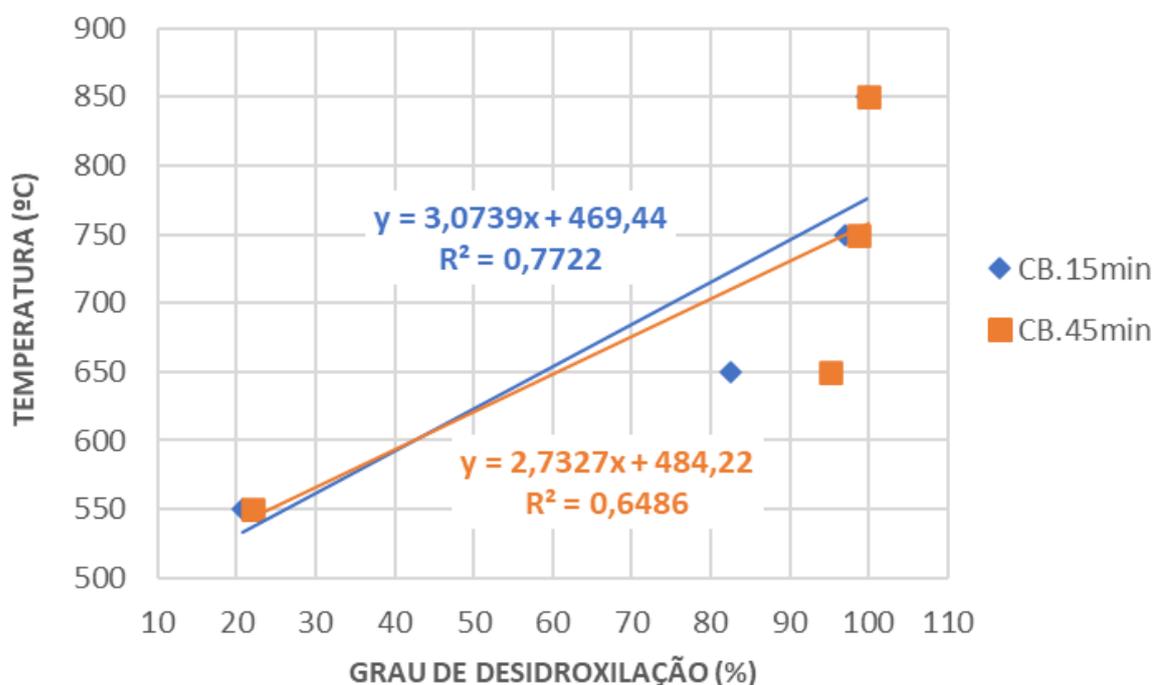
Tabela 12 - Teor de caulinita, impurezas e água livre dos caulins branco e rosa

Amostra	Teor de caulinita (%)	Teor de impurezas (%)	Teor de água livre (%)	Total (%)
Caulim branco	84,07	15,81	0,12	100,00
Caulim rosa	82,29	17,22	0,49	100,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

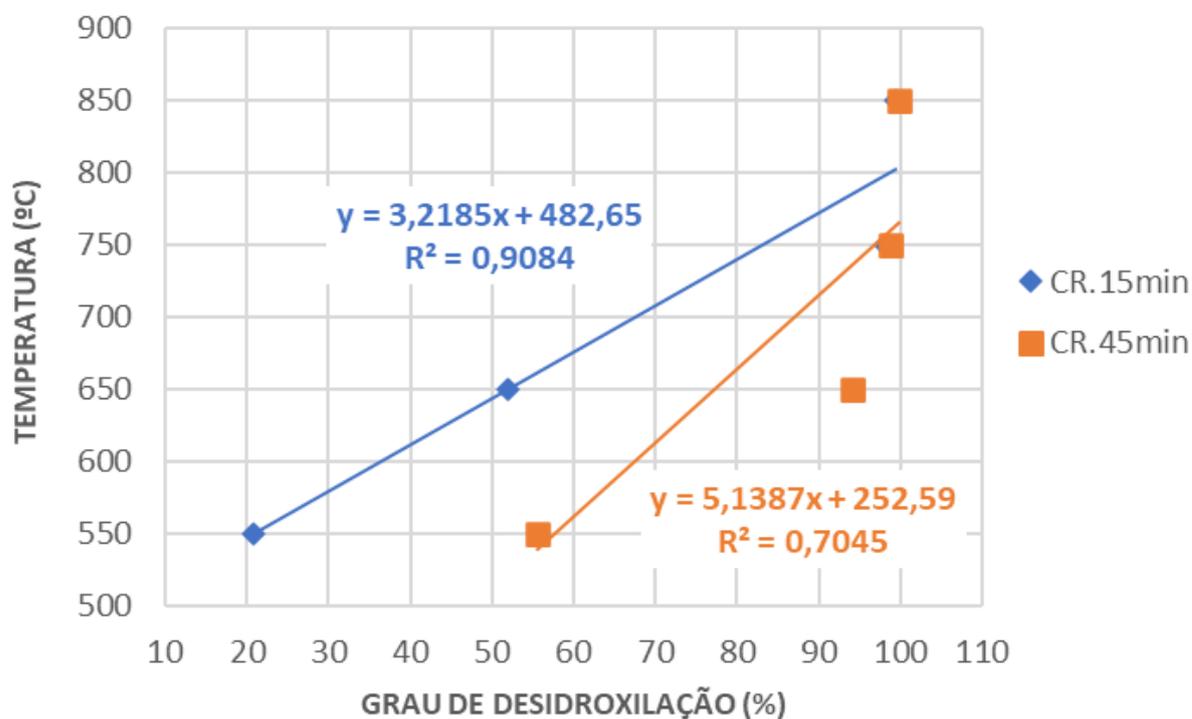
O grau de desidroxilação do caulim branco e rosa foi relacionado com as 4 temperaturas de calcinação adotadas (550, 650, 750 e 850°C). Para realizar esta relação, os dados foram agrupados em duas séries: I) caulim branco/rosa no patamar de calcinação de 15 minutos e, II) caulim branco/rosa no patamar de 45 minutos. Os resultados obtidos destas relações estão apresentados nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 - Relação entre GD e a temperatura de calcinação do CB



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 - Relação entre GD e a temperatura de calcinação do CR



Fonte: Elaborado pelo autor.

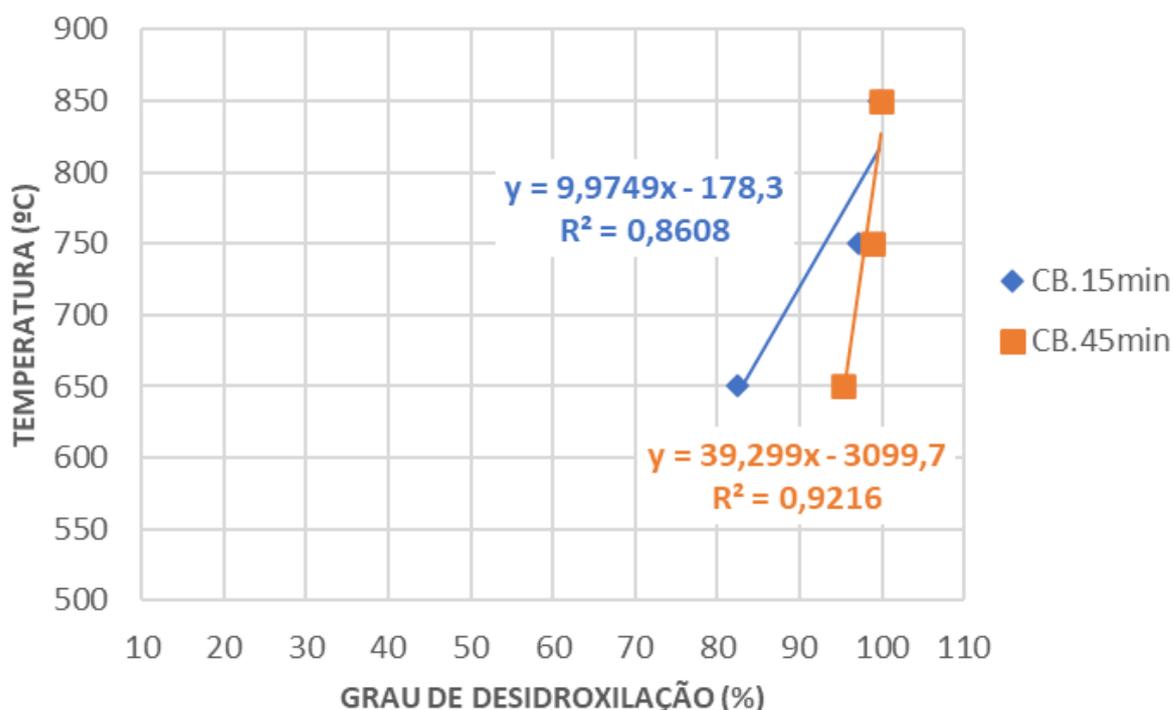
Os dados obtidos para o caulim branco na série de 15 minutos quando comparada à de 45 minutos denotam semelhanças, no entanto, em 15 minutos a relação apresentou maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ), isto é, há aproximadamente 77% de possibilidades de a temperatura de queima justificar o GD obtido. Observa-se também a tendência de que o grau de desidroxilação aumenta à medida que a temperatura de queima é elevada, como o esperado. Outro aspecto observado é que o aumento do tempo de calcinação não interfere no aumento do grau de desidroxilação, deste modo, é possível inferir que a calcinação em 15 minutos é geralmente mais eficiente energeticamente do que a calcinação em 45 minutos.

Em relação ao caulim rosa é possível constatar o elevado  $R^2$  obtido para série de 15 minutos, aproximadamente 91%, possivelmente indicando que neste patamar o aumento progressivo da temperatura de queima pode ter relação direta com o desenvolvimento do grau de desidroxilação do caulim. Por outro lado, a série de 45 minutos embora apresente coeficiente de determinação menor, 70%, apresenta também a mesma tendência de comportamento. Destaca-se ainda que para o caulim rosa, o GD obtido na temperatura de 750°C é 1% menor do que o obtido na temperatura de 850°C. Comparando-se o ganho de GD com o consumo energético do

processo, possivelmente não seja vantajoso calcinar a argila em 850°C dada sua elevada desidroxilação na menor temperatura.

Conforme modelo proposto por Zunino, Martinera e Scrivener (2021), em temperaturas menores que 600°C no processo de ativação térmica, a reatividade desejada das argilas caulínicas não é atingida, no entanto, 550°C foi adotado como temperatura de calcinação nesta pesquisa a fim de que se obtivesse um ponto inicial no processo de determinação do grau de desidroxilação das argilas. Deste modo, a fim de verificar a relação do GD com a temperatura de calcinação, os dados foram organizados conforme ilustrados nas Figuras 43 e 44 onde a temperatura de 550°C e o respectivo GD obtido nesta faixa foram excluídos da relação.

Figura 43 - Relação entre GD e a três maiores temperaturas de calcinação do CB

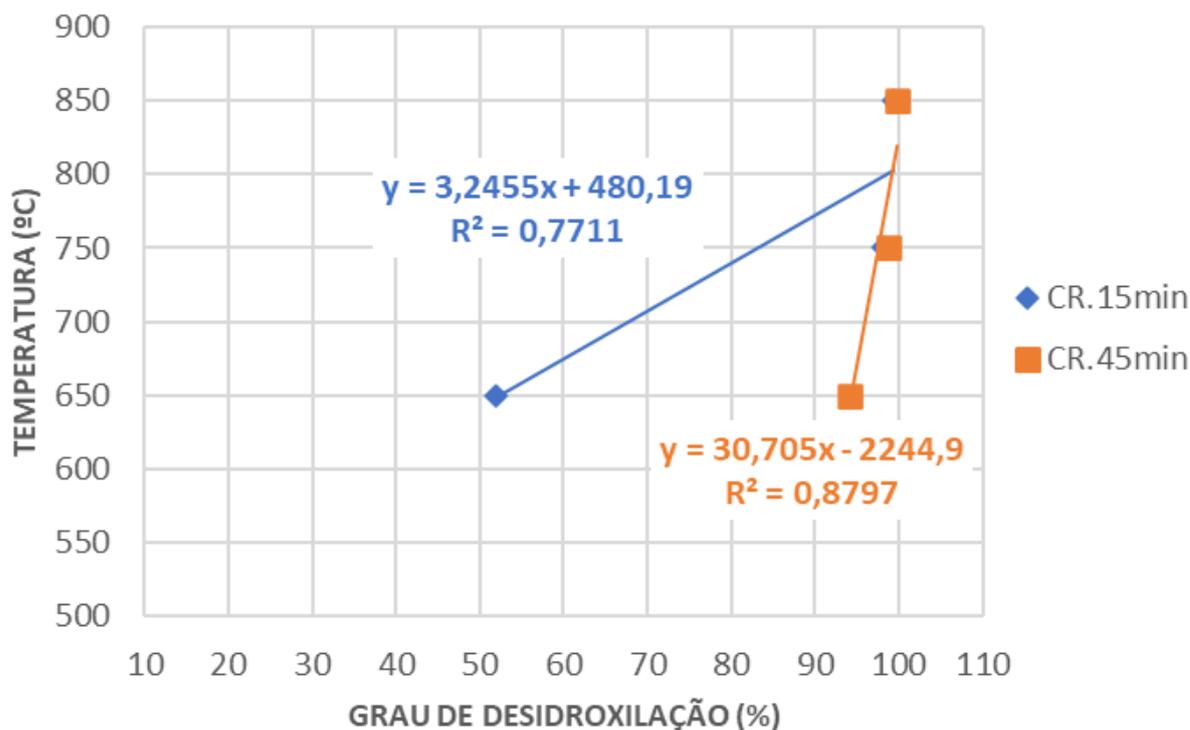


Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na relação apresentada na Figura anterior, é possível identificar que o R<sup>2</sup> atingiu o seu maior valor dentre as relações realizadas, ou seja, 92% para série de 45 minutos do CB. O menor coeficiente de determinação obtido neste novo cenário foi de 77% para a série de 15 minutos do CR. Nos dois casos apresentados neste novo formato, os resultados seguiram a mesma tendência observada anteriormente, ou seja, o grau de desidroxilação obtido está relacionado com o aumento progressivo da temperatura. Porém, é necessário observar o patamar de queima também pois em

15 minutos o GD apresentou maior variação nos resultados com o aumento da temperatura, contudo, isto não foi identificado em 45 minutos pois nesta série de tempo na menor temperatura avaliada o GD atingido foi maior que 90%.

Figura 44 - Relação entre GD e a três maiores temperaturas de calcinação do CR



Fonte: Elaborado pelo autor.

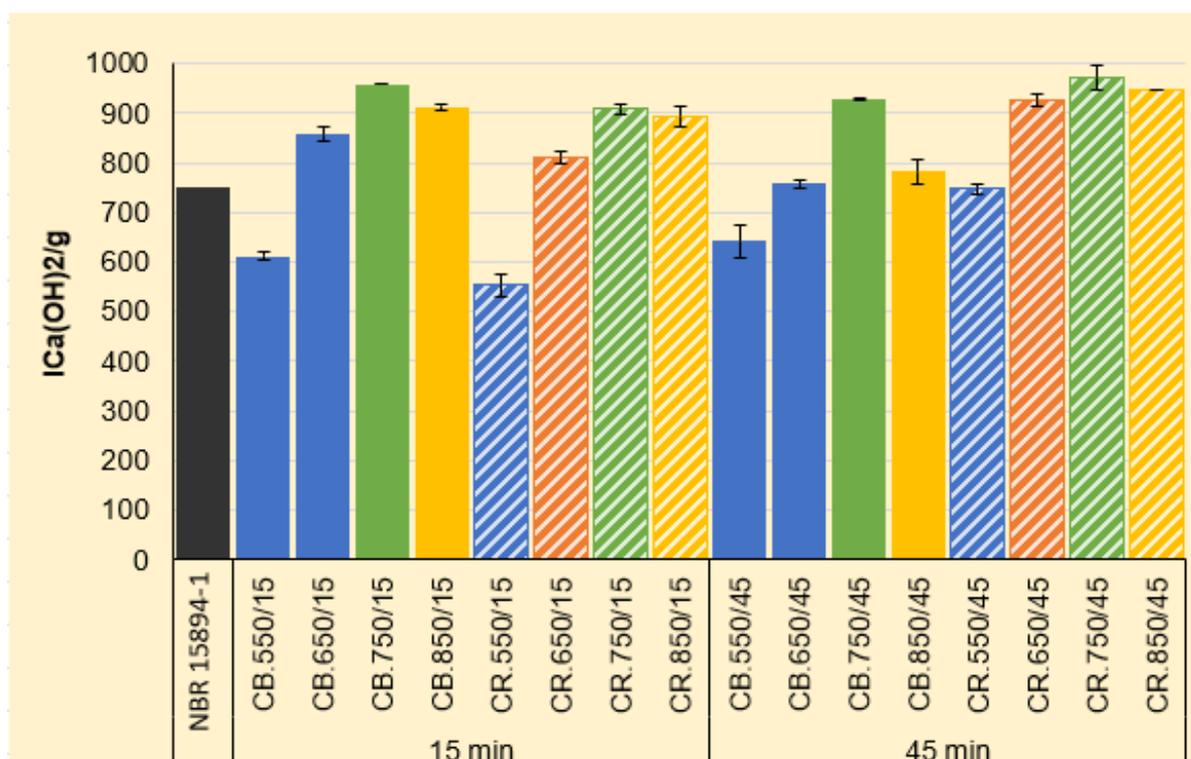
Isto posto, os resultados apresentados podem justificar uma tendência importante para contribuir no entendimento da obtenção do grau de desidroxilação de argilas caulínicas no escopo deste trabalho: I) em patamares de calcinação menores o GD máximo é obtido em temperaturas elevadas e, II) em patamares de calcinação maiores o GD máximo é obtido em temperaturas reduzidas.

Finalizando a caracterização química dos caulins tem-se na Figura 45 os resultados obtidos com o ensaio de Chapelle modificado de acordo com a NBR 15895 (ABNT, 2010). Os resultados foram comparados com o mínimo informado pela NBR 15894-1 (ABNT, 2010) de 750,0 mgCa(OH)<sub>2</sub>/g de teor de hidróxido fixado para metacaulim, utilizado como parâmetro, neste caso, para avaliar em analogia os caulins deste estudo.

Os resultados apresentados são a média de duplicatas onde determinou-se que a variabilidade dos resultados por amostra fosse menor que 5% (erro percentual), deste modo, tem-se os desvios padrão indicados na figura de forma pouco

pronunciada. Caso esta condição não fosse atendida, o ensaio era repetido até que se obtivesse resultados dentro deste enquadramento. Dessa forma, foi possível constatar que na temperatura de 550°C nenhum dos caulins conseguiu atender o mínimo estipulado pela NBR 15894-1 (ABNT, 2010) para índice de atividade pozolânica, independentemente do tempo de calcinação. Este resultado era esperado tendo em vista que em temperaturas menores que 650°C, a reatividade da argila não é máxima (ZUNINO; MARTINERA; SCRIVENER, 2021).

Figura 45 - Índice de atividade pozolânica por Chapelle modificado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se também uma tendência simétrica nos resultados dos dois caulins nas duas séries de tempo (15 e 45 minutos). Em todos os casos a reatividade dos caulins foi aumentando conforme o acréscimo de temperatura atingindo seu valor máximo em 750°C apresentando uma leve tendência de decréscimo da reatividade em 850°C. Com o aumento da temperatura ocorre a recristalização e uma possível aglomeração das partículas dos argilominerais além da fusão de alguns elementos, o que impacta diretamente na perda de reatividade da argila (ZUNINO; MARTINERA; SCRIVENER, 2021). Portanto, o início da perda da reatividade das argilas a partir de 850°C parece estar coerente.

#### 4.1.2 Caracterização física e morfológica

A caracterização física dos caulins branco e rosa no estado natural e calcinado está apresentada nas Tabelas 13 e 14, nas quais constam os resultados obtidos a partir do ensaio de granulometria por difração a laser com a determinação do  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  em  $\mu\text{m}$ , picnometria por gás hélio com os valores obtidos de massa específica dos materiais em  $\text{kg}/\text{m}^3$  e por fim, método de BET para determinação da área superficial específica em  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Tabela 13 - Propriedades físicas do caulim branco natural e calcinado

<b>Propriedades físicas</b>	<b>CB natural</b>	<b>CB.550/15</b>	<b>CB.550/45</b>	<b>CB.650/15</b>	<b>CB.650/45</b>	<b>CB.750/15</b>	<b>CB.750/45</b>	<b>CB.850/15</b>	<b>CB.850/45</b>
<b>D<sub>10</sub> (µm)</b>	1,32	1,40	1,42	1,72	1,82	1,68	1,64	1,82	1,55
<b>D<sub>50</sub> (µm)</b>	5,86	4,40	4,44	3,38	4,49	5,61	4,96	6,98	4,41
<b>D<sub>90</sub> (µm)</b>	21,20	11,67	12,47	5,52	9,23	21,60	14,90	31,41	10,51
<b>Massa específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	2,55	2,53	2,51	2,49	2,47	2,49	2,50	2,51	2,58
<b>Área Superficial específica p/ BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	16,69	15,80	16,48	17,48	16,74	16,46	16,76	16,41	16,36

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14 - Propriedades físicas do caulim rosa natural e calcinado

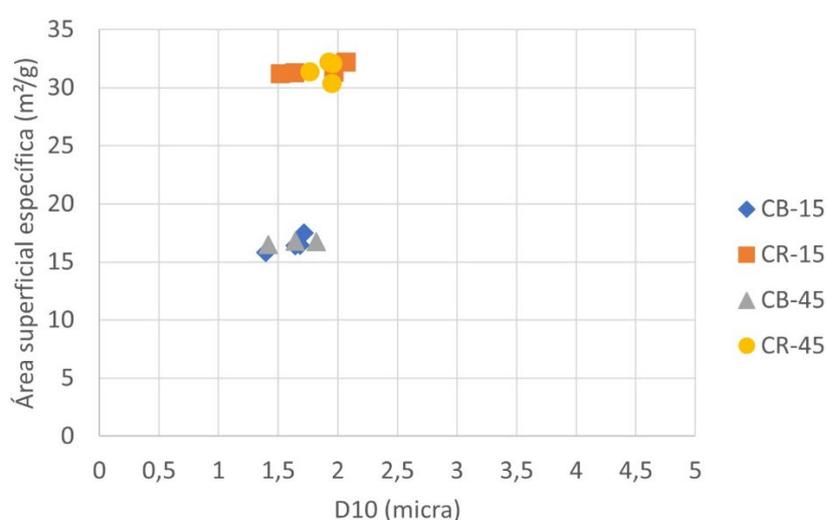
<b>Propriedades físicas</b>	<b>CR natural</b>	<b>CR.550/15</b>	<b>CR.550/45</b>	<b>CR.650/15</b>	<b>CR.650/45</b>	<b>CR.750/15</b>	<b>CR.750/45</b>	<b>CR.850/15</b>	<b>CR.850/45</b>
<b>D<sub>10</sub> (µm)</b>	1,37	1,52	1,76	1,64	1,93	2,07	1,96	1,97	1,95
<b>D<sub>50</sub> (µm)</b>	4,52	4,20	4,28	3,86	4,44	5,63	4,85	5,10	5,11
<b>D<sub>90</sub> (µm)</b>	12,28	10,23	9,04	7,45	8,92	14,22	10,17	11,61	11,42
<b>Massa específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	2,52	2,52	2,50	2,51	2,49	2,51	2,52	2,53	2,55
<b>Área Superficial específica p/ BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	35,41	31,19	31,36	31,29	32,21	32,20	32,09	31,32	30,38

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os caulins branco e rosa no estado natural apresentaram  $D_{50}$  e massas específicas praticamente equivalentes e que, por sua vez, se mantiveram ao longo do processo de calcinação. Mesma observação não pôde ser considerada para o resultado de A.S.E visto que a do caulim rosa é aproximadamente 212% maior que a A.S.E. do caulim branco.

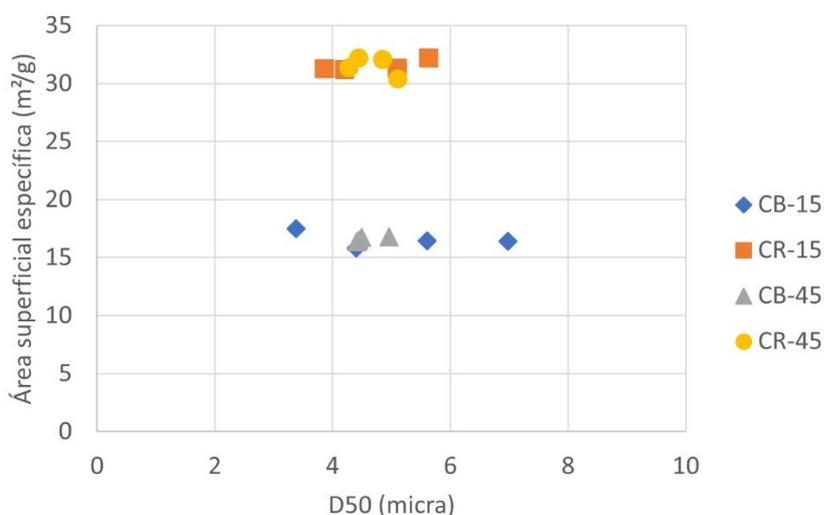
Nas Figuras 46, 47 e 48 estão apresentadas as relações entre os diâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  com a A.S.E. para os dois tipos de caulins calcinados, agrupados por série de tempo de calcinação (15 ou 45 minutos).

Figura 46 - Relação entre  $D_{10}$  e a A.S.E.

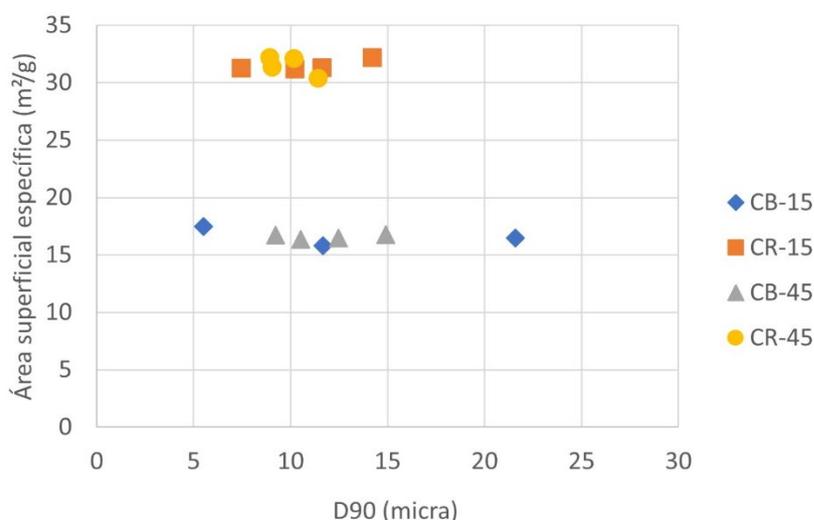


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 - Relação entre  $D_{50}$  e a A.S.E.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 - Relação entre D<sub>90</sub> e a A.S.E.

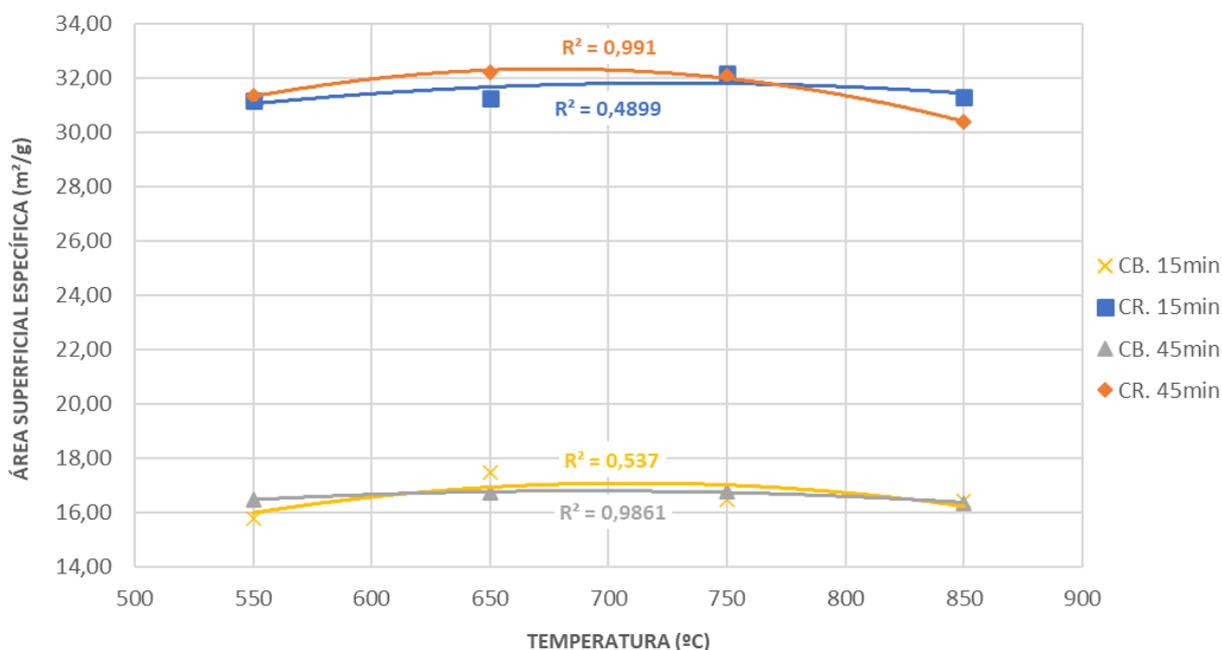
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na relação entre o D<sub>10</sub> e a A.S.E., constatou-se pouca variabilidade nos resultados, isto porque tanto os valores do diâmetro quanto de área apresentam nesta faixa valores muito similares para os dois caulins avaliados. Contudo, essa variabilidade nos resultados aumenta à medida que o diâmetro acumulado das partículas também aumenta. Avaliando-se às três relações, percebe-se também que o caulim rosa foi o que apresentou menor variação, ou seja, a A.S.E. não se altera de forma expressiva com a variação na dimensão das partículas. Por fim, evidencia-se que a A.S.E. praticamente não se altera em função do processo de ativação térmica. A maior diferença observada nos resultados apresentados refere-se à origem das argilas, ou seja, distribuições granulométricas em geral muito próximas, no entanto, com A.S.E distintas (do CR é cerca de 2 vezes maior que o CB). Este aspecto pode ser explicado, provavelmente, em virtude da morfologia e porosidade das argilas em seu estado natural.

Na Figura 49 estão apresentados os resultados da relação entre a temperatura de calcinação e a área superficial específica dos caulins branco e rosa, agrupados em séries de 15 e 45 minutos. Foi possível observar que nas duas séries de tempo avaliadas a tendência de comportamento dos dois caulins foi a mesma. Deste modo é possível inferir que a temperatura calcinação não está influenciando efetivamente no resultado da área superficial específica, dada a reduzida variabilidade desta propriedade ao longo do processo térmico. Contudo, observa-se uma discreta

tendência à diminuição da A.S.E. a partir de 850°C, o que pode indicar essa como sendo a temperatura limite de recristalização das partículas.

Figura 49 - Relação entre a temperatura de calcinação e A.S.E.



Fonte: Elaborado pelo autor.

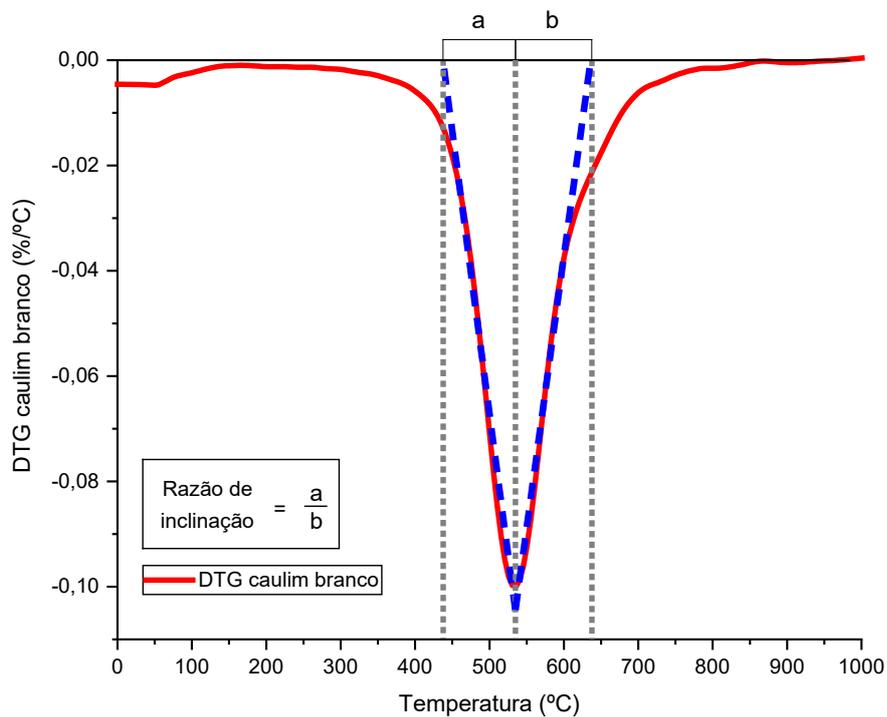
A regularidade superficial dos caulins branco e rosa no estado natural também foi verificada, dando continuidade a caracterização das propriedades físicas dos argilominerais. Este resultado foi obtido a partir da razão de inclinação da DTG do caulim no estado natural, conforme procedimento detalhado no método deste trabalho. Sendo assim, as razões de inclinação foram obtidas com a DTG ilustrada nas Figuras 50 e 51. Na Tabela 15 estão indicados os resultados obtidos a partir das razões das inclinações da DTG, onde é possível constatar que os dois caulins obtiveram razão de inclinação próximas a 1.

Tabela 15 - Regularidade superficial do caulim branco e rosa no estado natural

Amostra	Razão de Inclinação (a/b)
Caulim branco	0,9424
Caulim rosa	1,0460

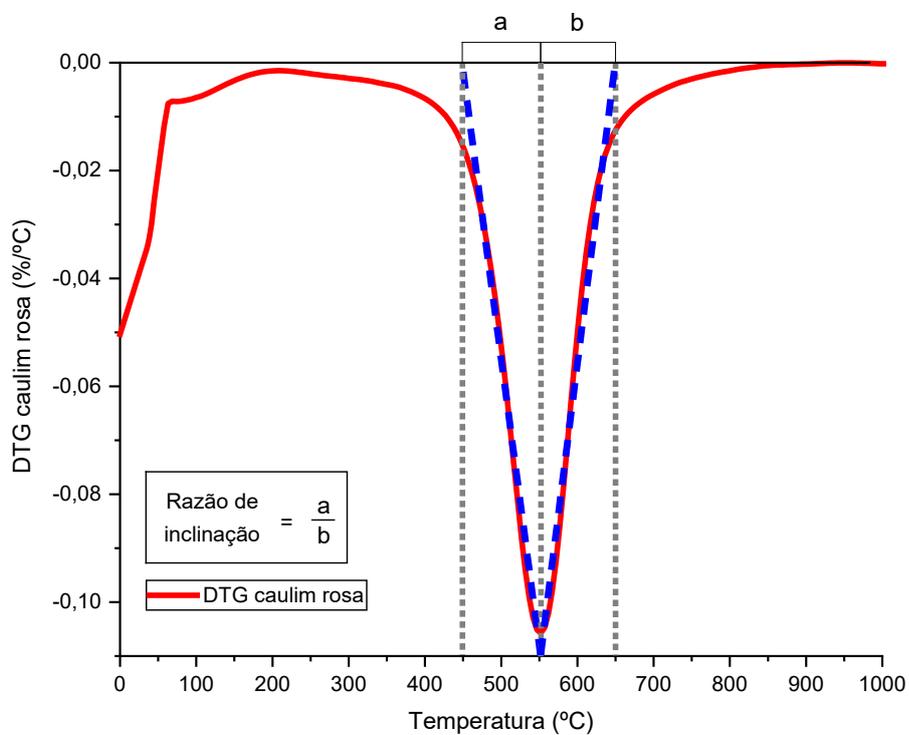
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - Regularidade superficial do caulim branco a partir da DTG



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 - Regularidade superficial do caulim rosa a partir da DTG

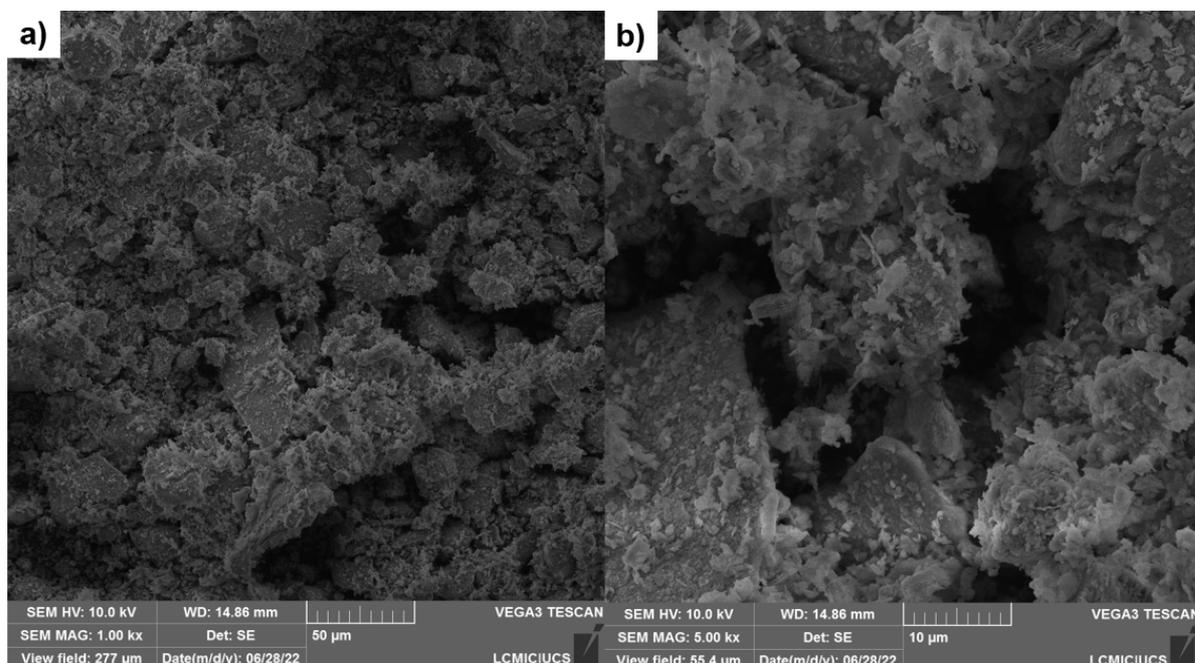


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do resultado obtido de razão de inclinação da DTG, é possível afirmar que os caulins avaliados neste estudo possuem elevada regularidade de superfície, ou ainda, pode-se dizer que apresentam ausências de grandes defeitos superficiais (AMBROISE, 1984; BICH, 2005; BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009). Esta regularidade superficial pode corroborar os resultados obtidos com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), isto porque, uma superfície regular tende a apresentar em sua morfologia, lâminas pseudo-hexagonais (MUZENDA *et al.* 2020).

Nas Figuras 52, 53, 54 e 55 estão apresentados os resultados de MEV para os dois caulins avaliados no estado natural. Nas imagens com ampliação de 1k e 5k não foram identificadas as folhas pseudo-hexagonais das argilas caulínicas, no entanto, com o aumento da ampliação esta verificação é possível, conforme destacado em amarelo nas Figuras 53 e 55. Dessa forma, a exemplo de Wilson, Wilson e Patey (2014), Shafiq *et al.* (2015), Muzenda *et al.* (2020) e Zunino (2020), foram identificados na maior ampliação dos caulins branco e rosa, folhas pseudo-hexagonais em formato de “nuvem”, sobrepostas, o que pode explicar a elevada pureza dos caulins tendo em vista que lâminas deste tipo são identificadas na morfologia de argilas com elevada porcentagem de caulinita.

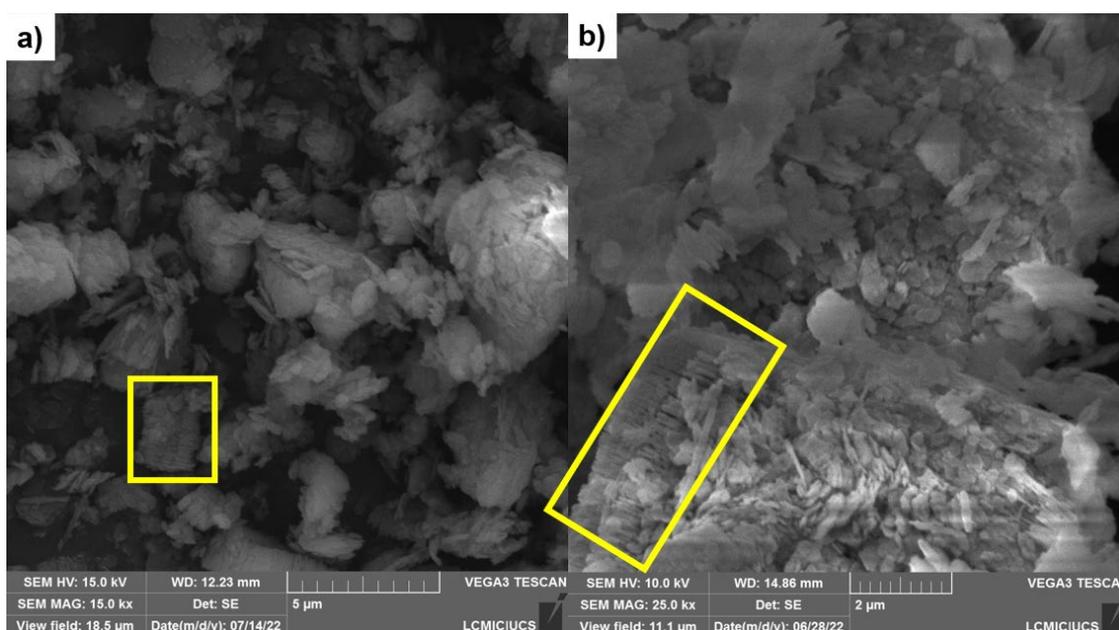
Figura 52 - MEV do caulim branco a) 1.00kx e, b) 5.00kx



Fonte: Elaborado pelo autor.

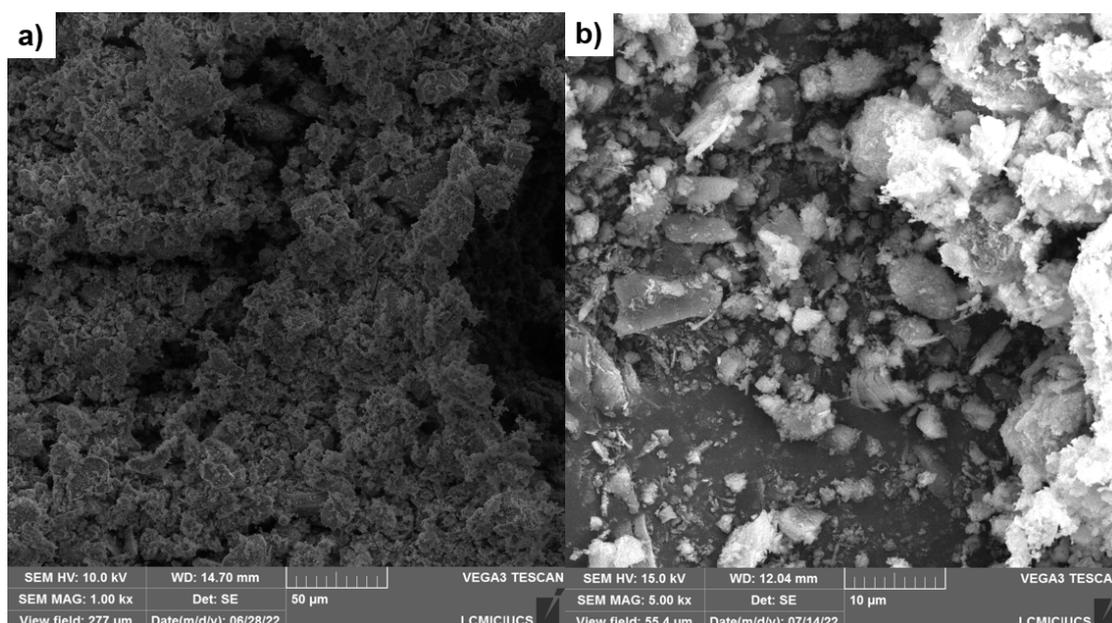
Outro aspecto relevante está na relação entre a razão de inclinação obtida para os caulins e a presença das folhas pseudo-hexagonais em sua morfologia. Pode-se dizer o caulim rosa apresentou a maior razão de inclinação e também, foi o caulim que aparentemente, apresentou as folhas pseudo-hexagonais mais regulares (densas), ou seja, sem a interferência de outras partículas ao seu redor.

Figura 53 - MEV do caulim branco com destaque às folhas pseudo-hexagonais  
a) 15.0kx e, b) 25.0kx



Fonte: Elaborado pelo autor.

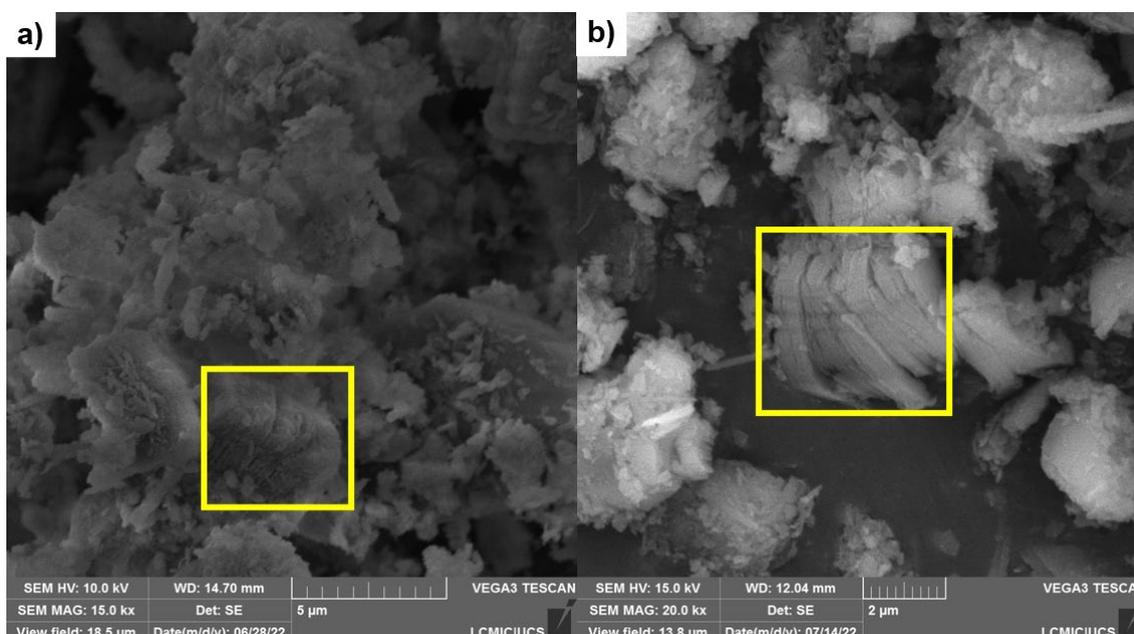
Figura 54 - MEV do caulim rosa a) 1.00kx e, b) 5.00kx



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 - MEV do caulim rosa com destaque às folhas pseudo-hexagonais

a) 15.0kx e, b) 20.0kx



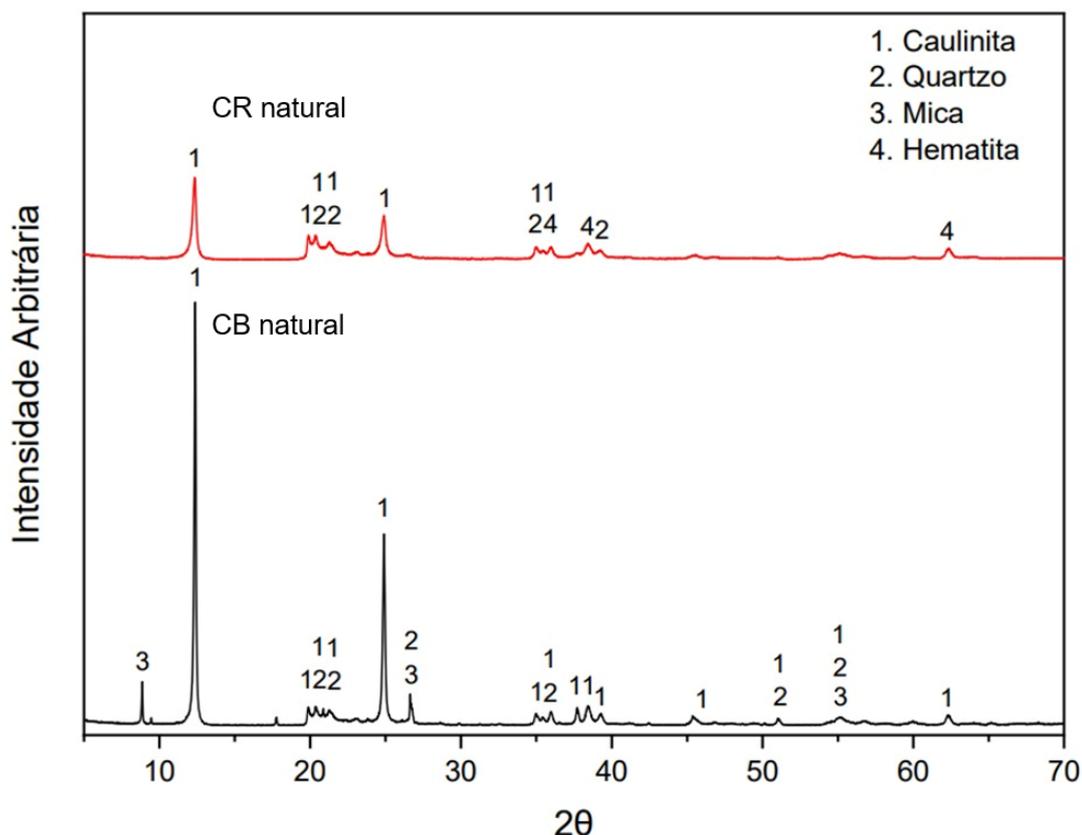
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1.3 Caracterização mineralógica

O DRX dos caulins branco e rosa no estado natural foi realizado a fim de verificar a presença de caulinita nos difratogramas, conforme ilustrado na Figura 56. Sendo assim, foi possível identificar nos dois caulins avaliados o pico mais acentuado de caulinita em  $2\theta = 12,34^\circ$ , exatamente como constatado por Yanguatin *et al.* (2019) para argilas caulíníficas. Outro aspecto a ser destacado é a presença predominante de picos de caulinita nas duas amostras avaliadas. Foram identificados ainda outros minerais como quartzo e mica (o que era esperado), visto que, os caulins não foram considerados totalmente puros a partir da estequiometria realizada com os resultados da análise termogravimétrica (Tabela 12).

Por fim, destaca-se que o amorfismo dos caulins não foi identificado nos difratogramas, isto pois, as amostras avaliadas não apresentavam reatividade, ou seja, conforme mencionado anteriormente as amostras foram avaliadas no estado natural. De acordo com o descrito na literatura o halo amorfo em amostras de argilas calcinadas é pronunciado entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $30^\circ$ , o que não foi observado neste caso.

Figura 56 - DRX do caulim branco e rosa no estado natural



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.2 Comportamento das pastas de cimento

Na sequência, são apresentados os resultados de análise relativo à reatividade das argilas estudadas no comportamento de pastas de cimento, bem como, o índice mecânico de reatividade. As análises foram realizadas em pastas com 7 dias de idade.

### 4.2.1 Análise térmica

A análise de reatividade por análise termogravimétrica avaliou o consumo de CH nas pastas com argilas calcinadas, bem como o teor de água quimicamente combinada estando os resultados apresentados de forma resumida na Tabela 16. Para entendimento dos resultados apresentados relacionados ao consumo de CH, cabem as seguintes considerações: I) o teor de Portlandita “consumido” foi aquele que participou da reação pozolânica e, deste modo, pode-se dizer que foi consumido, II) o teor de Portlandita remanescente foi considerado como sendo o teor de CH que não participou da reação pozolânica, ou seja, é o teor excedente e, III) os dados

apresentados estão em porcentagem considerando como referência o teor inicial de Portlandita da pasta referência subtraído 25%, ou seja, 75% do teor de CH da pasta referência (para equivaler ao teor de substituição adotado). Deve-se ressaltar que este é um valor aproximado. Sabe-se que a termodinâmica da hidratação de pastas de cimento pode se modificar em função de vários aspectos quando incorpora-se adições minerais à matriz podendo, desta forma, alterar a taxa de precipitação dos diversos produtos hidratados.

Tabela 16 - Teor de CH remanescente, teor de CH consumido e teor de água quimicamente combinada (Wb)

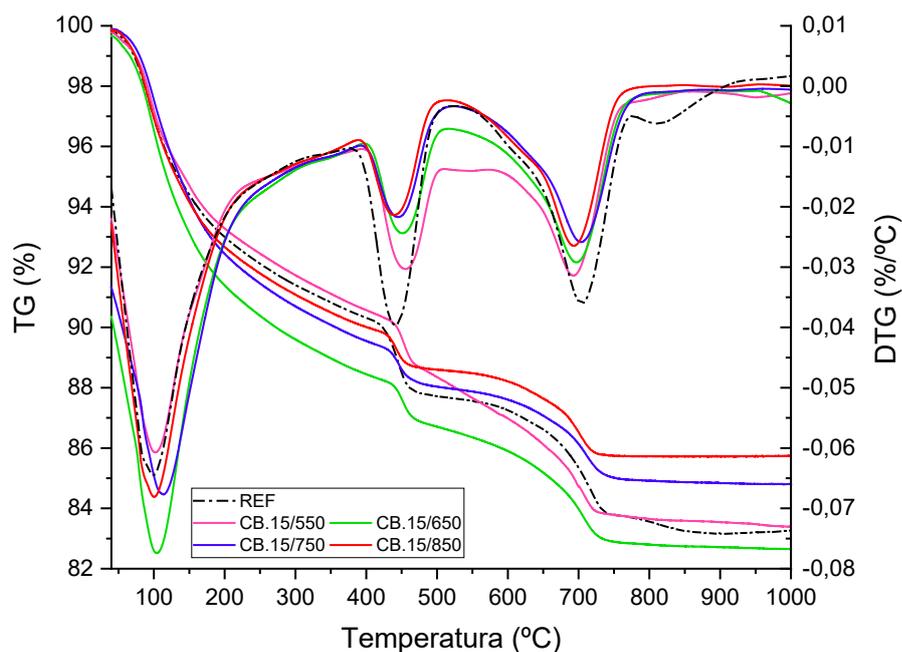
<b>PASTA</b>	<b>Teor CH consumido (%)</b>	<b>Teor CH remanescente (%)</b>	<b>Wb (%)</b>
<b>CB.550/15</b>	28,40	17,96	13,19
<b>CB.650/15</b>	35,45	16,20	15,33
<b>CB.750/15</b>	41,28	14,73	13,59
<b>CB.850/15</b>	39,61	15,15	12,87
<b>CR.550/15</b>	34,00	16,56	13,06
<b>CR.650/15</b>	37,62	15,65	13,89
<b>CR.750/15</b>	41,86	14,59	13,74
<b>CR.850/15</b>	28,01	18,06	13,55
<b>CB.550/45</b>	28,33	17,98	14,17
<b>CB.650/45</b>	34,45	16,45	13,70
<b>CB.750/45</b>	45,90	13,57	14,00
<b>CB.850/45</b>	44,93	13,82	13,62
<b>CR.550/45</b>	36,79	15,86	13,34
<b>CR.650/45</b>	41,58	14,66	13,57
<b>CR.750/45</b>	48,26	12,98	13,83
<b>CR.850/45</b>	45,69	13,63	13,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir nas Figuras 57 a 61 estão apresentadas de forma gráfica os resultados obtidos na análise termogravimétrica das pastas de caulim branco, caulim rosa e pasta referência em todas às temperaturas de calcinação nas duas séries de tempo. Deste modo, nas curvas de DTG apresentadas foram identificados três picos característicos: I) 80~100°C (pico do C-S-H e etringita), II) 400~500°C (pico da Portlandita e, III) 700°C (pico do Carbonato de Cálcio). Estes mesmos picos e respectivas temperaturas estão de acordo com os encontrados na literatura por diversos autores (PUERTA-FALA *et al.* 2015; LOTHENBACH *et al.* 2008; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; MALACARNE, 2019; PY, 2021; HAN *et al.* 2022).

Nas Figuras 57 e 58 podem ser verificadas as análises termogravimétricas para as pastas de caulins branco e rosa na série de 15 minutos. É possível perceber que em ambos os casos o pico da formação de C-S-H e etringita (pico em 100°C) foi menor na temperatura de 550°C e maior em 650°C. As temperaturas de 750 e 850°C apresentarem picos semelhantes e próximos a pasta referência. A menor formação de produtos hidratados em 550°C pode ser justificada pela baixa atividade pozolânica dos caulins nesta temperatura de calcinação (conforme verificado com os resultados de Chapelle Modificado), contudo, uma análise de DRX deve ser realizada para confirmar tal hipótese. O pico mais expressivo na temperatura de 650°C do caulim branco pode justificar os resultados obtidos de resistência mecânica, assim como, a similaridade dos picos observados para o caulim rosa em 100°C.

Figura 57 - TG/DTG das pastas de caulim branco em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 15 minutos



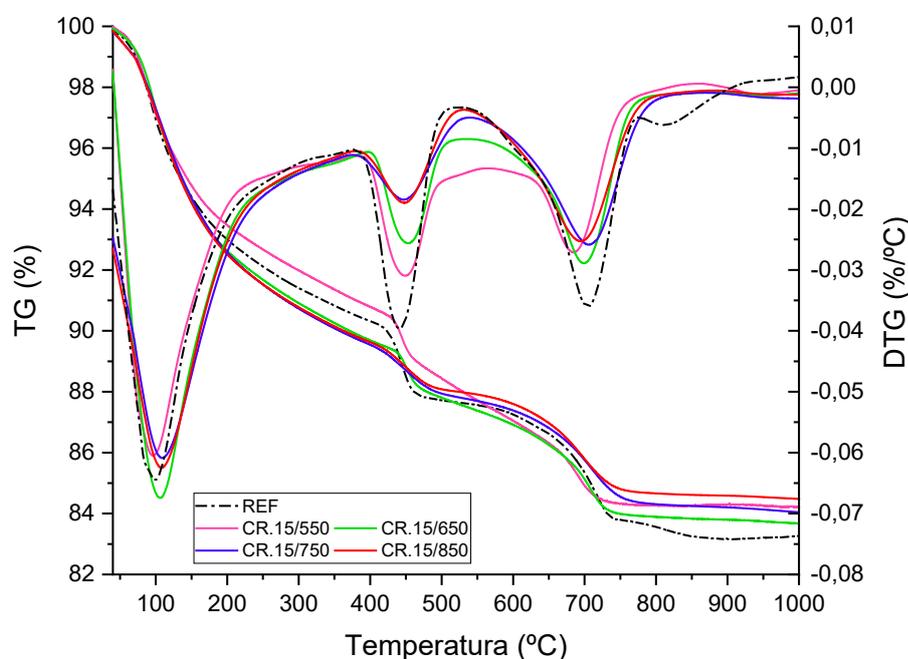
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao consumo de Portlandita (pico em 500°C) foi possível perceber um comportamento muito semelhante dos dois caulins, conforme segue: I) em ambos os casos a pasta referência apresentou maior porcentagem de CH remanescente (o que era esperado em razão da maior porcentagem de clínquer), seguida das pastas com caulins calcinados em 550, 650, 850 e 750°C, II) as pastas com os caulins calcinados nas duas maiores temperaturas apresentaram picos sobrepostos (comportamento semelhantes) e, por fim, III) o comportamento similar observado para

as pastas contendo caulim pode ser justificado em razão da atividade pozolânica ser mais expressiva em idades mais avançadas.

Analisando-se o pico de descarbonatação da Calcita (pico em 700°C) percebe-se que em ambos os casos os resultados estão coerentes com os cimentos propostos. A pasta referência apresentou pico em maior intensidade que as pastas com substituição, isto porque, no cimento referência não há substituição e por sua vez, deve apresentar maior porcentagem de calcário na mistura quando comparada às pastas com substituição.

Figura 58 - TG/DTG das pastas de caulim rosa em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 15 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 59 e 60 estão apresentados os resultados da análise termogravimétrica das pastas de caulins branco e rosa na série de 45 minutos. No pico em 100°C foi possível identificar que todas as pastas obtiveram intensidades de picos maiores que a pasta referência, o que não ocorreu na série de 15 minutos. Este resultado pode indicar uma maior formação de produtos de hidratação (C-S-H e etringita) na série de 45 minutos quando comparada a série de 15 minutos, no entanto, uma análise por DRX deve ser realizada para identificar estas fases de produtos hidratados.

Figura 59 - TG/DTG das pastas de caulim branco em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 45 minutos

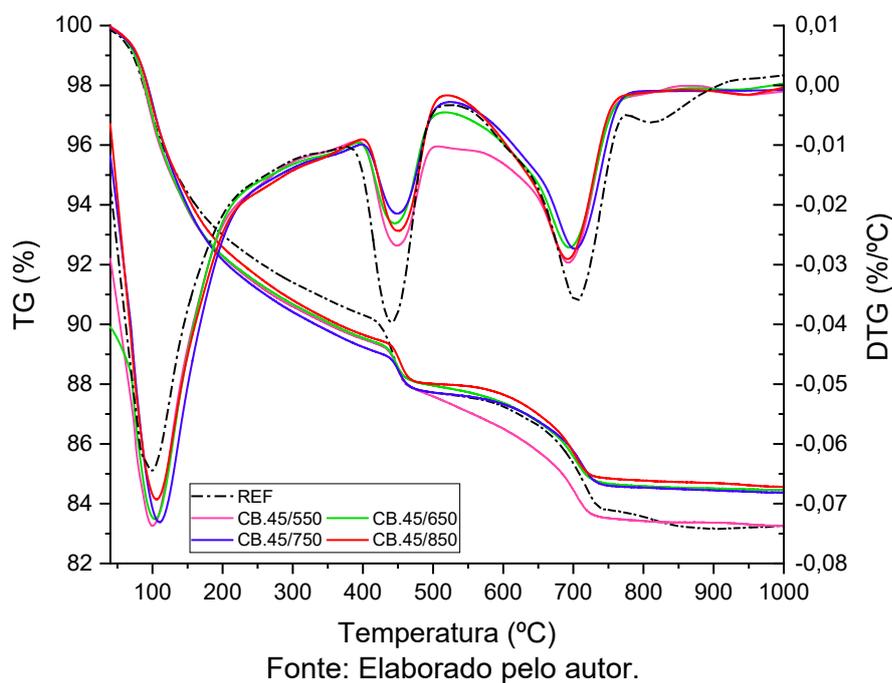
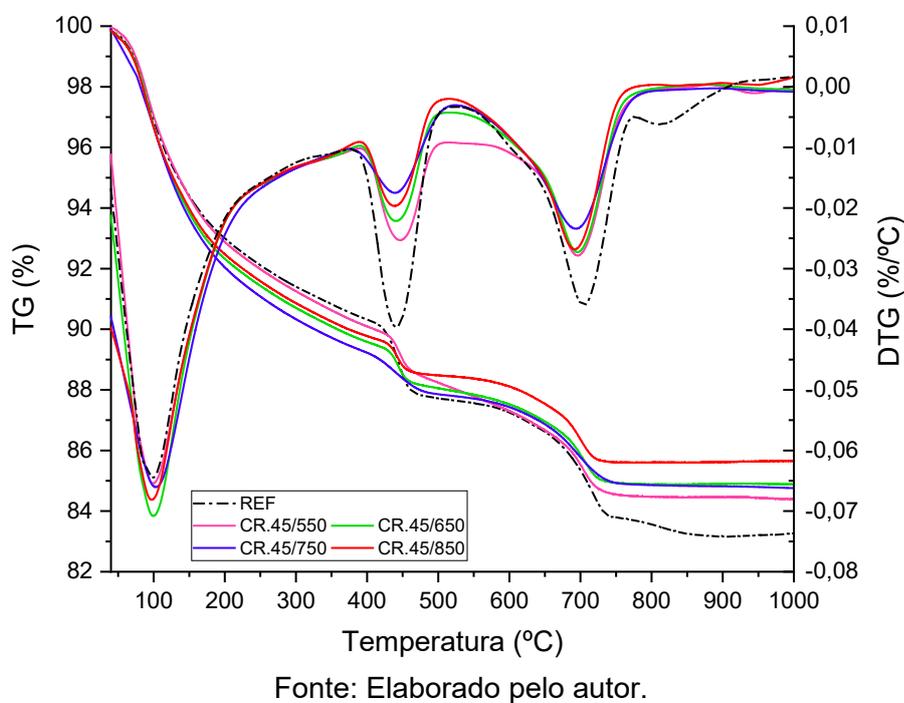


Figura 60 - TG/DTG das pastas de caulim rosa em todas às temperaturas de calcinação agrupadas na série de 45 minutos



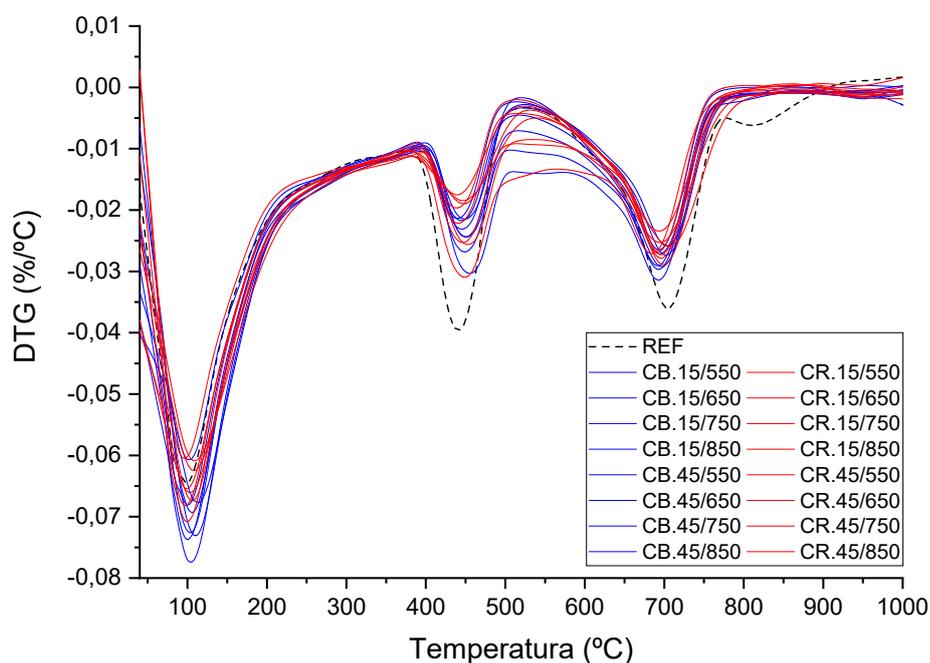
Analisando o segundo pico que representa a quantidade remanescente de Portlandita no sistema, constatou-se que os resultados na série de 45 minutos foram semelhantes aos da série de 15 minutos, no entanto, cabe destacar que: I) o consumo

de hidróxido de cálcio das pastas com substituição foi maior do que na pasta referência em todos os casos, II) os picos da série de 45 minutos tenderam a uma sobreposição para um mesmo tipo de caulim, indicando desta forma, resultados similares para esta série de tempo. Vale ainda destacar que a pasta que apresentou maior consumo de CH foi aquela em que a calcinação do caulim ocorreu na temperatura de 750°C, tanto na série de 15 quanto na de 45 minutos.

Se tratando do pico de descarbonatação da Calcita, constatou-se comportamento similar ao da série de 15 minutos, ou seja, os picos das pastas com substituição foram menos acentuados que a pasta referência para os dois tipos de caulim, conforme o esperado. Destaca-se ainda que em ambas as séries de tempo a pasta calcinada em 750°C foi a que apresentou maior capacidade em reagir com o calcário, tendo em vista seu maior consumo de  $\text{CaCO}_3$ . Isto pode estar relacionado com a reatividade e alcalinidade da pasta em questão (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Percebe-se ainda uma tendência dos referidos picos em deslocarem-se para a direita em relação ao pico da pasta referência. Tal resultado pode ser justificado pela presença de alumina extra no sistema proveniente dos caulins (SOUSA; RÊGO, 2021; KLIMESCH; RAY, 1998).

Na Figura 61 a seguir estão ilustrados todos os resultados de DTG para as pastas avaliadas neste estudo (REF, CB e CR).

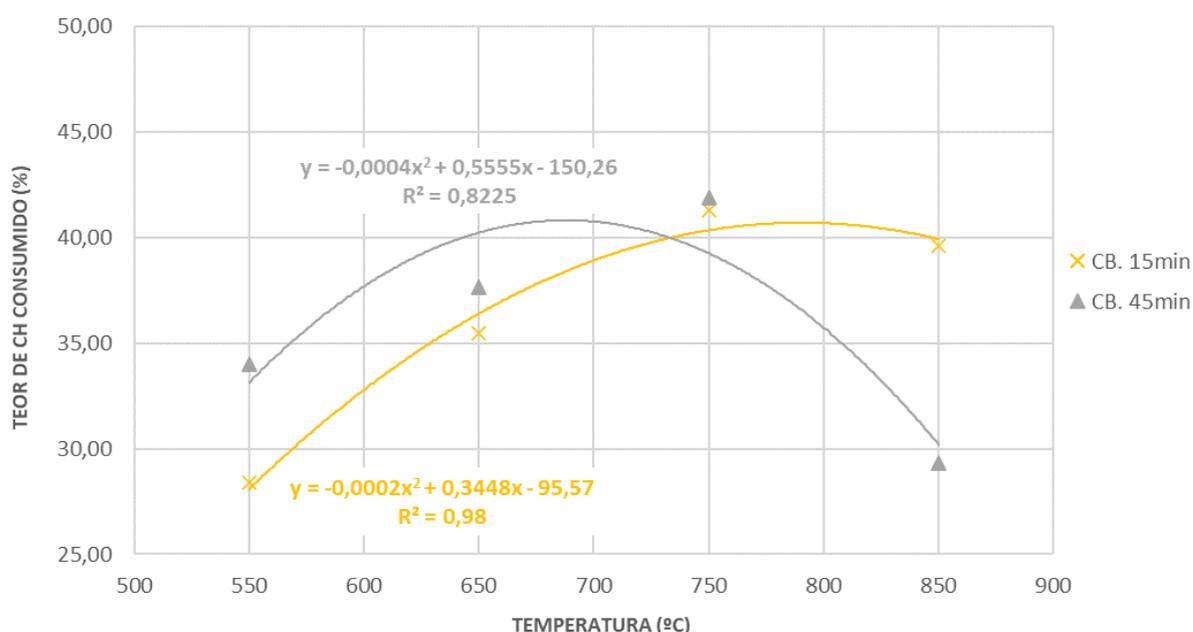
Figura 61 - TG/DTG das pastas de caulim branco e rosa em todas às temperaturas de calcinação nas duas séries de tempo



Na Figura anterior foi possível constatar de forma gráfica que em todos os casos o consumo de Portlandita e Calcita foi maior para as pastas com substituição do que para a pasta referência. Comparando-se as pastas de caulim branco com as pastas de caulim rosa, observa-se o seguinte: I) as pastas de caulim branco apresentaram picos maiores característicos da formação de C-S-H e etringita e, II) as pastas de caulim rosa apresentaram maior consumo de Portlandita e Calcita.

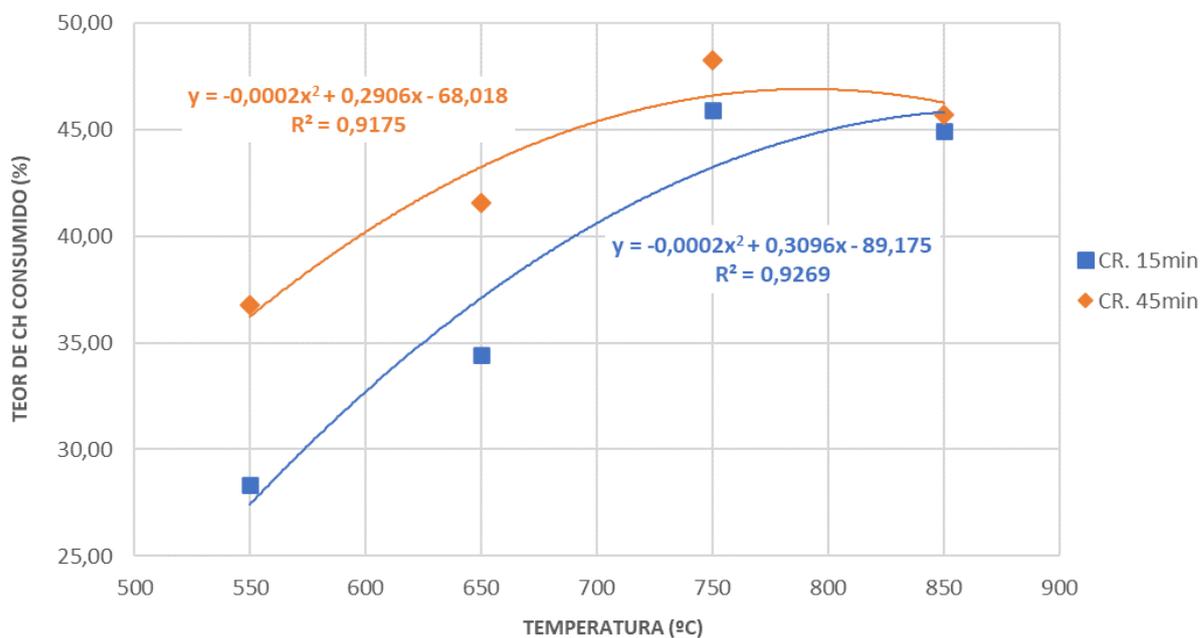
Na sequência estão ilustradas nas Figuras 62 e 63 a relação entre o consumo de Portlandita das pastas com a temperatura de calcinação dos caulins branco e rosa nas duas séries de tempo. Em ambas as situações o comportamento se deu de forma similar, ou seja: I) as pastas elaboradas tanto com CB quanto com CR apresentaram maior consumo de CH nas temperaturas iniciais (550 e 650°C) para a série de 45 minutos, II) em 750°C foi atingido o consumo máximo de CH com resultados equivalentes para as duas séries de tempo e, III) na maior temperatura (850°C) o consumo de CH apresentou leve queda para os dois caulins nas duas séries de tempo. Estes resultados complementam os obtidos no ensaio de Chapelle Modificado onde foi possível constatar que a atividade pozolânica dos caulins atingiu o valor máximo em 750°C. A partir desta temperatura a reatividade dos caulins apresentou uma tendência de queda, assim como constatado no consumo de CH.

Figura 62 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco na série de 15 e 45 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

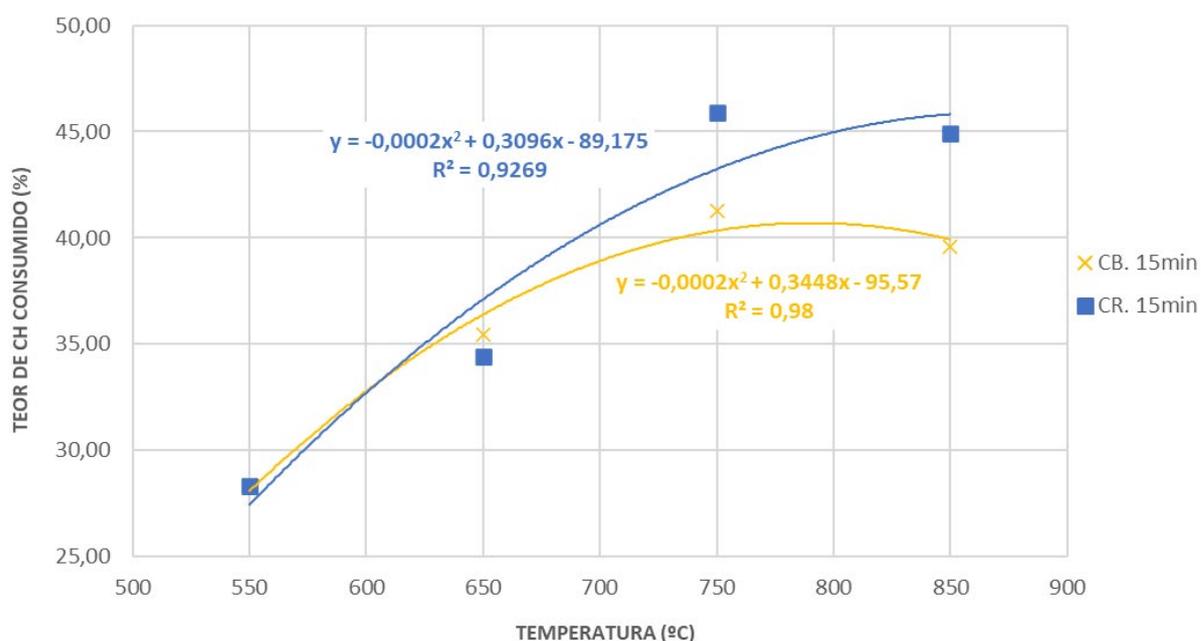
Figura 63 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim rosa na série de 15 e 45 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

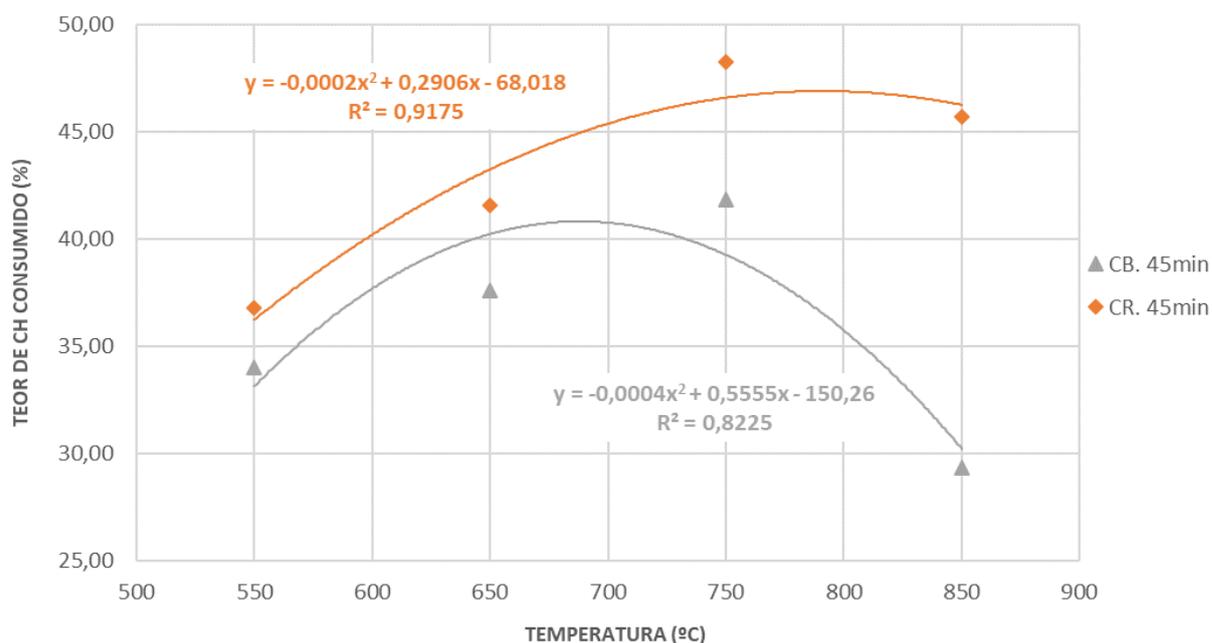
Para viabilizar a comparação do consumo de CH entre o caulim branco e rosa, foram organizados nas Figuras 64 e 65 a seguir, os dados por série de tempo, ou seja, CB e CR na série de 15 minutos e posteriormente, na série de 45 minutos.

Figura 64 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa na série de 15 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa na série de 45 minutos



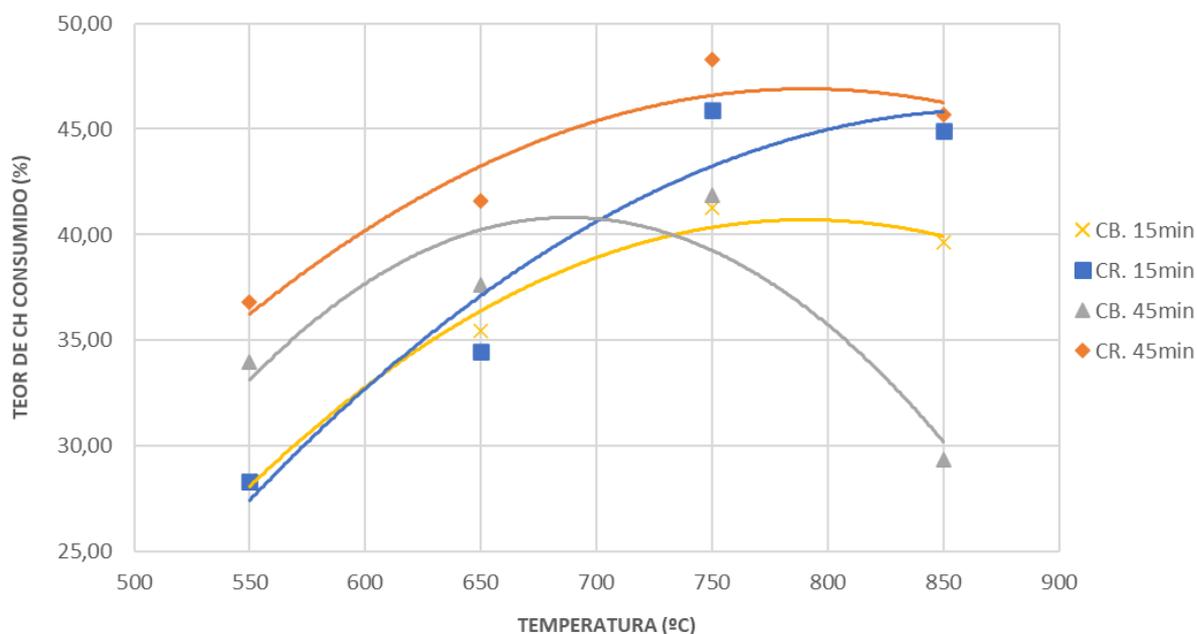
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise dos resultados apresentados anteriormente, foi possível realizar as seguintes considerações: I) em ambas as séries de tempo os caulins branco e rosa apresentaram comportamento similar, ou seja, o consumo de Portlandita aumentou com o aumento de temperatura até o valor máximo atingido na temperatura de 750°C, II) na maior temperatura, 850°C, o consumo de CH em ambos os caulins nas duas séries de tempo apresentou queda, III) o consumo de CH nas duas séries de tempo foi maior para o caulim rosa, indicando, possivelmente, a maior reatividade deste tipo de caulim, IV) na série de 15 minutos o consumo de hidróxido de cálcio do CR foi aproximadamente 11% maior que o CB em 750°C e 13% em 850°C e, V) esta diferença aumenta ainda mais quando analisada a série de 45 minutos: o aumento no consumo de CH do CR foi de aproximadamente 15% em relação ao CB em 750°C e de 55% em 850°C.

Na Figura 66 estão ilustrados os resultados de consumo de CH das pastas elaboradas com os caulins branco e rosa nas duas séries de tempo. Deste modo, foi possível perceber que a série de 15 minutos para ambos os caulins foi a série que apresentou menor variabilidade nos resultados, ou seja, as curvas de tendência estão em parte sobrepostas. Também foi possível destacar de forma gráfica que dentre as

pastas avaliadas, a de caulim rosa foi a que apresentou maior consumo de Portlandita nas duas séries de tempo.

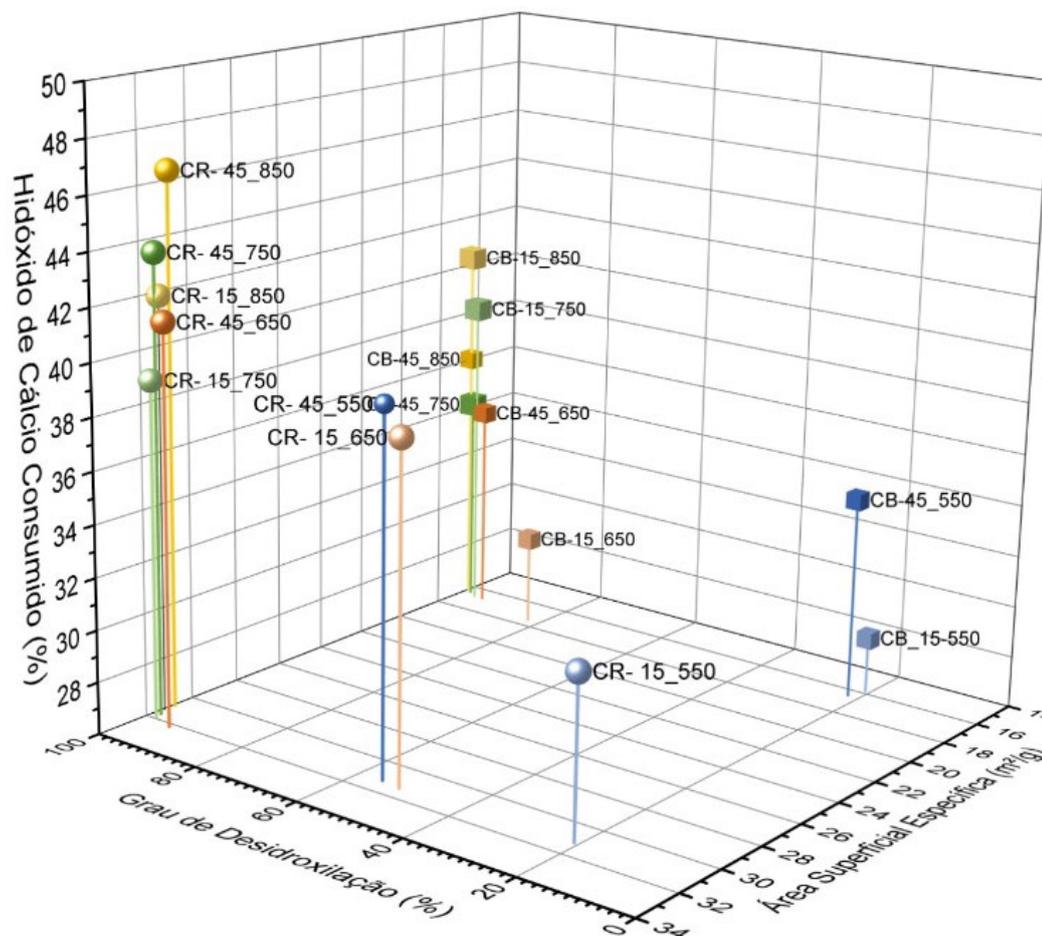
Figura 66 - Relação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa nas duas séries de tempo



Fonte: Elaborado pelo autor.

O consumo de CH foi relacionado com grau de desidroxilação e A.S.E. dos caulins avaliados, conforme ilustração apresentada na Figura 67. Os dados indicam que, em geral, o CR apresentou maior consumo de Portlandita do que o CB, corroborando as análises apresentadas anteriormente. Sendo as características químicas de ambas as argilas semelhantes, ou seja, os teores de óxidos de Si e Al e consequentemente de caulinita com valores muito próximos, assim como, os graus de desidroxilação obtidos também similares, essa diferença no consumo de CH, com base nos dados apresentados, pode ser atribuída à área superficial específica 2 vezes maior do CR em relação ou CB. Deste modo, esta propriedade física e intrínseca dos caulins calcinados pode estar contribuindo sensivelmente para o desenvolvimento da reatividade dos cimentos. Há de se considerar também que o  $D_{50}$  das partículas dos caulins branco e rosa não difere grandemente no estado natural, nem tampouco após a calcinação, portanto, não pode ser utilizado como critério para justificar a reatividade dos caulins. Sendo assim, a A.S.E. dos caulins parece ser a característica determinante, nesse caso, para justificar o maior consumo de Portlandita.

Figura 67 - Relação entre consumo de CH, grau de desidroxilação e A.S.E.

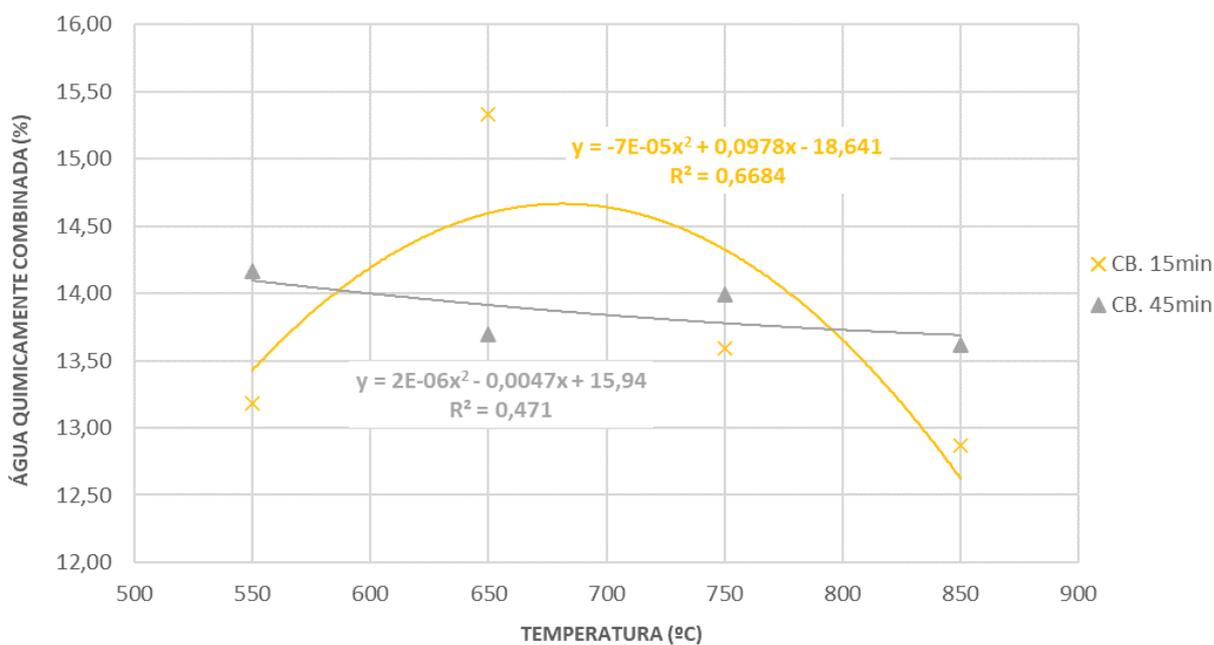


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos de água quimicamente combinada (Wb) foram relacionados com a temperatura de calcinação dos caulins, tanto para o CB quanto para o CR nas duas séries de tempo, conforme ilustrado nas Figuras 68 e 69. Deste modo, é possível inferir o seguinte: I) os resultados de Wb do CB apresentaram maior variabilidade quando comparados aos valores obtidos para o CR, II) em geral, os resultados apresentaram uma tendência de comportamento muito similar aos resultados de consumo de hidróxido de cálcio, ou seja, a Wb também evoluiu com o aumento progressivo da temperatura de calcinação, apresentando também uma leve queda na maior temperatura (850°C), III) muito embora a reatividade dos caulins no caso específico deste trabalho, pareça estar mais associada aos valores de A.S.E., pode-se dizer que às temperaturas mínima e máxima adotadas para calcinação dos caulins (550 e 850°C) não são favoráveis ao desenvolvimento de reatividade destes argilominerais, conforme observado por diversos autores (MSINJILI *et al.* 2019;

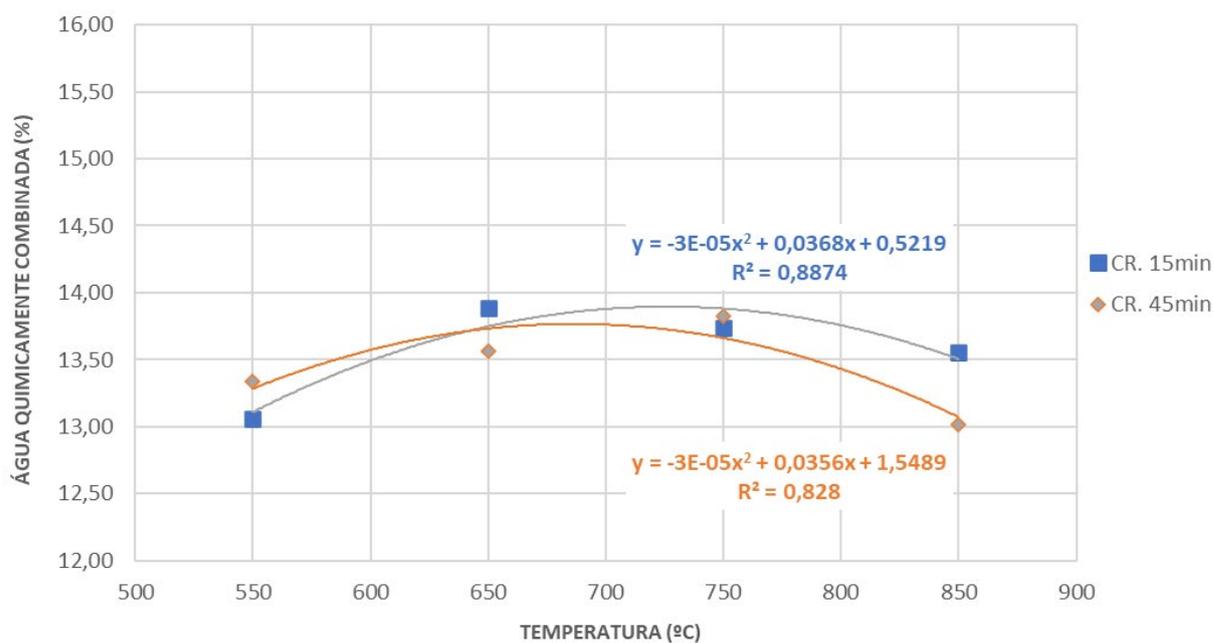
ZUNINO; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2020; ZUNINO; MARTINERA; SCRIVENER, 2021).

Figura 68 - Relação entre a água quimicamente combinada e a temperatura de calcinação do caulim branco na série de 15 e 45 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

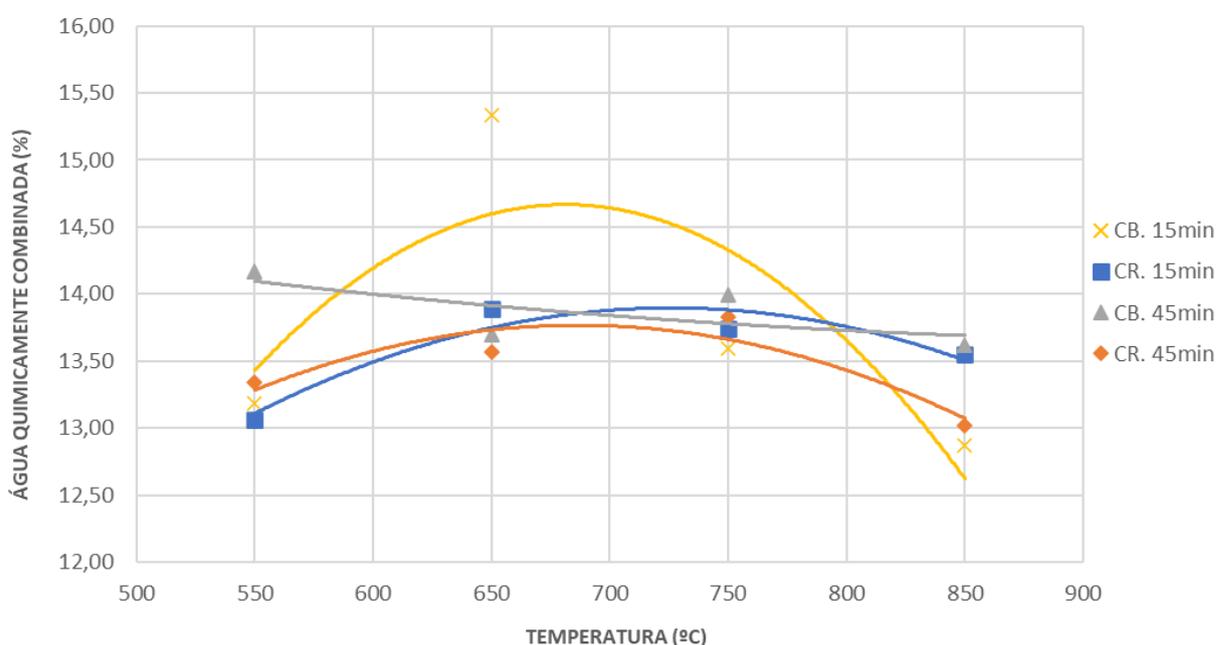
Figura 69 - Relação entre a água quimicamente combinada e a temperatura de calcinação do caulim rosa na série de 15 e 45 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 70 estão ilustrados todos os resultados obtidos de água quimicamente combinada para os caulins branco e rosa nas duas séries de tempo. Muito embora os resultados relacionados ao CB apresentem maior variação, quando analisados em conjunto com os resultados do CR, pode-se identificar conforme discutido anteriormente, uma tendência de comportamento, ou seja, os valores de Wb apresentaram um aumento progressivo até 750°C e a partir daí, tenderam a diminuir.

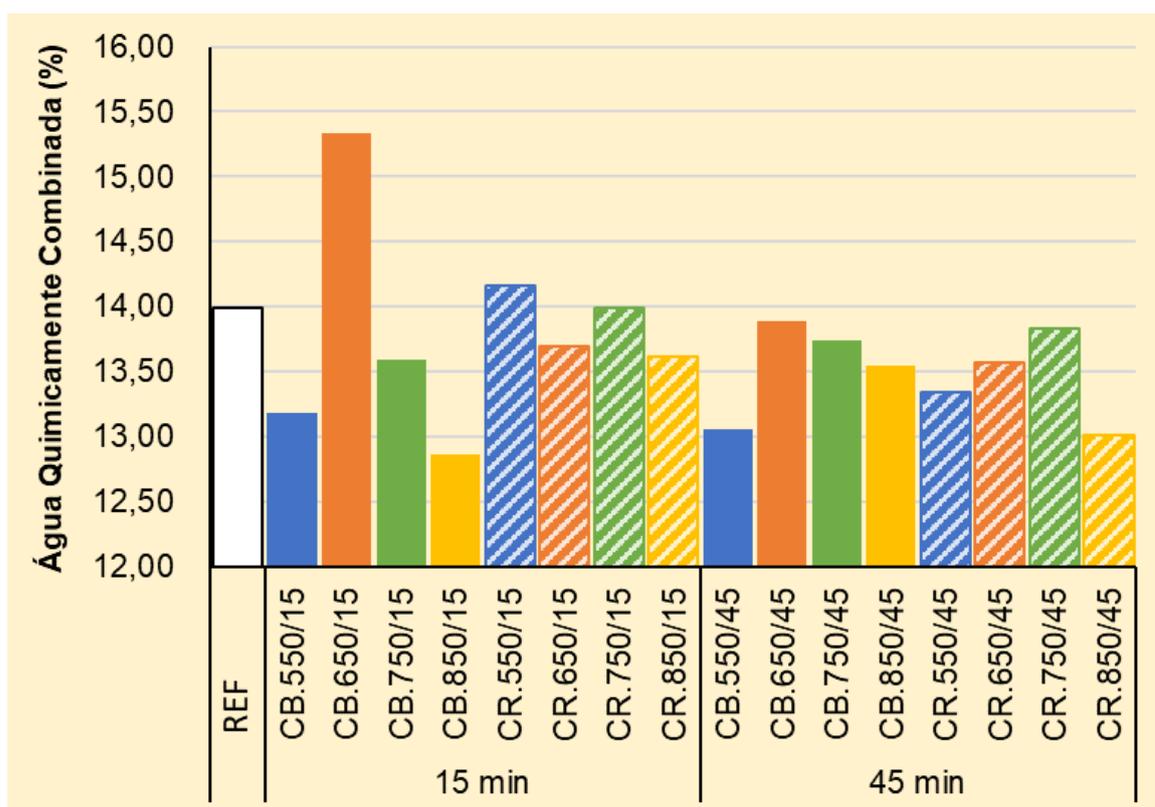
Figura 70 - Relação entre a água quimicamente combinada e a temperatura de calcinação do caulim branco e rosa nas duas séries de tempo



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de água quimicamente combinada estão ilustrados na Figura 71 e, a partir destes, cabem as seguintes considerações: I) o CB na série de 15 minutos apresentou valor médio de 13,74% e desvio padrão de 1,10, II) já para série de 45 minutos do mesmo caulim a média foi de 13,87% e DP de 0,26, III) no CR a média na série de 15 minutos foi de 13,56% e DP de 0,36, IV) para série de 45 minutos deste mesmo caulim o valor médio foi de 13,44 com DP de 0,34, V) observa-se o desvio padrão reduzido nas pastas, exceto no CB em 15 minutos e, VI) o valor de Wb da pasta referência foi de 14%, portanto, todos os valores médios apresentados estão abaixo do valor de Wb obtido para a pasta referência, o que também foi observado por Abrão (2019), Malacarne (2019), Nunes (2021) e Py (2021).

Figura 71 - Água quimicamente combinada das pastas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores obtidos de água quimicamente combinada por autores como Abrão (2019), Malacarne (2019), Nunes (2021) e Py (2021) apresentam resultados em média o dobro dos resultados obtidos neste trabalho. Isto pode ser justificado em razão de baixa relação água/cimento adotada neste estudo (0,25), enquanto os referidos autores adotaram valores como 0,48, 0,50 e 0,60.

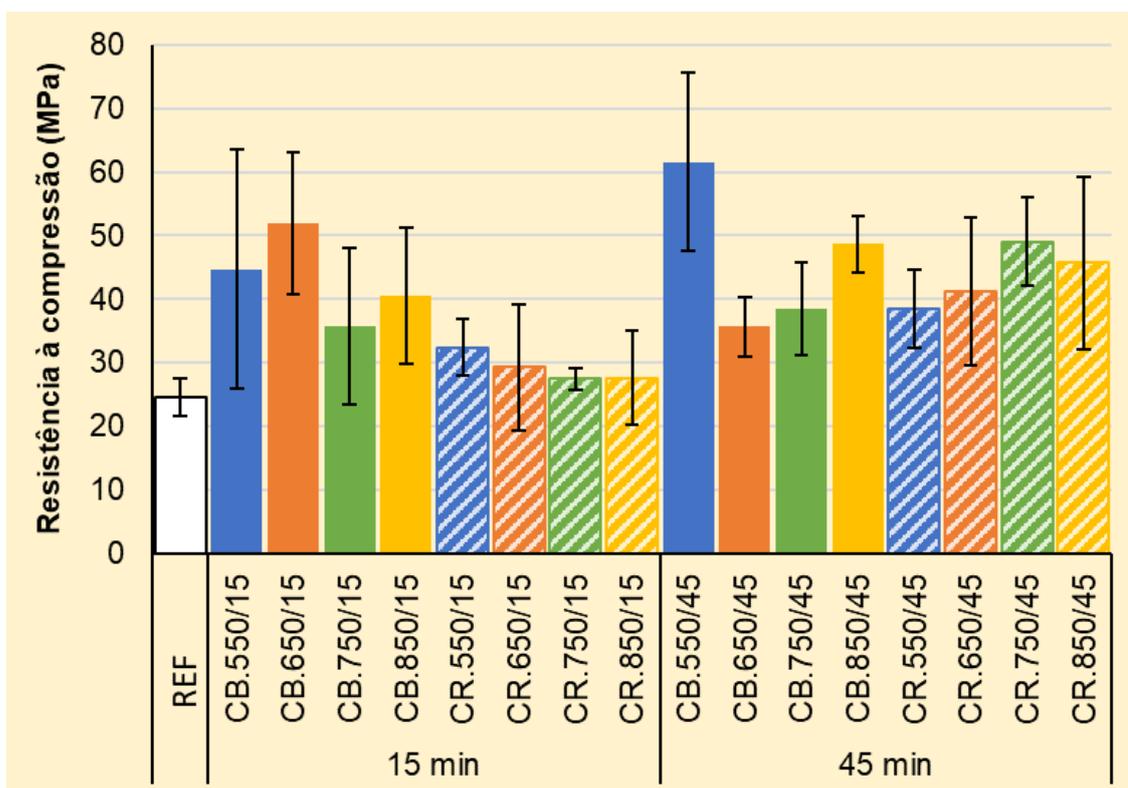
A dosagem adequada de água em matrizes cimentícias torna-se importante por dois aspectos principais: I) a água devidamente combinada com o aglomerante viabiliza a dissolução das fases minerais e a precipitação de hidratos (BULLARD *et al.* 2011) e, II) a água devidamente dosada proporciona fluidez e trabalhabilidade a matriz, conforme necessidade de aplicação (OLIVEIRA *et al.* 2000). No caso específico deste estudo, a trabalhabilidade adequada para moldagem dos corpos de prova foi atingida, isto porque foi utilizado um aditivo superplastificante de alto desempenho (aditivo MC-PowerFlow 4001 redutor de água tipo 2 - RA2). Dessa forma, uma justificativa para os resultados apresentados nesta seção é a baixa relação a/c adotada que incapacitou a precipitação adequada de produtos de hidratação, sendo assim, uma parcela da matriz possivelmente permaneceu anidra. À

vista disso, esta análise necessita uma nova abordagem devendo-se considerar o cálculo em relação ao teor de água disponível. Assim, para estudos de reatividade, essa relação água/cimento não é recomendada.

#### 4.2.2 Resistência à compressão axial

Os resultados de resistência à compressão axial foram obtidos com 7 dias de idade a partir de 6 corpos de prova moldados para cada pasta avaliada, no entanto, após tratamento estatístico dos valores, foram utilizados para as análises a média dos 3 maiores resultados obtidos, estando estes apresentados na Figura 72, assim como, na Tabela 17 está indicada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados. Dessa forma, mesmo realizando o tratamento estatístico, é possível identificar o elevado desvio padrão obtido indicando uma elevada variabilidade nos resultados. Percebe-se também que a resistência da pasta referência teve seu valor superado por todas as pastas com substituição, o que poderia indicar que a reação pozolânica superou a hidratação da pasta referência, no entanto, características como o consumo de CH e porcentagem de água combinada devem ser avaliados em conjunto.

Figura 72 - Resistências à compressão axial simples das pastas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 - ANOVA dos resultados de resistência à compressão axial das pastas

Efeitos	SQ	GL	MQ	Teste F	p	Ef. Sig.
Caulim	959,50	1	959,50	9,3724	0,004438	Sim
Temperatura	260,75	3	86,92	0,8490	0,477410	Não
Tempo	1040,05	1	1040,05	10,1591	0,003201	Sim
Caulim x Temperatura	553,60	3	184,53	1,8025	0,166569	Não
Caulim x Tempo	309,67	1	309,67	3,0249	0,091610	Não
Temperatura x Tempo	303,38	3	101,13	0,9878	0,410903	Não
Caulim x Temperatura x Tempo	505,31	3	168,44	1,6453	0,198435	Não
Erro	3276,01	32	102,38			

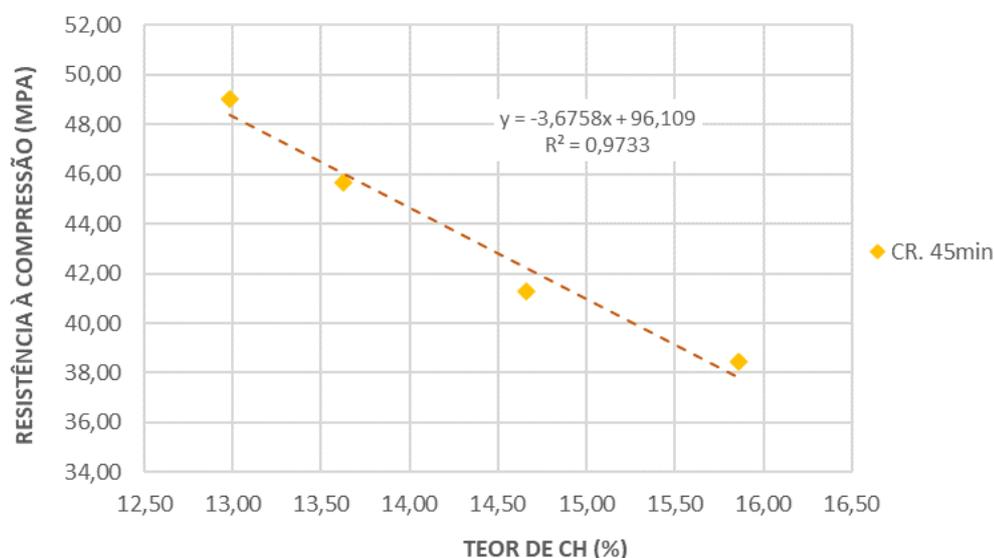
SQ é a soma quadrática; GL os graus de liberdade (n-1); MQ é a média dos quadrados; Teste F é o valor calculado de F e p é o nível de significância: se  $p < 5\%$  = efeito significativo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados apresentados com a ANOVA, foi possível constatar que a maioria dos aspectos avaliados não apresentou efeito significativo nos valores de resistências apresentados. No entanto, como efeito significativo constata-se o tipo de caulim e o tempo de calcinação como possíveis fatores que efetivamente contribuíram para a evolução das resistências das pastas. De fato, conforme observado no decorrer da exposição dos resultados, o tipo de caulim parece determinar a reatividade dos argilominerais avaliados.

Observa-se ainda na Figura anterior que somente o caulim rosa na série de 45 minutos apresenta comportamento similar ao obtido com o consumo de Portlandita das pastas (conforme discutido na subseção anterior). Em vista disso, foram relacionados os valores obtidos de resistência à compressão axial das pastas de CR na série de 45 minutos, com os seus respectivos teores de CH (teor remanescente), conforme ilustrado na Figura 73. Sendo assim, conforme também observado por Abrão (2019), Malacarne (2019), Nunes (2021) e Py (2021), o teor de CH presente na pasta é inversamente proporcional a resistência à compressão, ou seja, quanto menor o teor de CH na amostra, maior será o valor obtido de resistência à compressão. Uma vez que a Portlandita é consumida pela reação pozolânica, viabiliza a geração de um volume maior de produtos hidratados o que influencia diretamente na redução da porosidade da matriz e, conseqüente, favorece o desenvolvimento das propriedades mecânicas da amostra (MOHAMMED, 2017; SCRIVENER *et al.* 2018a; ZUNINO, 2020; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

Figura 73 - Relação entre a resistência à compressão axial e teor de CH remanescente das pastas elaboradas com caulim rosa na série de 45 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da relação das variáveis ilustrada na Figura apresentar elevado coeficiente de determinação ( $R^2 = 97\%$ ), esta mesma relação para as demais pastas avaliadas neste estudo apresentou  $R^2$  com valor médio de 30%, ou seja, há somente 30% de possibilidade da relação entre o teor de CH e resistência à compressão das pastas explicarem a cinética de hidratação das matrizes. Isto posto, embora os resultados mecânicos apresentados para o caulim rosa na série de 45 minutos indiquem coerência e, aparentemente, possam justificar o consumo de CH desta pasta específica, às relações para as demais pastas não foram consideradas tendo em vista a elevada variabilidade denotada o que acaba impactando de forma negativa no desenvolvimento das análises.

A variância observada nos resultados de caracterização mecânica das pastas possivelmente justifica-se por dois aspectos principais: I) a baixa relação água/cimento adotada neste estudo de 0,25 que inviabilizou, por sua vez, a hidratação adequada dos compostos anidros dos cimentos e, II) dificuldade na desforma de alguns dos corpos de prova no molde em acrílico; em alguns casos a pasta aderiu a parede do molde demandando certa pressão para viabilizar a desforma. Entretanto, uma nova batelada de corpos de prova deve ser elaborada a fim de que estas hipóteses sejam respondidas com maior clareza.

## 5 CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta às considerações finais do trabalho alcançadas após a análise e discussão dos resultados. Além disso, aponta sugestões de trabalhos futuros baseadas em hipóteses geradas após o aprofundamento desta pesquisa.

### 5.1 Considerações finais

As considerações finais foram divididas em três seções que por sua vez, estão em compatibilidade com os objetivos específicos propostos neste estudo, sendo assim, a partir do escopo do trabalho é possível tecer o seguinte:

a) Caracterização das argilas em função da calcinação:

I. Os caulins apresentaram teor de caulinita de 84 e 82% respectivamente para o CB e o CR, além disso, as relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dos dois caulins calcinados ficaram muito próximos ao valor considerado como ótimo pela literatura para caulins de elevada pureza, portanto, se complementam;

II. O somatório médio de óxidos de silício foi de 91% para o CB e de 90% para o CR, indicando desta forma um bom aporte de óxidos pozolânicos disponíveis nos caulins;

III. Constatou-se que o processo de calcinação realizado nas temperaturas de 550, 650, 750 e 850°C e nos patamares de 15 e 45 minutos, não ocasionou alterações nas propriedades físicas dos caulins (tamanho do grão, área superficial específica e massa específica);

IV. O tamanho de partícula de ambas às argilas se assemelha, no entanto, a área superficial específica do caulim rosa é, em média, o dobro do branco. Esta diferença possivelmente está associada à morfologia e porosidade das argilas naturais, bem como à sua mineralogia;

V. A regularidade superficial do CB e CR caracterizada pela razão de inclinação da DTG, indicou que ambos apresentavam estrutura morfológica alinhada e regular. Outrossim, pelo ensaio de MEV foi possível observar que de fato na estrutura dos caulins, havia a presença das folhas pseudo-hexagonais sobrepostas conforme indicava a literatura, confirmando assim a regularidade das superfícies dos argilominerais.

b) Influência da calcinação das argilas no grau de desidroxilação:

I. Os valores obtidos para os graus de desidroxilação nas duas maiores temperaturas de calcinação (750 e 850°C) foram praticamente idênticos, nas duas séries de tempo (15 e 45 minutos);

II. Este comportamento análogo pode ser justificado em razão da semelhança apresentada para o ordenamento de hidroxila e regularidade superficial dos caulins branco e rosa. Dessa forma, é possível inferir que o consumo de hidroxilas dos caulins (desidroxilação), ocorre de forma equivalente para os dois caulins avaliados no decorrer da ativação térmica (calcinação);

III. A partir de 650°C no processo de calcinação, graus de desidroxilação maiores que 90% são atingidos; em 750°C o menor grau atingido foi de 97% indicando que a temperatura ótima de calcinação está, provavelmente, compreendida neste intervalo;

IV. Nas temperaturas de 750 e 850°C uma importante consideração em relação ao consumo energético do processo de ativação térmica foi observada: tanto na série de 15 quanto na de 45 minutos, os graus de desidroxilação obtidos para os dois caulins foram praticamente os mesmos (equivalentes), apresentando uma diferença menor que 2%. Portanto, é possível reduzir a demanda de energia empregada na calcinação (eficiência energética) e ainda, obter graus de desidroxilação maiores que 97% (eficiência da calcinação).

c) Influência da calcinação das argilas no comportamento das pastas:

I. O índice de atividade pozolânica do CB e CR avaliado por Chapelle modificado em conformidade com a NBR 15895 (ABNT, 2010), identificou um comportamento similar ao de consumo de CH apresentado para as pastas contendo caulim. O teor de hidróxido de cálcio fixado dos caulins aumentava à medida que a temperatura de calcinação era elevada, atingindo valor máximo em 750°C e decrescendo levemente em 850°C. Por sua vez, o consumo de CH das pastas contendo caulim, de forma muito semelhante, também era elevado com o aumento progressivo da temperatura de calcinação e apresentava queda na maior temperatura. Portanto, pode-se inferir que a reatividade máxima dos caulins avaliados é atingida entre 700 e 850°C, conforme indicado pela literatura;

II. Em todas as pastas avaliadas foram observados na plotagem das DTG's, os picos característicos da formação de C-S-H e Etringita, Portlandita e

Calcita. No entanto, as fases do monossulfoaluminato não foi observada na pasta referência, nem tampouco, os carboaluminatos (monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos) foram identificados nas pastas contendo caulim. Uma possível justificativa para esta ausência pode estar relacionada a baixa relação água/cimento adotada neste estudo, inviabilizando a precipitação adequada dos hidratos e, por consequência, a formação destas fases;

III. Ainda que a hidratação dos cimentos tenha sido prejudicada pela ausência de água nas misturas, em todas as pastas contendo substituição de cimento por caulim, houve aumento no consumo de CH em relação a pasta referência, indicado que as argilas caulínicas adotadas apresentaram reatividade adequada para emprego em matrizes cimentícias;

IV. Os valores de água quimicamente combinada foram em média menores quando comparados a outros autores com pesquisas direcionadas ao mesmo assunto. Esta divergência é esclarecida pela relação água/cimento adotada pelos referidos autores (0,48, 0,50 e 0,60), e, portanto, confirma que a relação de 0,25 adotada não é recomendada para ser utilizada em estudos que avaliam cinética de hidratação de matrizes cimentícias;

V. De forma global, o consumo de Portlandita e o teor de água quimicamente combinada apresentaram resultados superiores para o caulim rosa quando comparado ao caulim branco. Em vista disso, é possível inferir que o CR apresentou maior reatividade, logo, favoreceu a hidratação mais adequada das amostras;

VI. Na verificação das propriedades mecânicas das pastas aos 7 dias, observou-se que as resistências das pastas com substituição apresentaram valores superiores aos da pasta referência em todas às combinações de “tempo x temperatura”. Constatou-se também que as pastas de CR na série de 45 minutos apresentaram elevada relação entre os resultados de resistência e teor de CH presente na amostra ( $R^2 = 97\%$ ). No entanto, nas demais séries não foram constatadas boas relações por conta da elevada variabilidade apresentada nos valores de resistência à compressão das pastas. Esta inconstância nos resultados apresentados foi relacionada à baixa relação a/c adotada e possíveis problemas de moldagens dos cp's. Isto posto, os valores de resistência à compressão axial das amostras não foram eficientes para explicar a cinética de hidratação das matrizes, portanto, uma nova moldagem deve ser realizada.

Logo, não pôde ser considerado nas condições dessa pesquisa, que o fator que diferencie ambas as argilas na reatividade avaliada pelo consumo de hidróxido de cálcio e teor de água quimicamente combinada, seja o grau de desidroxilação dos caulins. No caso deste estudo sendo os parâmetros químicos das argilas semelhantes, bem como grau de desidroxilação, tamanho de partícula, ordenamento de hidroxilas e regularidade superficial, a maior reatividade da argila caulínica rosa pode ser atribuída à sua maior área superficial específica (o dobro da A.S.E. do CB).

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Após a conclusão do presente trabalho, foram identificadas algumas lacunas de pesquisa acerca do tema, nesse sentido, seguem às seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- a) Propor um modelo de calcinação de argilas para serem utilizadas como material cimentício suplementar que inicie com o tratamento e beneficiamento na fase “pré-calcinação”, assim como, determinar temperatura de queima, patamar de calcinação, taxa de aquecimento e modo de resfriamento considerados ideais em termos de reatividade dos caulins e eficiência energética do processo;
- b) Avaliar matrizes cimentícias com substituição parcial de cimento por argilas calcinadas em idades de curas variadas, a fim de acompanhar a evolução da cinética de hidratação no período, além disso, verificar às características mecânicas nas mesmas idades;
- c) Reproduzir o programa experimental proposto neste estudo, no entanto, com relações água/cimento maiores e ainda, propor no mesmo estudo, relações a/c variadas a fim de verificar a demanda mínima de água das pastas e o comportamento frente ao consumo de aditivos;
- d) Analisar a reatividade e o grau de desidroxilação de caulins com diferentes ordenamentos de hidroxilas e diferentes regularidades superficiais, a fim de identificar a influência destas propriedades na pozolanicidade destes materiais e, sobretudo, na cinética de hidratação de matrizes cimentícias alternativas.

## REFERÊNCIAS

- ABDELMELEK, Nabil; LUBLOY, Eva. Evaluation of the mechanical properties of high-strength cement paste at elevated temperatures using metakaolin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 145, n. 6, p. 2891-2905, 2021.
- ABRÃO, Pedro Cesar Rodrigues Alves. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação da Escola Politécnica da USP) - Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2019.
- AÏTCIN, P.-C. Portland cement. In: **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Woodhead Publishing, 2016. p. 27-51.
- AKCAY, Burcu; TASDEMIR, Mehmet Ali. Autogenous Shrinkage, Pozzolanic Activity and Mechanical Properties of Metakaolin Blended Cementitious Materials. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 23, n. 11, p. 4727-4734, 2019.
- AMBROISE, J. **Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et études de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques**. 1984.. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Lyon, 1984.
- AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PERA, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. **Special Publication**, v. 132, p. 731-748, 1992.
- AMBROZEWICZ, P. K.; **Materiais de Construção: normas, especificações, aplicação e ensaios de laboratório**. São Paulo: Pini, 2012.
- ANTONI, Mathieu. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone**. EPFL, 2013.
- ARGIN, G.; UZAL, B. Enhancement of pozzolanic activity of calcined clays by limestone powder addition. **Construction and Building Materials**, v. 284, p. 122789, 2021.
- ARIZZI, A.; CULTRONE, G. Comparing the pozzolanic activity of aerial lime mortars made with metakaolin and fluid catalytic cracking catalyst residue: A petrographic and physical-mechanical study. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 382-390, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653: Materiais pozolânicos - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12655: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado**. Rio de Janeiro, 2010.

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

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

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

AVET, François; BOEHM-COURJAULT, Emmanuelle; SCRIVENER, Karen. Investigation of CASH composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>). **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 70-79, 2019.

AVET, François; LI, Xuerun; SCRIVENER, Karen. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 40-48, 2018.

AVET, François; SCRIVENER, Karen. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124-135, 2018.

BADOGIANNIS, E.; KAKALI, G.; TSIVILIS, S. Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 81, n. 2, p. 457-462, 2005.

BAHOU *et al.* Using Calcined Marls as Non-Common Supplementary Cementitious Materials - A Critical Review. **Minerals**, v. 11, n. 5, p. 517, 2021.

BAQUERIZO *et al.* Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 65, p. 85-95, 2014.

BARATA, Márcio Santos; ANGÉLICA, Rômulo Simões. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, p. 36-42, 2012.

BATTAGIN, Arnaldo Forti. Cimento portland. In: ISAIA, Geraldo Cechella (ed.). **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1, p. 185-232.

BENTUR, A.; ODLER, I. Development and nature of interfacial. **Interfacial transition zone in concrete**, p. 18, 1996.

BERNAL *et al.* Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures**, v. 50, n. 1, p. 1-13, 2017.

BERNAL, S. A.; JUENGER, M. C. G.; KE, XINYUAN.; MATTHES, W.; LOTHEBACH, B.; DE BELIE, N.; PROVIS, J. L. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures**, v. 50, n. 1, 2017.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal American Ceramic**. V. 97, pg. 3764-3773, 2014.

BICH, C. **Contribution À L'Étude De L'Activation Thermique Du Kaolin: Évolution De La Structure Cristallographique Et Activité Pouzzolanique**. 2005. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de doutorado MEGA, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Lyon, 2005.

BICH, C.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 3–4, p. 194–200, 2009.

BIZZOZERO, Julien. **Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems**. Tese de doutorado (Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL), Suíça, 2014.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 311-314, 1959.

BUCHER *et al.* Service life of metakaolin-based concrete exposed to carbonation: Comparison with blended cement containing fly ash, blast furnace slag and limestone filler. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 18-29, 2017.

BULLARD, Jeffrey W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

BULLERJAHN *et al.* Novel SCM produced by the co-calcination of aluminosilicates with dolomite. **Cement and Concrete Research**, v. 134, p. 106083, 2020.

CÂMARA, Myrelle Y. d. F. **Estudo da durabilidade de concretos com utilização do cimento Ic<sup>3</sup>**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil - Universidade de Brasília. Brasília, DF, 2020.

CARA *et al.* Assessment of pozzolanic potential in lime–water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy). **Applied clay science**, v. 33, n. 1, p. 66-72, 2006.

CARDINAUD *et al.* Calcined clay–Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122271, 2021.

CASES, Jean-Maurice *et al.* Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. **Bulletin de Minéralogie**, v. 105, n. 5, p. 439-455, 1982.

CHEN *et al.* Cement equivalence of metakaolin for workability, cohesiveness, strength and sorptivity of concrete. **Materials**, v. 13, n. 7, p. 1646, 2020a.

CHEN *et al.* Role of montmorillonite, kaolinite, or illite in pyrite flotation: differences in clay behavior based on their structures. **Langmuir**, v. 36, n. 36, p. 10860-10867, 2020b.

CHENG, Shukai *et al.* Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated coal-series kaolin in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 299, p. 123972, 2021.

CHRIST, Roberto; TUTIKIAN, Bernardo; HELENE, Paulo. Método de dosagem UNISINOS para UHPC. **Concreto**, ed. 105, p. 30-33, 2022.

CHUAH *et al.* Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide, **Construction and Building Materials**, v. 73, pp. 113–124, 2014.

CRAEYE *et al.* Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 908-913, 2010.

CYR, Martin; LAWRENCE, Philippe; RINGOT, Erick. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and concrete research**, v. 36, n. 2, p. 264-277, 2006.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais**. In *Concreto: Ciência e Tecnologia*. Editor Geraldo C. Isaia. Volume 1, Cap. 8, pg 276, 2011.

DAMIDOT *et al.* Thermodynamics and cement science. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 679-695, 2011.

DANNER, Tobias. **Reactivity of calcined clays**. Tese de Doutorado (*Faculty of Natural Sciences and Technology - Department of Materials Science and Engineering*) - *Norwegian University of Science and Technology*. Noruega, 2013.

DE PAULA L.G. **Análise Termo econômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-processamento de Misturas de Resíduos**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, MG, 2009.

DESCHNER, F. *et al.* Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389–1400, 2012.

DHANDAPANI *et al.* Towards ternary binders involving limestone additions - a review. **Cement and Concrete Research**, v. 143, 2021.

DUNSTETTER, Frederic; DE NOIRFONTAINE, M.-N.; COURTIAL, Mireille. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 1. Structural data: review and unified analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 1, p. 39-53, 2006.

ENVIRONMENT *et al.* Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2-26, 2018.

EZ-ZAKI *et al.* A Fresh View on Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>) Pastes. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 3037, 2021.

FERNANDES, Altair. **Avaliação do processo de combustão da biomassa (bagaço de cana) para valorização das cinzas geradas**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, RS, 2019.

FERNANDEZ, Rodrigo; MARTIRENA, Fernando; SCRIVENER, Karen L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 1, p. 113-122, 2011.

FORTES, Gustavo Matto *et al.* Avaliação do uso de resíduo de bauxita como aditivo pozolânico no cimento Portland. In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2011, Porto de Galinhas-PE, Anais. 1405p.

FRÖHLICH, Jéssica. **Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC<sup>3</sup>: estudo dos produtos da hidratação**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, RS, 2019.

GARTNER, Ellis; MARUYAMA, Ippei; CHEN, Jeffrey. A new model for the CSH phase formed during the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 95-106, 2017.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, USP. São Paulo, SP, 2003.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1 ed., 457 p., 1988.

GUATAME-GARCIA *et al.* Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 6, p. 420-431, 2018.

HAN *et al.* Hydration–Strength–Workability–Durability of Binary, Ternary, and Quaternary Composite Pastes. **Materials**, v. 15, n. 1, p. 204, 2022.

HANEIN, Theodore *et al.* Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. **Materials and Structures**, v. 55, n. 1, p. 3, 2022.

HOLLANDERS *et al.* Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132, p. 552-560, 2016.

IEA/CSI. International Energy Agency/Cement Sustainability Initiative. **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry**. Paris: WBCSD, 2017. 66 p. Disponível em: < <https://www.wbcds.org/contentwbc/download/4586/61682/1>>. Acesso em 28 fev 2022.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler— A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 3, p. 241-254, 2009.

JUENGER, Maria CG; SNELLINGS, Ruben; BERNAL, Susan A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257-273, 2019.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1 jan. 1980.

KLIMESCH, Danielle S.; RAY, Abhi. DTA-TGA of unstirred autoclaved metakaolin-lime-quartz slurries. The formation of hydrogarnet. **Thermochemica Acta**, v. 316, n. 2, p. 149-154, 1998.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. **Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay**. Cement and concrete research. V. 108, pg., 116-128, 2018

L'HÔPITAL *et al.* Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 75, p. 91-103, 2015.

LI *et al.* Pitting corrosion of reinforcing steel bars in chloride contaminated concrete. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 199, p. 359-368, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.003>.

LIU *et al.* Influence of calcined coal-series kaolin fineness on properties of cement paste and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 558-565, 2018.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2015.

LOPEZ, R. F. **Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries**. Tese de doutorado (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Ecole Polytechnique Federal de Lausanne. Lausanne, Suíça, 2009.

LOTTHENBACH, Barbara *et al.* Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848-860, 2008.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC<sup>3</sup> – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2019.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 86, p. 20-28, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.005>

MARCHON, D., FLATT, R.J., 2016. Mechanisms of cement hydration. In: Aïtcin, P.-C., Flatt, R.J. (Eds.), **Science and Technology of Concrete Admixtures**, Elsevier (Chapter 8), pp. 129e146.

MCCARTHY, M. J.; ROBL, T.; CSETENYI, L. J. Recovery, processing, and usage of wet-stored fly ash. **Coal Combustion Products (CCP's)**. Woodhead Publishing, 2017. p. 343-367.

MEDINA, Engler Apaza. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MEINHOLD, R. H. *et al.* Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS NMR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 38, n. 9, p. 2053-2065, 1992.

MELO *et al.* Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 33-38, 2010.

MOHAMMED, Siline. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 10-19, 2017.

MSINJILI *et al.* Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 52, n. 5, p. 1-14, 2019.

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

MUZENDA *et al.* The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC<sup>3</sup>, **Cement and Concrete Composites**, Volume 107, 2020, 103516, ISSN 0958-9465.

NAIR *et al.* A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems. **Construction and Building Materials**, v. 254, p. 119326, 2020.

NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto**. Tradução Ruy Alberto Cremonini. 5ª Edição. Cap 1. Editora Bookman, recurso eletrônico. Porto alegre, 2016.

NEVILLE, Adam M.; BROOKS, J. **Concrete Technology**. [S. l.]: Harlow, England; New York: Prentice Hall, 2010, 2010. *E-book*.

NGUYEN, Quang Dieu; KHAN, Mohammad Shakhaout Hossain; CASTEL, Arnaud. Engineering properties of limestone calcined clay concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 16, n. 8, p. 343-357, 2018.

NUNES, David. **Influência dos óxidos de ferro na reação pozolânica da metacaulinita**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, RS, 2021.

OLIVEIRA, Flaviane Bernardino de. **Influência do tipo de cimento Portland na consistência de pastas cimentícias**. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, RN, 2021.

OLIVEIRA, I. R. de *et al.* **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. ed. São Paulo: FAZENDO ARTE, pp 224, ISBN 85-86425-15-X. 2000.

PALACIOS *et al.* Laser diffraction and gas adsorption techniques. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis, 2016.

PALOU *et al.* The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in metakaolin–lime–gypsum ternary systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 1, p. 77-86, 2018.

PAPATZANI, S.; PAINE, K.; CALABRIA-HOLLEY, J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 219-234, 2015.

PRADO, Lisiane Pereira. **Estudo da interface do Concreto Pré-Moldado e Concreto de Altíssimo Desempenho Reforçado com Fibras**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2020.

PUERTA-FALLA, Guillermo *et al.* The influence of metakaolin on limestone reactivity in cementitious materials. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Springer Netherlands, 2015. p. 11-19.

PY, L. G. **Balanço de sulfatos e hidratação de cimentos ternários à base de calcário e argilas calcinadas**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2021.

QUENNOZ, Alexandra; SCRIVENER, Karen L. Hydration of C3A–gypsum systems. **Cement and concrete research**, v. 42, n. 7, p. 1032-1041, 2012.

RAKHIMOV *et al.* Properties of Portland cement pastes enriched with addition of calcined marl. **Journal of Building Engineering**, v. 11, p. 30-36, 2017.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303-318, 2013.

RUSSEL, J.D., 1987. Infrared spectroscopy of inorganic compounds. Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy. **Wiley**, New York.

SABBAGH, Farzaneh; KIAROSTAMI, Khadijeh; KHATIR, Nadia Mahmoudi. A comparative study on the clays incorporated with acrylamide-based hydrogels. **Advances in Applied NanoBio-Technologies**, v. 2, n. 4, p. 15-23, 2021.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**. V. 23, pg. 441-454, 2001.

SALVADOR, Sylvain. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. **Cement and concrete research**, v. 25, n. 1, p. 102-112, 1995.

SCHÖLER, A. *et al.* Hydration of quaternary portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder, **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374–382, 2015.

SCRIVENER *et al.* Calcined clay limestone cements (LC<sup>3</sup>). **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 49-56, 2018a.

SCRIVENER *et al.* Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC<sup>3</sup>). **Green Materials**, v. 7, n. 1, p. 3-14, 2018b.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton, FL, USA:: Crc Press, 2016.

SCRIVENER, Karen L.; JUILLAND, Patrick; MONTEIRO, Paulo JM. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, 2015.

SHAFIQ *et al.* Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 81, p. 313–323, fev 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.050>.

SHARMA *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, p. 106564, 2021.

SHVARZMAN *et al.* The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 3, p. 405-416, 2003.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis, 2016.

SNELLINGS, Ruben; MERTENS, Gilles; ELSSEN, Jan. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, n. 1, p. 211-278, 2012.

SOUSA, Matheus Ian Castro; DA SILVA RÊGO, João Henrique. Effect of nanosilica/metakaolin ratio on the calcium alumina silicate hydrate (CASH) formed in ternary cement pastes. **Journal of Building Engineering**, v. 38, p. 102226, 2021.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Londres: Academic Press, 1990.

TAYLOR-LANGE *et al.* Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 84-93, 2015.

TIRONI *et al.* Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 276-281, 2012.

TIRONI, Alejandra *et al.* Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, v. 147, p. 11-18, 2017.

TRIGO, Ana Paula Moreno; LIBORIO, Jefferson Benedicto Libardi. Doping technique in the interfacial transition zone between paste and lateritic aggregate for the production of structural concretes. **Materials Research**, v. 17, p. 16-22, 2014.

WANG *et al.* A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659-672, 2018.

WANG *et al.* Utilizing coral waste and metakaolin to produce eco-friendly marine mortar: Hydration, mechanical properties and durability. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 763-774, 2019.

WEBER *et al.* Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. **Materials Characterization**, v. 58, n. 11-12, p. 1217-1228, 2007.

WILSON, M. J.; WILSON, L.; PATEY, I. . The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights. **Clay Minerals**, v. 49, n. 2, p. 147–164, 2014.

WORRELL *et al.* Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual review of energy and the environment**, v. 26, n. 1, p. 303-329, 2001.

YANGUATIN *et al.* Effect of thermal treatment on pozzolanic activity of excavated waste clays. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 814-823, 2019.

ZHANG *et al.* Engineered Cementitious Composites (ECC) with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Composites**, v. 114, p. 103766, 2020.

ZHOU, Ding. **Developing supplementary cementitious materials from waste London clay**. Tese de Doutorado (Departamento de Engenharia Civil e Ambiental) - *Faculty of Engineering Imperial College London. London, United Kingdom*, 2016.

ZUNINO, Franco. **Limestone calcined clay cements (LC<sup>3</sup>): raw material processing, sulfate balance and hydration kinetics**. Tese de doutorado (Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - *École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suíça*, 2020.

ZUNINO, Franco; BOEHM-COURJAULT, Emmanuelle; SCRIVENER, Karen. The impact of calcite impurities in clays containing kaolinite on their reactivity in cement after calcination. **Materials and Structures**, v. 53, p. 1-15, 2020.

ZUNINO, Franco; MARTIRENA, Fernando; SCRIVENER, Karen. Limestone Calcined Clay Cements (LC<sup>3</sup>). **ACI Materials Journal**, v. 118, n. 3, 2021.

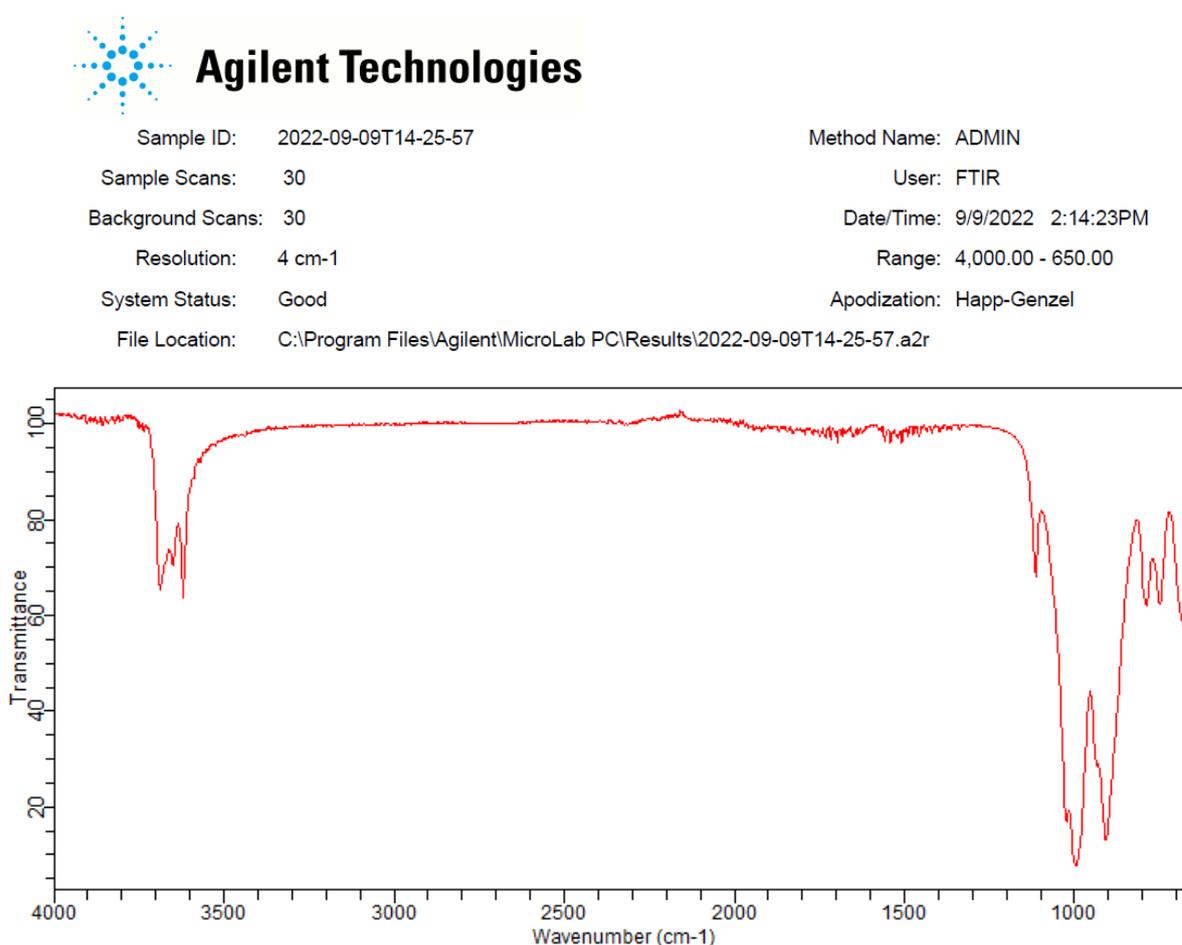
ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. Increasing the kaolinite content of raw clays using particle classification techniques for use as supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 244, p. 118335, 2020.

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p. 105918, 2019.

## APÊNDICE A - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER DOS CAULINS NATURAIS

Os espectros completos obtidos a partir do ensaio de FTIR para os caulins branco e rosa no estado natural estão ilustrados na Figura 74 e 75. Estes resultados foram obtidos com o espectrômetro da marca “*Agilent Technologies*” modelo “*Cary 630*” e transformados concomitantemente com a realização do ensaio por computador conectado ao espectrômetro.

Figura 74 - Espectro completo de FTIR do caulim branco

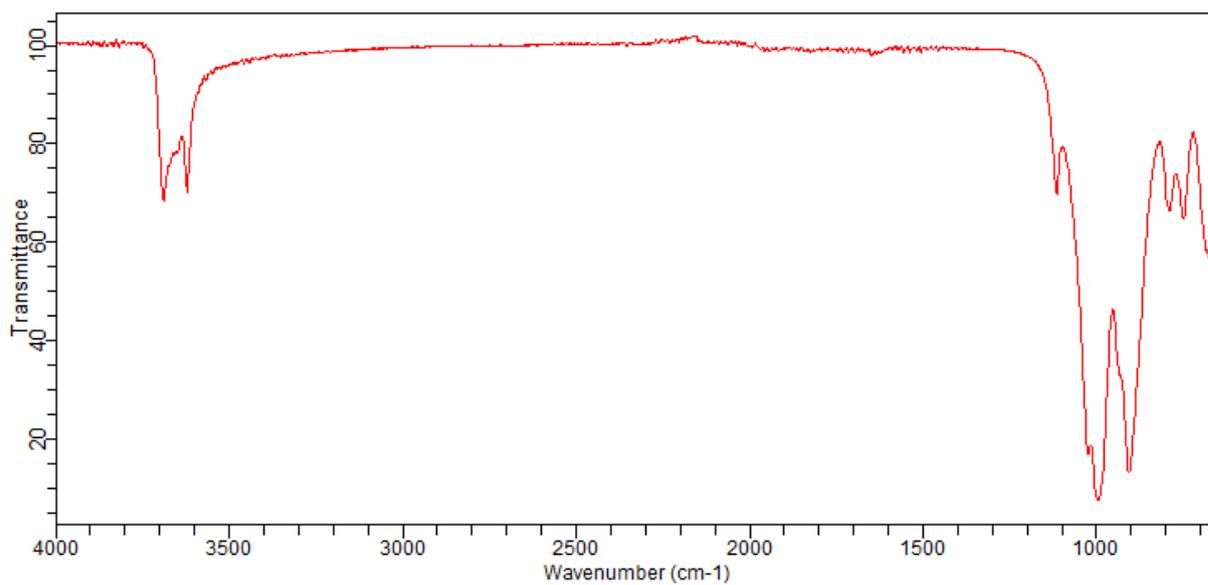


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75 - Espectro completo de FTIR do caulim rosa

**Agilent Technologies**

Sample ID:	2022-09-09T14-16-07	Method Name:	ADMIN
Sample Scans:	30	User:	FTIR
Background Scans:	30	Date/Time:	9/9/2022 2:14:23PM
Resolution:	4 cm-1	Range:	4,000.00 - 650.00
System Status:	Good	Apodization:	Happ-Genzel
File Location:	C:\Program Files\Agilent\MicroLab PC\Results\2022-09-09T14-16-07.a2r		

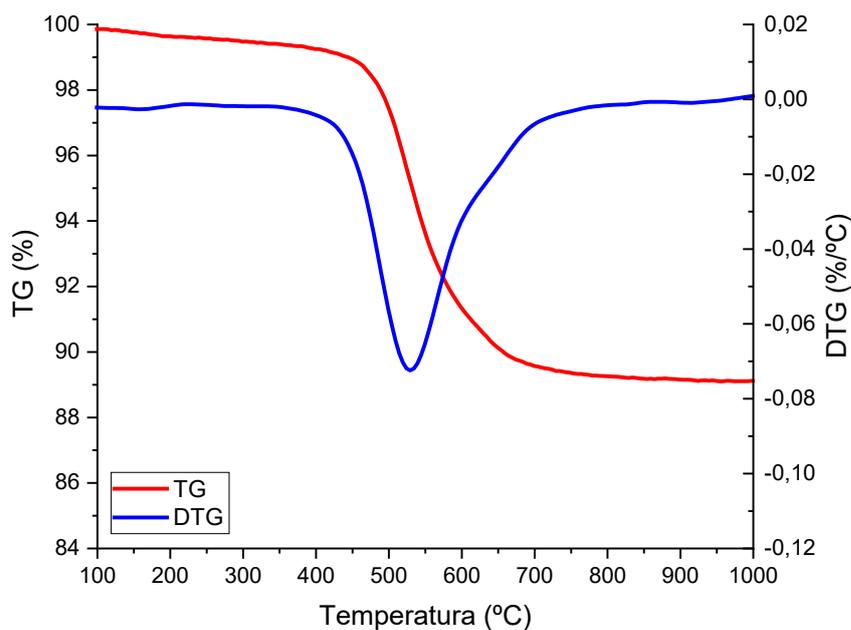


Fonte: Elaborado pelo autor.

## APÊNDICE B - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CAULINS

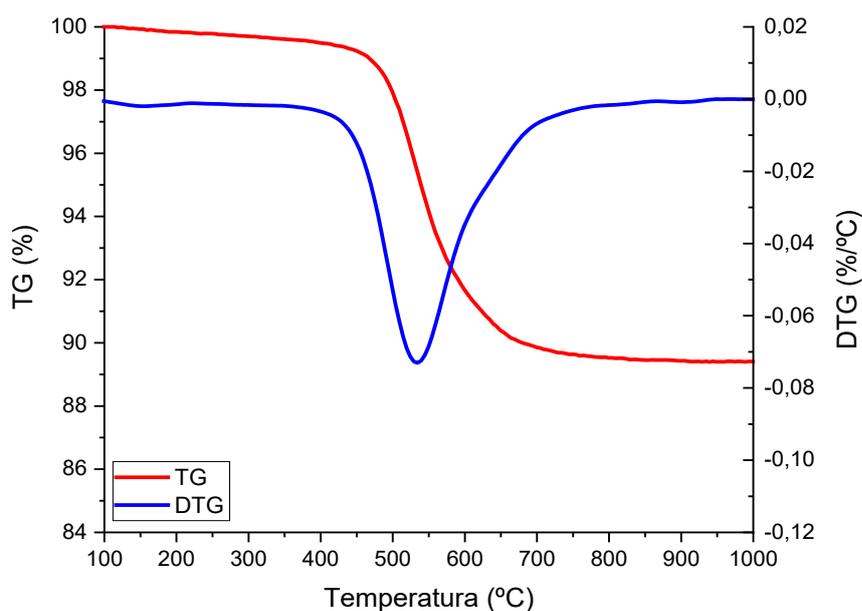
A seguir, nas Figuras 76 a 91 estão apresentados os resultados da TG/DTG do caulim branco e rosa em todas as condições de calcinação, ou seja, em 15 e 45 minutos nas temperaturas de 550, 650, 750 e 850°C.

Figura 76 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/550°C



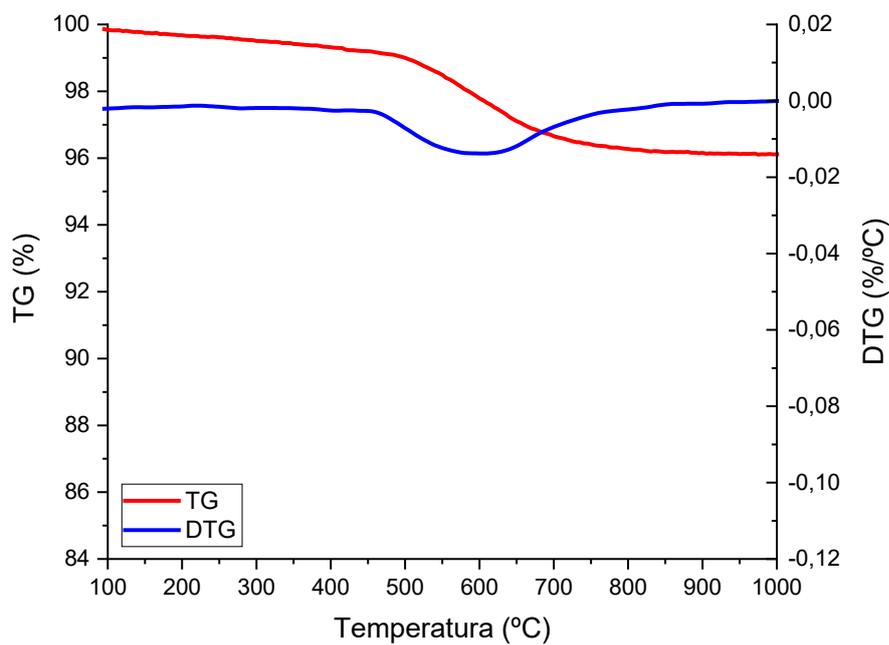
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 77 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/550°C



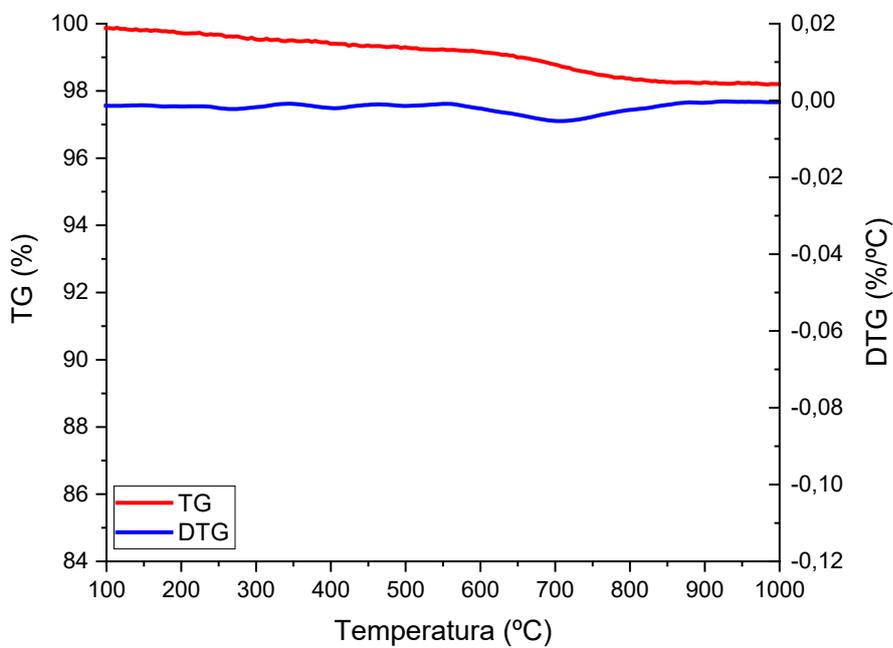
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 78 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/650°C



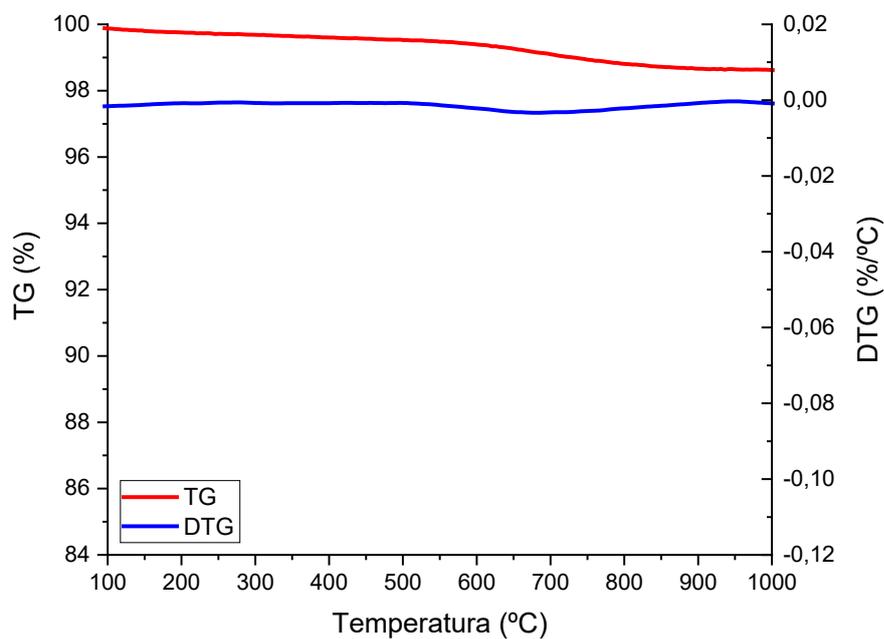
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 79 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/650°C



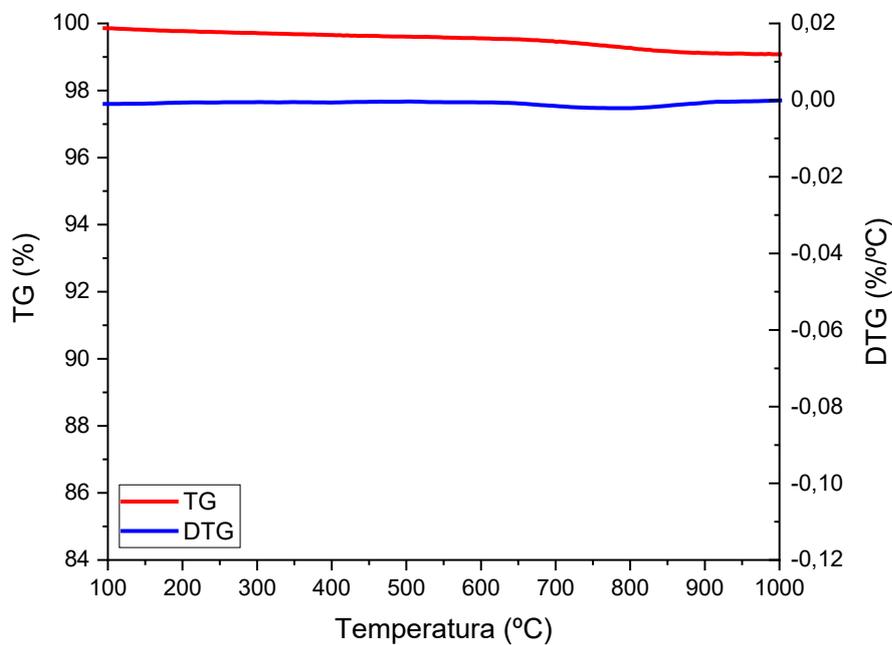
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 80 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/750°C



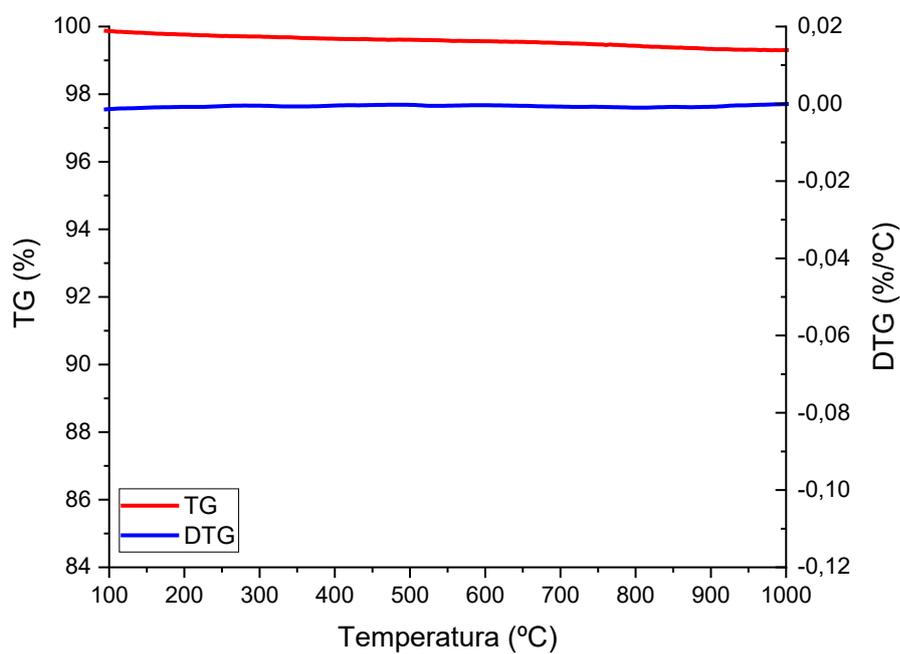
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 81 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/750°C



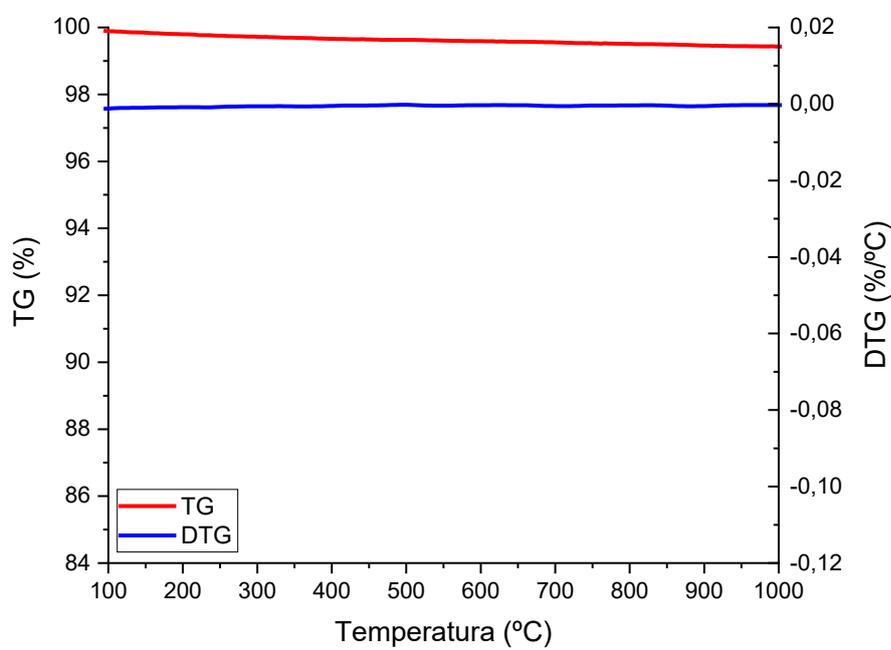
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 82 - TG/DTG do caulim branco - 15 minutos/850°C



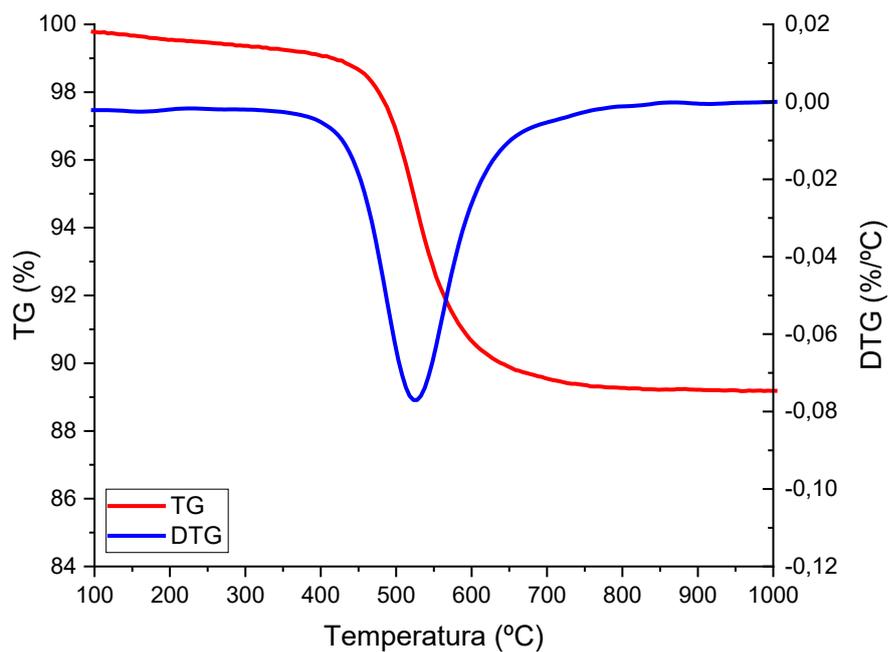
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83 - TG/DTG do caulim branco - 45 minutos/850°C



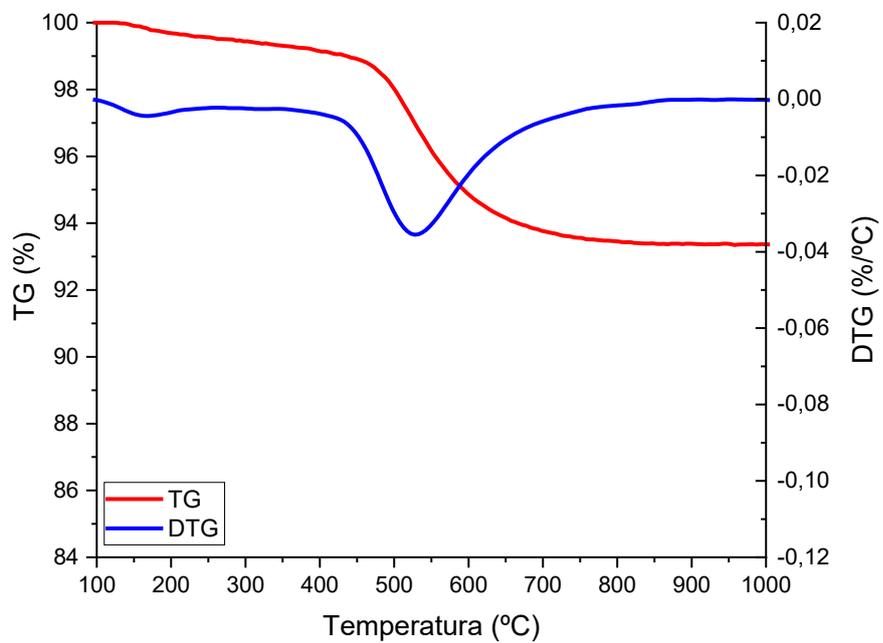
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 84 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/550°C



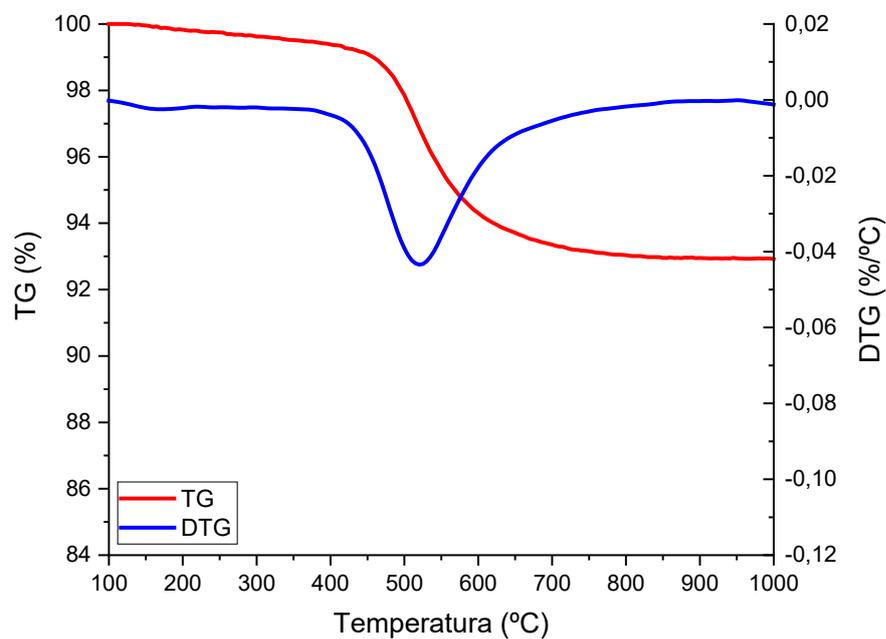
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 85 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/550°C



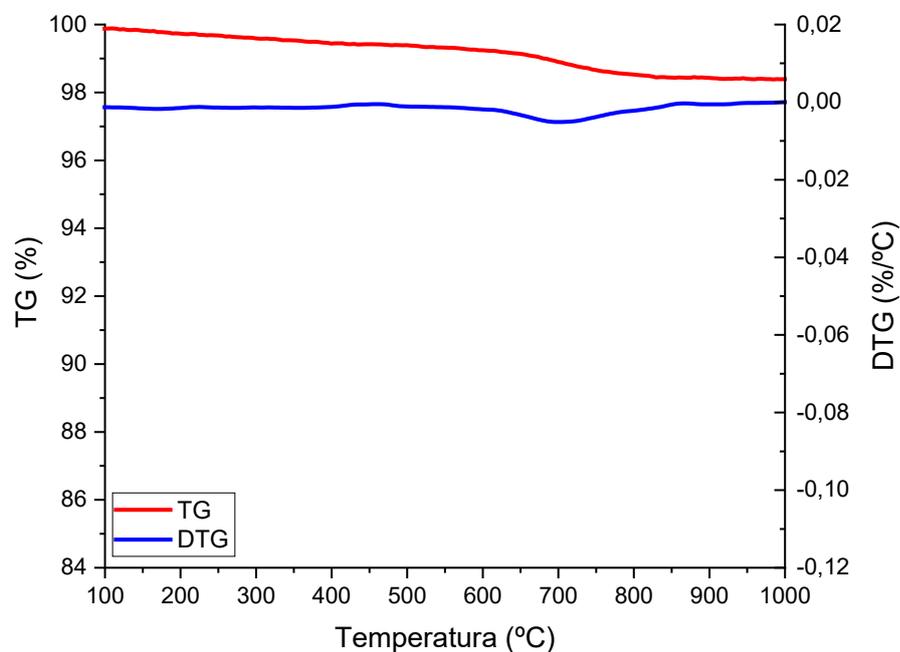
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 86 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/650°C



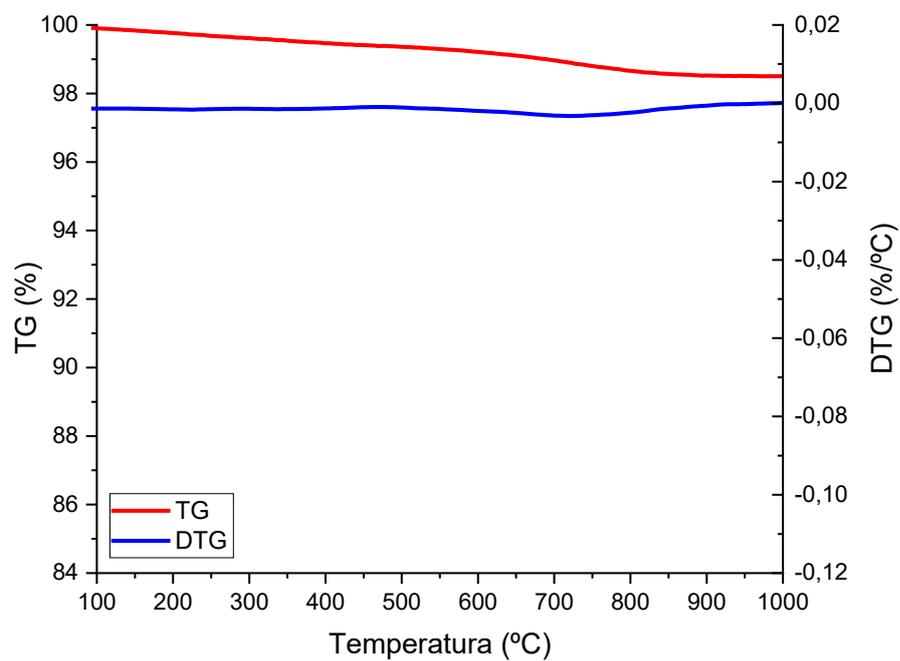
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/650°C



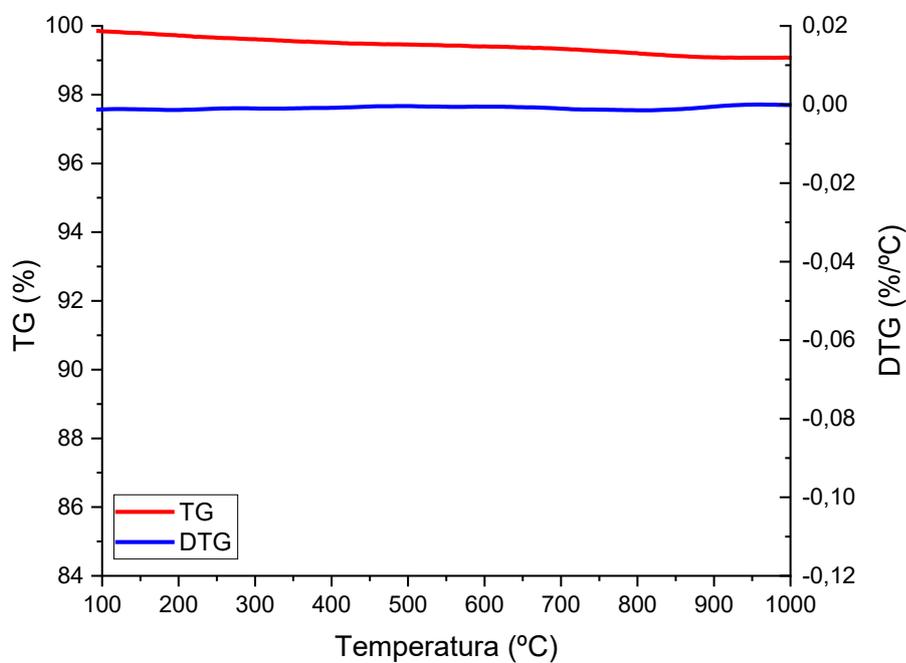
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 88 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/750°C



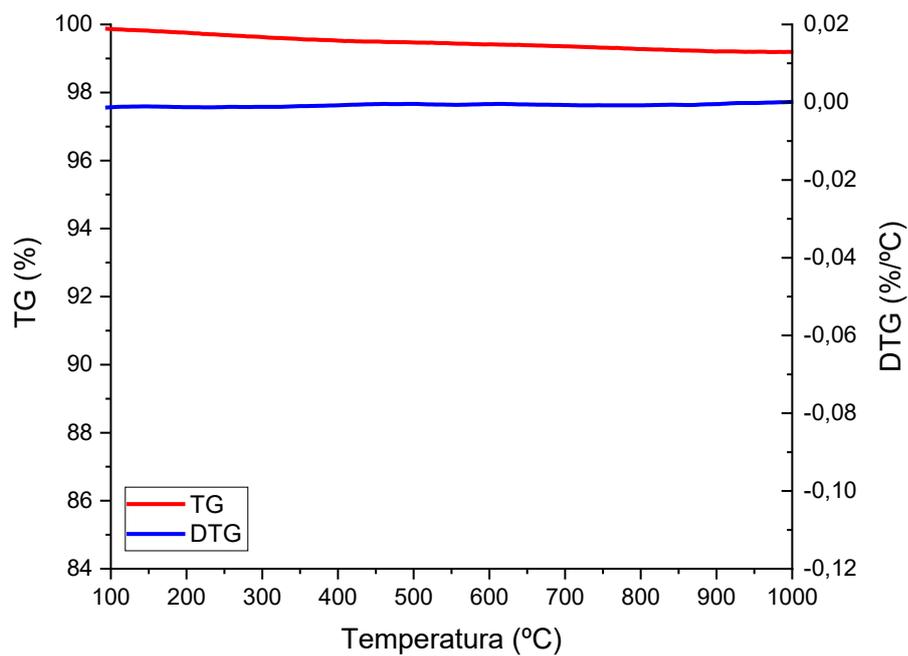
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 89 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/750°C



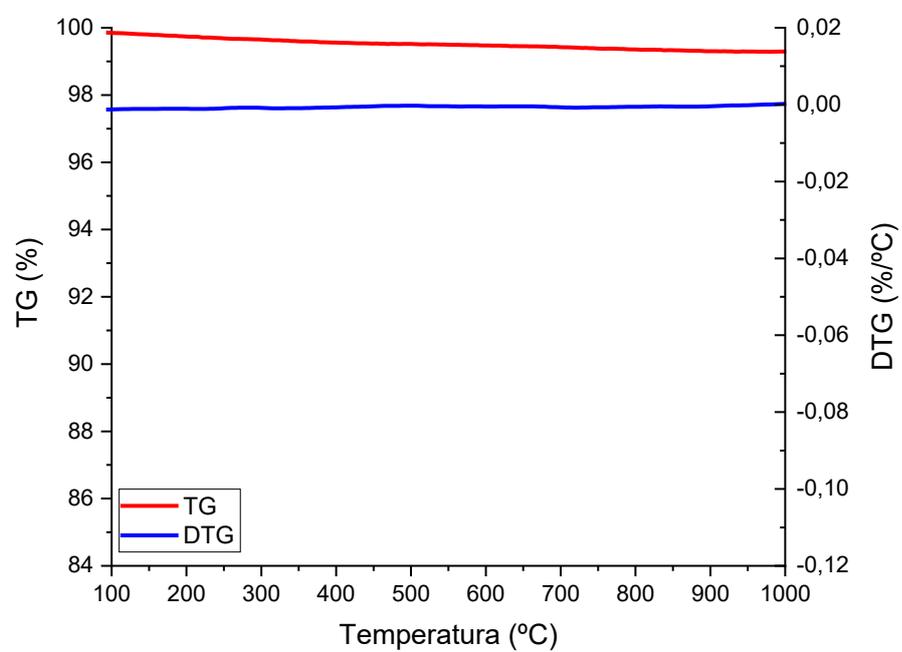
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 90 - TG/DTG do caulim rosa - 15 minutos/850°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 91 - TG/DTG do caulim rosa - 45 minutos/850°C

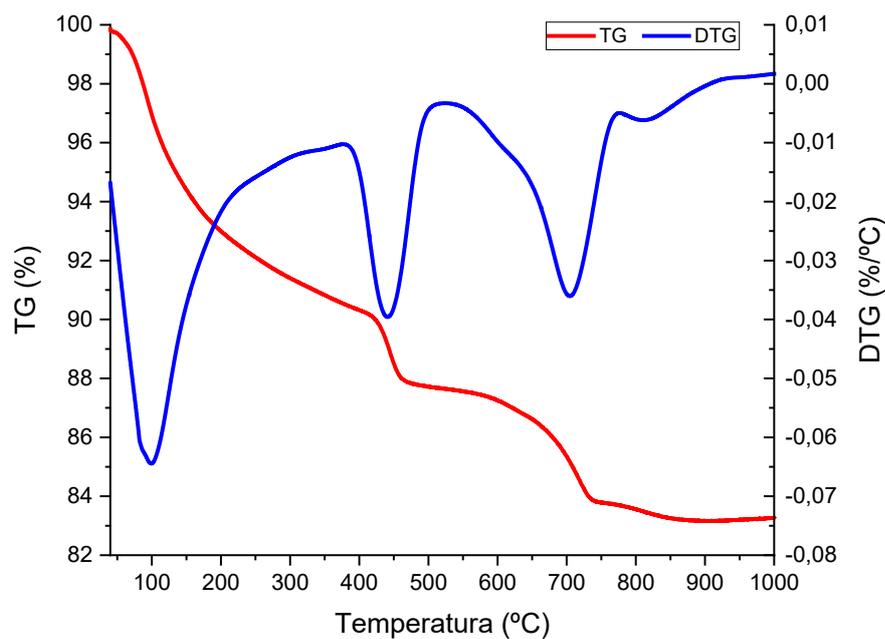


Fonte: Elaborado pelo autor.

## APÊNDICE C - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS PASTAS

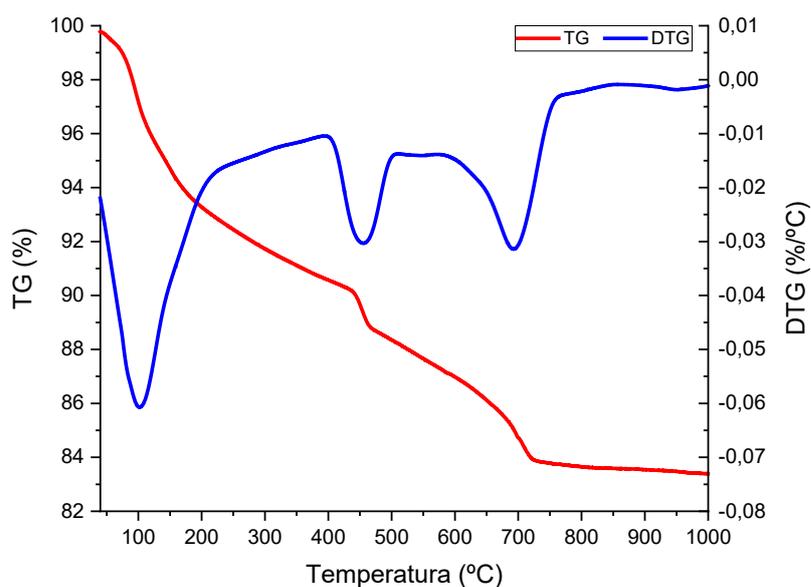
A seguir, nas Figuras 92 a 108 estão apresentados os resultados da TG/DTG das pastas elaboradas neste estudo, ou seja, com caulim branco e rosa calcinados em 15 e 45 minutos nas temperaturas de 550, 650, 750 e 850°C.

Figura 92 - TG/DTG da pasta REF



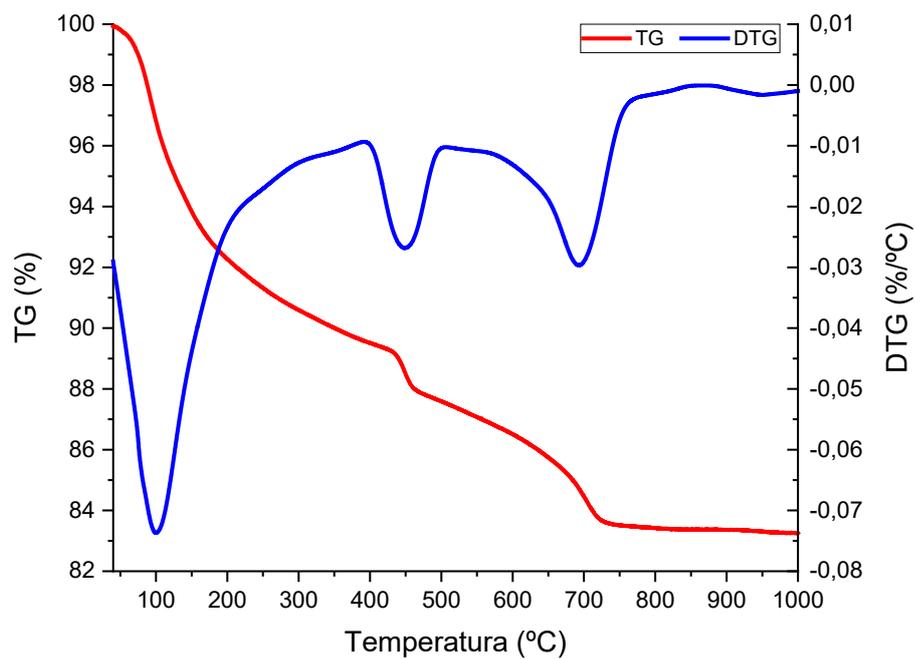
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 93 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/550°C



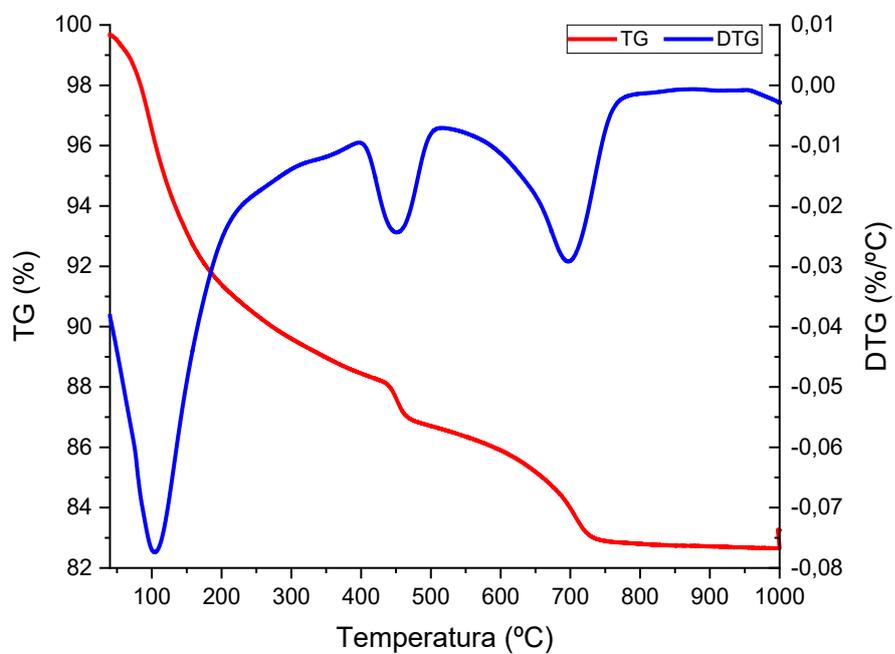
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 94 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/550°C



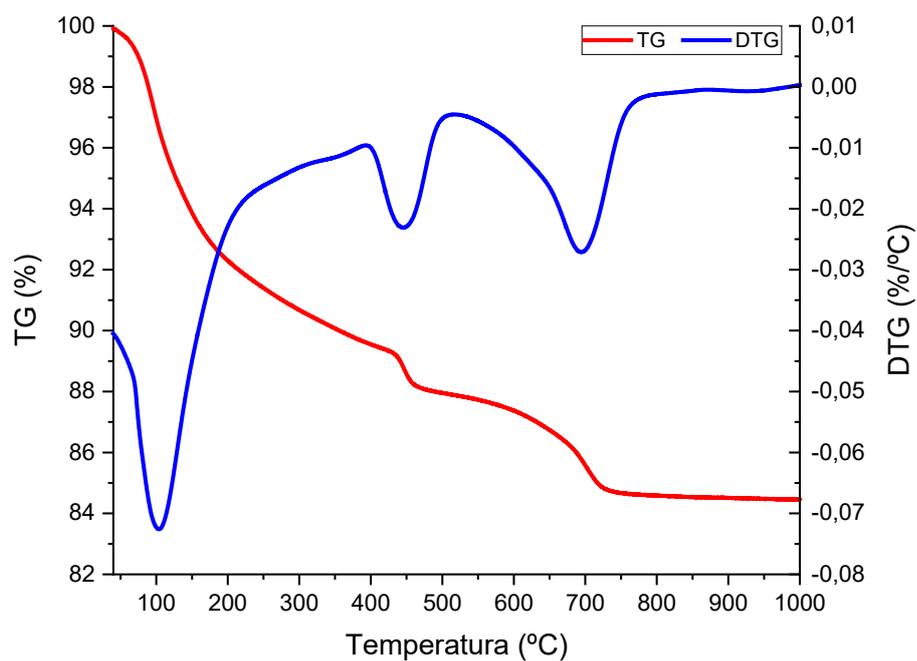
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 95 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/650°C



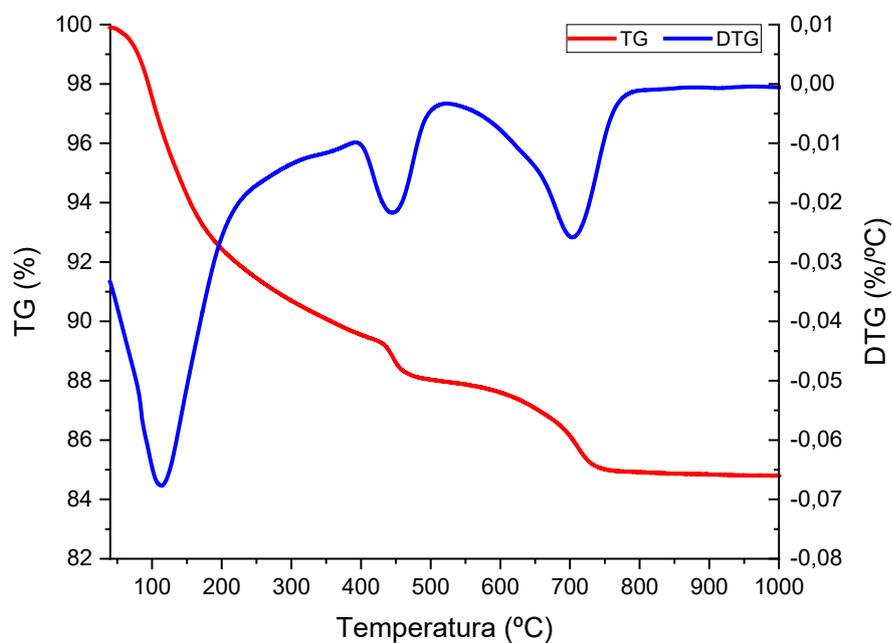
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 96 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/650°C



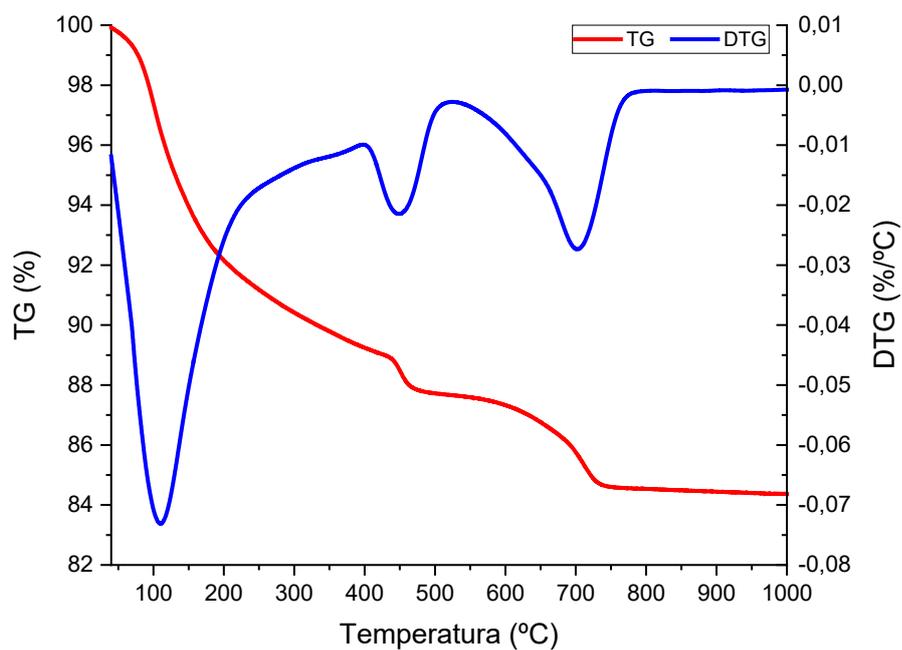
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 97 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/750°C



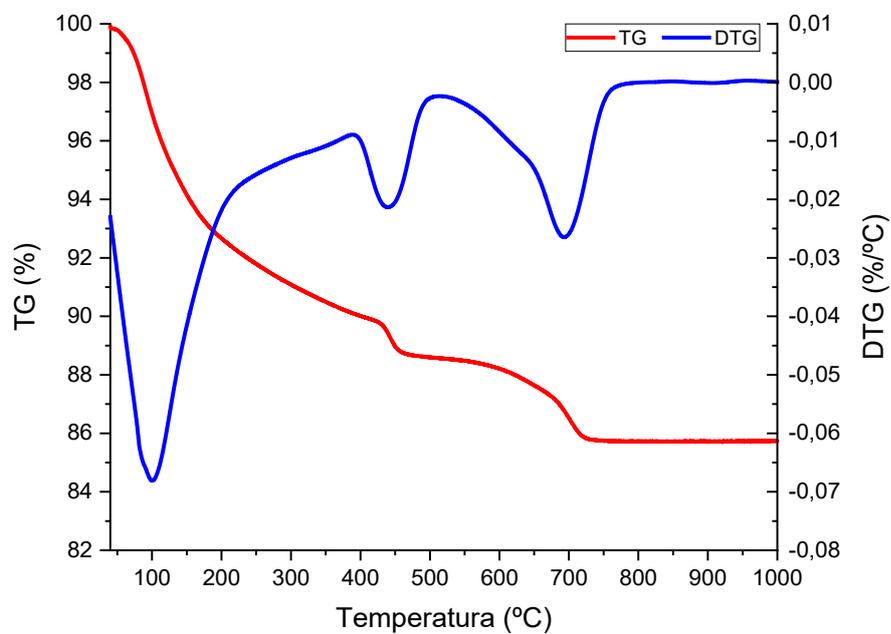
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 98 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/750°C



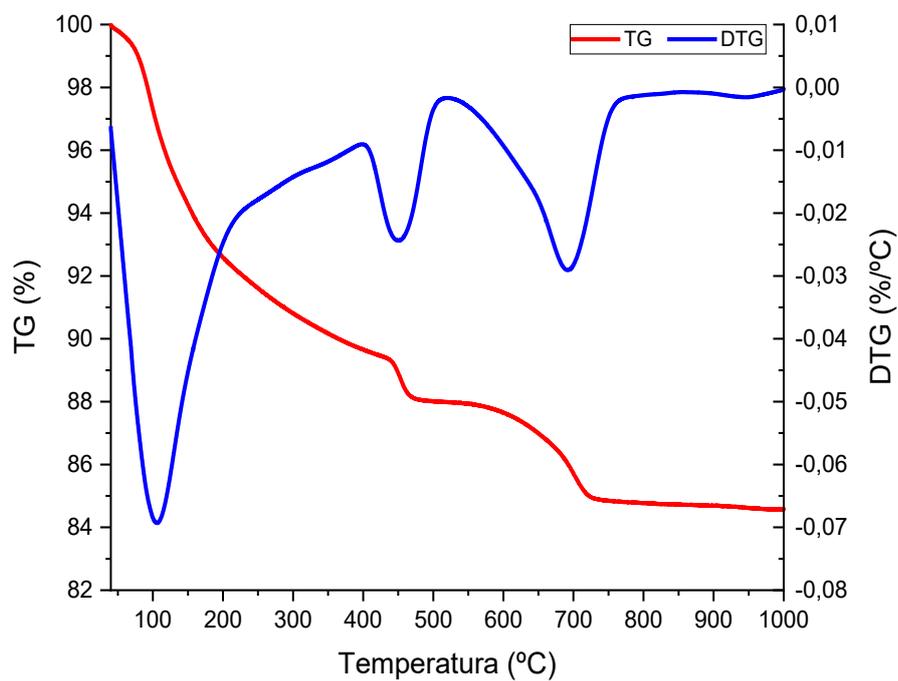
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 99 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 15 minutos/850°C



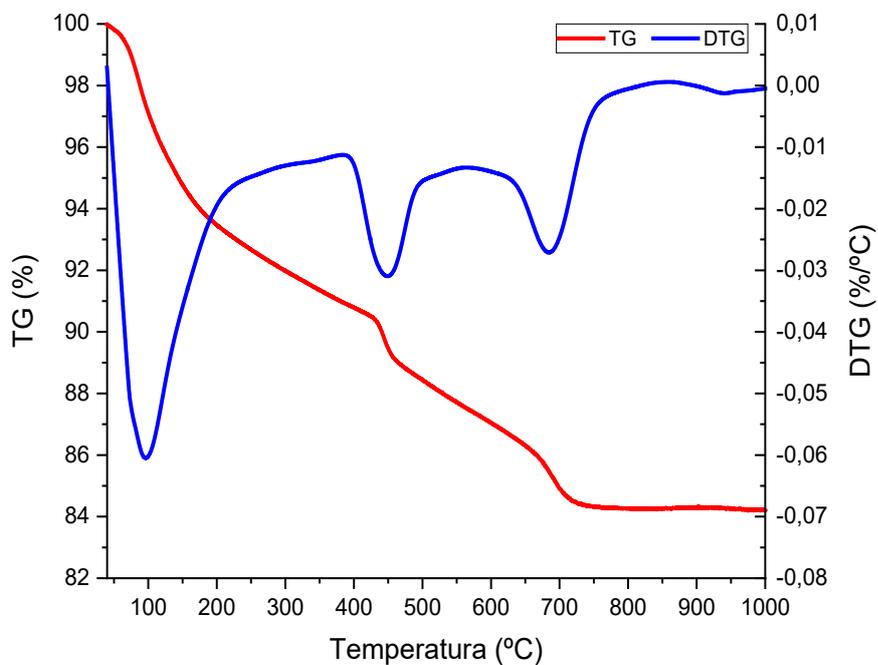
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 100 - TG/DTG da pasta de caulim branco - 45 minutos/850°C



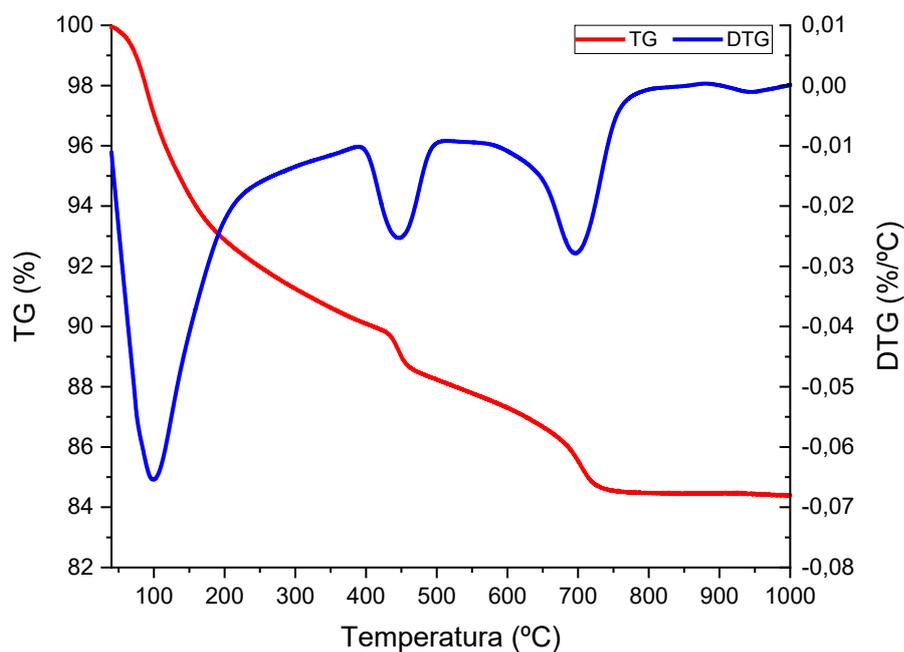
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 101 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/550°C



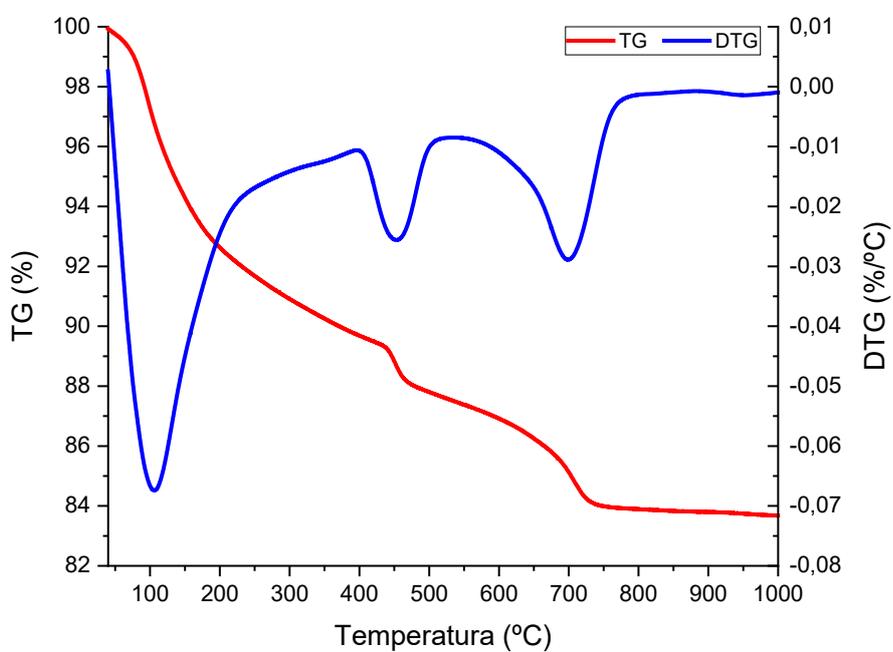
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 102 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/550°C



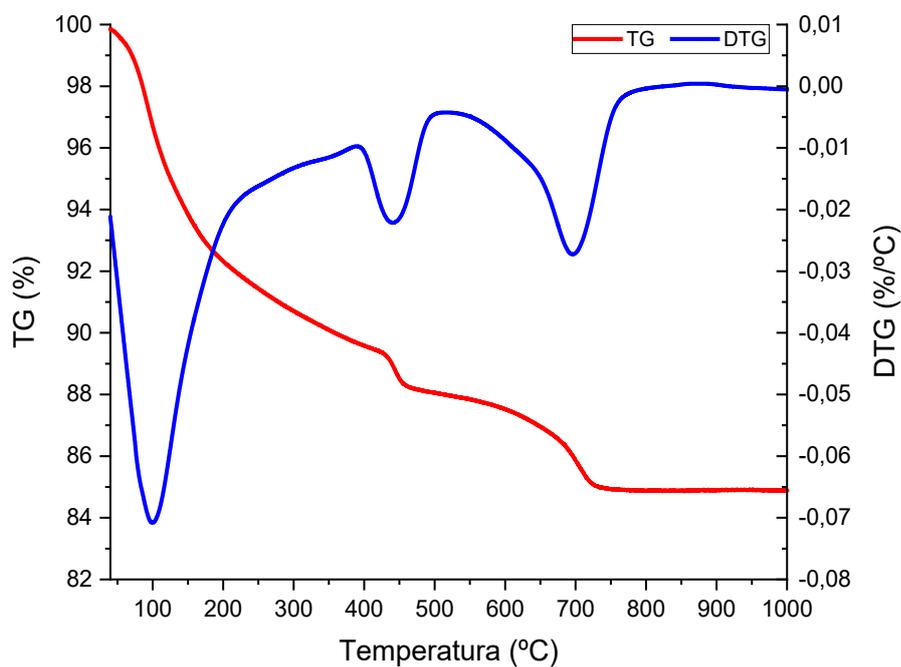
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 103 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/650°C



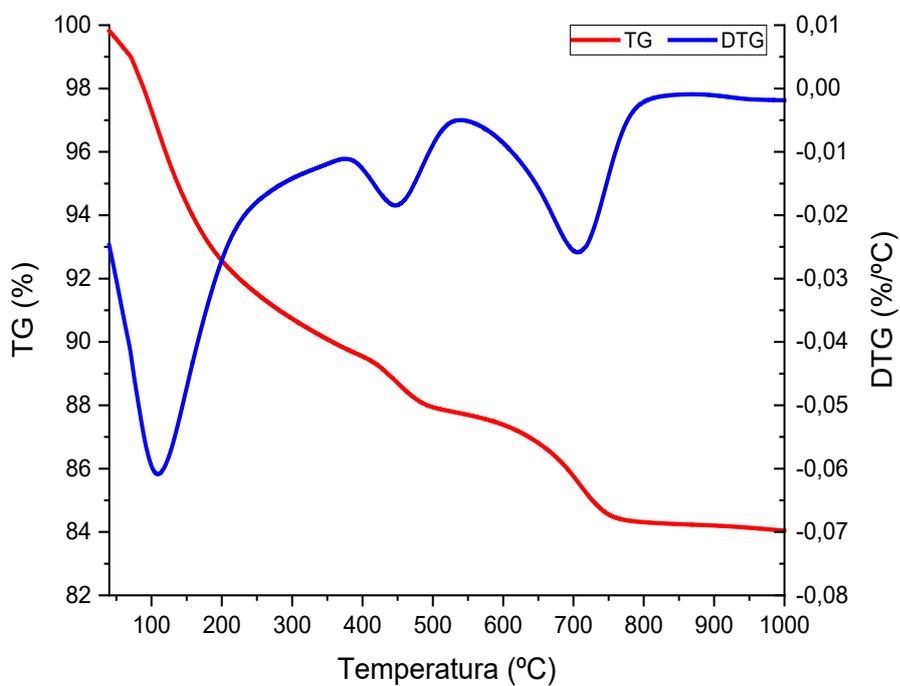
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 104 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/650°C



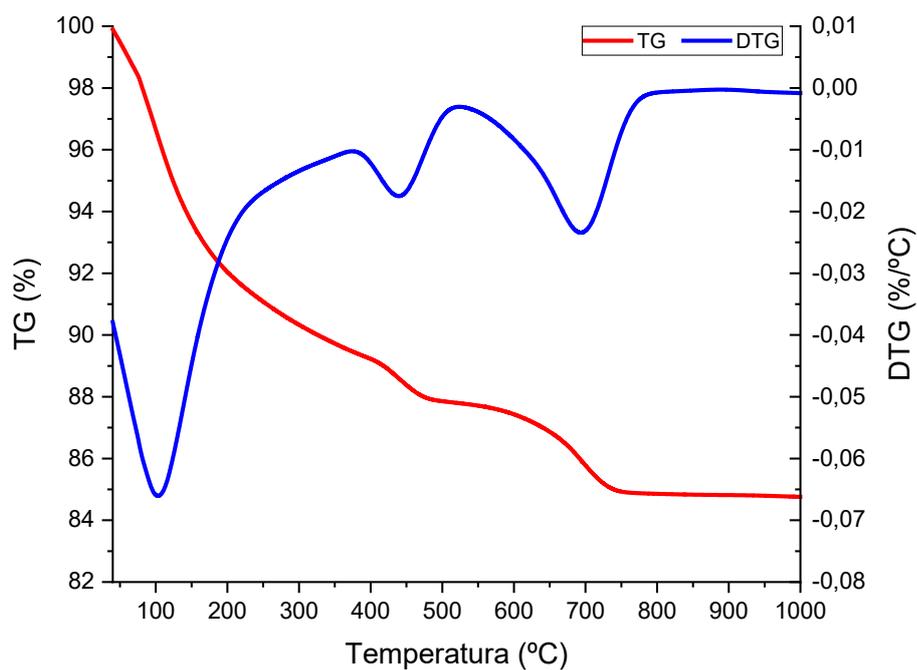
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 105 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/750°C



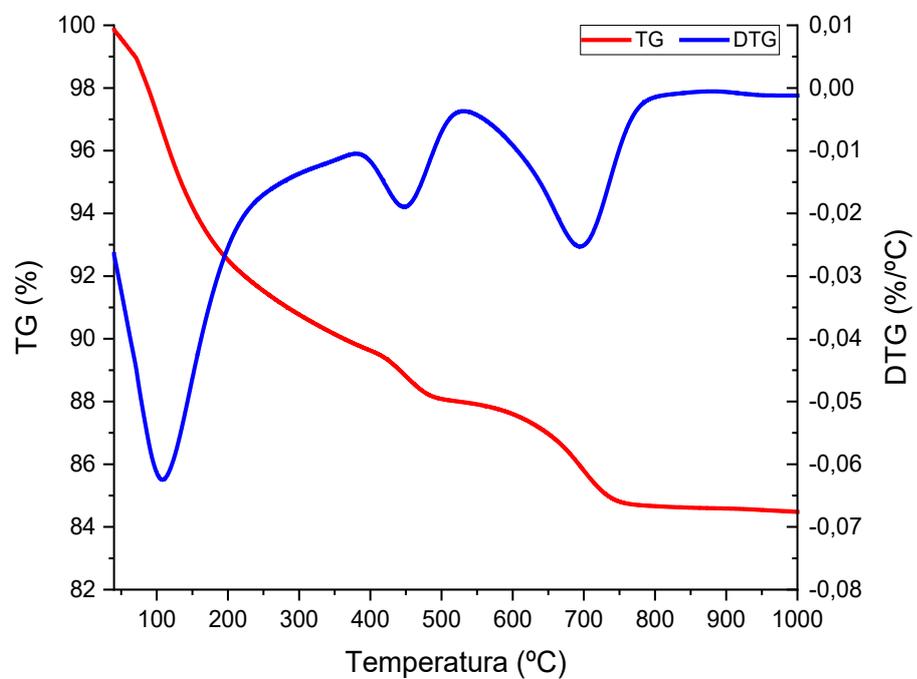
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 106 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/750°C



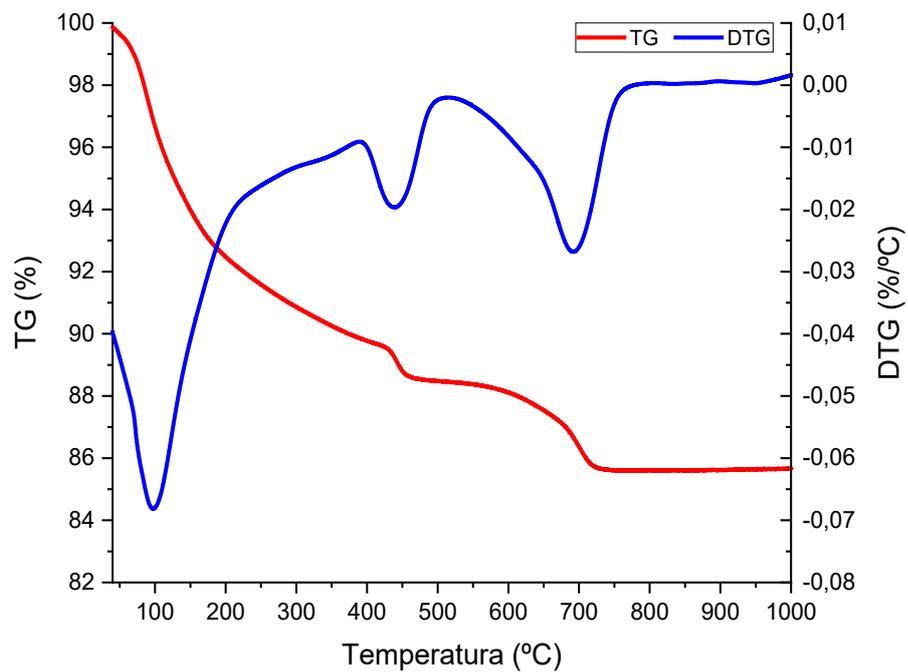
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 107 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 15 minutos/850°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 108 - TG/DTG da pasta de caulim rosa - 45 minutos/850°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

## APÊNDICE D - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS

Os resultados completos obtidos no ensaio de resistência à compressão das pastas estão dispostos na Tabela 18 a seguir. Os resultados grifados em vermelho foram os adotados para o cálculo da média das resistências.

Tabela 18 - Resultados do ensaio de resistência à compressão das pastas

Amostra	Patamar de calcinação (minutos)	Idade (dias)	fc (MPa)
REF	-	7	10,88
			22,84
			22,96
			18,49
			27,91
CB 550°C	15	7	21,21
			64,89
			41,34
			24,11
			27,91
CB 650°C	15	7	15,05
			25,14
			23,56
			32,08
			60,72
CB 750°C	15	7	55,59
			39,33
			27,07
			18,13
			46,28
CB 850°C	15	7	16,86
			22,42
			38,61
			20,06
			24,47
CB 850°C	15	7	52,14
			30,57
			30,99
			16,50
			38,73

			20,3
			27,91
CR 550°C	15	7	31,36
			28,58
			37,34
			22,24
CR 650°C	15	7	18,49
			31,54
			37,88
			17,40
			16,50
			16,48
CR 750°C	15	7	20,84
			24,83
			29,00
			23,75
			25,74
			27,73
CR 850°C	15	7	19,39
			15,23
			36,07
			22,66
			19,52
			24,29
CB 550°C	45	7	17,76
			58,55
			19,20
			76,85
			18,31
			49,30
CB 650°C	45	7	41,03
			25,92
			32,14
			48,64
			33,90
			20,12
CB 750°C	45	7	24,29
			30,63
			45,50
			31,06
			38,97
			28,76

CB 850°C	45	7	48,03
			37,46
			23,38
			25,20
			53,29
			44,59
CR 550°C	45	7	43,86
			39,70
			29,30
			20,12
			31,72
			13,59
CR 650°C	45	7	51,48
			25,56
			28,28
			23,75
			43,74
			28,70
CR 750°C	45	7	46,04
			30,51
			16,92
			44,11
			56,98
			18,91
CR 850°C	45	7	21,21
			21,93
			61,27
			29,36
			36,98
			38,79

Fonte: Elaborado pelo autor