

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



ESTUDO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE METACAULINITA  
PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

EDUARDA PEREIRA BARBOSA

MANAUS  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ESTUDO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE METACAUINITA  
PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Civil da  
Universidade Federal do  
Amazonas, como parte dos  
requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Civil.

Orientador: Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho

MANAUS  
2019

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B238e Barbosa, Eduarda Pereira  
Estudo da produção e caracterização de metacaulinita para  
utilização como material cimentício suplementar / Eduarda Pereira  
Barbosa. 2019  
101 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: João de Almeida Melo Filho  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade  
Federal do Amazonas.

1. Caulim amazônico. 2. Caulinita. 3. Metacaulinita. 4. Material  
cimentício suplementar. I. Melo Filho, João de Almeida II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título

ESTUDO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE METACAULINITA  
PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Civil da  
Universidade Federal do  
Amazonas, como parte dos  
requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Civil.

Data da apresentação: \_\_\_\_\_ Resultado: \_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

---

Prof. Dra. Luciane Farias Ribas  
Membro Externo

---

Prof. Dr. Lizandro Manzato  
Membro Externo

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, minha amada família e meus amigos. Com a apoio de todos sempre tive forças para buscar meus objetivos mesmo nas horas mais difíceis e sem os mesmos nada disso teria se concretizado.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por iluminar meus caminhos e permitir a graça de cursar e concluir o curso de Mestrado em Engenharia Civil, por toda força, sabedoria e discernimento que me concedeu nesta caminhada e no árduo desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amados pais, Maria do Carmo e Erison, dos quais sempre obtive incentivo, apoio e autonomia em todas as decisões tomadas.

Ao meus demais familiares e amigos que de forma direta ou indireta contribuíram com esta pesquisa. Em especial à Brenda Raíssa pela paciência e apoio incansável desde o processo seletivo até os dias atuais.

Aos amigos e colegas que fiz durante todo este período de UFAM, que serão lembrados sempre com muito carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho e a Prof. Dr. Luciane Ribas, pela atenção, confiança e sugestões conduzidas durante todo o trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil (PPGEC) pelos ensinamentos repassados.

Aos técnicos dos laboratórios do programa e laboratórios externos utilizados pelo apoio na realização do ensaios. Principalmente, à Lucas Castanhola do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Inpa.

E a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização desta Dissertação.

À UFAM pelo apoio e incentivo, sem o qual esse trabalho não seria possível.

E à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo auxílio financeiro na realização desta pesquisa.

## RESUMO

No nordeste do Amazonas, aflora o caulim pertencente à formação Alter do Chão no decorrer das rodovias de acesso aos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Itacoatiara, como a BR-174 e AM-010. Este material quando submetido à ativação térmica por calcinação, sob determinadas faixas de temperatura, resulta em um material amorfo de estrutura cristalina desordenada, denominado metacaulim ou metacaulinita (MK). Apresenta boa reatividade com o hidróxido de cálcio presente nas misturas constituídas de cimento Portland, o que o torna indicado para uso como material cimentício suplementar na produção de pastas, argamassas e concretos. Assim, a presente pesquisa tem como objetivo geral caracterizar o caulim coletado da BR 174 para a produção de metacaulinita e sua utilização como material cimentício suplementar em pastas cimentícias. A possibilidade de utilização em pastas cimentícias implica na sua caracterização química e microestrutural através das técnicas de fluorescência de raios-X, difração de raios-x (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram estudadas as transformações ocorridas neste material decorrente do tratamento de calcinação ao qual foi submetido, este ocorreu nas faixas de temperatura de 600 °C, 650 °C e 700 °C nos intervalos de tempo de 1h, 2h e 3h em forno mufla. Por meio das análises realizadas foi estabelecida a calcinação na temperatura de 650 °C com o tempo de 1h. Na composição química ocorreu a predominância do óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), compatíveis com a composição do principal mineral identificado no DRX, a caulinita. Para avaliar o comportamento da metacaulinita produzida como material cimentício suplementar, a mesma foi utilizada em substituição parcial ao cimento em pastas cimentícias nos teores de 20% a 60%. Estas pastas foram caracterizadas por meio das técnicas de DRC, TG/DTG, MEV e resistência à compressão nas idades de 7, 28 e 91 dias de cura.

**Palavras-Chave:** caulim amazônico, caulinita, metacaulinita, material cimentício suplementar.

## ABSTRACT

In the northeast of Amazonas, the kaolin belonging to the Alter do Chão formation emerges along the access roads to the municipalities of Manaus, Presidente Figueiredo and Itacoatiara, such as BR-174 and AM-010. This material when subjected to thermal activation by calcination, under certain temperature ranges, results in an amorphous material with disordered crystalline structure, called metakaolin or metakaolinite (MK). It has good reactivity with calcium hydroxide present in mixtures made of Portland cement, which makes it suitable for use as supplementary cementitious material in the production of pastes, mortars and concretes. Thus, the present research has the general objective to characterize the kaolin collected from BR 174 for the production of metakaolin and its use as supplementary cementitious material in cementitious pastes. The possibility of use in cementitious pastes implies its chemical and microstructural characterization through the techniques of X-ray fluorescence, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG / DTG / DTA), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The transformations occurred in this material resulting from the calcination treatment to which it was submitted were studied, this occurred in the temperature ranges of 600 °C, 650 °C and 700 °C in the time intervals of 1h, 2h and 3h in a muffle furnace. The analyzes carried out established the calcination at a temperature of 650 °C with a time of 1h. In the chemical composition, there was a predominance of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) and aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), compatible with the composition of the main mineral identified in the DRX, kaolinite. To evaluate the behavior of metakaolin produced as supplementary cementitious material, it was used to partially replace cement in cementitious pastes in the contents of 20% to 60%. These pastes were characterized by the techniques of CKD, TG / DTG, SEM and resistance to compression at the ages of 7, 28 and 91 days of cure.

**Keywords:** amazonian kaolin, kaolinite, metakaolinite, supplementary cementitious material.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	18
2.	METACAULIM COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR	19
2.1	Caulim: Origem, reservas, produção e principais utilizações	19
2.2	Caulins amazônicos	21
2.3	Beneficiamento do caulim para utilização como material cimentício suplementar	23
2.4	Normatização	23
2.5	Características física, químicas e mineralógicas	24
2.6	Calcinação	26
2.7	Reatividade pozolânica	28
2.8	Técnicas de caracterização química, mineralógica e estrutural	29
2.9	Métodos de análise da atividade pozolânica	33
2.10	Efeitos sobre as propriedades de misturas cimentícias	35
2.10.1	Microestrutura	35
2.10.2	Resistência à compressão	37
2.10.3	Durabilidade	40
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Seleção e beneficiamento dos materiais utilizados	42
3.1.1	Cimento Portland	42
3.1.2	Produção da metacaulinita	42
3.1.3	Calcinação	45
3.1.4	Dispersante	46
3.1.5	Água de amassamento	46
3.2	Caracterização dos materiais utilizados	46
3.2.1	Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX	47
3.2.2	Espectroscopia por transformada de Fourier- FTIR	47
3.2.3	Difratometria de raios X – DRX	48
3.2.4	Análises térmicas – TG/DTA	48
3.2.5	Massa específica	48

3.2.6	Granulometria a laser	48
3.2.7	Microscopia eletrônica de varredura	49
3.2.8	Desenvolvimento e caracterização de pastas cimentícias com adição de metacaulinita	49
4.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CIMENTO POR METACAULINITA AMAZÔNICA	54
4.1	Introdução	55
4.2	Materiais e métodos	56
4.3	Resultados e Discussões	56
4.3.1	Caracterização dos materiais	56
4.3.2	Análise da hidratação das pastas	71
5.	Conclusão	89
6.	Sugestões para trabalhos futuros	90
	Referências Bibliográficas	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2:1: Estrutura da caulinita.....	19
Figura 2:2: Depósitos de caulim do Brasil .....	21
Figura 2:3: Localização de minas e plantas de caulim no norte do Brasil .....	22
Figura 2:4: a) Diagrama ternário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> de materiais cimentícios; b) Fases hidratadas no sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	29
Figura 2:5: Exemplo de ajuste para o cálculo do IH e AGFI.....	32
Figura 2:6: Bandas características da caulinita .....	33
Figura 2:7: Métodos de análise da atividade pozolânica .....	34
Figura 2:8: (a) Zona de transição da pasta de referência, (b) com adição de escória, (c) com adição de sílica ativa, (d) com adição de metacaulim .....	37
Figura 2:9: Resistência à compressão de pastas de referência e adição de metacaulim aos 3, 7 e 28 dias .....	38
Figura 2:10: Resistência à compressão de pastas de cimento Portland e com adição de metacaulim até os 90 dias.....	39
Figura 2:11: Resistência à compressão de concreto auto-adensável com adição de metacaulim, escória de alto forno granulada e cinza volante, em diferentes relações e todas as idades .....	40
Figura 2:12: Teste de penetração de íons cloretos em concretos auto-adensáveis com a adição de metacaulim .....	41
Figura 3:1: Etapas de trabalho utilizadas na pesquisa .....	42
Figura 3:2: Procedimento de produção da metacaulinita .....	43
Figura 3:3: Localização do ponto de coleta das amostras .....	43
Figura 3:4: Processos de beneficiamento do caulim: a) Desagregação manual dos torrões de caulim; b) Dissolução do caulim em água; c) Peneiramento por via úmida .....	44
Figura 3:5: Processos de beneficiamento do caulim: a) Caulinita no processo de sedimentação; b) Caulinita em forma pastosa pós sedimentação; c) Caulinita seca em estufa após resfriamento por 12 h.....	45
Figura 3:6: Processos de beneficiamento do caulim: a) Material seco; b) Apiloamento manual do material seco; c) Material final para calcinação. ....	45
Figura 3:7: Técnicas utilizados na caracterização dos materiais da pesquisa .....	47
Figura 3:8: Processos de densensolvimento das matrizes utilizadas na pesquisa ...	49

Figura 3:9: Ensaio de espalhamento com o funil de Kantro: a) Medidas de espalhamento; b) Circunferência formada com a pasta analisada.....	50
Figura 3:10: a) Homogeneização manual dos materiais cimentantes secos; b) Misturador mecânico utilizado .....	51
Figura 3:11: a) Corpos de prova cilíndricos produzidos; b) Amostras em cura úmida .....	52
Figura 3:12: Técnicas utilizadas na caracterização das matrizes da pesquisa .....	52
Figura 3:13: a) Prensa universal utilizada nos testes de compressão; b) Aparatos utilizados na realização dos testes.....	53
Figura 3:14: a) Fragmentos extraídos das amostras submetidas à compressão; b) Amostras utilizadas para obtenção de imagens .....	53
Figura 4:1: Granulometria do cimento utilizado .....	57
Figura 4:2: Difratoograma obtido para o cimento utilizado .....	57
Figura 4:3: Perfil granulométrico da caulinita estudada.....	60
Figura 4:4: Bandas observadas de 3800 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ para as amostras de caulim in natura e calcinados a 600 °C .....	61
Figura 4:5: Bandas observadas de 3800 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ para as amostras de caulim in natura e calcinados a 650 °C .....	61
Figura 4:6: Bandas observadas de 3800 a 3500 $\text{cm}^{-1}$ para as amostras de caulim in natura e calcinados a 700 °C .....	62
Figura 4:7: Microestrutura da caulinita estudada: a) 1 $\mu\text{m}$ , b) 500 nm .....	64
Figura 4:8: Microestrutura da caulinita após o processo de calcinação: a) 1 $\mu\text{m}$ , b) 500 nm .....	64
Figura 4:9: Difratoograma obtido para o caulinita in natura.....	65
Figura 4:10: Difratoograma do caulim calcinado a 600 °C .....	66
Figura 4:11: Difratoograma das amostras calcinadas a 650 °C .....	66
Figura 4:13: Curvas de TG e DTA do caulim in natura.....	68
Figura 4:14: Curvas TG do caulim in natura e calcinado a 600 °C.....	69
Figura 4:15: Curvas TG do caulim in natura e calcinado a 650 °C.....	70
Figura 4:16: Curvas TG do caulim in natura e calcinado a 700 °C.....	70
Figura 4:17: Quantidade de caulinita transformada em metacaulinita.....	71
Figura 4:18: Difratoograma das pastas de referência .....	72
Figura 4:19: Difratoograma das pastas com adição de 20% de metacaulinita .....	73
Figura 4:20: Difratoograma das pastas com adição de 30% de metacaulinita.....	73

Figura 4:21: Difratoograma das pastas com adição de 40% de metacaulinita.....	74
Figura 4:22: Difratoograma das pastas com adição de 50% de metacaulinita.....	74
Figura 4:23: Difratoograma das pastas com adição de 60% de metacaulinita.....	75
Figura 4:24: TG para as pastas aos 7 dias .....	76
Figura 4:25: TG para as pastas aos 28 dias.....	77
Figura 4:26: Tg para as pastas aos 91 dias .....	77
Figura 4:27: DTG para as pastas aos 7 dias.....	78
Figura 4:28:DTG para as pastas aos 28 dias.....	79
Figura 4:29: DTG para as pastas aos 91 dias .....	79
Figura 4:30: Microestrutura da misuta REF-0- a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias.....	82
Figura 4:31: Microestrutura da mistura MK-20 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias ....	83
Figura 4:32: Microestrutura da mistura MK-30 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias ....	84
Figura 4:33: Microestrutura da mistura MK-40 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias ....	85
Figura 4:34: Microestrutura da mistura MK-50 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias ....	86
Figura 4:35: Microestrutura da mistura MK-60 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias ....	87
Figura 4:36: Resistência à compressão das pastas estudadas em 7, 28 e 91 dias de cura .....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Requisitos químicos estabelecidos nas normas de materiais pozolânicos .....	25
Tabela 2.2: Temperaturas e tempos de calcinação de metacaulins de publicações de 2018 a 2013 .....	27
Tabela 3.1: Características do aditivo superplastificantes MC-Powerflow 1102.....	46
Tabela 3.2: Dosagem das matrizes produzidas .....	50
Tabela 4.1: Composição química do cimento utilizado .....	56
Tabela 4.2: Valores obtidos para a massa específica da metacaulinita .....	58
Tabela 4.3: Composição química do caulim estudado .....	59
Tabela 4.4: Teores calculados a partir da análise termogravimétrica .....	80

## **LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

AGFI- Índice de Aparicio-Galan-Ferrell

AIE- Agência Internacional de Energia

Al- Alumínio

$Al_2O_3$ - Óxido de alumínio ou alumina

ASTM- American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

$C_2S$ - Silicato bicálcico

$C_3S$ - Silicato tricálcico

$Ca(OH)_2$ - Hidróxido de cálcio

$CaCO_3$ - Carbonato de cálcio

C-A-H- Aluminato de cálcio hidratado

CaO- Óxido de cálcio

C-A-S-H- Sílico aluminato de cálcio hidratado

CH- Hidróxido de cálcio

$CO_2$ - Dióxido de carbono

C-S-H- Silicato de cálcio hidratado

DRX- Difração de raios-x

DTA- Análise térmica diferencial

DTG- Derivada termogravimétrica

Fe- Ferro

$Fe_2O_3$ - Óxido de ferro

FRX- Fluorescência de raios-x

FTIR- Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

H- Hidrogênio

$H_2O$ - Molécula de água

IH- Índice de Hickey

$K_2O$ - Óxido de Potássio

KBr- Brometo de Potássio

Km- Quilômetro

MCS- Material cimentício suplementar

Mg- Magnésio

MgO- Óxido de Magnésio

Mk- Metacaulim

Na<sub>2</sub>O

O- Oxigênio

OH- Hidroxilas

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- Óxido de fósforo

Si- Silício

SiO<sub>2</sub>- Óxido de sílcio ou sílica

TG- Termogravimetria

Ti- Titânio

TiO<sub>2</sub>- Óxido de titânio ou anatásio

## 1. INTRODUÇÃO

Aproximadamente 61% das emissões globais de CO<sub>2</sub> são causadas por atividades industriais, fato que mostra o impacto negativo de tais processos nas mudanças climáticas. Isto deve-se principalmente à queima de grande quantidade de combustíveis fósseis necessária para a geração de energia a ser consumida nos processos industriais (BENHELAL *et al.*, 2013). A fabricação de cimento é considerada uma das principais fontes de emissão de carbono entre as atividades industriais, onde a combustão dos combustíveis fósseis e a decomposição de CaCO<sub>3</sub> em CaO e CO<sub>2</sub> são as principais fontes de emissões desta atividade (BENHELAL; ZAHEDI; HASHIM, 2012).

Em função do crescimento esperado da população e da demanda global por concreto como o principal material para a construção, a produção de cimento deve aumentar de 0,8 a 1,2%, com o alcance de 3,7 a 4,4 bilhões de toneladas em 2050 (BID, 2010). Caso esta tendência seja mantida sem qualquer ação preventiva, espera-se que a quantidade de emissões gerado por esta indústria seja de 2,34 bilhões de toneladas em 2050 (BENHELAL *et al.*, 2013). Uma meta desejável pela Agência Internacional de Energia (AIE) através da adoção de estratégias como a eficiência energética com a utilização de combustíveis alternativos, a substituição do clínquer, estas emissões podem ser reduzidas e em 2050 atingirem 1,55 bilhões de toneladas (AIE, 2010).

Atualmente a estratégia mais promissora para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na indústria do cimento é a utilização de materiais alternativos que possam substituir o clínquer, além da utilização de combustíveis alternativos e matérias-primas. No entanto, espera-se que que barreiras como disponibilidade das matérias-primas, conhecimento das mudanças nas propriedades dos materiais primários, as questões econômicas decorrentes do beneficiamento destes materiais, além do atendimento aos padrões nacionais e aceitação no mercado, sejam superadas para a utilização em escala industrial (KAJASTE; HURME, 2016; FEIZ *et al.*, 2015; BRUNKE; BLESL, 2014, ZHANG *et al.*, 2014; BENHELAL *et al.*, 2013; HASANBEIGI *et al.*, 2013; SCHNEIDER *et al.*, 2011).

A sustentabilidade pode ser alcançada através da capacidade de utilização de uma vasta gama de diferentes combinações de cimento adaptadas aos materiais disponíveis localmente e à sua aplicação. A expectativa para o futuro passa pelo uso crescente de materiais cimentícios suplementares (MCS), o desenvolvimento de

novos MCSs e o desenvolvimento do uso de diferentes tipos de clínquer (SCRIVENER; NONAT, 2011). O uso de materiais, onde nenhum processo adicional de clínquer esteja envolvido leva a uma redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub> por tonelada de materiais cimentícios, é também um meio para a utilização de subprodutos de processo de fabricação industrial (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Estes materiais podem ser naturais, resíduos industriais ou subprodutos, como as cinzas volantes, cinzas de casca de arroz, sílica ativa, metacaulim, entre outros.

O objeto de estudo desta pesquisa é o metacaulim, que pode ser obtido através de tratamentos térmicos da rocha caulim ou também de argilas caulínicas. O caulim é muitas vezes chamado de “ouro branco”, isto remete a sua coloração e primeira utilização na Europa, além de fazer alusão a riqueza proporcionada aos empreendedores que souberam fazer e vender o produto final. Em 1708, o alquimista Johann Friedrich Böttger foi preso pelo príncipe da Saxônia e ameaçado de execução, caso não conseguisse produzir ouro. O mesmo não conseguiu realizar tal tarefa, porém em conjunto com Ehrenfried Walther von Tschirnhaus produziu o primeiro “White Gold” europeu, a porcelana de caulim, extraído nas proximidades da Saxônia, Alemanha. O termo chinês “kao ling” substituiu então os nomes tradicionais como argila branca ou “Terra de Passau” (DILL, 2016).

O termo caulim ou também “china clay” (argila chinesa), deriva da palavra chinesa “Kao ling”, a qual significa colina alta e refere-se a colina de Jauchau Fu, localizada no norte da China, onde o caulim é obtido há séculos para a produção de cerâmica (RASHAD, 2013). Este caracteriza-se pela sua cor esbranquiçada, devido ao baixo teor de ferro e é considerado como um dos seis minerais mais abundantes da crosta terrestre (DNPM, 2016). De forma resumida, o metacaulim é um produto amorfo resultante da desidroxilação da caulinita, que é o principal argilo mineral componente da rocha caulim, através da calcinação em temperaturas controladas.

Embora os estudos sobre o metacaulim no concreto sejam recentes, seu uso como material pozolânico precede o uso do cimento, pois a calcinação de argilas caulínicas foi a principal fonte deste tipo de material. Os romanos usavam um material pozolânico derivado da moagem de telhas de barro e tijolos, onde as cinzas tufadas e vulcânicas não estavam disponíveis (SOUZA; DAL MOLIN, 2005).

O metacaulim é comercializado em escala industrial nos EUA e Europa desde a década de 90, o qual obedece a normas rígidas de padrões de qualidade. No Brasil,

a fabricação deu-se no início dos anos 2000, porém sua utilização como pozolana no país, remonta a época da construção da barragem do Jupia, na divisa entre os estados de Mato Grosso do Sul e São Paulo, nos anos 60, com a utilização de aproximadamente 227.300 toneladas incorporadas ao concreto, tal fato é considerado como o primeiro uso documentado em grandes proporções desta pozolana no mundo. Mesmo após o término desta obra, continuou a ser usada em obras importantes como as barragens de Ilha Solteira, Capivara e Água Vermelha, nos anos 70 (MEDINA, 2011).

A disponibilidade de suas principais fontes, que são os depósitos de caulim e argilas caulínicas, é uma grande vantagem em relação aos subprodutos industriais. É um material amorfo obtido através da ativação térmica destas fontes por volta de 600 °C a 850 °C (MEDINA, 2011). O grande interesse no metacaulim concentra-se na remoção do hidróxido de cálcio produzido pela hidratação do cimento e que está associado a baixa durabilidade da matriz, além poder promover o aumento de resistência na matriz em função das fases adicionais geradas pela reação do metacaulim com o CH (SABIR; WILD; BAI, 2001). Siddique e Klaus (2009) citam algumas vantagens decorrentes da utilização do metacaulim em matrizes cimentícias como o aumento da resistência à compressão, redução da permeabilidade, maior resistência ao ataque químico, entre outras.

Scrivener e Nonat (2011) afirmam que a utilização desses materiais requer uma abordagem baseada em ciência para o entendimento das reações e desempenhos de combinações de materiais. Uma vez que o desenvolvimento da maioria dos materiais cimentícios tem ocorrido de forma empírica e incremental. Uma das principais razões é a complexidade das reações em materiais cimentícios. Dessa forma, há a necessidade de um maior conhecimento deste material, principalmente na região metropolitana de Manaus, que visem a sua aplicação como material cimentício suplementar.

## 1.1 OBJETIVOS

A presente pesquisa tem como objetivo geral caracterizar o caulim coletado no km 65 da BR 174 para a produção de metacaulinita e sua utilização como material cimentício suplementar em pastas cimentícias.

Para tanto, faz-se necessário a utilização dos seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar química e mineralogicamente o caulim e a caulinita em estudo;
- Analisar o processo de calcinação da caulinita e suas transformações;
- Avaliar as propriedades microestruturais e mecânicas de pastas produzidas com a substituição parcial do cimento por metacaulinita;

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

**Capítulo 1:** São apresentadas a introdução, objetivos da pesquisa e a estrutura da dissertação com a descrição dos capítulos.

**Capítulo 2:** Apresenta o referencial teórico desta dissertação, aborda o metacaulim desde a matéria-prima até a transformação, principais técnicas de caracterização e sua influência em matrizes cimentícias.

**Capítulo 3:** Neste capítulo são apresentados de forma detalhada os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da pesquisa.

**Capítulo 4:** Apresenta o artigo elaborado com os dados obtidos na pesquisa.

**Capítulo 5:** São apresentadas as conclusões parciais e proposições do autor, de forma a integrar o que fora discutido nos capítulos anteriores.

**Capítulo 6:** São apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

## 2. METACAULIM COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

### 2.1 Caulim: Origem, reservas, produção e principais utilizações

O Caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca, formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, cujo principal argilomineral presente é a caulinita (LUZ; LINS, 2008). A caulinita é um filossilicato dioctaédrico do tipo 1:1, formado pela superposição de folhas tetraédricas de silício e folhas octaédricas de alumínio (CHENG *et al.*, 2012). Enquanto o silício é ligado a átomos de oxigênio, a folha de alumínio por um lado é recoberta por grupos OH e por outro por átomos de oxigênio, conforme Figura 2.1. A sua cela unitária apresenta composição teórica percentual expressa em termos de óxidos de  $\text{SiO}_2$  – 46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 39,50%;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,96% (SILVA; SANTANA, 2013).

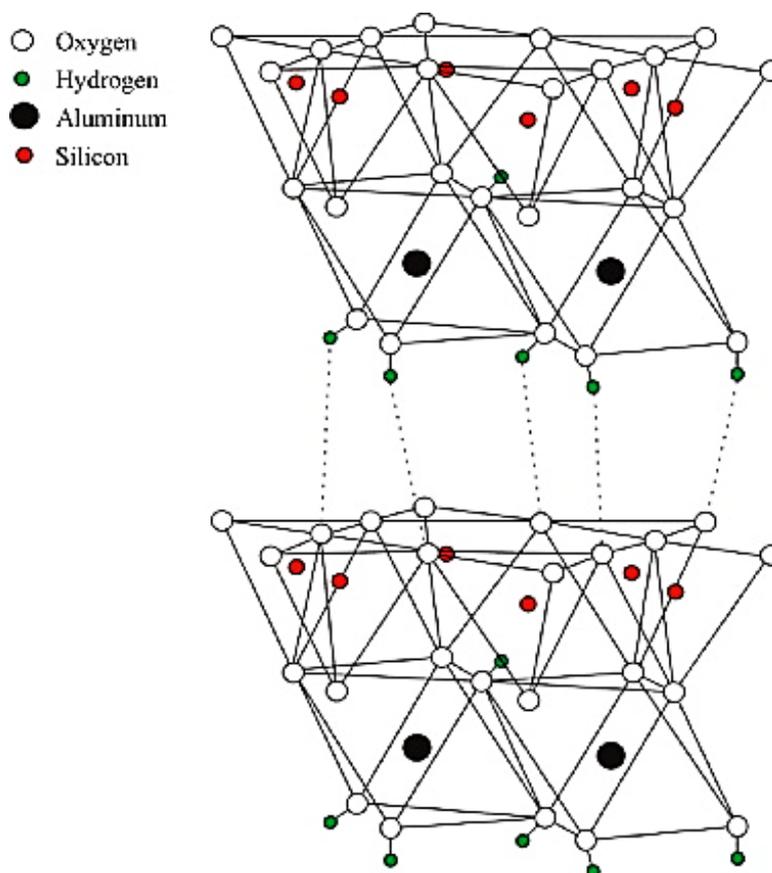


Figura 2:1: Estrutura da caulinita

Fonte: Cheng *et al.*, (2012)

Este argilomineral origina-se a partir da transformação de uma grande variedade de minerais primários, especialmente feldspatos e micas, ou minerais

secundários (dissolução de argilominerais 2:1). Em condições climáticas úmidas e quentes, comuns nos trópicos, a gênese da caulinita é favorecida pelos baixos valores de pH (SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008)

Os depósitos de caulim são subdivididos em categorias gerais de primários e secundários com base em sua gênese e ocorrência geológica. Os caulins primários são formados *in situ* pela alteração de rochas ricas em Al e feldspatos, como granitos e riólitos e minerais como feldspato e micas (em particular muscovita) (EKOSSE, 2010). O caulim sedimentar é constituído por um continuum que varia principalmente de partículas de caulinita detríticas depositadas como sedimentos do tamanho de argila ou silte a sedimentos principalmente caulinizados que foram inicialmente compostos por partículas de feldspato, partículas de mica e fragmentos de rocha lábil que se alteraram para minerais de caulim por processos de intemperismo. alteração pós-deposicional, ou ambos (PRUETT, 2016).

As reservas de caulim ao redor do mundo são abundantes e de ampla distribuição geográfica, aproximam-se de 15 bilhões de toneladas, deste total 4 países detêm 95%: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%) (DNPM, 2009). O Brasil detém a segunda maior reserva, estima-se que esta seja de 2,4 bilhões de toneladas (DNPM, 2016), além de ocupar o 5º lugar na produção mundial de caulim (USGS, 2015). Os depósitos mais conhecidos são de Cornwall, no sudoeste da Inglaterra, Geórgia e Carolina do Sul, nos Estados Unidos e os da região amazônica, no Brasil.

Os estados da Federação com maior destaque são o Pará, Amazonas e Amapá, com respectivamente 56%, 41% e 2% do total das reservas nacionais (DNPM, 2009). Na Região Norte predominam os depósitos sedimentares, enquanto que nas demais regiões há a predominância dos depósitos primários. A Figura 2.2 mostra a localização de alguns dos depósitos de caulins brasileiros. Os depósitos comerciais mais importantes no Brasil são de caulim sedimentar da Bacia Amazônica. As maiores produtoras do país situam-se na região Norte, onde o estado do Pará representa 80% do total da produção do caulim brasileiro, seguido do Amapá (LUZ; LINS, 2008).

O caulim exportado pelo Brasil é utilizado em diversos setores industriais, hoje a indústria de papel é a maior consumidora. Principalmente na fabricação de papéis comuns ou papéis revestidos, pode ser utilizado para carga (filler) ou revestimento (coating) (DNPM, 2009).



Figura 2:2: Depósitos de caulim do Brasil

Fonte: Wilson, Santos e Santos (2006)

Também é usado em menor escala na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, inseticidas, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos e outros (DNPM, 2009).

Pelo seu potencial mineral e financeiro no país, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas neste setor. Especialmente na região Amazônica, onde estão localizadas as maiores reservas nacionais.

## 2.2 Caulins amazônicos

Por serem originados de depósitos secundários que ocorrem a partir da erosão e deposição dos depósitos primários em grandes bacias, as principais características dos caulins amazônicos é a granulometria fina dos argilominerais (SANTOS *et al.*, 2013) e os elevados teores de caulinita (BARATA, 2007). Os minerais de caulins brasileiros exibem morfologias variadas, o caulim sedimentar da Bacia Amazônica apresenta a caulinita em uma forma pseudo-hexagonal de diferentes tamanhos de partículas e níveis variados de ferro e titânio, localizados dentro da estrutura. O titânio pode aparecer na forma de minerais acessórios como a imenita, rutilo e anatásio

(WILSON; SANTOS; SANTOS, 2006). Estes depósitos possuem teores de caulinita geralmente acima de 90% (BARATA, 2007).

A região amazônica tem duas áreas onde os caulins sedimentares são minerados e processados para uso na indústria do papel (Figura 2.3). A primeira situa-se na área do rio Jari, da idade pliocena e chamado de argila de Belterra (MURRAY, 1981). Este depósito possui uma extensão de 12 km de comprimento, 5 km de largura e até 40 m de espessura, as fontes do caulim de Belterra eram as rochas cristalinas do Escudo das Guianas (MURRAY, 2006).

A segunda área estende-se ao longo do rio Capim, no Pará. As camadas de caulim ocorrem na Formação Ipixuna da Idade Terciária, na bacia há a existência de duas. A camada inferior de um caulim grosso e mole, com tamanho de partícula de 50 a 65 % < 2  $\mu$ m. A camada superior constitui-se de um caulim mais fino e duro, com tamanho de partícula de 85% < 2  $\mu$ m (MURRAY, 2006).

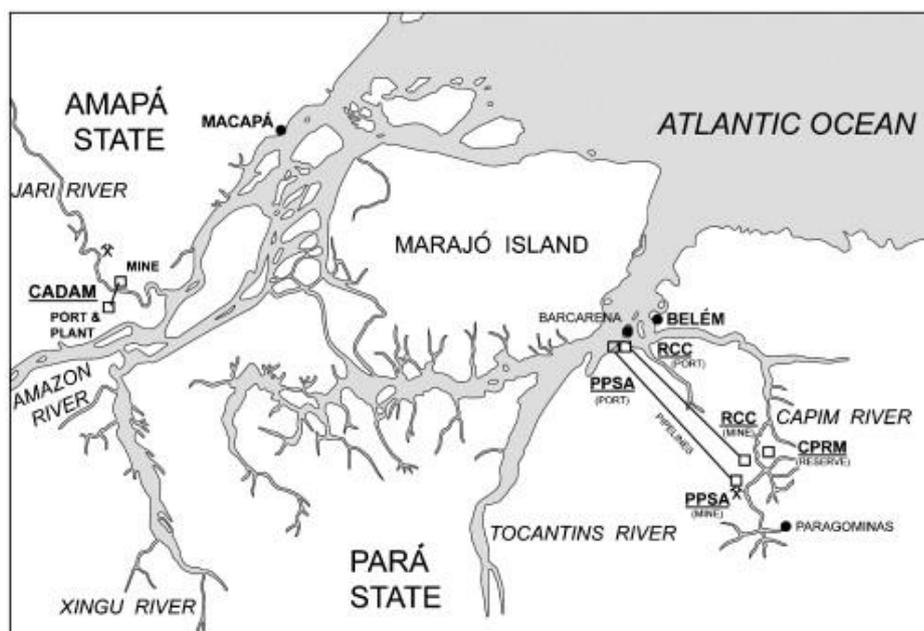


Figura 2:3: Localização de minas e plantas de caulim no norte do Brasil

Fonte: Murray (2006)

Apesar de possuir a segunda maior reserva nacional de caulim, este ainda é pouco explorado a nível de comercialização no estado do Amazonas. Na década de 90, a zona limdeira dos municípios de Manaus e Rio Preto da Eva foi palco de pesquisa pela Mineração Horboy Clays, recentemente a Kalamazon Estudos Geológicos também explorou um depósito nesta mesma região (CPRM, 2016).

Nas proximidades dos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Itacoatiara, porção nordeste do estado, são encontradas boas exposições de caulim ao longo das vias de acesso a estes municípios, como a BR-174 e AM-010. Este é pertencente à Formação Alter do Chão e é composto principalmente por caulinita e quartzo (HURTADO; LIMA, 2016; COSTA; MORAES, 1998).

Existem sequências sedimentares de arcoses, argilas caulinitas e areias caulínicas, onde uma sequência típica de solos lateríticos com gibsita e caulinita é sustentada por uma zona mosqueada (coloração rosada) de caulinita e óxidos de ferro. Embaixo desta zona mosqueada há uma zona pálida composta de areias caulínicas branco-creme e branco-rosadas (MURRAY, 2006).

### **2.3 Beneficiamento do caulim para utilização como material cimentício suplementar**

O metacaulim é uma pozolana comercial de alta qualidade. É um alluminossilicato reativo amorfo obtido pela calcinação do caulim ou argila caulínica. Este processo altera a estrutura da caulinita, que promove a quebra de suas ligações e resulta no colapso da estrutura e a decorrente formação do metacaulim, a temperaturas de 600 a 800 °C (VIZCAYNO *et al.*, 2010).

As razões técnicas para a utilização desta pozolana consiste no aumento de propriedades mecânicas de pastas/argamassas e concretos (SIDDIQUE; KLAUS, 2009; JANOTKA *et al.*, 2010; ANDRADE *et al.*, 2018; DADSETAN; BAI, 2017; TIRONI *et al.*, 2015; DUAN *et al.*, 2013; RAMEZANIANPOUR; JOVEIN, 2012; MERMERDAŞ *et al.*, 2012), a redução do calor de hidratação, da permeabilidade e aumento da durabilidade (SABIR; WILD; BAI, 2001; RAMEZANIANPOUR; JOVEIN, 2012; TAFRAOUI; ESCADEILLAS; VIDAL, 2016; KAVITHA *et al.*, 2015; NICOLAS; CYR; ESCADEILLAS, 2014)

### **2.4 Normatização**

A utilização do metacaulim no Brasil segue os parâmetros definidos pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12653:2014- Materiais pozolânicos- Especificação (ABNT, 2014) e de forma específica na ABNT NBR 15894:2010- Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta (ABNT, 2010). No entanto, há normas de padrão internacional para estes produtos como:

A norma americana ASTM C 618-08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete (ASTM, 1991);

IS 1344-81- Specification for Calcined Pozzolana (IS, 1981);

Além de normas e documentos específicos para a utilização deste produto, como:

A norma francesa NF P 18-513:2012- Metakaolin, addition pouzzolanique pour bétons- Définitions, specifications, critères de conformité (AFNOR, 2012);

E o document DMS 4635:2004- Metakaolin- Texas Department Materials Specification (DMS, 2004).

## **2.5 Características física, químicas e mineralógicas**

As composições química e mineralógica do caulim são heterogêneas. Os tipos de minerais argilosos, o conteúdo de caulinita e os minerais acessórios influenciam diretamente na reatividade pozolânica e temperatura de calcinação do metacaulim (ALUJAS *et al.*, 2015a; ALUJAS *et al.*, 2015b)

O mineral do caulim mais importante é a caulinita, cuja mesma tem a composição teórica de 46,54% de SiO<sub>2</sub>, 39,50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 13,96% de H<sub>2</sub>O. O ferro (Fe) e o titânio (Ti) são considerados os principais contaminantes e podem estar presentes na forma de minerais como goethita, hematita, magnetita, pirita, rutilo e anatásio, respectivamente. Além disso, o ferro também pode ser encontrado como impureza substitucional na estrutura da caulinita, onde o Fe<sup>3+</sup> substitui o Al<sup>3+</sup> em sítios octaédricos. A quantidade de ferro estrutural varia de acordo com a origem e processos geológicos do depósito (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Outros óxidos podem estar presentes na composição química, como o K<sub>2</sub>O geralmente relacionado à presença de ilita, o Na<sub>2</sub>O e MgO relacionados à presença de montmorilonita e feldspatos (ALMENARES *et al.*, 2017).

. A seleção do depósito pode ser avaliada de forma qualitativa, a partir da relação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub>, pois a reatividade pozolânica depende do conteúdo de material potencialmente reativo diretamente relacionado a estes componentes e do distúrbio estrutural atingido pela calcinação. Assim, quanto maior o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e grupos hidroxilas estruturais (OH) na matéria-prima, maior o potencial reativo pozolânico dos produtos de calcinação (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Para produção de metacaulim de alta reatividade é indicado o teor mínimo de 90% de caulinita (AMBROISE; MARTIN-CALLE; PERA, 1993). A Tabela 2.1 apresenta alguns requisitos químicos estabelecidos pelas normas já citadas, no entanto quando

se objetiva a utilização do metacaulim de alta reatividade é necessário que o teor de  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ , seja de no mínimo 90%, além da perda ao fogo que deve ser de no máximo 3% (SOUZA, 2003).

Tabela 2.1: Requisitos químicos estabelecidos nas normas de materiais pozolânicos

Propriedades (%)	ABNT NBR 12653	ABNT NBR 15894	ASTM C 618	IS 1344	DMS 4635	NF 18-513
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	≥70	-	≥70	≥70	≥85	-
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	≥90
$\text{SiO}_2$	≥44 e ≤65	-	-	≥40	-	-
CaO	-	-	≤10	-	-	-
CaO livre	-	-	-	-	-	≤1,0
MgO	-	-	-	≤3,0	-	≤4,0
CaO+Mg	-	≤1,5	-	-	-	-
$\text{SO}_3$	≤4,0	≤1,0	≤4,0	≤3,0	-	≤1,0
Cloreto	-	-	-	-	-	≤0,10
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	-	-	-	≤3,0	-	-
Perda ao fogo	≤10	≤4,0	≤10	≤5,0	≤3,0	≤4,0
Álcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$	≤1,5	-	≤1,5	-	≤1,0	-
Álcalis disponíveis em água	-	-	-	≤0,10	-	-

Outro ponto a ser levado em consideração é a estrutura cristalina do argilomineral. Pois, caulinitas bem ordenadas são transformadas em metacaulim menos reativo, enquanto caulinitas menos ordenadas exibem maior reatividade (KAKALI *et al.*, 2001). O metacaulim, principalmente, em função do seu desordenamento atômico causado pela calcinação, ao entrar em contato com o meio fortemente alcalino de pastas hidratadas de cimento Portland provoca a dissolução do silício e do alumínio na superfície de suas partículas, que posteriormente reagem com o cálcio existente, dessa forma cristalizam em aluminatos, silicatos e alumino-silicatos de cálcio hidratado (ZAMPIERI, 1989).

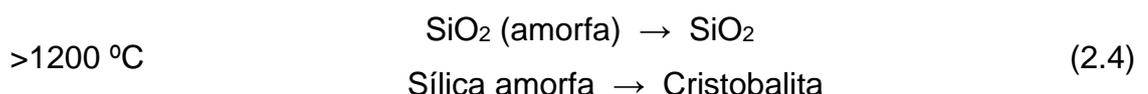
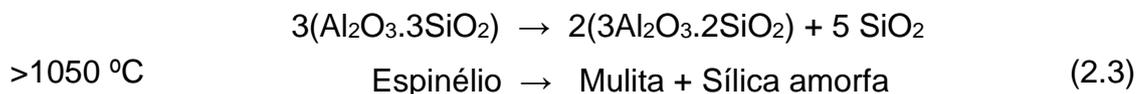
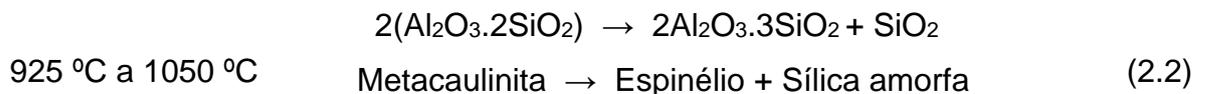
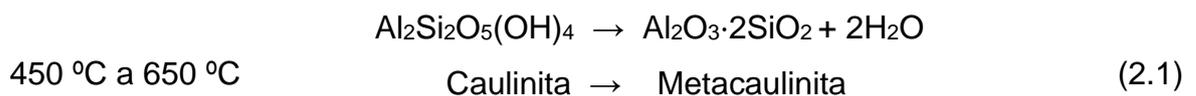
Além destas características, este material possui alto conteúdo de alumina em sua composição o que a torna diferente das outras adições com base apenas em sílica amorfa. Quando o metacaulim é empregado, a formação de C-A-S-H que ocorre pela substituição de Si por Al nas cadeias C-S-H. Esta substituição gera géis com maior grau de polimerização e com cadeias longas (ANDRADE *et al.*, 2018)

## 2.6 Calcinação

O metacaulim é obtido pela calcinação da caulnita. Este processo permite a transição de uma fase puramente cristalina, para um estado praticamente amorfo, normalmente observam-se os seguintes comportamentos: a desidratação com a remoção de água livre que ocorre na faixa de 20 a 200 °C e desidroxilação, que é o fenômeno mais importante na calcinação e consiste na evaporação da água quimicamente ligada, a partir dos grupos OH presentes no mineral, geralmente por de 400 a 650 °C (MOHAMMED, 2017). Os grupos funcionais mais reativos da caulnita são os grupos hidroxila, capazes de participar de muitas reações químicas e processos de troca iônica (CHENG *et al.*, 2012).

A caulnita possui uma estrutura de duas camadas, onde uma folha de Al coordenado octaedricamente é conectada a uma folha de Si coordenada em tetraedro (JANOTKA *et al.*, 2010). Como a ativação térmica de muitos minerais de argila ocorre por desidroxilação, isso leva à quebra ou ruptura parcial da estrutura cristalina com a formação de uma fase de transição de alta reatividade (SABIR; WILD; BAI, 2001).

De acordo com Silva e Santana (2013) e Ptáček *et al.* (2010) as reações de modificação da caulnita durante a calcinação são dadas pelas expressões abaixo, se amostra contiver umidade livre, a evaporação será a primeira reação no processo de calcinação (TEKLAY; YIN; ROSENDAHL, 2016):



Os átomos de alumínio que estão intimamente ligados aos grupos OH são os mais influenciados pela remoção da água constituinte. Assim, no metacaulim a rede Si-O permanece intacta, enquanto a rede Al-O se reorganiza (RASHAD, 2013).

Além das características do material natural já citadas, como as composições químicas, mineralógicas e o grau de ordem estrutural. A reatividade da pozolana é influenciada também pelas condições de produção como tempo, temperatura e taxa de aquecimento (TIRONI *et al.*, 2012). Enquanto a caulinita é cristalina, a metacaulinita possui uma estrutura altamente desordenada e oferece boas propriedades como aditivo mineral.

O processo de desidroxilação deve coincidir com a amorfização (TIRONI *et al.*, 2012). O grau de ordenação influencia diretamente a temperatura ótima de ativação. Caulinitas menos ordenadas precisam de uma temperatura menor de calcinação, por sua vez estruturas mais ordenadas necessitarão de uma temperatura maior para que isso ocorra (HOLLANDERS *et al.*, 2016).

Para a maioria dos autores a temperatura de calcinação que produz o metacaulim está na faixa de 600 a 900°C (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Temperaturas e tempos de calcinação de metacaulins de publicações de 2018 a 2013

Autores	Materiais	Temperatura	Tempo
Avet, Li e Scrivener (2018)	7 caulins da América do Norte, América do Sul, Sul da Ásia e Sudeste da Ásia	800 °C	1h
Avet e Scrivener (2018)	6 caulins da América do Norte, América do Sul, Sul da Ásia e Sudeste da Ásia	800 °C	1h
Liu <i>et al.</i> (2018)	3 amostras de caulim de Hubei, China	800 °C	2h
Morsy <i>et al.</i> (2018)	Argila caulínicas de localidade não informada	600 °C	2h
Tironi <i>et al.</i> (2017)	Três argilas naturais diferentes da província de Río Negro, na Argentina	700 °C	1
Almenares <i>et al.</i> (2017)	Argilas caulínicas do depósito de Pontezuela, em	750 °C e 850 °C	1h
Avet <i>et al.</i> , (2016)	7 caulins da América do Norte, América do Sul, Sul da Ásia e Sudeste da Ásia	800 °C	1h
Uchima, Restrepo-baena e Tobón (2016)	Argilas caulínicas de La Unión, Antioquia, Colômbia e RH de Córdoba, Colômbia	670 °C, 700 °C e 750 °C	2,0; 2,5 e 3,0 h
Hollanders <i>et al.</i> (2016)	Oito argilas razoavelmente puras, quatro argilas caulínicas	700 °C, 800 °C e 900 °C	2 h
Souri <i>et al.</i> (2015)	Caulins de Zonouz (noroeste do Irã) e Zettlitz (República Checa	700 °C	3 h

Autores	Materiais	Temperatura	Tempo
Tironi <i>et al.</i> (2015)	Duas argilas caulínicas argentinas da província de La Rioja e Río Negro	700 °C e 750 °C	30, 20 min
Uchima, Restrepo e Tobón (2015)	Argilas caulínicas de La Unión, Antioquia e RH de Córdoba, Colômbia	670 °C, 700 °C e 750 °C	2; 2,5 e 3 h
Alujas <i>et al.</i> (2015)	Argila caulínica província de Villa Clara, em Cuba	600 °C, 800 °C e 925 °C	1 h
Souri <i>et al.</i> (2015)	Dois caulins de Zonouz e Khorasan	600 °C, 650 °C, 700 °C, 750, 800 °C e 850 °C	3 h
Tironi <i>et al.</i> (2014)	Duas argilas caulínicas argentinas da província de La Rioja e Río Negro	700 °C e 750 °C	30, 20 min
Maia <i>et al.</i> (2014)	Caulim das regiões de Capim (KC) e Jari (KJ)	600 °C, 700 °C e 800 °C para KC e 550 °C, 600 °C e 700 °C, para KJ	2 h
Tironi <i>et al.</i> (2013)	Cinco argilas caulínicas de diferentes locais da Argentina	700 °C	5 min
Ghorbel e Samet (2013)	Caulim fornecido pela empresa Chemi-Parm	700 °C	5 h
Fabrizi, Gualtieri e Leonardi (2013)	Três caulins de localidade não informada	550 °C, 650 °C, 750 °C e 850 °C	2 h
Ruiz-santaquiteria <i>et al.</i> (2013)	Três caulins de localidade não informada	750 °C	5h

## 2.7 Reatividade pozolânica

As principais reações de hidratação do cimento Portland transformam o silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) e os silicatos dicálcicos (C<sub>2</sub>S) em silicatos hidratado de cálcio (CSH) e hidróxido de cálcio (CH). A matriz cimentícia adquire suas propriedades mecânicas a partir do CSH, responsável pela maior parte da hidratação do cimento (MOHAMMED, 2017). Por outro lado, o CH liberado não contribui de forma significativa para a resistência, além da possibilidade de ser prejudicial para a durabilidade da matriz (SABIR; WILD; BAI, 2001). Os materiais pozolânicos tem a possibilidade de fixar o CH e produzir compostos cimentícios suplementares, na presença de água as reações podem resultar em hidratados adicionais de silicatos de cálcio (CSH), aluminatos de cálcio (CAH) e aluminossilicatos hidratados de cálcio (CASH) (MOHAMMED, 2017).

A química dos SMCs é geralmente caracterizada pelo menor teor de cálcio que o cimento Portland. Dessa forma, existem diferenças nos produtos formados na hidratação que podem influenciar a resistência e a durabilidade. As fases de hidratação formadas no sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , evidenciam o grande campo da fase C-S-H, a mais importante em cimentos. Através da Figura 2.4 é possível perceber que o C-S-H em sistemas ricos em sílica é diferente do CSH em cimentos Portland (SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008).

Argilas caulínicas mostram a mais alta atividade pozolânica após a calcinação entre os diferentes tipos de argilas, graças à formação da fase amorfa de metacaulim, altamente reativa (HOLLANDERS *et al.*, 2016; ALUJAS *et al.*, 2015; FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

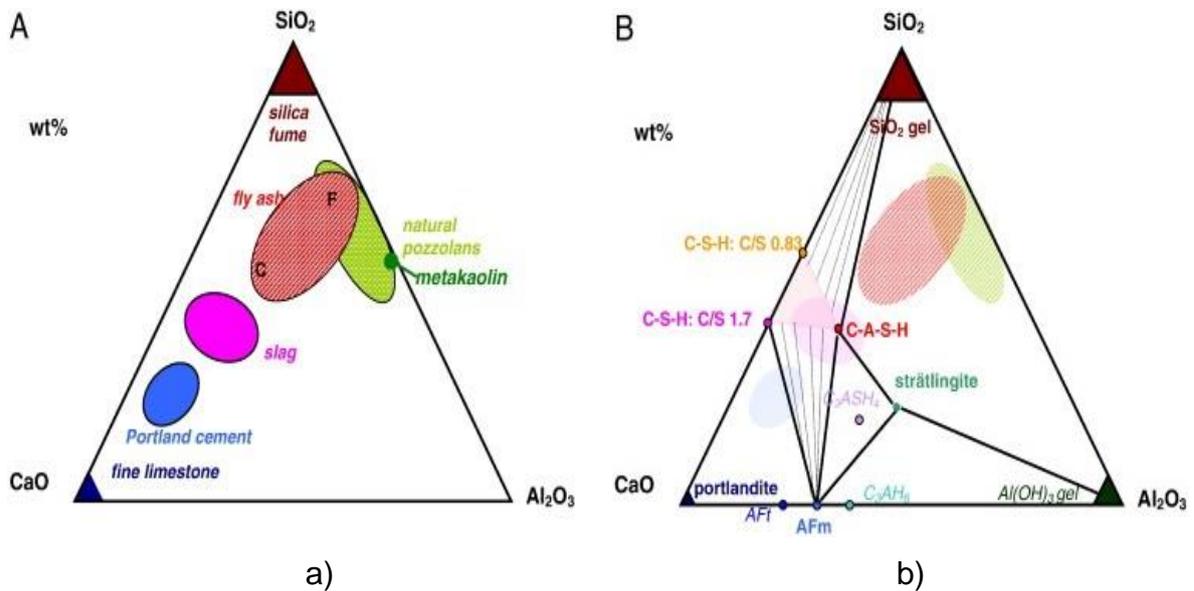


Figura 2:4: a) Diagrama ternário  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  de materiais cimentícios; b) Fases hidratadas no sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Fonte: Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011)

## 2.8 Técnicas de caracterização química, mineralógica e estrutural

Conforme dito no item 2.6, características como as composições químicas, mineralógicas, grau de ordem estrutural, teor de caulinita do caulim in natura e as transformações decorrentes da calcinação, como o processo de desidroxilação da caulinita, são fatores que influenciam a reatividade pozolânica.

Técnicas comumente utilizadas para análise destes fatores estão descritas abaixo:

- Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX): Esta técnica é geralmente utilizada para determinação da composição química do caulim e do metacaulim. A partir da mesma é possível a obtenção do conteúdo aproximado de caulinita presente na amostra analisada, através de cálculos estequiométricos em função da composição química expressa em óxidos (BICH, 2005; AVET *et al.*, 2016; TIRONI *et al.*, 2012, LORENTZ *et al.*, 2018). Para caulins compostos exclusivamente por caulinita e quartzo, assumem-se as premissas que o conteúdo de alumina está contido na caulinita e a sílica é atribuída à caulinita e quartzo, de acordo com as equações abaixo:

$$\%caulinita: \frac{\%Al_2O_3}{102} \times 258 \quad (2.5)$$

$$\%quartzo: \%SiO_2 - \%caulinita \times \frac{60 \times 2}{258} \quad (2.6)$$

Onde:

258: massa molar da caulinita (g.mol<sup>-1</sup>);

102: massa molar da alumina (g.mol<sup>-1</sup>);

60: massa molar da sílica (g.mol<sup>-1</sup>);

Para caulins compostos que tenham a presença de ilita, além de quartzo e caulinita considera-se que a alumina está contida na caulinita e na ilita, a sílica é distribuída entre quartzo, caulinita e ilita, o potássio é atribuído à ilita. São utilizadas as expressões abaixo:

$$\%ilita: \frac{\%K_2O}{94} \times 258 \quad (2.7)$$

$$\%caulinita: \frac{\%Al_2O_3 - \%ilita \frac{102 \times 3}{814}}{102} \times 258 \quad (2.8)$$

$$\%quartzo: \%SiO_2 - \%caulinita \times \frac{60 \times 2}{258} - \%ilita \frac{60 \times 6}{814} \quad (2.9)$$

Onde:

258: massa molar da caulinita (g.mol<sup>-1</sup>);

102: massa molar da alumina (g.mol<sup>-1</sup>);

60: massa molar da sílica (g.mol<sup>-1</sup>);

814: massa molar da ilita (g.mol<sup>-1</sup>).

- Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA): Além de analisar as transformações térmicas ocorridas durante o tratamento do caulim, estas análises também auxiliam na quantificação do conteúdo de caulinita das amostras (AVET; LI; SCRIVENER, 2018; AVET; SCRIVENER, 2018; LORENTZ *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; AVET *et al.*, 2016). Do mesmo modo, permitem a avaliação do processo de produção do metacaulim através do cálculo de conteúdo residual de caulinita nas amostras calcinadas e da taxa de desidroxilação das mesmas (AVET; LI; SCRIVENER, 2018; AVET; SCRIVENER, 2018; AVET *et al.*, 2016, ALUJAS *et al.*, 2015; BICH, 2005; BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009). Para a quantificação do conteúdo de caulinita e teor de metacaulim, relaciona-se a perda de massa ao longo do intervalo de desidroxilação com as massas molares da caulinita e da água, através das expressões abaixo:

$$\%caulinita = \%M_{K-OH} \times \frac{M_K}{2 \times M_{H_2O}} \quad (2.10)$$

$$\%metacaulim = \%caulinita - \%M_{Kcalc-OH} \times \frac{M_k}{2 \times M_{H_2O}} \times \frac{100 - \%M_{Kcalc-OH}}{100} \quad (2.11)$$

Onde:

$\%M_{K-OH}$ : perda de massa no intervalo de desidroxilação da caulinita in natura;

$\%M_{Kcalc-OH}$ : perda de massa no intervalo de desidroxilação da caulinita calcinada;

$M_k$ : massa molar da caulinita (258 g.mol<sup>-1</sup>);

$M_{H_2O}$ : massa molar da água (18 g.mol<sup>-1</sup>);

O grau de desidroxilação das amostras calcinadas é avaliado através da curva DTA, é utilizada a expressão abaixo:

$$\%desidroxilação = \frac{S_K - S_{MK}}{S_K} \times 100 \quad (2.12)$$

Onde:

$S_K$  = área do pico correspondente à desidroxilação da caulinita;

$S_{MK}$  = área do pico residual de caulinita remanescente no metacaulim.

- Difração de raios-x (DRX): esta técnica é comumente utilizada para identificação dos minerais presentes nas amostras antes da calcinação, para quantificação mineral com auxílio do refinamento de Rietveld, para avaliação da amorfização decorrente da calcinação, acompanhamento da hidratação de misturas cimentícias com adição de metacaulim (AVET; LI; SCRIVENER, 2018; AVET; SCRIVENER, 2018) e verificação dos distúrbio estrutural da caulinita, os métodos mais utilizados são o Índice de Hickey (IH) e índice Aparicio-Galan-Ferrell (AGFI) (LORENTZ *et al.*, 2018, PTÁČEK *et al.*, 2013, SNELLINGS; SALZE; SCRIVENER, 2014).

O índice de Hickey descreve a cristalinidade e o grau de ordem da caulinita com a utilização das reflexões d110 e d111 localizadas no intervalo 2θ de 20 a 23°, conforme Figura 2.5 e equação 2.13. Valores do IH > 1,0 indicam alta cristalinidade ou ordenamento; entre 0,5 e 0,25 é considerado baixo e < 0,5, muito baixo (SILVA E SILVA e SANTANA, 2013).

O índice Aparicio-Galan-Ferrell (AGFI) são calculadas com a utilização das intensidades nas reflexões A, B e C (Figura 2.5). Este separa as caulinitas em três categorias, baixa, média e alta quantidade de defeitos (LORENTZ *et al.*, 2018).

$$IH = \frac{A+B}{IA} \quad (2.13)$$

$$AGFI = \frac{IA+IB}{2IC} \quad (2.14)$$

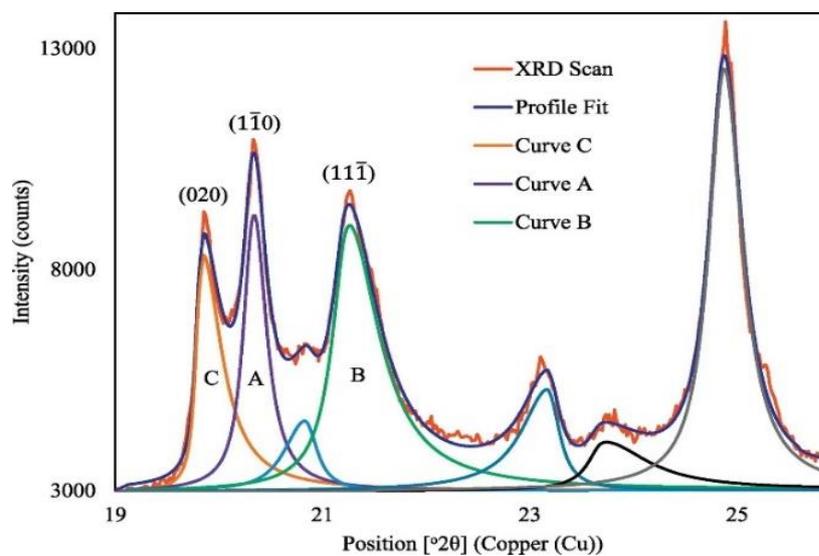


Figura 2:5: Exemplo de ajuste para o cálculo do IH e AGFI

Fonte: Lorentz *et al.* (2018)

- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): esta técnica é frequentemente utilizada para identificação de minerais em argilas cruas e avaliação do grau de desordem (LORENTZ *et al.*, 2018). O espectro de infravermelho da caulinita é caracterizado por 4 bandas associadas ao alongamento dos grupos OH na faixa de 3700 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , conforme Figura 2.6 (LORENTZ *et al.*, 2018, BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009, BICH, 2005). A presença destas bandas indica que a caulinita é bem cristalizada, por sua vez a desordem é detectada através do desaparecimento das bandas em 3669  $\text{cm}^{-1}$  e 3652  $\text{cm}^{-1}$ .

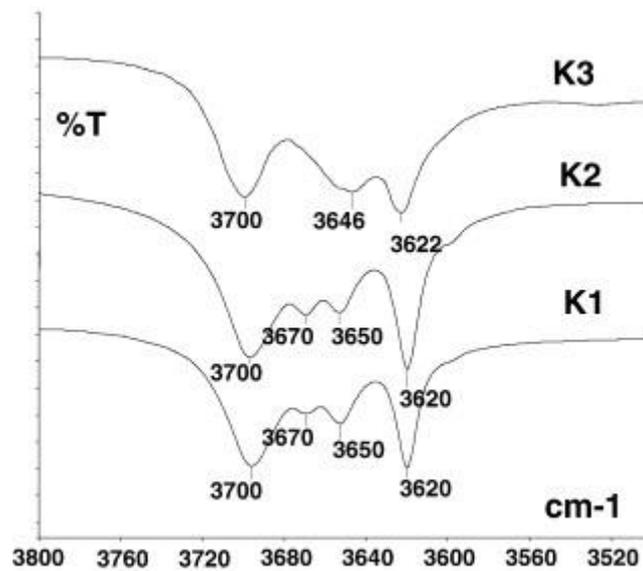


Figura 2:6: Bandas características da caulinita

Fonte: Bich (2005)

$$P0 = \frac{I(3620)}{I(3700)} \quad (2.15)$$

$$P2 = \frac{I(3670)}{I(3650)} \quad (2.16)$$

## 2.9 Métodos de análise da atividade pozolânica

Diversos métodos são utilizados para a avaliação da atividade pozolânica em materiais cimentícios suplementares. Estes podem ser categorizados em métodos diretos, que monitoram a presença do  $\text{Ca(OH)}_2$  e sua redução ao longo do tempo à medida que a reação pozolânica prossegue. Já os métodos indiretos quantificam uma

propriedade física específica da amostra, a qual indica a extensão da atividade pozolânica. Geralmente, são utilizados tanto os métodos diretos quanto indiretos para maior compreensão e validação dos resultados. A Figura 2.7 mostra os métodos mais utilizados.

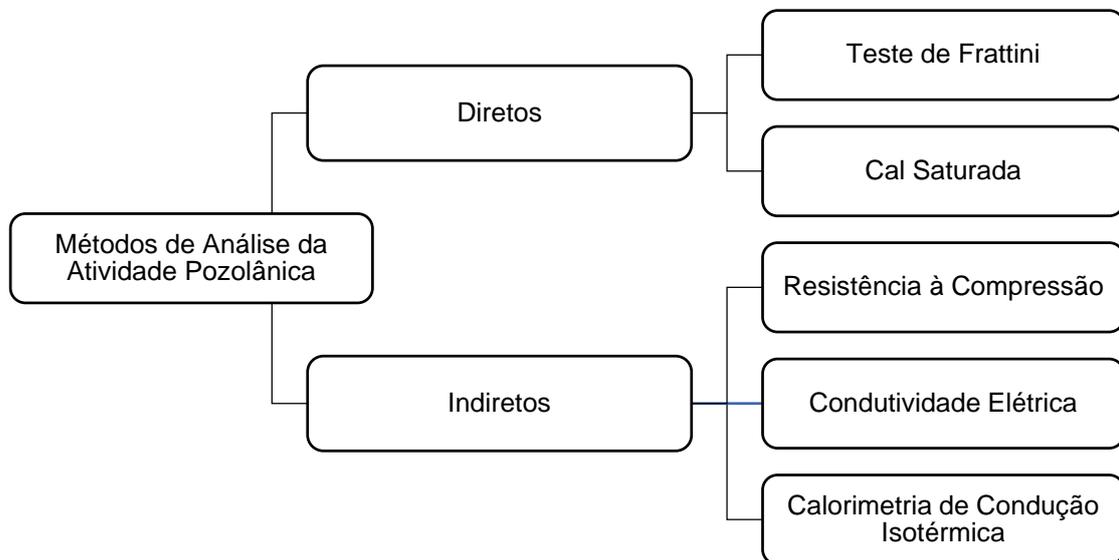


Figura 2:7: Métodos de análise da atividade pozolânica

- O teste de Frattini é realizado de acordo com os procedimentos descritos pela norma EN 196: 5 e utilizado em diversas pesquisas (LIU *et al.*, 2018, ALUJAS *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2012). A amostra é testada com a utilização de uma mistura de 80% de cimento Portland e 20 % do material pozolânico. O mesmo visa determinar a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  na água em contato com as amostras testadas e armazenadas a 40 °C, pelo período de 8 dias. Os resultados são obtidos através da comparação da quantidade destes íons com a solubilidade do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em uma solução alcalina. Estes são expressos como um gráfico de  $\text{Ca}^{2+}$  no eixo y por  $\text{OH}^-$ , no eixo x. A curva de solubilidade do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é traçada, os valores situados abaixo desta linha indicam a remoção do  $\text{Ca}^{2+}$  da solução, fato atribuído à ocorrência de atividade pozolânica. Resultados situados nesta linha indicam a atividade pozolânica zero e os resultados acima desta, não são considerados como pozolânicos (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).
- O método da cal saturada é uma versão simplificada do teste de Frattini, em que a pozolana é misturada com solução de cal saturada e água. A quantidade de cal fixada pela pozolana é determinada medindo o cálcio dissolvido residual (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).

- Resistência à compressão, no Brasil, segue os requisitos estabelecidos na NBR 15894: 2- Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Determinação do índice de desempenho aos sete dias. O índice de desempenho é obtido de forma comparativa pela relação da resistência à compressão de corpos de prova de argamassa, moldados com e sem adição de metacaulim.

- A condutividade elétrica é realizada através dos procedimentos descritos por Luxán, Madruga e Saavedra, (1989) e modificados por Yu *et al.*, (1999). Consiste na verificação em intervalos regulares de tempo da condutividade elétrica de 20 ml de uma solução saturada de hidróxido de cálcio a 40 °C, após a adição de 2g do material pozolânico. Os valores devem diminuir gradualmente com o tempo após a adição do material, isto deve-se ao consumo de íons decorrente da reação pozolânica.

- Na calorimetria de condução isotérmica, o calor de hidratação do cimento é medido diretamente através do monitoramento do fluxo de calor da amostra quando a amostra e o ambiente circundante são mantidos em condições aproximadamente isotérmicas (MOSTAFA; BROWN, 2005). Este método semi-adiabático consiste em quantificar o calor gerado durante a hidratação do cimento usando um frasco de Dewar, ou mais exatamente, um frasco isolado termicamente. Como as condições externas são muito influentes, o teste é realizado em uma sala climatizada a  $20 \pm 2$  ° C (FRÍAS; ROJAS; CABRERA, 2000).

- De modo a complementar as técnicas acima citadas, a reação pozolânica também pode ser quantificada através do consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  em pastas de cimento Portland com adição de materiais pozolânicos, por meio de análise térmica (TG/DTA) (MORSY *et al.*, 2018, ANDRADE *et al.*, 2018).

## **2.10 Efeitos sobre as propriedades de misturas cimentícias**

O metacaulim quando utilizado como material suplementar através de sua interação física e química com o cimento Portland, promove a mudança em sua microestrutura, além de modificar suas características nos estados fresco, endurecido e nas propriedades relativas a durabilidade do mesmo.

### **2.10.1 Microestrutura**

O comportamento mecânico e físico de um material depende fortemente de sua microestrutura. O principal problema é isolar a contribuição dos materiais cimentícios suplementares no desenvolvimento microestrutural de sistemas mistos, uma vez que

a sua reação ocorre simultaneamente com a hidratação do cimento (BERODIER; SCRIVENER, 2015).

A substituição parcial do metacaulim em pastas, argamassas e concretos consome o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento e tende a formar compostos adicionais como o C-S-H, C-A-H, C-A-S-H, que podem levar ao refinamento da distribuição de tamanho dos poros e conseqüentemente podem influenciar as propriedades mecânicas e de durabilidade (ANDRADE *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; TIRONI *et al.*, 2014; TIRONI *et al.*, 2014). As principais mudanças estão relacionadas à composição de C – S – H, que tende a ter menores razões de Ca / Si e Al / Si do que na pasta de cimento Portland (BERODIER; SCRIVENER, 2015; ESCALANTE-GARCIA; SHARP, 2004).

O efeito de refinamento do tamanho dos poros está relacionado com a formação de C – S – H adicional que preenche grandes poros capilares, melhorando assim a resistência e a impermeabilidade do sistema; enquanto o refinamento do tamanho de grão é causada pela redução no conteúdo e tamanho dos cristais de CH melhorando a matriz e a densificação da zona de transição (MEHTA, MONTEIRO, 2006)

A estrutura de poros possui um papel determinante nas características mecânicas e de durabilidade de misturas cimentícias. Barbhuiya, Chow e Memon (2015) em estudos de pastas de cimento com adição de metacaulim, as amostras de metacaulim mostraram-se menos porosas do que as amostras de referência, sem metacaulim. Este fato foi atribuído a fatores como menor relação água/sólido das pastas com as partículas de MK, ao efeito micro-filler onde ocorre um melhor empacotamento de partículas devido à natureza de granulação fina do MK em comparação com o cimento, as partículas muito finas podem atuar como bloqueadores de poros e ajudar a reduzir a interconectividade dos poros, além da reação pozolânica onde o MK reage com a  $\text{Ca(OH)}_2$  e ao mesmo tempo atuam como sítios de nucleação, que levam ao desenvolvimento de produtos de hidratação em tais posições.

Em estudos de Duan *et al.* (2013) foram analisados os efeitos dos diferentes tipos de adições minerais como metacaulim, sílica ativa e escória na estrutura de poros, na zona de transição e resistência à compressão do concreto. Os resultados experimentais mostram que as adições minerais resultam em uma zona de transição mais densa, estrutura de poros otimizada, especialmente em estágios posteriores de

cura. A Figura 2.8 mostra a microestrutura da pasta aos 28 dias com diferentes adições, esta apresentou-se mais uniforme e compacta que a pasta de referência. Destaca-se o desempenho do metacaulim em relação as demais adições.

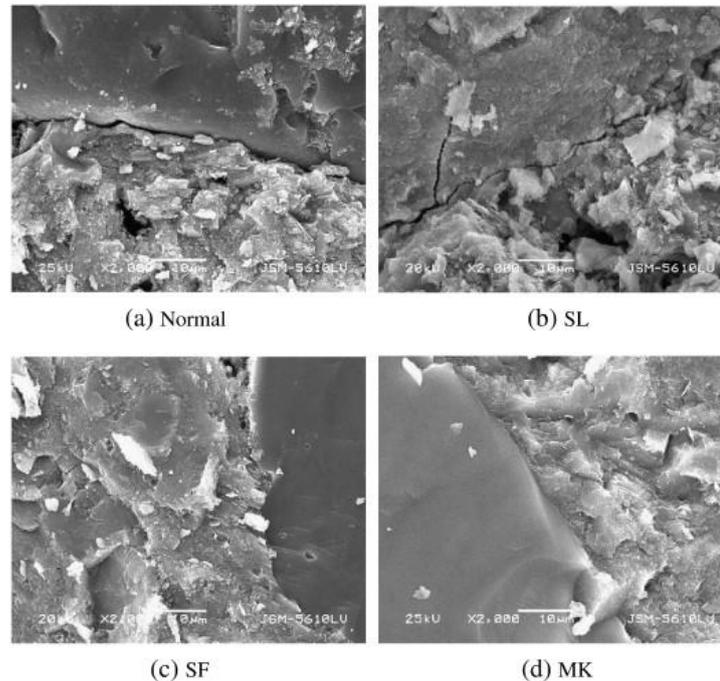


Figura 2:8: (a) Zona de transição da pasta de referência, (b) com adição de escória, (c) com adição de sílica ativa, (d) com adição de metacaulim

Fonte: Duan *et al.* (2013).

A influência do metacaulim na microestrutura de pastas de cimento também foi estudada por Liu *et al* (2018) aos 1 e 90 dias com adição de metacaulim em diferentes finuras. Estas apresentaram estrutura mais densa, compostas por partículas finas de metacaulim, C-S-H mais denso e menos CH, em contraste ao que foi visto nas pastas de referência.

### 2.10.2 Resistência à compressão

Quando se trata de materiais cimentícios a resistência à compressão é um dos principais fatores que atestam a sua qualidade. Para Silva (2010), a adição de metacaulim eleva esta propriedade dos concretos, em função do refinamento dos poros e melhoria da zona de transição. Para Tironi (2013) a resistência mecânica é controlada pela microestrutura dos produtos de hidratação e não pela quantidade de CH reagido.

Meddah *et al.* (2018) avaliou a resistência à compressão de argamassas com a adição de metacaulim em teores de 5 a 25% de substituição, em 5 diferentes

realções água/cimento de 0,45; 0,52; 0,60; 0,65 e 0,79, além disso foram analisados diferentes períodos de cura em 1, 2, 7, 28, 60, 180 e 365 dias de cura. Foi possível observar o ganho de resistência em diferentes idades, em todas as misturas produzidas, com excessão de misturas com relação água/cimento de 0,76 em 7 dias. Este aumento foi de cerca de 13%.

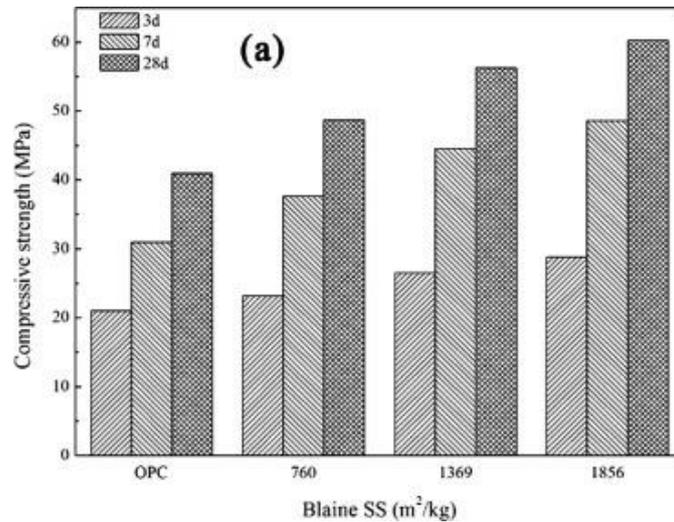


Figura 2:9: Resistência à compressão de pastas de referência e adição de metacaulim aos 3, 7 e 28 dias

Fonte: Liu *et al.* (2018)

Liu *et al.* (2018) analisou a resistência à compressão de pastas com substituição de metacaulim em diferentes finuras, com superfície específica de 760, 1369 e 1856 m²/kg e  $d_{50}$  de 14,1; 6,4 e 3,8  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A resistência à compressão foi testada aos 3,7 e 28 dias de cura e com 12% de substituição. A resistência à compressão da argamassa de referência foi de 21 MPa em 3 dias e 41 MPa em 28 dias, para as pastas com adição de metacaulim foram atingidos 25 MPa em 3 dias e 60 MPa em 28 dias para a melhor mistura produzida. O autor atribui este resultado à dispersão das partículas mais finas de metacaulim na pasta. Na Figura 2.9 é possível observar o ganho de resistência ocorrido nas misturas com metacaulim, especialmente quando adicionadas frações mais finas e nas idades posteriores de cura.

El-diadamony *et al.* (2018) mediu a resistência de pastas de cimento Portland com adições de metacaulim de 5, 10, 15 e 20% aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura. Foi possível verificar o aumento de resistência nas pastas com adição, porém com valores onde não há diferenças significativas, conforme Figura 2.10. O autor atribui o ganho

de resistência em idades posteriores, aos 90 dias devido ao aumento da quantidade de produtos de hidratação como o CSH, CAH e CASH e sua acumulação dentro dos poros disponíveis.

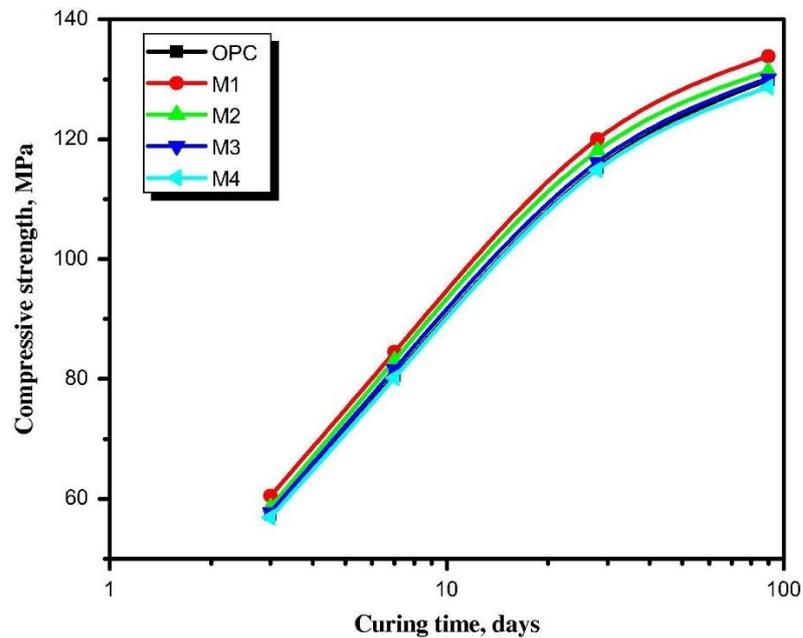


Figura 2:10: Resistência à compressão de pastas de cimento Portland e com adição de metacaulim até os 90 dias

Fonte: El-diadamony *et al.* (2018)

Dadsetan *et al.* (2017) estudou as propriedades mecânicas e microestruturais de concretos auto-adensáveis com adição de metacaulim, escória granulada de alto forno moída e cinzas volantes, aos 7, 28 e 56 dias de cura para duas relações água/cimento, mostradas na Figura 2.11. É possível observar que as misturas com metacaulim apresentaram maior resistência em ambas as relações água/cimento e em todas as idades (Figura 2.11). Atribuiu-se a aumento de resistência nas primeiras idades à rápida reação pozolânica do metacaulim, que está relacionada com a maior quantidade de silício do metacaulim e que pode melhorar o CSH no concreto fresco, além de afetar as propriedades do estado endurecido nas idades precoces e tardias.

O concreto auto-adensável com adição de 20% de metacaulim grande resistência, especialmente aos 7 dias, onde foi alcançado o valor de 77 MPa com relação água/cimento de 0,40. De acordo com as análises microestruturais realizadas pelo autor, as pastas com metacaulim foram capazes de criar um maior volume de CSH na presença de água, em relação as demais adições, o que significa que o mesmo é mais ativo com água extra.

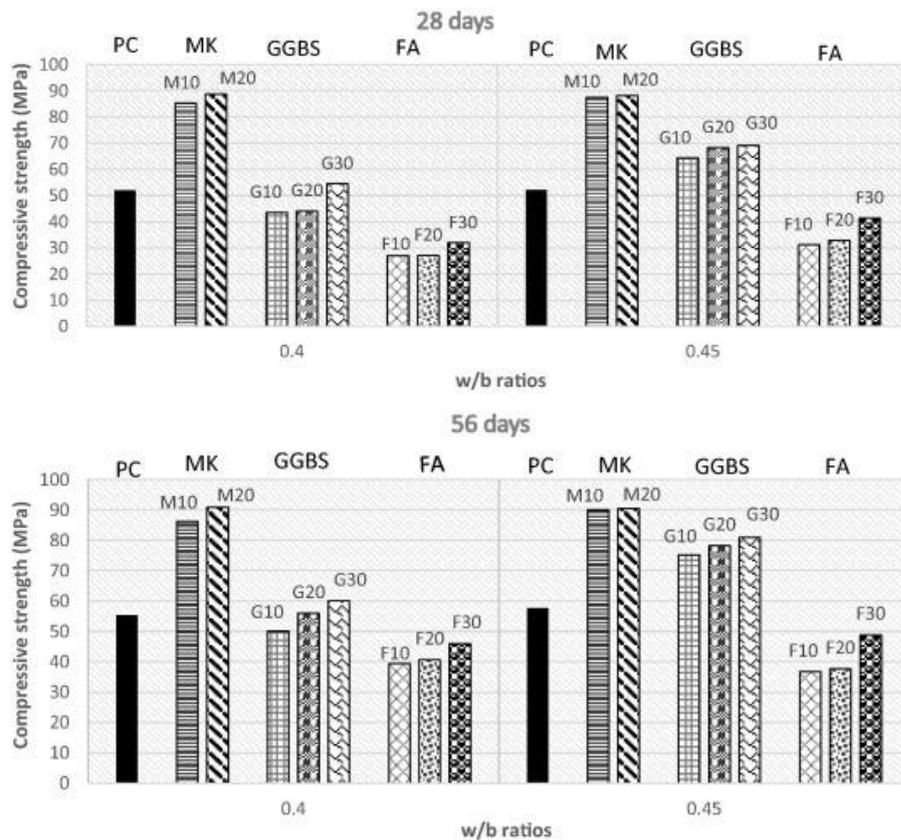


Figura 2:11: Resistência à compressão de concreto auto-adensável com adição de metacaulim, escória de alto forno granulada e cinza volante, em diferentes relações e todas as idades

Fonte: Dadsetan *et al.* (2017)

### 2.10.3 Durabilidade

Embora o cimento Portland seja o material aglutinante mais popular usado hoje em dia nos materiais de concreto, foram introduzidos materiais complementares de cimentação que não apenas reduzem o impacto ambiental do concreto, mas também melhoram seu desempenho em relação à durabilidade (MIKHAILENKO *et al.*, 2018).

A melhoria da durabilidade pode ser alcançada em grande parte pela incorporação de materiais cimentícios suplementares (MCS) na mistura. Devido a sua atividade pozolânica e efeito de enchimento, estes podem levar a produção de misturas mais consistentes, coesas e densas que exibam propriedades mecânicas aprimoradas e permeabilidade reduzida (BADOGIANNIS *et al.*, 2015).

O CSH possui uma estrutura mal cristalizada com poros de gel distribuído, com tamanhos que variam de 0,5 a 10 nm. O transporte e adsorção de moléculas de águas nesses poros podem determinar as propriedades químicas e físicas de materiais à

base de cimento e pode afetar diretamente propriedades como a durabilidade (ZHOU *et al.*, 2018).

Kavitha *et al.* (2016) estudou a penetração de íons cloretos e concretos auto-adensáveis com adições de 0 a 15% de metacaulim. A Figura 2.12 mostra que em geral a adição de metacaulim, reduziu a penetração de íons cloretos na amostras. O autor atribui esta redução devido à formação do CSH formado durante a reação pozolânica. Além disto, a adição de metacaulim melhorou a capacidade do sistema ligar-se a íons cloretos, que tendem a diminuir o conteúdo de íons livres e corrosão de armaduras.

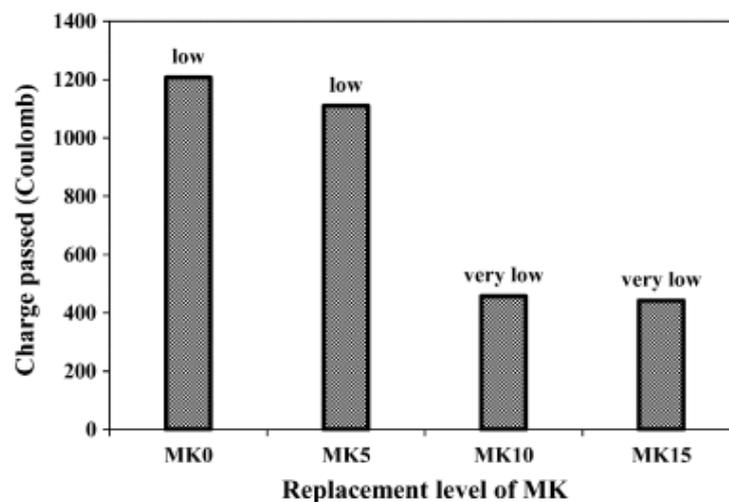


Figura 2:12: Teste de penetração de íons cloretos em concretos auto-adensáveis com a adição de metacaulim

Fonte: Kavitha *et al.* (2016)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da referida pesquisa. Além, da descrição de detalhes técnicos não contemplados no artigo que consta no capítulo 4 deste estudo.

Desta forma, o planejamento dos métodos utilizados foi subdividido em três etapas sequenciais apresentadas na Figura (3.1).

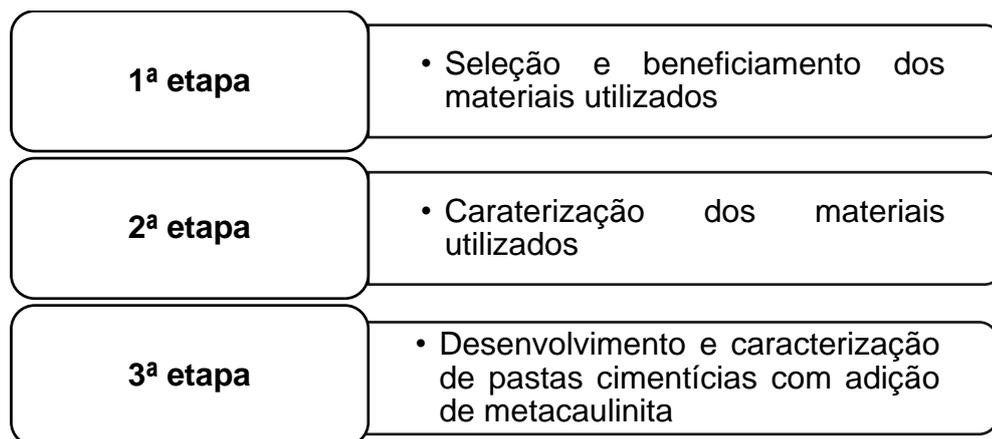


Figura 3:1: Etapas de trabalho utilizadas na pesquisa

### **3.1 Seleção e beneficiamento dos materiais utilizados**

#### **3.1.1 Cimento Portland**

Neste estudo foi utilizado o cimento *Portland* do tipo comum, CP I- S- 40 da marca Cemex, comercializado na cidade de Manaus. A escolha desse material deve-se as finalidades da pesquisa, a utilização de adições pozolânicas na matriz cimentícia.

Uma vez que este tipo de cimento não contém adições. Dessa forma, sendo adequado para o objetivo da pesquisa de avaliar a influência da substituição da metacaulinita na matriz cimentícia.

#### **3.1.2 Produção da metacaulinita**

O esquema apresentado na Figura 3.2 estabelece o procedimento utilizado na produção da metacaulinita.

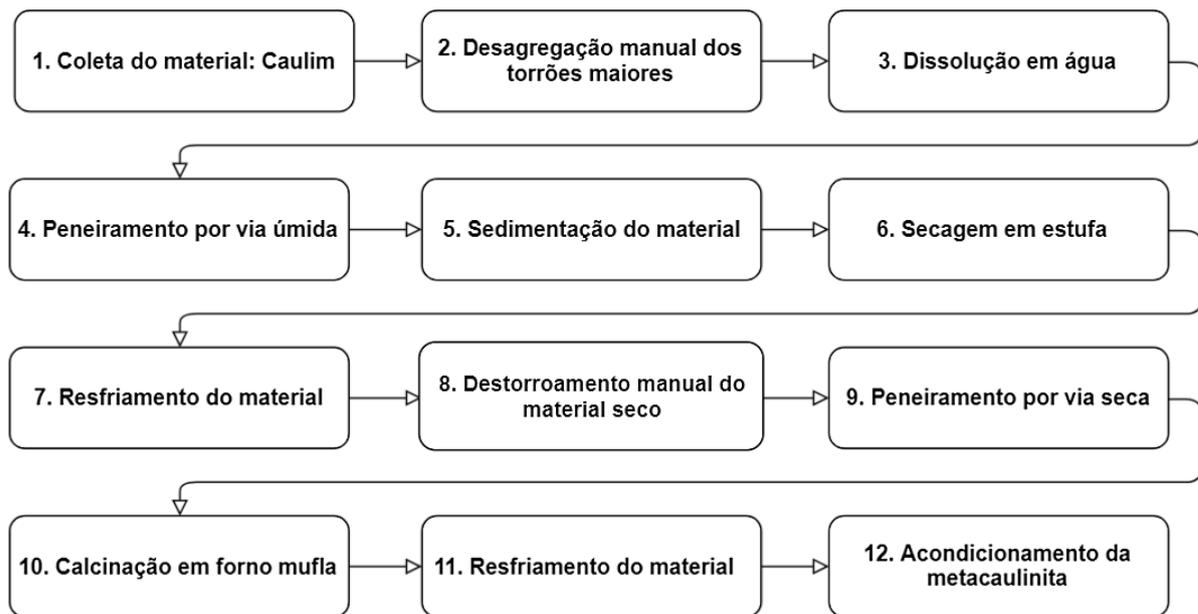


Figura 3:2: Procedimento de produção da metacaulinita

O Caulim utilizado para este estudo foi coletado no km 64 da BR 174, no município de Presidente Figueiredo, Amazonas (Figura 3.3).

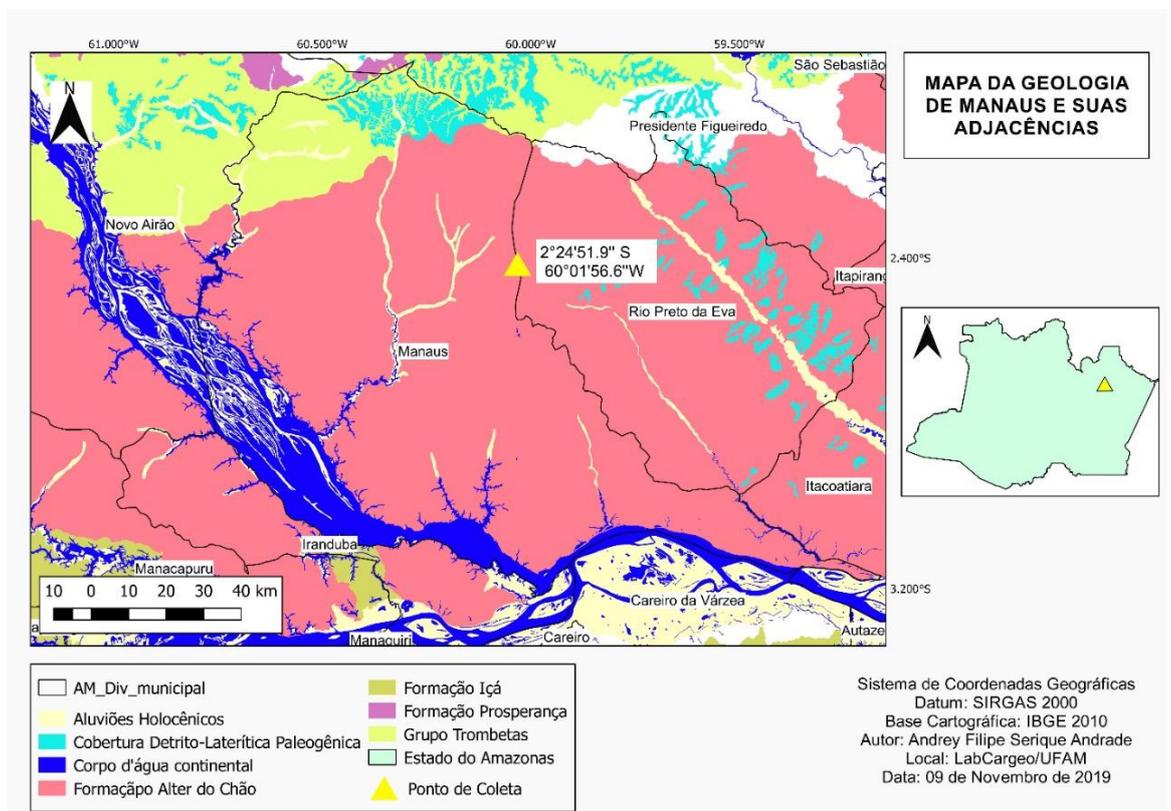


Figura 3:3: Localização do ponto de coleta das amostras

MAPA DE LOCALIZAÇÃO

As amostras foram destorroadas de forma manual para desagregação parcial dos torrões de maior dimensão. Após este processo, o caulim foi desagregado em

água da rede até que fosse adquirida uma consistência pastosa (Figuras 3.4.a e 3.4.b).

Assim, foi utilizado o peneiramento por via úmida na peneira de 150  $\mu\text{m}$ , para remoção parcial da fração areia, matéria orgânica e demais impurezas presentes com o objetivo de separar a fração caulinita das demais (Figura 3.4.c).

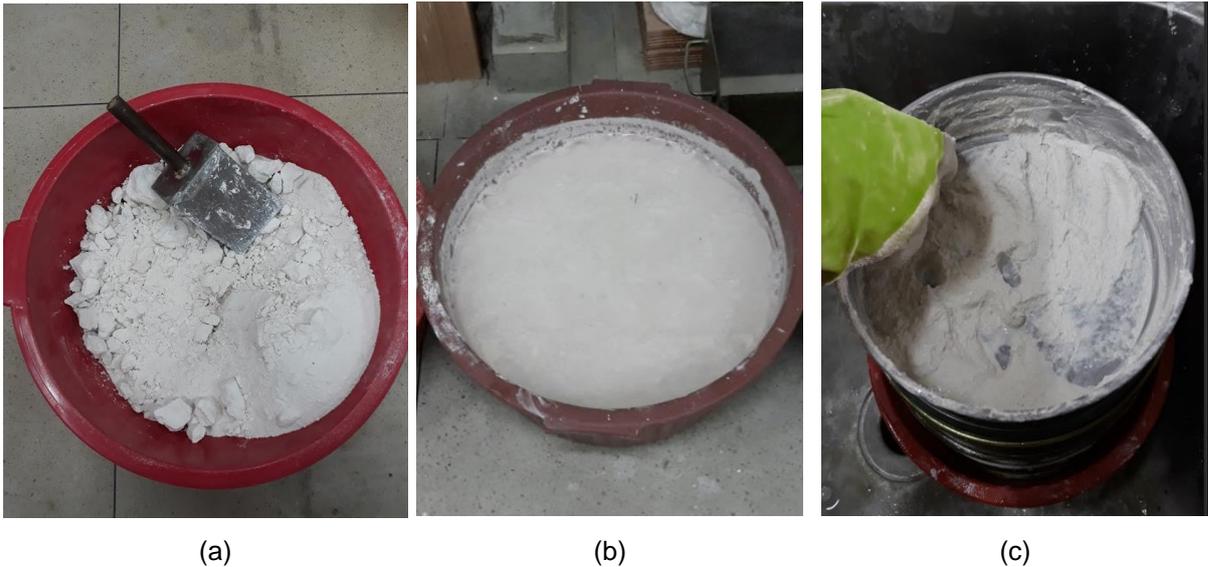


Figura 3:4: Processos de beneficiamento do caulim: a) Desagregação manual dos torrões de caulim; b) Dissolução do caulim em água; c) Peneiramento por via úmida

Em seguida, a caulinita resultante de peneiramento passou pelo processo de sedimentação de suas partículas pelo período de 24 h (Figura 3.5.a), onde retirou-se o excesso de água da mesma até a formação de uma pasta para um novo processo de secagem, em estufa a 110  $^{\circ}\text{C}$  por 24 h (Figura 3.5.b). Após a retirada da umidade, a caulinita adquiriu uma consistência sólida (Figura 3.5.c).

Para a obtenção do produto final, procedeu-se com o destorroamento e peneiramento na peneira de nº 300 com o intuito de desagregar os torrões formados. Este processo de obtenção exclui a necessidade da etapa de moagem (Figuras 3.6.a e 3.6.b).

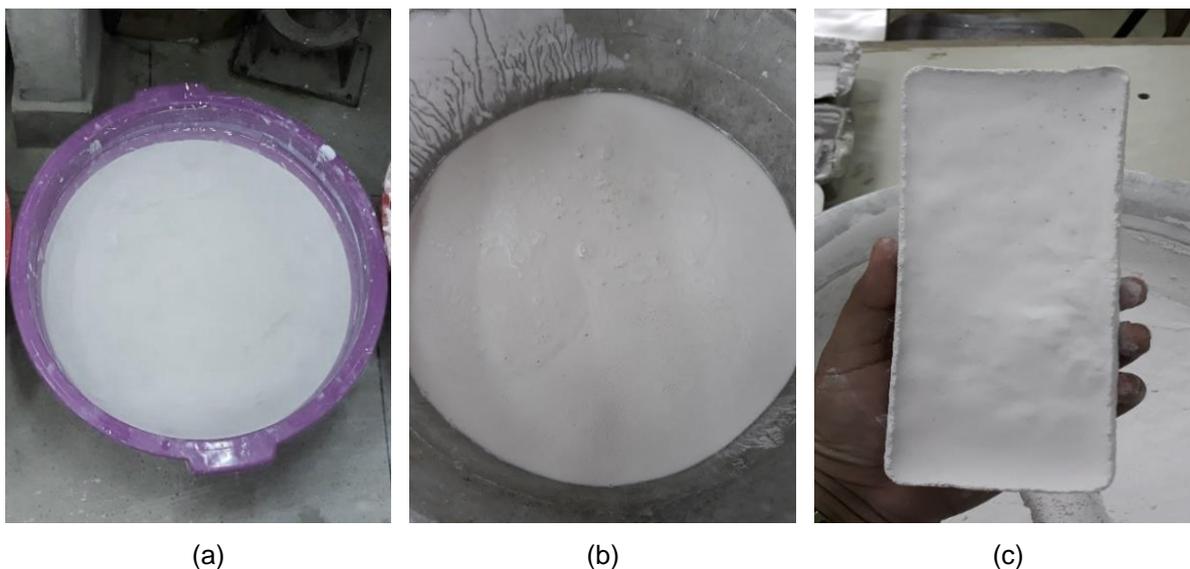


Figura 3:5: Processos de beneficiamento do caulim: a) Caulinita no processo de sedimentação; b) Caulinita em forma pastosa pós sedimentação; c) Caulinita seca em estufa após resfriamento por 12 h.



Figura 3:6: Processos de beneficiamento do caulim: a) Material seco; b) Destorroamento manual do material seco; c) Material final para calcinação.

Após este processo, com a caulinita obtida através do beneficiamento do caulim, foi realizado o estudo da calcinação deste material que teve por objetivo verificar o processo mais eficiente para obtenção da metacaulinita. Para isto foram analisados os seguintes aspectos: temperatura de calcinação e tempo de permanência no forno mufla.

### 3.1.3 Calcinação

Para o estudo da calcinação da caulinita e sua posterior transformação em metacaulinita foi utilizado um forno resistivo mufla Q318 da marca Quimis, cujas

condições de queima adotadas foram de: tempo de permanência de 1,2 e 3 h após estabilização da mufla nas temperaturas de calcinação de 600 °C, 650 °C e 700 °C e posteriormente resfriamento por cerca de 12 h.

O material resultante deste processo foi submetido à caracterização conforme as técnicas descritas na Figura 3.7.

### 3.1.4 Dispersante

Para conferir maior fluidez à mistura das pastas cimentícias com adição de matecaulinita, foi utilizado o aditivo superplastificante MC-PowerFlow 1102, da MC Bauchemie. Cujas características estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características do aditivo superplastificante MC-Powerflow 1102

Propriedades	Características
Componente químico	Polímeros policarboxilatos
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,07
Dosagem recomendada (% sobre o peso do cimento)	0,2 a 5,0
Teor de sólidos	31%
Estado	Líquido
Cor	Amarelo claro

Fonte: Fabricante; Higuchi (2018).

### 3.1.5 Água de amassamento

Em todas as etapas envolvidas no desenvolvimento deste trabalho foi utilizada água da rede, proveniente dos poços da Universidade Federal do Amazonas.

## 3.2 Caracterização dos materiais utilizados

O esquema apresentado na Figura 3.7 apresenta o fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos materiais utilizados.

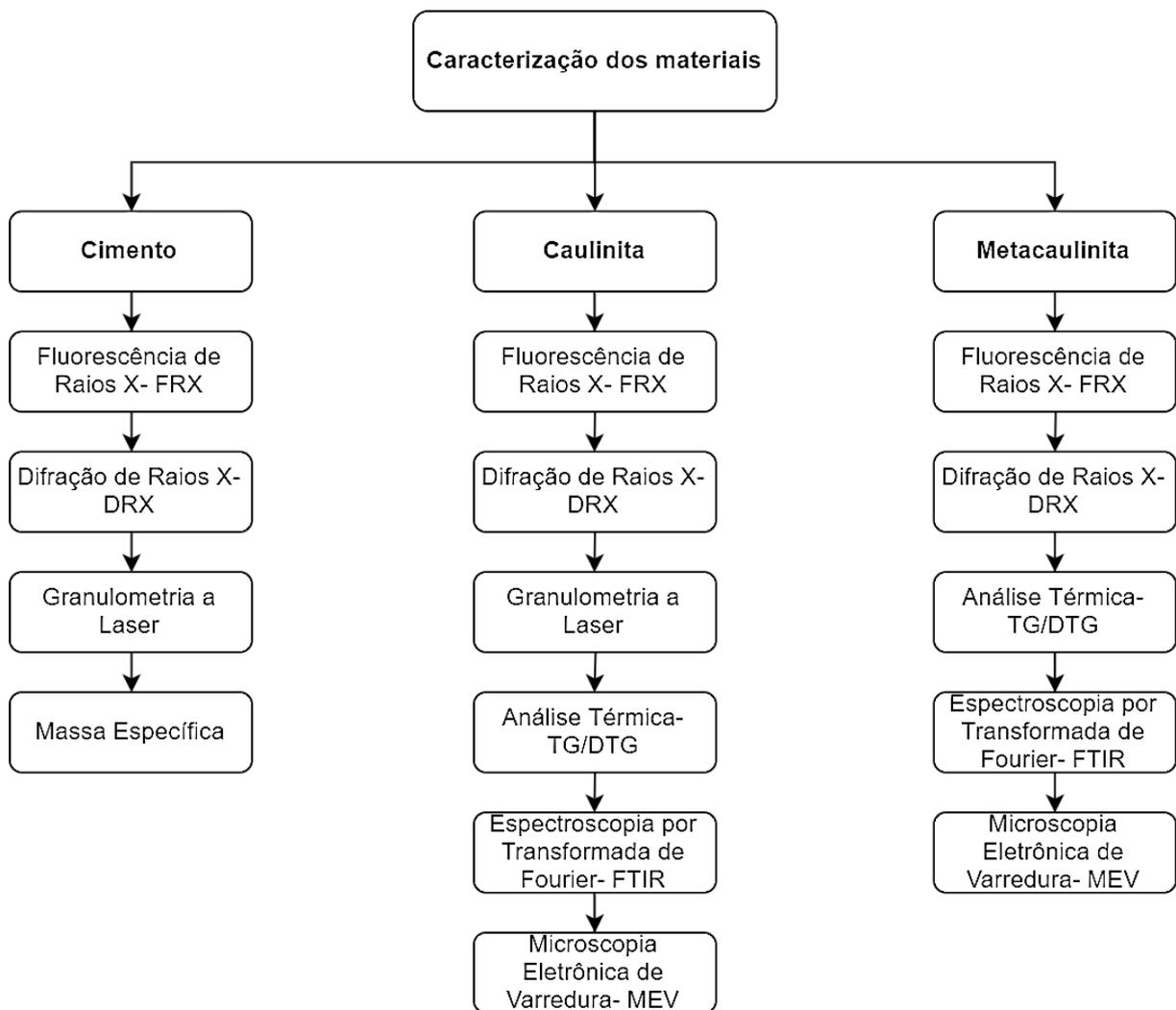


Figura 3:7: Técnicas utilizados na caracterização dos materiais da pesquisa

### 3.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

As determinações das composições químicas dos materiais utilizados foram realizadas no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos na Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (FRX) com o auxílio do equipamento da marca Panalytical modelo Epsilon 3 XL, com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e atmosfera de gás Hélio.

### 3.2.2 Espectroscopia por transformada de Fourier- FTIR

Um espectrômetro Thermo Electron, modelo Nicolet S10 do Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho da UFAM, foi utilizado para realizar a varredura espectral de infravermelho médio das amostras, com 32 varreduras ao longo do intervalo de números de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram digitalizadas com a utilização da técnica de transmitância através da pastilha

de brometo de potássio (KBr), onde as amostras foram misturadas com KBr na proporção de 1:100 e prensadas em disco a 80 KN por 1 min.

Para análise das bandas de absorção encontradas nas amostras foi utilizado o software OMNIC, da Nicolet.

### **3.2.3 Difratometria de raios X – DRX**

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada por meio da técnica de difração de raios-x (DRX). As medidas foram obtidas em difratômetro Panalytical Epyrean, com tubo de Cu- K $\alpha$  (1,5418 Å), pertencente ao Laboratório de Materiais (LabMat) da UFAM. O equipamento operou com corrente de 40 mA, potência de 40 kV e a aquisição dos dados ocorreu na faixa angular de 10° a 40° (2 $\theta$ ), a uma velocidade do goniômetro de 0,02°/passo.

Para identificação das fases minerais presentes nas amostras analisadas foi utilizado o software X'pert High Score Plus, da Panalytical.

### **3.2.4 Análises térmicas – TG/DTA**

As medidas de TGA/DTG/DSC foram realizadas em equipamento SDT Q600 fabricado pela TA Instruments, do Laboratório de Ensaio Físico-Químicos da UFAM. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram escaneados em um cadinho aberto de alumina de 90 microlitros sob uma atmosfera de gás N 5.0 com fluxo máximo de 30 ml/min, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min até a temperatura de 1100 °C. O método tangencial foi utilizado para calcular a perda de massa referente a água durante o período de desidroxilação com a utilização do software TA Universal Analysis.

### **3.2.5 Massa específica**

A massa específica dos materiais em pó foi determinada com a utilização do frasco de Le Chatelier, de acordo com os procedimentos descritos na ABNT NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó- Determinação da massa específica, de 2017.

### **3.2.6 Granulometria a laser**

A distribuição granulométrica dos materiais em pó foi obtida por difração a laser com uso do granulômetro Malvern Mastersize 2000, do Laboratório de Análises Minerais da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais do Amazonas (CPRM), juntamente com este equipamento foi utilizado o módulo Hydro 2000MU para amostras aquosas. Possui capacidade para medir partículas entre 0,02  $\mu$ m a 2000  $\mu$ m

e a faixa de obscuração ideal de acordo com o manual do fabricante situa-se entre 10 a 20%.

Para evitar a aglomeração de partículas, a caulinita foi dispersada em água enquanto o cimento foi dispersado em álcool etílico. Além disso, antes do início das análises as amostras foram agitadas em banho de ultrassom durante 5 minutos com a adição de 20 ml de NaOH 0,1 M como dispersante.

### 3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com a utilização do equipamento modelo Vega3 SEM®, da Tescan, à uma tensão de aceleração de 15 kV. Cujo mesmo é de propriedade do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

### 3.2.8 Desenvolvimento e caracterização de pastas cimentícias com adição de metacaulinita

A Figura 3.8 apresenta o fluxograma dos experimentos realizados para a obtenção das matrizes utilizadas na pesquisa. Para isso foi realizado o estudo da compatibilidade do dispersante utilizado com o cimento Portland comum.

Para tanto foi aplicado o ensaio de fluidez da pasta com a utilização do funil de Kantro.

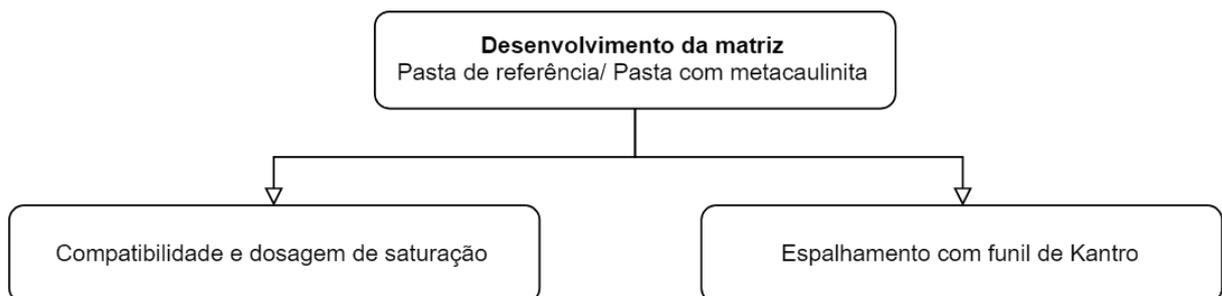


Figura 3:8: Processos de desenvolvimento das matrizes utilizadas na pesquisa

A otimização da dosagem de superplastificante foi determinada com a adoção de dois critérios: (1) dosagem correspondente sem deformação da circunferência formada e (2) diâmetro de espalhamento de  $130 \pm 10$ mm (Figuras 3.9.a e 3.9.b).

A relação água/cimento e os teores de superplastificante adotados para cada mistura foram escolhidos para a obtenção de consistências mais pastosas que evitassem a segregação dos materiais cimentantes, cimento e metacaulinita (Figura 3.9).

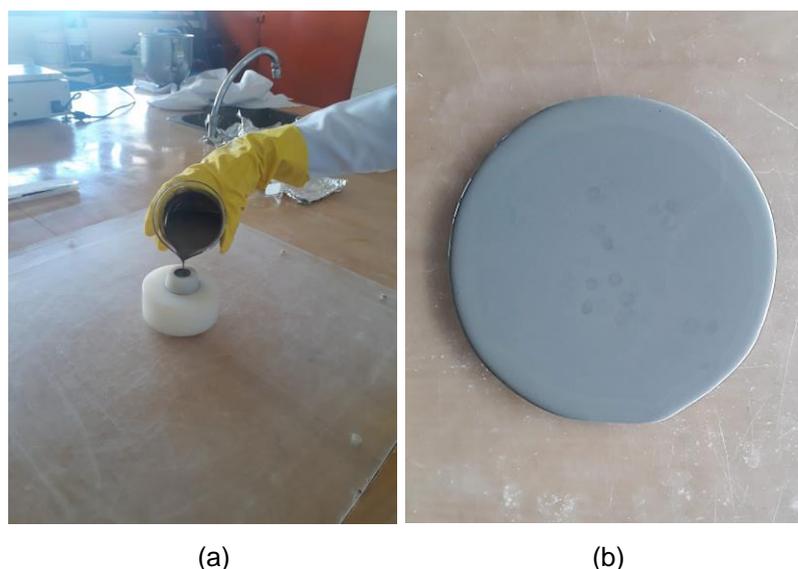


Figura 3.9: Ensaio de espalhamento com o funil de Kantro: a) Acondicionamento da amostra no funil de Kantro; b) Circunferência formada com a pasta analisada.

A Tabela 3.2 apresenta a composição de seis pastas produzidas com metacaulinita, nesta pesquisa foram adotados altos teores de substituição. Os teores de substituição adotados de 0%, 20%, 30%, 40%, 50% e 60% (REF-0, MK-20, MK-30, MK-40, MK-50 e MK-60).

As pastas foram produzidas com relação água/cimento de 0,40, sendo o material cimentante uma mistura de cimento e metacaulinita. O conteúdo de água contido no superplastificante foi subtraído do conteúdo total de água utilizado, levando-se em consideração o teor de sólidos de 30,61%, com o total de 69,39% do mesmo.

Tabela 3.2: Dosagem das matrizes produzidas

Matriz	Teor de metacaulinita (%)	Teor de cimento (%)	Fator a/c	Teor de superplastificantes (%)
REF- 0	0	100	0,40	0,0
MK- 20	20	80	0,40	0,1
MK- 30	30	70	0,40	0,2
MK- 40	40	60	0,40	0,3
MK- 50	50	50	0,40	0,4
MK- 60	60	40	0,40	0,5

As pastas foram produzidas com o emprego de um misturador mecânico de eixo vertical com capacidade de 5L, da marca Pavitest. Primeiramente foi realizada a homogeneização dos materiais cimentantes secos em um saco plástico por cerca de 2 minutos (Figura 3.10.a). Em seguida este material homogeneizado foi adicionado a cuba do misturador e umedecido com 50% da água por cerca de 5 minutos em velocidade baixa, com intervalos de 1 em 1 minuto para limpeza do material aderido às paredes da cuba (Figura 3.10.b). Em seguida, em velocidade alta, foi adicionado os outros 50% da água juntamente com o superplastificante no tempo de 8 minutos.



(a)



(b)

Figura 3:10: a) Homogeneização manual dos materiais cimentantes secos; b) Misturador mecânico utilizado

As pastas obtidas foram moldadas em corpos cilíndricos com a medida de 27,4 mm e 54,8 de diâmetro e altura respectivamente (Figura 3.11.a). Após a moldagem e desmoldagem as amostras foram mantidas em cura úmida nos períodos de 7,28 e 91 dias (Figura 3.11.b).



Figura 3:11: a) Corpos de prova cilíndricos produzidos; b) Amostras em cura úmida

Após os períodos de cura especificados as amostras foram submetidas a testes, conforme o fluxograma da Figura 3.12.

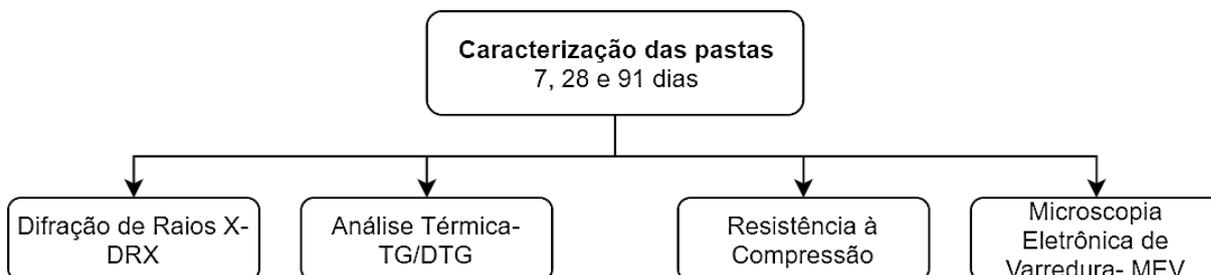


Figura 3:12: Técnicas utilizadas na caracterização das matrizes da pesquisa

As amostras de pasta foram submetidas a testes de compressão direta para avaliar a resistência à compressão das mesmas. Estes foram realizados sob a taxa de aplicação de pressão de 0,45 MPa/s em uma máquina de teste universal da marca Pavitest, no Laboratório de Resistência dos Materiais do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) (Figuras 3.13. a e 3.13.b).



(a)



(b)

Figura 3:13: a) Prensa universal utilizada nos testes de compressão; b) Aparatos utilizados na realização dos testes.

As análises de DRX, TG/DTG e MEV foram realizadas conforme descrito nos itens 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.8. Vale ressaltar que amostras utilizadas no MEV foram coletadas na parte interna da amostra usada para avaliar a resistência à compressão (Figuras 3.14.a e 3.14.b).



(a)



(b)

Figura 3:14: a) Fragmentos extraídos das amostras submetidas à compressão; b) Amostras utilizadas para obtenção de imagens

#### 4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CIMENTO POR METACAULINITA AMAZÔNICA

##### Resumo

Nas rodovias de acesso à região metropolitana de Manaus, aflora o caulim pertencente à formação Alter do Chão nas rodovias de acesso aos municípios da região metropolitana de Manaus. O processo de beneficiamento do caulim para utilização como material cimentício suplementar envolve principalmente a etapa de calcinação, que ocorreu na temperatura de 650 °C com 1 h de permanência em forno mufla. Foram produzidas 6 pastas para análise com substituição do cimento em teores de 0% e 20% a 60% em massa. Estas pastas foram submetidas à caracterização química, mecânica e microestrutural com o intuito de avaliar os efeitos decorrentes da utilização da metacaulinita, para isso foram utilizadas as técnicas de FRX, DRX, TG/DTG, FTIR, resistência à compressão e MEV.

**Palavras-Chave:** caulim amazônico, caulinita, metacaulinita, material cimentício suplementar.

##### Abstract

On the access highways to the metropolitan region of Manaus, the kaolin belonging to the Alter do Chão formation on the access highways to the municipalities of the metropolitan region of Manaus emerges. The process of processing the kaolin for use as supplementary cement material mainly involves the calcination stage, which occurred at 650 °C temperature with 1 h of permanence in a muffle furnace. 6 pastes were produced for analysis with cement substitution at levels of 0% and 20% to 60% in bulk. These pastes were submitted to chemical, mechanical and microstructural characterization in order to evaluate the effects resulting from the use of metakaolinite, for this, the techniques of FRX, DRX, TG/DTG, FTIR, compressive strength and SEM were used.

**Keywords:** amazonian kaolin, kaolinite, metakaolinite, supplementary cementitious material.

## 4.1 Introdução

A demanda por concreto segue em crescimento no século 21, porém com as questões ambientais cada vez mais em evidência cresce também a pressão pela redução dos impactos causados, onde a produção de cimento responde pela esmagadora maioria das emissões de CO<sub>2</sub> associadas ao concreto. Desta forma, o desafio desta indústria é aumentar a produção, sem aumentar os impactos ambientais negativos (DÍAZ *et al.*, 2017, BERRIEL *et al.*, 2016, ZHOU *et al.*, 2017, SCRIVENER, 2014). Ainda assim, a indústria do cimento desempenha um papel fundamental na reutilização de subprodutos industriais, como as escórias de alto forno e cinzas volantes para uso como materiais cimentícios suplementares (SCMs) em substituição parcial do clínquer Portland (SNELLINGS; SALZE; SCRIVENER, 2014).

No entanto o fornecimento destes SCMs tradicionais é limitado em comparação com a produção de clínquer. Por conseguinte, as argilas calcinadas cauliníticas recebem atenção crescente para estes fins, pois são matérias-primas mais abundantes (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016). Diversos estudos sobre a adequação deste material para a produção de MCSs tem sido realizados ao redor do mundo (LORENTZ *et al.*, 2018, REYES *et al.*, 2017; BEDIAKO; PUROHIR; KEVERN, 2017; SOURI *et al.*, 2015a; SOURI *et al.*, 2015b; TIRONI *et al.*, 2014; TIRONI *et al.*, 2012; TIRONI *et al.*, 2017; PTÁČEK *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2017; BARATA; ANGÉLICA, 2011). Após serem submetidas ao processo de calcinação as argilas cauliníticas possuem a mais alta atividade pozolânica entre os diferentes tipos de argila, em função da formação de uma fase de metacaulim amorfo, altamente reativo (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; HOLLANDERS *et al.*, 2016).

O metacaulim (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) é uma pozolana natural produzida pelo aquecimento de argilas em uma faixa de temperatura de 600 a 800 °C, cujo principal argilomineral componente é a caulinita. Estruturalmente, a caulinita consiste em lâminas octaédricas de alumina e folhas tetraédricas de sílica, colocadas alternadamente com a composição teórica de 46,54% de SiO<sub>2</sub>, 39,5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 13,96% de H<sub>2</sub>O, além destes outros óxidos podem estar presentes em pequenas quantidades Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO e MgO (RASHAD, 2013).

A reatividade pozolânica depende diretamente das composições químicas e mineralógicas do material in natura, além do processo de calcinação a que deve ser submetido. Propriedades importantes de serem determinadas para avaliação de adequação do material como SMCs são o teor e grau de ordem ou desordem da

caulinita, além do grau de desidroxilação promovido pela calcinação LORENTZ *et al.*, 2018, SOURI *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2012; HOLLANDERS *et al.*, 2016; BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009).

Para quantificação do conteúdo de caulinita são comumente utilizados cálculos estequiométricos com base na composição química de óxidos (FRX) e nas análises térmicas (TG/DTG/DTA) na determinação do distúrbio estrutural e para verificação da transformação para o estado amorfo são utilizadas as técnicas de espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios (DRX) (LORENTZ *et al.*, 2018; TIRONI *et al.*, 2014; TIRONI *et al.*, 2012; TIRONI *et al.*, 2017; BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009; AVET; SCRIVENER, 2018; AVET; LI; SCRIVENER, 2018; BICH, 2005).

## 4.2 Materiais e métodos

Conforme capítulo 3.

## 4.3 Resultados e Discussões

### 4.3.1 Caracterização dos materiais

#### 4.3.1.1 Cimento

O cimento Portland CP I- S-40 foi utilizado como referência por ser composto basicamente por clínquer e gipsita (no mínimo 95%) e o restante, cerca de 5% de adições conforme preconiza a ABNT NBR 5732.

A Tabela 4.1 apresenta os principais elementos encontrados na composição química do cimento utilizado.

Tabela 4.1: Composição química do cimento utilizado

Compostos	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
(%)	74,79	12,18	4,77	3,69	2,52	0,50

Compostos	K <sub>2</sub> O	MgO	Ti	Mn	Outros
(%)	0,49	0,33	0,12	0,14	0,47

A Figura 4.1 apresenta distribuição de partículas do cimento utilizado, onde foi obtido um D10 de 3,12  $\mu\text{m}$ , D50 de 16,00  $\mu\text{m}$  e D90 de 54,24  $\mu\text{m}$ .

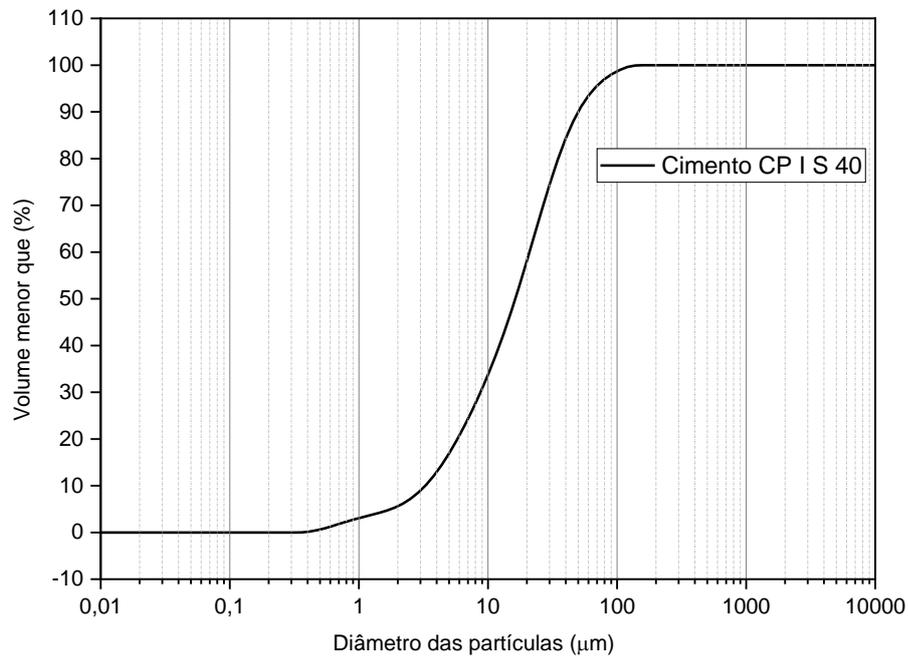


Figura 4:1: Granulometria do cimento utilizado

O difratograma obtido para o cimento Portland CP I-S-40 (Figura 4.2) apresenta as principais fases presentes no material utilizado. Podem-se observar a alita ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), belita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) proveniente do fíller calcário que compõe o cimento, além da dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

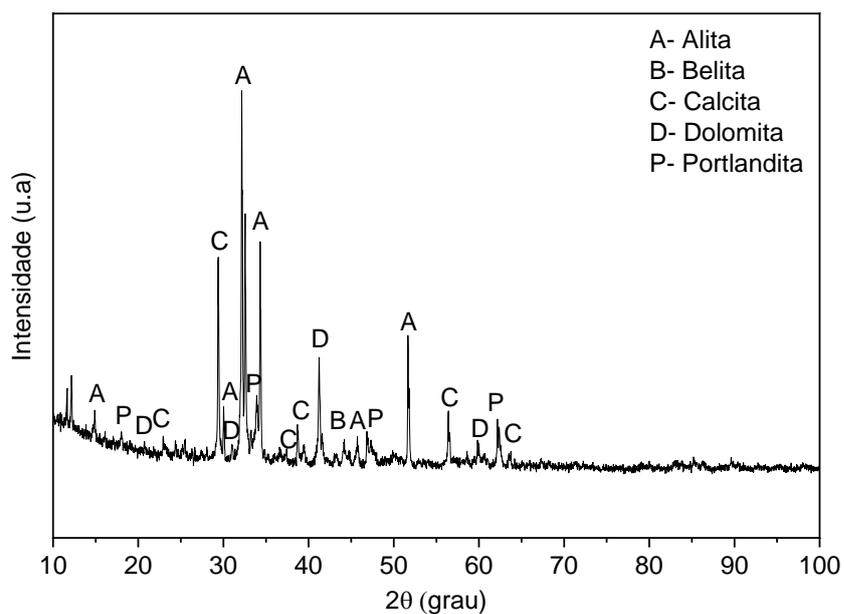


Figura 4:2: Difratograma obtido para o cimento utilizado

Os resultados dos ensaios de caracterização do cimento utilizado foram comparados aos obtidos em estudos de Cavalcante (2017), Oliveira (2017) e Soares (2016). O valor obtido para a massa específica conforme Tabela 6 é semelhante as pesquisas estudadas e de valor característico para este tipo de material.

Tabela 4.2: Valores obtidos para a massa específica da metacaulinita

<b>Amostra</b>	<b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
01	3,08
02	3,13
<b>Média</b>	3,10

#### 4.3.1.2 Caulinita e Metacaulinita

As amostras analisadas consistiram predominantemente SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 4.3), compatíveis com a composição química da caulinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O). O teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também é de relevância, geralmente é o responsável pelo aumento na coloração vermelha do caulim, o baixo teor deste para o caulim em estudo relaciona-se com a sua coloração branca (LORENTZ *et al.*, 2018). Na difração de raios x não identificada nenhuma fase mineral composta de óxido ou hidróxido de ferro, isto leva a crer que os percentuais de Fe estão associados à estrutura da caulinita (BARATA; ANGÉLICA, 2012). Geralmente este material apresenta uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 1,5 e 2 (CLAVERIE *et al.*, 2015), neste caso para o caulim estudado este valor foi de 1,20.

Tabela 4.3: Composição química do caulim estudado

<b>Compostos</b>	<b>MK-AM</b>
SiO <sub>2</sub>	53,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21
TiO <sub>2</sub>	0,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37
CaO	0,28
K <sub>2</sub> O	0,20
MgO	0,00
Outros	0,1
Teor de Umidade (100 °C)	0,50
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,48
% caulinita	91%

A amostra atendeu ao requisito mínimo de 70% em massa para a soma de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO<sub>3</sub>, estabelecido na NBR 12653 (2014) e ASTM C618 (2014). Além disso não foram detectados na análise teores de SiO<sub>3</sub>. As quantidades de K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e MgO foram baixas (Tabela 4.1), este fator indica que a presença de montmorilonita e feldspatos não era provável (ALUJAS *et al.*, 2015).

Como o processo de calcinação não altera a composição química da argila, além da remoção da água estrutural, as exigências normativas podem ser aplicadas aos materiais brutos como medida de avaliação preliminar de sua adequação para uso em concreto como materiais suplementares (LORENTZ *et al.*, 2018).

A análise do perfil granulométrico da caulinita mostra que a mesma possui da um D10 da ordem de 1,26 µm, D50 de 10,60 µm e D90 µm de 77,03 µm.

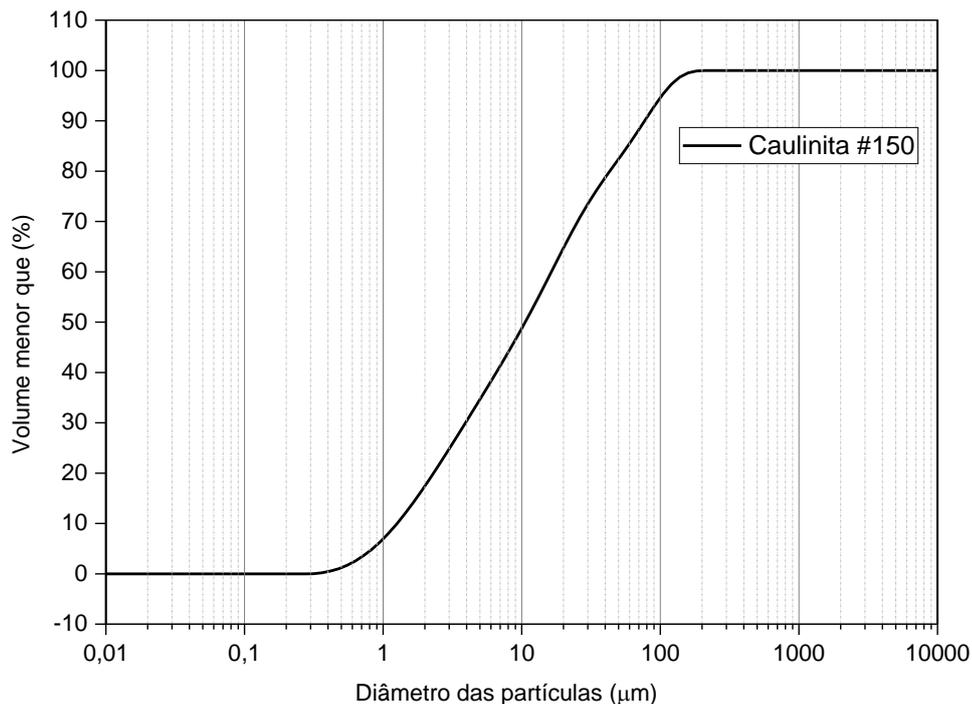


Figura 4:3: Perfil granulométrico da caulinita estudada

As análises de FTIR permitem a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre o grau de ordenação de caulinitas. Em geral, as mesmas apresentam quatro bandas definidas na região de 3700 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento dos grupos OH (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009, VIZCAYNO *et al.*, 2010, DIKO, 2015). A presença destas bandas, assim como suas intensidades relativas são utilizadas para esta determinação.

Para Bich, Amboise e Péra (2009) um espectro que apresenta estas bandas, indica uma caulinita com estrutura ordenada. Vaculikova *et al.* (2011) propuseram um critério de avaliação visual onde as amostras são consideradas ordenadas quando as bandas características podem ser claramente observadas, parcialmente ordenadas quando as bandas em 3670, 3650 e 938  $\text{cm}^{-1}$  apresentam baixa intensidade e mal ordenadas, se apenas a banda em 3660  $\text{cm}^{-1}$  for observada ou inflexões por volta de 3670, 3650 e 938  $\text{cm}^{-1}$ .

Para o caulim em estudo foram observadas as 4 bandas características da caulinita por volta de 3700 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , porém as bandas em 3669 e 937  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram baixa intensidade (Figura 3.5). Portanto, a caulinita nesta amostra foi classificada como parcialmente ordenada.

As bandas observadas em 3693, 3669, 3652  $\text{cm}^{-1}$  (Figuras 3.5, 3.6, 3.7) correspondem aos grupos OH de superfície interna que formam as ligações entre as

folhas, enquanto a banda em  $3619\text{ cm}^{-1}$  está associada aos grupos OH internos na folha octaédrica.

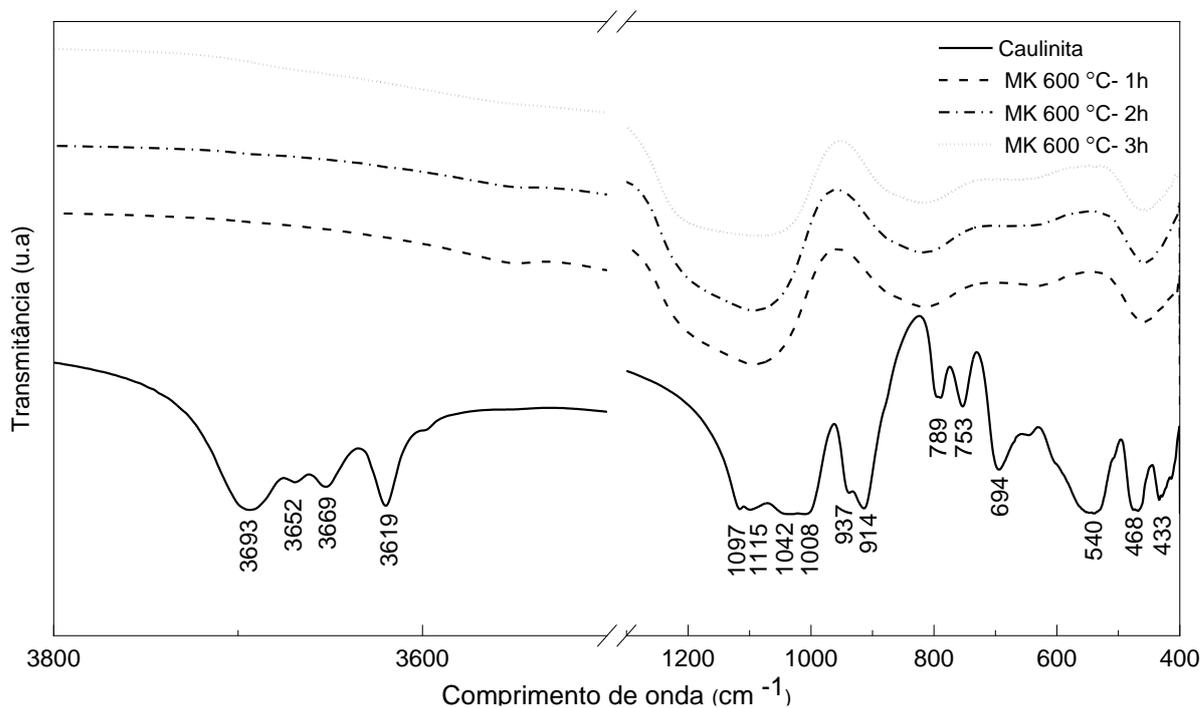


Figura 4:4: Bandas observadas de  $3800$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  para as amostras de caulim in natura e calcinados a  $600\text{ °C}$

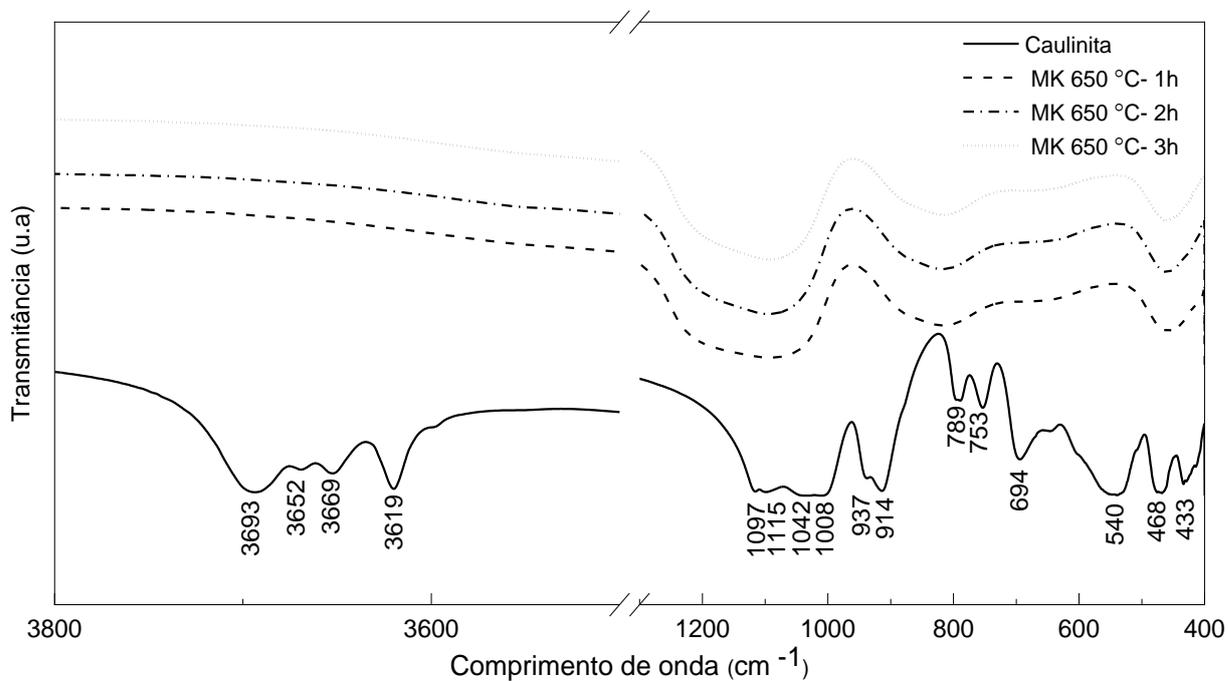


Figura 4:5: Bandas observadas de  $3800$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  para as amostras de caulim in natura e calcinados a  $650\text{ °C}$

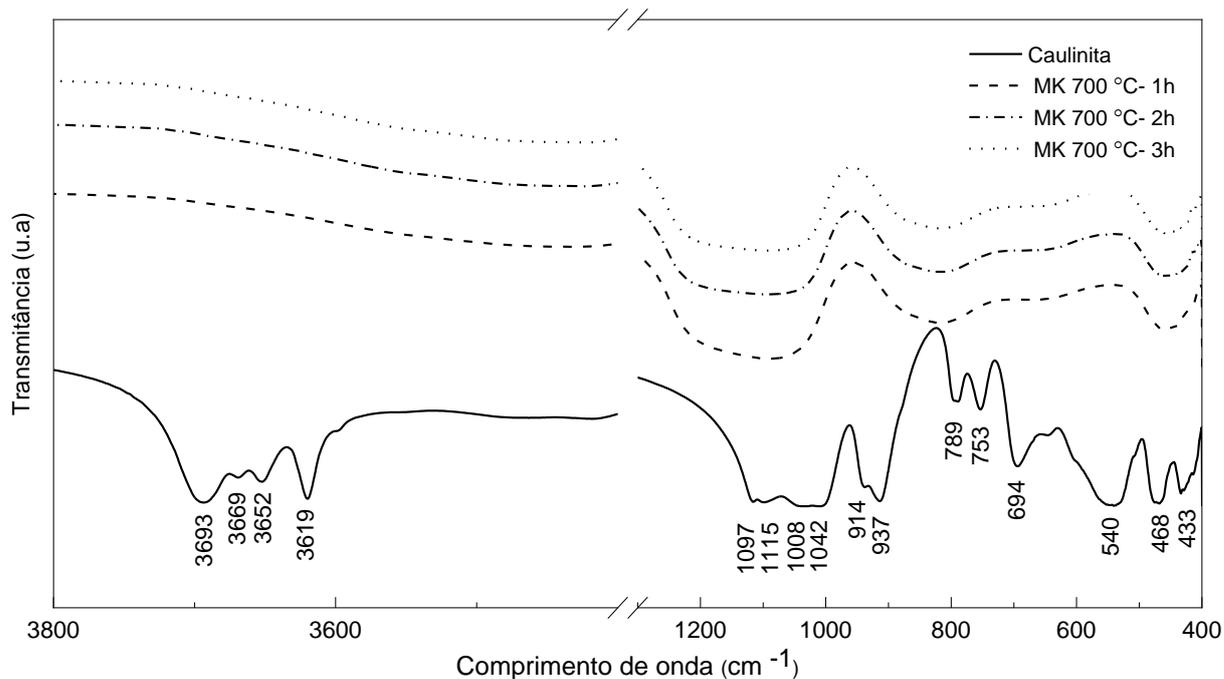


Figura 4:6: Bandas observadas de 3800 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de caulim in natura e calcinados a 700  $^{\circ}\text{C}$

A desidroxilação da caulinita, decorrente do processo de queima, é indicada pela redução progressiva das intensidades nas bandas em  $3669 \text{ cm}^{-1}$  e  $3619 \text{ cm}^{-1}$ , como o grau de ordenação diminui as mesmas tendem a enfraquecer e posteriormente, desaparecer. Tal fato mostra a transição do material para o estado amorfo (BICH; AMBROISE; PÉRA, 2009, VIZCAYNO *et al.*, 2010, DIKO, 2015, LORENTZ *et al.*, 2018). Nas Figuras 3.8, 3.9, 3.10 é possível observar o desaparecimento destas bandas para todas as amostras analisadas, com temperaturas e tempos de calcinação distintos. Fator que evidencia a transformação do caulim em metacaulim.

As bandas em  $1117$ ,  $1033$  e  $1005 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O. Em  $914 \text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de flexão Al-OH. Nas amostras submetidas à calcinação foi possível observar a transformação das bandas de Si-O, em uma banda larga de  $1100$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , característica da sílica amorfa. As bandas em  $789$  e  $754 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas à ligação Si-O-Al foram transformadas em uma única banda a  $810 \text{ cm}^{-1}$ , cuja mesma é relativa a fase amorfa. Além do desaparecimento da banda em  $534 \text{ cm}^{-1}$  e deslocamento da banda relativa a Si-O em  $470 \text{ cm}^{-1}$  para números de onda (CHAKCHOUK; SAMET; MNIF, 2006).

Para a amostra de caulim foi utilizada uma abordagem quantitativa, de acordo com os parâmetros estabelecidos por Bich (2005) e Bich, Ambroise e Péra (2009).

Estes utilizaram os índices  $P_0$ , que é dado pela razão entre as intensidades das bandas em 3620 e 3670  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o índice  $P_2$  é a razão entre as bandas em 3670 e 3650  $\text{cm}^{-1}$ . Considera-se a caulinita como ordenada quando  $P_0 > 1$  e  $P_2 < 1$ . A desordem da estrutura é indicada pelo desaparecimento da banda em 3670  $\text{cm}^{-1}$ , assim o índice  $P_2$  não pode ser determinado. Vaculikova *et al.* (2011) também atribuíram valores numéricos para as observações em FTIR, com a utilização dos índices de cristalinidade  $Cl_1$ , dado pela razão entre as bandas em 3670 e 915  $\text{cm}^{-1}$  e  $Cl_2$ , calculado de modo análogo ao índice  $P_2$ . Assim, para Vaculikova *et al.* (2011) as estruturas são classificadas como mal ordenadas ( $Cl_1 < 0,7$ ,  $Cl_2 > 1,2$ ); estruturas parcialmente ordenadas ( $0,7 < Cl_1 < 0,8$ ,  $0,9 < Cl_2 < 1,2$ ) e estruturas ordenadas ( $Cl_1 > 0,8$ ,  $Cl_2 < 0,9$ ).

Foram calculados os índices  $P_0$ ,  $P_2$ ,  $Cl_1$  e  $Cl_2$  para a amostra de caulim, os quais apresentaram os valores de 0,97; 0,98; 0,8 e 0,97, respectivamente. Os valores encontrados evidenciam a estrutura parcialmente ordenada da amostra estabelecida através da classificação visual.

Segundo Silva e Santana (2013), a microscopia eletrônica de varredura contribui para o estudo da caulinita na visualização das suas formas, dimensões e texturas. A caulinita pura apresenta a forma de seus cristais como pseudo-hexagonais em formatos de lamelas com bordas irregulares, estes apresentam cantos definidos e ângulos próximos a 90° e 120°, característicos da estrutura da caulinita (SILVA E SANTANA, 2013; CHENG, 2012).

Na figura 4.5 a e b é apresentada a micrografia obtida para a caulinita em estudo, pode-se observar a estrutura bem definida dos cristais lamelares em formato pseudo-hexagonal.

A Figura 4.6 a e b apresentam a microestrutura da caulinita após o processo de calcinação, pode-se observar a mudança na estrutura dos cristais. A passagem do estado cristalino para o estado amorfo está aliada com a perda de cristalinidade na estrutura do material. Dessa forma, ocorre do desordenamento da estrutura do material, como pode ser observado na Figura 4.6. Verifica-se que a caulinita não apresenta mais a estrutura bem definida da Figura 4.5.

Desta forma, é evidenciada a mudança do estado cristalino para o amorfo.

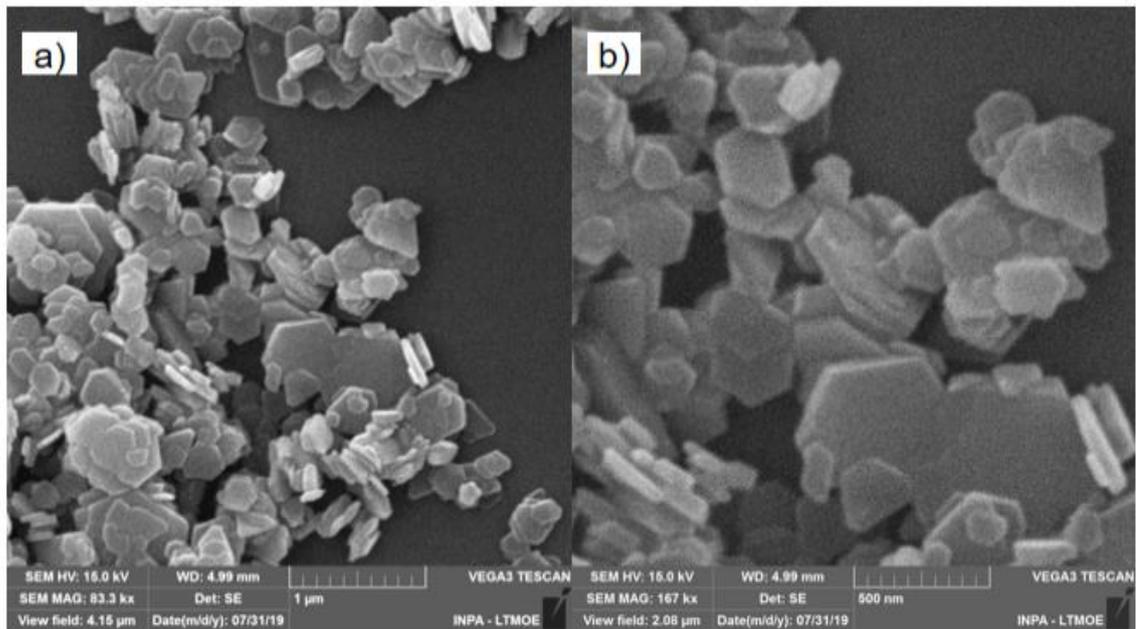


Figura 4:7: Microestrutura da caulinita estudada: a) 1  $\mu\text{m}$ , b) 500 nm

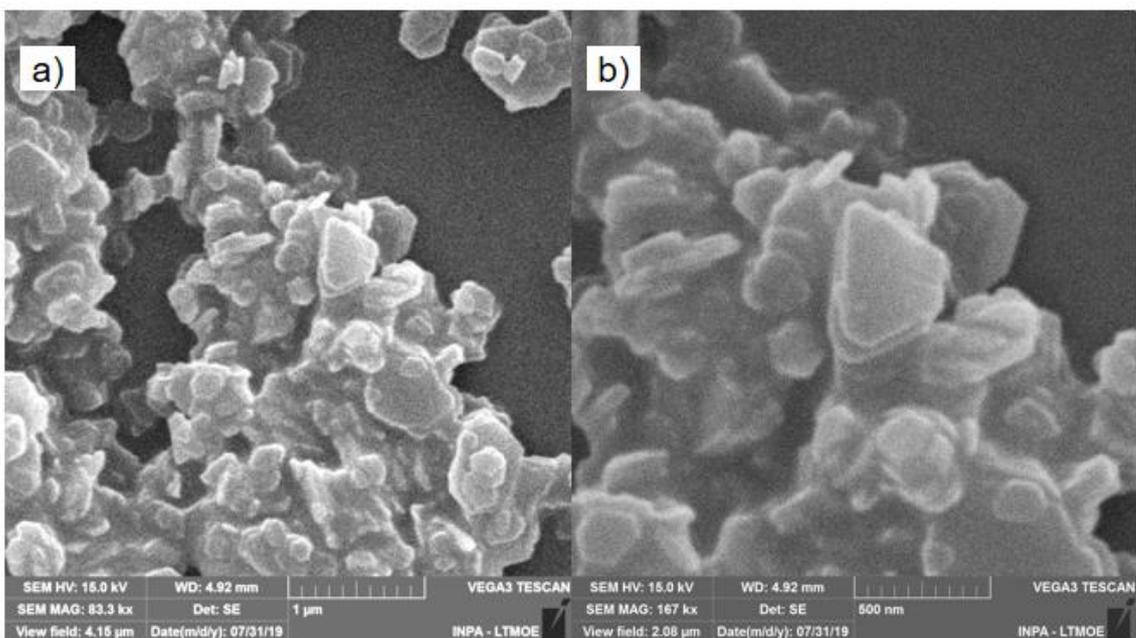


Figura 4:8: Microestrutura da caulinita após o processo de calcinação: a) 1  $\mu\text{m}$ , b) 500 nm

A Figura 4.7 apresenta os padrões de difração para a caulinita analisada, onde a caulinita é a principal fase mineral. Também foi identificado o quartzo cujos picos intensos e pontiagudos indicam sua natureza cristalina. A caulinita apresenta os picos característicos agudos e de alta intensidade nos ângulos  $2\theta$  de  $12^\circ$  a  $25^\circ$  e reflexões individualizadas entre os ângulos  $2\theta$   $35^\circ$  a  $40^\circ$  (BARATA; ANGÉLICA, 2012).

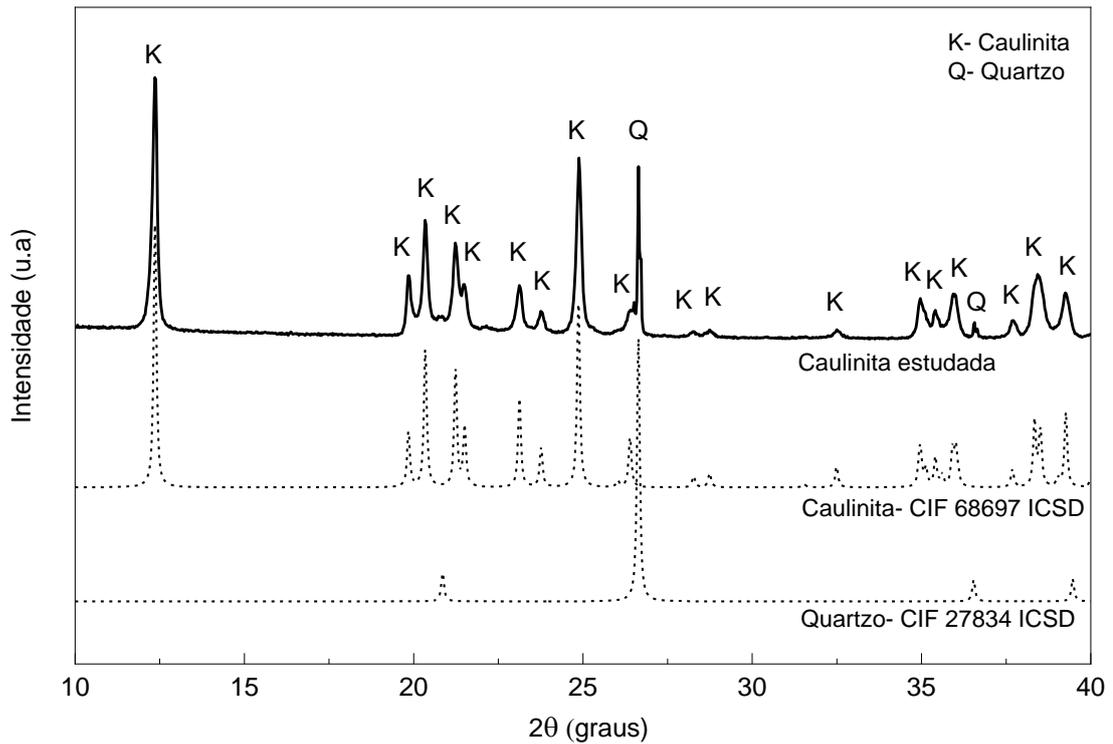


Figura 4:9: Difratoograma obtido para o caulinita in natura

O pico em ( $2\theta = 12^\circ$ ) desaparece completamente nas amostras calcinadas, isto sugere a quebra das ligações entre as camadas de caulinita (0 0 1), enquanto o quartzo é preservado (MORSY *et al.*, 2018). As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram os padrões de difração após a calcinação na faixa de 600, 650 e 700 °C e tempos de permanência no forno mufla de 1, 2 e 3h. Este processo levou ao alargamento do pico em ( $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$ ) em todas as amostras, este é caracterizado como o halo amorfo do material, o que mostra a transformação do caulinita em metacaulinita (MORSY *et al.*, 2018).

Foi possível observar ainda picos remanescentes de caulinita e quartzo nas amostras.

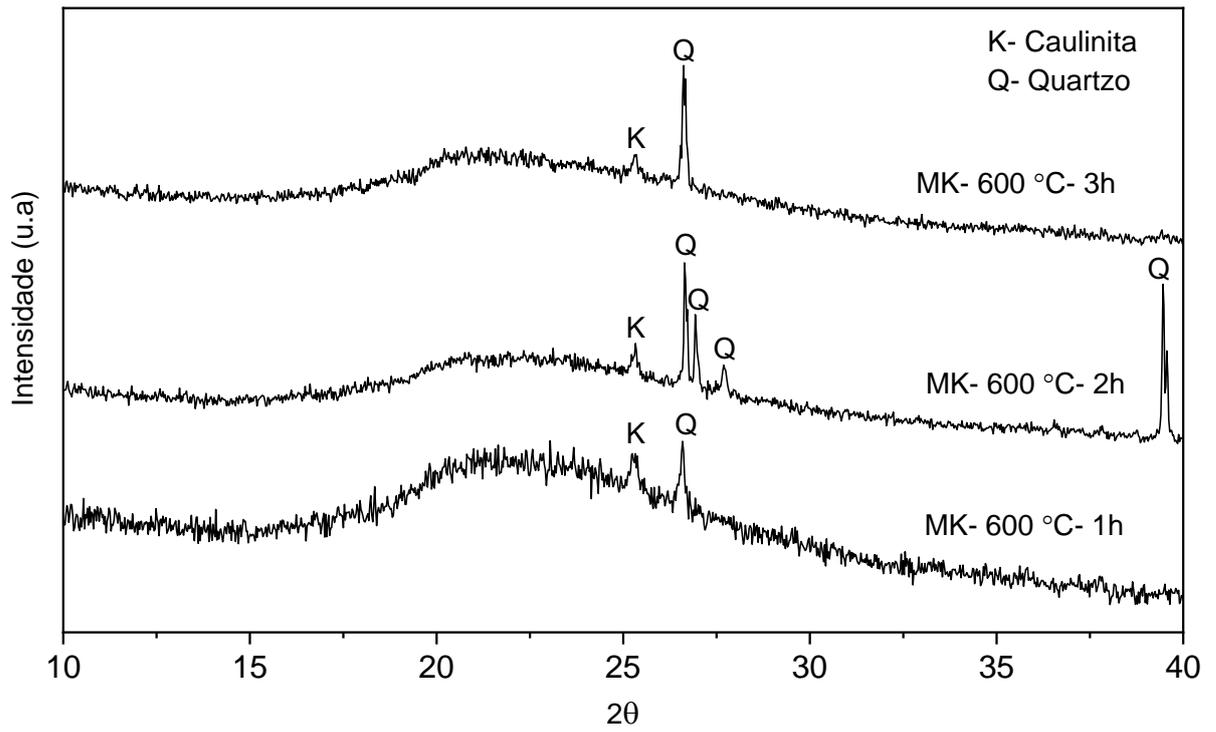


Figura 4:10: Difratoograma do caulim calcinado a 600 °C

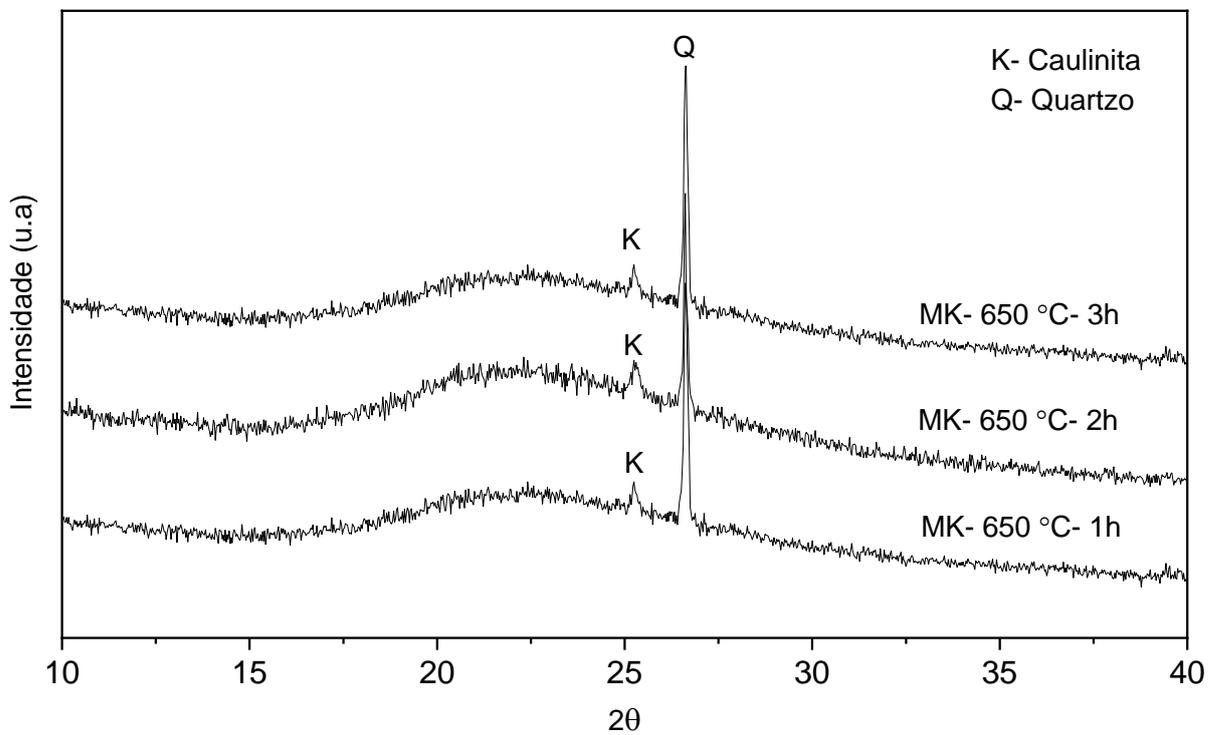


Figura 4:11: Difratoograma das amostras calcinadas a 650 °C

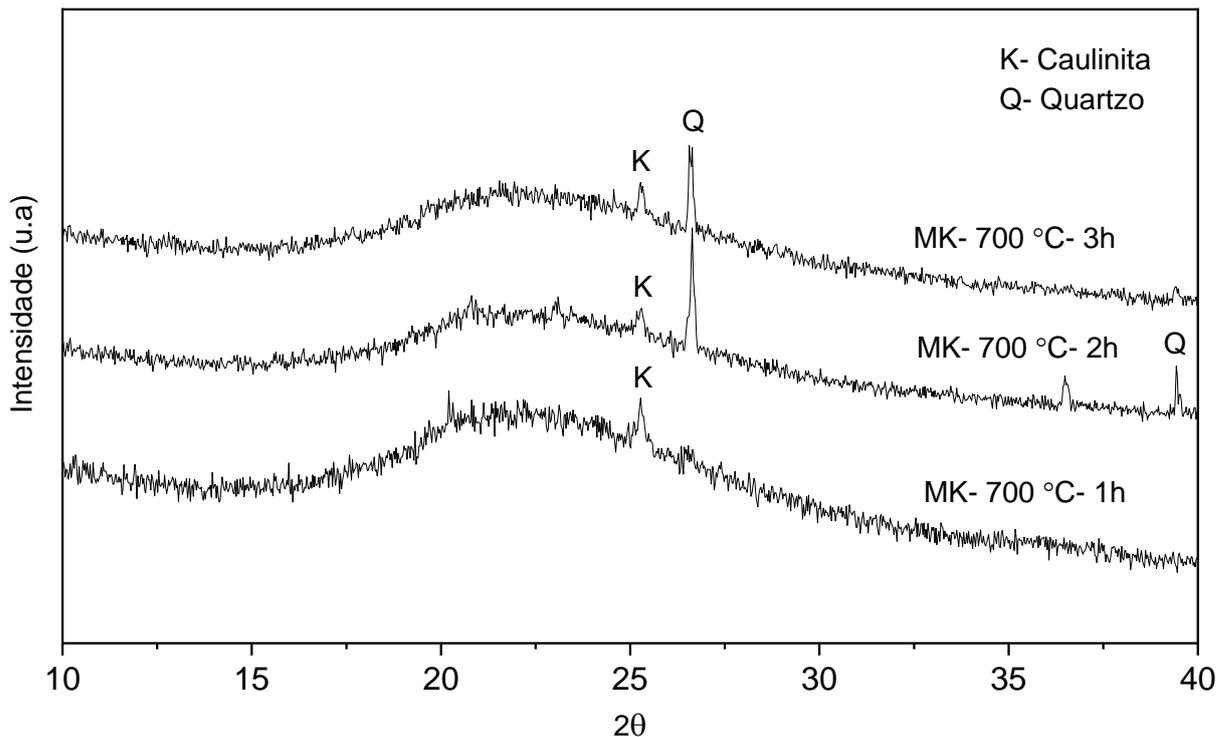


Figura 4:12: Difratoograma das amostras calcinadas a 700 °C

A desidroxilação da caulinita em atmosferas normais resulta em uma perda de massa de 13,76 % (SHVARZMAN *et al.*, 2003), que corresponde a transição de  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Normalmente caracteriza-se por um evento endotérmico na faixa de 450 a 600 °C para a maioria dos caulins.

Na curva de DTA (Figura 4.11) obtida para a caulinita analisada foi possível visualizar este evento, associado a uma perda de massa 13,69 %. A temperatura inicial do intervalo de desidroxilação é de 450 °C, o centro do pico endotérmico aparece em 513 °C e temperatura final ocorre a 700 °C. Além disso foi observado um pico exotérmico a 989,05 °C associado à formação de uma fase espinélio.

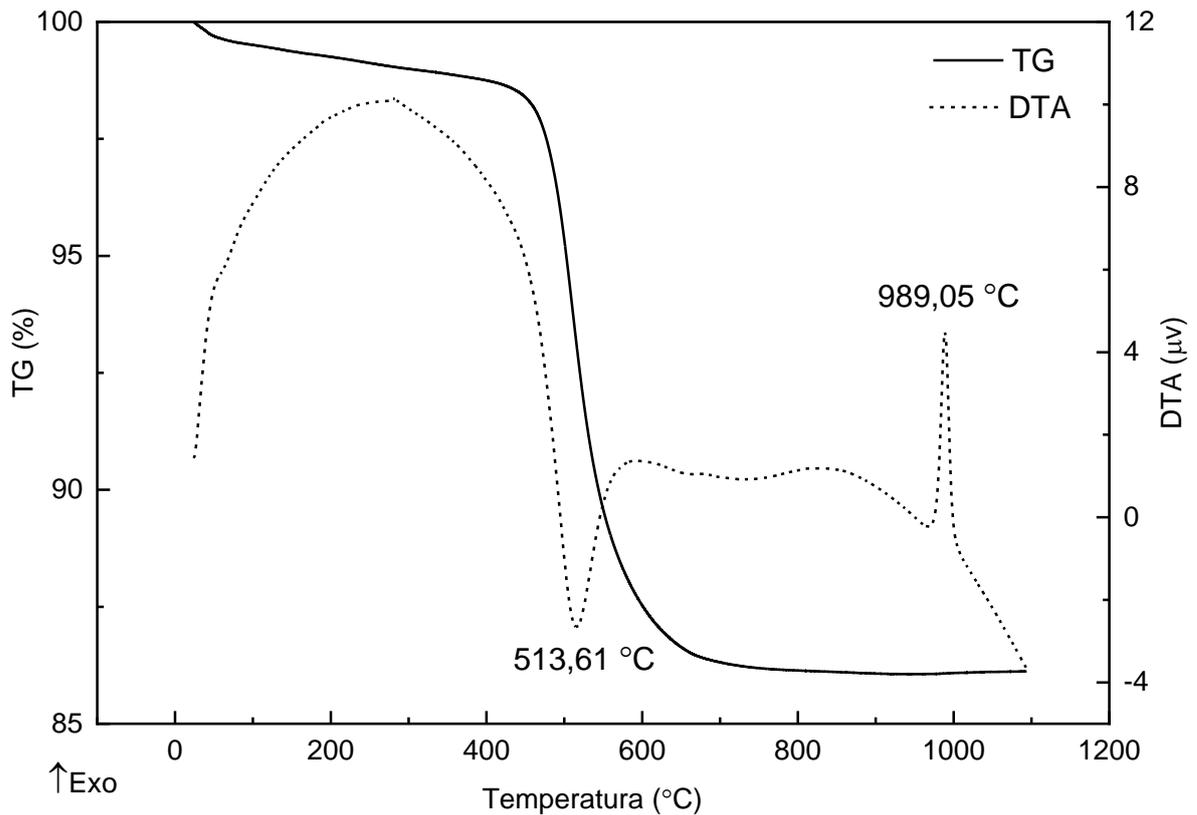


Figura 4:13: Curvas de TG e DTA do caulim in natura

O método tangencial foi utilizado para calcular o teor de caulinita de acordo com a equação abaixo (AVET; SCRIVENER, 2018). Esta relaciona a perda de massa ao longo do intervalo de desidroxilação (% $M_{K-OH}$ ) com a massa molar da caulinita ( $M_K = 258 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e a massa molar da água ( $M_{H_2O} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Considerou-se o início do período de desidroxilação a 400 °C e a temperatura final de 800 °C.

$$\% \text{caulinita} = \% M_{K-OH} \times \frac{M_K}{2 \times M_{H_2O}} \quad (4.1)$$

Para TG, o conteúdo de caulinita calculado na amostra foi de 91% (Figura 4.11) correspondente à fase principal observada por DRX. O teor de caulinita encontrado mostra que o caulim é composto basicamente por caulinita, fato visto anteriormente nas análises de FRX, DRX e FTIR. Isso evidencia o potencial como matéria-prima para a produção de Metacaulim de Alta Reatividade, uma vez que a fabricação desse tipo de pozolana é possível apenas com a utilização de materiais com teores de no mínimo 90% de caulinita (BARATA; ANGÉLICA, 2012).

Para avaliar a eficiência da calcinação a análise térmica também foi aplicada nas amostras calcinadas. Foi utilizada a diferença entre o teor de caulinita das

amostras in natura e calcinadas. Uma vez que a massa calcinada não é igual massa da amostra crua devido à evaporação, a quantidade de caulinita reagida na calcinação é calculada com base na perda de água restante na amostra calcinada, de acordo com a equação abaixo (AVET; SCRIVENER, 2018):

$$\% \text{metacaulim} = \% \text{caulinita} - \% M_{K\text{calc-OH}} \times \frac{M_k}{2 \times M_{H_2O}} \times \frac{100 - \% M_{K\text{calc-OH}}}{100} \quad (4.2)$$

As figuras 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam as curvas TG para amostras calcinadas utilizadas, a partir destas com a utilização da equação 4.2 foi possível analisar a eficiência da calcinação do material.

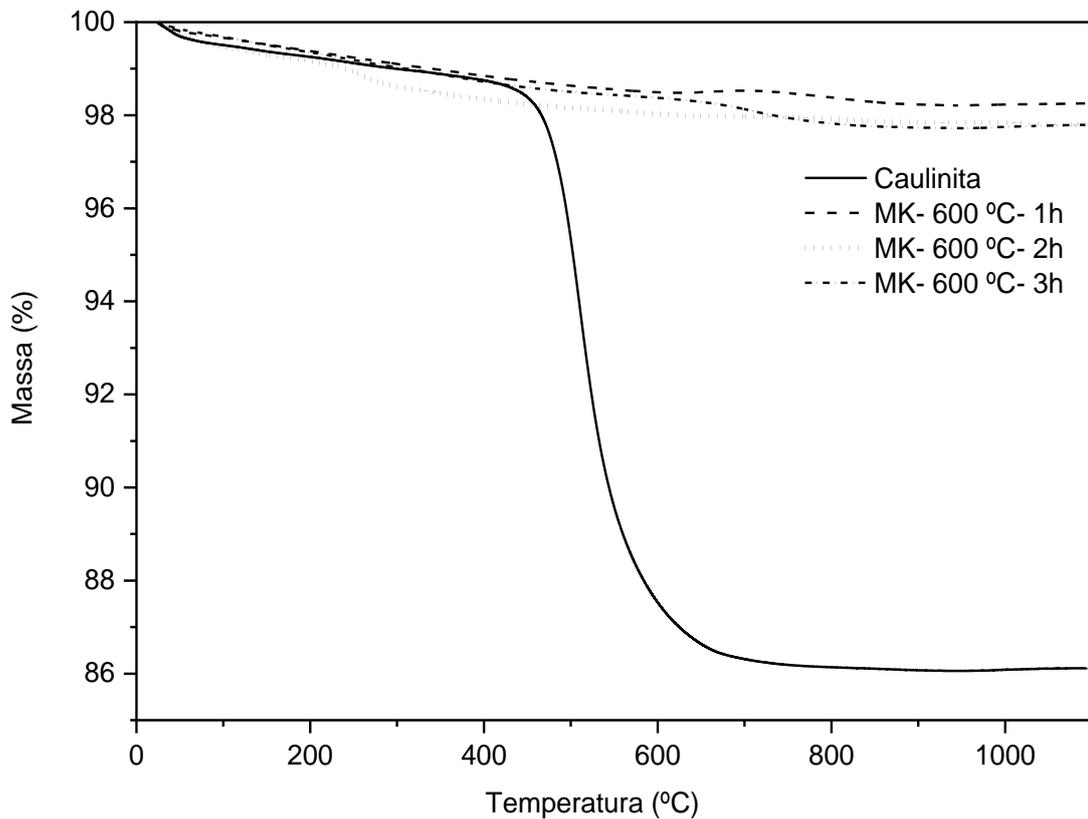


Figura 4:14: Curvas TG do caulim in natura e calcinado a 600 °C

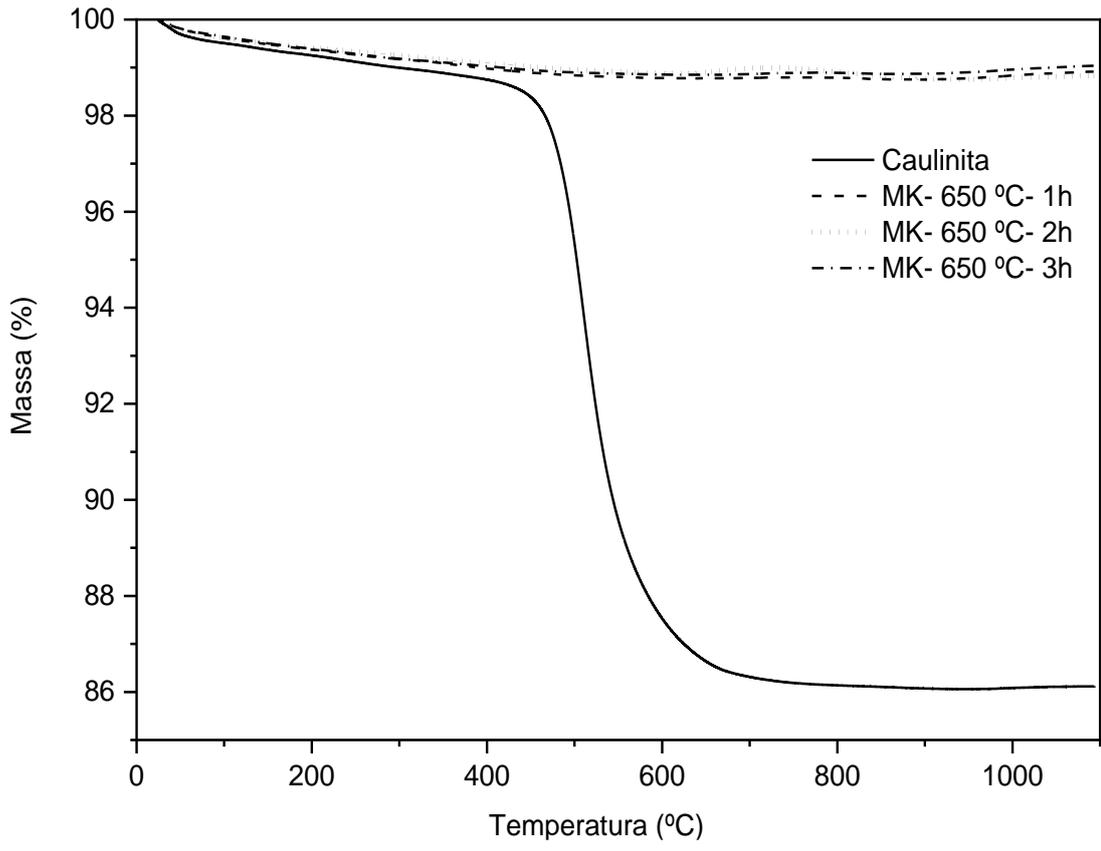


Figura 4:15: Curvas TG do caulim in natura e calcinado a 650 °C

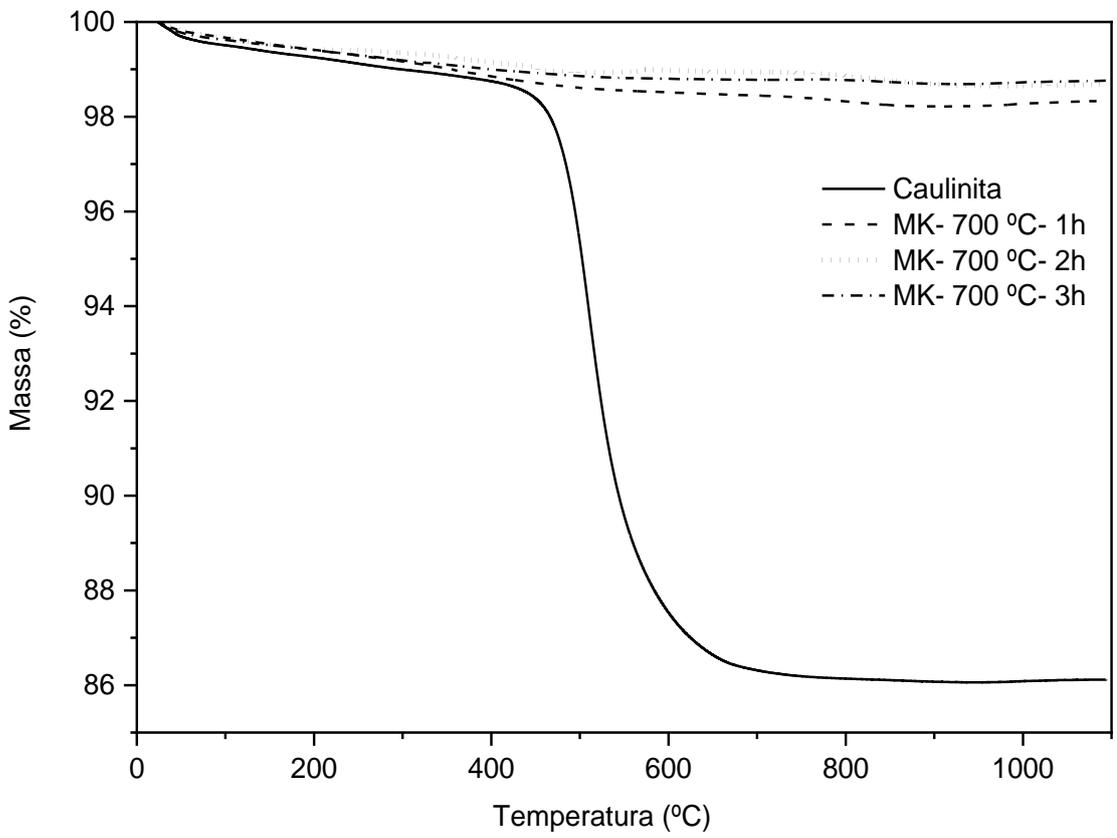


Figura 4:16: Curvas TG do caulim in natura e calcinado a 700 °C

O método tangencial proposto por Avet, Scrivener (2018) busca quantificar a caulinita envolvida na transformação para metacaulinita. Dessa forma, para as amostras analisadas foi obtida a Figura 4.15 mostra os resultados obtidos para a porcentagem de caulinita presente nas amostras que foi transformada nesse processo.

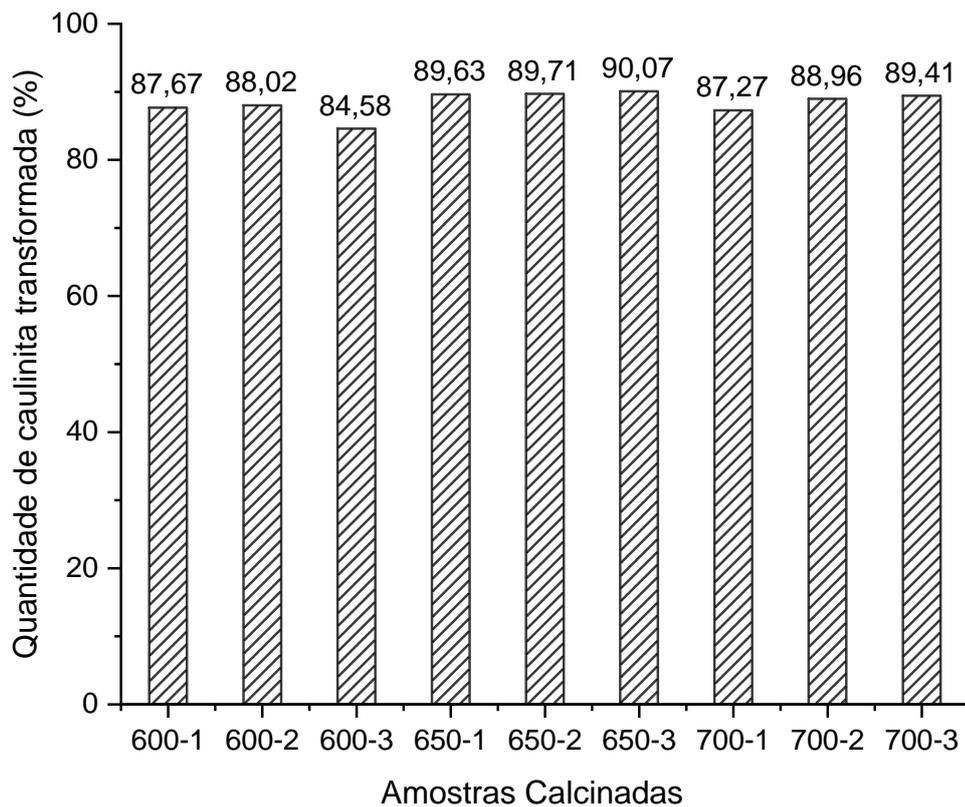


Figura 4:17: Quantidade de caulinita transformada em metacaulinita

Observa-se que todas as amostras calcinadas ultrapassaram 80% de transformação do total de caulinita presente nas mesmas. Com base nestes dados a calcinação final do produto para a obtenção de metacaulinita foi realizada na temperatura de 650 °C com tempo de queima de 1h, uma vez que os dados obtidos para essa faixa de temperatura apresentou valores elevados em relação aos demais.

#### 4.3.2 Análise da hidratação das pastas

As figuras de 4.16 a 4.21 apresentam os difratogramas obtidos com as pastas REF-0, MK- 20, MK- 30, MK- 40, MK- 50 e MK- 60 nas idades de 7, 28 e 91 dias de cura por imersão.

Na análise de DRX, a portlandita foi o maior pico apresentado nas amostras de referência (REF-0) e com os menores teores de adição de metacaulinita (MK-20 e MK-

30). Na pasta de referência, observa-se que o pico a  $18,1^\circ$  ( $2\theta$ ) relacionado à portlandita é de intensidade elevada e a medida que o teor de metacaulinita adicionada a pasta aumenta, este pico reduz.

As pastas com incorporação de elevados teores de metacaulinita (MK-40, MK-50 e MK-60) não apresentam este pico de portlandita aos 28 e 91 dias, como pode ser observado nos difratogramas das Figuras 4.19, 4.20 e 4.21. Para Mikhailenko *et al* (2018) isso deve-se a redução do teor de cimento na mistura, conseqüentemente, tal fato influi em menor hidratação e menor produção de portlandita, juntamente com a influência da metacaulinita que através de sua atividade pozolânica forma produtos de hidratação.

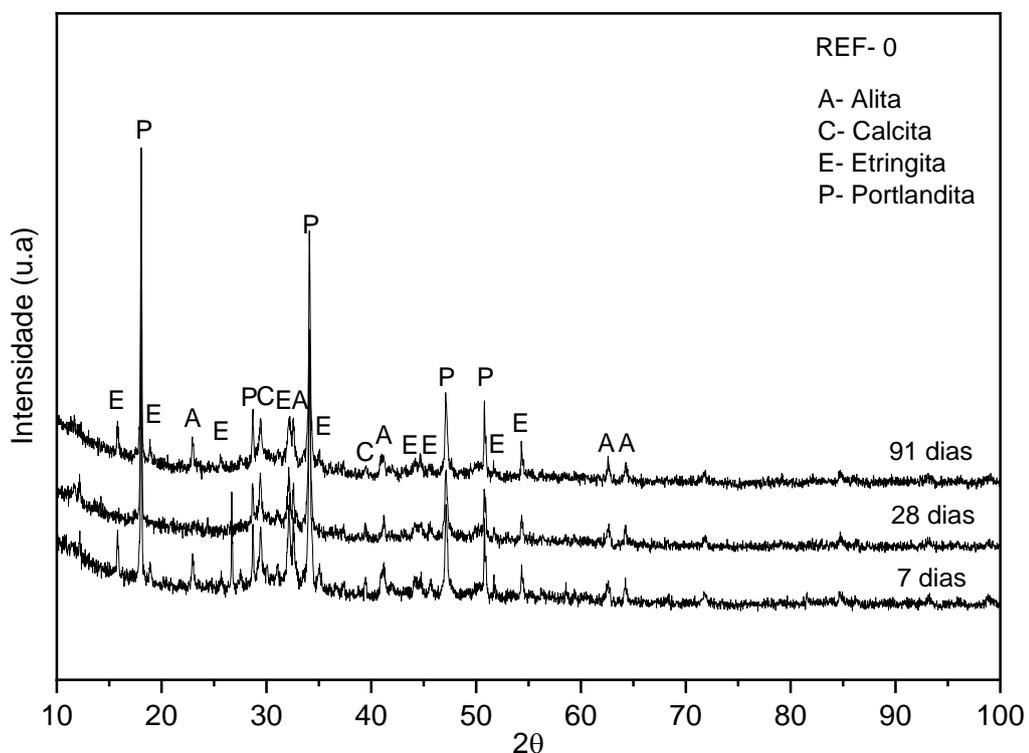


Figura 4:18: Difratograma das pastas de referência

A evolução do consumo de CH em relação à reação pozolânica pode ser avaliada com a análise dos picos presentes em  $18^\circ$  e  $35^\circ$  ( $2\theta$ ), referentes a portlandita. As Figuras 4.14 a 4.19 mostram que o consumo de CH é maior nas amostras com adição de metacaulinita. Esta observação pode significar que a reação pozolânica através do CH é mais desenvolvida nas misturas com adição (CASSAGNABÈRE; ESCADEILLAS; MOURET, 2009).

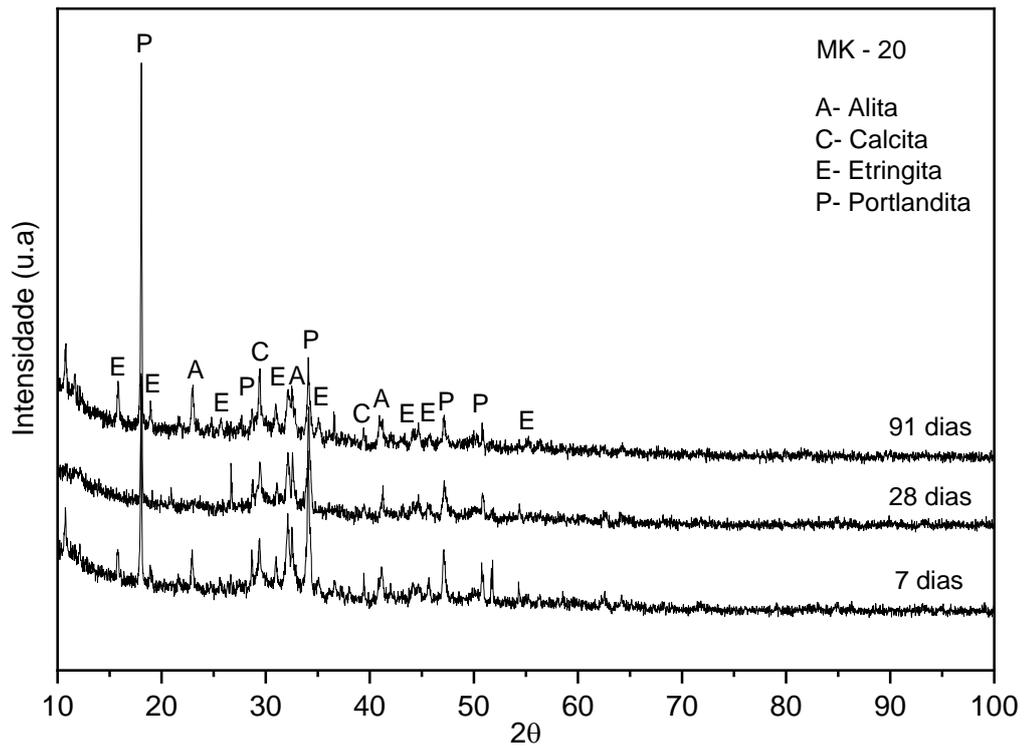


Figura 4:19: Difratoograma das pastas com adição de 20% de metacaulinita

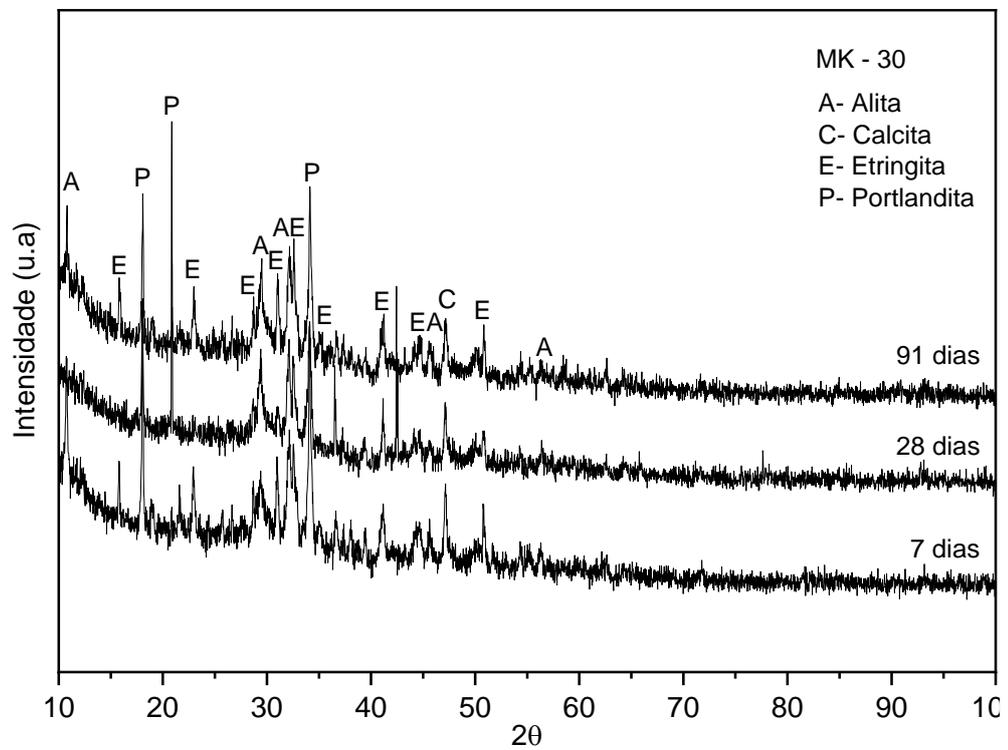


Figura 4:20: Difratoograma das pastas com adição de 30% de metacaulinita

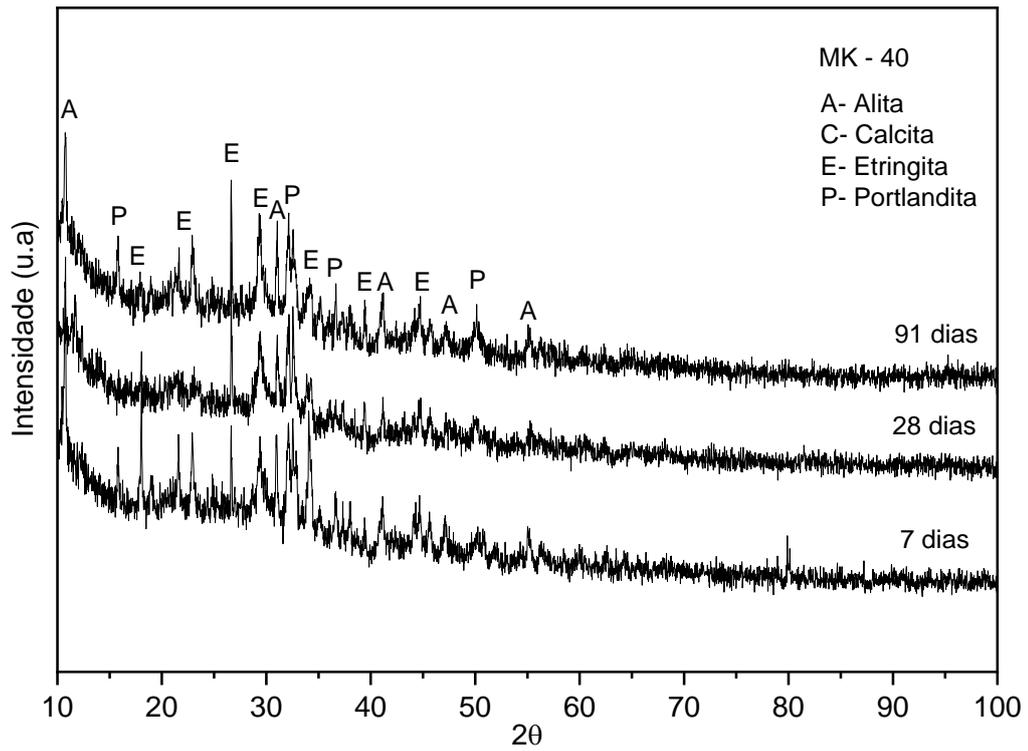


Figura 4:21: Difratoograma das pastas com adição de 40% de metacaulinita.

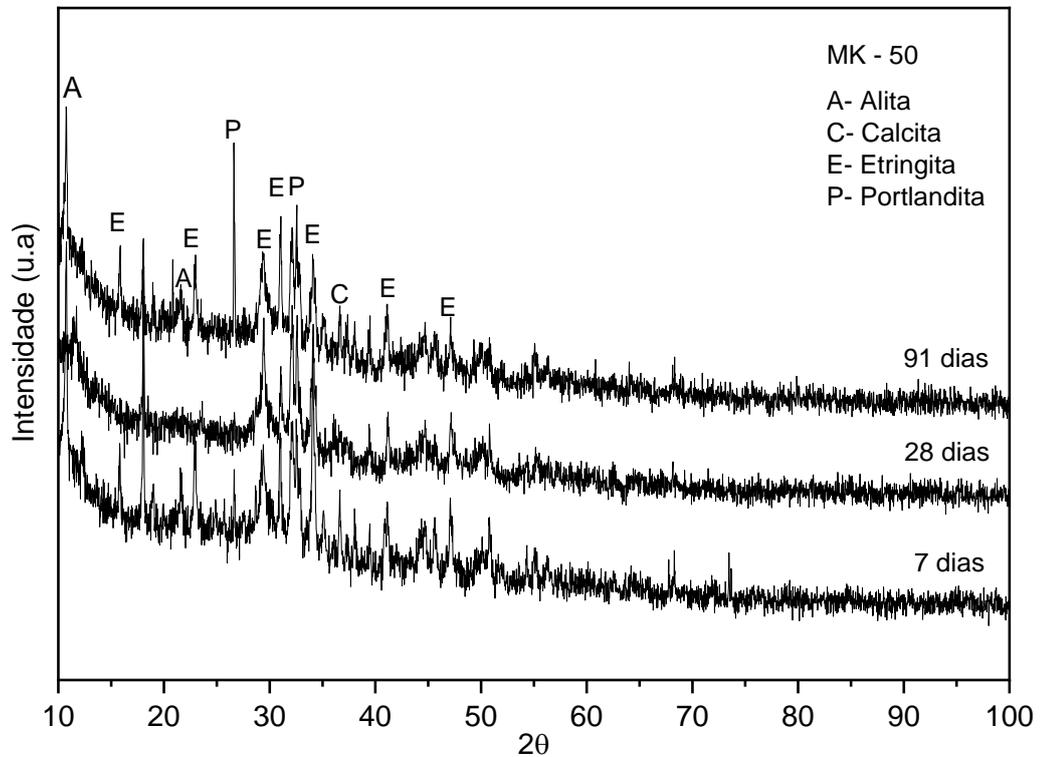


Figura 4:22: Difratoograma das pastas com adição de 50% de metacaulinita

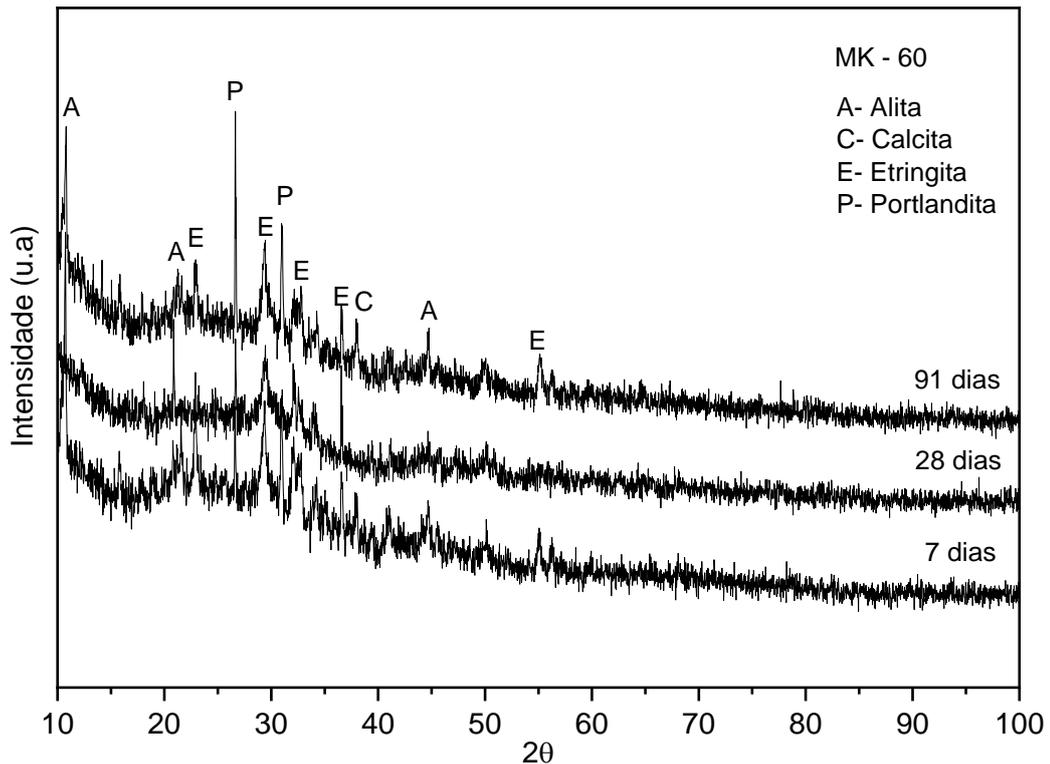


Figura 4:23: Difratoograma das pastas com adição de 60% de metacaulinita

Os difratogramas mostram a ocorrência do alita até os 91 dias de hidratação, isso é indicado pela redução das intensidades dos picos com a evolução da hidratação. Além disso, pode-se observar alguns picos de portlandita ainda presentes nas idades avançadas, de acordo com El-diadamony *et al.* (2018) isso ocorre em função da hidratação dos silicatos presentes no cimento, com a formação do CSH e liberação de CH (EL-DIADAMONY *et al.*, 2018; BARBHUIYA; CHOW; MEMON, 2015). De acordo com Cai *et al.* (2018), os picos de difração típicos da alita estão localizados em torno de 29,4°; 32,6° e 34,4°.

As Figuras 4.22 a 4.24 apresentam as curvas TG das pastas hidratadas com 7, 28 e 91 dias, respectivamente. As figuras 4.25 a 4.28 representam a DTG das pastas nas idades citadas, estas mostram as reações típicas que ocorrem em pastas de cimento hidratadas. Os resultados obtidos para as pastas de referência (REF-0) e com substituição parcial de metacaulinita de 20% a 60% (MK-20 e MK-60) mostram que foram observados quatro picos endotérmicos onde ocorreu perda de massa.

A primeira ocorreu na faixa de 50 °C, a segunda por volta de 150 °C, a terceira entre 400 a 500 °C, a quarta entre 650 a 750 °C. Os picos endotérmicos localizados abaixo de 200 ° C são principalmente devidos à desidratação da água entre camadas de CSH e CAH ou CASH, enquanto o pico endotérmico entre 400 e 450 ° C é devido

à decomposição do CH. O último pico endotérmico localizado entre 650 e 750 ° C está relacionado à decomposição do CaCO<sub>3</sub> (LIU *et al.*, 2018; EL-DIADAMONY *et al.*, 2018)

Na segunda transição relativa ao C-H, através das curvas DTG é possível verificar que as intensidades dos picos referentes ao mesmo são observadas nas pastas REF-0, MK-20, MK-30, MK-40 e MK-50. Para as misturas MK-60 não foram registrados picos consideráveis, porém observa-se que as misturas com adição apresentam picos menos intensos que a mistura de referência. Tal fator indica a reatividade pozolânica do material e a progressão do consumo de hidróxido de cálcio.

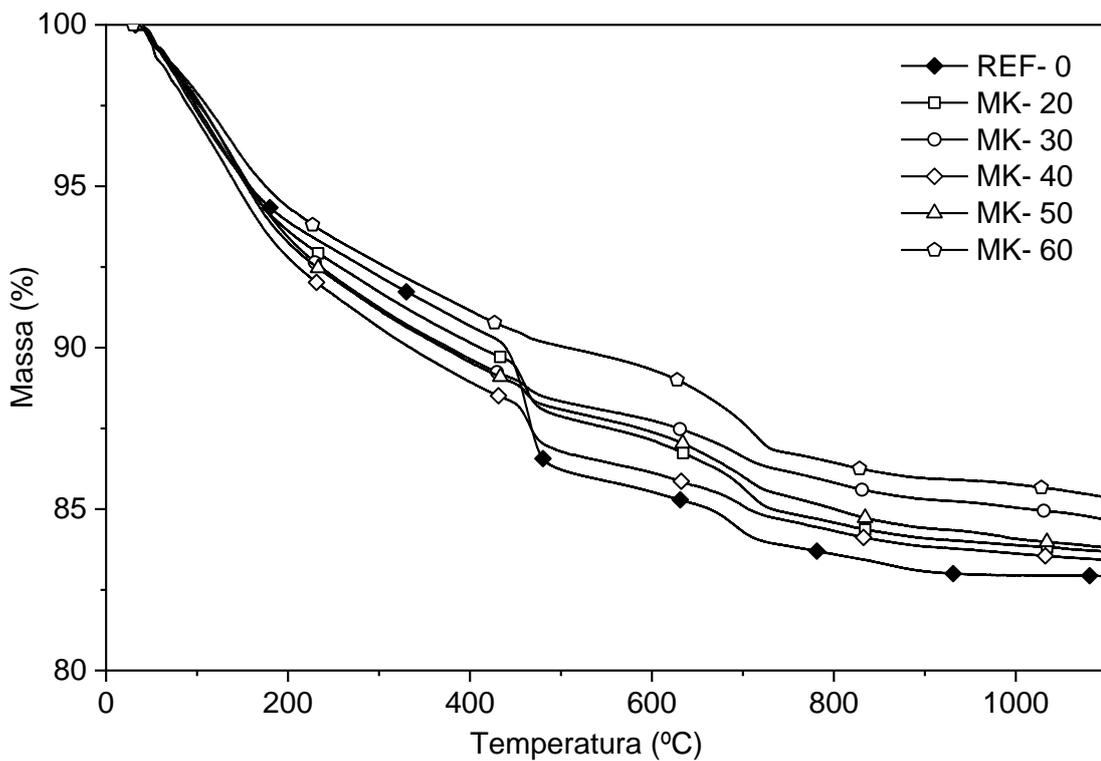


Figura 4:24: TG para as pastas aos 7 dias

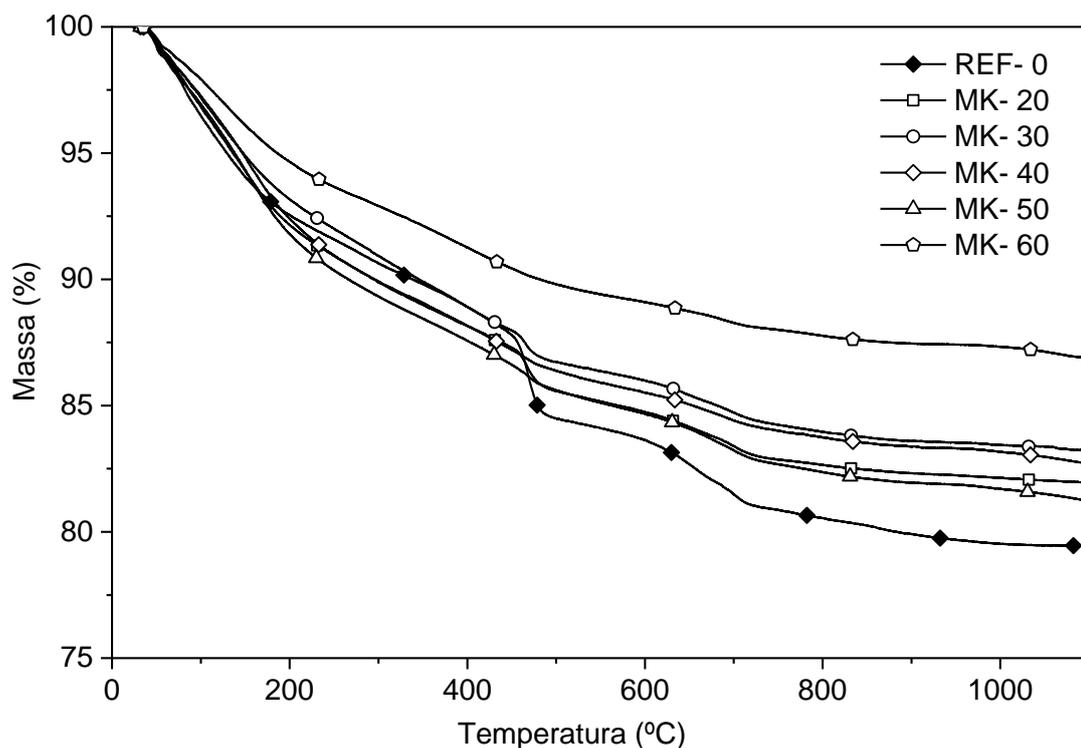


Figura 4:25: TG para as pastas aos 28 dias

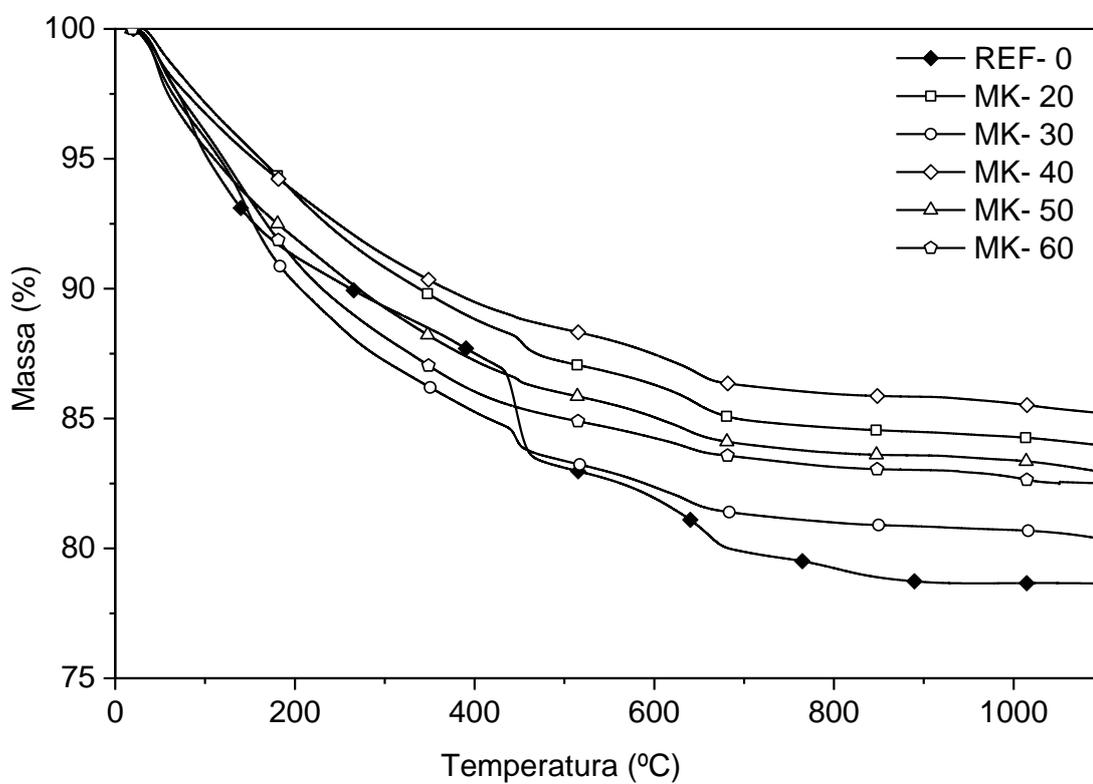


Figura 4:26: Tg para as pastas aos 91 dias

.Os resultados obtidos nas curvas DTG para as pastas de referência (REF-0) e com substituição parcial de metacaulinita de 20% a 60% (MK-20 e MK-60) mostram que foram observados quatro picos endotérmicos onde ocorreu perda de massa.

A primeira ocorreu na faixa de 50 °C, a segunda por volta de 150 °C, a terceira entre 400 a 500 °C, a quarta entre 650 a 750 °C. Os picos endotérmicos localizados abaixo de 200 ° C são principalmente devidos à desidratação da água entre camadas de CSH e CAH ou CASH, enquanto o pico endotérmico entre 400 e 450 ° C é devido à decomposição do CH. O último pico endotérmico localizado entre 650 e 750 ° C está relacionado à decomposição do CaCO<sub>3</sub> (LIU *et al.*, 2018; EL-DIADAMONY *et al.*, 2018, CAVALCANTE, 2018; KALPOKAITĖ-DIČKUVIENĖ *et al.*, 2019)

Na segunda transição relativa ao C-H, através das curvas DTG é possível verificar que as intensidades dos picos referentes ao mesmo são observadas nas pastas REF-0, MK-20, MK-30, MK-40 e MK-50. Para as misturas MK-60 não foram registrados picos consideráveis, porém observa-se que as misturas com adição apresentam picos menos intensos que a mistura de referência. Tal fator indica a reatividade pozolânica do material e a progressão do consumo de hidróxido de cálcio.

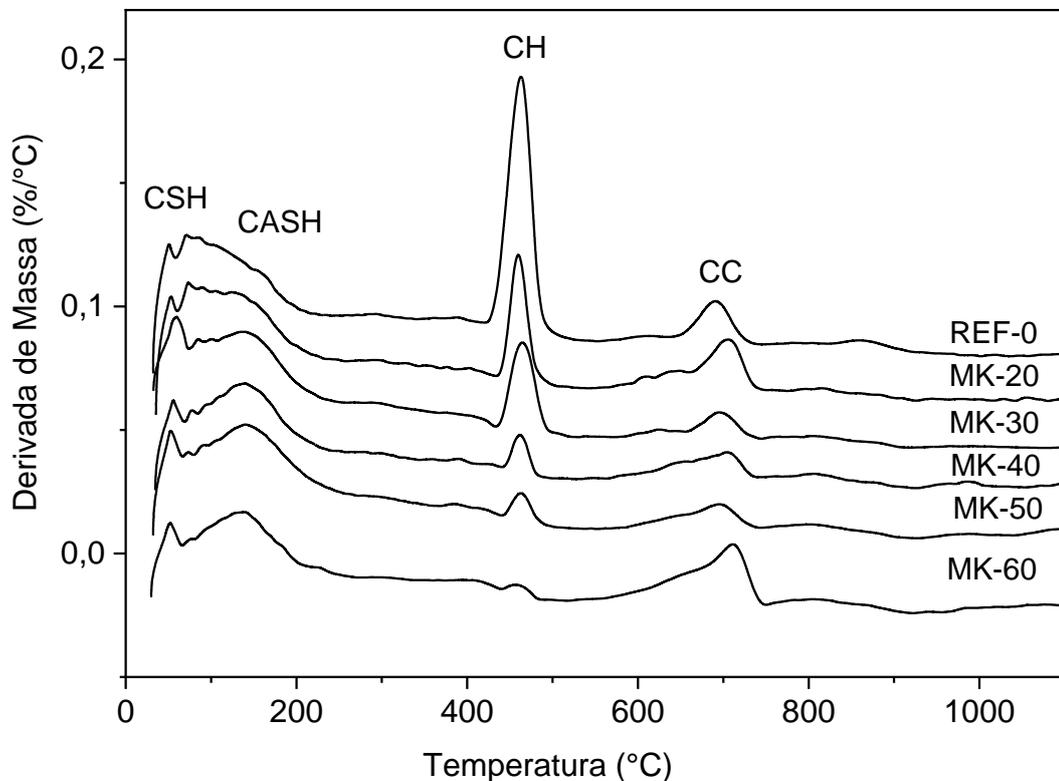


Figura 4:27: DTG para as pastas aos 7 dias

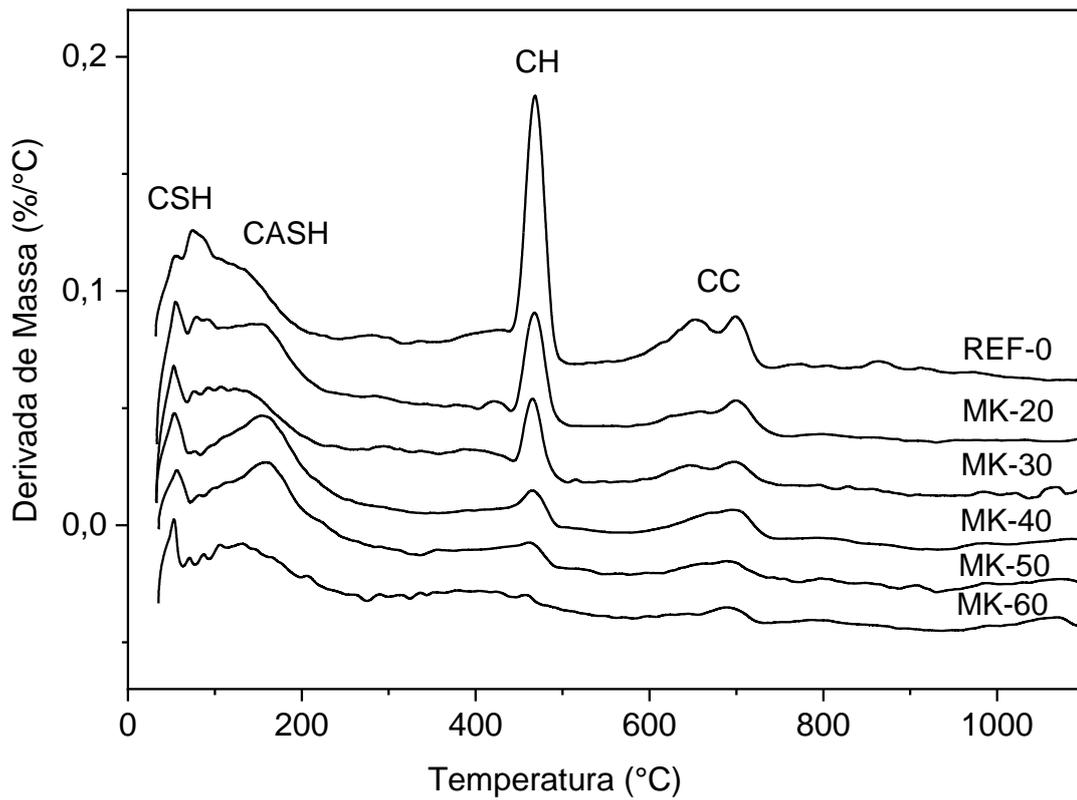


Figura 4:28:DTG para as pastas aos 28 dias

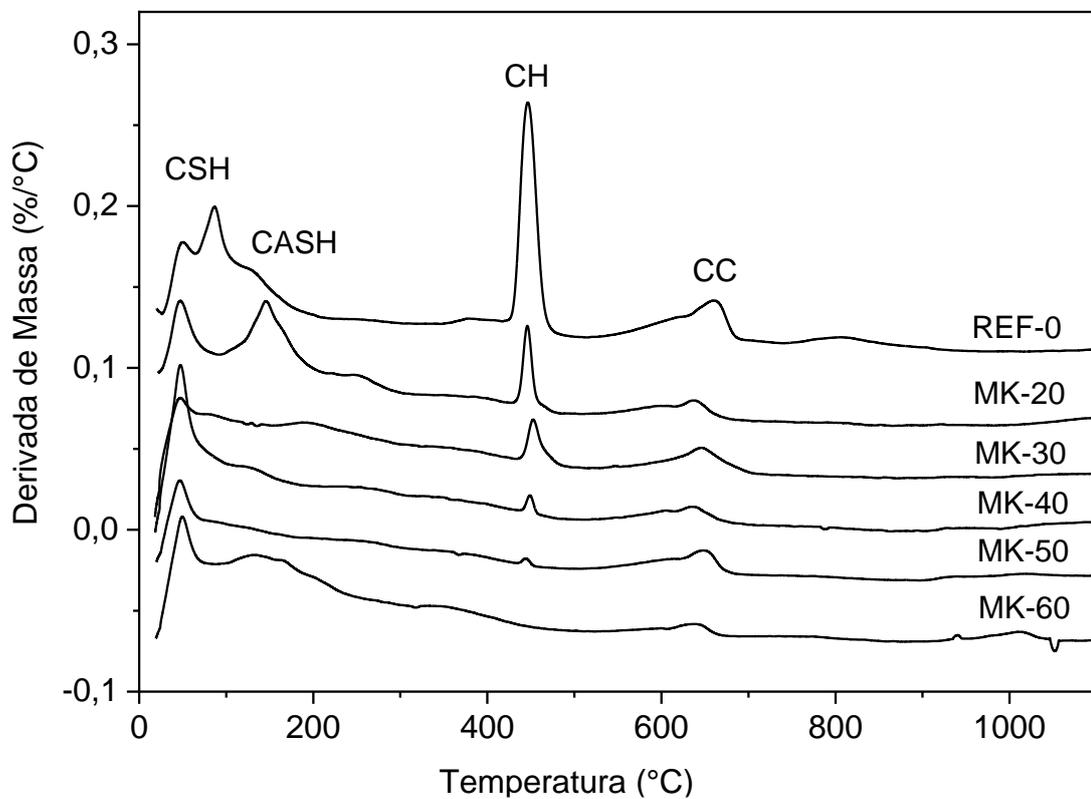


Figura 4:29: DTG para as pastas aos 91 dias

A partir das curvas TG das amostras, com auxílio da DTG foram extraídos os valores de teor de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e teor de água livre relacionados à pasta de referência e os pastas com adição do metacaulim utilizado na pesquisa. Segundo Dweck *et al.* (2000) através das análises termogravimétricas observa-se o teor de água combinada perdida pelos hidratados os quais possuem picos característicos conforme verificado nas análises de DTG.

Porém, de acordo com Dweck *et al.* (2009) tais resultados não podem ser comparados de forma direta pois são obtidos com os cálculos em base as massas iniciais de composições diferentes. Portanto, é necessário que os cálculos sejam realizados em base as mesmas composições.

Dessa forma, os teores abaixo calculados na Tabela 4.3 foram obtidos considerando a massa residual na base calcinada de cimento e substituições utilizadas. De acordo com o método proposto por Dweck *et al.* (2009) e utilizado por autores como Oliveira (2019), Bezerra (2017), Marques (2017).

Tabela 4.4: Teores calculados a partir da análise termogravimétrica

<b>Idades</b>	<b>Misturas</b>	<b>CH (%)</b>	<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>O livre (%)</b>
<b>7 dias</b>	REF-0	18,62	4,90	25,56
	MK-20	10,18	8,72	24,25
	MK-30	4,64	7,33	22,94
	MK-40	10,57	7,18	20,23
	MK-50	4,76	9,21	22,42
	MK-60	1,90	11,51	25,80
<b>28 dias</b>	REF-0	16,28	8,83	23,40
	MK-20	10,95	8,24	20,87
	MK-30	8,76	8,66	20,12
	MK-40	9,05	8,55	19,55
	MK-50	11,79	10,34	17,92
	MK-60	4,81	6,67	25,95
<b>91 dias</b>	REF-0	17,44	8,23	28,92
	MK-20	6,52	6,66	30,28
	MK-30	8,29	7,80	21,95
	MK-40	1,35	8,41	31,00
	MK-50	2,46	7,65	26,87
	MK-60	0,71	4,45	24,28

Ao analisar os valores obtidos na Tabela 4.3 nota-se o potencial pozolânico da metacaulinita utilizada como substituição. Pois ocorre a redução do teor de hidróxido a medida em que ocorre o aumento no teor de substituição do cimento pela metacaulinita produzida (ANDRADE *et al.*,2018).

Verifica-se que a pasta de referência (REF- 0) apresentou um teor de CH de 18,62% aos 7 dias e as demais pastas apresentaram redução destes componentes, fator que corrobora a ocorrência de atividade pozolânica. Destaca-se a pasta MK-60, com substituição de 60% do cimento, cujo teor obtido foi de 1,90%, houve a redução em aproximadamente 90% do teor de CH em relação a referência. Este fato também pode ser observado na curva DTG para esta amostra (Figura 4.28) cujo pico referente ao CH é bastante reduzido quando comparado com o da referência. Para essa pasta o mesmo comportamento ocorre nas idades de 28 e 91 dias. Aos 91 dias, o teor obtido de CH é de 0,71%.

Para Vance *et al.* (2013) o teor reduzido de CH e água nas pastas pode ser provocado pela maior reatividade do metacaulim na formação de CSH. Esse fator pode compensar o teor reduzido de cimento na mistura com metacaulim e dessa forma permitir uma resistência à compressão semelhante à da pasta de referência.

A microestrutura das pastas estudadas são apresentadas nas Figuras 4.31 a 4.36 para idades de 7, 28 e 91 dias. Os produtos inicial da pasta de referência foram os cristais de etringita, cristais de CH e CSH. Aos 28 e 91 dias, pode-se observar que a quantidade de etringita cai notavelmente, a microestrutura apresenta-se com uma estrutura mais densa.

Verifica-se que nas pastas com a substituição de metacaulinita também visualizar cristais de CASH. Kalpokaitė-dičkuvienė *et al.* (2019) afirmam que este produto hidratado desenvolve menor dureza e elasticidade que o CH, no entanto, a resistência do sistema pode ser reduzida com a formação de estruturas em camadas de grandes cristais de CH.

Nas pastas com altos teores de substituição como, MK-50 e MK-60, há maior presença de CASH em função do teor de  $Al_2O_3$  incorporado decorrente do metacaulim.

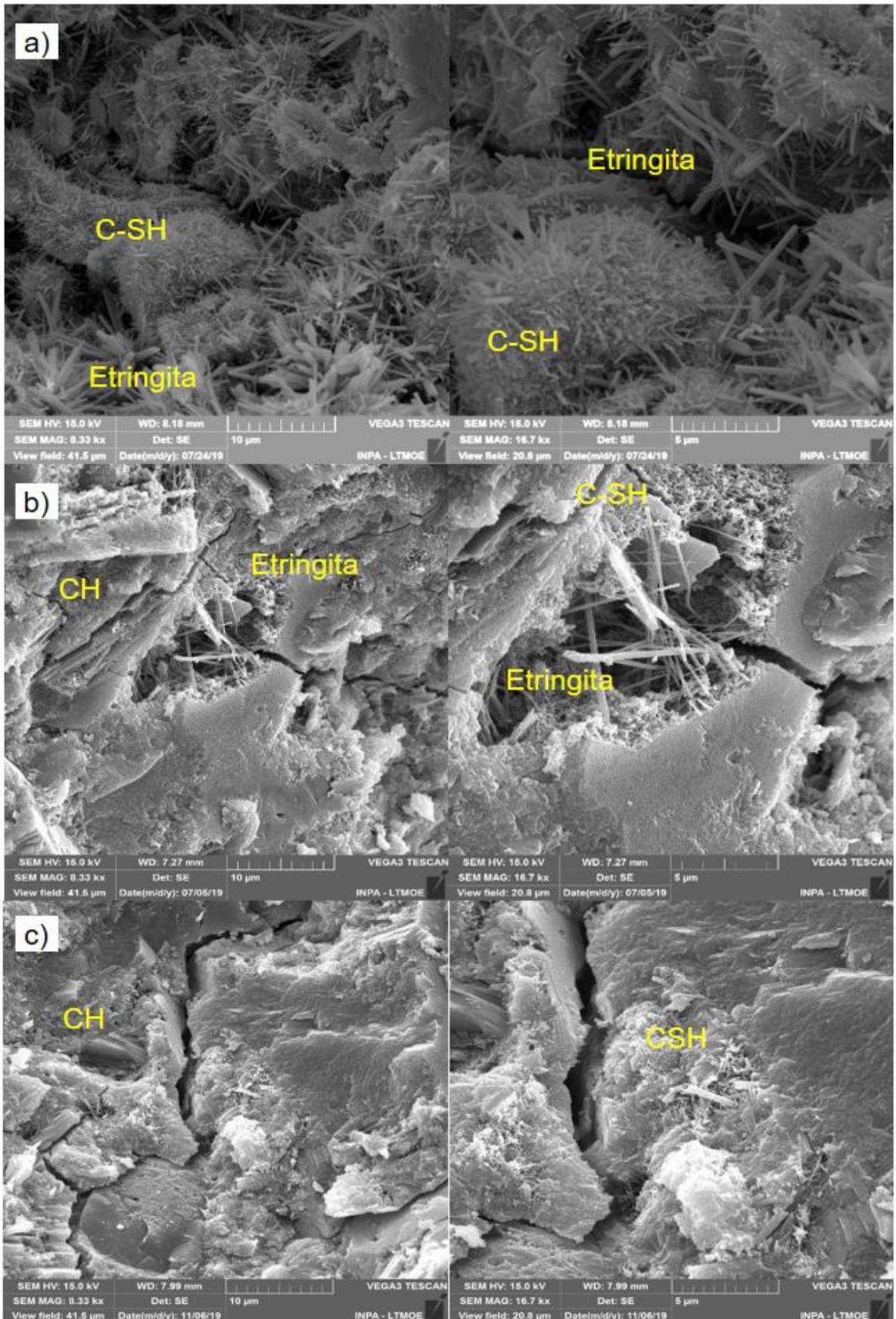


Figura 4:30: Microestrutura da miseta REF-0- a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias

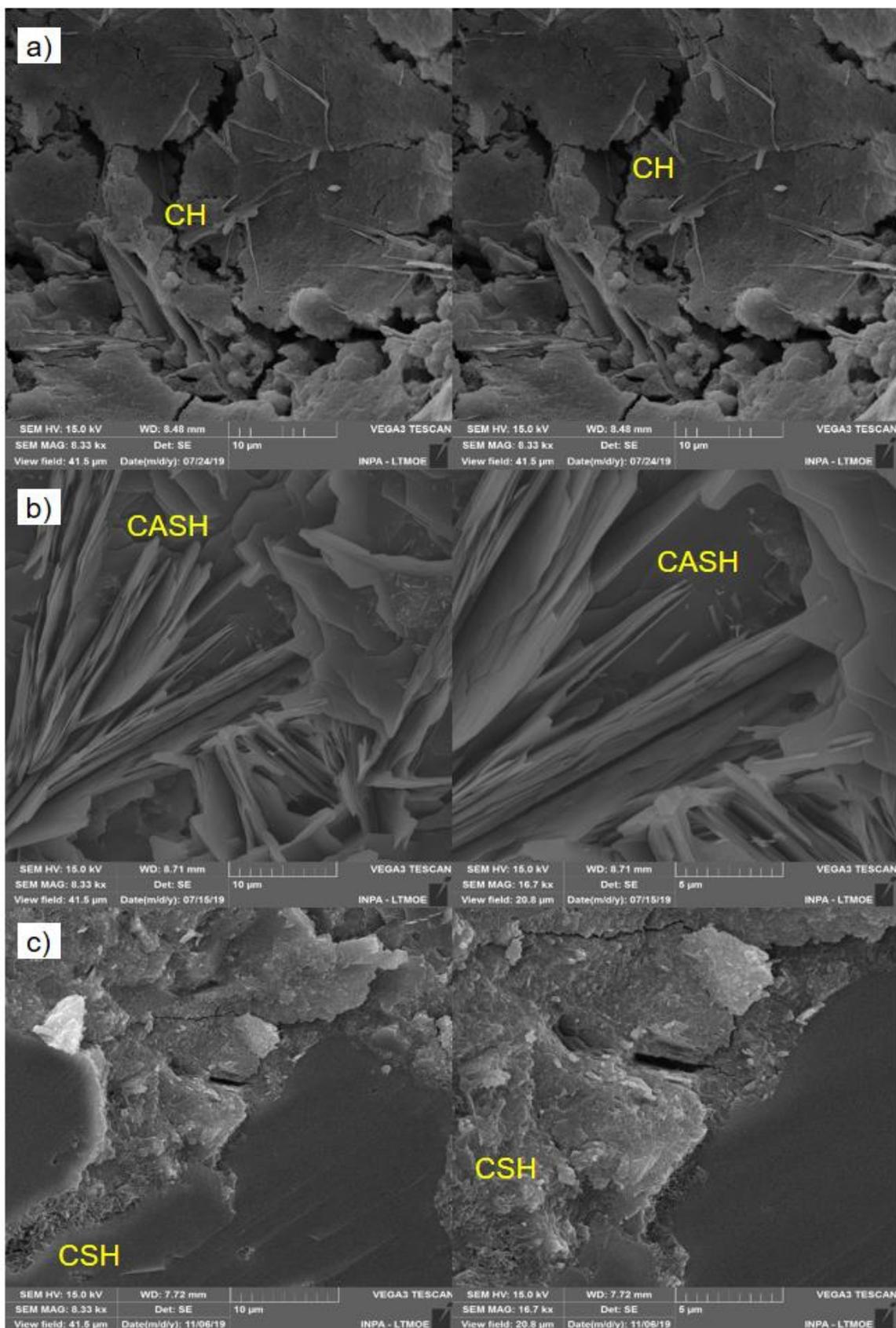


Figura 4:31: Microestrutura da mistura MK-20 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias

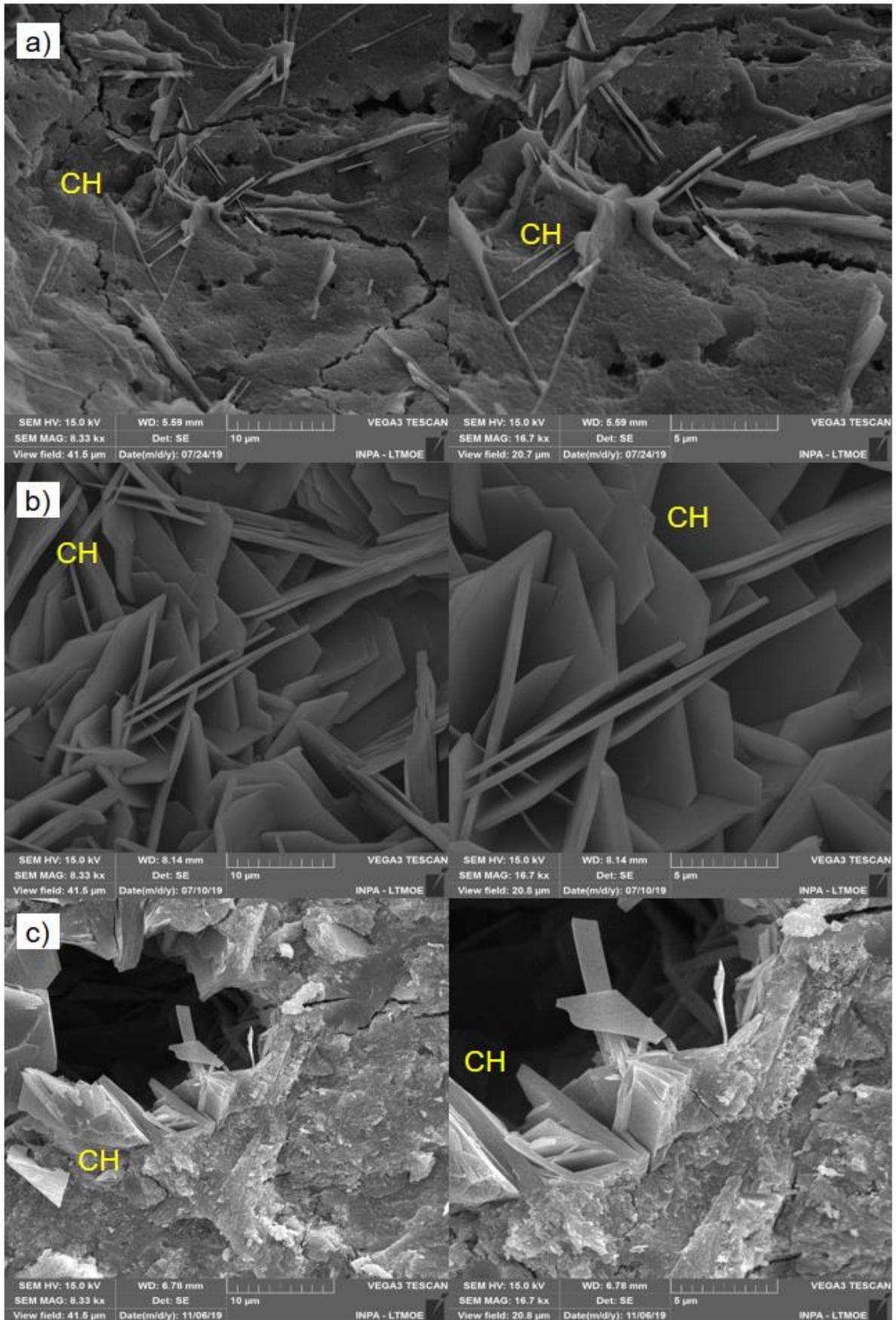


Figura 4:32: Microestrutura da mistura MK-30 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias

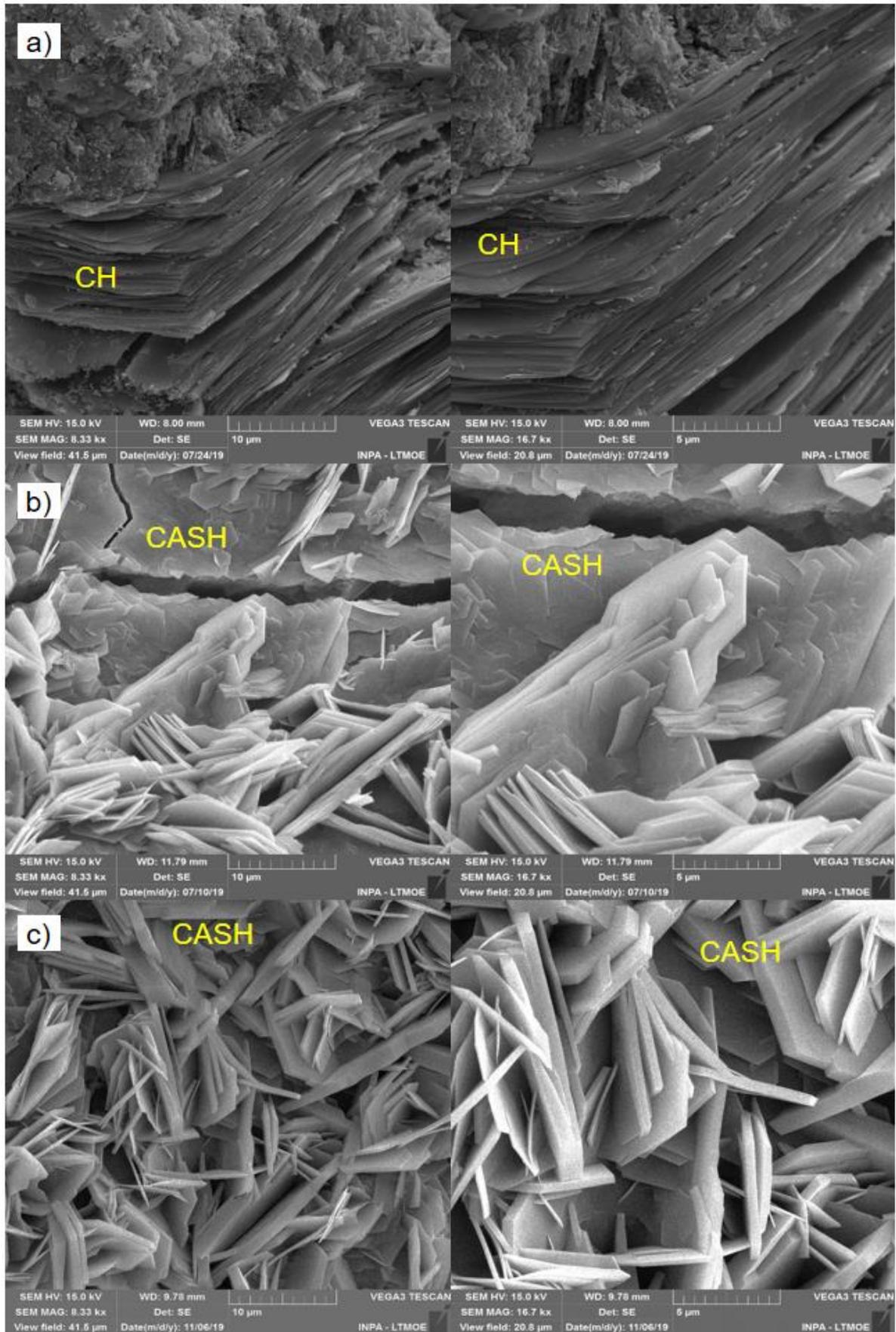


Figura 4:33: Microestrutura da mistura MK-40 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias

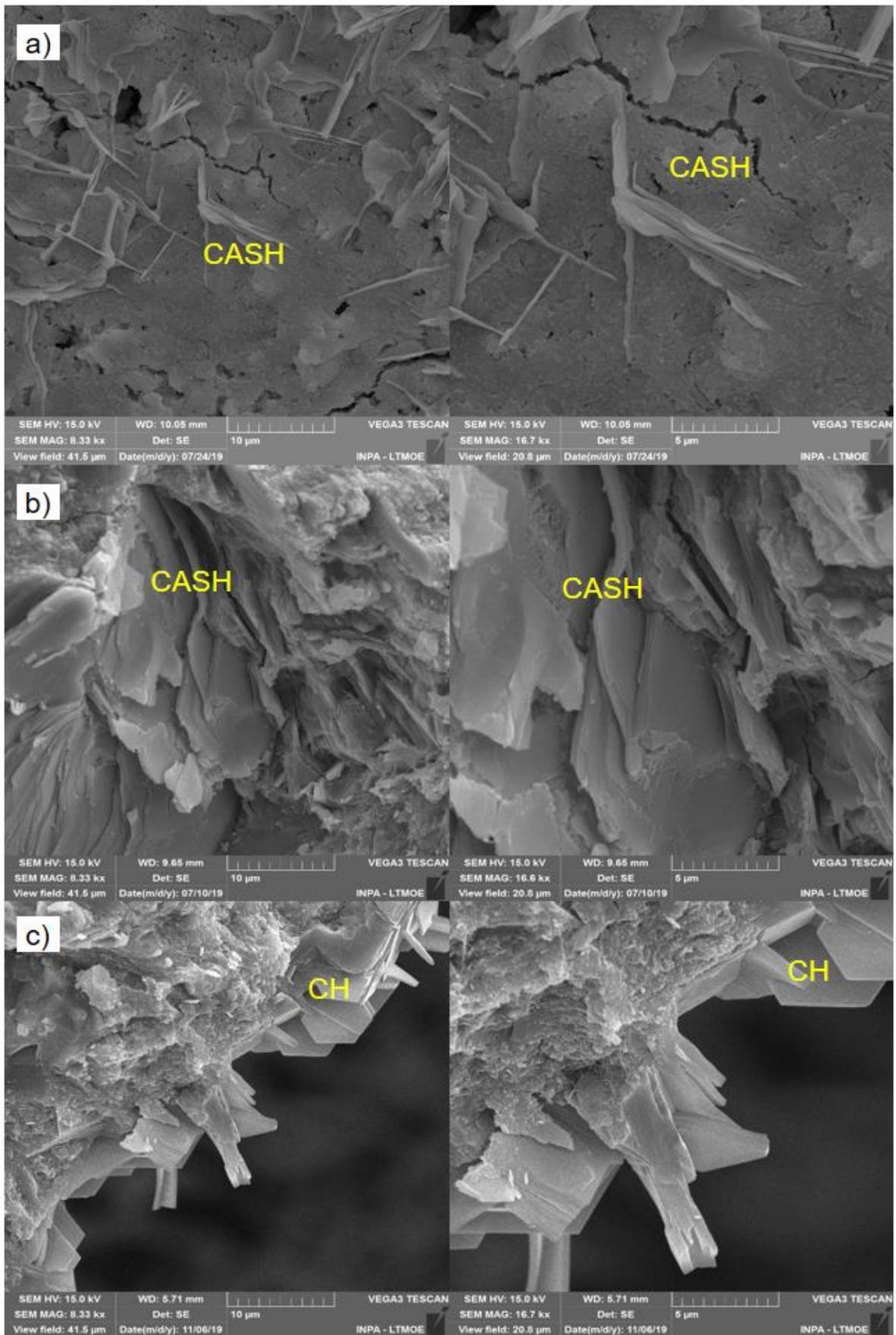


Figura 4:34: Microestrutura da mistura MK-50 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias

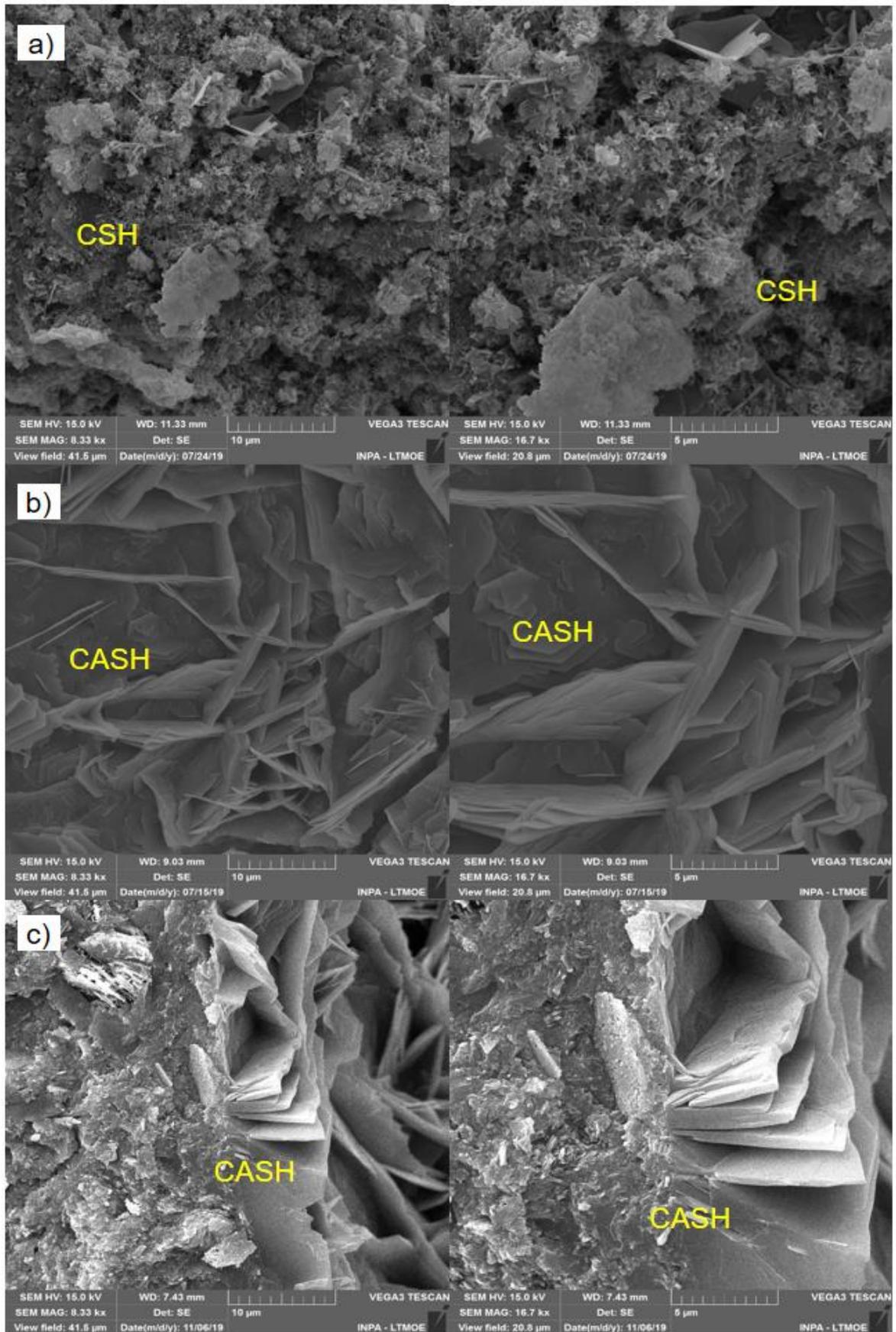


Figura 4:35: Microestrutura da mistura MK-60 - a) 7 dias; b) 28 dias e c) 91 dias

Os valores de resistência à compressão das pastas de cimento produzidas são representadas graficamente na Figura 4.37 em função do tempo de cura utilizados. O efeito da adição na resistência das pastas de cimento depende de vários fatores, como o teor da pozolana, o tipo de adição e área superficial, bem como as características do cimento. A resistência à compressão de todas as idades do cimento aumenta com o tempo de hidratação, tal fato ocorre em função do aumento da quantidade de produtos de hidratação como o CSH, CAH e CASH.

Observa-se que nas idade inicial de 7 dias as pastas MK-20, MK-50 e MK-60 apresentam a resistência à compressão inferior a pasta de referência, enquanto as demais pastas mostram-se próximas. Aos 28 dias é possível notar que todas as pastas analisadas apresentam resistência melhor que a referência. Tal fato pode ser explicado pelo efeito da atividade pozolânica da metacaulinita, devido ao aumento da taxa de reação e ao conteúdo de CSH formado no decorrer da hidratação.

Com relação a pasta REF-0, a pasta MK-30 foi a que apresentou maior aumento de resistência à compressão aos 28 dias, 57 MPa em comparação aos 42 MPa da referência, cerca de 35,71% de aumento. Aos 91 dias, destacam-se as pastas MK-20, MK-40 e MK-50 que apresentam aumento de resistência, por volta de 8%, 13% e 5% respectivamente. A pasta MK-30 obteve o mesmo desempenho que a referência, enquanto ocorreu redução na pasta MK-60 da ordem de 6,5%.

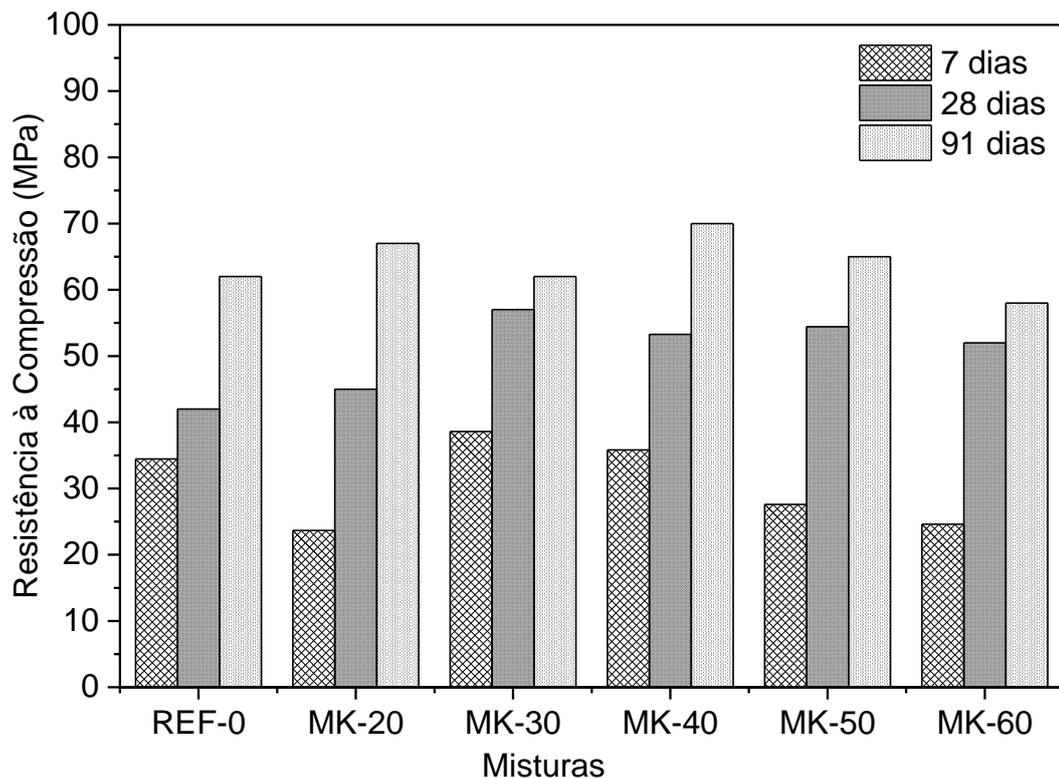


Figura 4:36: Resistência à compressão das pastas estudadas em 7, 28 e 91 dias de cura

## 5. Conclusão

A caulinita utilizada para a produção de metacaulinita apresentou boas características para esta finalidade. Na composição química os elevados teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{FeO}_3$  permitem a obtenção de um material com alta reatividade. Após o processo de beneficiamento as fases presentes consistiram-se basicamente de caulinita e poucas ocorrências de quartzo. A sua caracterização como uma caulinita bem estruturada de acordo com a análise de FTIR relaciona-se com a facilidade de queima encontrada no material.

A alta pureza característica dos caulins amazônicos faz com que seja possível a fabricação de pozolanas de alta reatividade, sem a necessidade do emprego de parâmetros rígidos para remoção de impurezas. Assim como foi utilizado nesta pesquisa apenas o processo de lavagem. Com o estudo do processo de produção da metacaulinita observa-se um vasto campo de pesquisa para a obtenção de materiais cimentícios suplementares para emprego em matrizes cimentícias. Considerando o tamanho das reservas de caulim do estado do Amazonas.

Em relação as pastas, as substituições utilizadas promoveram os efeitos desejados como o aumento da resistência ao longo das idades de cura. Foi possível analisar o processo de hidratação onde as fases estão bem representadas. Outro fator relevante relaciona-se com o teor de hidróxido de cálcio presente nas amostras, onde ocorre a redução deste fator a medida em que a o teor de substituição pela metacaulinita é aumentado.

## **6. Sugestões para trabalhos futuros**

- Utilização de técnicas que permitam a quantificação da reatividade da metacaulinita produzida como a condutividade elétrica e o teste de cal saturada.
- Análise de parâmetros físicos como finura do matérias utilizados.
- Utilização do refinamento de Rietveld para quantificação das fases presentes nas amostras.
- Utilização do material cimentício suplementar em argamassas e concretos.
- Utilização da técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva associada a análise microestrutural das pastas com o intuito de identificar a a composição dos compostos hidratados.
- Estudo do comportamento dos finos na reologia das matrizes cimentícias utilizadas

## Referências Bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas- NBR 12653: Materiais pozolânicos – Requisitos, Rio de Janeiro, 2014.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas- NBR 15894:1- Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta– Requisitos, Rio de Janeiro, 2010.

AFNOR- Association Française de Normalisation. NFP 18-513: 2012: Métakaolin, addition pouzzolannique pour bétons: définitions, spécifications, critères de conformité. La Plaine Saint-Denis: AFNOR; 2012.

ALMENARES, Roger S. *et al.* Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. **Case Studies In Construction Materials**, [s.l.], v. 6, p.225-232, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.005>.

ALUJAS, Adrian *et al.* Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 108, p.94-101, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>.

AMBROISE, J. MARTIN-CALLE, S. PÉRA, J. Proc. 4th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Eds.: Am. Concrete Inst., Istanbul, Turquia 2 (1993).

ANDRADE, Daniel da Silva *et al.* Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 159, p.18-26, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.123>.

ANDRADE, Daniel da Silva *et al.* Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 159, p.18-26, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.123>.

ARAÚJO, Jorge Corrêa de *et al.* Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios x. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 11, n. 3, p.361-371, set. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762006000300026>.

ASHVARZMAN, A *et al.* The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.405-416, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(02\)00975-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(02)00975-4).

ASTM- American Society For Testing And Materials. Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete: ASTM C 618, 3p. *In*: Anual book of ASTM standards, Philadelphia, 1991.

AVET, François *et al.* Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 85, p.1-11, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>.

AVET, François; LI, Xuerun; SCRIVENER, Karen. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 106, p.40-48, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>.

AVET, François; SCRIVENER, Karen. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC 3 ). **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 107, p.124-135, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>.

BADOGIANNIS, Efstratios G. *et al.* Durability of metakaolin Self-Compacting Concrete. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 82, p.133-141, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.023>.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S.. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, [s.l.], v. 58, n. 345, p.36-42, mar. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132012000100007>.

BARATA, M.s.; ANGÉLICA, R.s.. Atividade pozolânica dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.797-810, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762011000300007>.

BARATA, Márcio Santos. Aproveitamento dos resíduos caulíníticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (pozolanas). Tese (Doutorado em Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós- Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2007.

BARBHUIYA, Salim; CHOW, Pengloy; MEMON, Shazim. Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 95, p.696-702, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.101>.

BEDIAKO, Mark; PUROHIR, Sudhaunshu S.; KEVERN, John T.. An Investigation into Ghanaian Calcined Clay as a Supplementary Cementitious Material. **Acti Materials Journal**, [s.l.], v. 114, n. 6, p.889-896, dez. 2017. American Concrete Institute. <http://dx.doi.org/10.14359/51700896>.

BENHELAL, Emad *et al.* Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 51, p.142-161, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>.

BENHELAL, Emad; ZAHEDI, Gholamreza; HASHIM, Haslenda. A novel design for green and economical cement manufacturing. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.60-66, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.019>.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K.. Evolution of pore structure in blended systems. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 73, p.25-35, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.025>.

BERRIEL, S. Sánchez *et al.* Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 124, p.361-369, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.125>.

BEZERRA, Carolina Goulart. **CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO (IOT) E AVALIAÇÃO DA SUA INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E MECÂNICO DE PASTAS DE CIMENTO**. 2017. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

BICH, C. Colaboração para The Study Of The Thermal Activation Of Kaolin: Evolution Of The Crystallographic Estrutura And Pozzolanic Activity The National Institute of Applied Sciences of Lyon (2005).

BICH, Ch.; AMBROISE, J.; PÉRA, J.. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 44, n. 3-4, p.194-200, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014>.

BID- Banco Interamericano do Desenvolvimento. **Cement Manufacturing Plant Guidelines, An Approach to Reconciling the Financing of Cement Manufacturing Plants with Climate Change Objectives**, (2010).

BRUNKE, Jean-christian; BLESL, Markus. Energy conservation measures for the German cement industry and their ability to compensate for rising energy-related production costs. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 82, p.94-111, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.074>.

CHAKCHOUK, A; SAMET, B; MNIF, T. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 33, n. 2, p.79-88, jul. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.03.009>.

CHENG, Hongfei *et al.* The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 545, p.1-13, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>.

CLAVERIE, M. *et al.* Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination: Formation of spherical particles. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 114, p.247-255, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.031>.

COSTA, M. L. da; MORAES, E. L.. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. **Mineralium Deposita**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.283-297, 27 fev. 1998. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s001260050147>.

CPRM, 2016. Silvio Roberto Lopes Riker [*et al.*]. Geologia e recursos minerais da região metropolitana de Manaus, Estado do Amazonas, escala de integração 1:500.000, Manaus. 238 p. ISBN: 978-85-7499-285-3.

DADSETAN, Sina *et al.* Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly

ash. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 146, p.658-667, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.158>.

DÍAZ, Yudiesky Cancio *et al.* Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. **Development Engineering**, [s.l.], v. 2, p.82-91, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>.

DIKO, Makia. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of kaolinitic clays from South Africa and Cameroon. **Acta Geodynamica Et Geomaterialia**, [s.l.], p.1-10, 12 dez. 2015. Institute of Rock Structure and Mechanics, AS CR. <http://dx.doi.org/10.13168/agg.2015.0052>.

DILL, Harald G.. Kaolin: Soil, rock and ore. **Earth-science Reviews**, [s.l.], v. 161, p.16-129, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003>.

DMS 4635:2004- Metakaolin- Texas Department Materials Specification.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral Economia Mineral do Brasil. Coordenação. Antonio Fernando da Silva Rodrigues. Brasília-DF: DNPM, 2009.764 p.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. DNPM, 2016. 135 p.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C.r. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 32, n. 2, p.121-127, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>.

DUAN, Ping *et al.* Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 44, p.1-6, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.075>.

DUAN, Ping *et al.* Efficiency of mineral admixtures in concrete: Microstructure, compressive strength and stability of hydrate phases. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 83-84, p.115-121, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.021>.

DWECK, J. *et al.* Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 97, n. 1, p.85-89, 27 abr. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-008-9761-0>.

EKOSSE, Georges-ivo E.. Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 50, n. 2, p.212-236, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.003>.

EL-DIADAMONY, Hamdy *et al.* Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **Hbrc Journal**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.150-158, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>.

ESCALANTE-GARCIA, J.-i.; SHARP, J.h.. The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements. **Cement And Concrete**

Composites, [s.l.], v. 26, n. 8, p.967-976, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.036>.

FABBRI, B.; GUALTIERI, S.; LEONARDI, C.. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 73, p.2-10, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.019>.

FEIZ, Roozbeh *et al.* Improving the CO2 performance of cement, part II: framework for assessing CO2 improvement measures in the cement industry. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 98, p.282-291, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.103>.

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**, [s.l.], v. 41, n. 1, p.113-122, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>.

FRÍAS, M.; ROJAS, M.i.sánchez de; CABRERA, J.. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.209-216, fev. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00231-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00231-8).

GAMELAS, J.a.f.; FERRAZ, E.; ROCHA, F.. An insight into the surface properties of calcined kaolinitic clays: The grinding effect. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 455, p.49-57, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.038>.

GHORBEL, Halima; SAMET, Basma. Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 44, p.185-191, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.068>.

HASANBEIGI, Ali *et al.* Energy efficiency improvement and CO2 emission reduction opportunities in the cement industry in China. **Energy Policy**, [s.l.], v. 57, p.287-297, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2013.01.053>.

HOLLANDERS, Sofie *et al.* Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 132-133, p.552-560, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.

HURTADO, A. C. R. ; LIMA, R. H. C. . Caracterização dos grãos de quartzo no caulim da formação alter do chão, ne do amazonas. *Revista sodebras* , v. 11, p. 18, 2016

IS- Indian Standard 1344-81- Specification for Calcined Pozzolana; 1981.

JANOTKA, I. *et al.* Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 24, n. 5, p.791-802, maio 2010. Elsevier BV.

KAJASTE, Railii; HURME, Markku. Cement industry greenhouse gas emissions – management options and abatement cost. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v.

112, p.4041-4052, jan. 2016. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.055>.

KAKALI, G *et al.* Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 20, n. 1-2, p.73-80, set. 2001. Elsevier BV.  
[http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(01\)00040-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(01)00040-0).

KALPOKAITÈ-DIČKUVIENÈ, Regina *et al.* Incinerator residual ash – Metakaolin blended cements: Effect on cement hydration and properties. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 206, p.297-306, maio 2019. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.060>.

KAVITHA, O.r. *et al.* Fresh, micro- and macrolevel studies of metakaolin blended self-compacting concrete. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 114, p.370-374, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.024>.

KAVITHA, O.r. *et al.* Microstructural studies on eco-friendly and durable Self-compacting concrete blended with metakaolin. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 124-125, p.143-149, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.011>.

LIU, Yuanyuan *et al.* Influence of calcined coal-series kaolin fineness on properties of cement paste and mortar. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 171, p.558-565, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.117>.

LORENTZ, Brandon *et al.* Characterization of Florida kaolin clays using multiple-technique approach. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 161, p.326-333, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.001>.

LOTENBACH, Barbara; SCRIVENER, Karen; HOOTON, R.d.. Supplementary cementitious materials. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 41, n. 12, p.1244-1256, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.

LUXÁN, M.p.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J.. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.63-68, jan. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90066-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(89)90066-5).

LUZ, A. B.(Ed.); LINS, F. A. F.(Ed). Rochas & minerais Industriais: usos e especificações. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p.

MAIA, Ana Áurea Barreto *et al.* Use of <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 87, p.189-196, jan. 2014. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.028>.

MALHOTRA, VM. METHA, PK. High performance, high volume of gray concrete, 2nd ed. Ottawa (ONT): Supplementary cementing materials for sustainable development; 2005.

MARQUES, Cintya dos Santos. **ESTUDO COMPARATIVO DO POTENCIAL POZOLANICO DE ADIÇÕES ARGILÓ-MINERAIS DISPONÍVEIS NO AMAZONAS E PORTO VELHO, UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE TERMOGRAVIMETRIA, DIFRAÇÃO DE RAIOSX E TESTE DE CAL SATURADA**. 2017. 139 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

MEDDAH, Mohammed Seddik *et al.* Performances evaluation of binary concrete designed with silica fume and metakaolin. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 166, p.400-412, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.138>.

MEDINA, Engler Apaza. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio; 2011; Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, 2011, 134 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete Microstructure, Properties, and Materials – Third Edition**. Ed.: McGraw-Hill. ISBN.: 0-07-146289-9, 2006.

MERMERDAŞ, Kasım *et al.* Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 37, p.766-774, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.077>.

MIKHAILENKO, Peter *et al.* Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 158, p.164-172, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.021>.

MOHAMMED, Siline. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 140, p.10-19, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078>.

MORSY, M.s. *et al.* Facile production of nano-scale metakaolin: An investigation into its effect on compressive strength, pore structure and microstructural characteristics of mortar. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 172, p.243-250, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.249>.

MOSTAFA, N.y.; BROWN, P.w.. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 435, n. 2, p.162-167, set. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.014>.

MURRAY, H.H. (1981) Kaolin Project in the Amazonia Area, Brazil. SEM Preprint 81-57, 7pp.

MURRAY, Haydn H.. Chapter 3 Geology and Location of Major Industrial Clay Deposits. **Developments In Clay Science**, [s.l.], p.33-65, 2006. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s1572-4352\(06\)02003-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1572-4352(06)02003-4)

NICOLAS, R. San; CYR, M.; ESCADEILLAS, G.. Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 55, p.313-322, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.063>.

OLIVEIRA, Aline de Souza. **Estudo do potencial de aditivo cristalizante como estimulador de autocicatrização de fissuras em matrizes cimentícias**. 2019. 294

f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

PRUETT, Robert J.. Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 131, p.3-13, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.048>.

PTÁČEK, Petr *et al.* Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 501, n. 1-2, p.24-29, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2009.12.018>.

PTÁČEK, Petr *et al.* Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. **Powder Technology**, [s.l.], v. 264, p.439-445, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>.

PTÁČEK, Petr *et al.* The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 33, n. 13-14, p.2793-2799, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.033>.

RAMEZANIANPOUR, A.a.; JOVEIN, H. Bahrami. Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 30, p.470-479, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.050>.

RASHAD, Alaa M.. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 41, p.303-318, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>.

RASHAD, Alaa M.; ZEEDAN, Sayieda R.. The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 25, n. 7, p.3098-3107, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.044>.

REYES, Roger S. Almenares *et al.* Assessment of Cuban Kaolinitic Clays as Source of Supplementary Cementitious Materials to Production of Cement Based on Clinker – Calcined Clay – Limestone. **Rilem Bookseries**, [s.l.], p.21-28, 28 out. 2017. Springer Netherlands. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9\\_4](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_4).

RUIZ-SANTAQUITERIA, C. *et al.* Clay reactivity: Production of alkali activated cements. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 73, p.11-16, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>.

SABIR, B.b; WILD, S; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 23, n. 6, p.441-454, dez. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465\(00\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465(00)00092-5).

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C.. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 43, n. 01, p.137-154, mar. 2008. Mineralogical Society. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>.

SCHNEIDER, M. *et al.* Sustainable cement production—present and future. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 41, n. 7, p.642-650, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>.

SCRIVENER, Karen L.; KIRKPATRICK, R. James. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.128-136, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>.

SCRIVENER, Karen L.; NONAT, André. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 41, n. 7, p.651-665, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>.

SCRIVENER, Karen. **Options for the future of cements**. Indian Concr. J., 88 (2014), pp. 11-21.

SCRIVENER, Karen; JOHN, Vanderley M.; GARTNER, Ellis M.. **Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions For A Low-Co2 Cement-Based Materials Industry**. Cement Based Materials Industry Unep, 2016.

SIDDIQUE, Rafat; KLAUS, Juvas. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 43, n. 3-4, p.392-400, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007>.

SILVA E SILVA, M ; SANTANA, G. P. . Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia** , v. 2, p. 54-70, 2013.

SILVA, M. G. Cimentos Portland com adições minerais. *In*: ISAIA, G. C. (Ed.) **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: Ibracon, cap.25, vol. 1, p. 791-823, 2010.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K.I.. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 64, p.89-98, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.011>.

SOURI, Alireza *et al.* An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 103, p.34-39, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.001>.

SOURI, Alireza *et al.* Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 77, p.47-59, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.017>.

SOUZA SANTOS, P. WILSON, I.R. (1995) Geological environment of Brazilian kaolins. Pp. 116-121 in: **Clays: Controlling the Environment** (G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick and R.A. Eggleton, editors). 10th International Clay Conference, Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne, Australia

SOUZA, P. S. L. Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência. 2003. 203p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SOUZA, Paulo Sérgio Lima; DAL MOLIN, Denise C.. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 35, n. 10, p.1993-1998, out. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.012>.

TAFRAOUI, Ahmed; ESCADEILLAS, Gilles; VIDAL, Thierry. Durability of the Ultra High Performances Concrete containing metakaolin. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 112, p.980-987, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.169>.

TEKLAY, Abraham; YIN, Chungeng; ROSENDAHL, Lasse. Flash calcination of kaolinite rich clay and impact of process conditions on the quality of the calcines: A way to reduce CO 2 footprint from cement industry. **Applied Energy**, [s.l.], v. 162, p.1218-1224, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.127>.

TIRONI, A. *et al.* Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. **Procedia Materials Science**, [s.l.], v. 1, p.343-350, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>.

TIRONI, Alejandra *et al.* Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 37, p.319-327, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.

TIRONI, Alejandra *et al.* Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays. **Procedia Materials Science**, [s.l.], v. 8, p.211-217, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.066>.

TIRONI, Alejandra *et al.* Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 64, p.215-221, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.065>.

TIRONI, Alejandra *et al.* Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 101, p.468-476, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.009>.

TIRONI, Alejandra *et al.* Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 147, p.11-18, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.018>.

U.S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.

UCHIMA, Juan S.; RESTREPO, Oscar J.; TOBÓN, Jorge I.. Pozzolanicity of the material obtained in the simultaneous calcination of biomass and kaolinitic clay. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 95, p.414-420, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.104>.

UCHIMA, Juan S.; RESTREPO-BAENA, Oscar Jaime; TOBÓN, Jorge I.. Mineralogical evolution of portland cement blended with metakaolin obtained in simultaneous calcination of kaolinitic clay and rice husk. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 118, p.286-293, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.063>.

VACULIKOVA, Lenka *et al.* **Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis**, Acta Geodyn. Geomater , 8 ( 2011 ) , p. 59 – 67.

VANCE, Kirk *et al.* Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 39, p.93-103, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>.

VIZCAYNO, C. *et al.* Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 49, n. 4, p.405-413, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.09.008>.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. de Souza; SANTOS, P. de Souza. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 41, n. 03, p.697-716, set. 2006. Mineralogical Society. <http://dx.doi.org/10.1180/0009855064130213>.

YU, Qijun *et al.* The reaction between rice husk ash and Ca(OH)<sub>2</sub> solution and the nature of its product. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.37-43, jan. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846\(98\)00172-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-8846(98)00172-0).

ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e Mecanismo de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas, Instituto de Geociências-USP, São Paulo 1989. 191p. Dissertação de Mestrado.

ZHANG, Jieru *et al.* Analysis of CO<sub>2</sub> Emission for the Cement Manufacturing with Alternative Raw Materials: A LCA-based Framework. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 61, p.2541-2545, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.041>.

ZHOU, Ding *et al.* Sustainable infrastructure development through use of calcined excavated waste clay as a supplementary cementitious material. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 168, p.1180-1192, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.098>.

ZHOU, Yang *et al.* Experimental and molecular dynamics studies on the transport and adsorption of chloride ions in the nano-pores of calcium silicate phase: **The influence of calcium to silicate ratios**. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 255, p.23-35, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.024>.