



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA**

**Estudo de um caulim calcinado do Estado da Paraíba
como material de substituição parcial do cimento
Portland**

Marilia Pereira de Oliveira

Dissertação de Mestrado

**CAMPINA GRANDE – PB
2004**

Marilia Pereira de Oliveira

**Estudo de um caulim calcinado do Estado da Paraíba como material de
substituição parcial do cimento Portland**

Dissertação apresentada ao
Curso de Mestrado em
Engenharia Agrícola da
Universidade Federal de
Campina Grande em
cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Construções Rurais e Ambiência

Orientador: Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa

Campina Grande – PB
Dezembro - 2004



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

O48c
2004

Oliveira, Marília Pereira de

Estudo de um caulim calcinado do Estado da Paraíba como material de substituição parcial do cimento Portland / Marília Pereira de Oliveira – Campina Grande: UFSCG, 2004.
103f. il. Col.

Inclui Bibliografia

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.

1 – Argamassa 2 – Caulim 3 – Cimento Portland 4 – Material de substituição do cimento 5 – Pozolana I – Título

CDU 666.971:631.24



048e Oliveira, Marília Pereira de
Estudo de um caulim calcinado do Estado da Paraíba como material de substituição parcial do cimento Portland / Marília Pereira de Oliveira. - Campina Grande, 2004.
103 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

1. Argamassa 2. Caulim 3. Cimento Portland 4. Material de Substituição do Cimento 5. Pozolana 6. Dissertação I. Barbosa, Normando Perazzo, Dr. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 666.971:631.24(043)



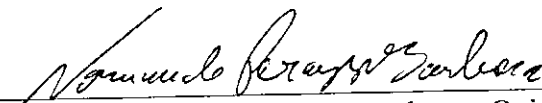
PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DA MESTRANDA

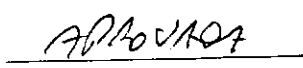
MARÍLIA PEREIRA DE OLIVEIRA

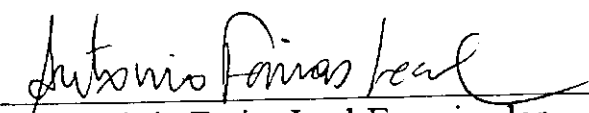
ESTUDO DE UM CAULIM CALCINADO DO ESTADO DA PARAÍBA
COMO MATERIAL DE SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO
PORTLAND

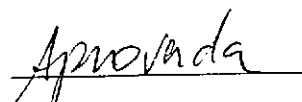
BANCA EXAMINADORA

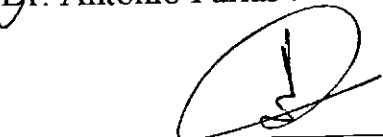
PARECER

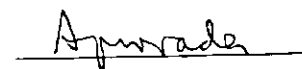

Dr. Normando Perazzo Barbosa-Orientador




Dr. Antônio Farias Leal-Examinador




Dr. Holmer Savastano Júnior-Examinador




Dr. Sabdro Marden Torres-Examinador



DEZEMBRO - 2004

Aos meus pais Porcina e
Plínio Pereira de Oliveira
Aos meus irmãos.
A Olívia.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela força constante.

Ao Prof. Normando Perazzo Barbosa, pelos ensinamentos transmitidos, orientação e colaboração e pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Caulisa S.A. pelo fornecimento da matéria prima, colaborando para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof Ailton Diniz pelo apoio importante para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Gelmires de Araújo Neves pelo apoio dado na realização dos ensaios de análise térmica diferencial.

A Jardel Pereira Gonçalves pela importante colaboração, realizando os ensaios pelo método de B.E.T.

Aos funcionários do LABEME (CT-UFPB) que de alguma forma colaboraram para a execução deste trabalho, especialmente a Ricardo pela constante ajuda.

Aos alunos de iniciação científica, Aline e Jorge, pela colaboração na parte experimental deste trabalho.

Aos meus colegas, Rejane, Danilo, Marineide, Felipe, Antônio, Miguel, Valneide, Elisângela, Marcilene, Carlos Marlon e Ibirealdo pela amizade, compreensão e incentivo durante esta pequena etapa de nossa convivência, especialmente a Audenice pelo incentivo inicial.

A CAPES pelo suporte financeiro na forma de bolsa e ao PROCAD CAPES processo nº 0125/01-6.

RESUMO

OLIVEIRA, M. P. Estudo de um caulim calcinado do Estado da Paraíba como material de substituição parcial do cimento Portland. 2004. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2004.

A utilização de argilas calcinadas como material pozolânico para argamassas e concretos tem tido uma atenção considerável nos últimos anos, não apenas por conta do melhoramento de propriedades mecânicas, sobretudo pelos benefícios ambientais provocados quando se reduz o consumo de clínquer e se melhora a durabilidade dos materiais. A Paraíba dispõe de várias jazidas de caulim, mas o uso do caulim paraibano como material de substituição do cimento Portland nunca foi investigado. Este trabalho tem como objetivo verificar as potencialidades do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland para uso em concretos e argamassas. Foi utilizado um caulim proveniente de uma empresa do interior do Estado, beneficiado em duas finuras: uma que passa na peneira ABNT nº 200 e outra na peneira ABNT nº 325. Foram feitos ensaios de caracterização tanto química como mineralógica. Testes de análise térmica diferencial mostraram que as temperaturas de calcinação estariam entre 700°C e 980°C daí terem sido testadas as temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C. Os percentuais de substituição adotados foram de 10%, 20%, 30% e 40%, além das argamassas de referência sem substituição e com 10% de sílica ativa. O traço aglomerante: areia adotado foi 1: 1,5 em massa, sendo a relação água/aglomerante mantida fixa em 0,4. Foram determinados os índices de atividade pozolânica com a cal e com cimento Portland. Foram testadas as resistências à compressão nas idades de 7, 28 e 90 dias. Também se estudou a velocidade de propagação de onda ultra-sônica nas argamassas aos 28 dias e foram obtidas a absorção d'água e as massas específicas seca e saturada, sempre em função do teor de substituição do cimento pelo caulim calcinado. Nos estudos foram usados corpos cilíndricos de 5cm x 10cm e a cura foi sempre por imersão em água. Os resultados mostraram que a calcinação a 700°C já é suficiente para produzir uma pozolana de excelentes propriedades; que o material mais fino (passando na peneira número 325) apresenta melhor desempenho e que os teores de 20% e 30% de substituição fazem a argamassas apresentarem excelente performance, sendo comparáveis suas resistências às de argamassas com 10% de substituição de uma pozolana consagrada como a sílica ativa conduziu a melhores resultados no ganho de resistência. A velocidade de propagação de onda ultra-sônica diminuiu com o aumento do percentual de substituição, mostrando que o caulim calcinado modifica a estrutura dos poros das argamassas. O caulim local estudado tem imenso potencial a ser explorado no campo da engenharia civil.

ABSTRACT

OLIVEIRA, M.P. Study of a calcined kaolin from Paraíba State, Brazil, as material of partial replacement of ordinary Portland cement. 2004. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina, Campina Grande, 2004.

The use of burnt clays as pozzolanic material in mortars and concretes is increasing in the last years due not only to the improvement of mechanical properties but also due environmental benefits limited to the reduction of clinker utilization and to the durability increase. Paraíba State disposes of several natural deposits of kaolin, but its use as cement replacement material was never investigated. This paper has as objective to verify the potentialities of the local calcined kaolin as partial cement replacement material for use in concretes and mortars. A beneficiated kaolin from a company of the interior of the State was used. Two fineness were considered: one that passes in the sieve ABNT n°. 200 and another in the sieve ABNT n°325. The raw material was characterized by chemical and mineralogical tests. Differential thermal analysis showed that the calcination temperatures would be between 700°C and 980°C, so, three temperatures have been tested: 700°C, 800°C and 900°C. Replacement percentages by weight of the Portland cement were 10%, 20%, 30% and 40%, besides the reference mortars without substitution and a mortar with 10% of silica fume. The binder: sand ratio was 1: 1.5 by weight, and the water/binder ratio was fixed in 0,4 for all mixes. The pozzolanic activity index with lime and ordinary Portland cement was established. Compressive strength was obtained at the ages of 7, 28 and 90 days. The speed of propagation of ultrasonic pulse was also studied in the mortars at 28 days and also the water absorption and the dry and saturated specific mass were obtained, always as function of the percentages of replacement of the Portland cement. In the studies, 5 x 10 cylindrical samples were used and the cure was always by immersion in water. The results showed that a calcination for 700°C is already enough to produce a pozzolan of excellent properties; the finer material (passing in the sieve number 325) presents better behavior and the percentages of the replacement of the cement by 20% and 30% of calcined kaolin give mortars with excellent performance, being comparable its strength to the one of mortars with 10% of replacement of a consecrated pozzolan as silica fume. The ultrasonic pulse velocity decreased with the increase of the percentage of replacement, showing that the calcined kaolin modifies the pore structure of the mortars. The local kaolin has a big potential to be exploited in the field of civil construction.

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
CaO	Óxido de Cálcio
CaSO ₄	Sulfato de Cálcio
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
K ⁺	Potássio
MgO	Óxido de Magnésio
Na ⁺	Sódio
NaSO ₄	Sulfato de Sódio
NBR	Norma Brasileira
RCS	Resistência à Compressão Simples
SiO ₂	Óxido de Sílica
t	toneladas
µm	Micrômetro
#200-700°C	Caulim que passa na peneira ABNT n° 200 calcinado na temperatura de 700°C
#200-800°C	Caulim que passa na peneira ABNT n° 200 calcinado na temperatura de 800°C
#200-900°C	Caulim que passa na peneira ABNT n° 200 calcinado na temperatura de 900°C
#325-700°C	Caulim que passa na peneira ABNT n° 325 calcinado na temperatura de 700°C
#325-800°C	Caulim que passa na peneira ABNT n° 325 calcinado na temperatura de 800°C
#325 900°C	Caulim que passa na peneira ABNT n° 325 calcinado na temperatura de 900°C

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 - Cúpula do Panteon de Roma.....	2
Figura 1.2 - Reservatório de água em concreto, Kamirus na Grécia, com mais de 3000 anos.....	3
Figura 1.3 - Monte Pozzuoli, Sul da Itália.....	3

Capítulo 2

Figura 2.1 - Representação diagramática da zona de transição e da matriz da pasta de cimento no concreto.....	12
Figura 2.2 – Estrutura cristalina da caulinita.....	14
Figura 2.3 - Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck 1971.....	17
Figura 2.4 – Corrosão na armadura em estrutura de concreto.....	19
Figura 2.5 - Expansão álcali-agregado no concreto.....	21
Figura 2.6 – Mina de extração do caulim.....	29
Figura 2.7 - Tanques de separação e sedimentação do caulim.....	30
Figura 2.8 - Tortas de caulim prensadas nos filtros.....	31

Capítulo 3

Figura 3.1 – Localização das jazidas de caulim no Estado da Paraíba.....	34
Figura 3.2 - Amostra do caulim beneficiado #200 e #325 respectivamente.....	35
Figura 3.3 – Ensaio de consistência na mesa de fluidez.....	42

Figura 3.4 - Ensaio de ultra-som com o aparelho Ultrasonic Pulse Velocity Tester.....	44
Figura 3.5 - Etapas do ensaio de absorção - (a) imersão sem fervura (b) imersão com fervura..	45
<u>Capítulo 4</u>	
Figura 4.1 - Termograma dos caulins #200 e #325.....	48
Figura 4.2 – Curva Termogravimétrica dos caulins #200 e #325.....	49
Figura 4.3 - Difratoograma do caulim #200.....	50
Figura 4.4 - Difratoograma do caulim #325.....	50
Figura 4.5 - Difratoograma do caulim #200 – 700°C.....	51
Figura 4.6 - Difratoograma do caulim #325 – 700°C.....	51
Figura 4.7 – Método de BET – caulim #200 <i>in natura</i> e calcinado.....	55
Figura 4.8 – Método de BET – caulim #325 <i>in natura</i> e calcinado.....	55
Figura 4.9 – MEV Estrutura dos grãos do caulim #200 <i>in natura</i> . Aumento 5000X.....	56
Figura 4.10 - MEV Estrutura dos grãos do caulim #200 calcinado a 700°C. Aumento 30000X.....	56
Figura 4.11 – Velocidade de propagação de onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#200–700°C) x Resistência à Compressão Simples.....	63
Figura 4.12 - Velocidade de propagação de onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#325-700°C) x Resistência à Compressão Simples.....	63
Figura 4.13 - Velocidade de propagação de onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#200-800°C) x Resistência à Compressão Simples.....	64
Figura 4.14 - Velocidade de propagação de onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#325-800°C) x Resistência à Compressão Simples.....	64
Figura 4.15 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#200-900°C) x Resistência à Compressão Simples.....	65

Figura 4.16 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#325-900°C) x Resistência à Compressão Simples.....	65
Figura 4.17 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325–700°C.....	66
Figura 4.18 – Influência do teor de substituição de cimento por metacaulinita na resistência a compressão axial.....	67
Figura 4.19 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referências e com 20% de caulim calcinado #200 e #325.....	68
Figura 4.20 -Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 700°C.....	70
Figura 4.21 – Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas de referência.....	71
Figura 4.22 - Absorção de água por imersão (%) x Substituição do Cimento (%).....	73
Figura 4.23 - Índice de Vazios (%) x Substituição do Cimento (%).....	73
Figura 4.24 - Massa Específica Seca x Substituição do Cimento (%).....	74
Figura 4.25 - Massa Específica Saturada x Substituição do Cimento (%).....	74

ANEXO A

Anexo A1

Figura A1.1 – Difratoograma do caulim # 200 – 800°C.....	86
Figura A1.2 – Difratoograma do caulim #200 – 900°C.....	86
Figura A1.3 – Difratoograma do caulim # 325 – 800°C.....	87
Figura A1.4 – Difratoograma do caulim # 325 – 900°C.....	87

Anexo A2

Figura A2.1 -Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-700°C.....	89
Figura A2.2 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-700°C.....	89
Figura A2.3 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-800°C.....	90
Figura A2.4 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-800°C.....	90
Figura A2.5 - Resistência a Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-800°C.....	90
Figura A2.6 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-900°C.....	91
Figura A2.7 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-900°C.....	91
Figura A2.8 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-900°C.....	91

Anexo A3

Figura A3.1 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias em função da temperatura de calcinação com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado.....	93
Figura A3.2 – Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência.....	93
Figura A3.3 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias em função da temperatura de calcinação com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado.....	94
Figura A3.4 – Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência.....	94

Figura A3.5 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias em função da temperatura de calcinação com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado..... 95

Figura A3.6 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência.... 95

Anexo A4

Figura A4.1 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 800°C... 97

Figura A4.2 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas de referência..... 97

Figura A4.3 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 900°C... 98

Figura A4.4 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas de referência..... 98

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Reservas mundiais de caulim.....	27
Tabela 2.2 – Consumo setorial mundial de caulim.....	28
Tabela 2.3 – Consumo setorial de caulim no Brasil.....	28

Capítulo 4

Tabela 4.1 - Composição química das amostras do caulim <i>in natura</i>	47
Tabela 4.2 - Massa específica das amostras de caulim <i>in natura</i> e calcinadas.....	53
Tabela 4.3 - Área específica das amostras dos caulins <i>in natura</i> e calcinadas determinadas pelo método de BLAINE.....	54
Tabela 4.4 - Composição granulométrica da amostra do caulim #200.....	58
Tabela 4.5 - Composição granulométrica da amostra do caulim #325.....	58
Tabela 4.6 - Índice de Atividade Pozolânica com a Cal das amostras de caulim calcinado nas diferentes temperaturas.....	59
Tabela 4.7 - Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento das amostras de caulim calcinadas nas diferentes temperaturas.....	61

ANEXO B

Tabela 1 - Finura do caulim #200 <i>in natura</i> determinada pelo método de BET.....	100
Tabela 2 - Finura do Caulim #325 <i>in natura</i> determinada pelo método de BET.....	100

Tabela 3 - Finura do caulim #200 – 700°C determinada pelo método de BET.....	101
Tabela 4 - Finura do caulim #325 – 700°C determinada pelo método de BET.....	101
Tabela 5 - Finura do Caulim #200 – 800°C determinada pelo método de BET.....	102
Tabela 6 - Finura do Caulim #325 – 800°C determinada pelo método de BET.....	102
Tabela 7 - Finura do caulim #200 – 900°C determinada pelo método de BET.....	103
Tabela 8 - Finura do caulim #325 – 900°C determinada pelo método de BET.....	103

SUMÁRIO

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Sumário	xv
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	6
2.1 Pozolana.....	6
2.1.1 Definição.....	6
2.1.2 Classificação.....	7
2.1.3 Composição Química.....	9
2.2 Pozolana como Material de Substituição Parcial do Cimento Portland.....	10
2.2.1 A Utilização de Argilas Calcinadas.....	13
2.2.2 Temperatura de Calcinação.....	14
2.3 Mecanismo de Atuação da Pozolana no Cimento Portland.....	16
2.4 Benefícios da Pozolana no Concreto.....	16
2.4.1 Resistência aos Sulfatos.....	16
2.4.2 Resistência aos Cloretos.....	19
2.4.3 Inibição da Reação Álcalis-Agregado.....	20
2.4.4 Resistência Mecânica.....	22
2.4.5 Refinamento dos Poros.....	23
2.5 Caulim.....	25
2.5.1 Produção do Caulim.....	26
2.5.2 Industrialização do Caulim.....	29
2.5.3 Impactos do Rejeito do Caulim no Ambiente.....	31

Capítulo 3 – Material e Métodos	33
3.1 Material.....	33
3.1.1 Cimento.....	33
3.1.2 Caulim.....	34
3.1.3 Sílica Ativa.....	35
3.1.4 Areia.....	35
3.1.5 Água.....	36
3.1.6 Superplastificante.....	36
3.2 Métodos.....	36
3.2.1 Caulim Calcinado.....	36
3.2.2 Ensaio de Caracterização.....	37
3.2.2.1 Caracterização Química.....	37
3.2.2.2 Caracterização Mineralógica.....	37
3.2.2.2.1 Análise Térmica Diferencial – ATD.....	37
3.2.2.2.2 Análise Térmica Gravimétrica – ATG.....	38
3.2.2.2.3 Difração de Raios-X – DRX.....	38
3.2.2.3 Caracterização Física.....	39
3.2.2.3.1 Massa Específica Real.....	39
3.2.2.3.2 Área Específica.....	39
3.2.2.3.3 Determinação da finura pelo método BET.....	40
3.2.2.3.4 Análise Granulométrica por Peneiramento.....	40
3.2.3 Índice de Atividade Pozolânica com a Cal.....	40
3.2.4 Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento.....	41
3.2.5 Ensaio Tecnológicos.....	41
3.2.5.1 Ensaio de Ultra-Som.....	43
3.2.5.2 Resistência à Compressão Simples.....	44
3.2.5.3 Determinação da Absorção de água por Imersão, Índice de Vazios e Massa Específica.....	44
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	46
4.1 Ensaio de Caracterização.....	46
4.1.1 Caracterização Química.....	46
4.1.2 Caracterização Mineralógica.....	47
4.1.2.1 Análise Térmica Diferencial – ATD.....	47
4.1.2.2 Análise Térmica Gravimétrica – ATG.....	48

4.1.2.3 Difração de Raios-X – DRX.....	49
4.1.3 Caracterização Física.....	52
4.1.3.1 Massa Específica Real.....	52
4.1.3.2 Área Específica.....	53
4.1.3.3 Análise Granulométrica por Peneiramento.....	57
4.2.3 Índice de Atividade Pozolânica com a Cal.....	58
4.2.4 Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento.....	60
4.3 Ensaio Tecnológicos.....	61
4.3.1 Ensaio de Ultra-Som.....	61
4.3.2 Resistência à Compressão Simples.....	66
4.3.2.1 Influência do Teor de Substituição.....	66
4.3.2.2 Influência da Temperatura de Calcinação.....	68
4.3.2.3 Influência do Tempo de Cura.....	69
4.3.3 Determinação da Absorção de água por Imersão, Índice de Vazios e Massa Específica.....	71
Capítulo 5 – Conclusões.....	75
Sugestões para Futuras Pesquisas.....	78
Referências Bibliográficas.....	79
Anexo A1.....	85
Anexo A2.....	88
Anexo A3.....	92
Anexo A4.....	96
Anexo B.....	99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Entre as muitas diretrizes que se pode seguir, objetivando o barateamento da construção, encontra-se a pesquisa sobre materiais alternativos. Sendo o consumo de energia, quer na produção, quer no transporte, um parâmetro que tem peso considerável no preço do material de construção, depreende-se que a pesquisa de materiais alternativos deve-se basear também na redução desse consumo.

O cimento é o material que normalmente apresenta o maior custo na fabricação do concreto e de argamassas devido à quantidade de energia gasta durante seu processo industrial. Assim, qualquer estudo a respeito de materiais que possam substituir parcialmente o clínquer, tanto na fabricação do cimento Portland como dos próprios concretos e argamassas, traz benefícios do ponto de vista da economia energética.

Estima-se que na fabricação de um saco de cimento Portland sejam consumidos 55 kWh. Se for considerado que, só no Brasil, o consumo per-capita de cimento é da ordem de 220 kg, vê-se então a enorme quantidade de energia empregada em um único produto industrial.

Preocupações ambientais em termos de danos causados pela extração de matérias-primas e emissão de CO₂ durante a fabricação do cimento (calcula-se que 7% da emissão de CO₂ na atmosfera seja devida a fabricação do cimento) têm causado pressões para reduzir o seu consumo através do uso de materiais suplementares. Estes podem ser resíduos

industriais ou produtos naturais que, apesar de beneficiados industrialmente, requeiram menos energia em seu processo de fabricação.

Argilas calcinadas são um desses produtos. Os romanos já tinham conhecimento das propriedades desses materiais, não como substituto do cimento Portland, inexistente na época, mas na formação de ligantes baseados na cal hidratada, esta já conhecida há muitos séculos. O princípio atual desses materiais de substituição do cimento é o mesmo descoberto na antiguidade, quando se fizeram majestosas obras de engenharia com os citados ligantes, como por exemplo, o Panteon de Roma (Figura 1.1), obra que desafia milênios. Deve-se a uma reação química do material em questão com a cal. No caso do Panteon, fala-se no uso de cerâmica vermelha moída, que nada mais é que uma argila calcinada.



Figura 1.1 - Cúpula do Panteon de Roma

Cinzas vulcânicas também exerciam o papel de ligante, quando misturadas com a cal e água. Concretos de grande durabilidade foram confeccionados com esses materiais cimentícios, como atesta o reservatório de água de Kamirus, na Grécia (Figura 1.2), com mais de 3 mil anos e ainda com resistência superior a 10 MPa.

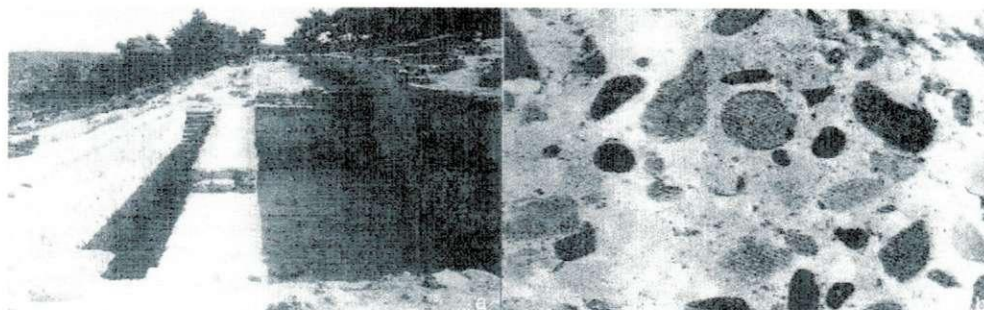


Figura 1.2 – Reservatório de água de concreto, Kamirus na Grécia, com mais de 3000 anos (Materiaux and Structures)

Esses materiais que, por si só não possuem poder aglomerante, mas quando finamente moídos e em presença de água, em temperatura ambiente, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio originando compostos hidratados de propriedades cimentícias e insolúveis em água são chamados de *pozolanas*.

Sua denominação deriva do nome da cidade de Pozzuoli, nas vizinhanças do vulcão Vesúvio (Figura 1.3), onde existia muita cinza vulcânica explorada pelos romanos para a fabricação do chamado cimento romano, composto por aquelas cinzas e cal hidratada.

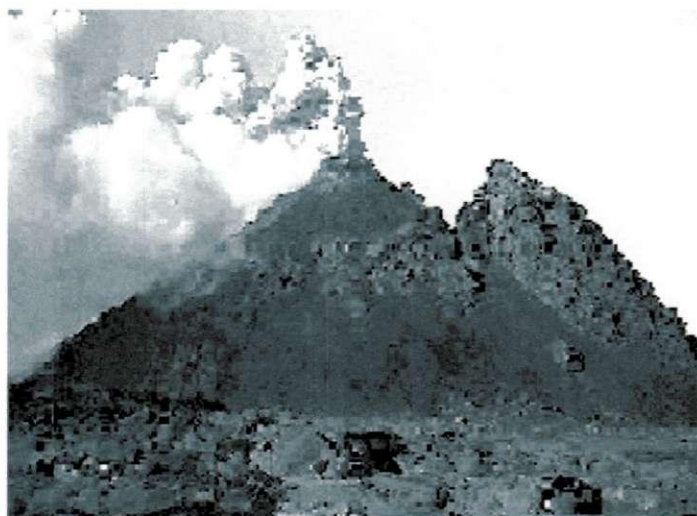


Figura 1.3 - Monte Pozzuoli, Sul da Itália

Os silicatos de cálcio presentes no cimento Portland produzem cal hidratada, quando reagem quimicamente com a água. Assim, as pozolanas podem substituir parte do cimento, resultando numa economia significativa de energia e custo.

As argilas caulinitas têm sido apontadas na literatura como aquelas mais adequadas para a obtenção de pozolanas artificiais, levando-se em consideração a grande disponibilidade de jazidas no Brasil. As propriedades pozolânicas são desenvolvidas por calcinação à cerca de 500°C, sendo as temperaturas ótimas entre 700°C e 900°C (SOUZA SANTOS, 1992).

A adição de pozolanas nos concretos e argamassas produz estruturas menos porosas, aumentando a resistência à compressão, reduzindo sua permeabilidade, conseqüentemente minimizando a penetração de água e/ou gases que favoreçam ao surgimento de compostos indesejáveis, retarda ou inibe a reação álcali-agregado.

O Estado da Paraíba é relativamente rico em minérios. Quase tudo o que se produz é exportado. Quando se deseja usar uma pozolana de maior desempenho nos concretos, geralmente vem de São Paulo, percorrendo quase 3000 km. Evidentemente trata-se de um desperdício enorme de energia. Poderiam ser perfeitamente aproveitados os recursos minerais paraibanos para produzir tais pozolanas e distribuí-las por toda a Região Nordeste. Para tanto se faz necessário conhecer seu desempenho.

Este trabalho tem como objetivo estudar um material produzido no Estado da Paraíba, o caulim, que quando calcinado, pode ser utilizado como material pozolânico na substituição parcial do cimento Portland em argamassas e concretos. Através de ensaios de caracterização física, química e mineralógica e de resistência mecânica de argamassas, foi possível estabelecer suas excelentes propriedades pozolânicas e mostrar o potencial que pode representar na preparação de concretos resistentes e duráveis.

Este trabalho é composto de cinco capítulos e dois anexos.

O primeiro capítulo refere-se à introdução, descrevendo a motivação para a realização deste estudo e os objetivos deste trabalho.

O segundo capítulo trata de uma revisão bibliográfica, referindo-se às pozolanas, algumas definições relevantes, seus mecanismos de atuação e seus benefícios no concreto. Também se faz exposição sobre o caulim, tratando-se de sua produção e seus processos de beneficiamento.

No terceiro capítulo encontram-se os materiais empregados na pesquisa e a metodologia utilizada. A metodologia contém ensaios de caracterização química, mineralógica e física dos caulins *in natura* e calcinados, também abordou ensaios para avaliar as atividades pozolânicas dos caulins calcinados (metacaulinita). Ainda na metodologia foram realizados ensaios para avaliar as propriedades mecânicas, envolvendo parâmetro de resistência à compressão simples, além dos ensaios de ultra-som e absorção de água por imersão.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos através dos ensaios descritos no capítulo anterior com suas respectivas discussões.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões que puderam ser tiradas do presente trabalho.

Nos Anexos A têm-se um conjunto de Figuras, resultados de ensaios, que não foram apresentados no texto principal e no Anexo B tem-se Tabelas com resultados de ensaios.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POZOLANA

2.1.1 Definição

Pozolana é um material silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, não possui apreciável poder aglomerante hidráulico, mas que, em forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, em temperaturas próximas a ambiente, formando assim, compostos de poder aglomerante (SOUZA SANTOS, 1992).

Scanduzzi e Andriolo (1986) definem material pozolânico como um material silicoso ou sílico-aluminoso que, apesar de não ter por si só propriedade de aglomerante hidráulico, na forma finamente moída e em presença de umidade à temperatura ambiente, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio originando compostos insolúveis estáveis e com propriedades aglomerantes, que diferem quanto à origem, composição e constituição mineralógica.

Segundo Massazza (1993), o termo pozolana tem dois significados distintos. O primeiro indica as rochas piroclásticas, essencialmente vítreas e algumas vezes zeolíticas como as encontradas nas vizinhanças do monte Pozzuoli, ao sul da Itália. O segundo

significado inclui todo material inorgânico natural ou artificial que endurece na presença de água se misturado com o hidróxido de cálcio (cal) ou outros materiais que possam liberar o hidróxido de cálcio (clínquer do cimento Portland).

Obras antigas, realizadas com argamassas compostas por misturas de cales pozolânicas, existem até hoje como inestimáveis relíquias. Cita-se, por exemplo, o Panteão (Templo dos Deuses), o Coliseu, além de obras como estádios, basílicas, cisternas, pontes, portos, aquedutos e as mais diversas estruturas que ainda perduram até hoje (CALLEJA, 1958).

2.1.2 Classificação

Os materiais pozolânicos são aqueles capazes de reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , em condições normais de temperatura e pressão, e de formar compostos cimentantes de boa resistência. São vários os materiais que satisfazem essas condições, portanto é necessário agrupá-los segundo critérios que possibilitem uma avaliação prévia de seus desempenhos e características químicas e mineralógicas. Os materiais pozolânicos são classificados em dois grupos: naturais e artificiais.

- a) Pozolanas naturais → São aquelas obtidas por algum processo da natureza (origem vulcânica ou sedimentar) e que, em geral, precisam apenas de uma moagem para seu uso ou que podem facilmente ser convertidas em pozolanas. Exemplos de pozolanas naturais:

- Tufos e cinzas vulcânicas → São talvez as primeiras pozolanas de que se tem notícia, usadas na antiguidade pelos romanos e que são ainda hoje exploradas;
 - Rochas contendo minerais de opala → em geral são encontradas em forma de xistos, contendo outras formas de sílica que não a amorfa, necessitando de uma calcinação para sua ativação completa;
 - Terra diatomáceas → é a pozolana mais ativa na reação com a cal. O diatomito é formado por sedimentação de carapaças de microorganismos. São rochas de origem biogênica com alto teor de sílica amorfa.
- b) Pozolanas artificiais → São aquelas obtidas por um processo industrial ou como um subproduto. As pozolanas artificiais dividem-se em:
- Argilas calcinadas → materiais provenientes da calcinação de determinadas argilas que, quando geralmente tratadas a temperaturas entre 500°C e 900°C, tornam-se um material com estrutura amorfa;
 - Cinzas volantes → São resíduos finamente divididos provenientes da combustão de carvão pulverizado e granulado;
 - Resíduo do processo de produção de ferro-silício (silício metálico) → Microsilica.

▪ Outros materiais → são considerados ainda como pozolanas artificiais outros materiais não tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, rejeito sílico-aluminoso de craqueamento de petróleo, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral.

Estas classificações de materiais pozolânicos estão de acordo com os critérios impostos pela NBR 5736 (1986).

2.1.3 Composição Química

A composição química oferece poucos elementos para julgar a atividade de uma pozolana. Há muitos tipos de materiais pozolânicos, cada um dos quais varia entre grandes limites quanto as suas características. É grande a variedade de constituintes ativos da pozolana. São muito complexos os processos físico-químicos que envolvem as reações pozolânicas (RUAS, 1977).

Segundo Souza Santos (1992), a composição química prevê uma análise da pozolana em óxidos e apresenta os seguintes valores:

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	- mínimo -	70%
MgO	- máximo -	5%
SO_3	- máximo -	3%
Perda ao fogo	- máximo -	10%
Umidade	- máximo -	3%

A ASTM Standard C618 (1989) e a NBR 12653 (1992) recomendam que, para uma boa pozolana, as somas totais dos componentes SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 devam ser maiores

que 70%. A Indian Standard (1982) admite que aqueles óxidos somados sejam pelo menos de 50% .

Segundo Davis (1949), uma pozolana deve ter no mínimo 40% de SiO_2 , máximo 30% de Al_2O_3 e no máximo 20% de Fe_2O_3 . Os teores de CaO e MgO devem ser os mais baixos possíveis, bem como os de álcalis.

As restrições quanto ao conteúdo de MgO e SO_3 são apenas para manter a coerência com as restrições impostas ao cimento Portland (CASTRO SOBRINHO, 1970).

2.2 POZOLANA COMO MATERIAL DE SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é o aglomerante mais utilizado na produção do concreto, seus principais constituintes são: os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), os aluminatos de cálcio (C_4AF e C_3A) e a gipsita. Apresenta também impurezas (magnésio, sódio, potássio e sílica) na sua estrutura cristalina (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os componentes do cimento Portland reagindo com a água se hidratam da seguinte forma:

- A reação do C_3A com a água é imediata, por isso há necessidade de adição de sulfato para retardar esta reação. A hidratação dos aluminatos na presença de sulfatos resulta na etringita, que após alguns dias, pode-se tornar instável e decompor-se para formar o monossulfato hidratado, que é uma forma mais estável. Os compostos resultantes do processo de hidratação do C_4AF são estruturalmente similares aos formados a partir do C_3A (MEHTA; MONTEIRO 1994).

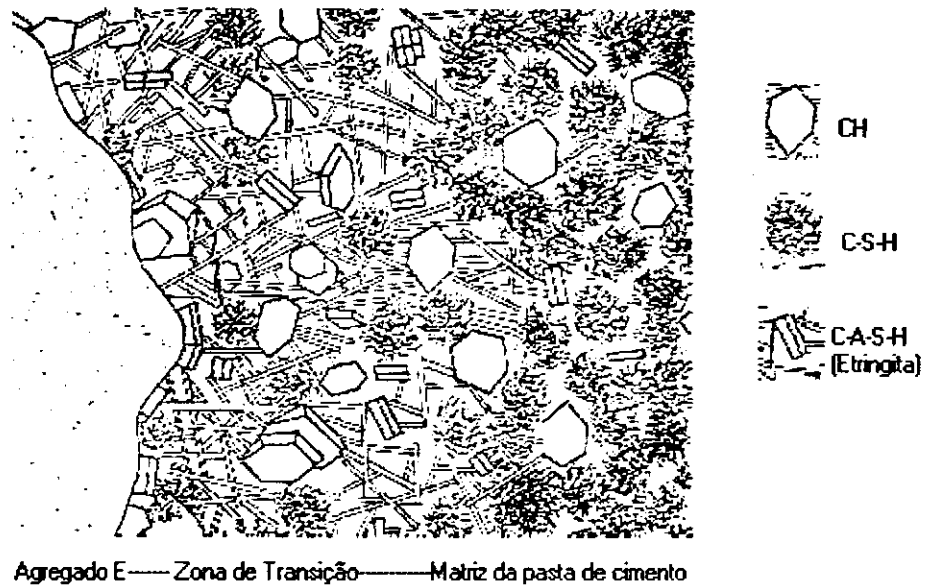


Figura 2.1 – Representação diagramática da zona de transição e da matriz da pasta de cimento no concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

A principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de reagir e se combinar com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder aglomerante, tais como: silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Assim, no cimento Portland, o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação dos silicatos reage com a pozolana, utilizada em substituição parcial do cimento, resultando em uma produção extra de silicatos de cálcio hidratados, que são produtos mais estáveis do cimento hidratado.

Algumas das vantagens técnicas resultantes do emprego de pozolanas em concretos são as seguintes:

- a reação álcalis agregado pode ser reduzida ou inibida;
- a resistência mecânica pode ser aumentada;
- a resistência a cloretos, sulfatos e água do mar pode ser melhorada;
- a permeabilidade pode ser reduzida;
- a liberação de calor é diminuída.

Além dessas vantagens técnicas, tem-se o benefício econômico obtido por um menor consumo de cimento Portland, mantendo ou melhorando a resistência mecânica e a durabilidade. Pela mesma razão, uma economia de energia pode ser atingida, pois os materiais pozolânicos são energeticamente mais econômicos em relação ao seu gasto na produção do clínquer do cimento Portland.

O uso de pozolanas tem implicações ecológicas, contribuindo para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores, como é caso das cinzas volantes transportadas pelos gases de exaustão das termelétricas e da microsilica decorrente das indústrias de ferro-silício e silício metálico (ZAMPIERI, 1989).

2.2.1 A Utilização de Argilas Calcinadas

O uso de argilas calcinadas como misturas pozolânicas de cimento é conhecido desde o tempo dos romanos. As argilas mais utilizadas para a produção de pozolana são as caulinitas, montmorilonitas e as ilitas (SOUZA SANTOS, 1992).

O aproveitamento da argila caulinita calcinada (metacaulinita) como uma adição pozolânica moderna para argamassas e concreto tem-se popularizado nos últimos anos (SHVARZMAN *et al.*, 2003). Muito do interesse pelo uso desses materiais tem focalizado a benéfica remoção do CH produzida pela hidratação do cimento. O CH é composto por cristais frágeis e solúveis em água e sua remoção tem maior influência na resistência, ao ataque de sulfatos e na reação álcali-silica, melhorando a resistência mecânica. As principais razões para o uso de argilas calcinadas em argamassas e concretos são a sua disponibilidade e o aumento da durabilidade por elas provocado (SABIR *et al.*, 2001).

O uso de argilas calcinadas fazendo parte de um aglomerante como o cimento Portland resulta em um menor consumo energético na sua produção. Podendo significar menor preço para o consumidor, o que ampliaria o mercado.

2.2.2 Temperatura de Calcinação

A argila é um silicato de alumínio hidratado, composto por argilominerais cristalinos. O argilomineral caulinita apresenta fórmula química (na forma de óxidos) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A estrutura cristalina de sua célula é formada por uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e outra, octaédrica, composta de alumínio oxigênio e hidroxilas, unidas por átomos de oxigênio comuns às duas folhas unitárias (Figura 2.2).

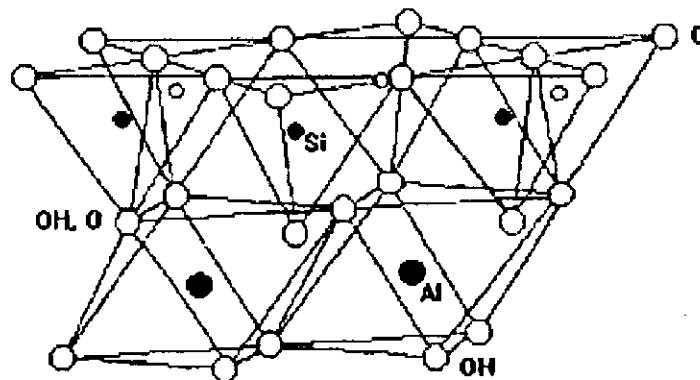


Figura 2.2 – Estrutura cristalina da caulinita

A argila caulinita sofre alterações em suas propriedades físicas e químicas quando submetida a tratamentos térmicos. A metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) é um produto amorfo resultante do processo de desidroxilação da caulinita através da calcinação em temperaturas controladas. Na caulinita, os átomos apresentam ligações fortes entre si, portanto

apresentando baixíssima reatividade. Uma maneira de quebrar a estrutura cristalina do material tornando-a amorfa e quimicamente reativa é fornecer energia na forma de calor.

A temperatura de calcinação das argilas afeta a atividade pozolânica do produto resultante. A argila torna-se mais reativa quando esta conduz à perda da hidroxila resultando em colapso e desarranjo da estrutura da argila.

Ambroise *et al.* *apud* Sabir *et al.* (2001), determinaram o efeito da temperatura de calcinação da caulinita (600°C-800°C) na resistência de pastas de metacaulinita:cal 1:1, relação água/sólidos 0,72 em diferentes tempos de cura. A melhor temperatura de calcinação para a resistência máxima em 3, 7 e 28 dias foi de 700°C. Em outros trabalhos, eles demonstraram que a temperatura de calcinação abaixo de 700°C resulta em uma caulinita menos reativa e acima de 850°C, ocorreu uma cristalização e a reatividade decresceu.

Sayanam *et al.* e Ambroise *et al.* *apud* Sabir *et al.* (2001), reconhecem que ativação térmica, nas temperaturas de 600°C a 900°C, de muitos argilominerais, por desidroxilação, decomposição total ou parcial da estrutura cristalina forma uma fase de transição com alta reatividade. Um exemplo típico é a produção da metacaulinita, ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) ou genericamente AS_2 , por calcinação de argilas e solos lateríticos.

Segundo Kakali *et al.* (2001), o desenvolvimento das propriedades pozolânicas de argilas calcinadas depende da natureza e da abundância do argilomineral, das condições de calcinação e da finura do produto final. A atividade pozolânica da metacaulinita está fortemente relacionada com a cristalinidade da caulinita de origem. Caulinita bem ordenada é transformada em metacaulinita menos reativa.

2.3 MECANISMO DE ATUAÇÃO DA POZOLANA NO CIMENTO PORTLAND

Numa pasta de cimento, o hidróxido de cálcio reage com a pozolana adicionada resultando em silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O Ca(OH)_2 liberado pela hidratação do cimento Portland não tem uma contribuição significativa para a resistência e pode ser prejudicial à durabilidade do concreto. A eliminação ou redução do hidróxido de cálcio por reação com a pozolana pode resultar em aumento da resistência e da durabilidade (SABIR *et al.*, 2001).

O cimento Portland pode ser combinado com outros materiais produzindo material cimentício. Em tal combinação, as reações de hidratação do cimento Portland tomam lugar, mas outras reações químicas também ocorrem. Os íons (OH^-) produzidos durante a hidratação do cimento, aumentam o pH do sistema. Se pozolanas, minerais essencialmente contendo sílica amorfa, são adicionadas, acontecem reações com o Ca(OH)_2 gerado pela hidratação do cimento. Como consequência, o silicato de cálcio hidratado é produzido e a quantidade de hidróxido de cálcio é reduzida no endurecimento da pasta. Isto é benéfico porque: a resistência é aumentada, menos Ca(OH)_2 pode ser lixiviado durante o ataque químico e, dessa forma, a porosidade é diminuída (SHA; PEREIRA, 2001).

2.4 BENEFÍCIOS DA POZOLANA NO CONCRETO

2.4.1 Resistência aos Sulfatos

Os sulfatos presentes em solos, águas subterrâneas, águas do mar e águas industriais podem ser danosos ao concreto (Figura 2.3), desde que influenciados por fatores

tais como: quantidade e natureza do sulfato presente, nível de água e sua variação sazonal, fluxo da água subterrânea e porosidade do solo, forma de construção e qualidade do concreto.



Figura 2.3 – Ataque por sulfato no concreto na Barragem de Fort Peck 1971 (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Os sulfatos de cálcio, de sódio, de magnésio e de amônia são em ordem crescente de danos, prejudiciais ao concreto, podendo expandir e, conseqüentemente, fissurar o concreto (MASSAZZA, 1993).

Como a condição fundamental que favorece a formação de compostos expansivos é a ocorrência de aluminatos hidratados e hidróxido de cálcio na pasta, baixo teor de C_3A do clínquer é necessário para minimizar os riscos das expansões sulfáticas. Na Itália, cimentos pozolânicos são preferidos porque o teor de C_3A do clínquer é diluído pela pozolana e por que as pastas resultantes contêm menor quantidade de $Ca(OH)_2$ (MASSAZZA, 1993).

O sulfato de cálcio ($CaSO_4$) ataca somente o aluminato tricálcio hidratado, formando sulfato-aluminato tricálcio ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$). Já o sulfato de

autores propuseram que pelo menos 15% de substituição do cimento era necessária para promover uma boa resistência aos sulfatos.

2.4.2 Resistência aos Cloretos

Estruturas expostas a ambientes marinhos e elementos químicos degelantes contêm cloretos podendo ser prejudiciais ao concreto, resultando na corrosão da armadura que se manifesta sob forma de expansão, fissuração e lascamento do cobrimento (Figura 2.4).



Figura 2.4 – Corrosão na armadura em estrutura de concreto

O cloreto é prejudicial ao concreto quando penetra alcançando a camada passiva entre o concreto e a armadura. Se a razão Cl^-/OH^- próximo do aço imerge abaixo do limite de 0,3 a passivação da armadura é deteriorada e a corrosão se torna inevitável se água e oxigênio estão presentes (MASSAZZA, 1993).

magnésio reage com hidróxido de cálcio, com aluminato e também com o silicato de cálcio hidratado (NEVILLE, 1997).

Mehta e Monteiro (1994) afirmam que o ataque por sulfato de magnésio é mais severo que o por sulfato de sódio, pois, além da conversão do hidróxido de cálcio em gipsita, forma-se também o hidróxido de magnésio e este é relativamente insolúvel e pouco alcalino, reduzindo a estabilidade do sistema.

Tem sido sugerido que, na presença de pozolana, o monossulfato hidratado é formado antes da etringita e substitui predominantemente a antiga forma causando uma expansão não significativa.

A substituição parcial do cimento Portland por pozolana aumenta a resistência das argamassas com relação à água com sulfatos. Cinzas vulcânicas e outros produtos calcinados melhoram consideravelmente a resistência a esses compostos. Pelo menos uma parte do alumínio presente na pozolana forma aluminatos de tetra cálcio hidratado no qual é protegido pelo C-S-H gel na hidratação dos cimentos pozolânicos.

Khatib e Wild (1998) estudaram a expansão de barras de argamassas, contendo metacaulinita, devido à ação de sulfatos. Os espécimes foram imersos em uma solução com 5% de Na_2SO_4 por um período de 520 dias. Dois tipos de cimento foram utilizados, um com alto e outro com médio teor de C_3A . O teor de substituição por metacaulinita foi de até 25%. Todos os testes demonstraram notável redução no efeito da expansão pela incorporação da metacaulinita. A expansão diminuiu com o aumento do teor de metacaulinita até sua completa eliminação quando se chegou a 20% e 25%. Porém, argamassas contendo níveis de metacaulinita de até 10% exibiram uma perda de resistência em solução de Na_2SO_4 , equivalente àquelas barras curadas em água. Já as barras contendo níveis de metacaulinita acima de 15% demonstraram ganho na resistência. A redução no teor de hidróxido de cálcio foi considerado ser um fator pelo qual a metacaulinita melhora a resistência aos sulfatos. Os

A proteção da camada passiva das armaduras requer concretos menos permeáveis aliados à adequada espessura do revestimento dos ferros. Além dessas precauções gerais, uma proteção eficaz é provida através do tipo de cimento usado, particularmente os cimentos contendo pozolanas naturais, cinzas volantes ou sílica ativa.

Atualmente tem sido demonstrado que o cimento Portland comum permite uma penetração de cloreto de duas a cinco vezes maior que aquelas de cimentos incorporando pozolana (MASSAZZA, 1993).

Bose *et al.* (1993) estudaram a durabilidade de argamassas submetidas à ação de água marinha. Seus espécimes foram submetidos à água do mar após serem curados ao ar em 98% de umidade relativa por 28 dias e expostos a temperaturas de 20°C e 30°C. Em ambas as temperaturas, o melhor desempenho, considerando a resistência à compressão e à expansão, foi obtido para os casos de argamassas contendo metacaulinita resultando em um aumento de 40% na resistência e 60% de redução da mudança de dimensão em relação à argamassa de controle.

Pode ser dito assim que, história, experiências e pesquisa, tudo recomenda cimentos pozolânicos para obras em contato ou nas vizinhanças do mar.

2.4.3 Inibição da Reação Álcalis-Agregado

A reação álcalis-agregado é um processo químico onde os constituintes mineralógicos do agregado reagem com hidróxidos alcalinos (KOH e NaOH) provenientes do contato do cimento com a água que estão dissolvidos na solução dos poros do concreto. Como produto da reação, forma-se um gel higroscópico expansivo. A manifestação da reação álcalis agregado pode se dar de várias formas, desde expansões, movimentações diferenciais nas

estruturas (Figura 2.5) e fissurações, pipocamentos, exsudação de um fluido viscoso álcali-silicoso e perda de resistências.

Pozolanas que inibem ou impedem a reação álcali-agregado no concreto, possuem essas propriedades por serem capazes de reagir ou adsorver os álcalis liberados pelo cimento. Os álcalis (usualmente expressos por K_2O e Na_2O) assim ligados a pozolana não devem mais atacar o agregado (MATHER, 1958).



Figura 2.5 – Expansão álcali-agregado no concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Dentre várias reações químicas prejudiciais entre agregados e o cimento Portland, a mais comum é aquela que ocorre entre alguns tipos de sílica (opala, calcedônia) e os álcalis do cimento. Desta reação, um gel é formado com tendência a absorver água e então, expandir-se. Porém esta reação não ocorre em cimentos Portland contendo menos que 0,6% de Na_2O (álcalis) (MASSAZZA, 1993).

Ainda segundo MASSAZZA (1993), até agora não existe explicação estabelecida para o melhor comportamento dos cimentos pozolânicos com relação à reação álcali-sílica. Tem-se, contudo, sugerido que a presença do Ca(OH)_2 livre pode ser um requisito para o desenvolvimento de uma reação álcali-sílica destrutiva. Esta condição pode ajudar a explicar por que a inibição da expansão requer uma maior substituição do cimento Portland por pozolana.

Aquino *et al.* (2001) recomendam o uso de materiais pozolânicos tais como: cinzas volantes, sílica, cinzas de casca de arroz e metacaulinita de alta reatividade para atenuação dos efeitos da reação álcali-sílica no concreto.

Kostuch *et al.* (1993) demonstraram que a expansão álcali sílica em concreto é completamente eliminada substituindo-se 15% do cimento Portland por metacaulinita. O produto expansivo no concreto foi identificado como um “gel Ca^{2+} ” contendo baixos níveis de Na^+ e K^+ e a quantidade formada foi dependente da quantidade de hidróxido de cálcio disponível relativo à quantidade de sílica ativa presente. O papel da metacaulinita na redução da expansão consiste em reduzir a quantidade de hidróxido de cálcio livremente disponível e a relação CH/SiO_2 (ativa), conseqüentemente prevenindo a formação de um gel expansivo.

2.4.4 Resistência Mecânica

Vu *et al.* (2001) estudaram a resistência à compressão em argamassas e constataram que a substituição de 10% de cimento Portland por caulim calcinado aumenta a resistência no período de cura entre 3 a 7 dias. Para os períodos de 7 a 28 dias, os melhores resultados foram obtidos com 15 e 20% de substituição e, para um período acima de 28 dias, os níveis de substituição mais eficazes foram de 20 e 25%.

Hago *et al.* (2002) relataram que a pozolana pode substituir até 50% do cimento Portland sem nenhuma perda da resistência do concreto aos 90 dias.

He *et al.* (1994) estudaram o efeito de 20% de substituição do cimento Portland por caulim calcinado na resistência de argamassas. Eles encontraram que a resistência do produto é muito maior que aquela da argamassa somente com cimento Portland. O ganho da resistência foi 31% em relação as argamassas sem substituição.

Kostuch *et al. apud* Sabir *et al.* (2001) mostraram que 20% de substituição do cimento Portland por metacaulinita é necessário para remover todo CH no concreto em 28 dias. Oriol *et al.* (1995) relatam que entre 30% e 40% de substituição é necessária para remover todo o hidróxido de cálcio em pasta de metacaulinita/cimento Portland com relação água/aglomerante de 0,5 quando curada em água saturada por cal em 28 dias. Em geral, a resistência de concretos com cimento Portland/pozolana é menor nos estágios iniciais que aquela com cimento Portland nas mesmas proporções.

A resistência aumenta gradualmente com a idade e deve exceder aquela das misturas de cimento Portland ao longo do tempo (HAGO *et al.*, 2002).

2.4.5 Refinamento dos Poros

A resistência de argamassas ou concretos é geralmente considerada a propriedade mais importante, entretanto características como durabilidade e permeabilidade têm iguais importâncias. Parâmetros que influenciam essas características são porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros e sua interconexão.

Segundo Massazza e Oberti *apud* Frias e Cabrera (2000), em muitos casos, argamassas e concretos contendo material com características pozolânicas (em condições

normais) têm o valor da porosidade igual ou superior aqueles de um concreto só com o cimento Portland. Gjorv (1992) diz que esta evolução da porosidade depende das características do material pozolânico, tais como: finura, mineralogia, composição química e um aspecto importante é o fator água/aglomerante usado.

Em testes com intrusão de mercúrio, Massazza (1993) constatou que a porosidade em pasta de cimento pozolânico é maior que em pasta de cimento Portland e sugeriu que pastas de cimentos pozolânicos são relativamente mais ricas em poros maiores cujo acesso é, porém menor que nas pastas de cimento Portland. Como consequência, a porosidade dos concretos com cimentos pozolânicos é ainda maior até mesmo após a conclusão da reação pozolânica, embora a permeabilidade seja reduzida.

Essa contradição pode ser explicada da seguinte forma: (MASSAZZA, 1993).

Na maioria dos cimentos pozolânicos a hidratação ocorrida durante os primeiros 7-15 dias quase que exclusivamente envolve a fração de clínquer + gesso;

Quando a pozolana começa a reagir, suas partículas são cercadas por poros na estrutura endurecida. Somente uma parte dos produtos de hidratação pode então formar no local;

O volume de massa precipitando é pequeno impossibilitando de encher os poros maiores. É, porém uma quantidade suficiente para obstruir as finas conexões existentes entre os poros maiores.

Segundo O'Farrel *et al.* (2001), o C-S-H gel que preenche parcialmente as conexões entre os poros também contém poros e estes são também considerados muitos pequenos.

Contraditoriamente, Morsy *et al.* (1997) encontraram em seu trabalho que a porosidade de pastas de cimento contendo caulinita calcinada diminuiu enquanto a proporção de substituição aumentava. Eles explicaram que este resultado é em razão do efeito filler da

pozolana artificial, bem como sua reação pozolânica com o Ca(OH)_2 para produzir maior quantidade de hidratos que deposita no poro.

2.5 CAULIM

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido há muito tempo. É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10 metros). Há mais de três mil anos os chineses já usavam o caulim para fazer porcelana (ROSKIL, 1996).

Entende-se por caulim, o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e/ou heloisita. Também podem ocorrer os minerais do grupo da caulinita: diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e teusita. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40-50% em volume, consistindo de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxido de ferro, de titânio, etc.

Os caulins são produtos de alteração de silicatos de alumínio, principalmente dos feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósito: primário ou residual (eluvial) e secundário (LUZ; CHAVES, 2000)

Os caulins primários ou residuais são resultantes da alteração das rochas no local onde se formaram. Os caulins sedimentares ou secundários são formados pelo transporte, purificação e deposição de caulins primários por meio de correntes de água doce (SANTOS; SOUZA SANTOS, 1959 *apud* LUZ; CHAVES, 2000). Um caulim residual geralmente se apresenta constituído de quartzo, mica, muscovita e caulinita, ou por uma

mistura de caulinita e heloisita. Os caulins sedimentares na maioria das vezes são constituídos por uma granulometria fina, sendo os teores de mica e quartzo geralmente baixos (SANTOS, 1992).

A fórmula química dos minerais do grupo caulinita é $Al_2O_3mSiO_2nH_2O$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4 (SILVA, 2001).

A caulinita é formada por partículas lamelares, unidas por interações químicas do tipo pontes de hidrogênio que surgem da interação entre o átomo de hidrogênio do OH da face octaédrica $Al_2(OH)_6$ com o átomo de oxigênio basal na face tetraédrica SiO_4 , partículas tipicamente com até $1\mu m$ de comprimento por $0,1\mu m$ de espessura. As partículas de caulinita se ligam fortemente à água formando um material plástico. A composição química do caulim é teoricamente próxima à da caulinita na qual as propriedades físicas e tecnológicas são influenciadas pelas características das partículas como forma, tamanho e seus arranjos.

2.5.1 Produção do Caulim

As reservas mundiais (Tabela 2.1) de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém apenas quatro países detêm cerca de 95,0% de um total estimado de aproximadamente 14,2 bilhões de toneladas:

Tabela 2.1

Reservas mundiais de caulim

Estados Unidos	53,0%
Brasil	28,0%
Ucrânia	7,0%
Índia	7,0%

Fonte: DNPM (Balanço Mineral Brasileiro –2001)

Segundo o “The Economics of Kaolin”, da Roskill Information Services Limited (2000), em 1998, os principais produtores foram os Estados Unidos, seguindo-se o Reino Unido, a Coreia do Sul, a Alemanha, o Brasil e a China, que responderam por quase 73,0% de um total de 25,5 milhões de toneladas.

O caulim produzido no Brasil é proveniente de vários Estados. Amapá, Pará, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul são responsáveis por mais de 99,0% do caulim beneficiado. Em 2000, os Estados do Amapá e do Pará produziram 84% da oferta nacional. O Estado da Paraíba aparece na 15ª posição com reservas medidas na ordem de 198.959 t, sendo Junco do Seridó (132.064 t) e Juazeirinho (66.859 t) os principais Municípios produtores. Apesar das reservas relativamente reduzidas, os caulins da Paraíba são de elevado rendimento, alvura e refletância pelo fato de serem constituída por caulinita hexagonal (SOUZA SANTOS, 1992).

No mundo, o consumo setorial, em 1999, foi assim distribuído (Tabela 2.2):

Tabela 2.2

Consumo setorial mundial de caulim

Indústria de papel	45,0%
Indústria cerâmica	16,0%
Indústria em refratários	15,0%
Indústrias de cimento, “fiberglass”, borracha e tinta	24,0%

Fonte: DNPM (Balanço Mineral Brasileiro –2001)

No consumo mundial, em 1999, a Europa participou com cerca de 33,0% seguida da América do Norte 31,0% e Ásia 26,0%. A América do Sul consumiu apenas 3,0% do total no mercado.

O consumo setorial no Brasil (Tabela 2.3) apresenta as seguintes participações:

Tabela 2.3

Consumo setorial de caulim no Brasil

Indústria de papel e celulose	46,7%
Indústria cerâmica	33,2%
Indústria de tintas e vernizes	8,3%
Produtos farmacêuticos e veterinários, fertilizantes, vidro e borracha	11,8%

Fonte: DNPM (Balanço Mineral Brasileiro –2001)

O uso do caulim como material pozolânico no cimento Portland pode incrementar o mercado da mineração local e favorecer a economia das regiões produtoras, comumente dominadas pela pobreza (Figura 2.6).

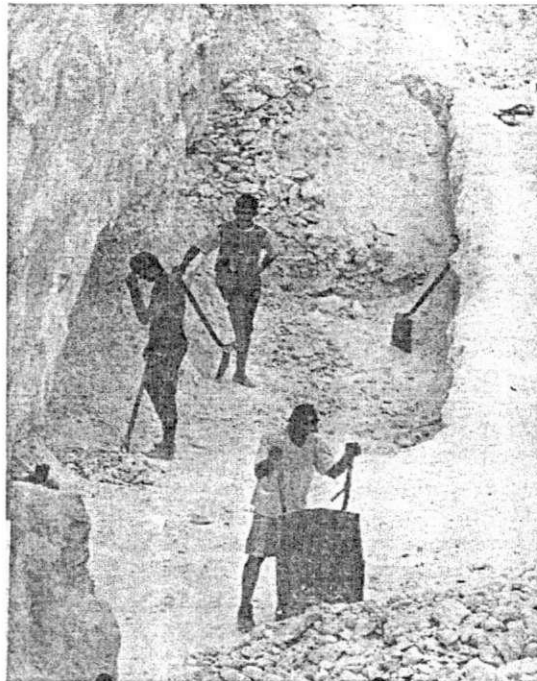


Figura 2.6 – Mina de extração do caulim (Fonte: Jornal Correio da Paraíba)

2.5.2 Industrialização do Caulim

A industrialização do caulim envolve basicamente os processos de lavra e beneficiamento. A lavra pode ser feita de duas maneiras: a descoberto e subterrânea. A lavra subterrânea é mais praticada nos locais de topografia acidentada sendo preferida pelos garimpeiros, por evitar a operação de capeamento, ou seja, a remoção da camada superficial.

Os processos utilizados para beneficiar o caulim dependem do uso e a que se destina o produto. Existem dois processos: via seca e via úmida.

No processo a seco ou de separação ao ar, o caulim bruto é levado à usina de beneficiamento em grandes pedaços, onde é fragmentado em moinhos de rolos desintegradores e em seguida alimenta um moinho de bolas com um separador de ar tipo

ciclone. As partículas finas são recolhidas em um coletor e ensacadas enquanto que as mais grossas voltam ao moinho.

No processo por via úmida, o caulim bruto é desintegrado em batedor onde é adicionada água para a lavagem dos minerais acessórios de modo a retirar a fração de caulim agregada a eles.

Em seguida, o material passa por tanques para a separação do caulim da areia e depois para tanques de sedimentação (Figura 2.7) onde os flocos são precipitados.



Figura 2.7 – Tanques de separação e sedimentação do caulim

O caulim precipitado é bombeado para os filtros-prensa, nos quais é retirada a água em excesso, resultando na torta de caulim (Figura 2.8). A torta é seca ao ar ou em fornos-de-teto-quente no período chuvoso.



Figura 2.8 – Tortas de caulim prensadas nos filtros

2.5.3 Impactos do Rejeito do Caulim no Ambiente

Como resultado do beneficiamento do caulim, a indústria produz uma quantidade de rejeito muito elevado, na forma de areia, constituído mineralógicamente de quartzo, mica e feldspato, com aproximadamente 7% de caulim (DANTAS, 1983). Os rejeitos apresentam-se em frações granulométricas distintas designadas como pedregulhos, rejeitos das peneiras 21 μ m e 44 μ m e rejeitos dos hidrociclones.

O rejeito do caulim em si não tem valor econômico algum, por isso tenta-se reduzir os custos de manejo com seu transporte, pelo descarte mais próximo possível da usina de beneficiamento que acaba ficando cercada de grandes montes de material não aproveitado. Pesquisas têm sido feita na tentativa de aproveitamento deste resíduo, com ênfase na construção civil, como ingrediente nas argamassas e na indústria cerâmica (ROLIM, 2003).

Algumas substâncias químicas usadas para melhorar as qualidades do caulim podem ser contaminantes de solo, ar ou água, dependendo da concentração no rejeito ou na lavagem do minério bruto, a exemplo do sulfato de alumínio (agente floculante), e hexametáfosfato de sódio, usado na dispersão (SOUSA, 1997). Para o branqueamento, em alguns países, é usado o ditionito de sódio ou hidrossulfito de zinco em pH ácido, mas este tratamento não é normalmente usado no Brasil (SOUZA SANTOS, 1992).

No Estado da Paraíba, não se tem conhecimento de qualquer trabalho versando sobre impactos ambientais do rejeito da indústria do caulim. Em geral, encontram-se informações bem detalhadas sobre o projeto de mineração, potencial das minas, capacidade instalada, produção, comércio, etc, porém o enfoque ambiental tem que ser considerado.

Neste trabalho, o enfoque dado é ao caulim em si, como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassas. A pesquisa para o aproveitamento dos rejeitos é um passo seguinte a ser dado.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais usados neste trabalho serão apresentados identificando-se suas procedências e condições. Os métodos de ensaio constantes de normas da ABNT serão apenas citados, enquanto que os métodos não constantes da normalização serão descritos.

3.1 MATERIAL

3.1.1 Cimento

O cimento utilizado foi o CP II F-32, disponível comercialmente no mercado, que chegou ao laboratório em sacos de papel “Kraft”, sendo retirado da embalagem e colocado em sacos plásticos lacrados para que não houvesse modificações nas suas propriedades.

3.1.2 Caulim

Foram utilizadas amostras de caulim, fornecidas pela Caulisa S.A., provenientes da província pegmatítica da Borborema, localizada nos Municípios do Junco e Juazeirinho–PB (Figura 3.1). Foram utilizados materiais de duas finuras, conhecidas comercialmente como: Coloidal 1º FD Especial beneficiado em peneira ABNT nº 200 aqui chamado caulim #200 e Coloidal 1º FD Especial beneficiado em peneira ABNT nº 325 dito caulim #325 (Figura 3.2). O caulim chegou ao laboratório em sacos de papel “Kraft”, sendo retirados da embalagem original e acondicionados em sacos plásticos devidamente etiquetados e lacrados para que suas propriedades não fossem alteradas.



Figura 3.1 –Localização das jazidas de caulim no Estado da Paraíba



Figura 3.2 – Amostras do caulim beneficiado # 200 e #325 respectivamente

3.1.3 Sílica Ativa

Para servir de comparação quanto ao desempenho nas argamassas estudadas, foi utilizada a sílica ativa. Trata-se de um subproduto decorrente do processo de fabricação do silício metálico e liga de ferro silício, disponível comercialmente no mercado brasileiro. Foi utilizada a sílica ativa da marca Silmix. No laboratório, o material foi acondicionado em saco plástico etiquetado e lacrado para não alterar suas propriedades.

3.1.4 Areia

Foi utilizada areia proveniente do rio Paraíba, disponível comercialmente. O material apresentou módulo de finura igual a 2,4 e massa específica real $2,56 \text{ g/cm}^3$.

3.1.5 Água

A água utilizada na produção das argamassas foi proveniente da concessionária de abastecimento da cidade de João Pessoa-PB.

3.1.6 Superplastificante

O superplastificante utilizado foi à base de policarboxilatos da marca Glenium 51, com teor de sólidos de 30% e densidade 1,12.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caulim Calcinado

As metacaulinitas foram obtidas artificialmente com a criação da instabilidade da estrutura interna da caulinita através de um tratamento térmico dos caulins #200 e #325 nas seguintes temperaturas: 700°C, 800°C e 900°C. Para isto, foi utilizado um forno elétrico da marca Elektro Therm. O aquecimento do forno não se dava de forma precisa e linear, porém, após atingir a temperatura máxima definida, mantinha-se a temperatura constante por um período de duas horas. Em seguida, o forno era desligado e as amostras retiradas após 24 horas, sendo acondicionadas em sacos plásticos etiquetados e lacrados.

3.2.2 Ensaio de Caracterização

Os ensaios de caracterização do caulim *in natura* e calcinado foram os seguintes:

- Análise química
- Análise Térmica Diferencial (ATD)
- Análise Térmica Gravimétrica (ATG)
- Difração de Raios-X
- Massa Específica Real
- Área Específica pelos métodos de Blaine e de BET
- Análise granulométrica por peneiramento

3.2.2.1 Caracterização Química

As amostras de caulim foram submetidas à análise química no Laboratório de Análises Mineraias do CCT da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.2.2 Caracterização Mineralógica

3.2.2.2.1 Análise Térmica Diferencial – ATD

A temperatura de calcinação de argilas para a obtenção da atividade pozolânica é bastante importante, pois através dela é possível tornar amorfa a estrutura da argila. Existe uma faixa de temperatura para se quebrar a estrutura cristalina dos grãos. Se a argila for

calcinação abaixo dessa faixa pode-se não obter a formação amorfa, se for acima, pode haver recristalização.

As amostras de caulim *in natura* foram submetidas ao ensaio de ATD auxiliando na obtenção da faixa de temperatura de calcinação, realizado no Laboratório de Ciências dos Materiais do CCT da Universidade Federal de Campina Grande.

Foi utilizado um aparelho da marca BP Engenharia, modelo RB 3000, operando a 12,50°C/min com a temperatura máxima de 1000°C e o padrão utilizado foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

3.2.2.2 Análise Térmica Gravimétrica – ATG

A técnica termoanalítica da termogravimetria (ATG) é aquela cuja variação da massa da amostra é registrada em função da temperatura (GIOLITO, 1974).

As amostras de caulim *in natura* foram submetidas à análise térmica gravimétrica no Laboratório de Ciências dos Materiais do CCT da Universidade Federal de Campina Grande. Para tal, utilizou-se um aparelho da marca BP Engenharia, modelo RB 3000, operando a 12,5°C/min com a temperatura máxima de 1000°C. O padrão utilizado foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

3.2.2.3 Difração de Raios-X - DRX

Os caulins, *in natura* e calcinados, foram submetidos à análises de difração de raios-X, realizadas em um equipamento denominado XRay Diffractometer da marca Siemens,

modelo D 5000, operando com radiação K-alfa de ferro, 30 kV e 30mA, com varredura entre 2θ (15°) e 2θ (110°). O ensaio foi realizado no LABEME do CT da Universidade Federal da Paraíba.

O ensaio de raios-X permite uma idéia da amorfização do material em estudo.

3.2.2.3 Caracterização Física

3.2.2.3.1 Massa Específica Real

As amostras de caulim *in natura* e calcinadas tiveram determinadas suas massas específicas através de ensaio que foi realizado de acordo com a NBR 6474 (1984), que prescreve a determinação da massa específica real do Cimento Portland e de outros materiais em pó utilizando o frasco volumétrico de Le Chatelier.

3.2.2.3.2 Área Específica

As áreas específicas dos materiais em estudo foram determinadas segundo a NBR 7224 (1984) que prescreve o método para a determinação da área específica de cimentos e outros materiais em pó empregando o permeâmetro de Blaine. Este método consiste em fazer passar uma amostra de ar através de uma camada de pó compactada. A quantidade e o tamanho dos poros determinam o tempo com que o ar atravessa a camada e dependem do tamanho das partículas.

3.2.2.3.3 Determinação da finura pelo método BET

As amostras de caulim, *in natura* e calcinadas, foram submetidas ao ensaio de finura pelo método de BET, realizado no Núcleo de Catálise (NUCAT) da UFRJ utilizando um BET ASP 2000 da Micromeritics.

3.2.2.3.4 Análise Granulométrica por Peneiramento

A composição granulométrica das amostras dos materiais foi determinada utilizando as peneiras ABNT n° 100 (0,147mm), 200 (0,074mm), 325 (0,044mm) e 400 (0,038mm). O ensaio se deu em duas etapas: inicialmente, as amostras foram passadas nas peneiras por via úmida utilizando água e após a secagem em estufa, a 110°C, por via seca. Em seguida, o material que ficou retido nas peneiras foi pesado e obtida a percentagem retida.

3.2.3 Índice de Atividade Pozolânica com a Cal

O ensaio para determinação da atividade pozolânica das amostras do caulim calcinado com a cal (hidróxido de cálcio) foi realizado conforme a prescrição da NBR 5751 (1992).

Este ensaio é uma medida direta do grau de pozolanicidade através da determinação da resistência à compressão simples, conforme NBR 7215 (1996), dos corpos-de-prova de argamassas preparadas com caulim calcinado, cal, areia e água, curadas nos

próprios moldes durante (24 ± 2) h à temperatura de $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ e durante seis dias à temperatura de $(55\pm 2)^\circ\text{C}$.

3.2.4 Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento

Este ensaio foi realizado conforme a prescrição da NBR 5752 (1992). Foram preparadas duas misturas de argamassas, uma mistura de referência e outra em que se substituiu 35% em massa do cimento Portland pelo material em estudo. A quantidade de água foi a necessária para que cada uma das misturas alcançasse o índice de consistência de (225 ± 5) mm. Foram moldados três corpos-de-prova por traço com os quais foi determinada a resistência à compressão simples aos 28 dias.

O índice de atividade pozolânica é dado pela relação entre a resistência da argamassa com o material pozolânico e a resistência à compressão da argamassa de referência.

3.2.5 Ensaio Tecnológicos

Para verificar o desempenho do caulim calcinado (metacaulinita) como material de substituição parcial do cimento Portland, foram preparadas argamassas com taxas de substituição do cimento de 10, 20, 30 e 40%. Como referência, foram usadas também argamassas com 0% de substituição e com 10% de sílica ativa, que é um material de atividade pozolânica conhecida e consagrada, substituindo o cimento. A relação aglomerante:areia foi mantida fixa em 1 : 1,5 em massa. A relação água aglomerante foi mantida constante em 0,4.

Para se obter a consistência aproximadamente igual das argamassas, fez-se o uso de superplastificante. Utilizou-se o ensaio de consistência realizado na mesa de fluidez (Figura 3.3) de acordo com a norma NBR 13276 (1995), que prescreve o espalhamento de (255 ± 10) mm em diâmetro da argamassa sobre a mesa para ser considerada consistência normal. Todos os corpos de prova foram moldados somente quando a argamassa apresentava essa consistência normal. Isto para facilitar o preenchimento dos moldes e conduzir a uma maior uniformidade.



Figura 3.3 - Ensaio de consistência na mesa de fluidez

Os corpos-de-prova foram moldados utilizando moldes cilíndricos com dimensões 5 cm x 10 cm . Antes da moldagem, as superfícies internas dos moldes foram untadas com graxa para facilitar a desmoldagem e garantir estaqueidade. O enchimento foi feito em quatro camadas aproximadamente iguais e cada camada recebeu trinta golpes com soquete em toda sua área transversal, conforme a NBR 7215 (1996). Em seguida, a superfície foi regularizada deixando aproximadamente 2 mm para o capeamento.

Após a desmoldagem, os corpos-de-prova foram identificados com a data de moldagem, o percentual de substituição do cimento e, no caso do caulim calcinado, de acordo com a temperatura de calcinação e a finura. Após a desmoldagem, os corpos-de-prova foram submetidos a cura submersa por períodos de 7, 28 e 90 dias em temperatura ambiente. O volume de água do reservatório foi determinado de maneira que o nível cobrisse totalmente os corpos-de-prova.

3.2.5.1 Ensaio de Ultra-Som

O ensaio de ultra-som em concreto é normalizado pela NBR 8802 (1985). Após a cura, os corpos de prova foram secos ao ar e submetidos ao ensaio de ultra-som por transmissão direta utilizando um aparelho denominado Ultrasonic Pulse Velocity Tester, modelo E 48 da marca Controls (Figura 3.4). A aparelhagem é constituída de um amplificador e emissor acoplado a dois transdutores – um emissor e outro receptor. Desta forma, o sinal é emitido e atravessa o corpo-de-prova sendo captado pelo transdutor receptor. Mede-se o tempo de propagação das ondas (TARTUCE; GIOVANNETTI, 1990). A velocidade de propagação do pulso ultra-sônico é dado por:

$$V = \frac{L}{T} \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde: V – velocidade de propagação, km/s;

L – comprimento do corpo de prova, cm;

T – tempo de propagação da onda, μ s.



Figura 3.4 – Ensaio de ultra-som com o aparelho Ultrasonic Pulse Velocity Tester

3.2.5.2 Resistência à Compressão Simples

A resistência à compressão das argamassas foi obtida pelo ensaio indicado na NBR 7215 (1996).

A medição da resistência foi feita logo após o ensaio de ultra-som.

3.2.5.3 Determinação da Absorção de Água por Imersão, Índice de Vazios e Massa Específica

Este ensaio foi realizado de acordo com a NBR 9778 (1987). As argamassas foram preparadas no traço 1:1,5 0,4 “em massa,” sendo uma de referência com cimento, areia

e água e outras com cimento, areia e água nas quais o cimento foi substituído parcialmente nas proporções de 10, 20, 30 e 40% pelo caulim calcinado. O ensaio foi realizado em duas etapas (Figura 3.5): na primeira, os corpos-de-prova foram imersos em água à temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ por 72 horas e na segunda, foram imersos em água em ebulição por 5 horas.

Foram assim determinadas: a absorção de água por imersão, o índice de vazios, a massa específica da amostra seca e saturada, respectivamente, aos 28 dias de cura submersa.



(a) imersão sem fervura



(b) imersão com fervura

Figura 3.5 – Etapas do ensaio de absorção

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de Caracterização

4.1.1 Caracterização Química

Os resultados obtidos nas análises químicas das amostras do caulim *in natura* estão apresentados na Tabela 4.1.

Os caulins apresentam teores de SiO_2 de 47,41% (caulim #200) e 45,70% (caulim #325) e teores de Al_2O_3 de 38,00% e 39,30% para ambos respectivamente. Esses valores se aproximam dos especificados por Souza Santos (1992), que são de 46,5% para o SiO_2 e 39,5% para o Al_2O_3 . A soma dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 é de 85,81% e 85,40% para o caulim #200 e o caulim #325 respectivamente, superando os valores mínimos de 70% propostos pela ASTM C-618 (1989) e NBR 12653 (1992) e de 50% pela Indian Standard (1982).

Tabela 4.1

Composição química das amostras do caulim *in natura*

Amostras	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	PR*	RI**
Caulim #200	47,41	38,00	0,40	Traços	Traços	0,50	0,08	12,48	0,71
Caulim #325	45,70	39,30	0,40	Traços	Traços	0,28	0,07	13,81	0,59

*Perda ao rubro

** Resíduo Insolúvel

4.1.2 Caracterização Mineralógica

4.1.2.1 Análise Térmica Diferencial – ATD

Na Figura 4.1, encontram-se os termogramas das amostras do caulim *in natura*.

Na análise termodiferencial do caulim #200, pode-se observar picos característicos da perda de umidade e água adsorvida a aproximadamente 175°C. A partir de 540°C inicia-se a reação de desidroxilação completada pelo pico endotérmico a 600°C. Nessas condições forma-se a metacaulinita. A cerca de 980°C a metacaulinita se transforma em mulita (SOUZA SANTOS, 1992).

Na curva termodiferencial do caulim #325, faz-se a mesma observação, o termograma é praticamente idêntico ao do caulim #200, como era de se esperar.

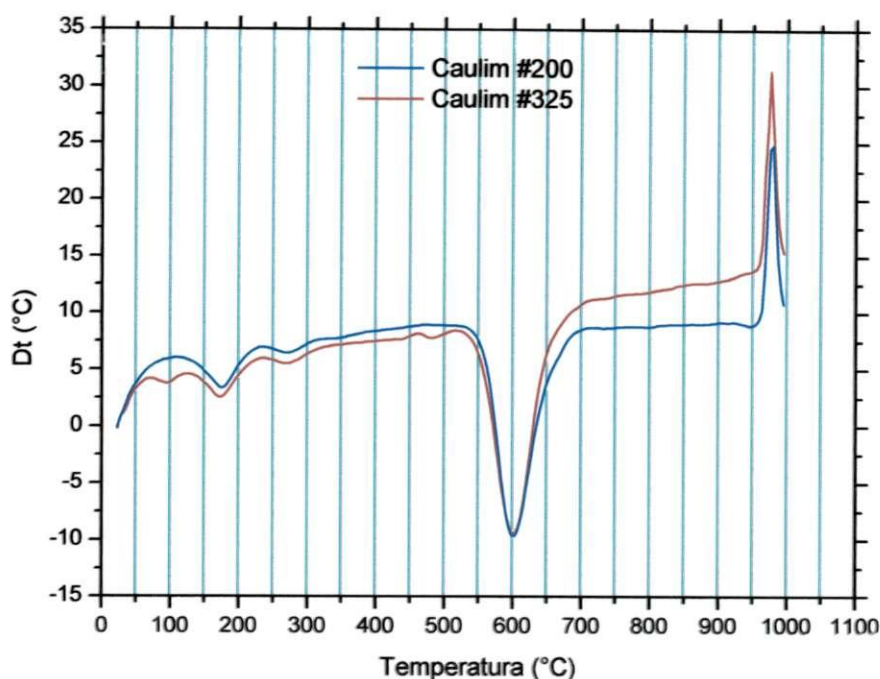


Figura 4.1 - Termogramas dos caulins #200 e #325

4.1.2.2 Análise Térmica Gravimétrica – ATG

As curvas termogravimétricas das amostras de caulim *in natura* encontram-se na Figura 4.2.

A amostra de caulim #200 apresentou perda de massa de 0,9%, entre 27°C e 178°C, correspondente à perda de água. Observou-se também uma inflexão entre 362°C e 705°C com perda de massa de 10,8% correspondente a perda de hidroxilas. A perda total de massa foi de 12,3%.

Analisando a curva termogravimétrica da amostra do caulim #325, a inflexão entre 27°C e 156°C corresponde à perda de água, com perda de massa de 0,5%. Há uma

inflexão nítida entre 358°C e 722°C com perda de massa de 12,9% correspondente a desidroxilação. A perda total de massa foi de 14,7%.

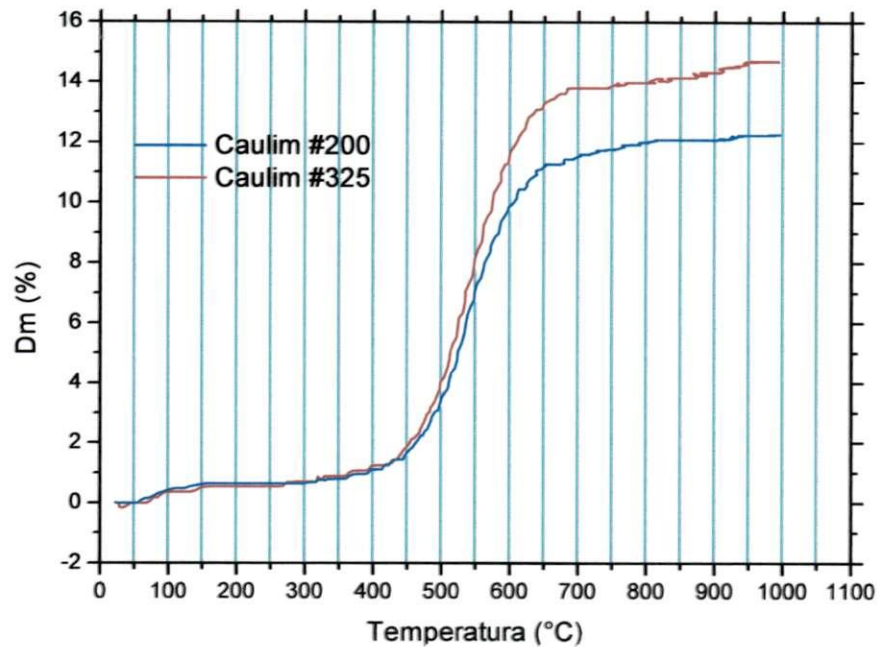


Figura 4.2– Curva termogravimétrica dos caulins #200 e #325

4.1.2.3 Difração de Raios-X – DRX

Nas Figuras 4.3 a 4.6, encontram-se reproduzidos os difratogramas das amostras do caulim *in natura* e calcinadas. Os demais se encontram no Anexo A1.

Com relação às amostras calcinadas os valores variaram de 2,60 a 2,69 g/cm³ caulim #200, 2,63 a 2,70g/cm³ caulim #325. Esses valores se aproximam dos encontrados por Oliveira (1995), que foram de 2,49 e 2,52 g/cm³ para o caulim #200 e de 2,50 e 2,59 g/cm³ para o caulim #325 para as temperaturas de 800°C e 900°C respectivamente.

Tabela 4.2

Massa Específica das amostras de caulim *in natura* e calcinadas.

Amostras	Massa Específica (g/cm ³)			
	In natura	700°C	800°C	900°C
Caulim #200	2,66	2,65	2,60	2,69
Caulim #325	2,61	2,63	2,67	2,70

4.1.3.2 Área Específica

Os resultados obtidos para as áreas específicas das amostras dos caulins *in natura* e calcinadas encontram-se na Tabela 4.3. As amostras de caulins apresentaram valores de 2,13m²/g e 2,58 m²/g para os caulins #200 e #325 respectivamente, próximos dos encontrados por Oliveira (1995), que foram de 2,03 m²/g e 2,36 m²/g para caulins de mesma procedência e finura.

Para as amostras calcinadas as áreas específicas variaram de 1,93 a 2,09 m²/g para o caulim #200 e de 2,15 a 2,50 m²/g para o caulim #325. Constata-se que houve um decréscimo das áreas específicas com a calcinação. Isto se dá porque ocorre uma aglomeração dos grãos quando eles são submetidos a altas temperaturas. De qualquer forma, o material apresenta uma finura bem superior à do cimento Portland que é da ordem de 0,28-0,55 m²/g.

Tabela 4.3

Áreas específicas das amostras de caulim *in natura* e calcinadas determinadas pelo método de BLAINE.

Amostras	Área Específica (m ² /g)			
	<i>In natura</i>	700°C	800°C	900°C
Caulim #200	2,13	2,09	1,93	1,97
Caulim #325	2,58	2,36	2,50	2,15

Nas Figuras 4.7 e 4.8, seguem os resultados dos ensaios de BET para os materiais em estudo. Os resultados apresentados em Tabelas encontram-se no Anexo B. Nota-se que a calcinação promove aglomeração dos grãos.

Por exemplo, enquanto que para o caulim #200 *in natura* o percentual de grãos com dimensão maior que 5,69 μm é de 57,37% da amostra, após a calcinação a 700°C o percentual passa a ser de 45,50%.

Para o caulim #325 *in natura*, o percentual de grãos com dimensão maior que 53,09 μm é de 64,87% da amostra, após a calcinação a 700°C o percentual passa a ser de 46,95%.

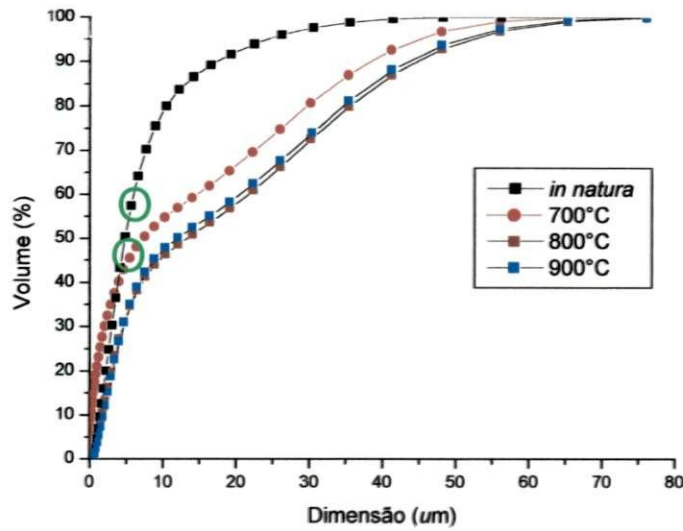


Figura 4.7 – Método de BET - caulim #200 *in natura* e calcinado

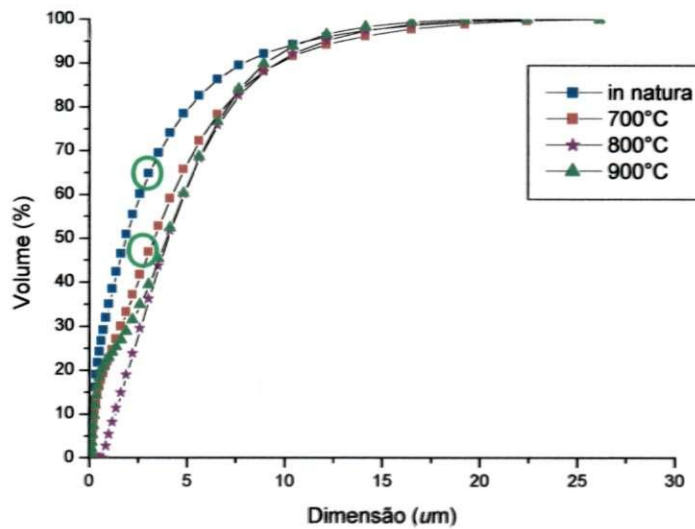


Figura 4.8 – Método de BET - caulim #325 *in natura* e calcinado

Os grãos do caulim *in natura* e calcinado foram avaliados utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários, conforme ilustram as Figuras 4.9 e 4.10.

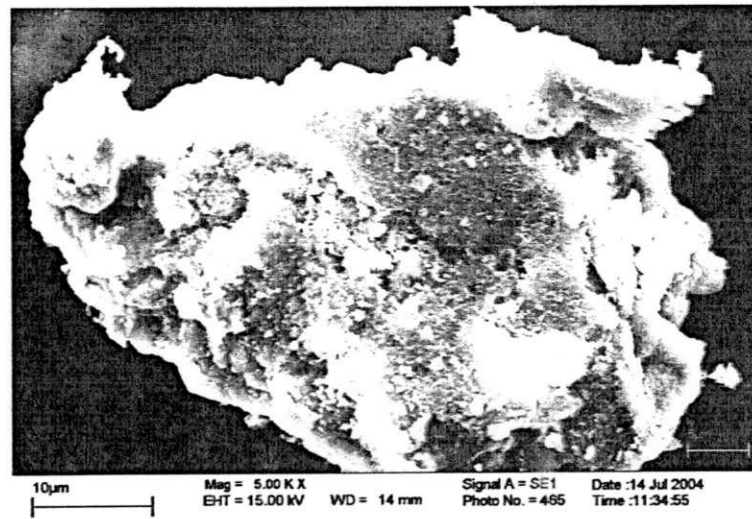


Figura 4.9 – MEV Estrutura dos grãos do caulim #200 *in natura*. Aumento 5000X

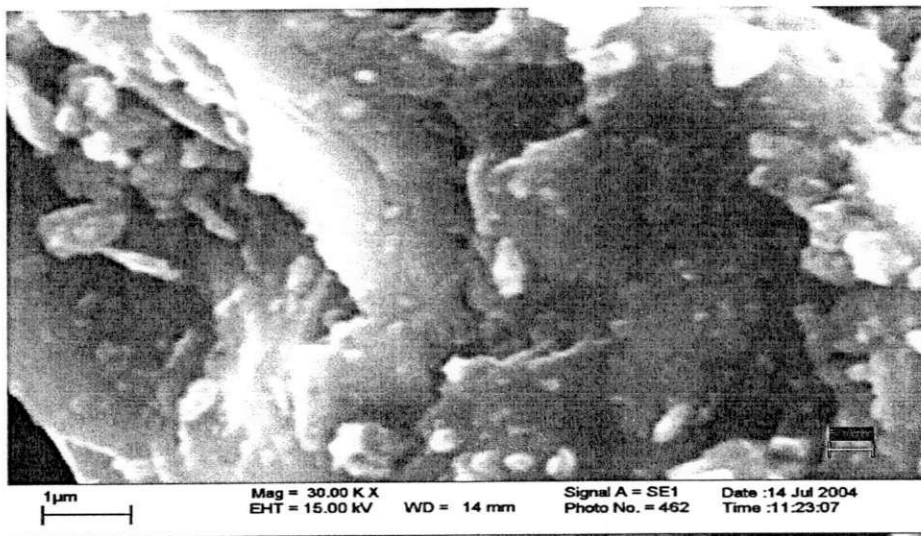


Figura 4.10 – MEV Estrutura dos grãos do caulim #200 calcinado a 700°C. Aumento 30000X

4.1.3.3 Análise Granulométrica por Peneiramento

Os resultados das análises granulométricas das amostras dos caulins são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

O caulim #200 *in natura* não apresentou resíduos na peneira ABNT n° 200. Na peneira ABNT n° 325 ficou retido 6,4% enquanto na peneira ABNT n° 400 16,2%. Para as amostras calcinadas nas temperaturas de 700°C e 900°C, o percentual retido na peneira n° 200 foi de 2,1% e 2,3%, cresceu para 19,6% e 15,3% na peneira n° 325 e para 34,2% e 33,3% na peneira n° 400, respectivamente.

O caulim #325 *in natura* não apresentou resíduos nas peneiras ABNT n° 200 e 325. Na peneira ABNT n° 400 ficou retido 1,2%, passando o complemento 98,8%. Para a amostra calcinada a 700°C e 900°C, respectivamente, o percentual retido na peneira ABNT n° 200 passou para 0,6% e 1,9%, 3,1% e 2,4% na peneira ABNT n° 325 e 5,8% e 5,5% na peneira ABNT n° 400.

Mais uma vez é observada a aglomeração das partículas com a calcinação das amostras de caulim, havendo um acréscimo do percentual retido nas peneiras para as diferentes temperaturas de calcinação. Porém, entre 700°C e 900°C, esses percentuais retidos nas peneiras não parecem sofrer influência das temperaturas.

A NBR 12653 (1991) define que o máximo percentual retido na peneira #325 (45µm) deva ser de 34% para as argilas calcinadas, como características físicas para classificação como pozolanas. O caulim #200 calcinado possui cerca de 80% dos seus grãos mais finos que 45µm. O caulim #325 calcinado apresentou cerca de 95% dos seus grãos menores que 45µm.

Tabela 4.4

Composição granulométrica da amostra do caulim #200

Peneira ABNT	Caulim		Caulim Calcinado					
	#200		700°C		800°C		900°C	
n°	%ret	%Pat	%ret	%Pat	%ret	%Pat	%ret	%Pat
200	0,0	100,0	2,1	97,9	2,3	97,7	2,3	97,7
325	6,4	93,6	19,6	78,3	15,5	82,2	15,3	82,4
400	16,2	77,4	34,2	44,1	33,6	48,6	33,3	49,1

%ret ⇒ percentagem retida

%Pat ⇒ Percentagem que passa da amostra total

Tabela 4.5

Composição granulométrica da amostra do caulim #325

Peneira ABNT	Caulim		Caulim Calcinado					
	#325		700°C		800°C		900°C	
n°	%ret	%Pat	%ret	%Pat	%ret	%Pat	%ret	%Pat
200	0,0	100,0	0,6	99,4	2,3	97,7	1,9	98,1
325	0,0	100,0	3,1	96,3	3,9	93,8	2,4	95,7
400	1,2	98,8	5,8	9,05	5,3	88,5	5,5	90,2

%ret ⇒ percentagem retida

%Pat ⇒ Percentagem que passa da amostra total

4.2.3 Índice de Atividade Pozolânica com a Cal

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos no ensaio do índice de atividade pozolânica com a cal das amostras do caulim calcinado. Os resultados são as médias de três corpos-de-prova, expressos em MPa, e o desvio relativo máximo (>6%) calculado de acordo com as prescrições da NBR 7215.

De acordo com os resultados obtidos, constatou-se que houve variação dos valores da resistência média para uma mesma finura nas diferentes temperaturas. O caulim #200 calcinado nas três temperaturas variou de 7,0 a 8,5 MPa enquanto que, o caulim #325 calcinado teve resultados um pouco melhores variando 7,5 a 8,2 MPa.

Segundo a NBR 12653 (1992), são considerados pozolânicos os materiais que apresentam o índice de atividade pozolânica com a cal, aos 7 dias, cuja resistência à compressão simples deva igual ou superior a 6,0 MPa. De acordo com esta especificação, o caulim calcinado pode ser considerado material pozolânico, pois apresentou valores bem superiores àquele limite.

Tabela 4.6

Índice de Atividade Pozolânica com a Cal das amostras de caulim calcinadas nas diversas temperaturas

Argamassas	RCS (MPa)			Média
	1	2	3	
#200 – 700°C	6,9	7,7	6,6	7,1
#200 – 800°C	8,2	8,9	8,5	8,5
#200 – 900°C	7,2	6,7	7,0	7,0
#325 – 700°C	8,2	8,3	8,0	8,2
#325 – 800°C	7,6	7,6	7,3	7,5
#325 – 900°C	8,0	8,2	8,1	8,1

4.2.4 Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios do índice de atividade pozolânica com o cimento das amostras do caulim calcinadas nas diferentes temperaturas.

Os resultados do índice de atividade pozolânica com cimento variaram de 86,0% a 99,4% para o caulim #200 e 92,2% a 99,0% para o caulim #325.

A NBR 12653 (1992) estipula um valor mínimo de 75% para o índice de atividade pozolânica com o cimento. Portanto, os caulins #200 e #325 calcinados nas diferentes temperaturas apresentaram índices de atividade pozolânica com o cimento satisfatórios, superiores a 75%.

Neste ensaio, o teor de substituição do cimento é de 35%. Nota-se que, com esse teor de elevado, as temperaturas de calcinação mais altas conduziram a maior resistência em ambas as finuras. Isto também foi observado nas resistências das argamassas com 40% de substituição.

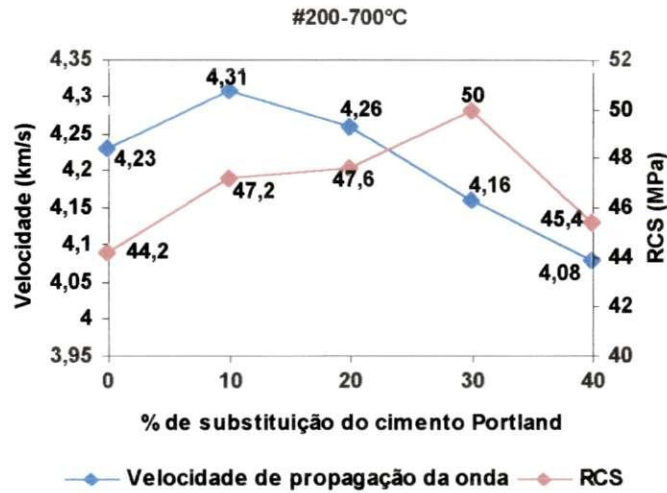


Figura 4.11 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#200-700°C) x Resistência à Compressão Simples

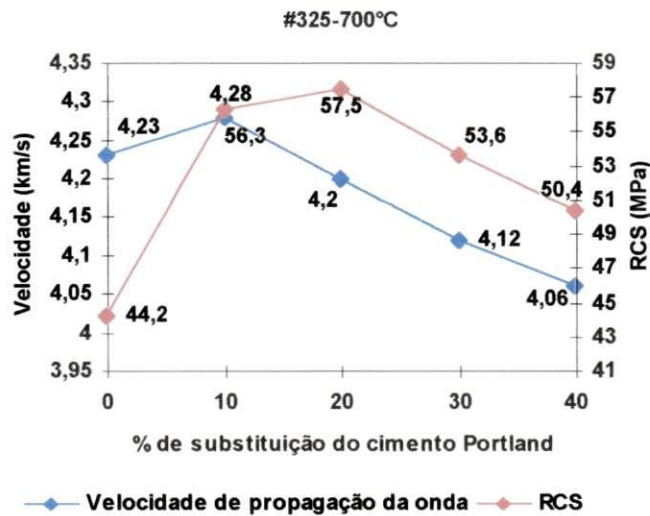


Figura 4.12 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#325-700°C) x Resistência à Compressão Simples

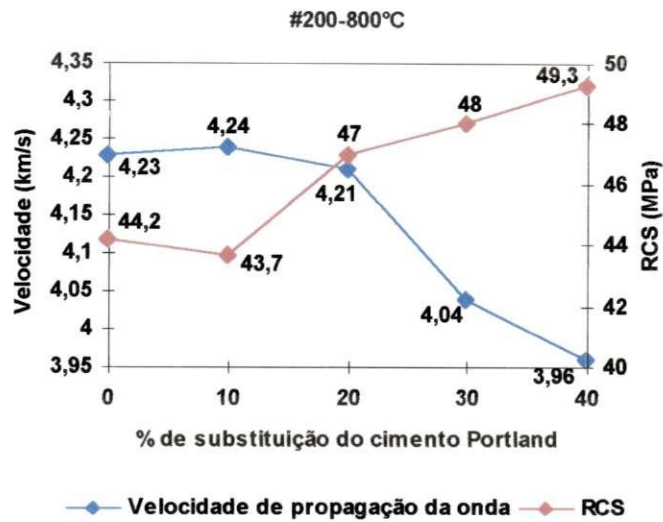


Figura 4.13 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#200-800°C) x Resistência à Compressão Simples

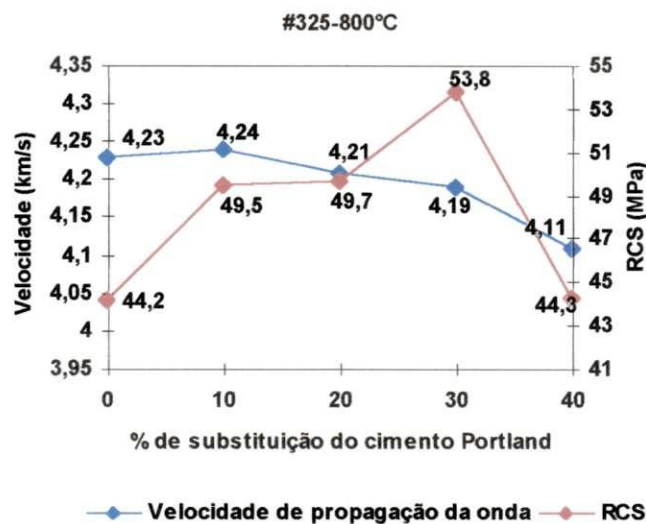


Figura 4.14 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#325-800°C) x Resistência à Compressão Simples

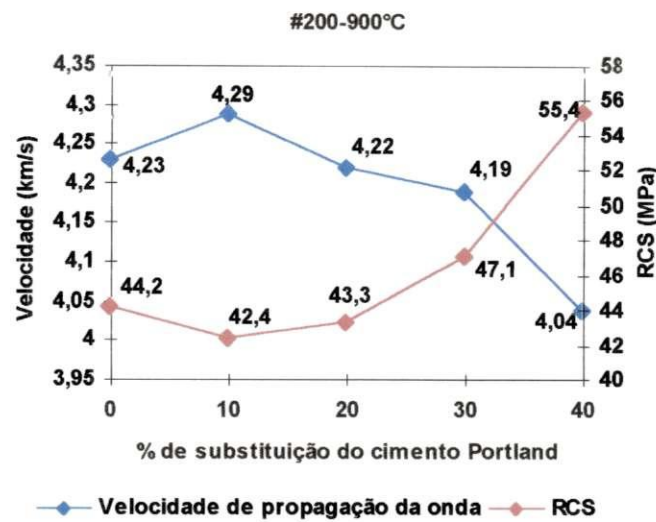


Figura 4.15 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#200-900°C) x Resistência à Compressão Simples

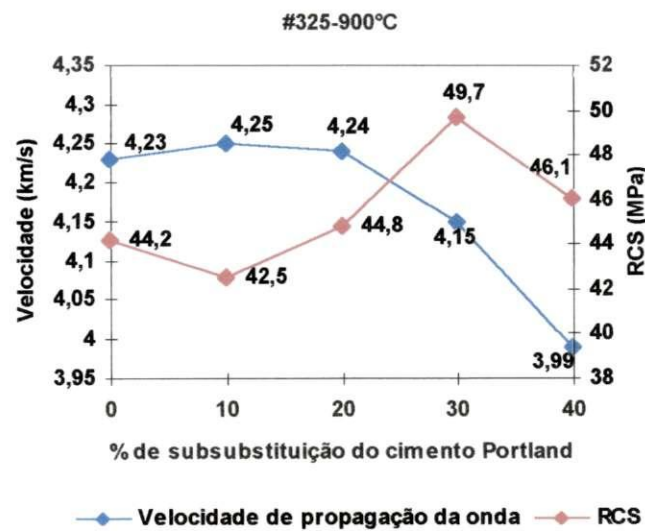


Figura 4.16 – Velocidade de propagação da onda ultra-sônica x % de substituição do cimento por caulim calcinado (#325-900°C) x Resistência à Compressão Simples

4.3.2 Resistência à Compressão Simples

Três variáveis estão envolvidas no presente estudo da resistência à compressão das argamassas com substituição parcial do caulim calcinado, usado em duas finuras.

- % de substituição
- Temperatura de calcinação
- Tempo de cura

Como base, vai-se considerar para o caulim a temperatura de calcinação de 700°C, idade de 28 dias.

4.3.2.1 Influência do Teor de Substituição

Na Figura 4.17, pode-se ver o comportamento das argamassas com diferentes teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 700°C. Os resultados com o material calcinado nas outras temperaturas encontram-se no Anexo A2.

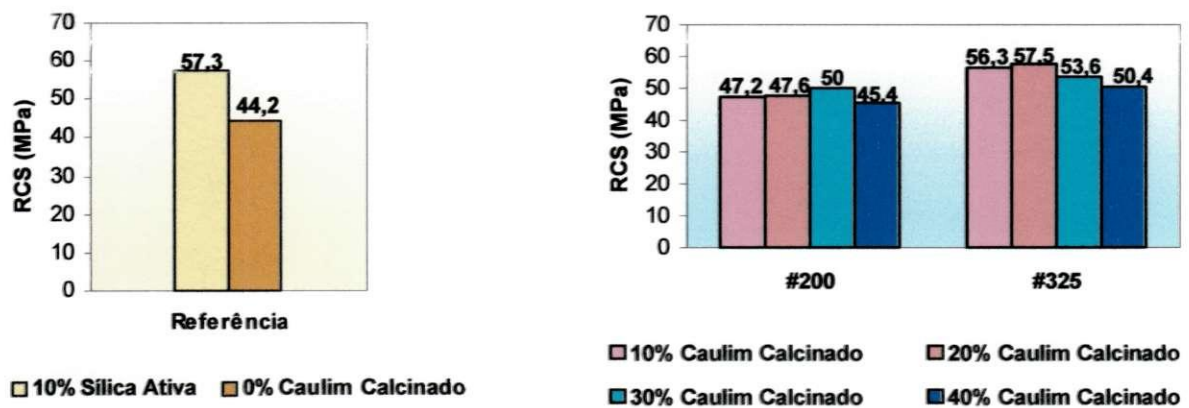


Figura 4.17 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325–700°C

Vê-se que, com a substituição do cimento por caulim calcinado #200, houve um aumento na resistência nos teores de 10%, 20% e 30% de substituição em relação à argamassa de referência sem substituição, sendo, porém ela menor em relação aos 10% de substituição por sílica ativa. Este incremento na resistência em relação à referência sem substituição pode ser atribuído à formação de uma maior quantidade de hidratos devido à reação pozolânica do caulim calcinado com o hidróxido de cálcio gerado pela hidratação dos silicatos do cimento.

No caso do caulim #200, o percentual de substituição que conduziu a maior resistência foi 30%. O caulim #325 apresentou um teor de substituição melhor em torno de 20%.

D. D. Vu *et al.* (2001), em trabalho semelhante, encontraram acréscimo de resistência com até 25% de substituição do cimento em relação à referência. Com 30% de substituição já houve um ligeiro decréscimo. Gonçalves (2003) achou comportamento semelhante ao aqui apresentado, como se vê na Figura 4.18.

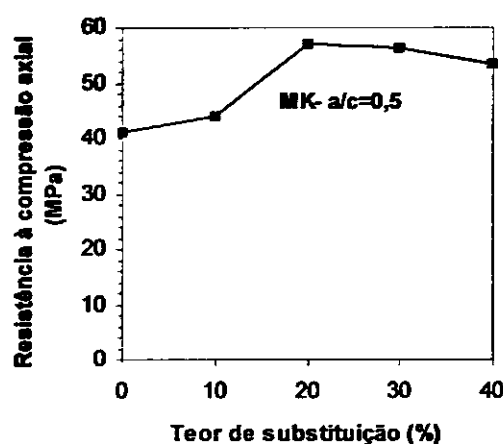


Figura 4.18 – Influência do teor de substituição de cimento por metacaulinita na resistência à compressão axial (GONÇALVES, 2003)

É notório na Figura 4.17, o efeito da finura do caulim calcinado na resistência à compressão das argamassas. Para o teor de 20%, tem-se um acréscimo de 20% na resistência ao passar da #200 para #325. Para a mesma finura, a resistência atingiu valor equivalente à da referência com 10% de sílica ativa.

4.3.2.2 Influência da Temperatura de Calcinação

Na Figura 4.19, pode-se ver o comportamento das argamassas com as diferentes temperaturas de calcinação, curadas aos 28 dias, com 20% de substituição do cimento Portland. Os demais resultados encontram-se no Anexo A3.

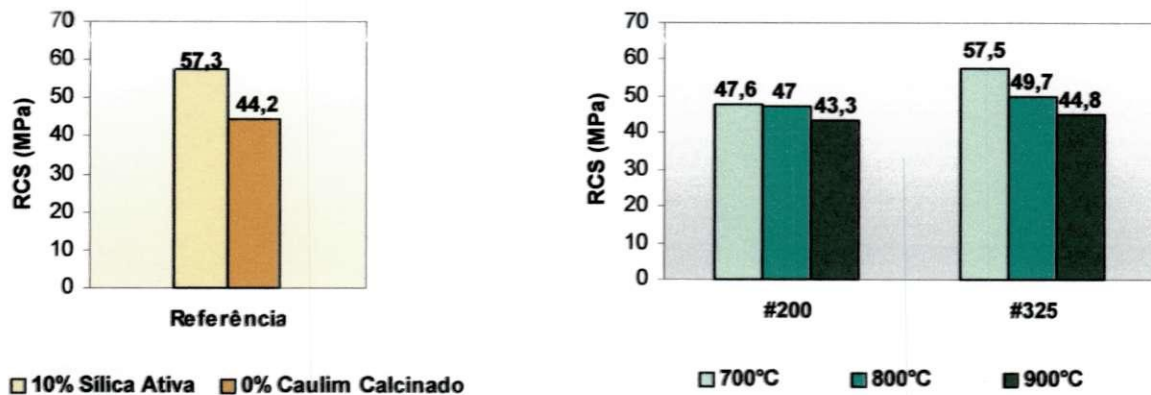


Figura 4.19-Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com 20% de caulim calcinado #200 e #325

A temperatura de calcinação de 700°C conduziu a melhor resultado no ganho da resistência em ambas as finuras, sendo mais significativa a diferença para o caulim #325. Pode ser que o acréscimo de temperatura de queima provoque ligeiro aumento na aglutinação

da partícula, reduzindo ligeiramente a atividade do material. Mesmo assim, a 900°C a resistência se mantém da mesma ordem da de referência sem substituição.

Em todas as temperaturas testadas, confirma-se o efeito da finura. As resistências obtidas com o caulim #325 calcinado sempre foram superiores àquelas conseguidas com o caulim #200 calcinado.

4.3.2.3 Influência do Tempo de Cura

Na Figura 4.20, pode-se ver o comportamento das argamassas nas diferentes idades de cura com os diversos teores de substituição do cimento Portland por caulim calcinado a 700°C. Na Figura 4.21, tem-se a evolução da resistência das argamassas de referência. Os demais resultados encontram-se no Anexo A4. Observa-se que em todos os casos ocorreu aumento da resistência com a idade, como era de se esperar. Em todos os teores de substituição, a resistência foi superior à da argamassa de referência sem substituição nas três idades de cura. O mesmo não aconteceu em relação à argamassa com sílica ativa, que aos 7 e 28 dias teve a resistência superior as outras. Apenas aos 90 dias a resistência da argamassa com 20% de substituição do caulim #325 calcinado foi equivalente à da argamassa com sílica ativa.

Para o teor de 20% de substituição, o caulim#325 calcinado produziu um acréscimo na resistência entre os 28 e 90 dias da ordem de 10%, o que também ocorreu com a sílica ativa.

Interessante notar que, com o teor de 40% de substituição, têm-se maiores acréscimos na resistência próximos dos 40% entre 7 e 90 dias. Isto porque a substituição do cimento na matriz gera menos hidróxido de cálcio presente, o que retarda a reação pozolânica.

Na argamassa de referência com 0% de substituição, esse acréscimo foi da ordem de 30% e com 10% de sílica ativa esteve nas vizinhanças do valor citado de 40%.

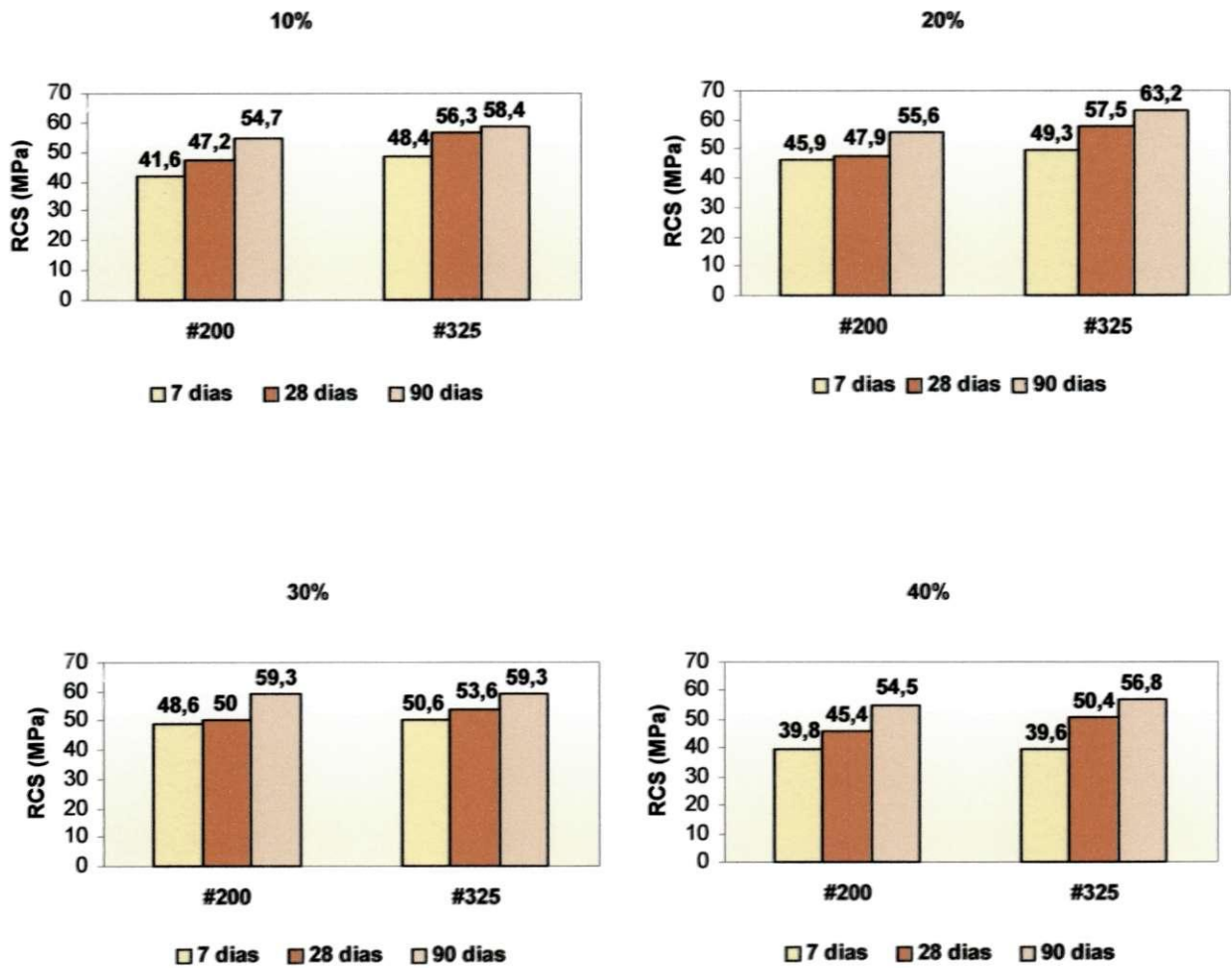


Figura 4.20 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 700°C

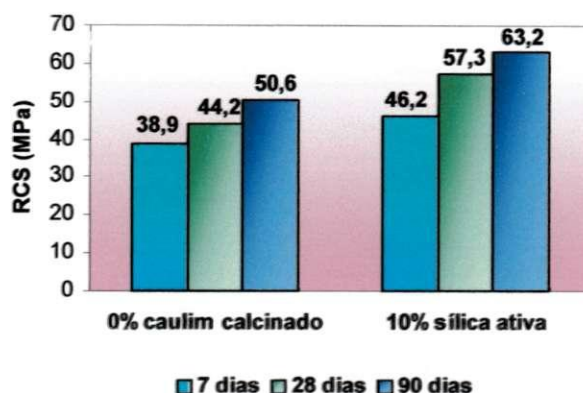


Figura 4.21 – Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas de referência

4.3.3 Determinação da Absorção de água por Imersão, Índice de Vazios e Massa Específica

Nas Figuras 4.22 a 4.25, são apresentadas as curvas do ensaio de absorção por imersão, índice de vazios, massas específicas seca e saturada respectivamente.

Os resultados apresentados nas figuras 4.22 e 4.23 mostram que a substituição de 10% do cimento por caulim calcinado #200 e #325–700°C praticamente não influenciou na absorção de água pelas argamassas comparando com a argamassa de referência sem substituição, o mesmo acontecendo com o índice de vazios obtido como indicado na NBR 9778 (1987). Com relação a 20% e 30% de substituição do cimento, houve redução da absorção e do índice de vazios para as duas finuras, sendo evidenciada a menor absorção para o caulim #325-700°C. A redução do índice de vazios deve-se a um maior volume de hidratos formados, comprovado pelo aumento da resistência, causado pelo gel de C-S-H resultante da reação pozolânica entre a metacaulinita e o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento, que reduz a porosidade com o refinamento dos poros. A redução da absorção e maior

dificuldade de penetração da água deve-se ao fato do gel de C-S-H reduzir a quantidade e a conectividade dos poros dentro da argamassa. Gonçalves (2003) encontrou em seu trabalho que misturas contendo 10%, 20% e 30% de substituição do cimento por metacaulinita tiveram diminuição da porosidade total de 12%, 13% e 14% em relação à argamassa de referência sem substituição. Aqui merece discussão a questão da porosidade total. Imagina-se que queira dizer porosidade que permite acesso de água.

A substituição de 40% provocou aumento da absorção e do índice de vazios sendo ligeiramente menor para o caulim calcinado #325. Existem vários fatores que podem estar inter-relacionados com este fato:

A diminuição do cimento pela substituição resultando em menos material cimentício; aumento da porosidade provocado pelo aumento da zona de transição; diminuição da reação pozolânica; a porosidade pode ser capilar ou não.

Com relação às massas específicas seca e saturada, Figuras 4.24 e 4.25, observou-se redução da massa específica seca para ambas as finuras em todos os percentuais de substituição do cimento, evidenciadas por menor valor para a finura caulim #325 e influenciada pelo percentual de substituição do cimento. Com o aumento do percentual de substituição houve diminuição da massa específica seca. Isto parece coerente pelo fato de se substituir o cimento, cuja densidade real é de 3,1 por um outro material com densidade real de 2,6.

Para a massa específica saturada, praticamente não houve variação no valor com 10% de substituição em relação à argamassa de referência. Nos percentuais de 20 e 30%, houve decréscimo, sendo o maior valor da massa para o caulim #200. Essa diminuição pode ser em razão da menor absorção de água nesses percentuais, ou seja, maior refinamento da estrutura dos poros. Com 40% de substituição houve aumento devido maior absorção e índice de vazios.

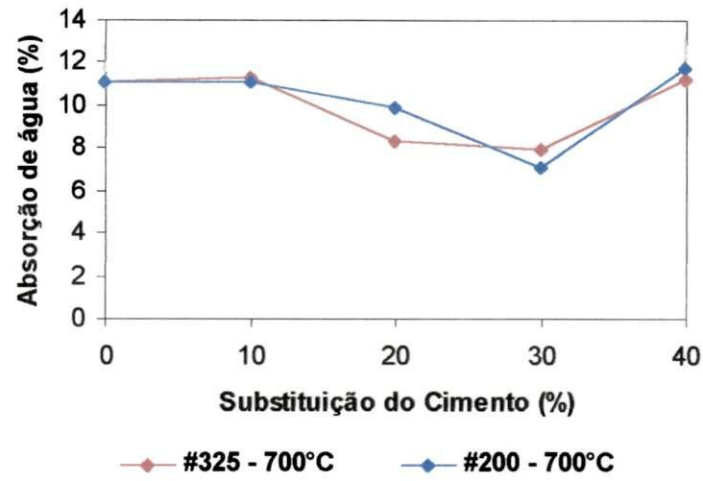


Figura 4.22 – Absorção de água por imersão (%) x Substituição do Cimento (%)

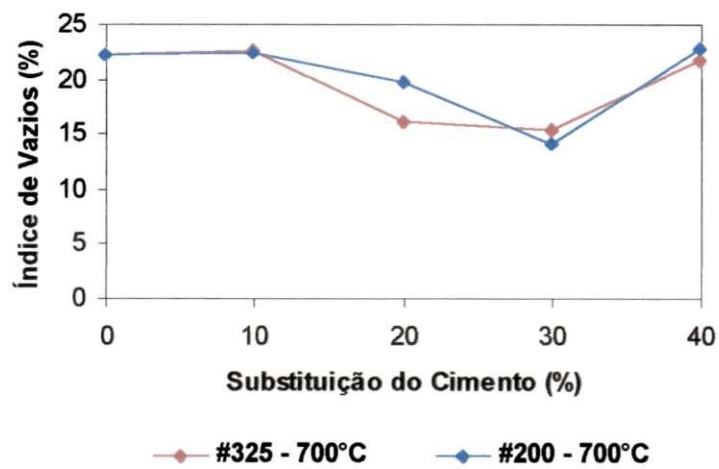


Figura 4.23 – Índice de Vazios (%) x Substituição do Cimento (%)

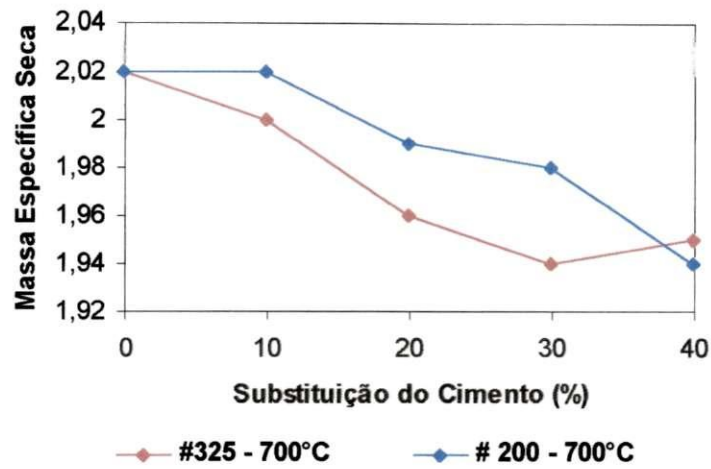


Figura 4.24 – Massa Específica Seca x Substituição do Cimento (%)

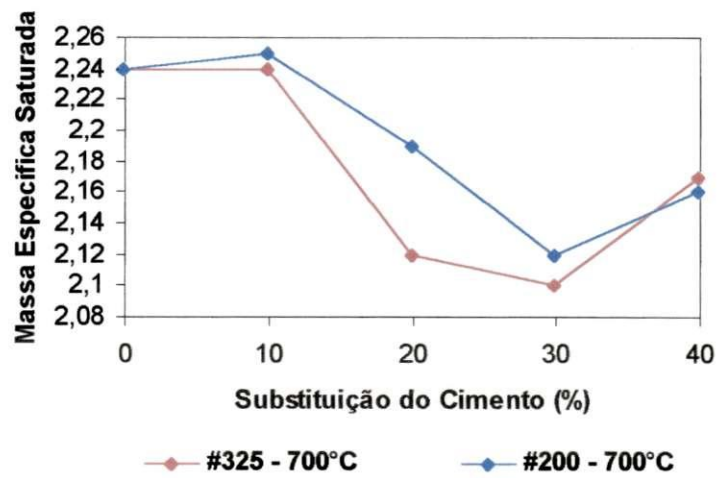


Figura 4.25 – Massa Específica Saturada x Substituição do Cimento (%)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a viabilidade do emprego de um caulim do Estado da Paraíba como material de substituição do cimento Portland.

Foram usados teores de substituição de 10%, 20%, 30% e 40%, temperaturas de calcinação do material de 700°C, 800°C e 900°C e duas finuras: uma correspondente a 100% do material *in natura* passando na peneira ABNT nº 200 (75µm) e outra relativa ao material passando totalmente na peneira ABNT nº 325 (45µm).

De acordo com o trabalho experimental, pode-se concluir que:

- A composição química do caulim utilizado atende aos requisitos da NBR 12653 (1992), bem como os da ASTM Standard (1989) e Indian Standart (1982) relativas a materiais pozolânicos;
- O ensaio de ATD confirmou que a faixa de calcinação pode-se encontrar entre 700°C e 800°C;
- O DRX mostrou, que nas temperaturas adotadas para calcinação, o caulim transformou-se em metacaulim, com os picos de caulinita desaparecendo nos difratogramas;

- A calcinação promoveu aglomeração dos grãos reduzindo a finura do material *in natura*, porém o material calcinado apresenta finura 4 a 5 vezes superior à do cimento;
- O ensaio de ultra-som mostrou que 10% de substituição do cimento não provocou diminuição da velocidade de propagação da onda. Já nos demais teores, apesar do aumento da resistência, a velocidade de propagação de onda ultra-sônica diminuiu devido a um possível aumento na porosidade e diminuição da densidade da argamassa;
- Não é simples correlacionar a resistência à compressão com a velocidade de propagação da onda ultra-sônica, quando se usa materiais de substituição parcial do cimento;
- A substituição do cimento por 20% de caulim #325 calcinado na temperatura de 700°C, aos 28 dias, conduziu à mesma resistência que 10 % de sílica ativa; aos 7 dias, o teor de 30 % dos dois caulins já é equivalente aos 10% de sílica ativa;
- A substituição de 30% do cimento por caulim #325 calcinado na temperatura de 800°C, aos 7 e aos 90 dias , promoveu um ganho de resistência superior aos 10% de sílica ativa;
- O caulim calcinado na temperatura de 900°C promoveu baixa resistência inicial, aos 7 dias, nos níveis de 10%, 20% e 30% de substituição do cimento, sendo inferior as argamassas de referência. Aos 28 e 90 dias, os melhores resultados foram de 30% e 40% em relação à argamassa de referência sem substituição;

- Com relação ao tempo de cura, o ganho da resistência foi crescente ao longo do tempo, em todos os teores de substituição nas três temperaturas de calcinação;
- Os ensaios que determinam os índices de atividades pozolânicas com a cal e com o cimento, respectivamente, demonstraram que o caulim calcinado possui uma boa atividade pozolânica, com índices bem acima do exigido pelas respectivas normas;
- A absorção de água diminuiu até o teor de 30% de substituição do cimento por caulim calcinado. Na taxa de 40% de substituição a absorção aumentou;
- O índice de vazios apresentou o mesmo comportamento diminuindo até quando se usou 30% de substituição;
- A massa específica diminuiu com até 40% de substituição do cimento. A massa específica saturada atingiu o valor mínimo com 30% de substituição;
- O conjunto de resultados mostra que o melhor teor de substituição é em torno de 30%. A temperatura de calcinação de 700°C é suficiente e o material passando na peneira nº 325 apresenta melhor desempenho;
- O uso do caulim de Juazeirinho calcinado como material de substituição do cimento, pode contribuir para a redução da emissão de CO₂, criar mais empregos regionais, reduzir custos de transporte e facilitar o uso na Região Nordeste de um material pozolânico de alta performance capaz de promover benefícios tecnológicos aos concretos e argamassas inclusive melhorando sua durabilidade.

SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Dando continuidade a este trabalho, são sugeridos alguns aspectos que merecem ser estudados:

- Aplicação do caulim calcinado como material de substituição do cimento Portland diretamente no concreto e verificação de seu efeito nas propriedades mecânicas.
- Durabilidade do concreto com caulim calcinado ao longo do tempo em condições reais de uso e em laboratório, verificando-se seu comportamento face a ataques por sulfatos e cloretos.
- Efeito do beneficiamento do caulim calcinado através de moagem para tornar maior sua superfície específica, em concretos e argamassas de alto desempenho.
- Acompanhamento dos compostos formados a partir das reações entre o hidróxido de cálcio e o caulim calcinado, através de ensaios de ATG, ATD e DRX.
- Desempenho de matrizes cimentícias com caulim calcinado e incorporação de fibras vegetais.
- Potencialidades do rejeito industrial do caulim como material de substituição do cimento Portland, ou como filler em concretos e argamassas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6474 - Cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7224 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da área específica. Rio de Janeiro, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8802 - Concreto Endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro, 1985.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5736 - Cimento Portland Pozolânico. Rio de Janeiro, 1986.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9778 - Argamassa e Concreto Endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e Massa específica. Rio de Janeiro 1987.

American Society for Testing and Materials, ASTM C618, Specifications for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement, 1989.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5751 - Índice de atividade pozolânica com a cal. Rio de Janeiro, 1992.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5752 - Materiais Pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland. - Índice de atividade pozolânica com o cimento. Rio de Janeiro, 1992.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12653 -Materiais Pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro, 1992.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13276 - Argamassas para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - Determinação do teor de água para obtenção do índice de consistência Padrão, Rio de Janeiro, 1995.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215 – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

AQUINO, W.; LANGE, D.A.; OLEK, J. The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. *Cement & Concrete Composites*, v.23, p.485-493, 2001.

BOSE, J.L.; KOUAME, K; PERA J. Improvement of concrete durability in tropical marine environment by adding metakaolin and superplasticisers, In: PROCEEDINGS OF THE SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, v. 1, p. 448-57, Omiya, Japan, 1993.

CALLEJA, C.J. *Las Puzolanas*. Instituto Eduardo Torroja, Madrid, 1958.

CASTRO SOBRINHO, J.F. *Pozolana como material de construção: Sua fabricação artificial em Urubupungá*, Centrais Elétricas de São Paulo, São Paulo, 1970.

DANTAS, R.R. Relatório de estágio supervisionado na CAULISA, Indústria de Caulim – S/A, Campina Grande –PB, 1983.

DAVIS, R., A Review of pozzolanic material and their use in concrete, USA, 1949.

FRIAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes, *Cement and Concrete Research*, v.30, p.561-569, 2000.

GIOLITO, I. *Métodos Termoanalíticos de Investigação I – Análise Térmica Diferencial*, Departamento de Química fundamental, Instituto de Química, USP, 1974.

GJORV, O. High strength concrete. In: V. M. Malthora, Editor, *Advances in concrete technology*. American Concrete Institute, Montreal, Canadá p.21-77, 1992.

GONÇALVES, J.P. *Desenvolvimento de materiais utilizando argila calcinada como substitutivo parcial do cimento Portland*, Exame de qualificação para candidatura ao doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro. 2003.

HAGO, A.W.; AL-RAWAS, A.A.; AL-RIYAMI, A. Effect of varying cement content and curing conditions on the properties of sarooj (artificial pozzolana), *Building and Environment*, v.37, p.45-53, 2002.

HE, C.; MAKOVICK, E.; OSBAECK, B. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, v.9, p. 165-187, 1994.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BANDOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, v. 20, p.73-80, 2001.

KHATIB J.M.; WILD, S. Sulphate resistance of metakaolin mortar. *Cement and Concrete Research*, v. 28, p. 83-92, 1998.

KIYOHARA, P.K.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; FERREIRA, H.C. Algumas Propriedades Físico-Químicas de Caulins da Amazônia (Rio Jarí e Rio Capim) e do Estado da Paraíba (Campina Grande). In: CONVENÇÃO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 7.,1974, , São Paulo, p. 49 1974.

KOSTUCH, J.A.; WALTERS, G.V.; JONES, T.R. High performance concrete incorporating metakaolin a review, *Concrete 2000*. University of Dundee. P. 1799-1811, 1993.

LUZ, A.B.; CHAVES, A.P. *Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel*, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. *Cement & Concrete Composites*, v. 15, p.185-214, 1993.

MATHER, K. Cement/aggregate reaction: What is problem. Case Histories n.2 *Geological Society of America*, p. 17, 1958.

MEHTA, K.; MONTEIRO, J.P. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo: Pini, 1994.

MORSY, M.S.; ABO EL-ENEIN S.A.; HANNA, G.B. Microstructure and hydration characteristics of artificial pozzolana-cement pastes containing burnt kaolinite clay. *Cement and Concrete Research*, v.27, p.1307-1312, 1997.

NEVILLE, A.M. *Propriedades do concreto*, 2. ed., São Paulo: Pini, 1997.

ORIOLE, M.; PERA J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. *Cement and Concrete Research*, v.25, p.265-270, 1995.

O'FARRELL, M.; WILD, S.; SABIR, B.B. Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar. *Cement & Concrete Composites*, v.23, p.81-91, 2001.

OLIVEIRA, D.F. *Estudo da reação pozolana artificial e cal: Influência do tipo de pozolana, tempo de cura, temperatura de reação e temperatura de calcinação sobre a resistência mecânica das argamassas*. 1995. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1995.

ROLIM, H.O. *Potencial de uso agrícola do rejeito de caulim*, 2003. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2003.

ROSKIL INFORMATION SERVICE LIMITED, *The economic of kaolin*, 2 Clapham Road, London, SW9 OJA, UK, 9. ed, p.7, 1996.

ROSKIL INFORMATION SERVICE LIMITED, *The economic of kaolin*, 2000

RUAS, A.P.L. Produção de pozolanas artificiais. In: REUNIÃO DE TÉCNICAS DA INDÚSTRIA DO CIMENTO 25, ABCP, São Paulo, 1977.

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

SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F.R. *Concreto e seus materiais: Propriedades e Ensaio*, São Paulo: Pini, , 1986.

SHA W.; PEREIRA, G.B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cement & Concrete Composites*, v.23, p. 455-461, 2001.

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G.S.; SHTER, G.E. The effect of A dhydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p.405-416, 2003.

SILVA, C.R. *Cais aditivadas com Pozolana e cimento Portland*. 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1992.

SILVA, S.P. Caulim DNPM/PA, Desenvolvido pelo Departamento de Produção Mineral, Brasília, 1997-2001. Apresenta textos e dados sobre a produção mineral brasileira. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/suma2001/caulim-revisado.doc>>. Acesso em: abril de 2003.

SOUSA, J.B.M. Ocorrência, distribuição e variabilidade granulométrica da argila caulim nos pegmatitos das regiões de Equador-RN e Junco do Seridó-PB, 1997 159f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-PB.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de argilas*, 2. ed. rev. amp., São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

TARTUCE, R.; GIOVANNETTI, E. *Princípios Básicos sobre Cimento Portland*, 1. ed. São Paulo: Pini: IBRACON, 1990.

VARSHNEY, R.S. *Concrete technology*. Oxford: IBH Company, 1982.

VU, D.D.; STROEVEN, P.; BUI, V.B. Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete. *Cement & Concrete Composites*, v.23, p.471-478, 2001.

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

ANEXO A

ANEXO A1

Difratogramas do caulim calcinado

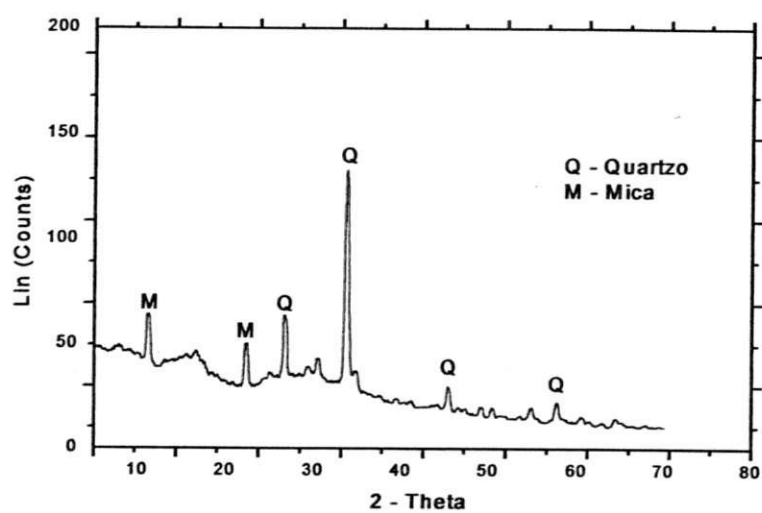


Figura A1.1 – Difratoograma do caulim #200-800°C

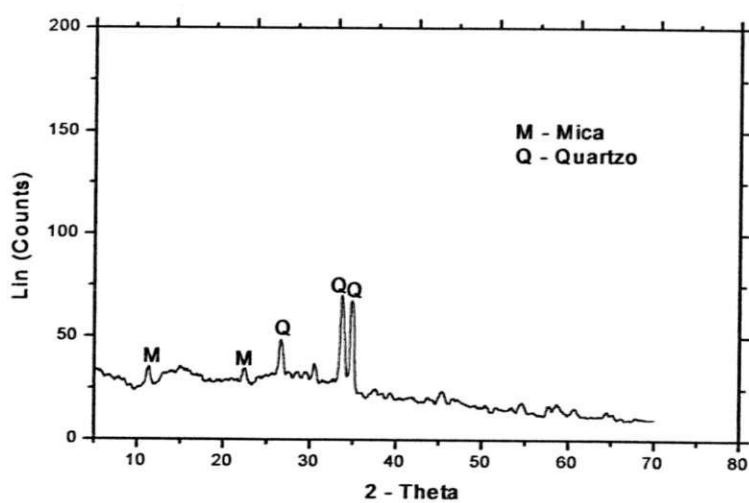


Figura A1.2 – Difratoograma do caulim #200-900°C

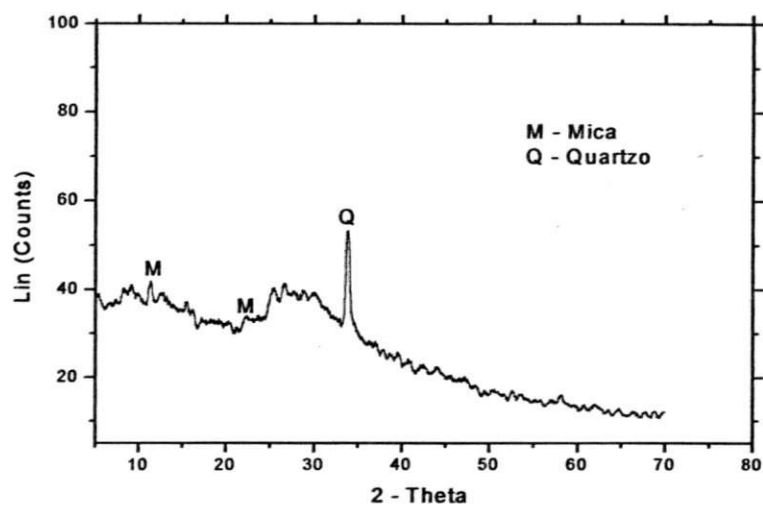


Figura A1.3 – Difratoograma do caulim #325-800°C

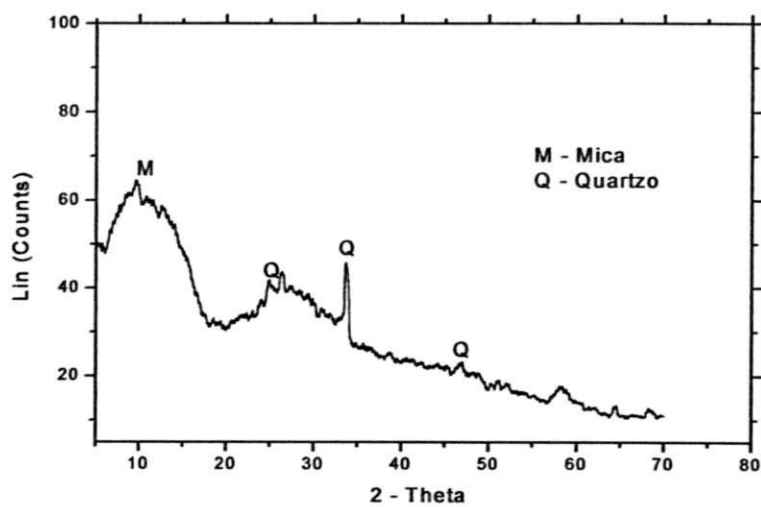


Figura A1.4 – Difratoograma do caulim #325-900°C

ANEXO A2

RCS em função do teor de substituição do cimento

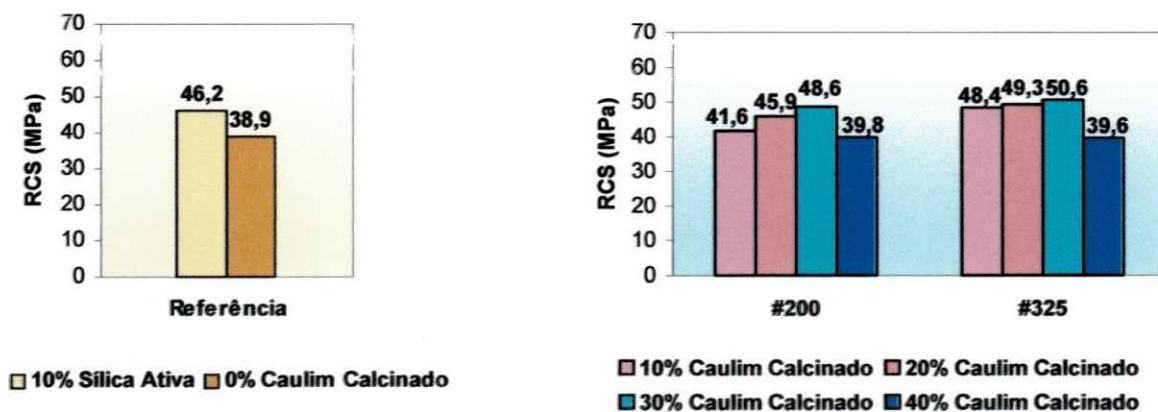


Figura A2.1 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-700°C

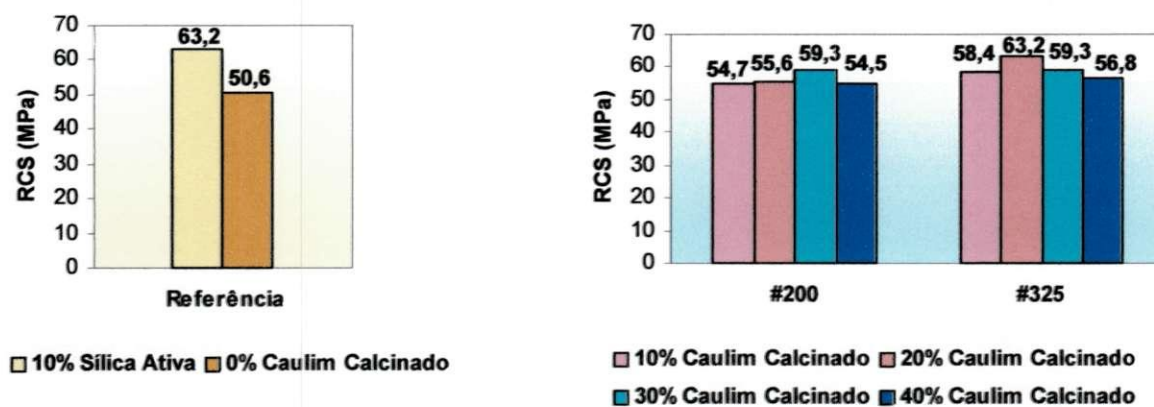


Figura A2.2 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-700°C

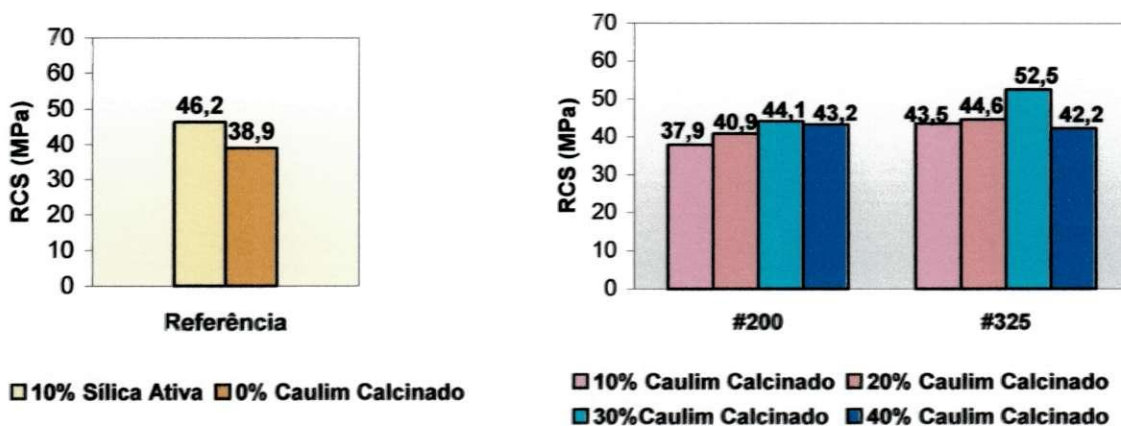


Figura A2.3 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-800°C

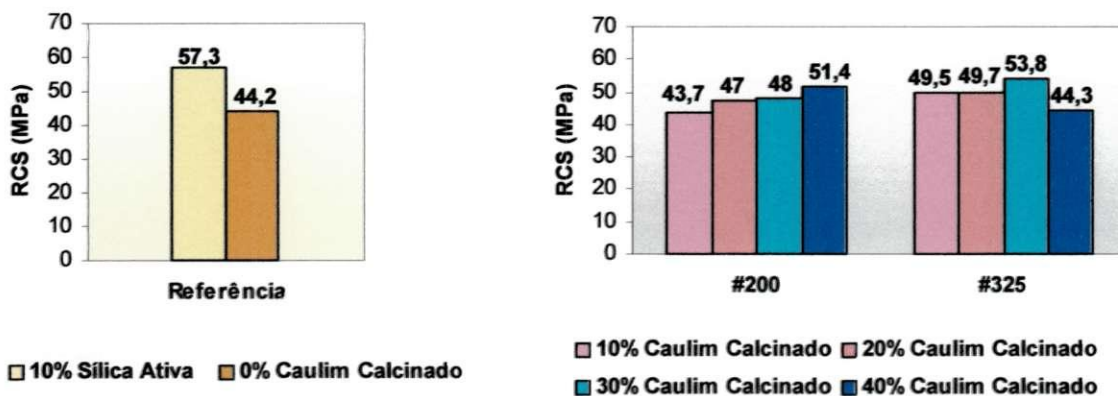


Figura A2.4 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-800°C

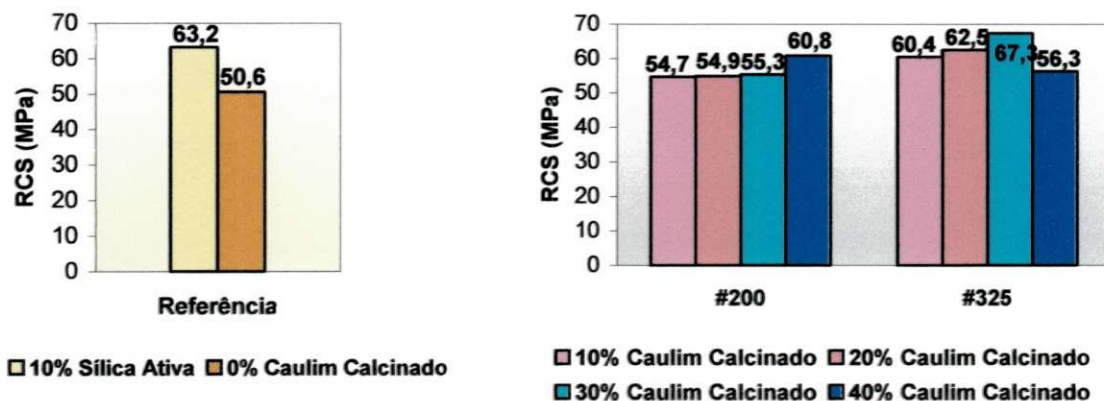


Figura A2.5 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-800°C

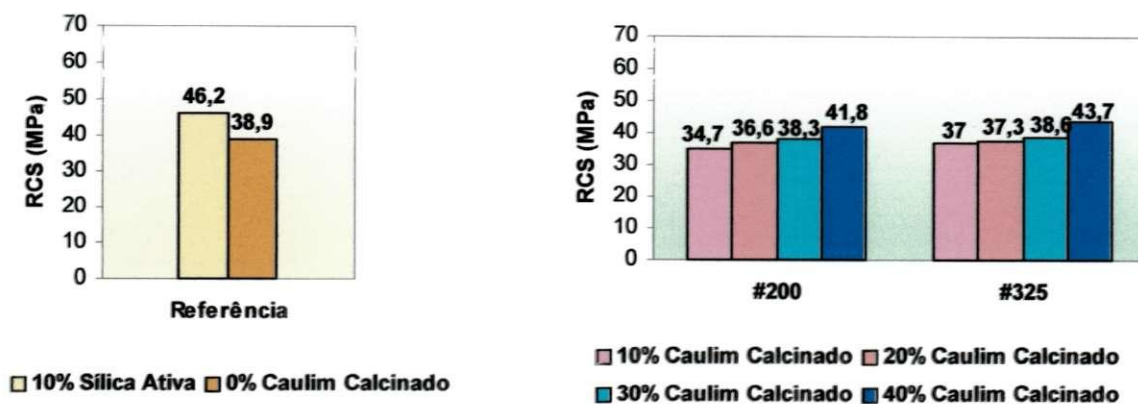


Figura A2.6 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-900°C

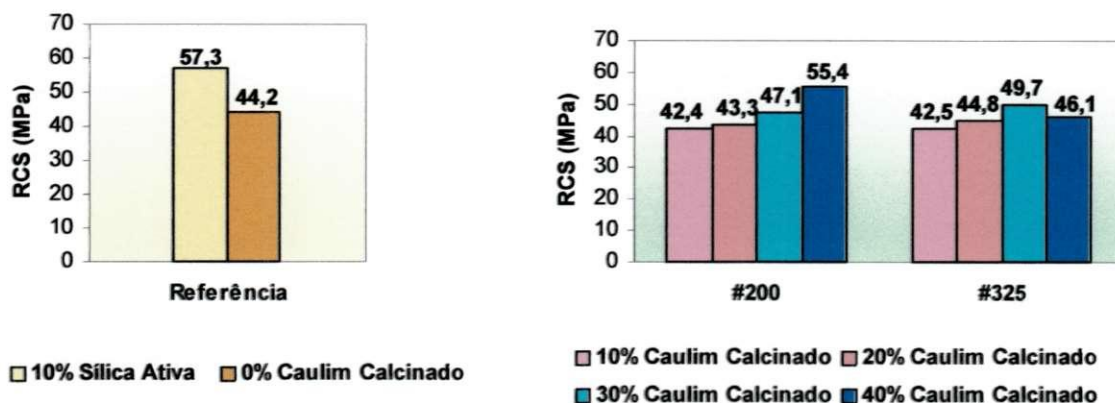


Figura A2.7 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-900°C

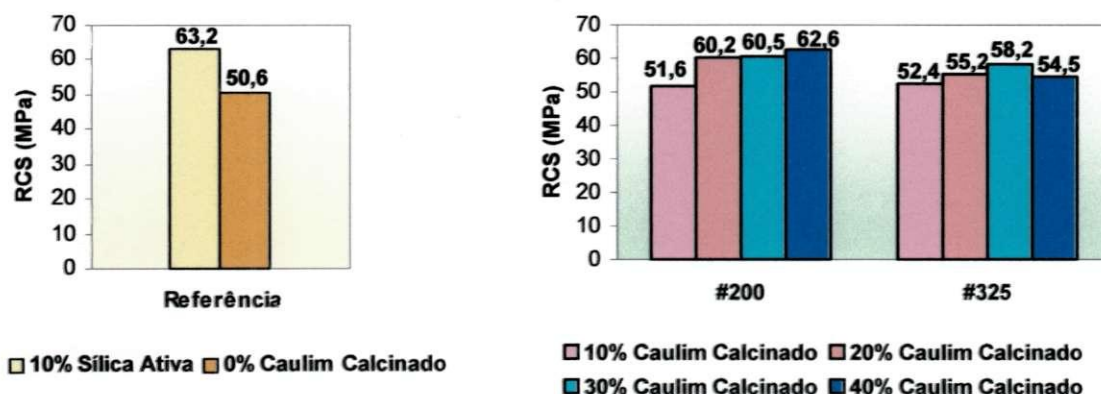


Figura A2.8 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência e com caulim calcinado #200 e #325-900°C

ANEXO A3

RCS em função da temperatura de calcinação do caulim

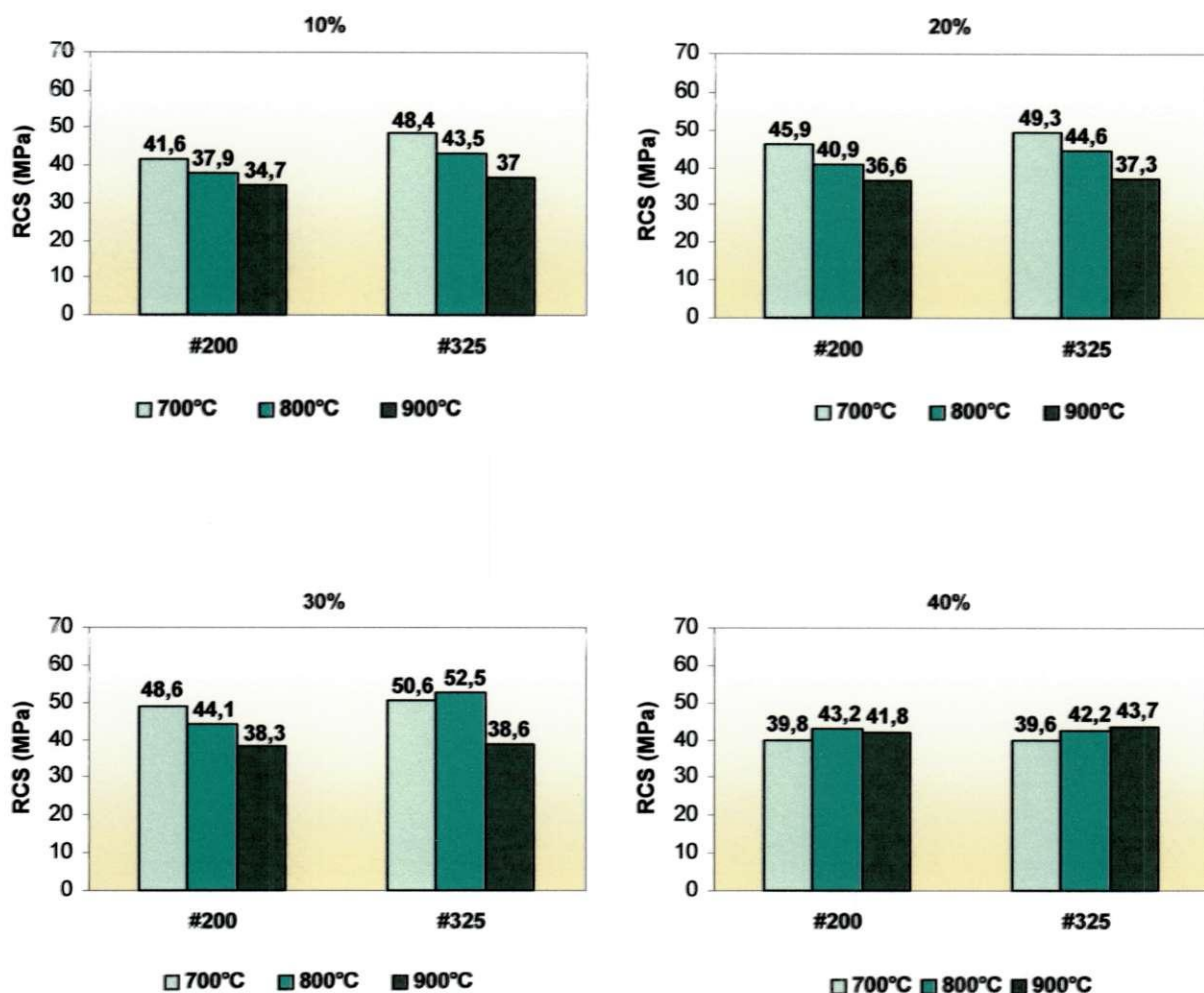


Figura A3.1 - Resistência à Compressão Simples aos 7 dias em função da temperatura de calcinação com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado

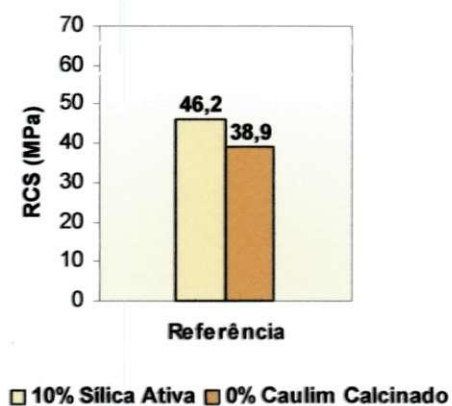


Figura A3.2 – Resistência à Compressão Simples aos 7 dias das argamassas de referência

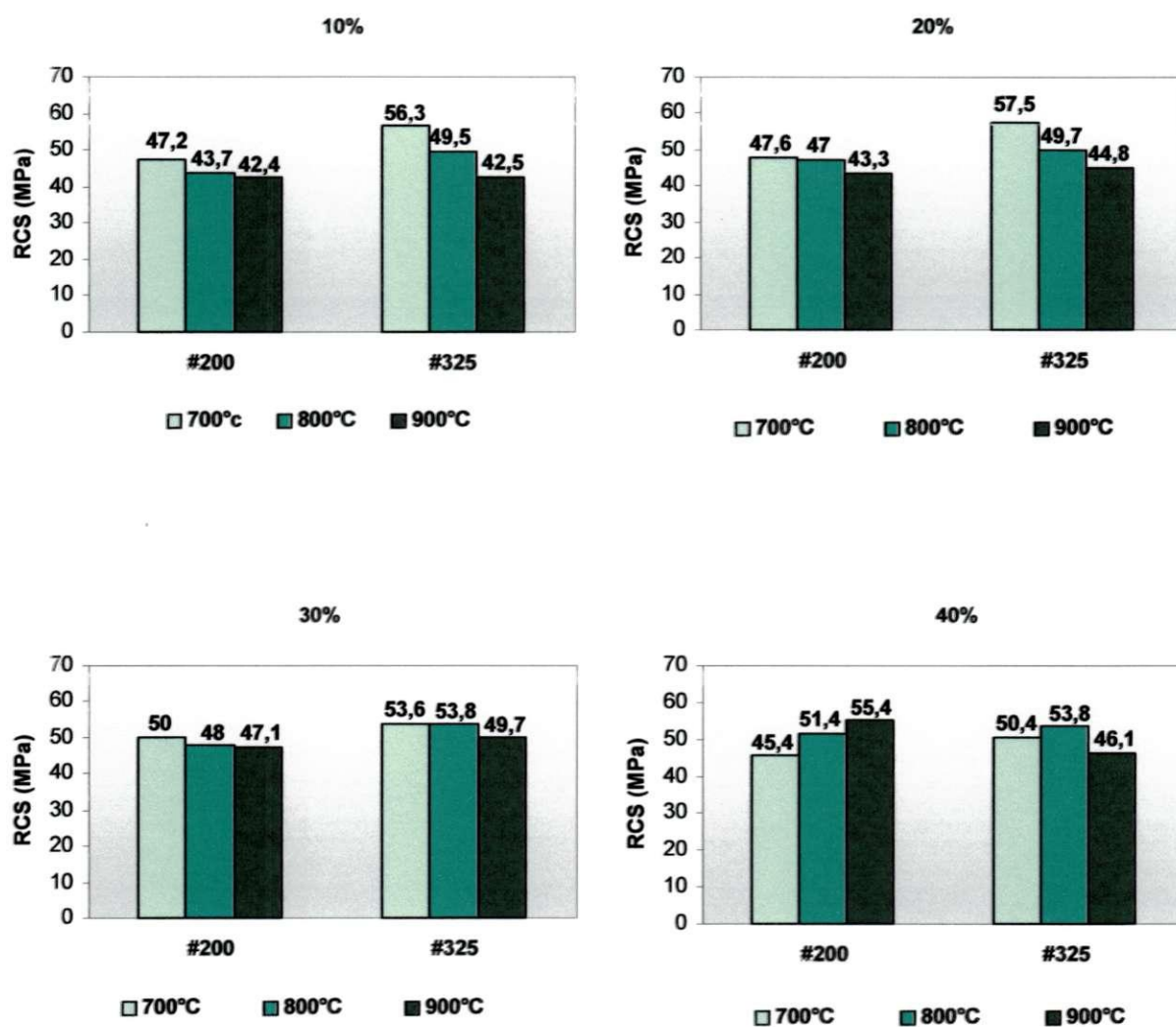


Figura A3.3 - Resistência à Compressão Simples aos 28 dias em função da temperatura de calcinação com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado

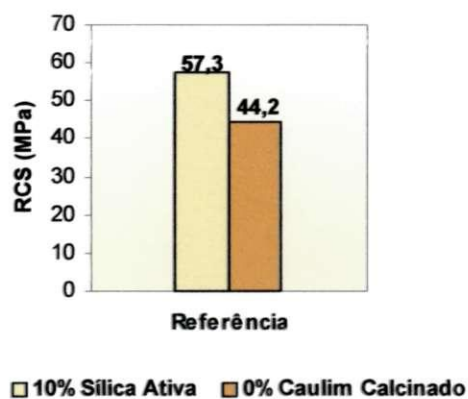


Figura A3.4—Resistência à Compressão Simples aos 28 dias das argamassas de referência

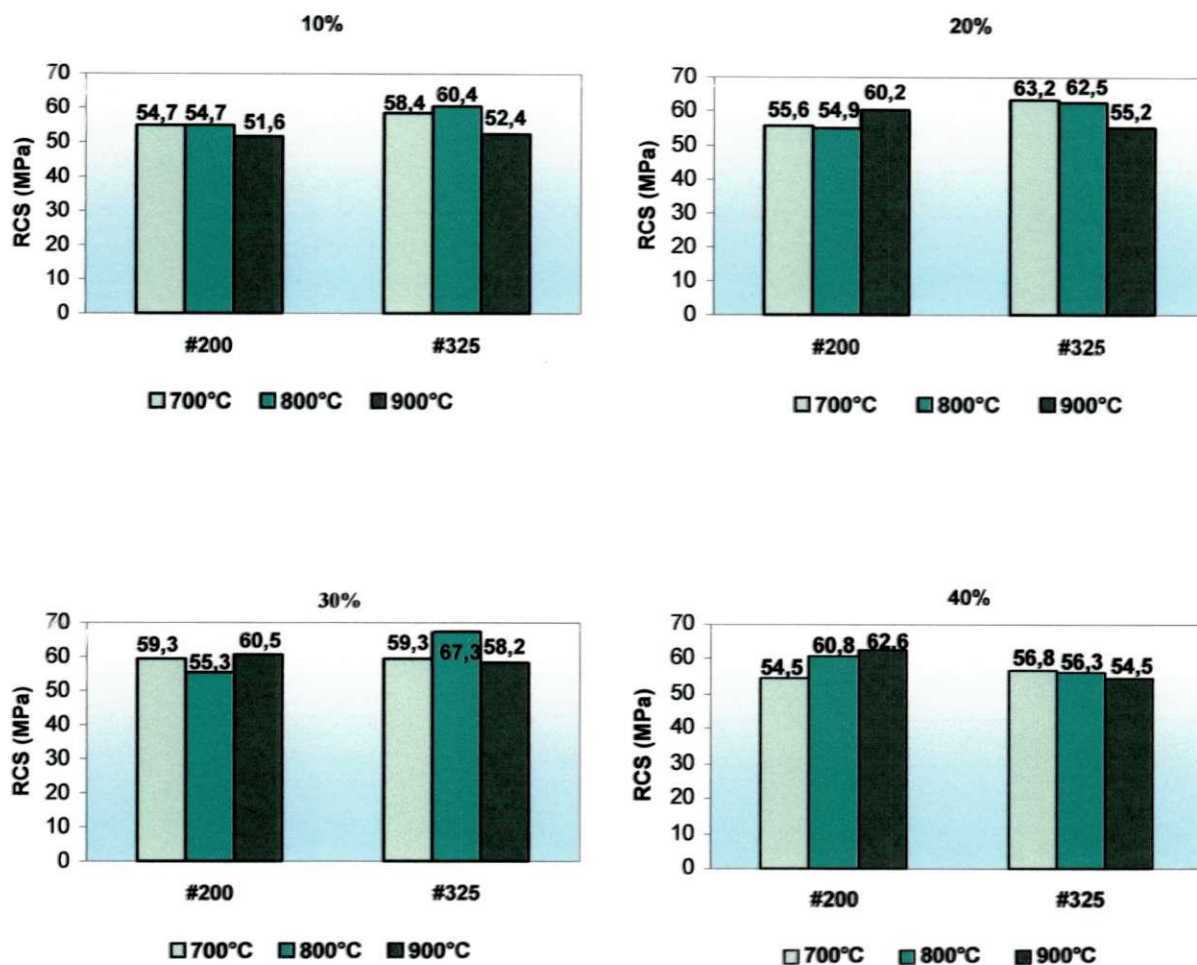


Figura A3.5 - Resistência à Compressão Simples aos 90 dias em função da temperatura de calcinação com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado

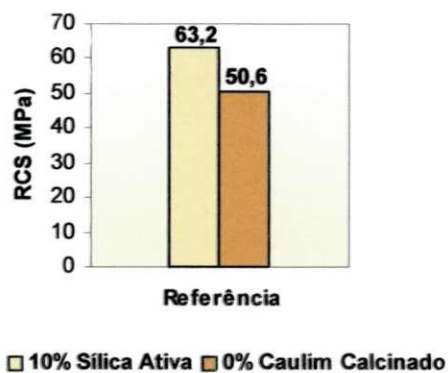


Figura A3.6 – Resistência à Compressão Simples aos 90 dias das argamassas de referência

ANEXO A4

RCS em função do tempo de cura das argamassas

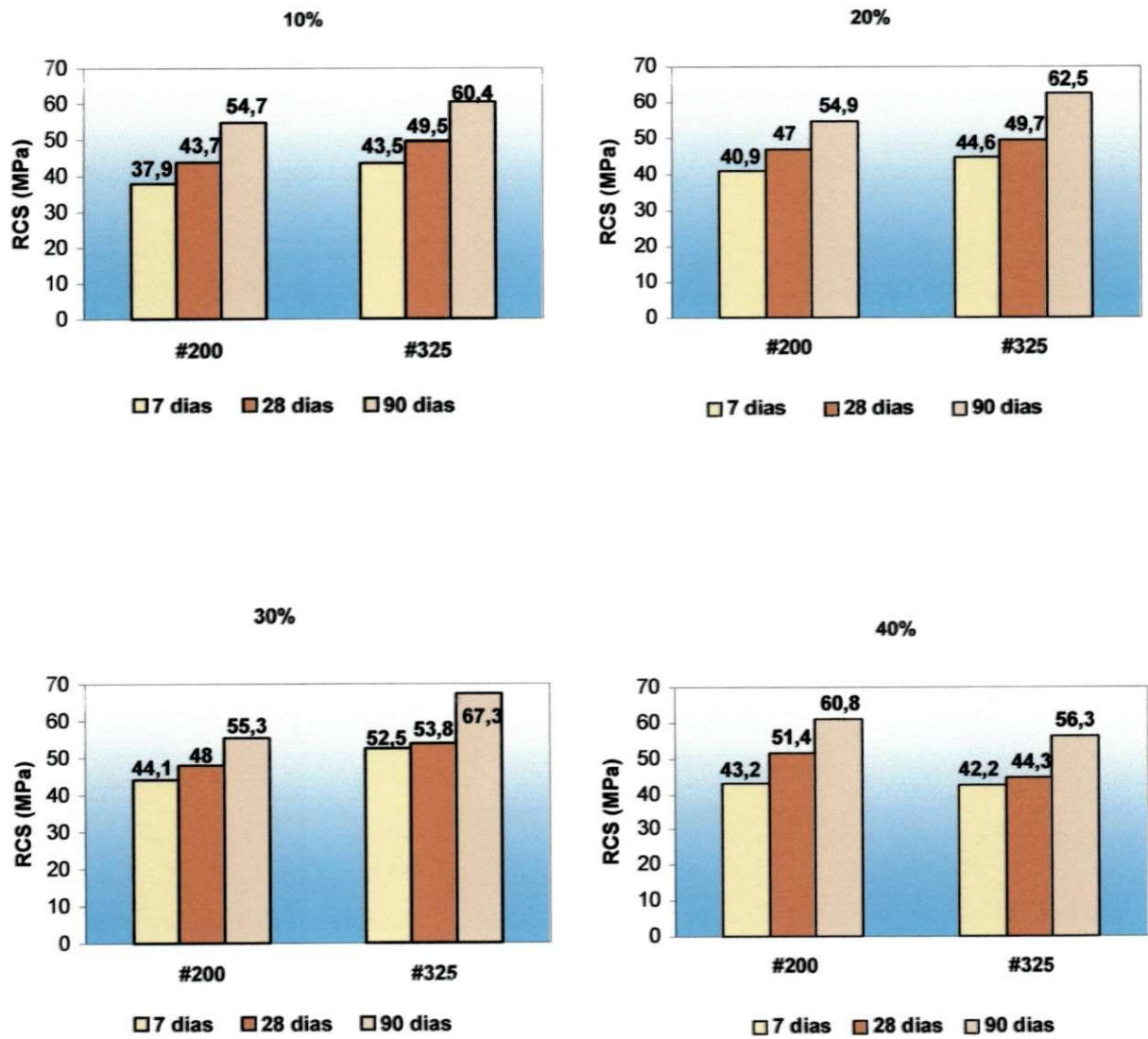


Figura A4.1 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 800°C

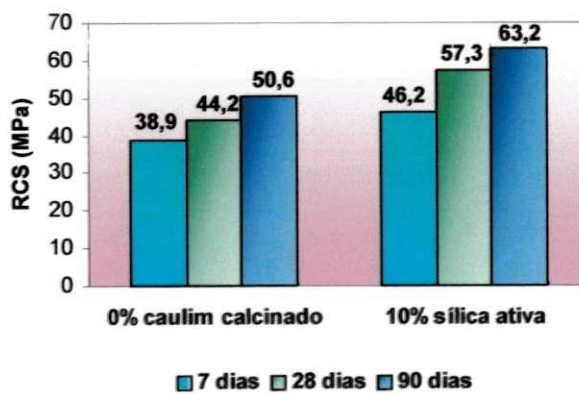


Figura A4.2 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas de referência

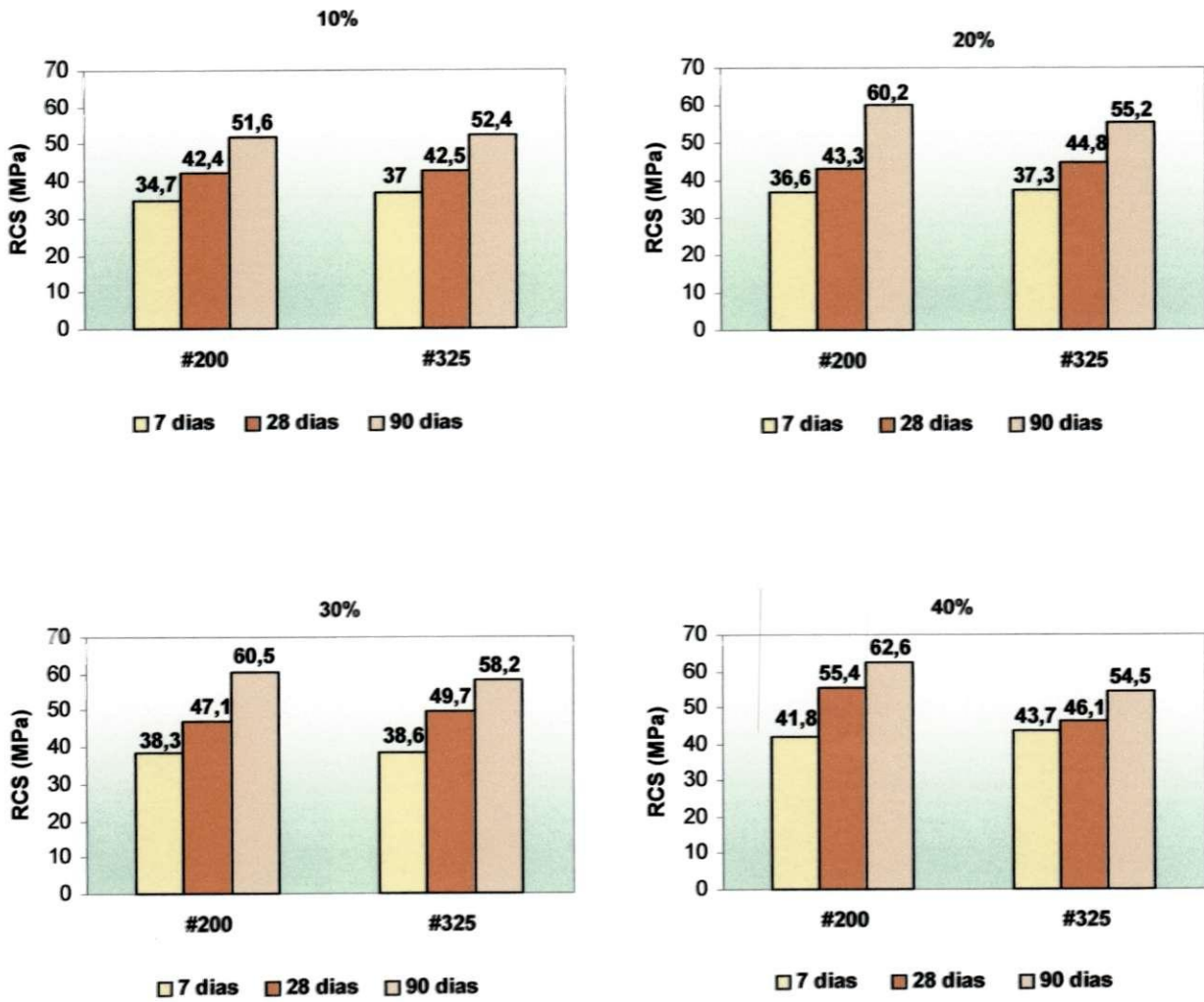


Figura A4.3 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas com os diversos teores de substituição do cimento por caulim calcinado a 900°C

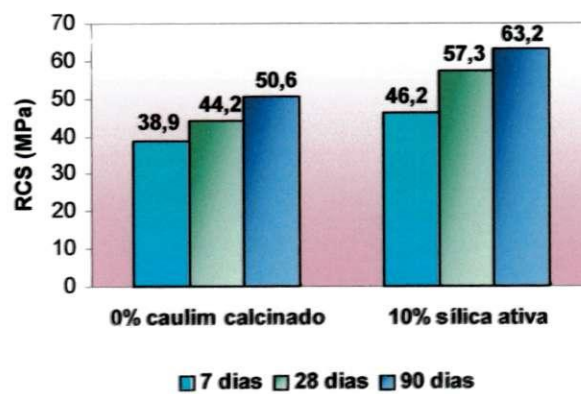


Figura A4.4 - Resistência à Compressão Simples em função do tempo de cura das argamassas de referência

ANEXO B

Finura determinada pelo método de BET

Tabela 1

Finura do caulim #200 *in natura* determinada pelo método de BET

Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	0,00	6,63	64,09
0,06	0,00	0,67	0,00	7,72	70,19
0,07	0,00	0,78	0,01	9,00	75,52
0,08	0,00	0,91	2,26	10,48	80,01
0,09	0,00	1,06	4,49	12,21	83,68
0,11	0,00	1,24	6,83	14,22	86,59
0,13	0,00	1,44	9,50	16,57	89,18
0,15	0,00	1,68	12,56	19,31	91,62
0,17	0,00	1,95	16,00	22,49	93,93
0,20	0,00	2,28	20,05	26,20	95,99
0,23	0,00	2,65	24,79	30,53	97,63
0,27	0,00	3,09	30,27	35,56	98,84
0,31	0,00	3,60	36,46	41,43	99,63
0,36	0,00	4,19	43,22	48,27	100,00
0,42	0,00	4,88	50,30		
0,49	0,00	5,69	57,37		

Tabela 2

Finura do caulim #325 *in natura* determinada pelo método de BET

Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	24,36	6,63	86,40
0,06	0,02	0,67	26,81	7,72	89,58
0,07	0,07	0,78	29,27	9,00	92,20
0,08	0,16	0,91	32,03	10,48	94,32
0,09	0,35	1,06	35,11	12,21	96,04
0,11	0,70	1,24	38,57	14,22	97,45
0,13	1,29	1,44	42,41	16,57	98,56
0,15	2,22	1,68	46,57	19,31	99,35
0,17	3,57	1,95	50,95	22,49	99,83
0,20	5,39	2,28	55,51	26,20	100,00
0,23	7,66	2,65	60,17		
0,27	10,34	3,09	64,87		
0,31	13,25	3,60	69,55		
0,36	16,21	4,19	74,15		
0,42	19,08	4,88	78,55		
0,49	21,79	5,69	82,66		

Tabela 3

Finura do caulim #200 – 700°C determinada pelo método de BET

Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	13,69	6,63	48,04
0,06	0,00	0,67	14,95	7,72	50,44
0,07	0,01	0,78	16,20	9,00	52,69
0,08	0,04	0,91	17,63	10,48	54,82
0,09	0,11	1,06	19,26	12,21	56,95
0,11	0,25	1,24	21,11	14,22	59,26
0,13	0,52	1,44	23,18	16,57	61,99
0,15	0,98	1,68	25,41	19,31	65,39
0,17	1,70	1,95	27,72	22,49	69,65
0,20	2,73	2,28	30,11	26,20	74,82
0,23	4,07	2,65	32,54	30,35	80,75
0,27	5,68	3,09	35,03	35,56	87,06
0,31	7,43	3,60	37,59	41,43	92,72
0,36	9,19	4,19	40,21	48,27	96,84
0,42	10,83	4,88	42,87	56,23	99,16
0,49	12,33	5,69	45,50	65,51	100,00

Tabela 4

Finura do caulim #325 – 700°C determinada pelo método de BET

Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	16,34	6,63	78,38
0,06	0,01	0,67	17,86	7,72	83,73
0,07	0,03	0,78	19,33	9,00	88,24
0,08	0,09	0,91	20,94	10,48	91,68
0,09	0,19	1,06	22,74	12,21	94,26
0,11	0,39	1,24	24,82	14,22	96,21
0,13	0,75	1,44	27,24	16,57	97,76
0,15	1,34	1,68	30,06	19,31	98,91
0,17	2,23	1,95	33,35	22,49	99,66
0,20	3,45	2,28	37,21	26,20	100,00
0,23	5,01	2,65	41,73		
0,27	6,86	3,09	46,95		
0,31	8,88	3,60	52,82		
0,36	10,92	4,19	59,20		
0,42	12,87	4,88	65,81		
0,49	14,69	5,69	72,32		

Tabela 5

Finura do caulim #200-800°C determinada pelo método de BET

Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	0,00	6,63	38,24
0,06	0,00	0,67	0,00	7,72	41,30
0,07	0,00	0,78	0,00	9,00	44,00
0,08	0,00	0,91	1,25	10,48	46,40
0,09	0,00	1,06	2,55	12,21	48,64
0,11	0,00	1,24	4,03	14,22	50,93
0,13	0,00	1,44	5,84	16,57	53,65
0,15	0,00	1,68	8,00	19,31	56,81
0,17	0,00	1,95	10,42	22,49	60,99
0,20	0,00	2,28	13,23	26,20	66,29
0,23	0,00	2,65	16,35	30,35	72,69
0,27	0,00	3,09	19,80	35,56	79,93
0,31	0,00	3,60	23,48	41,43	87,09
0,36	0,00	4,19	27,30	48,27	92,99
0,42	0,00	4,88	31,14	56,23	96,92
0,49	0,00	5,69	34,83	65,51	100,00

Tabela 6

Finura do caulim #325-800°C determinada pelo método de BET

Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)	Tamanho (μm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	0,00	6,63	75,95
0,06	0,00	0,67	0,00	7,72	82,73
0,07	0,00	0,78	0,01	9,00	88,13
0,08	0,00	0,91	2,76	10,48	92,21
0,09	0,00	1,06	5,44	12,21	95,19
0,11	0,00	1,24	8,22	14,22	97,32
0,13	0,00	1,44	11,37	16,57	98,83
0,15	0,00	1,68	14,96	19,31	99,72
0,17	0,00	1,95	19,03	22,49	100,00
0,20	0,00	2,28	23,90		
0,23	0,00	2,65	29,61		
0,27	0,00	3,09	36,28		
0,31	0,00	3,60	43,75		
0,36	0,00	4,19	51,85		
0,42	0,00	4,88	60,20		
0,49	0,00	5,69	68,37		

Tabela 7

Finura do caulim #200 – 900°C determinada pelo método de BET

Tamanho (µm)	Volume (%)	Tamanho (µm)	Volume (%)	Tamanho (µm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	0,00	6,63	38,98
0,06	0,00	0,67	0,00	7,72	42,38
0,07	0,00	0,78	0,00	9,00	45,32
0,08	0,00	0,91	1,28	10,48	47,86
0,09	0,00	1,06	2,53	12,21	50,17
0,11	0,00	1,24	3,87	14,22	52,49
0,13	0,00	1,44	5,48	16,57	55,10
0,15	0,00	1,68	7,41	19,31	58,34
0,17	0,00	1,95	9,61	22,49	62,50
0,20	0,00	2,28	12,25	26,20	67,76
0,23	0,00	2,65	15,31	30,53	74,10
0,27	0,00	3,09	18,80	35,56	81,26
0,31	0,00	3,60	22,66	41,43	88,20
0,36	0,00	4,19	26,80	48,27	93,79
0,42	0,00	4,88	31,03	56,23	97,42
0,49	0,00	5,69	35,15	65,51	100,00

Tabela 8

Finura do caulim #325 – 900°C determinada pelo método de BET

Tamanho (µm)	Volume (%)	Tamanho (µm)	Volume (%)	Tamanho (µm)	Volume (%)
0,05	0,00	0,58	18,39	6,63	76,73
0,06	0,01	0,67	20,08	7,72	84,18
0,07	0,03	0,78	21,06	9,00	89,90
0,08	0,07	0,91	22,02	10,48	93,94
0,09	0,17	1,06	23,03	12,21	96,60
0,11	0,36	1,24	24,15	14,22	98,29
0,13	0,72	1,44	25,46	16,57	99,35
0,15	1,33	1,68	27,03	19,31	99,87
0,17	2,27	1,95	28,98	22,49	100,00
0,20	3,61	2,28	31,54		
0,23	5,35	2,65	34,97		
0,27	7,44	3,09	39,52		
0,31	9,76	3,60	45,34		
0,36	12,13	4,19	52,40		
0,42	14,39	4,88	60,35		
0,49	16,49	5,69	68,66		