ROBERTO ANTONIO ROJAS-RAMÍREZ

Estudo de propriedades de pastas e argamassas cimentícias compostas com vermiculita brasileira (*in natura* e calcinada)

São Paulo

2019

ROBERTO ANTONIO ROJAS-RAMÍREZ

Estudo de propriedades de pastas e argamassas cimentícias compostas com vermiculita brasileira (*in natura* e calcinada)

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr.

Antonio Carlos Vieira Coelho.

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Rojas-Ramírez, Roberto Antonio
Estudo de propriedades de pastas e argamassas cimentícias compostas com vermiculita brasileira (in natura e calcinada) / R. A. Rojas-Ramírez -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
188 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Vermiculita in natura e calcinada 2.Materiais Cimentícios Suplementares 3.Hidratação do cimento 4.Reologia 5.Estado endurecido I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Rosalio e Yoly e aos meus irmãos Rodolfo, Rosibel, Yoly Del Valle e Rosirma, pelo amor e apoio incondicional que sempre me deram para ir enfrente dos meus objetivos, apesar dos alguns kilômetros que nos separam, apenas, fisicamente. O meu pensamento sempre tem estado com eles.

Aos amigos Carlitos, à Karina, à Roberta, ao Hugo Cesar, à Hilda, ao Derly, ao Renato, à Candi, ao Ricardo, ao Leones, à Márcia, à Debi, à Kety, à Vanessa, à Aurea, ao Trevi, ao Fernando, por tanta paciência, encontros e desencontros, papos... Foram e são a minha família brasileira.

À turma da Luh, ao Thiago, ao Ricky, à Kátia, à Solanginha, à Dedeia, à Iza, ao Lucas, ao Zé, por tantas horas de descontração e de jogos que me deixavam pensando em outras coisas, me arejavam a cabeça.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho, ao prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi, ao Prof. Dr. César, pela orientação e pelo constante estímulo durante todo o trabalho.

Aos amigos que fiz por aqui: ao Parra, ao Nacho, à Fer, à Débora (negra linda e generosa), ao Marcos, ao Renato, ao Ricardo, ao Carlos pelo grande apoio que me deram quando cheguei a estes espaços de São Paulo, Butantã e USP. Aos meus conterrâneos Fabián e Marbelis.

Aos amigos do laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência: ao Dr. Cesar, ao Me. Marcel, ao Heitor, ao Franco, ao Vitinho, ao Felipe, à Gabi, à Dani, à Yazmín, ao Cecel, ao Felipe, ao Gabriel, ao Zé, à Liz e ao Marco, pelo apoio em todo momento e por tanta paciência e tantos papos técnicos, não técnicos, tantos ensaios, que fizeram aprimorar a minha passagem por este laboratório. Vocês abriram as portas do seu espaço de trabalho e um mundo bastante novo para mim. Ao Mário agradeço pelos conselhos, as excelentes fotos e os ensaios de TG. Agradeço à Val pelo apoio nas calcinações da vermiculita, pela ajuda na preparação de um material que não utilizei, mas com o que aprendi a peneirar (treinei a paciência com tanto peneiramento) e o apoio em alguns congressos.

Um especial agradecimento ao meu orientador, prof. Dr. Antonio Carlos, ao Prof. Dr. Cesar, ao Me. Marcel, ao Felipe Zveibil, ao prof. Dr. Rafael Pileggi e à Sofia, que me apoiaram e me demonstraram que falar a verdade clara, simples e objetiva sempre será a maneira mais amiga e companheira de ensinar, mostrar, orientar o lado certo a tempo: os meus conselheiros fiéis. Vocês me motivaram a continuar com o doutorado.

À turma do outro lado, mas que faz parte deste: à Gabi, à Jéssica, à Carol, à Natália, ao Pedro, ao Daniel, ao Plínio, ao Alan, ao Felipe colombiano, à Carol, à Winnie, à Camila, ao Ricardo, à Lígia por tantos almoços e jantares no bandejão e alguns fora da USP.

Ao prof. Dr. Pérsio de Souza Santos (*in memoriam*), a quem tive o privilégio de conhecer. Sem ele, sem o prof. Antonio Carlos e o Cesar, nada disto haveria começado.

À profa. Dra. Maria Alba, por tantos ensinamentos sobre a química do cimento. Ela é iluminada.

Às meninas da secretaria, à Suellen, à Vera, à Patrícia, ao Rogério, ao Reginaldo, à Carla e à Engraça pela prontidão sempre que precisei.

À Dra. Sonia pelos inúmeros papos sobre a vida e sobre o sobre a essência, o propósito de fazer o que faço e de ser quem sou.

À Capes pelo apoio financeiro.

À Brasil Minérios pela doação do resíduo.

Existe uma história para tudo e quando contamos a história do que fizemos durante a nossa pesquisa, tudo pode ficar mais simples e fácil de entender num texto que será para quem for dar continuidade ao que foi feito.

A *todos mis muchas gracias*. A todos meu muito obrigado.

"Basta desaprender o medo de mudar."

Martha Medeiros.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DURANTE O TRABALHO DE DOUTORADO

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1. ROJAS-RAMIREZ, R. A., MACIEL, M. H., ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G., COELHO, A. C. V. Impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas. Cerâmica. (65) 107-116, 2019.
2. ROJAS-RAMIREZ, R. A., MACIEL, M. H., ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G., COELHO, A. C. V. The impact of vermiculite residual fines in the rheological properties of cement pastes formulated with different waste contents. Applied Clay Science. *In press.* 2019.

ANAIS DE EVENTOS

1. ROJAS-RAMÍREZ, R. A.; MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. de O.; PILEGGI, R. G.; VIEIRA-COELHO, A. C.; GOUVEA, D. Influência da calcinação do resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas. In: 61° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA 2017, Gramado-Brasil. 2017. v. 1. p. 1028-1038.
2. ROJAS-RAMÍREZ, R. A.; MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; VIEIRA-COELHO, A. C.; GOUVEA, D.. Propriedades reológicas de pastas cimentícias formuladas com resíduo de vermiculita *in natura* e calcinada. In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia - SP. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica. v. 1. p. 877-889.

RESUMO

No processo de beneficiamento da vermiculita é gerado um resíduo fino para o qual atualmente ainda não foi desenvolvida uma aplicação que possibilite a utilização em larga escala. Uma alternativa que vem sendo estudada é a associação com cimento Portland em composições de argamassas e concretos, em função da composição química do resíduo: elevada quantidade de alumínio, silício e magnésio, que podem apresentar interações com o ligante. No entanto, em função da elevada área superficial específica, em comparação ao cimento, sua utilização nas composições pode afetar a demanda de água de amassamento e limitar a sua aplicação. Para tanto, uma alternativa é a calcinação deste resíduo fino, assim como é realizado para outras argilas (caulim, por exemplo), para que a área superficial específica (ASE) seja menor e eventualmente ative propriedades pozolânicas na respectiva argila. Deste modo, neste trabalho foram avaliadas as diversas características de pastas cimentícias após adição de resíduo fino de vermiculita: reação química, formação dos produtos hidratados, propriedades reológicas, tanto após a mistura como ao longo da hidratação. Foi verificado que de forma geral a reação química não é afetada após a adição de vermiculita, embora a formação de aluminatos seja intensificada na composição com maior quantidade de resíduo in natura. Com relação ao seu comportamento no estado fresco, foi observado que a maior ASE do resíduo impacta fortemente as propriedades reológicas das pastas, embora que com um teor de 5% as mudanças sejam menores. Utilizando-se dessas mesmas composições para a avaliação do desempenho no estado endurecido de argamassas, foi verificado que não há efeito sobre essas propriedades até 5% de substituição, independentemente do tratamento térmico empregado. Assim, considerando aspectos econômicos de transporte assim como os custos decorrentes da calcinação, pode-se recomendar a adição de 5% de vermiculita in natura sem comprometer o desempenho dos produtos, embora não se possa precisar com os dados obtidos a sua durabilidade ao longo do uso.

Palavras-chaves: vermiculita, argilas calcinadas, materiais cimentícios suplementares, hidratação do cimento, reologia, estado endurecido.

ABSTRACT

In the vermiculite productionprocessa residue consisting of particles too small to be used commercially is generated. This waste does not have a large-scale applicationyet. An alternative that has been studied is the association with Portland cement in mortar and concrete formulations, as a function of the chemical composition of the residue: high amount of aluminium, silicon and magnesium which may have interactions with the binder. However, the residue has a high specific surface area, in comparison to cement, a fact that can increase the water-demand to mix and limit its application. For this, an alternative is the calcination of this fine residue, as it is done for other clays (kaolin, for example), so that the specific surface area (SSA) is smaller and eventually activates pozzolanic properties in the respective clay. Thus, in this work the various characteristics of cement pastes after addition of vermiculite fine residue were evaluated: chemical reaction, formation of the hydrated products, rheological properties, both after mixing and along the hydration. It was verified that in general the chemical reaction is not affected after the addition of vermiculite, although the formation of aluminates is intensified in the composition with greater amount of in nature residue. Regarding its behaviour in the fresh state, it was observed that the higher SSA of the residue strongly impacts the rheological properties of the pastes, although with a 5% content the changes are minimal. Using these same compositions to evaluate the performance in the hardened state of mortars, it was verified that there is no effect on these properties up to 5% of substitution, regardless of the thermal treatment used. Thus, considering the economic aspects of transport as well as the costs of calcination, it is possible to recommend the addition of 5% of vermiculite in nature without compromising the performance of the products, although it is not possible to determine the its durability during the use.

Key-words: *vermiculite, calcined clays, supplementary cementitious materials (SCM), cement hydration, rheology, hardened state.*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de beneficiamento da vermiculita por via seca, indicando em que etapa do processo ocorre a geração do resíduo fino. 7

Figura 2 - Representação esquemática da folha tetraédrica. Os vértices dos tetraedros são ocupados por oxigênios. Os centros são geralmente ocupados por silício ou por elementos trivalentes (Al ou Fe). 8

Figura 3 – Representação esquemática das diferentes possibilidades de estruturas de folhas octaédricas. Os vértices dos octaedros são ocupados por oxigênios ou por hidroxilas. (a) Representação da ocupação das posições nos vértices dos octaedros (oxigênios ou hidroxilas) nos casos de posições octaédricas Mcis (hidroxilas numa mesma aresta do octaedro) e Mtrans (hidroxilas não se encontram em uma mesma aresta). (b) Representação de estruturas de uma folha trioctaédrica (todas as posições octaédricas ocupadas por elementos divalentes) e dioctaédrica (apenas dois terços das posições octaédricas – as posições Mcis – ocupadas por cátions trivalentes). 12

Figura 4– (a) Representação esquemática da estrutura cristalina do talco(estrutura em camadas 2:1, neutra), da qual deriva a estrutura da vermiculita. Nessa figura: O_b, O_a e O_o são, respectivamente, oxigênios basais, apicais e hidroxilas; cátions T são os cátions da folha tetraédrica (Si) e cátions M são os cátions da folha octaédrica (magnésio). (b) Representação esquemática da estrutura cristalina da vermiculita – estrutura em camadas 2:1, com carga de camada negativa devida a substituições isomórficas. No espaço interlamelar existem cátions trocáveis, acompanhados por moléculas de água. 13

Figura 5– Curvas de análise termogravimétrica de amostras de vermiculita e de outros minerais associados (R.H. = umidade relativa). A – F : Vermiculita de West Chester saturada com diferentes cátions, 65 % R.H: A – Mg^{2+}; B – Ca^{2+}; C –Sr^{2+}; D – Ba^{2+}; E – Li^{+}; F – Na^{+}. G – vermiculita de Macon County, 65% R.H., -Mg^{2+}. H – Batavita, 65% R.H., -Mg^{2+}. I – Saponita de Krugersdorp, 65% R.H., -Mg^{2+}. J – R : Vermiculita de Macon County (dados de um trabalho anterior, de Barshad(BARSHAD, 1948) : J – Mg^{2+}; K – Ca^{2+}; L – Ba^{2+}; M – Li^{+}; N – Na^{+}; O – NH_4^{+}; P – K^{+}; Q – Rb^{+}; R – Cs^{+}. 19

Figura 6 – Reprodução da página da publicação original de Webb (WEBB, 1824), onde é descrito pela primeira vez o comportamento de piroexpansão da vermiculita, o qual virá a ser a origem do nome do mineral 21
Figura 7– Esquematização do efeito da existência de mais de uma fase cristalina em partículas de vermiculita comercial no mecanismo de exfoliação térmica. (a) partícula consistindo de vários domínios cristalinos (por exemplo, vermiculita, hidrobiotita e mica). (b) vapor de água produzido no processo de aquecimento repentino fica "retido" em regiões "sem-saída" (*dead-end*) nos contornos entre as fases causando aumentos de pressão localizados. O resultado é esquematizado em (c): a exfoliação da partícula. (d) Imagem de MEV de uma partícula de vermiculita comercial brasileira piroexpandida, mostrando exatamente a morfologia esquematizada em (c)..... 24
Figura 8 – Plantas enraizadas sem solo em mistura com vermiculita, (b) Plantas de estufa sendo cultivadas numa mistura de vermiculita..... 25
Figura 9 – (a) Tijolo isolante de vermiculita; (b) Isolamento térmico utilizando vermiculita a granel (*loose-fill*). 27
Figura 10 – (a) Exemplo de estrutura metálica protegida contra fogo com argamassa de cimento com vermiculita expandida. (b) Imagem ilustrativa de como uma viga metálica é protegida contra fogo por meio do revestimento com uma argamassa contendo vermiculita expandida. (c-d) Exemplos de aplicação manual de argamassa anti-fogo por projeção sobre estruturas metálicas de edifícios. 31
Figura 11– Estimativa das propriedades de concretos e argamassas contendo vermiculita expandida que despertaram mais interesse em estudos recentes publicados na literatura científica, segundo revisão de Rashad (2016): TB – trabalhabilidade; DE – densidade; RM – resistência mecânica; AA – absorção de água e porosidade; IT – isolamento térmico; RF – resistência ao fogo; IA – isolamento acústico. Os valores das porcentagens expressam as porcentagens do número de trabalhos consultados por Rashad que tem como tema as propriedades mencionadas. 32
Figura 12– Representação esquemática do digrama ternário do sistema SiO_2-CaO-Al_2O_3, indicando onde se localizam as composições do cimento Portland e das principais categorias de SCMutilizados atualmente, incluindo a vermiculita utilizada neste trabalho. 36

Figura 13 -. Sequência da moagem e peneiramento do resíduo de vermiculita: (a) moagem em almofariz, (b) transferência para a peneira, (c) peneiramento com o auxílio de um pincel de cerdas macias, (d) ilustração do material retido e passante. 42
Figura 14 - Curva DSC da vermiculita*in natura*. 44
Figura 15 – Granulômetro a laser Helos KR (Sympatec), utilizado para caracterização da distribuição dos diâmetros de partículas. 46
Figura 16–Imagem equipamento QICPIC. 46
Figura 17 - Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC. Em (a) é apresentado o equipamento e em (b) as opções de porta-amostras. 47
Figura 18 - Equipamento para medida da área de superfície específica (a), Belsorp Max e (b) Belprepvac-II para preparação das amostras. 49
Figura 19 -Difratômetro de raios X Phillps X'PERT-MPD utilizado para caracterização mineralógica do cimento e das vermiculitas *in natura* e calcinada. 50
Figura 20 - Etapas para a preparação da amostra para o ensaio de difração de raios X. 51
Figura 21 - Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra 52
Figura 22–MEV – Microscópio eletrônico de varreduraFEI, modelo Inspect, utilizado para a avaliação do resíduo de vermiculita (*in natura* e calcinado). 53
Figura 23 – Sequência do ensaio de mini-abatgimento ("mini-slump"): pasta inserida no cone de acrílico (a), retirada do cone da mesa graduada (b), espalhamento do diâmetro do cone para quantificar o espalhamento (c). 55
Figura 24 - Equipamento utilizado para os ensaios de reometria rotacional e oscilatória (a), ilustrando a adição da pasta sobre a lixa (b) e a amostra pronta para o ensaio, com *gap* de 1000 μm (c). 56
Figura 25 - Representação esquemática da programação utilizada nos ensaios de reometria oscilatória. 57
Figura 26 -Calorímetro isotérmico utilizado para o acompanhamento da reação química do cimento (a), aparato utilizado para lacrar a ampola antes da mistura (b) e colocação da ampola no equipamento para iniciar o ensaio (c). 58

Figura 27 - Aparelho Vicat modificado utilizado para o ensaio de tempo de pega. .. 58
Figura 28 – Exemplo resistência à tração por compressão diametral na Emic..... 63
Figura 29 – Equipamento de ultrassom utilizado para o ensaio de módulo de elasticidade dinâmico..... 64
Figura 30 – Imagem do microscópio digital Hirox. 65
Figura 31 - Distribuição de tamanho de partícula. 66
Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula da vermiculita *in natura*, realizada no equipamento FEI Inspect F50, com feixe de elétrons operando a 5 KeV. Ampliações de: (a) 5.000X e (b) 20.000X. 68
Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula da vermiculita calcinada, realizada no equipamento FEI Inspect F50, operando a 10 KeV. Ampliações de: (a) 5.000X e (b) 20.000X. 68
Figura 34 - Curvas TG (% massa) e DTG (% massa/min) da vermiculita..... 72
Figura 35 -. Curvas de DRX das vermiculitas in natura (VN) e calcinada a 800ºC (VC).A curva relativa à vermiculita VC teve sua escala de intensidades modificada para realçar a presença das fases de alta temperatura. As fases são identificadas, em ordem alfabética, por: **C** (clorita); **E** (enstatita); **M** (uma mica, não identificada precisamente); **Q** (quartzo); **T** (talco); **V** (vermiculita). ▽ indica os planos 00l da vermiculita;♦indica a presença de uma hidrobiotita (uma fase interestratificada). Alguns planoshkl davermiculite foram identificados na curva relativa à vermiculite in natura (VN). 74
Figura 36 - Curva de difração de raios-X do cimento Portland (tipo CPV), marca Nacional..... 75
Figura 37 - Distribuição de tamanho de partícula das composições com resíduo de vermiculita in natura (a) e calcinado (b)..... 77
Figura 38 – Resultados do ensaio de *"mini-slump"*em função do aumento do teor de vermiculita tanto *in natura* (VN) quanto calcinada (VC) 78
Figura 39 - Resultado da penetração do ensaio Vicat e tempo de início de pega. ... 80
Figura 40 - Tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento. Os grupos de curvas VN e VC representam pastas feitas com substituição de cimento por resíduos de vermiculita *in natura* (VN) ou calcinados (VC). CPV significa uma pasta de referência preparada sem substituição de cimento.

Os símbolos preenchidos representam o passo de aceleração, enquanto os símbolos não preenchidos representam o passo de desaceleração. 81
Figura 41 – Dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento de pastas contendo substituições de cimento por vermiculita VN (esquerda) e vermiculita VC (direita). Linhas pontilhadas representam as equações obtidas de acordo com o modelo de Herschel-Bulkley. A tabela apresenta os parâmetros reológicos calculados de Herschel-Bulkley, bem como o coeficiente de correlação (R^2). 83
Figura 42 – Gráfico mostrando a relação entre os parâmetros reológicos τ_0 (tensão de escoamento) e k (viscosidade plástica), conforme calculadas pelo modelo de Herschel-Bulkley. 84
Figura 43 – Parâmetros reológicos, conforme calculados pelo modelo de Herschel-Bulkley, plotados em função do IPS: (a) tensão de escoamento τ_0; (b) viscosidade plástica, k. 87
Figura 44– Interferência Natural (INTn) em função da viscosidade plástica (k) calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley. As linhas pontilhadas mostram a correlação encontrada entre INTn e k. 89
Figura 45 – Tensão de escoamento calculada pelo modelo de YODEL com os valores de ASE ajustados para as diferentes substituições de VN e VC no cimento, plotado em relação à tensão de escoamento calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley. Se os valores calculados por ambos modelos fossem iguais, eles seriam representados pela linha pontilhada.....92
Figura 46 – Tensão de escoamento em função do tempo de ensaio do CPV e da vermiculita in natura VN (a) e calcinada VC (b).....94
Figura 47 – Curvas comparativas da tensão de escoamento em função do tempo de ensaio do CPV e da vermiculita in natura (VN) e calcinada (VC) a: (a) 5%, (b) 10% e (c) 20% de vermiculita. 95
Figura 48 - Esquema ilustrativo da liberação de calor em função do tempo. Em (a) é apresentada a curva do fluxo de calor dividida em estágios e em (b) o significado de cada pico ou patamar. 99
Figura 49 – Curvas de fluxo de calor em função do tempo nas reações de hidratação do cimento CPV e de misturas contendo vermiculita in natura (VN) (a) e vermiculita

calcinada (VC) (b). Curvas de calor acumulado em função do tempo nas reações de hidratação do cimento CPV e de misturas contendo VN (c) e VC (d)..... 107
Figura 50 – Detalhe das curvas de fluxo de calor em função do tempo no período de indução para cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN)..... 109
Figura 51 – Evolução do calor acumulado (em J/g de ligante) no período de indução para o cimento Portland CPV e para as misturas contendo diferentes porcentagens de substituição de CPV por vermiculita VN e VC. 110
Figura 52 – Detalhe das curvas de fluxo de calor em função do tempo no período de indução para cimentos contendo vermiculita calcinada (VC)..... 111
Figura 53 – Detalhe das curvas de fluxo de calor em função do tempo no início da etapa de aceleração para: (a) cimentos contendo vermiculita calcinada (VC); (b) cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN). 113
Figura 54 – Comparação entre as curvas de calorimetria de condução isotérmica obtidas a partir dos materiais estudados nesta tese – (a) cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN); (b) cimentos contendo vermiculita calcinada (VC) – com (c) curvas análogas obtidas com cimento Portland comum com substituição de quartzo e de escória *(slag)* reproduzidas da literatura (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). 114
Figura 55 – Comparação entre as curvas de calorimetria de condução isotérmica na região onde ocorre o “ombro” indicativo da retomada da hidratação do C_3A: (a) cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN); (b) cimentos contendo vermiculita calcinada (VC). 115
Figura 56 – Evolução do calor acumulado (em J/g de ligante) do início do período de indução até 60h para o cimento Portland CPV e para as misturas contendo diferentes porcentagens de substituição de CPV por vermiculita VN e VC. 118
Figura 57– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 120
Figura 58– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 5% por vermiculita VN, a partir de amostras

com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 121
Figura 59– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 10% por vermiculita VN, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 122
Figura 60– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 20% por vermiculita VN, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 123
Figura 61 – Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 5% por vermiculita VC, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 124
Figura 62 – Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 10% por vermiculita VC, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 125
Figura 63 – Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 20% por vermiculita VC, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas. 126
Figura 64 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo do **C_3S** (2θ = 34,4º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala. 127
Figura 65 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **portlandita** (2θ = 18,1º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala. 128

Figura 66 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo do **sulfato de cálcio (gipsita)** (2θ = 20,7º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala. 129
Figura 67 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **etringita (AFt)** (2θ = 9,1º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala. 130
Figura 68 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **aluminato tricálcico C_3A** (2θ = 32,7º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala..... 131
Figura 69 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **calcita $CaCO_3$** (2θ = 29,5º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala. 132
Figura 70 – Detalhes das curvas de DRX das misturas contendo vermiculita VN com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da vermiculita (2θ = 6,2º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala..... 133
Figura 71 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 1 h de reação. 134
Figura 72 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 2 h de reação. 135

Figura 73 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 4 h de reação. 135
Figura 74 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 16 h de reação. 136
Figura 75 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 24 h de reação. 136
Figura 76– Detalhes da faixa de temperatura (ambiente – 350ºC) das curvas DTGcorrespondente à decomposição de sulfatos, silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos (fases AFt e AFm) de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VN com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h. 138
Figura 77– Detalhes da faixa de temperatura (ambiente – 350ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição de sulfatos, silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos (fases AFt e AFm) de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculitaVC com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h. 139
Figura 78– Detalhes da faixa de temperatura (350ºC – 500ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição da portlanditade amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VN com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h. 140
Figura 79– Detalhes da faixa de temperatura (350ºC – 500ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição da portlanditade amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VC com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h.. 141
Figura 80– Detalhes da faixa de temperatura (500ºC – 800ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição dos carbonatos de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VN com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h. 142

Figura 81– Detalhes da faixa de temperatura (500ºC – 800ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição dos carbonatos de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VC com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h..... 143
Figura 82 – (a) Exemplos de curvas DTG de fases típicas de sistemas cimentícios hidratados similares aos estudados nesta tese; (b) esquema que indica as faixas de temperatura nas quais as fases cujas curvas DTG foram apresentadas em (a) sofrem transformações térmicas com perdas de massa. A Figura (b) foi construída a partir de (a) para facilitar a sua leitura. 144
Figura 83– Gráficos mostrando as tentativas de correlações lineares entre os valores de porcentagem de perda de massa (“normalizados” para a quantidade de ligante) e ASE (em m^2/g) determinados para as misturas de cimento CPV contendo vermiculita. (a) resultados de misturas após 16 h de hidratação; (b) resultados de misturas após 24 h de hidratação..... 152
Figura 84– Gráfico mostrando a correlação linear entre os valores de porcentagem de perda de massa (“normalizados” para a quantidade de ligante) e ASE (em m^2/g) determinados para cimentos contendo vermiculita (os valores relativos ao cimento CPV foram excluídos). Os resultados mostrados se referem a 24 h de hidratação. 153
Figura 85 – Gráficos mostrando as tentativas de correlações lineares entre os valores de porcentagem de perda de massa (“normalizados” para a quantidade de ligante) e de calor acumulado total (em J / g de ligante), determinados para as misturas de cimento CPV contendo vermiculita. (a) resultados de misturas contendo vermiculita VN; (b) resultados de misturas contendo vermiculita VC..... 155
Figura 86 – Gráficos mostrando as tentativas de correlações lineares entre os valores de porcentagem de perda de massa (“normalizados” para a quantidade de ligante) e as porcentagens de substituição de vermiculita. (a) resultados de misturas hidratadas por 24 h; (b) resultados de misturas hidratadas por 16 h..... 156
Figura 87 - Porosidade aparente (a) e total (b) em função do teor de substituição de cimento a CVP por resíduo de vermiculita *in natura* (VN) e calcinado (VC). 158
Figura 88 - Distribuição discreta em função do diâmetro de poros..... 161

Figura 89 - Resistência à tração na compressão diametral (MPa) em função do teor de resíduo de vermiculita in natura (VN) e calcinada (VC) (a) e em função da porosidade total (b) 162
Figura 90 - Módulo de elasticidade dinâmico (E) em função do teor de resíduo de vermiculita *in natura*(VN) e calcinada (VC) (a) e em função da porosidade total (b). 163
Figura 91 - Resistência à tração na compressão diametral (MPa) em função do módulo de elasticidade (GPa). 165
Figura 92 - Constante de permeabilidade Darcyana, k_1 (m²) em função o teor de resíduo de vermiculita *in natura* e calcinado. Os valores numéricos apresentados são os valores das médias obtidas a partir de medidas.....167
Figura 93 – Microscopia óptica realizada com Hirox. Amostras CPV.....169
Figura 94 - Microscopia óptica realizada com Hirox. Amostras argamassas 20VN.169
Figura 95 - Microscopia óptica realizada com Hirox. Amostras de argamassas 20VC. 169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Análises químicas, retiradas da literatura, de vermiculitas de ocorrências brasileiras e internacionais. 15
Tabela 2 – Reprodução da Tabela 7.4 do livro de Chandra e Berntsson, na qual são apresentados dados relativos a argamassas de cimento com vermiculita e perlita (ambos obtidos a partir de minerais expandidos termicamente). 29
Tabela 3 - Proporções dos constituintes nas pastas (em massa e em volume). 54
Tabela 4 - Composição das argamassas em gramas. VN = resíduo de vermiculita *in natura*, VC = resíduo de vermiculita calcinado a 800ºC. 60
Tabela 5 - Área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais utilizados. 66
Tabela 6 - Resultados de análise química por fluorescência de raios X. 70
Tabela 7 - Parâmetros químicos para avaliação da pozolanicidade de um material segundo a ABNT NBR 12653 (2015) 71
Tabela 8 - Fase mineralógica, fórmula química e fichas ICDD das fases encontradas. 74
Tabela 9 – Fases verificadas no cimento Portland (tipo CPV), marca Nacional 76
Tabela 10 - Área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais utilizados. 77
Tabela 11 – Valores calculados da área superficial específica (ASE), densidade, porosidade de empacotamento e distância de separação interparticular (IPS) nas pastas. 86
Tabela 12 – Constante de Hamaker (A_0) usada para o cálculo com o modelo de YODEL (FLATT, 2004; FRIEND; HUNTER, 1970).Flatt, 2004*[1]; Friend, Hunter,1970*[2]. 92
Tabela 13 - Compilação de resultados numéricos obtidos a partir dos ensaios de calorimetria. Todos os valores de fluxo de calor e de calor acumulado são dados por grama de ligante (ou seja, por grama de cimento) 108
Tabela 14 – Porcentagens de perda de massa (normalizadas por g de ligante) observadas no cimento CPV e em todas as composições estudadas,na faixa de temperatura [ambiente – 350ºC]. Nessa faixa de temperatura são observadas perdas

de massa nos sulfatos (gipso), nos silicatos hidratados (por exemplo, C-S-H) e nos aluminatos (fases AFt como a etringita)..... 145
Tabela 15 – Porcentagens de perda de massa (normalizadas por g de ligante) observadas no cimento CPV e em todas as composições estudadas, na faixa de temperatura [350ºC – 500ºC]. Nessa faixa de temperatura são observadas perdas de massa naportlandita ($Ca(OH)_2$) e na brucita($Ca(OH)_2$)..... 145
Tabela 16 – Porcentagens de perda de massa (normalizadas por g de ligante) observadas no cimento CPV e em todas as composições estudadas, na faixa de temperatura [350ºC – 500ºC]. Nessa faixa de temperatura são observadas perdas de massa do carbonato de cálcio (presente nas comoposições originais ou formado por carbonatação)..... 145
Tabela 17– Resultados das porcentagens de perda de massa observadas na faixa de temperatura correspondente aos produtos das reações de hidratação do C_3S e C_3A (temperatura ambiente até 500ºC – perdas normalizadas para massa de cimento = 1) e das áreas superficiais específicas para o cimento Portland CPV e misturas desse cimento com vermiculita VN e VC. 151
Tabela 18 – Resultados das porcentagens de perda de massa observadas na faixa de temperatura correspondente aos produtos das reações de hidratação do C_3S e C_3A (temperatura ambiente até 500ºC) e dos calores acumulados totais (em J/g de ligante) para o cimento Portland CPV e misturas desse cimento com vermiculita VN e VC..... 154
Tabela 19 - Teste Anova. Porosidade aparente 159
Tabela 20 - Teste Tukey. Porosidade aparente (*in natura* e calcinado) 160
Tabela 21 – Valores médios da resistência à tração por compressão diametral e desvio padrão do CPV e das composições com VN e VC..... 162
Tabela 22 – Valores médios do módulo de elasticidade dinâmico (E)(em GPa) e o desvio padrão do CPV e das composições com VN e VC..... 163
Tabela 23 – Valores médios da Constante de permeabilidade Darcyana, k_1 (m²) e o desvio padrão do CPV e composições de VN e VC. 166
Tabela 24 - Resumo da significância estatística das alterações nas propriedades no estado endurecido. 167

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVO 5
3 REVISÃO DA LITERATURA 6
3.1 Produção de vermiculita / geração do resíduo 6
3.2 Estrutura Cristalina 7
3.3 Composição Química 14
3.4 Comportamento Térmico 17
3.5 Principais Aplicações Industriais Atuais 25
3.5.1 Agricultura 25
3.5.2 Indústria siderúrgica 26
3.5.3 Componentes para aIndústria Automobilística 26
3.5.4 Nutrição Animal 27
3.5.5 Proteção Ambiental 28
3.5.6 Cargas em Polímeros e Tintas 28
3.5.7 Construção Civil 28
3.6 Materiais Cimentícios Suplementares (SCM) 33
3.6.1 Argilas Calcinadas como SCM 37
4 MATERIAIS UTILIZADOS 42
4.1 Recebimento e preparação do resíduo 42
4.1.1 Calcinação do resíduo 43
5 MÉTODOS DE ENSAIO 45
5.1 Caracterização dos materiais 45
5.1.1 Distribuição granulométrica a laser 45
5.1.2 Análise dinâmica de imagens 46

5.1.3 Picnometria de gás He 47
5.1.4 Área superficial específica (BET) 48
5.1.5 Análise química por fluorescência de raiosX (FRX) 49
5.1.6 Difração de raios X 50
5.1.7 Análise termogravimétrica 51
5.1.8 Índice de atividade pozolânica 52
5.1.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 53
5.2 Ensaios no Estado Fresco 54
5.2.1 Mistura das pastas 54
5.2.2 Mini-abatimento (“mini-slump”) 55
5.2.3 Reometria rotacional e oscilatória 55
5.3 Acompanhamento da formação dos compostos hidratados 57
5.3.1 Calorimetria de condução isotérmica 57
5.3.2 Tempo de pega pelo métodoVicat 58
5.3.3 Paralisação da hidratação e determinação dos compostos formados .. 59
5.3.4 Métodos utilizados para avaliação das amostras paralisadas 59
5.3.5 Composição, moldagem e cura das argamassas 60
5.3.6 Porosidade aberta e total pelo método de Arquimedes 61
5.3.7 Porosimetria de intrusão de mercúrio 62
5.3.8 Resistência à tração por compressão diametral 62
5.3.9 Módulo de elasticidade dinâmico 63
5.3.10 Permeabilidade ao ar 64
5.3.11 Microscopia óptica 65
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES 66
6.1 Caracterização física 66
6.2 Caracterização química 69

6.2.1 Análise Química 69
6.2.2 Índice de Atividade Pozolânica 70
6.2.3 Análises Térmicas 71
6.3 Caracterização mineralógica 73
6.4 Características físicas das composições 76
6.5 Ensaios no estado fresco 77
6.5.1 Mini-abatimento (“mini-slump”) 77
6.5.2 Tempo de pega pelo métodoVicat 78
6.5.3 Propriedades Reológicas 80
6.6 Acompanhamento da formação dos compostos hidratados 96
6.6.1 Calorimetria de condução isotérmica 96
6.6.2 Identificação dos produtos hidratados (DRX) 119
6.6.3 Análise Termogravimétrica (TG) 134
6.7 Estado endurecido 157
6.7.1 Porosidade pelo método de Arquimedes 157
6.7.2 Porosimetria de mercúrio 160
6.7.3 Resistência à tração por compressão diametral 161
6.7.4 Módulo de elasticidade dinâmico 163
6.7.5 Permeabilidade 166
6.7.6 Microscopiaóptica 168
7 CONCLUSÕES 170
CONCLUSÃO GERAL – Viabilidade Técnica 173
REFERÊNCIAS 174

1 INTRODUÇÃO

A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro. Na natureza, ela pode ser macro ou microcristalina, sendo que o mineral de interesse industrial apresenta cristais macroscópicos, lamelares, similares em aparência aos cristais das micas e com cores que podem variar do preto a vários tons de marrom e amarelo. A vermiculita contém moléculas de água nos espaços interlamelares, intercaladas entre as camadas 2:1 que, empilhadas, constituem as suas partículas. Quando partículas de macrovermiculita são aquecidas rapidamente a temperaturas elevadas (geralmente iguais ou superiores a 900°C), a água interlamelar se transforma em vapor, e as partículas se expandem. Esse comportamento é observado apenas em partículas grandes o suficiente para permitir o desenvolvimento de pressões internas geradas pela vaporização da água: o vapor de água gerado no aquecimento, não conseguindo escapar dos espaços interlamelares de cristais grandes, leva ao desenvolvimento de pressões elevadas que expandem o empilhamento dos cristais lamelares, num processo que é chamado de esfoliação térmica ou de piroexpansão. O material leve resultante é quimicamente inerte, resistente ao fogo e inodoro. É na sua forma piroexpandida que a vermiculita encontra a maior parte de suas aplicações econômicas.

No processo de produção do “concentrado” de vermiculita (que é a matéria-prima para a produção do material termicamente esfoliado) é gerado um resíduo fino de vermiculita (partículas < 150 μm) para o qual até o momento não foi desenvolvida uma aplicação em larga escala. Esse resíduo atualmente é descartado.

Esse resíduo do processo de produção de vermiculita apresenta características físicas, químicas e mineralógicas que permitem considerar sua potencial aplicação como adição em compostos cimentícios.

A busca por novos materiais para aplicação em composições cimentícias tem crescido bastante nos últimos anos, em função da necessidade de

desenvolvimento de composições mais ecoeficientes. Uma das estratégias mais eficientes tem sido o emprego em concretos e argamassas que utilizem menor quantidade de ligante por meio da substituição de parte do cimento por materiais cimentícios suplementares – SCM (do inglês – *supplementarycementitiousmaterials*) sem prejudicar os parâmetros de desempenho e durabilidade dos produtos (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Os SCM são materiais que apresentam seja um comportamento hidráulico (nesse caso, eles devem ser capazes de reagir com a água e endurecer formando produtos cimentícios), seja um comportamento pozolânico (nesse caso, eles devem ser silicatos ou materiais sílico-aluminosos que, por si mesmos, não tem comportamento hidráulico mas que, quando finamente divididos e na presença de umidade e em temperaturas ambientes, podem reagir com hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias), seja um comportamento chamado na literatura de “efeito filler” (nesse caso, são materiais quimicamente inertes ou com baixa reatividade, capazes de preencher espaços vazios na estrutura do material cimentício) e que também podem atuar como pontos de nucleação das fases hidratadas, acelerando as reações de hidratação do clínquer (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012).

Além de alguns materiais naturais como cinzas vulcânicas e rochas sedimentares com elevado teor de sílica (tais como as terras diatomáceas, que apresentam propriedades pozolânicas), muitos materiais artificiais podem ser utilizados como SCM. Esse é o caso tanto de materiais expressamente produzidos para essa finalidade, como o caso dos metacaulins (argilas cauliníticas calcinadas, que apresentam propriedades pozolânicas após a calcinação (RASHAD, 2016) e desílicas ativas, quanto de resíduos de processos industriais como escórias siderúrgicas (de altos-fornos), cinzas volantes, cinzas ricas em sílica resultantes de queima de biomassa (de bagaço de cana, de casca de arroz, de restos de madeira) e de outros materiais ricos em matéria orgânica (resíduos urbanos e lodos de tratamento de esgoto) PARIS et al., 2016; RIBEIRO; MORELLI, 2014), ou mesmo produzidos pela moagem de resíduos de

materiais de construção e de demolição (BARONIO; BINDA, 1997; CASTRO et al., 2017; RAHHAL et al., 2015; TOLEDO FILHO et al., 2007).

No entanto, alguns dos SCM mais utilizados atualmente – escórias de altos-fornos e cinzas volantes – têm disponibilidade finita ou então não estão homogeneamente distribuídos pelo mundo. Dessa forma, a busca por novas alternativas de materiais para uso como SCM torna-se uma necessidade global (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012;FLATT; ROUSSEL; CHEESEMAN, 2012).

Um material que poderia ser utilizado como SCM, cujo potencial é avaliado no presente trabalho, é o resíduo do processamento de vermiculita, tanto na forma em que é gerado (denominado *in natura* neste trabalho), quando após calcinação. Esse resíduo, devido à sua composição, rica em alumínio, silício e magnésio, pode apresentar potencial para utilização em associação com cimento Portland, em função da sua potencial interação química com as fases do clínquer.

Para dar uma estimativa da disponibilidade potencial desse resíduo de vermiculita para uso como SCM, o Brasil possui atualmente algo em torno de 10% das reservas mundiais, e de acordo com dados publicados pelo *United State Geological Survey*, a produção brasileira em 2016 foi de 60.000 ton (algo em torno de 14% da produção mundial referenciada) (U.S.G.S. - U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017). As jazidas estão concentradas nos estados de Goiás, Paraíba, Bahia, Piauí e Pernambuco (LIMA; NEVES, 2016). De acordo com informação obtida junto a produtores de vermiculita, a geração de finos de processo (que constituem o resíduo) por tonelada de vermiculita produzida é variável, mas não é menor do que 50% da quantidade de vermiculita produzida. Assim sendo, a disponibilidade de finos de vermiculita é relativamente pequena em relação à produção de cimento (estimado em 60 Mton em 2016, segundo o USGS (U.S.G.S. - U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017)), mas ainda assim representa uma fonte de SCM alternativa interessante a nível regional, especialmente no caso em que um outro SCM tradicionalmente utilizado (escória

ou cinza volante) não estiver disponível. Essa abordagem – busca de SCM alternativos regionais, que diminuam tanto custos como geração de CO_2 pela diminuição de quantidade de clínquer em cimentos Portland – está em consonância com os enfoques mais atuais relacionados com a sustentabilidade e a eco-eficiência na indústria do cimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2017).

Com base nessas premissas, este trabalho se propõe a avaliaro potencial de aplicabilidade de um resíduo de processamento de vermiculita por meio do estudo das propriedades de argamassas contendo diferentes porcentagens de resíduo (tanto *in natura*, quanto calcinado) em substituição a parte do cimento. Este resíduo tem composição química que pode afetar a reatividade da pasta cimentícia, e tem características físicas (em especial elevada área superficial específica) que podem alterar as propriedades das pastas no estado fresco, o que exige uma adequada avaliação das propriedades reológicas das pastas contendo o resíduo nas primeiras horas de hidratação.

É importante frisar que, ao conhecimento do autor, não se encontram na literatura trabalhos que tratemdas potencialidades de aplicação como SCM de resíduos de processamento mineral com as características dos finos de vermiculita.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar o potencial de utilização de finos gerados como resíduo durante o processo de beneficiamento da vermiculita, a partir da avaliação da reatividade, das propriedades reológicas no estado fresco e das propriedades mecânicas no estado endurecido de pastas e de argamassas, nas quais parte do cimento Portland foi substituída por diferentes porcentagens do resíduo (tanto na forma *in natura*, quanto na forma calcinada).

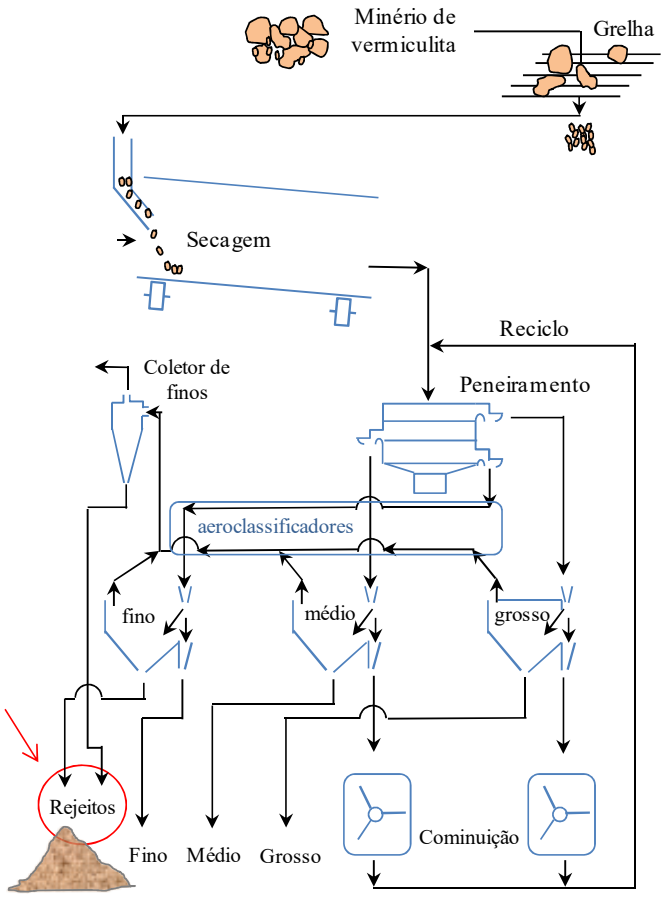
3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta tese tem como tema a avaliação do potencial de utilização de um resíduo de processo de produção de vermiculita como material cimentício suplementar (SCM), em associação com cimento Portland (tipo CPV). Em função disso, na sequência será apresentada uma revisão da literatura técnico-científica que aborda os tópicos de maior importância para o trabalho, com base nas características da vermiculita e nas utilizações atuais desse mineral na área de Construção Civil.

3.1 Produção de vermiculita / geração do resíduo

Normalmente, a mineração de vermiculita ocorre a céu aberto e as técnicas de beneficiamento são baseadas em algumas propriedades do minério, tais como forma, densidade, composição e resistência à fragmentação (HINDMAN, 2006). A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo do processo de beneficiamento da vermiculita. Neste processo, o minério é britado e passa por uma grelha para retenção do material mais grosso. Na sequência, o minério passante é seco, peneirado e separado em faixas granulométricas (mínimo de 80% retido): grossa (4 mm - 8 mm), média (2 mm - 4 mm) e fina (1 mm - 2 mm), superfino (0,5 mm e 1 mm), mícron (abaixo de 0,5 mm), segundo um dos produtores(PALABORA MINING COMPANY LTD, [s.d.]). O material que não se enquadra nessas frações, é direcionado para um moinho para a realização de uma nova cominuição e retorna para as peneiras. O material mais fino passa por um aeroclassificador, sendo coletado, e o produto remanescente é descartado no processo: essa fração é um resíduo fino que ainda não possui aplicação em larga escala e que, por este motivo, atualmente é descartado. Esse foi o material utilizado nesta tese.

Figura 1 - Processo de beneficiamento da vermiculita por via seca, indicando em que etapa do processo ocorre a geração do resíduo fino.



Fonte: Adaptado de HINDMAN (2006).

3.2 Estrutura Cristalina

A vermiculita é um mineral do grupo dos filossilicatos. A maioria desses silicatos, incluindo a vermiculita, tem cristais com morfologia lamelar, daí o nome do grupo (do grego *φύλλο – phyllo*, folha).

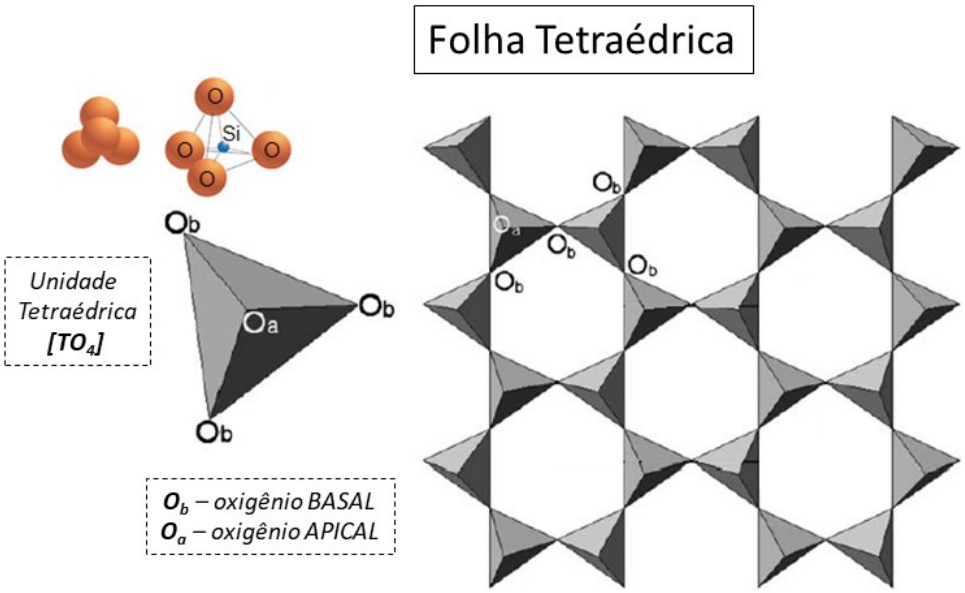
Essa morfologia é originada pela estrutura cristalina, que é formada pela união de folhas tetraédricas *(termo em inglês: tetrahedral sheets)* planas de sílica (SiO_4) e de folhas octaédricas igualmente planas *(termo em inglês: octahedral sheet)* de alumina. A essa união de duas ou mais folhas se dá o nome de "camada" *(termo em inglês: layer)*.

As folhas tetraédricas são formadas por três planos de átomos:

- um plano de átomos de oxigênio, chamados de oxigênios basais, que constituem três dos quatro vértices dos tetraedros que formam a folha;
- um segundo plano de átomos que passa pelos centros dos tetraedros, onde estão presentes comumente átomos de silício, mas essas posições também podem ser ocupadas por átomos de elementos trivalentes (os mais comuns são Al e Fe);
- um terceiro plano, formado pelos átomos de oxigênio que são os vértices restantes dos tetraedros e que são chamados de oxigênios apicais.

Uma representação esquemática de uma folha tetraédrica é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da folha tetraédrica. Os vértices dos tetraedros são ocupados por oxigênios. Os centros são geralmente ocupados por silício ou por elementos trivalentes (Al ou Fe).



Fonte: adaptado de BRIGATTI; GALAN; THENG (2006).

As folhas octaédricas também são formadas por três planos de átomos, e podem apresentar diferentes possibilidades de estrutura, ao contrário das folhas

tetraédricas. Representações esquemáticas das diferentes possibilidades de ocupação nas folhas octaédricas são apresentadas na Figura 3, e os três planos de átomos que as constituem são os seguintes:

- um plano de átomos de oxigênio e de hidroxilas. Os átomos de oxigênio são os mesmos oxigênios apicais da folha tetraédrica, que são compartilhados entre as duas folhas, e os vértices restantes da folha octaédrica presentes nesse plano são ocupados por hidroxilas. Quando as hidroxilas estão em uma mesma aresta, o octaedro é chamado de M_{cis}, e quando as hidroxilas não estão em uma mesma aresta, o octaedro é chamado de M_{trans} (ver Figura 3);
- um segundo plano de átomos que passa pelos centros dos octaedros, onde podem estar presentes átomos de elementos di- ou trivalentes. Dependendo dessa ocupação, as folhas octaédricas podem ser de dois tipos:
  - Folhas Trioctaédricas: as posições nos centros dos octaedros são ocupadas principalmente por elementos divalentes tais como Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} ou Ca^{2+}. Pelo fato da ocupação ocorrer com átomos divalentes, todas as posições centrais dos octaedros (chamadas de posições octaédricas) estão ocupadas;
  - Folhas Dioctaédricas: as posições nos centros dos octaedros são ocupadas principalmente por elementos trivalentes tais como Al^{3+}, Fe^{3+}, ou Cr^{3+}. Pelo fato da ocupação se dar com átomos trivalentes, apenas dois terços das posições octaédricas estão ocupadas – aquelas que correspondem aos octaedros M_{cis} (as posições octaédricas M_{trans} estão vazias);
- um terceiro plano de átomos, que pode conter oxigênios e hidroxilas ou apenas hidroxilas, dependendo do tipo de filossilicato. No caso de filossilicatos com camadas 1:1 (também chamadas na literatura de camadas T:O), formados pela união de uma folha tetraédrica a uma folha ocatédrica, esse terceiro plano é formado por hidroxilas; no caso de filossilicatos com camadas 2:1 (também chamadas na literatura de camadas T:O:T), compostos por duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha octaédrica

central, esse terceiro plano é ocupado por oxigênios e hidroxilas, de forma análoga à ocupação do primeiro plano mencionado anteriormente (oxigênios apicais + hidroxilas).

No caso dos filossilicatos 2:1, é bastante comum ocorrerem substituições dos átomos que ocupam tanto as posições tetraédricas quanto as posições octaédricas – essas substituições são chamadas de substituições isomórficas, pois geralmente causam apenas distorções na estrutura das folhas sem as alterarem completamente.

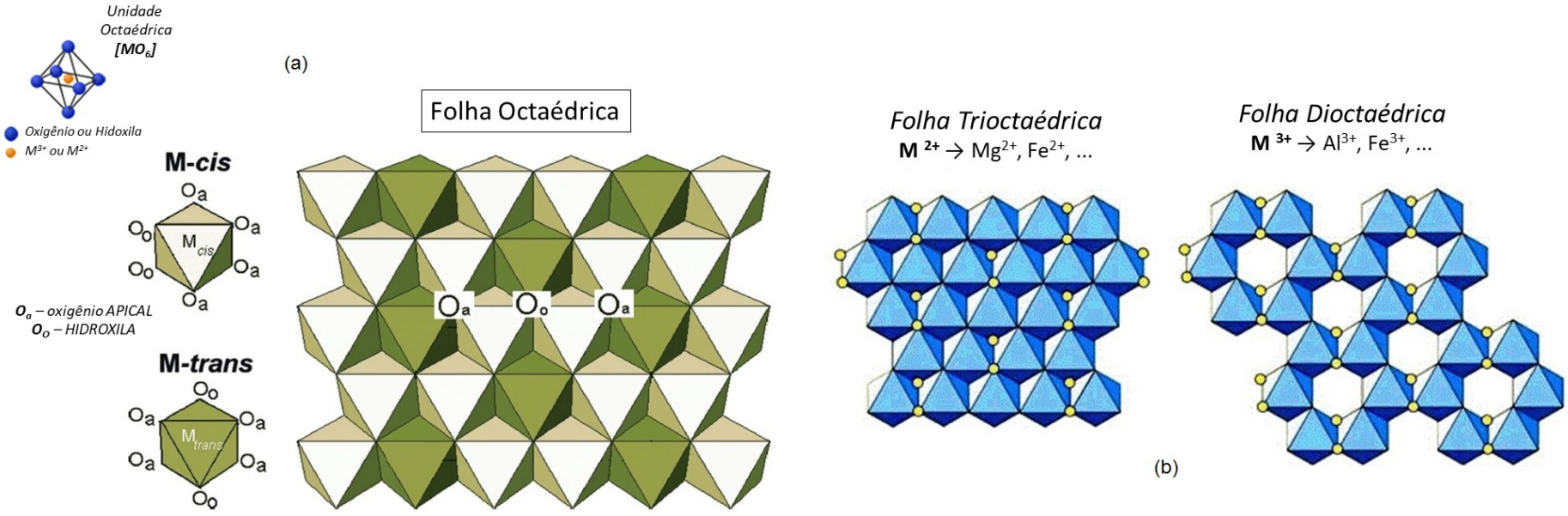
Existem filossilicatos nos quais não são observadas pequena quantidade ou nenhuma substituição isomórfica – é o caso dos talcos (que são triocataédricos) e das pirofilitas (que são dioctaédricas). No entanto, se as substituições isomórficas existirem e os elementos substituintes forem de menor valência do que aqueles originalmente presentes – por exemplo, substituição de Si^{4+} por Al^{3+} ou Fe^{3+} na folha tetraédrica, ou Al^{3+} ou Fe^{3+} por Mg^{2+}, ou Mg^{2+} por Li^{+} na folha octaédrica – essas substituições acarretarão numa deficiência de carga positiva nas camadas 2:1, que será balanceada pela introdução de cátions no espaço que existe entre as camadas 2:1 adjacentes – o chamado espaço interlamelar. Além disso, dependendo do valor da carga da camada 2:1, esses cátions podem ser trocáveis, e dependendo do valor da carga da camada, da natureza do cátion trocável e das condições ambientes, o teor de água que acompanha os cátions pode variar, e o empilhamento das camadas pode sofrer variações – expansões ou contrações – de acordo com a quantidade de água intercalada presente. Dessa forma, os diversos filossilicatos em camadas 2:1 são classificados como sendo expansíveis e não expansíveis.

Uma vez tendo sido brevemente apresentadas as estruturas das camadas que compõem os filossilicatos, passemos então à estrutura das vermiculitas. As vermiculitas são filossilicatos 2:1,e podem ser tanto trioctaédricas quanto dioctaédricas. As macrovermiculitas, minerais industriais e objeto desta tese, são todas trioctaédricas (WEAVER; POLLARD, 1973) e têm estrutura derivada daquela do talco, que é um filossilicatotrioctaédrico neutro, com Mg^{2+} nas

posições octaédricas. Ao contrário do talco, a vermiculita tem substituições isomórficas tanto na folha octaédrica, quanto nas folhas tetraédricas, que levam a uma deficiência de cargas positivas nas camadas 2:1. Essa deficiência de carga é balanceada pela presença de cátions intercalados trocáveis, que são acompanhados por moléculas de água. Assim, as macrovermiculitas são filossilicatos 2:1 expansíveis, que apresentam geralmente carga de camada superior àquela das esmectitas – o que limita a sua capacidade de expansão em água. Uma representação esquemática da estrutura de uma macrovermiculita é apresentada na Figura 4.

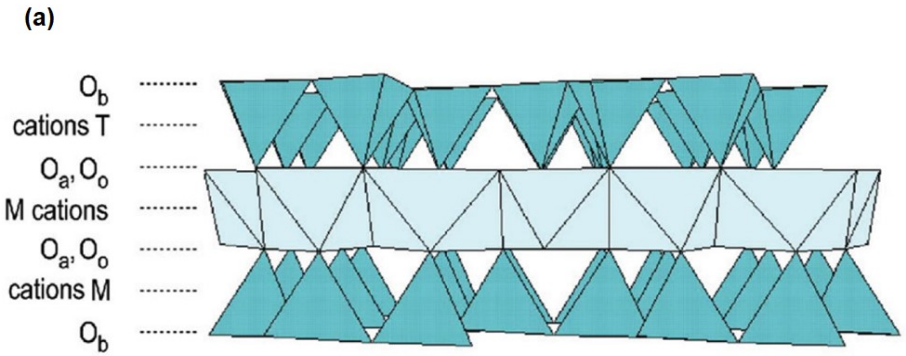
As microvermiculitas (também chamadas de vermiculitas do solo; termo em inglês*: Clay vermiculite*) podem ser tanto dioctaédricas, quanto trioctaédricas (WEAVER; POLLARD, 1973). São minerais importantes em relação às propriedades dos solos agrícolas, mas não se constituem em minerais industriais, não sendo, portanto, objeto desta tese.

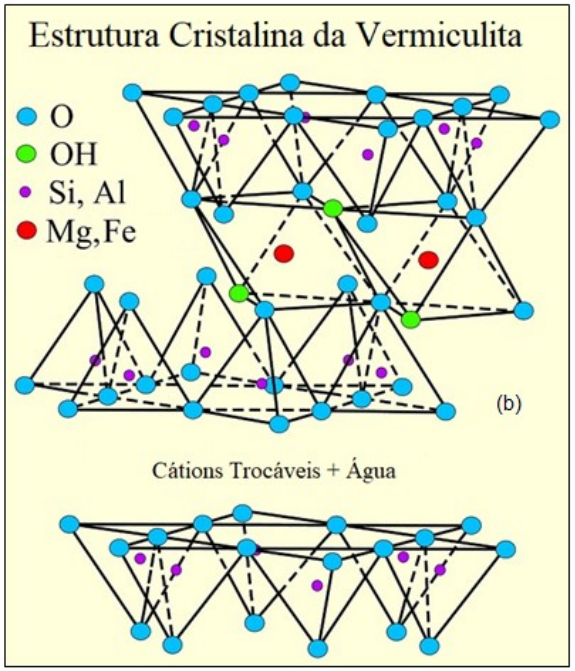
Figura 3 – Representação esquemática das diferentes possibilidades de estruturas de folhas octaédricas. Os vértices dos octaedros são ocupados por oxigênios ou por hidroxilas. (a) Representação da ocupação das posições nos vértices dos octaedros (oxigênios ou hidroxilas) nos casos de posições octaédricas Mcis (hidroxilas numa mesma aresta do octaedro) e Mtrans (hidroxilas não se encontram em uma mesma aresta). (b) Representação de estruturas de uma folha trioctaédrica (todas as posições octaédricas ocupadas por elementos divalentes) e dioctaédrica (apenas dois terços das posições octaédricas – as posições Mcis – ocupadas por cátions trivalentes).



Fonte: (a) adaptado de BRIGATTI, GALAN e THENG (2006);
(b) adaptado de (REPRESENTAÇÃO DE UMA FOLHA TRIOCTAÉDRICAS E DIOCTAÉDRICA,[s.d.])
http://www.cefns.nau.edu/geology/naml/Meteorite/Book-GlossaryP.html

Figura 4– (a) Representação esquemática da estrutura cristalina do talco(estrutura em camadas 2:1, neutra), da qual deriva a estrutura da vermiculita. Nessa figura: O_b, O_a e O_o são, respectivamente, oxigênios basais, apicais e hidroxilas; cátions T são os cátions da folha tetraédrica (Si) e cátions M são os cátions da folha octaédrica (magnésio). (b) Representação esquemática da estrutura cristalina da vermiculita – estrutura em camadas 2:1, com carga de camada negativa devida a substituições isomórficas. No espaço interlamelar existem cátions trocáveis, acompanhados por moléculas de água.





Fonte: (a) adaptado de BRIGATTI, GALAN e THENG (2006); (b) adaptado de https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm

3.3 Composição Química

A fórmula genérica de meia cela unitária da vermiculita, definida pela International Mineralogical Association ("IMA", 2011), é a seguinte:

$$[Mg]_{0,35}\,(Mg,Fe^{3+},Al)_3\,(Si,Al)_4\,O_{10}\,.\,4\,H_2O.$$

Dependendo da origem geológica (que é influenciada tanto pelo tipo de rocha de origem, quanto pelas condições hidrogeológicas atuantes durante o processo de formação), a composição química de cada ocorrência específica de vermiculita pode variar. Para exemplificar essa variedade, a Tabela 1 apresenta composições químicas de vermiculitas de várias ocorrências no Brasil e no mundo.

Devido a essa variedade de composições químicas, diferentes fórmulas de meia cela unitária são mencionadas na literatura. Como por exemplo, são apresentadas as seguintes, retiradas da compilação publicada por Valásková e Martynková (2012):

1. $[Mg]_{0,41}\,(Si_{2,86}\,Al_{1,14})\,(Mg_{2,83}\,Al_{0,15}\,Fe^{3+}_{0,02})\,O_{10}\,(OH)_2\,.\,3,72\,H_2O$
2. $[Mg]_{0,32}\,(Si_{2,72}\,Al_{1,28})(Mg_{2,36}\,Al_{0,16}\,Fe_{0,58})\,O_{10}\,(OH)_2\,.\,4,32\,H_2O$
3. $[Mg_{0,39}\,Ca_{0,02}]\,(Si_{2,72}\,Al_{1,28})\,(Mg_{2,59}\,Fe^{2+}_{0,03}\,Al_{0,06}\,Fe^{3+}_{0,24}\,Ti_{0,08})\,O_{10}\,(OH)_2\,.\cdot 4,7\,H_2O$
4. $[Mg]_{0,235}\,(Si_{2,83}\,Al_{1,17})\,(Mg_{2,01}\,Al_{0,20}\,Fe^{2+}_{0,16}\,Fe^{3+}_{0,40}\,Ti_{0,14})\,O_{10}\,(OH)_2$
5. $[Mg_{0,35}\,Ca_{0,01}\,Na_{0,01}]\,(Si_{2,64}\,Al_{1,36})\,(Mg_{2,38}\,Fe^{2+}_{0,02}\,Al_{0,06}\,Fe^{3+}_{0,51}\,Ti_{0,03})\,O_{10}\,(OH)_2.4,9H_2O$
6. $[Ca_{0,09}\,Na_{0,21}\,K_{0,50}]\,(Si_{3,02}\,Al_{0,98})\,(Mg_{2,27}\,Al_{0,12}\,Fe^{3+}_{0,28}\,Fe^{2+}_{0,05}\,Ti_{0,07})\,O_{10}\,(OH)_2$
7. $[Ba_{0,29}\,Ca_{0,08}\,K_{0,14}]\,(Si_{3,02}Al_{0,79}Ti_{0,05}Fe^{3+}_{0,14})(Mg_{2,50}Fe^{2+}_{0,38}Fe^{3+}_{0,09})\,O_{10}\,(OH,F)_2$

sendo essas vermiculitas originárias de:

1. Llano,Texas;
2. Quênia;
3. Santa Olalla, Espanha;
4. Ojen, Espanha;
5. Letovice, República Tcheca;
6. China;
7. Palabora, África do Sul.

Tabela 1 – Análises químicas, retiradas da literatura, de vermiculitas de ocorrências brasileiras e internacionais.

	PORCENTAGENS															
ORIGEM	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	P_2O_5	Cr_2O_3	MnO	F	P.F.	TOTAL
Agasthyapura (Índia)[1]	38,80	13,90	0,54		8,22	21,80	0,63		0,06					0,67	15,35	99,97
Amba (Serra Leoa)[2]	36,60	12,60	0,70	0,50	1,70	24,40	0,60	0,10	0,10				0,01	0,05	21,50	99,58
Franklin (Carolina do Norte, USA)[2]	38,40	9,80	0,28	2,60	0,29	27,20		0,04	0,04			0,49	0,02	0,55	20,90	100,61
Fukushima (Japão)[2]	35,54	11,42	0,50	7,20	0,15	24,79	0,08				0,04	0,53	0,01	0,20	21,11	101,57
Kaalinskaia (Urais-Rússia)[2]	31,55	15,90	0,61	1,42	5,68	21,68	0,28	0,25	0,20	0,06	1,12		0,03		22,61	101,39
Llano (Texas, USA)[2]	35,36	13,61	0,26	0,24		27,48	0,37	0,05	0,10				0,01	0,51	21,10	99,32
Maaninka (Finlândia)[2]	34,86	14,46	0,61	6,17	2,60	27,25	0,27	0,19	0,02		0,03		0,22		13,60	100,28
Malavanghatta (Índia)[2]	36,06	20,48	0,64	15,91	3,12	12,95	3,54		0,12						7,82	100,64
Palabora (África do Sul)[2]	36,61	8,40	0,89	4,50	0,09	26,91			0,05		0,05	0,48	0,02	0,67	22,10	100,61
Tete (Moçambique)[2]	32,37	12,38	2,80	15,07	1,52	9,77	2,88						0,40		22,86	100,05
Young River (Austrália)[2]	33,92	13,63	0,74	8,71	2,44	17,03		2,92	0,30				1,13		19,15	100,34
Zöblitz (Alemanha)[2]	37,41	10,39	0,50	6,22	0,95	28,10	0,02	0,29	0,29	0,08					16,32	100,57
Badajoz (Bu-1) (Espanha)[3]	43,30	11,93	0,65	5,52	4,32	16,17	0,05	0,07	2,67						15,65	100,33
Murmansk (Russia)[3]	43,05	10,01	1,00	1,90	3,56	21,39	0,20	0,03	2,56						15,70	99,40
Santa Ollala (RJ-2) (Espanha)[3]	38,52	13,03	0,05	2,00	2,54	23,39		0,02	0,03						19,91	99,49
Ojen (C-1) (Espanha)[3]	39,23	14,98	1,79	6,91	1,39	17,88		0,03	0,04						18,04	100,29
BéniBousera (Marrocos)[4]	36,29	13,77	2,66	5,24	1,80	20,26	0,18	0,06	0,06			0,01	0,03		19,93	100,61
Brumado (GO-Brasil)[5]	37,10	19,17	0,33	5,14	0,80	22,98	2,04	1,35	5,47						5,90	100,28
Catalão (GO-Brasil)[5]	36,41	16,25	2,73	11,31	0,30	18,51	0,59	0,10	6,78						7,30	100,28
Catalão (GO-Brasil)[5]	28,26	11,49	7,86	20,86	0,13	6,99	2,70	1,36	7,11		5,76				8,12	100,64
Palabora (África do Sul)[5]	44,40	15,05	1,04	4,15	0,47	23,07	1,27	0,73	2,80		0,09				7,10	100,17
Cerrado III (Go-Brasil)[6]	37,45	10,52	2,05	6,60		22,67	0,38	0,31	0,05						17,78	97,81
Kalalani (KL1) (Tanzânia)[7]	37,10	14,54	1,49	8,12		26,28	0,02	0,14	0,01			0,02	0,15		12,13	100,00
Morogoro (MK1) (Tanzânia)[7]	42,44	13,97	2,09	12,08		17,31	1,35	0,14	1,09			0,31	0,12		9,10	100,00
Palabora (África do Sul)[7]	41,07	10,75	1,08	7,51		25,51	0,03	0,14	5,80			0,01	0,06		8,04	100,00
Llano (Texas, USA)[8]	36,32	14,09	0,18		0,33	27,40									21,70	100,02
Llano (Texas, USA)[9]	45,56	15,82	0,38	1,40		29,66	6,86		0,17				0,13			99,98
Louise (USA)[10]	38,34	12,85	1,66	8,80		16,38	1,12	1,72	6,63			0,23	0,14		10,66	98,53
Massapê (PI-Brasil)[10]	45,10	10,20	0,70	5,80		23,60	3,60	0,10	0,50						10,20	99,80
Munglinup (Austrália)[10]	36,50	14,50	0,75	10,50		19,20	0,21	2,00	0,50				0,18		15,41	99,75
Palabora (África do Sul)[10]	39,37	12,08	1,25	5,45	1,17	23,37	1,46	0,80	2,46				0,30		11,20	98,91

Tabela 1 (final) – Análises químicas, retiradas da literatura, de vermiculitas de ocorrências brasileiras e internacionais.

	PORCENTAGENS															
ORIGEM	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	P_2O_5	Cr_2O_3	MnO	F	P.F.	TOTAL
Sanclerlândia (GO-Brasil)[10]	40,40	13,00	1,00	8,50		18,30	1,40	2,50	3,70	0,21		0,31	0,12		10,40	99,84
Santa Luzia (PB-Brasil)[10]	42,80	6,80	0,86	6,70		19,90	0,56	2,50	3,70	0,29		0,45	0,11		15,80	99,87
Santa Marta (Colômbia)[11]	45,40	13,06	0,73	6,91	1,24	24,10	2,88	0,26	0,60				0,11		4,71	100,00
Santa Ollala (Espanha)[12]	40,28	12,84	0,24	3,72	4,93	18,74	0,19	0,10	0,03				0,12		19,66	100,85
São Luis dos Montes Belos (GO-Brasil)[13]	49,80	12,10	0,90	5,95		16,70	0,80	0,30	3,20						9,97	99,72
Senmaya (Japão)[14]	36,49	23,50	2,01	12,32	0,06		6,40	0,10	1,91				0,10		16,58	99,47
SilveryVermiculite (Shijiazhuang, China)[15]	41,20	12,68	1,33	4,06	1,54	24,22	0,96	1,60	5,97		0,06		0,04		6,71	100,37
West Chester (Pensilvânia, USA)[16]	33,82	15,82	1,84	7,51	1,12	19,17	0,56	0,29	0,10						20,25	100,18

Fontes:

[1]NARASIMHA et al. (2006)NARASIMHA et al. (2006),
[2]FOSTER (1961) (dados compilados pela autora do artigo).
[3]JUSTO et al. (1989).
[4]BADREDDINE et al. (2002).
[5]SANTOS (1992).
[6]SILVA (2006).
[7]MARWA et al. (2009) (todo ferro considerado como Fe^{3+}; perda ao fogo calculada por diferença).
[8]SUQUET et al. (1991).
[9]SLADE; SELF; QUIRK (1998)(porcentagens calculadas igualando o total de óxidos a 100%, tendo sido eliminada a perda ao fogo).
[10]UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA (2005).
[11]CAMPOS; MORENO; MOLINA (2009).
[12]JUSTO et al. (1987).
[13]TécnicaBRASIL MINÉRIOS (2016). (informação fornecida pela empresa).
[14]URABE; OSAKA; YAMADA (1971).
[15]Dados de catálogo de vermiculita comercial. Empresa: Shijiazhuang Eternal Building Materials. Site: <http://www.vermiculite-china.com/Vermiculite.asp>, consultado em dezembro de 2017.
[16]WALKER; COLE, (1957).

3.4 Comportamento Térmico

Quando aquecidas nas velocidades normais de aquecimento utilizadas nos métodos de análise térmica, as vermiculitas apresentam eventos térmicos relativos aos fenômenos descritos a seguir (FÖLDVÁRI, 2011; WALKER; COLE, 1957). É importante lembrar que as temperaturas exatas em que os eventos térmicos ocorrem e as suas respectivas variações de massa e energia são dependentes dos cátions trocáveis presentes (RAMÍREZ-VALLE et al., 2006; WALKER; COLE, 1957).

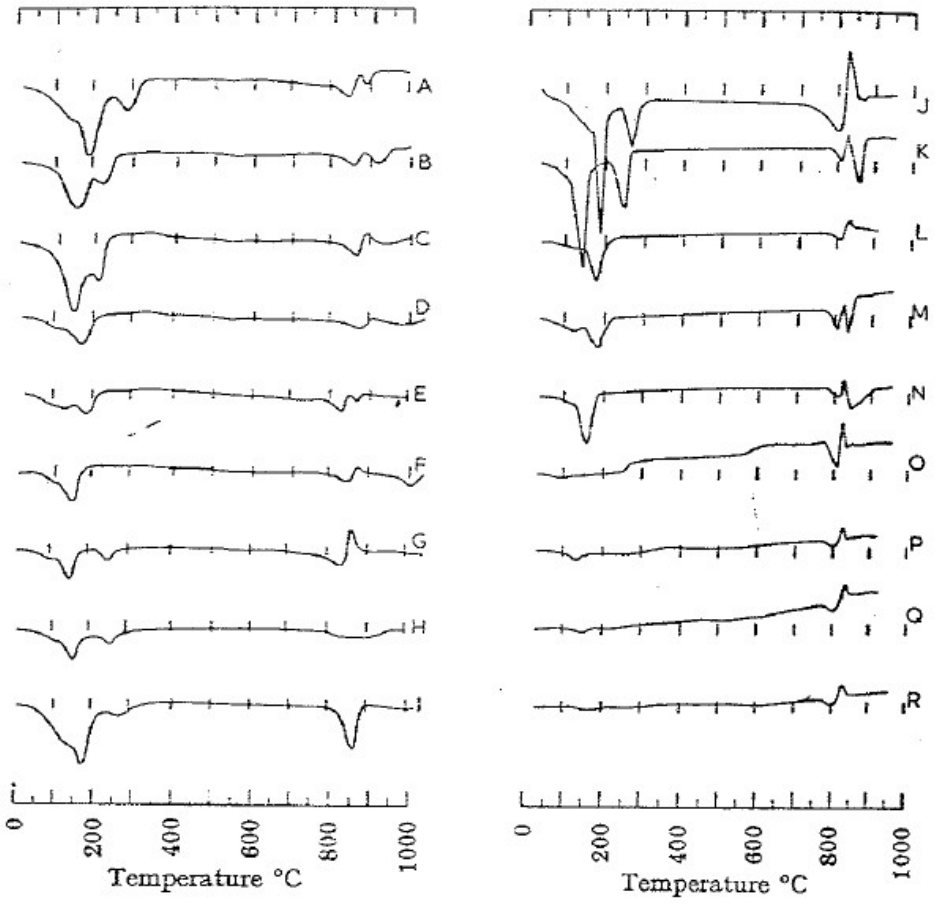
- Região de baixas temperaturas, da temperatura ambiente até 350ºC, onde ocorre a perda de diferentes "tipos" de moléculas de água presentes no espaço interlamelar:
  - moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas: evento que ocorre numa faixa de temperaturas em torno de 100ºC;
  - moléculas de água presentes no espaço interlamelar que não estão diretamente em contato com os cátions intercalados (também chamadas de "águas não-ligadas" – *"unboundwater"*(KRESTEN; BERGGREN, 1978): evento que ocorre geralmente entre 150ºC e 200ºC, dependendo da quantidade de água adsorvida e dos cátions trocáveis presentes;
  - moléculas de água "ligadas" aos cátions trocáveis, que são quase totalmente perdidas até 350ºC. A temperatura na qual essa perda acontece depende do cátion trocável presente, e decresce na seguinte ordem: Mg^{2+}> Ca^{2+}>Sr^{2+}>Li^{+}>Ba^{2+}>Na^{+}(WALKER; COLE, 1957).
- Região de temperaturas intermediárias, entre 350ºC e 700ºC, onde podem ocorrer eventos endotérmicos correspondentes tanto à perda de águas intercaladas ainda presentes (dependendo dos cátions trocáveis, essa quantidade final de água pode ser muito difícil de ser eliminada; ela varia, mas é sempre pequena), quanto à decomposição de minerais associados (impurezas) tais como clorita ou ilita.
- Região de altas temperaturas, na faixa de 700ºC- 1000ºC, onde ocorrem dois eventos térmicos:

- um evento endotérmico, em torno de 700ºC-800ºC, que corresponde ao processo de desidroxilação. É comum que a reação de desidroxilação em vermiculitas seja lenta e possa mesmo ter início em uma temperatura inferior a 700ºC, e dessa forma também é comum que não seja observado um sinal endotérmico bem definido. Além disso, a variedade de composições apresentadas pelas vermiculitas acarreta diferenças nos perfis das curvas de análise térmica na faixa onde ocorre a desidroxilação. A(s) fase(s) resultante(s) da desidroxilação, sempre com baixa ordem estrutural, também pode(m) variar, dependendo da composição original da vermiculita;
- um evento exotérmico na faixa de 800ºC-900ºC, que corresponde à cristalização das fases de alta temperatura formadas a partir da(s) fase(s) resultante(s) da desidroxilação. As fases de alta temperatura são muito influenciadas pelo cátion trocável como observaram Ramírez-Valle e colaboradores (RAMÍREZ-VALLE et al., 2006): quando magnésio, cálcio ou alumínio são os cátions presentes, a fase formada até 1000ºC é a enstatita[1]; no entanto, se o cátion trocável for o sódio, formam-se a nefelina e a forsterita.

A Figura 5 reproduz uma figura do trabalho de Walker e Cole (WALKER; COLE, 1957) na qual são mostradas curvas de análise térmica diferencial de algumas vermiculitas saturadas com vários cátions trocáveis diferentes.

[1] *O nome enstatita é atribuído ao mineral de fórmula $MgSiO_3$. Esse mineral é o extremo magnesiano da série dos silicatos (chamados piroxênios) enstatita ($MgSiO_3$) – ferrossilita ($FeSiO_3$). Esses dois minerais são os extremos da série, sendo que podem existir muitas composições intermediárias (a composição exatamente intermediária $(Mg,Fe)SiO_3$é chamada ortopiroxênio) e soluções sólidas – quando esse é o caso, as composições são apresentadas na forma de proporções relativas das fases enstatita (En) e ferrossilita (Fs), por exemplo: $En_{80}Fs_{20}$.*

Figura 5– Curvas de análise termogravimétrica de amostras de vermiculita e de outros minerais associados (R.H. = umidade relativa). A – F : Vermiculita de West Chester saturada com diferentes cátions, 65 % R.H: A – Mg^{2+}; B – Ca^{2+}; C –Sr^{2+}; D – Ba^{2+}; E – Li^{+}; F – Na^{+}. G – vermiculita de Macon County, 65% R.H., -Mg^{2+}. H – Batavita[2], 65% R.H., -Mg^{2+}. I – Saponita[3] de Krugersdorp, 65% R.H., -Mg^{2+}. J – R : Vermiculita de Macon County (dados de um trabalho anterior, de Barshad(BARSHAD, 1948) : J – Mg^{2+}; K – Ca^{2+}; L – Ba^{2+}; M – Li^{+}; N – Na^{+}; O – NH_4^{+}; P – K^{+}; Q – Rb^{+}; R – Cs^{+}.



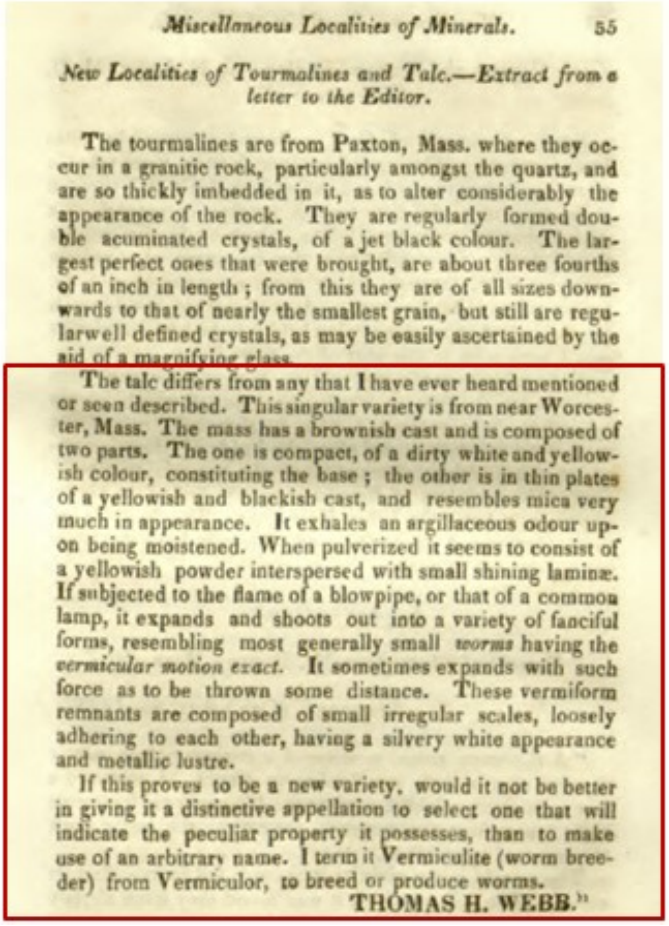
Fonte: Reproduzido de (WALKER; COLE, 1957).

[2] *O nome batavita foi atribuído a um mineral de fórmula 0,68 Mg* $(Mg_{5,28}\ Al_{0,66})\ (Si_{5,98}\ Al_{2,02})\ O_{20}$ *. 4,68* H_2O *até a década de 1950 (WALKER; COLE, 1957). Atualmente esse mineral não é mais considerado um mineral individual, não havendo nenhum registro com esse nome na lista dos minerais reconhecidos pela International Mineral Association* (IMA, 2017)*. A batavita pode ser considerada como sendo uma ocorrência de vermiculita.*

[3] A saponita é um filossilicato da família das esmectitas, de fórmula geral *0,33 (Ca,Na)* $(Mg,Fe)_{3,0}$ $(Si,Al)_{4,0}\ O_{10}$ *. 4,0* H_2O(IMA, 2017).

Quando aquecidas rapidamente, as macrovermiculitas podem apresentar um comportamento peculiar, que é a base de suas aplicações econômicas – seus cristais apresentam um aumento de volume que pode ser superior a mais de vinte vezes seu volume inicial (HELLER-KALLAI, 2006), gerando um sólido muito poroso, de baixa densidade e com boas propriedades de absorção e de isolamento térmico. Esse comportamento é chamado de piroexpansão ou de exfoliação térmica e está na origem do nome do mineral – vermiculita, do latim *vermiculare,* significa *criar vermes*. A forma e o movimento de vermes lembra o comportamento de expansão dos cristais de vermiculita quando sofrem apiroexpansão. A descrição desse comportamento foi feita pela primeira vez em 1824 pelo mineralogista Thomas H.Webb (Figura 6), que pensava que o mineral por ele estudado era um tipo especial de talco (WEBB, 1824).

Figura 6 – Reprodução da página da publicação original de Webb (WEBB, 1824), onde é descrito pela primeira vez o comportamento de piroexpansão da vermiculita, o qual virá a ser a origem do nome do mineral



Miscellaneous Localities of Minerals. 55

New Localities of Tourmalines and Talc.—Extract from a letter to the Editor.

The tourmalines are from Paxton, Mass. where they occur in a granitic rock, particularly amongst the quartz, and are so thickly imbedded in it, as to alter considerably the appearance of the rock. They are regularly formed double acuminated crystals, of a jet black colour. The largest perfect ones that were brought, are about three fourths of an inch in length; from this they are of all sizes downwards to that of nearly the smallest grain, but still are regularwell defined crystals, as may be easily ascertained by the aid of a magnifying glass.

The talc differs from any that I have ever heard mentioned or seen described. This singular variety is from near Worcester, Mass. The mass has a brownish cast and is composed of two parts. The one is compact, of a dirty white and yellowish colour, constituting the base; the other is in thin plates of a yellowish and blackish cast, and resembles mica very much in appearance. It exhales an argillaceous odour upon being moistened. When pulverized it seems to consist of a yellowish powder interspersed with small shining laminæ. If subjected to the flame of a blowpipe, or that of a common lamp, it expands and shoots out into a variety of fanciful forms, resembling most generally small *worms* having the *vermicular motion exact.* It sometimes expands with such force as to be thrown some distance. These vermiform remnants are composed of small irregular scales, loosely adhering to each other, having a silvery white appearance and metallic lustre.

If this proves to be a new variety, would it not be better in giving it a distinctive appellation to select one that will indicate the peculiar property it possesses, than to make use of an arbitrary name. I term it Vermiculite (worm breeder) from Vermiculor, to breed or produce worms.

THOMAS H. WEBB."

Fonte:(WEBB, 1824)
https://ia800503.us.archive.org/6/items/mobot31753002151881/mobot31753002151881.pdf.

A exfoliação térmica da vermiculita ocorre quando seus macrocristais são aquecidos rapidamente *(termo em inglês: flash-heated)* a temperaturas iguais ou superiores a 850ºC e a seguir resfriados, também rapidamente. O mecanismo da expansão térmica, apesar de ainda necessitar alguma elucidação (HELLER-KALLAI, 2006), é atribuído a três fatores, que serão apresentados a seguir (HILLIER; MARWA; RICE, 2013).

O primeiro desses fatores, que é aceito pela maioria dos pesquisadores que estudaram a exfoliação térmica de vermiculitas comerciais, é a ação do vapor de água que é formado entre as camadas 2:1 durante o aquecimento repentino, que vaporizaria a água presente no espaço interlamelar (tanto a água adsorvida,

quanto toda ou ao menos parte da água ligada aos cátions trocáveis intercalados) e esse vapor, não conseguindo sair do espaço interlamelar, geraria pressões elevadas que separariam as camadas 2:1, levando à formação de partículas porosas.

O segundo fator é o tamanho dos cristais, pois os cristais das macrovermiculitas são grandes, chegando até dimensões milimétricas e até mesmo centimétricas, e o tamanho dos cristais está relacionado com uma maior ou menor facilidade de difusão do vapor de água gerado no processo de aquecimento. Assim sendo, os processos industriais atuais têm como um fato bem estabelecido que matérias-primas com cristais menores levam a produtos com menor exfoliação (a água poderia sair mais facilmente do espaço interlamelar de cristais menores) e, consequentemente, com maior densidade aparente.

O terceiro fator estaria relacionado à coexistência de diferentes fases cristalinas – vermiculita, hidrobiotita[4] e mica[5] – dentro das partículas das "vermiculitas" comerciais. Essas fases criariam, nas partículas, estruturas similares a "mosaicos" (cada fase contendo água intercalada que poderia ser vaporizada, como é o caso da vermiculita e da hidrobiotita, ou sem capacidade de gerar vapor a partir de águas intercaladas, como é o caso da mica). Essa estrutura em "mosaico" seria a responsável pela criação, em uma mesma partícula, de vários pontos "sem saída" *("dead-ends")* para o vapor, e essa estrutura atuaria como "labirinto" que dificultaria o escape do vapor gerado no aquecimento. Essa "não-homogeneidade" das partículas e o consequente comportamento diferenciado de piroexpansão de diferentes regiões de uma mesma partícula explicaria tanto a forma das partículas das vermiculitas comerciais (que geralmente apresentam muitos pontos onde não ocorre a expansão), quanto as observações de vários autores que estudaram vermiculitas comerciais e notaram que matérias-primas contendo misturas de fases apresentam melhor capacidade de expansão térmica do que vermiculitas puras. A Figura 7 ilustra o efeito da existência de mais de

---

[4] *A hidrobiotita é uma interestratificação regular de biotita (que é uma mica) e de vermiculita, de fórmula* $K\,(Mg,Fe^{2+})_6\,(Si,Al)_8\,O_{20}\,(OH)_4 \cdot nH_2O$ (BRINDLEY; ZALBA; BETHKE, 1983).

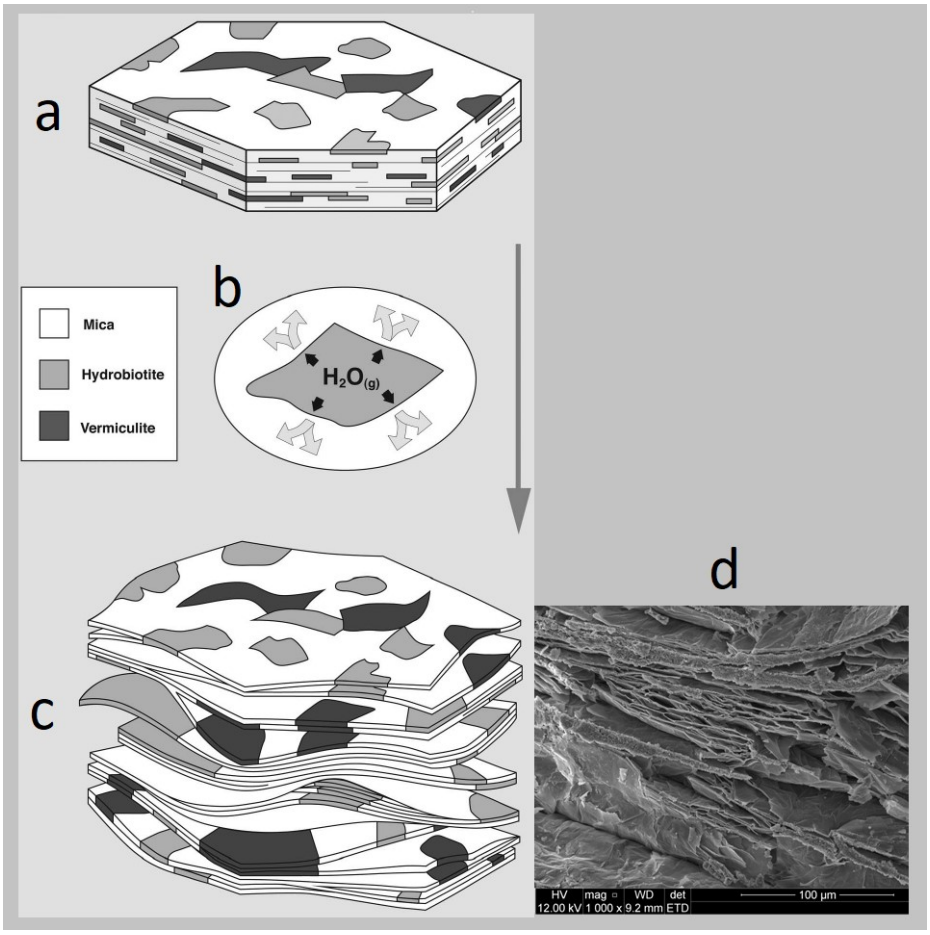
[5] *O termo MICA refere-se a um grupo de filossilicatos 2:1 com cátions não-trocáveis no espaço interlamelar (geralmente potássio), contendo pouca ou nenhuma água intercalada* (KLEIN; HURLBUT JR., 1977).

uma fase cristalina em partículas de vermiculita comercial no mecanismo de exfoliação térmica.

O rápido resfriamento que segue o aquecimento tende a minimizar as reações de desidroxilação, que poderiam ocorrer devido às temperaturas elevadas empregadas para a piroexpansão(HELLER-KALLAI, 2006).

O processo de exfoliação térmica exige, portanto, um balanço adequado entre características da matéria-prima (quantidade de água presente no espaço interlamelar; composição química, mineralógica e tamanho de partículas) e variáveis de processo (velocidades de aquecimento e resfriamento; temperatura máxima; tempo de residência nessa temperatura) para que seja possível a otimização dos processos industriais de piroexpansão. No entanto, apesar de bastante interessante, esse desafio não é objeto desta tese.

Figura 7– Esquematização do efeito da existência de mais de uma fase cristalina em partículas de vermiculita comercial no mecanismo de exfoliação térmica. (a) partícula consistindo de vários domínios cristalinos (por exemplo, vermiculita, hidrobiotita e mica). (b) vapor de água produzido no processo de aquecimento repentino fica “retido” em regiões “sem-saída” (*dead-end*) nos contornos entre as fases causando aumentos de pressão localizados. O resultado é esquematizado em (c): a exfoliação da partícula. (d) Imagem de MEV de uma partícula de vermiculita comercial brasileira piroexpandida, mostrando exatamente a morfologia esquematizada em (c).



Fontes:
(a),(b),(c): adaptado de HILLIER; MARWA; RICE (2013).
(d) imagem do autor, obtida no Departamento de Eng[a]. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP.

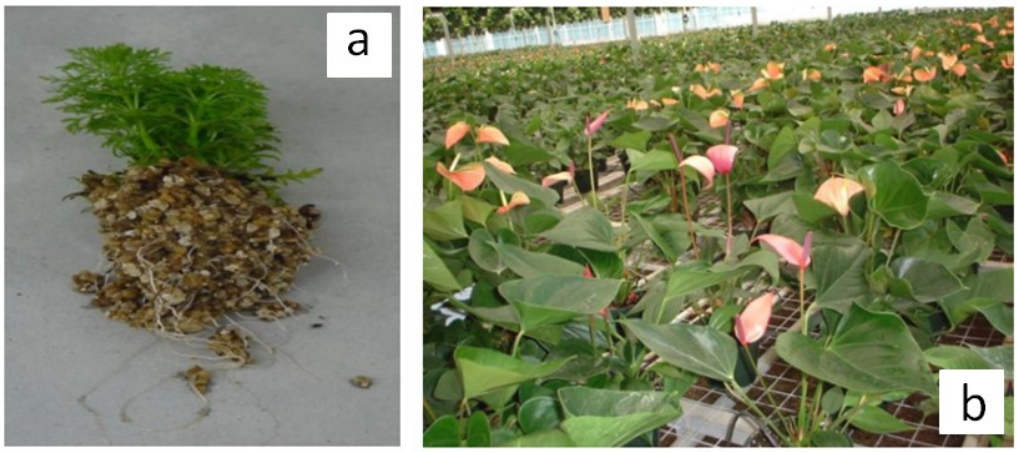
3.5 Principais Aplicações Industriais Atuais

3.5.1 Agricultura

Algumas das propriedades singulares da vermiculita expandida listadas a seguir são valorizadas pela agricultura (BRASIL MINÉRIOS, 2016):

- Elevada capacidade de troca de cátions (CTC), que diminui a perda de fertilizantes por lixiviação;
- Alta capacidade de retenção de água;
- Baixa densidade;
- Ausência de toxicidade, já que quando é produzida a altas temperaturas é estéril e evita o desenvolvimento de micro-organismos prejudiciais às culturas agrícolas;
- Isolamento térmico, quando protege as sementes, principalmente com mudanças bruscas de temperatura;
- Favorece a aeração dos substratos de cultura, o que facilita o desenvolvimento de raízes (verFigura 8a);
- Fertilizantes: pode ser empregada como substrato para fertilizantes, que são liberados mais lentamente às culturas;
- É usada também como cobertura em sementes, mudas e condicionadores de solo (ver Figura 8b).

Figura 8 – Plantas enraizadas sem solo em mistura com vermiculita, (b) Plantas de estufa sendo cultivadas numa mistura de vermiculita.



Fonte: Vermiculite_Horticultural_Brochure (2014).

3.5.2 Indústria siderúrgica

Um exemplo de aplicação na siderurgia é o emprego da vermiculita para a cobertura de metais líquidos, dadas as suas características naturais adequadas, tais como a sua incombustibilidade e um ponto de fusão da ordem de 1350°C. Nessa aplicação industrial, a vermiculita é espalhada em sua forma não expandida na superfície do metal líquido; quando a vermiculita entra em contato com o metal (que está em elevada temperatura) acontece a absorção de calor e a expansão térmica da vermiculita. Com isto forma-se uma crosta que atua como camada isolante, evitando perdas térmicas. Essa aplicação é especialmente recomendada para aços com baixo teor de carbono (BRASIL, 2009).

Outras aplicações nas quais a vermiculita expandida é utilizada pela sua capacidade de isolamento térmico podem ser citadas, tais como:

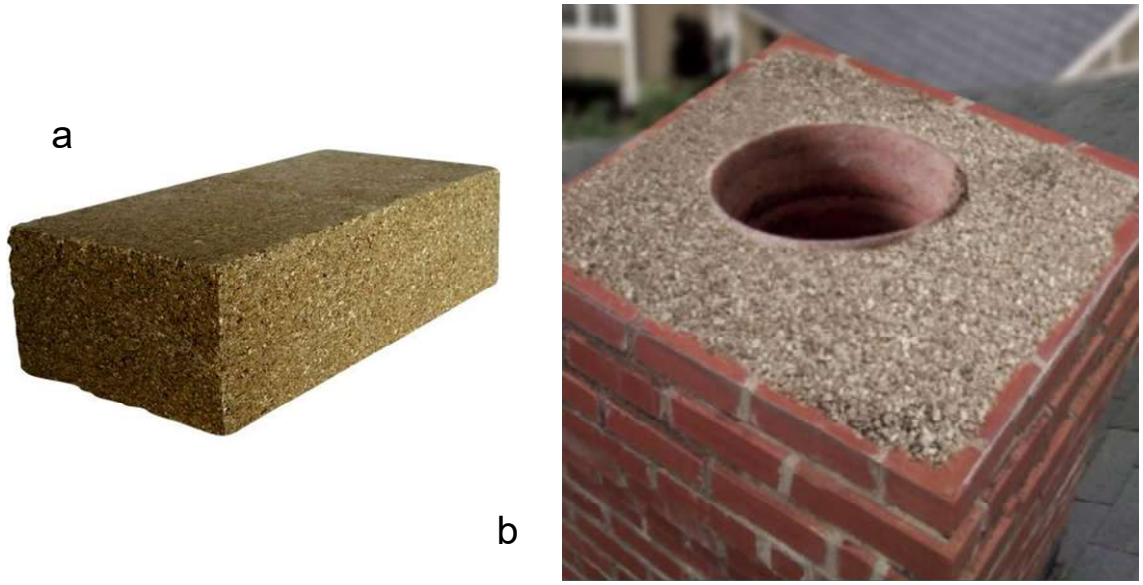
- uso no isolamento térmico de fornos, muflas, estufas, tanques, caldeiras, reatores, turbinas e outros, tanto a granel preenchendo vazios (“loose-fill”), quanto na forma de tijolos e peças isolantes moldadas para uso como camada “back-up” de materiais refratários (Figura 9);
- uso na proteção contra o fogo de estruturas e anteparas navais, seja em navios ou em plataformas de extração de petróleo;
- uso em cabeças quentes de moldes de fundição, para normalizar o esfriamento do material fundido.
- uso na cobertura de tanques de galvanoplastia para evitar a perda de calor (BRASIL, 2009).

3.5.3 Componentes para aIndústria Automobilística

A vermiculita é um componente utilizado na composição de massas para pastilhas de freio. De tais características se destacam a baixa abrasividade, resistência térmica, incombustibilidade e baixa reatividade química. É uma alternativa segura para substituir o amianto. Pode ser utilizada para a produção

de coberturas incombustíveis e isolantes em escapamentos e juntas, quando moída finamente ou delaminada(BRASIL, 2009).

Figura 9 – (a) Tijolo isolante de vermiculita; (b) Isolamento térmico utilizando vermiculita a granel (*loose-fill*).



Fontes:
(a) Friction Linings, The Vermiculite Association, http://www.refratil.com.br/produto/vermiculita-expandida
(b) FirePlug, http://fireplug.co.uk/vermiculite-loose-fill---loft--flue-liner-insulation-100-litre-bag-5129-p.asp

3.5.4 Nutrição Animal

A vermiculita é empregada, na forma de vermiculita expandida, como carga para uma ampla variedade de nutrientes, ácidos graxos, vitaminas e antibióticos utilizados na preparação de aditivos para ração animal. Isto pode ser feito pela sua elevada capacidade absorvente e manutenção das características de trabalhabilidade dos produtos nos quais é inserida, e também pelo fato da vermiculita não ser tóxica e não entrar em decomposição (BRASIL, 2009).

3.5.5 Proteção Ambiental

A vermiculita expandida é utilizada em proteção ambiental devido à sua grande capacidade de absorção, sendo empregada para contenção de ampla variedade tanto de resíduos e efluentes líquidos orgânicos (petróleo e produtos petroquímicos) e inorgânicos (produtos tóxicos e/ou corrosivos), quantodevazamentos acidentais de líquidos perigosos ou altamente poluentes, como por exemplo, o petróleo (MEDEIROS et al., 2009).

3.5.6 Cargas em Polímeros e Tintas

Microe nanopartículas podem ser obtidas a partir de macrocristais de vermiculitas, e o uso dessas partículas em cargas *("fillers")* para nanocompósitos de matriz polimérica vem recebendo interesse crescente nos últimos anos, não somente para o caso de matrizes poliméricas mais "clássicas" como epoxi e polietileno (KOTAL; BHOWMICK, 2015; MITTAL, 2008; VALÁŠKOVÁ et al., 2013), mas também em matrizes poliméricas biodegradáveis para uso em embalagens, como por exemplo amido (OLIVEIRA *et al.*, 2015) e isolado protéico do soro do leite (MÜLLER; JESDINSZKI; SCHMID, 2017). Algumas tintas e adesivos especiais (por exemplo: para emprego em temperaturas elevadas; para proteção superficial em compósitos à base de carbono; para juntas anti-vibração em túneis e estações ferroviárias) utilizam em sua formulação micropartículas de vermiculita (Special Coatings - The Vermiculite Association, 2016).

3.5.7 Construção Civil

O uso de vermiculita expandida em Construção Civil está baseado em sua baixa densidade. Concretos produzidos com agregados leves *(chamados em inglês de "lightweith aggregate concretes", LWAC)*, produzidos com o uso de agregados leves tais como argila expandida, vidro expandido, perlita e vermiculita

expandida estão dsiponíveis no mercado, e tem como características principais não apenas o baixo peso, mas também as propriedades de isolamento térmico e acústico. A Tabela 2 (que reproduz uma tabela encontrada na literatura) apresenta dados de algumas propriedades de concretos leves produzidos com vermiculita e perlita expandidas[6].

Tabela 2 – Reprodução da Tabela 7.4 do livro de Chandra e Berntsson, na qual são apresentados dados relativos a argamassas de cimento com vermiculita e perlita (ambos obtidos a partir de minerais expandidos termicamente).

Tipo de agregado	Cimento: Agregado (por volume)	Densidade aparente (kg/m³)	Resistência Mecânica mínima (cubo) – 28 dias (MPa)	Condutividade térmica (W/mK)	Retração por secagem (%)
Vermiculita	1:8 1:6 1:4	400 480 560	0,70 0,95 1,23	0,094 a 0,158	0,35 a 0,45
Perlita	1:7 1:6 1:5 1:4	400 480 560 640	1,40 2,17 3,43 4,83	0,098 a 0,155	0,14 a 0,20

Fonte: (CHANDRA; BERNTSSON, 2002).

São encontradas na literatura técnico-científica aplicações para a vermiculita expandida em Construção Civil, tais como:

- concretos isolantes sílico-aluminosos projetáveis;
- agregado para concretos leves, utilizados como contrapiso ou enchimento de lajes metálicas (forma de laje) (BRASIL, 2009);
- em forros minerais ou de fibra de madeira,emenchimento de espaços em alvenaria (BRASIL, 2009) e em argamassa leve para enchimento de rebaixos sobre lajes(BRASIL MINÉRIOS, 2016);

[6]*A densidade de vermiculitas não-expandidas está na faixa de 600-1100 kg/m^3, enquanto as vermiculitas expandidas comerciais apresentam densidades na faixa de 60-190 kg/m^3(CHANDRA; BERNTSSON, 2002, p.29)*

- na composição de argamassas acústicas e térmicas de revestimento de paredes, tetos e revestimentos de lajes sob o telhado em climas quentes (BRASIL, 2009);
- painéis compostos leves com vermiculita expandida como agregado leve em conjunto com um geopolímero como ligante. Os resultados mostram que estes painéis podem ser produzidos com uma densidade satisfatória e propriedades mecânicas e térmicas semelhantes a de outros materiais utilizados no setor da construção civil (MEDRI et al., 2015);
- a vermiculita também é usada a granel dentro de blocos de concreto ou sob assoalhos para isolação térmica e acústica (BRASIL, 2009).

Vários trabalhos científicos recentes apresentam resultados relativos às propriedades térmicas (CARBAJO et al., 2015; KOKSAL; GENCEL; KAYA, 2015; KUDŽMA et al., 2015; PALOMAR; BARLUENGA; PUENTES, 2015; SCHACKOW et al., 2014; SHOUKRY et al., 2016; SILVA et al., 2010; ZUDA et al., 2011) e acústicas (CARBAJO *et al.*, 2015; PALOMAR; BARLUENGA; PUENTES, 2015) de concretos e argamassas produzidos com o uso de vermiculita expandida.

Pelo fato de que a vermiculita é um silicato – portanto não-combustível – argamassas contendo vermiculita expandida são utilizadas em proteção passiva contra fogo de estruturas (metálicas; de madeira; de alvenaria). A Figura 10 ilustra essa aplicação. Argamassas produzidas com agregados de vermiculita expandida mostram um bom desempenho em termos de preservação da resistência mecânica da estrutura protegida em temperaturas elevadas (por exemplo, 900ºC) (KOKSAL; GENCEL; KAYA, 2015).

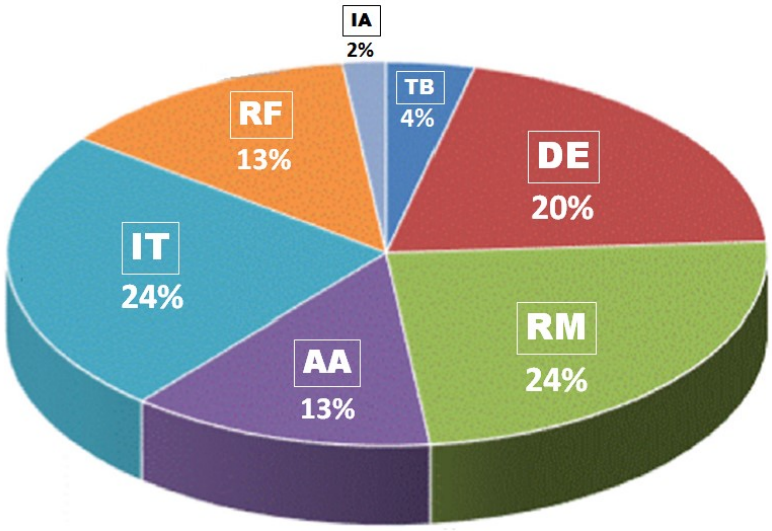
Figura 10 – (a) Exemplo de estrutura metálica protegida contra fogo com argamassa de cimento com vermiculita expandida. (b) Imagem ilustrativa de como uma viga metálica é protegida contra fogo por meio do revestimento com uma argamassa contendo vermiculita expandida. (c-d) Exemplos de aplicação manual de argamassa anti-fogo por projeção sobre estruturas metálicas de edifícios.

Fontes:
(a) http://sg-builder.com/ad/vermiculite-fireproofing-to-steel-structure ;
(b) https://www.progressivematerials.com.au/product/vermiculite-spray;
(c) http://www.pliszka.pl/en/fire-resistant-vermiculite-mortar-prod181.html ;
(d) http://www.paylessinsulation.com/products/commercial-fireproofing.

Uma revisão muito interessante a respeito das aplicações de vermiculitas expandidas em Construção Civil foi recentemente publicada por Rashad (RASHAD, 2016). Nesse trabalho, são listadas as utilizações de vermiculita expandida em Construção Civil, tomando por base os interesses manifestados

em trabalhos científicos publicados nessa área. O autor menciona que as principais propriedades estudadas na literatura científica em concretos e argamassas contendo vermiculita expandida foram, pela ordem de importância: resistência mecânica; isolamento térmico; densidade; porosidade e absorção de água; resistência ao fogo; trabalhabilidade das massas frescas; isolamento acústico (Figura 11).

Figura 11– Estimativa das propriedades de concretos e argamassas contendo vermiculita expandida que despertaram mais interesse em estudos recentes publicados na literatura científica, segundo revisão de Rashad (2016): TB – trabalhabilidade; DE – densidade; RM – resistência mecânica; AA – absorção de água e porosidade; IT – isolamento térmico; RF – resistência ao fogo; IA – isolamento acústico. Os valores das porcentagens expressam as porcentagens do número de trabalhos consultados por Rashad que tem como tema as propriedades mencionadas.



Fonte: adaptada de Rashad (2016).

Além de fazer essa revisão de trabalhos recentes, Rashad, no artigo mencionado, também propõe ,alguns focos para a pesquisa futura em relação à aplicação de vermiculita como material de construção civil – por exemplo: o uso de vermiculita expandida em geopolímeros para reduzir densidade e aumentar as propriedades de isolamento térmico; o uso em conjunto, em concretos, de vermiculita expandida como agregado, com adição de sílica ativa[7](ABNT NBR

[7] "Sílica ativa" é o termo empregado pela ABNT para designar "..um tipo de pozolana formada essencialmente por partículas esféricas com diâmetros menores que 10^{-6} m de sílica em estado amorfo" *(ABNT NBR 13956, 2012).* Esse termo pode ser usado como sinônimo do termo "microssílica", empregado na literatura técnico-científica.

13956, 2012)ou de metacaulinita para reduzir efeitos negativos da vermiculita na porosidade ou na resistência mecânica. No entanto, nem nos artigos consultados em sua revisão, nem em suas sugestões de aplicações futuras, não há nenhuma menção à possibilidade da aplicação de finos de vermiculita como material cimentício suplementar, o que é sinal do ineditismo do estudo que é a base da presente tese.

Sendo assim, como se trata de um tópico de grande relevância para a compreensão da estratégia adotada neste trabalho, na sequencia é apresentada uma breve revisão sobre as características e propriedades dos materiais cimentícios suplementares.

3.6 Materiais Cimentícios Suplementares (SCM)

Como pôde ser visto, asprincipaisaplicações atuais das vermiculitas, em especial na área da Construção Civil, empregam macrocristais expandidos termicamente. Ora, a presente tese não tem como objetivo nenhuma dessas aplicações, e sim pretende propor uma aplicação dos finos gerados no processo de expansão térmica da vermiculita (processo esse que foi brevemente apresentado no item 3.1), como um material cimentício suplementar (SCM) que possa ser adicionado, em substituição a uma parte do clínquer, ao cimento Portland comum.

Na fabricação do cimento Portland, é necessário produzir um material intermediário chamado de clínquer. O clínquer é o principal material na composição do cimento Portland. É produzido pela calcinação em temperaturas elevadas (da ordem de 1450ºC) de rocha calcária, à qual são adicionadas outras rochas contendo principalmente silício, alumínio e ferro (por exemplo, argilas). Nessa calcinação o carbonato de cálcio (principal componente das rochas calcárias) é decomposto e são produzidas as principais fases cristalinas que compõem o clínquer – silicatos de cálcio como a alita (C_3S) e a belita (C_2S), aluminato tri-cálcico (C_3A) e aluminoferrita de cálcio (ou Brownmilerita – C_4AF).

A etapa de produção do clínquer é, portanto, a responsável pela maioria das emissões de CO_2 de uma fábrica de cimento. Uma das possibilidades para se conseguir diminuir as emissões de CO_2 seria a diminuição do teor de clínquer no cimento por meio da sua substituição por materiais menos intensivos em carbono (ou seja, que gerem menos CO_2 em sua produção). Essa categoria de materiais é conhecida na literatura comomateriais cimentícios suplementares (SCM).

OsSCM são materiais que podem apresentar comportamento hidráulico – nesse caso, eles devem ser capazes de reagir com a água e endurecer formando produtos cimentícios – ou comportamento pozolânico – nesse caso, eles devem ser silicatos ou materiais sílico-aluminosos que por si mesmos não tem comportamento hidráulico mas que, quando finamente divididos e na presença de umidade e em temperaturas ambientes, podem reagir com hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades ligantes (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012).

A literatura menciona também que materiais inertes finamente moídostais como o calcário quando adicionados ao cimento podem acelerar a hidratação das fases do clínquer, o que poderia resultar em um produto com melhor qualidade. Dessa forma, seria possível conseguir produtos à base de cimento Portland com manutenção de qualidade e diminuição da quantidade de clínquer no cimento. Esse comportamento é chamado na literatura de “efeito *filler*”. Três mecanismos principais contribuiriam para o “efeito filler”: (a) como o *filler* é inerte e, portanto, não produz hidratos, com a sua adição, mantendo-se a mesma quantidade de água a relação água-clínquer necessariamente aumenta, e, além disso, haveria mais espaço para os produtos de hidratação do clínquer na matriz cimentícia; (b) as partículas do *filler* atuariam como pontos de nucleação acelerando as reações de hidratação do clínquer; (c) a adição de materiais mais finos melhora o empacotamento do conjunto das partículas, adensando a microestrutura e exigindo menor quantidade de hidratos para consolidar o produto. Assim sendo, materiais com baixa ou nenhuma reatividade, mas que provocam o “efeito *filler*”, também poderiam ser considerados como SCM (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Na literatura existem algumas tentativas de classificação dos SCM de acordo com a reatividade ou de acordo com o desempenho no produto final, mas estas se mostraram incapazes de atender à diversidade dos materiais existentes (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012). Dessa forma, a classificação mais adequada disponível na literatura é aquela que os classifica simplesmente como sendo:

- Materiais Naturais: materiais que podem ser empregados como SCM na sua forma natural, necessitando na maioria dos casos apenas processamento de moagem de classificação granulométrica. Exemplos de SCM naturais com reatividade são as pozolanas[8] naturais (cinzas vulcânicas – rochas piroclásticas – posteriormente alteradas em materiais zeolíticos ou não) e rochas sedimentares com alto teor de sílica como as terras diatomáceas; um exemplo de SCM que apresenta apenas efeito filler é o calcário finamente moído que possui maior finura que o cimento;
- Materiais artificiais: materiais que tanto podem ser expressamente produzidos para serem empregados como SCM, como é o caso dos metacaulins (e de outras argilas calcinadas), quanto podem ser originados de resíduos de processos industriais, como é o caso de escória de alto-forno, cinzas volantes, sílica ativa, cinzas ricas em sílica resultantes de queima de biomassa (bagaço de cana, casca de arroz, madeira por exemplo) e de outras fontes de matéria orgânica (como por exemplo cinzas de processos de incineração de resíduos urbanos e de lodos de tratamento de esgoto) (PARIS et al., 2016; RIBEIRO; MORELLI, 2014), ou mesmo

---

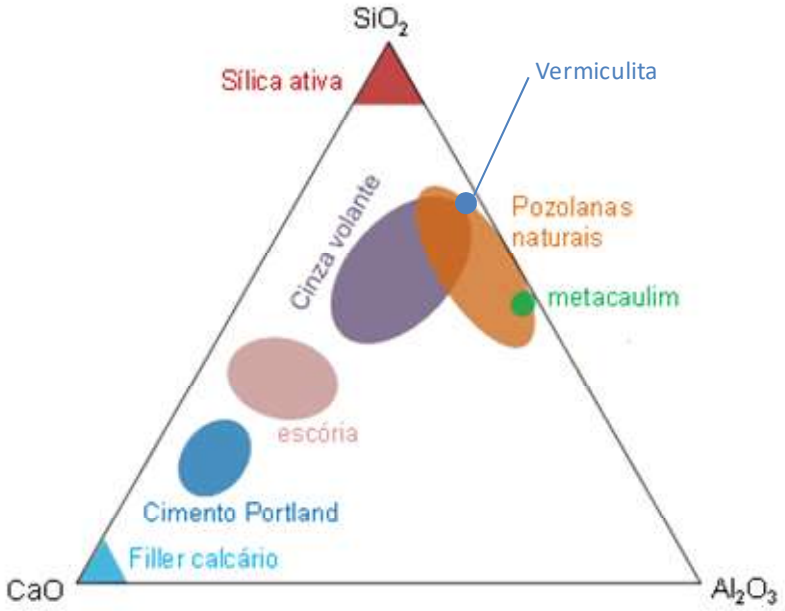
[8]*Pozolana: Os antigos Romanos utilizavam tufos vulcânicos ricos em sílica misturados com cal para fabricar argamassas e concretos utilizados em templos e em outras construções públicas, como é o caso do Pantheon, que ainda hoje subsiste em ótimo estado em Roma (tendo sido construído no reinado de Augusto, entre 27 a.C. e 14 d.C.; a cúpula do Pantheon ainda hoje é a maior cúpula de concreto não reforçado do mundo). Os mais famosos desses tufos vulcânicos estavam localizados próximos a Nápoles, numa localidade chamada Pozzuoli, sendo daí a origem do nome pozolana.*

Uma pozolana é definida como sendo um material rico em sílica ou então sílico-aluminoso que, por si mesmo, não possui características de material cimentício, mas se moído finamente e na presença de umidade, é capaz de reagir com hidróxido de cálcio (ou com materiais que possam liberar Ca^{2+} em meio aquoso, como é o caso do cimento Portland) dando origem a compostos com propriedades ligantes (MASSAZZA, 1998; SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012).

produzidos pela moagem de resíduos de materiais de construção (por exemplo, tijolos) e de demolição(BARONIO; BINDA, 1997; CASTRO et al., 2017; RAHHAL et al., 2015; TOLEDO FILHO et al., 2007).

A Figura 12 apresenta uma representação esquemática do diagrama ternário do sistema SiO_2-CaO-Al_2O_3, indicando onde se localizam as composições do cimento Portland e das principais categorias de SCM: materiais com reatividade química – sílica ativa; escórias *;* cinzas volantes*;* pozolanas naturais e argilas calcinadas (a principal delas, o metacaulim) – juntamente com um material que exibe eminentemente *"efeito filler"*, o calcário (carbonato de cálcio) moído (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).Uma localização aproximada da vermiculita utilizada neste trabalho é dada na mesma figura.

Figura 12– Representação esquemática do digrama ternário do sistema SiO_2-CaO-Al_2O_3, indicando onde se localizam as composições do cimento Portland e das principais categorias de SCMutilizados atualmente, incluindo a vermiculita utilizada neste trabalho.



Fonte: adaptado de LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON (2011).

O uso dos SCM, para os quais nenhum processo de clinquerização adicional é necessário, leva a uma redução significativa das emissões de CO_2 por tonelada de materiais cimentícios (por exemplo, de cimento Portland) produzidos

(DAMINELI et al., 2010). Processos como moagem, mistura e transporte do cimento usam muito pouca energia e emitem pouco CO_2 em comparação com o processo de clinquerização. Além disso, o uso de SCM é também um meio para utilizar subprodutos de outros processos industriais. Todos esses aspectos concorrem para que o uso de SCM em substituição ao clínquer no cimento Portland seja um dos mais promissores caminhos para aumentar a sustentabilidade da indústria do cimento.

No entanto, as ocorrências dos SCM naturais não estão homogeneamente distribuídas no mundo, e a disponibilidade dos SCM artificiais mais comumente empregados até o momento – sílica ativa, escórias de alto-forno e cinzas volantes – é relativamente limitada em relação à demanda mundial de cimento. Torna-se necessário, portanto, buscar outros tipos de materiais que tenham as propriedades de SCM e que sejam abundantes e distribuídos de maneira relativamente homogênea pelo mundo. Uma alternativa interessante para uma nova fonte de SCM seriam as argilas calcinadas, sendo nessa categoria consideradas não apenas as metacaulinitas (produzidas a partir da calcinação de um tipo específico de argila industrial, o caulim), mas também os materiais produzidos a partir da calcinação dos mais diversos tipos de argilas. Argilas passíveis de serem ativadas termicamente existem espalhadas por todo o mundo e grande parte delas tem baixo custo. Dessa forma, as argilas calcinadas constituem uma das mais promissoras fontes de SCM e podem dar uma contribuição substancial para a diminuição do impacto ambiental da indústria do cimento e do concreto (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2017).

3.6.1 Argilas Calcinadas como SCM

Para a redução das emissões globais de CO_2 relacionadas à Indústria do Cimento com um mínimo de investimento para os próximos 20-30 anos, uma das principais alternativas identificadas em um relatório do United Sates Environmental Program (UNEP) é a de aumentar o uso de SCM em substituição parcial ao clínquer de cimento Portland (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2017). Para que essa alternativa se torne realmente viável, é fundamental que os SCM

tenham disponibilidade adequada, tanto em termos de quantidade, quanto de localização de suas fontes, em relação à demanda por cimento. As argilas calcinadas, em especial dentro do quadro da já atualmente insuficiente disponibilidade de outros SCM artificiais (em especial escórias e cinzas volantes), são uma alternativa muito interessante devido à vasta disponibilidade geográfica das argilas.

A ativação térmica de argilas para a aplicação na produção de materiais com propriedades cimentícias é um processo muito antigo: em diversas culturas foram desenvolvidos materiais artificiais, à base de argilas calcinadas e de resíduos cerâmicos. Existem evidências de que cacos pulverizados de materiais cerâmicos diversos (tijolos, telhas e utensílios variados) foram empregados na produção de argamassas hidráulicas pela civilização minoica em Creta por volta de 2000 a.C. Os Romanos utilizaram materiais pozolânicos artificiais similares em argamassas na construção de obras públicas, como por exemplo o Pantheon, em Roma, e o Muro de Adriano, na Inglaterra, ambos construídos sob o imperador Adriano (que governou Roma de 117 a 138 d.C.) (TEUTONICO et al., 1993). Outras culturas também produziram materiais cimentícios com o uso de argilas calcinadas, sendo os materiais chamados de *"homra"* no Egito, *"sarooj"* em Oman (AL-RAWAS et al., 1998),*"cocciopesto"* em construções que utilizaram a tecnologia bizantina – a Basílica de São Marcos em Veneza e a de Santa Sofia em Istambul são exemplos dessas construções (ZENDRI et al., 2004), e *"surkhi"* na Índia, onde ainda hoje são amplamente utilizadas argamassas de cal e *"surkhi"* (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). Com o início da produção industrial de cimento Portland (final do século XIX – início do século XX), o uso desses materiais pozolânicos caiu em um certo desuso.

O estudo sistemático da ativação térmica de argilas para uso em Construção Civil tem mais de 50 anos (MIELENZ; WITTE; GLANZ, 1950). Durante muitos anos, o termo "argila calcinada" foi considerado praticamente um sinônimo de "metacaulim", dado o uso desse tipo de argila calcinada como pozolana artificial vem sendo estudado praticamente desde o início dos estudos sistemáticos desses materiais. É bem conhecido o fato de que o metacaulim é um SCM bastante reativo, capaz de melhorar o desempenho de cimentos pozolânicos a

médio e longo prazo (em relação aos cimentos sem adição de metacaulim), porém com alguns inconvenientes (em especial, em relação à reologia das pastas). O uso de metacaulim como SCM foi objeto de inúmeros trabalhos publicados na literatura técnico-científica, dos quais os trabalhos de Sabir e colaboradores (SABIR; WILD; BAI, 2001), Jones (JONES, 2002) e Siddique e Kahn (2011) (SIDDIQUE; KHAN, 2011) são exemplos de revisões bastante amplas.

No entanto, depósitos comerciais de argilas ricas em caulinita – ou seja, de caulins de boa qualidade, aqueles que são os mais adequados para a produção de metacaulins de qualidade comprovada – ou não existem com a dispersão geográfica necessária para atender as demandas da indústria cimenteira, ou existem e são explorados para a produção de argilas de maior valor agregado para uso em outros segmentos industriais. A necessidade de encontrar alternativas de argilas de baixo custo e disponíveis na proximidade de plantas produtoras de clínquer e cimento (para diminuir o custo e a energia dispendidos em transporte) vem motivando a realização de um número cada vez maior de estudos técnico-científicos voltados para outros tipos de argilominerais além da caulinita.

Argilas calcinadas tendo por matéria-prima as chamadas argilas comuns (ou seja, argilas que podem conter misturas complexas de argilominerais – muitas vezes a caulinita sendo um mineral de menor teor – e de minerais acessórios tais como quartzo, feldspatos, óxidos e hidróxidos de ferro, óxidos de titânio e manganês) não são extensivamente utilizadas como SCM no momento devido ao ainda limitado número de trabalhos científicos relacionados a esses materiais, seja em relação ao próprio processo de ativação térmica dessas argilas, seja em relação à reatividade desses materiais com cimento, seja devido à própria complexidade dessas argilas.

Um significativo conjunto de trabalhos técnicos foi realizado no Brasil a partir da década de 1960. Na construção de grandes barragens como as de Jupiá, Ilha Solteira e Água Vermelha foram utilizadas mais de 250.000 ton de pozolanas até o final da década de 1970, produzidas pela calcinação de argilas comuns

(SAAD; ANDRADE; PAULON, 1982). O primeiro objetivo era o de minimizar as reações álcali-agregado (pois o agregado disponível na região era suspectível a esse ataque químico), e os resultados foram muito bons.

Alguns estudos focalizados em outros tipos de argilas foram realizados na década de 1990 (HE; MAKOVICKY; OSBAECK, 1995; HE; OSBAECK; MAKOVICKY, 1995), mas é a partir do final da primeira década dos anos 2000 que os estudos publicados começam a ficar mais frequentes: tratando de montmorilonitas, de ilitas, de haloisitas, de cloritas, e, mais recentemente, mesmo de misturas complexas de minerais que são as argilas comuns (AL-RAWAS; HAGO, 2006; SINGH; GARG, 2006; BUCHWALD et al., 2009; FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; TIRONI et al., 2013; GARG; SKIBSTED, 2014, 2015, 2016; CHATTERJEE, 2015; LEMMA; IRASSAR; RAHHAL, 2015; JUENGER; SIDDIQUE, 2015; TAYLOR-LANGE et al., 2015; HOLLANDERS et al., 2016; MOHAMMED, 2017; MARCHETTI et al., 2018; LEMMA et al., 2018; TREZZA et al., 2018; FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2018). Em todos esses trabalhos foi verificado que outras argilas calcinadas, além do metacaulim, têm algum efeito como SCM, seja agindo como pozolana (embora o metacaulim ainda seja a pozolana mais eficiente dentre as argilas calcinadas), seja atuando como filer com baixa atividade pozolânica.

À medida que o movimento no sentido da produção de materiais de construção mais ambientalmente adequados aumenta, cresce também o interesse da indústria em considerar materiais alternativos que antes não seriam candidatos à utilização ou reutilização. No entanto, ainda existe a necessidade de preencher diversas lacunas de conhecimento, relativas tanto à falta de conhecimento científico fundamental a respeito de novas alternativas de materiais disponíveis e a novas alternativas de utilização empregando mais de um SCM em adição ao cimento, como, por exemplo, misturas ternárias ou mesmo quaternárias envolvendo misturas [clínquer – material reativo – fíler] (JUENGER; SIDDIQUE, 2015), quanto a estudos relativos à durabilidade e desempenho alongo prazo de argamassas e concretos produzidos utilizando SCM.

Os benefícios das aplicações dos SCM não são apenas limitados às propriedades físicas e químicas dos produtos – eles podem ser constatados por

meio de uma redução nos seus custos econômico e ambiental. A análise desses benefícios deve ser feita em muitos aspectos:

- no caso doSCM ser originário de um resíduo, a utilização reduz ou mesmo elimina a necessidade de disposição em um aterro controlado;
- o uso de um SCM acarreta uma diminuição no custo relacionado à diminuição do uso de clínquer ou de cimento;
- a incorporação de SCM alternativos geralmente produz um produto com um ciclo de vida mais longo;
- a substituição parcial do clínquer ou do cimento Portland em produtos como argamassas ou concretos torna esses materiais menos intensivos em termos de produção de CO_2 – portanto, mais “ambientalmente amigáveis”.

Esse é o caso do material que está sendo estudado nesta tese. O resíduo fino do processo de produção de vermiculita expandida é um resíduo industrial para o qual atualmente não existe nenhuma aplicação – e a sua disposição, portanto, constitui um custo para a empresa que o gera. Existem empresas produtoras de cimento na região produtora, que poderiam ser beneficiadas pela incorporação de alguma porcentagem de finos nos cimentos, pois isso implicaria numa diminuição da quantidade de clínquer por unidade de massa de cimento produzido. Qualquer substituição que seja possível sem perda de qualidade também implicaria em vantagens ambientais, pois ao se reduzir a quantidade de clínquer por unidade de massa do cimento pela adição dos finos de vermiculita, haveria necessariamente diminuição da quantidade de CO_2 por unidade de massa do produto. Evidentemente, para que qualquer substituição seja possível, é preciso dispor de estudos técnico-científicos que comprovemque sua utilização não compremete as propriedades dos produtos, e esse é talvez o aspecto mais interessante desta tese: a revisão de literatura que foi feita não registra nem um único trabalho que estude a possibilidade de utilização de vermiculita como SCM. Assim sendo, este trabalho representa uma contribuição no sentido de aumentar a compreensão a respeito de como argilominerais 2:1 podem se comportar como materiais cimentícios complementares depois de ativados termicamente.

4 MATERIAIS UTILIZADOS

Para este trabalho foi utilizado resíduo de processamento de vermiculita originário da região Centro-Oeste do Brasil (São Luís dos Montes Belos, GO) cedido pela empresa Brasil Minérios, cimento Portland do tipo CPV de produçãonacional, e quatro frações de areia normalizada obtidas no IPT, definidas como n°s 16, 30, 50 e 100 (ABNT NBR 7214, 2015).

4.1 Recebimento e preparação do resíduo

O resíduo de vermiculita foi seco em estufa com ventilação a 100°C por 48h. O material foi moído/desagregado em almofariz e pistilo de ágata e passado em peneira de abertura de malha 90 μm (ABNT # 170), com o auxílio de um pincel de cerdas macias, conforme ilustrado na Figura 13. A fração passante foi utilizada no trabalho e denominada **vermiculita *in natura* (VN)**.

Figura 13 -. Sequência da moagem e peneiramento do resíduo de vermiculita: (a) moagem em almofariz, (b) transferência para a peneira, (c) peneiramento com o auxílio de um pincel de cerdas macias, (d) ilustração do material retido e passante.

Fonte: Fotos do Autor

Como este procedimento foi realizado em várias bateladas, utilizando-se diferentes coletas, o resíduo de vermiculita peneirado foi colocado em um recipiente plástico com tampa e homogeneizado antes da utilização na pesquisa.

4.1.1 Calcinação do resíduo

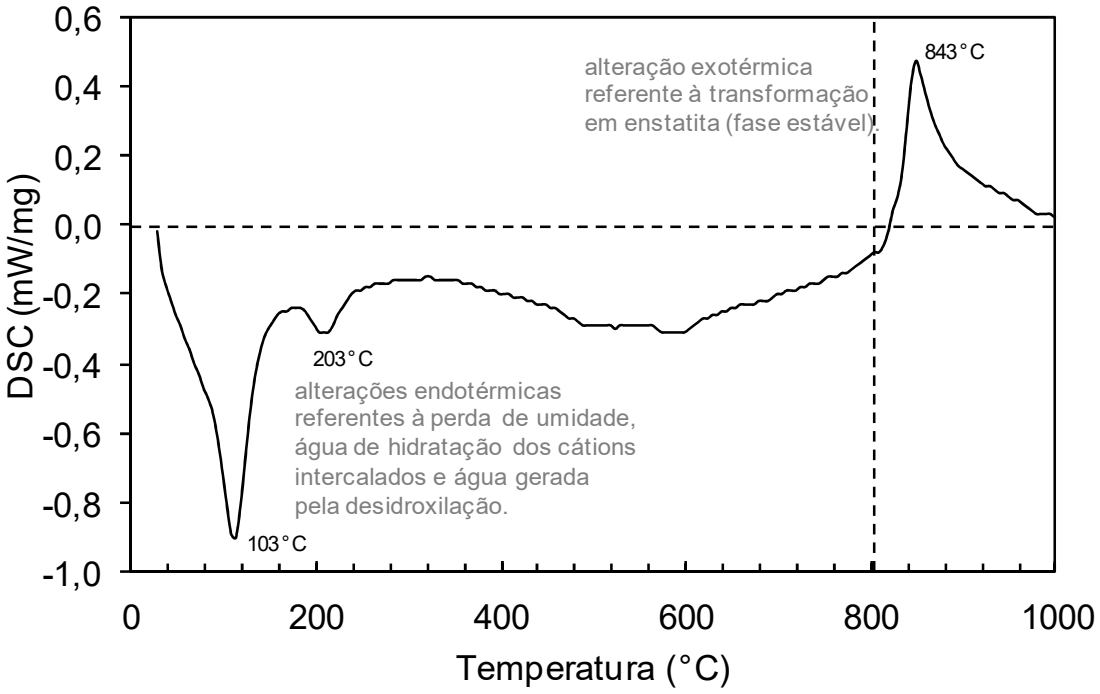
Uma parte do resíduo de vermiculita in natura foi calcinado em atmosfera oxidante em mufla elétrica (Quimis) a 800°C por 3h com taxa de aquecimento de 10ºC/min e resfriado naturalmente até a temperatura ambiente.

A temperatura de queima foi adotada a partir de análise térmica (DSC) realizada em um equipamento Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP conforme reportado em (JIMÉNEZ DE HARO et al., 2003; ROJAS-RAMÍREZ et al., 2017).

Após o tratamento térmico o material foi novamente moído e peneirado, sendo denominado de **vermiculita calcinada (VC)**.

A definição da temperatura a 800°C foi feita a partir do resultado de análise térmica (DSC) da vermiculita *in natura*, apresentado na Figura 14. Nessa temperatura já deve ter ocorrido a desidroxilação da vermiculita, e ainda não devem ter se formadoem grande quantidade as fases de alta temperatura, mais estáveis termicamente e, portanto, provavelmente menos reativas. Para a realização desse ensaio de DSC foram utilizados o procedimento e equipamento descritos no item 5.1.7, que trata das análises térmicas.

Figura 14 - Curva DSC da vermiculita*in natura*.



Fonte: Autor.

5 MÉTODOS DE ENSAIO

5.1 Caracterização dos materiais

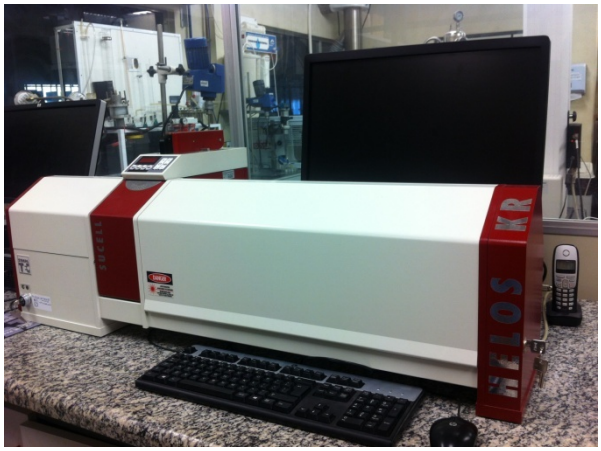
5.1.1 Distribuição granulométrica a laser

A distribuição de tamanho de partículas por difração de laser é uma das técnicas mais amplamente utilizada para avaliar a granulometria dos materiais particulados nos laboratórios de Engenharia Civil. Esta popularidade é, seguramente, devidatanto à sua rapidez e simplicidade de execução, quantopela repetibilidade dos resultados obtidos. A automatização do equipamento facilita o uso desta técnica e fornece resultados experimentais imediatos (CYR; TAGNIT-HAMOU, 2001).

A técnica baseia-se no espalhamento de raios laser monocromáticos (difração, reflexão e refração) em uma suspensão de partículas. (BRACKX et al., 2015). A determinação de tamanho de partícula por difração de laserdeve ser usada com precaução, já que erros significativos podem ser esperados. Geralmente, os erros mais importantesreferem-se à avaliação dos finos (menor do que algunsmicrômetros) ou quandoas partículas se afastam de condições ideais da técnica (que são:partículas consideradas como esféricas, monofásicas e de materiais isotrópicos)(CYR; TAGNIT-HAMOU, 2001).

Neste trabalho, a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas foi determinada em um equipamento Helos KR (Sympatec), apresentado na Figura 15. Pesou-se cerca de 100mg do material e adicionou-se em um béquer juntamente com 50mL de água destilada. Agitou-se a suspensão a 1000 rpm em um equipamento IKA, Labortechnik RW20, por 1min para garantir adesaglomeração das partículas. A suspensão foi adicionada no equipamento e iniciou-se a dispersão por ultrassom durante 2min. Foram realizadas então três medidas e os resultados das porcentagens de material por diâmetro são as médias entre elas.

Figura 15 – Granulômetro a laser Helos KR (Sympatec), utilizado para caracterização da distribuição dos diâmetros de partículas.



Fonte: Foto do Autor.

5.1.2 Análise dinâmica de imagens

A distribuição de tamanho das areias foi determinada por análise dinâmica de imagem (ADI) no equipamento QICPIC – Sympatec. Foram analisados aproximadamente 100 g de cada material seco, com lente M7 (faixa de análise entre 10 µm e 3410 µm) e dispersão por gravidade (Figura 16).

Figura 16–Imagem equipamento QICPIC.

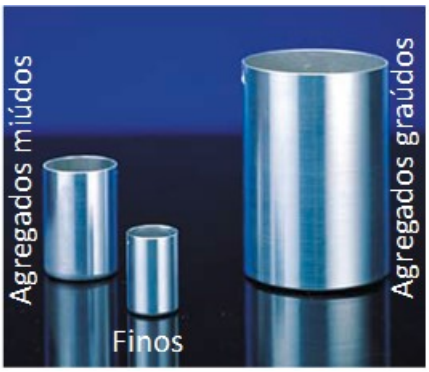
Fonte: Mario S. Takeashi.

5.1.3 Picnometria de gás He

O picnômetro de gás é utilizado para determinação do volume real de um sólido, independentemente de sua porosidade, a partir da variação de pressão de um gás dentro de uma câmara de volume conhecido. É frequente o uso de gás hélio (He), pois, além de inerte, o gás penetra facilmente nos poros do sólido, devido ao pequeno tamanho de suas moléculas(MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

Foi utilizado um equipamento Multipicnometer, da marca Quantachrome MVP 5DC, ilustrado na Figura 17, e o resultado quantificado por uma média de 5 determinações para cada material analisado.

Figura 17 - Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC. Em (a) é apresentado o equipamento e em (b) as opções de porta-amostras.



Fonte: ROMANO (2013).

O equipamento apresenta duas câmaras de volume conhecido, uma de referência e outra contendo o porta-amostra, as quais são ligadas por uma válvula (expansão), inicialmente sem comunicação (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

Antes de iniciar o ensaio, a amostra analisada foi seca em estufa por 24 h a60°C e, após este tempo, resfriada até a temperatura ambiente. A amostra foi pesada em uma balança analítica, e adicionada no equipamento. Injetou-se He na câmara de referência e anotou-se o valor de pressão atingido (p_1). O valor ideal deve estar entre 17 e 17,3 psi.

Utilizando-se a Equação 1 (de *Clapeyron*), foi calculado o número de moles (n) de He que ocupa a câmara de expansão e que permanece constante no sistema. Na equação, p_1 e V_e indicam, respectivamente, a pressão e o volume da câmara de expansão, R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura (K).

$$n = \frac{p_1 \cdot V_e}{R.T} \qquad \text{Equação 1}$$

Com a abertura da válvula de expansão houve transferência do He para a câmara onde se encontra a amostra e, após a estabilização, a nova pressão (p_2) foi anotada.

Admitindo-se um comportamento ideal do He e conhecendo-se o seu número de moles, o volume do sólido presente no porta-amostra é calculado a partir da Equação 2.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \qquad \text{Equação 2}$$

onde, V_s = volume do sólido e V_a = volume da câmara que contém a amostra.

Como a massa era conhecida e com o cálculo do volume ocupado, a densidade real foi obtida a partir da relação massa/volume.

5.1.4 Área superficial específica (BET)

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento Belsorp Max (Figura 18a), com pré-tratamento das amostras em temperatura de 60°C e pressão de 10^{-2}psi por 24 h em um equipamento Belprepvac-II(Figura 18b). No caso do cimento Portland CPV, o pré-tratamento foi realizado em menor temperatura (40°C) e duração (16 h) para evitar a desidratação da gipsita (MANTELLATO; PALACIOS; FLATT, 2015).

O cálculo da área superficial específica foi realizadoa partir do tratamento de dados de adsorção de nitrogênio gasoso (N_2 5.0 analítico) a 77K (temperatura de liquefação do N_2) com base no modelo conhecido como BET, que trata

resultados de isotermas de adsorção física de gases em sólidos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Figura 18 - Equipamento para medida da área de superfície específica (a), Belsorp Max e (b) Belprepvac-II para preparação das amostras.

(a)

(b)

Fonte: ROMANO (2015).

5.1.5 Análise química por fluorescência de raiosX (FRX)

As análises químicas por FRX foram realizadas no Laboratório de materiais de construção civil (LMCC) no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), seguindo diretrizes gerais da ISO/FDIS 29581-2:2009 (E) "*Cement – Test methods – Part 2: Chemicalanalysisby X-rayfluorescence"*. (CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-087) para a determinação de: óxido de silício (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2), óxido de fósforo (P_2O_5), óxido de manganês (Mn_2O_3).

5.1.6 Difração de raios X

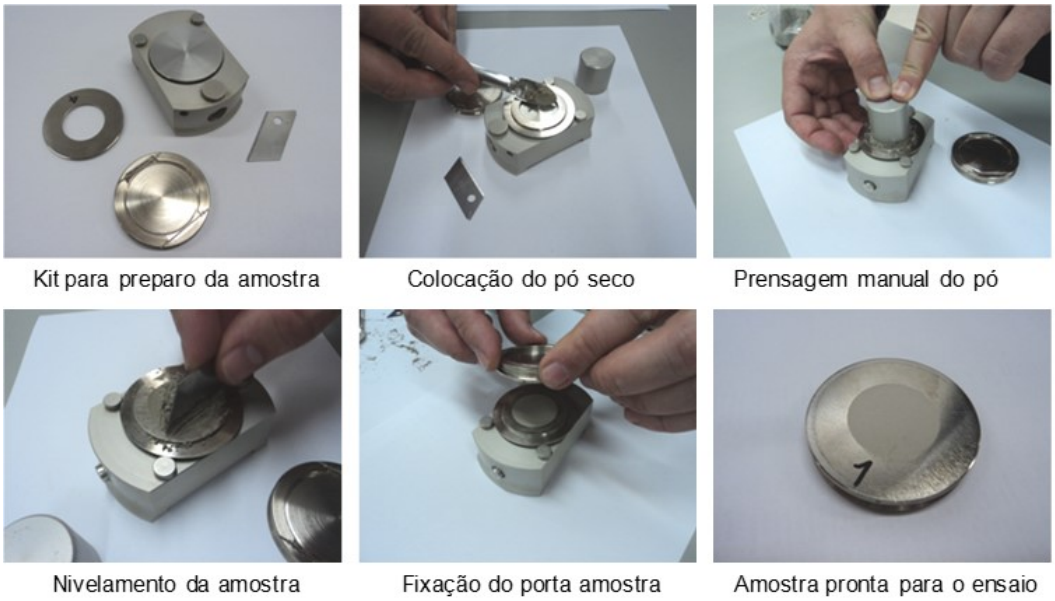
Os ensaios foram realizados em um difratômetro Philips X'PERT-MPD pertencente ao LPSS/PMT/EPUSP (Figura 19), com fonte de cobre (Kαdo cobre, λ=1,5404 Å), operado em 40 kV e 40 mA, com velocidade de varredura de 0,02°(2θ)/s, entre 5°(2θ) e 90º(2θ), conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 -Difratômetro de raios X Phillps X'PERT-MPD utilizado para caracterização mineralógica do cimento e das vermiculitas *in natura* e calcinada.

Fonte: Autor.

Para a realização dos ensaios, as amostras de cimento e do resíduo foram peneiradas em peneira com abertura de malha 90μm e preparadas conforme ilustrado na Figura 20. O material foi adicionado no porta-amostra, prensado manualmente e nivelado com o auxílio de uma lâmina metálica, sendo o conjunto fixado em uma base metálica. A superfície analisada é a superfície oposta àquela que foi nivelada com o uso da lâmina, que fica em contato com a superfície da prensa manual (sistema de montagem de amostra denominado *"back-load"*).

Figura 20 - Etapas para a preparação da amostra para o ensaio de difração de raios X.



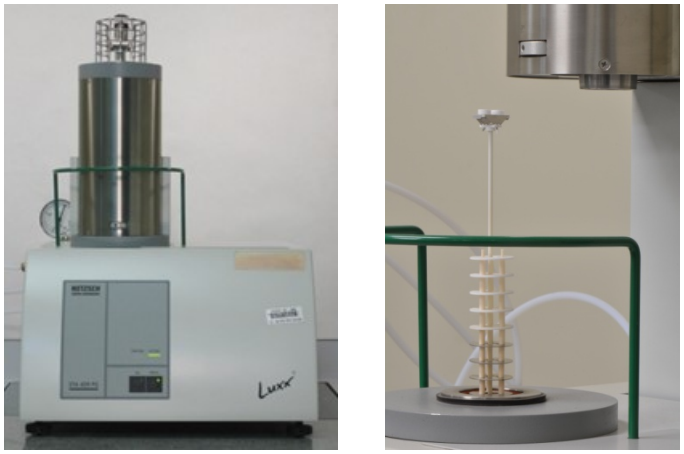
Fonte: ROMANO (2013).

5.1.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica determina a perda de massa da amostra em função da temperatura, as quais são atribuídas à perdadeágua na forma de umidade livre, ou a perdas de massa devidas a reações de decomposição tais como desidratação, desidroxilação e descarbonatação. Portanto, essa técnica possibilita, além da caracterização do cimento anidro, o acompanhamento da evolução dos hidratos formados durante a reação química em função do tempo.

Os ensaios foram realizados em um equipamento Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP, conforme ilustrado naFigura 21. Foi utilizado cadinho de alumina, sem tampa.

Figura 21 - Equipamento utilizado para realização de análise térmica, Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra



(a) (b)

Fonte: Mario S. Takeashi.

A quantidade de pó foi padronizada em 200mg com a finalidade de reduzir as distorções decorrentes de variação da massa inicial, que podem afetar a velocidade de difusão de água e dióxido de carbono pela estrutura porosa da amostra e consequentemente, resultar em deslocamento dos picos relativos àsperdas de massa.

A temperatura foi elevadaaté 1000ºC mantendo-se uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Gás N_2 5.0 analítico foi utilizado para proteção da balança (fluxo de 20 mL/minuto) e os gases volatilizados purgados a uma taxa de 60mL/minuto.

5.1.8 Índice de atividade pozolânica

O índice de atividade pozolânica foi determinado seguindo a ABNT NBR 15895 (2010)– *Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado*.

O método consiste em manter sob agitação a 90 ± 5 ºC, durante 16 h, uma mistura de 1 g de material, com 2 g de óxido de cálcio em 250 mL de água. O resultado é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido por grama de material.

5.1.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura do resíduo de vermiculita foi realizada em um equipamento FEI, modelo Inspect F50, com feixe de elétrons operando tanto a 5 KeV, quantoa10 KeV, pertencente ao PMT-EPUSP.

Para estas imagens de MEV, os resíduos de vermiculitas secos foram depositados em fita adesiva (dupla face) de carbono, aderida em suporte metálico. As amostras receberam um recobrimento de ouroantes de serem analisadas.

Figura 22–MEV – Microscópio eletrônico de varreduraFEI, modelo Inspect, utilizado para a avaliação do resíduo de vermiculita (*in natura* e calcinado).

Fonte: https://www.fei.com/products/sem/inspect/?LangType=2052

5.2 Ensaios no Estado Fresco

Pastas foram preparadas apenas com cimento para serem utilizadas como referência. As pastas com cimento e adições de resíduos de processamento de vermiculita foram produzidasde acordo com asproporções descritas na Tabela 3, mantendo-se sempre a relação água/sólidos (em massa) igual a 0,5.Na mesma tabela são apresentados os teores correspondentes em porcentagem volumétrica.

Tabela 3 - Proporções dos constituintes nas pastas (em massa e em volume).

Referência	Cimento			Resíduo de vermiculita *in natura (VN)*		Resíduo de vermiculita calcinada (VC)	
	Tipo	Massa (%)	Volume (%)	Massa (%)	Volume (%)	Massa (%)	Volume (%)
CPV	CPV	100	100	-	-	-	-
CPV+5VN	CPV	95	93	5	7	-	-
CPV+10VN	CPV	90	87	10	13	-	-
CPV+20VN	CPV	80	75	20	25	-	-
CPV+5VC	CPV	95	94	-	-	5	6
CPV+10VC	CPV	90	89	-	-	10	11
CPV+20VC	CPV	80	78	-	-	20	22

5.2.1 Mistura das pastas

Todo o pó foi colocado em um béquer e a água adicionada na sequência. Aguardou-se 30 s para a molhagem do pó e iniciou-se a agitação mecânica em um misturador de alta energia (Makita adaptada, de construção do LME), mantendo-se a velocidade de rotação constante a 10000 rpm durante 1 min.As pastas obtidas com esse procedimento foram utilizadas para todas as avaliações no estado fresco.

5.2.2 Mini-abatimento (“mini-slump”)

O ensaio foi realizado de acordo com o método apresentado em Kantro (1980). Foi empregado um mini-cone de acrílico, no qual a pasta foi inserida até ocorrer um leve transbordamento. A seguir, a pasta foi adensada com um bastão de vidro com o objetivo de eliminar bolhas de ar. O excesso de material foi nivelado com uma espátula metálica. Em seguida retirou-se o cone e quantificou-se o espalhamento, conforme apresentado na Figura 23.Este procedimento é o padrão nas fábricas de cimento e de aditivos químicos para a avaliação das propriedades de pastas no estado fresco.

Figura 23 – Sequência do ensaio de mini-abatgimento (“mini-slump”): pasta inserida no cone de acrílico (a), retirada do cone da mesa graduada (b), espalhamento do diâmetro do cone para quantificar o espalhamento (c).

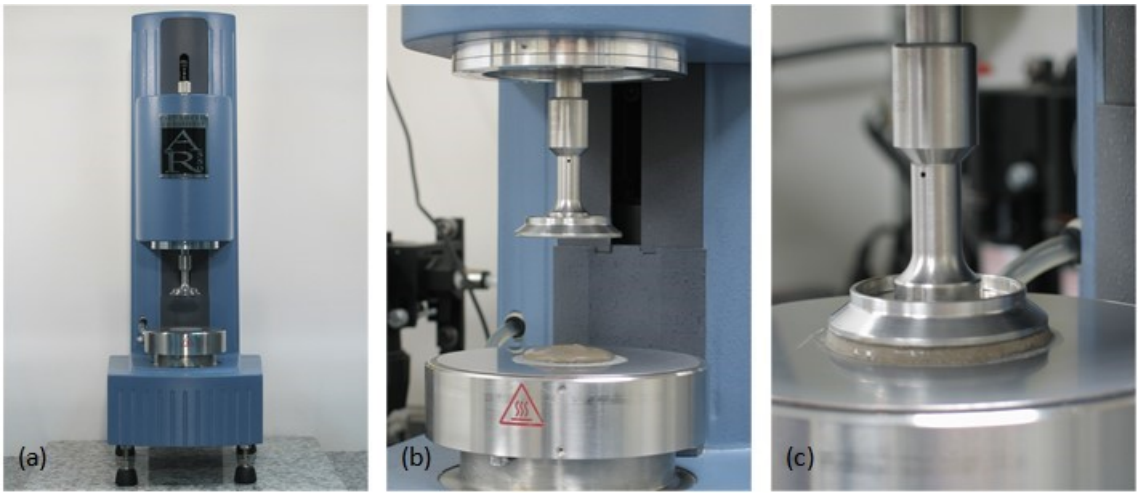
(a) (b) (c)

Fonte: Autor.

5.2.3 Reometria rotacional e oscilatória

A determinação dos parâmetros reológicos sob solicitação de fluxo contínuo e a cinética de consolidação a partir de diferentes ensaios oscilatórios foramfeitas em um reômetro AR 550, TA *Instruments*, ilustrado na Figura 24, com controle da temperatura em 23°C, conforme procedimentos indicados a seguir:

Figura 24 - Equipamento utilizado para os ensaios de reometria rotacional e oscilatória (a), ilustrando a adição da pasta sobre a lixa (b) e a amostra pronta para o ensaio, com *gap* de 1000 μm (c).

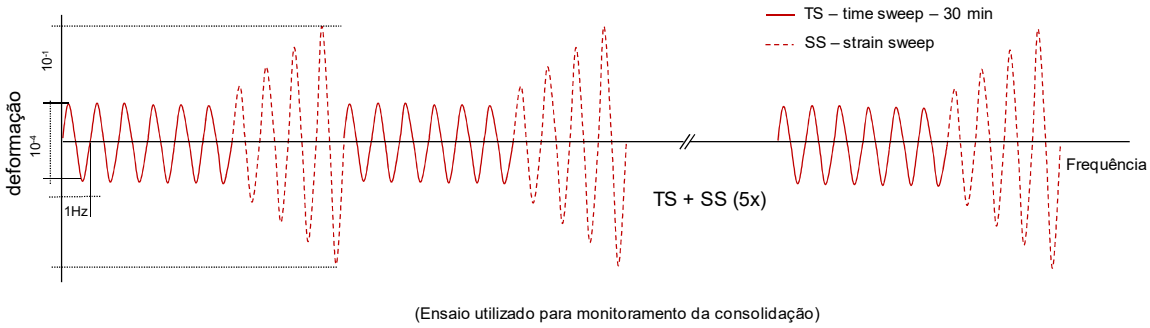


Fonte: Mário S. Takeashi.

- Ensaio de fluxo contínuo: cerca de 2mL da pasta cimentícia foram adicionados entre duas placas paralelas e comprimidos mantendo-se uma distância (um"*gap")* de 1000 μm entre as placas. Os ensaios foram iniciados 10 min após o início da mistura do pó com a água, aumentando-se a taxa de cisalhamento até 600 s^{-1} e retornando-se para o repouso, totalizando 2 min de ensaio. Todos os ensaios de reometria rotacional foram realizados em duplicata, antes dos ensaios de varredura de deformação ou de tempo, descritos a seguir. Assim, os resultados obtidos equivalem a uma média das duas leituras.
- Varredura de deformação e de tempo (*strain/time sweep*): após a reometria rotacional foi realizado o ensaio de varredura de deformação (*strains weep*) mantendo-se a frequência angular constante em 1 hz e variando-se a deformação de 0,01% a 1% durante 7 ciclos. Entre as varreduras de deformação foi empregada uma varredura de tempo (*time sweep*) com os mesmos parâmetros citados no item anterior, com o objetivo de garantir a reaglomeração da estrutura da pasta ao longo da hidratação.

A ilustração da programação dos ensaios utilizados é apresentada na Figura 25.

Figura 25 - Representação esquemática da programação utilizada nos ensaios de reometria oscilatória.



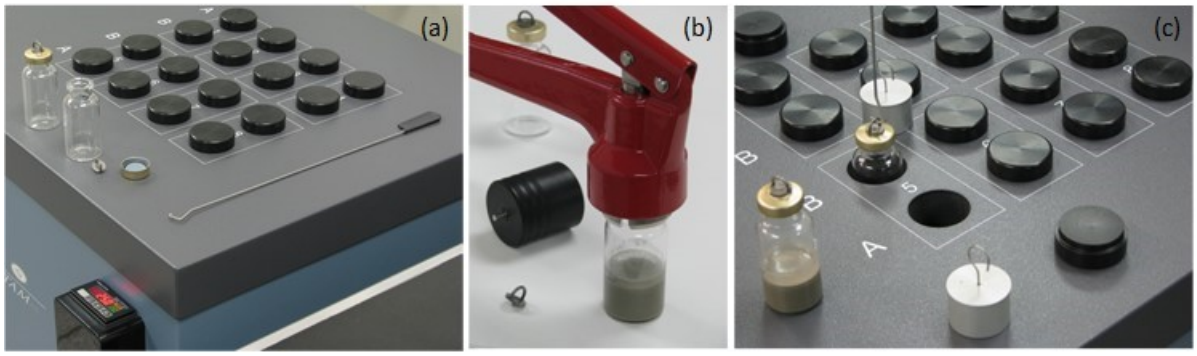
5.3 Acompanhamento da formação dos compostos hidratados

5.3.1 Calorimetria de condução isotérmica

Neste trabalho o acompanhamento da cinética de reação química do cimento com substituições de resíduo de vermiculita *in natura* (VN) e calcinado (VC) foi realizado em um calorímetro isotérmico, TAM Air (TA Instruments), apresentado na Figura 26a, com precisão de ± 20 μW (TA INSTRUMENTS, 2012).

Após a mistura (conforme item 5.2.1), a pasta foi adicionada na ampola (que serve de porta-amostra) com o auxílio de um funil., sendo esta posteriormente fechada e vedada (Figura 26b). Colocou-se a ampola no calorímetro, com o auxílio de uma haste metálica (Figura 26c) e iniciaram-se os ensaios aproximadamente 5 minutos após o primeiro contato do pó com a água. O acompanhamento da reação química foi realizado até 60h a 23°C.

Figura 26 -Calorímetro isotérmico utilizado para o acompanhamento da reação química do cimento (a), aparato utilizado para lacrar a ampola antes da mistura (b) e colocação da ampola no equipamento para iniciar o ensaio (c).



Fonte: ROMANO (2013).

5.3.2 Tempo de pega pelo método Vicat

Os ensaios foram realizados com o equipamento em um ambiente climatizado, a 23°C, seguindo a norma técnica NBR NM 65 (2003),utilizando um aparelho Vicat modificado apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Aparelho Vicat modificado utilizado para o ensaio de tempo de pega.

Fonte: Foto do Autor.

O método consiste na penetração de uma agulha na pasta de cimento, sendo o início de pega considerado quando a agulha se fixa a 0,5 mm do fundo e o fim de pega quando a agulha se fixa a 38 mm do fundo (2 mm da superfície da pasta

no porta-amostra).Nesta tese o método foi empregado apenas para a determinação do tempo do início da pega porque se pretendia monitorar o período de endurecimento, que deve ser avaliado somente até o tempo de pega.

5.3.3 Paralisação da hidratação e determinação dos compostos formados

A paralisação da hidratação foi realizadaa partir da substituição da água da mistura por solventes orgânicos nos tempos de interesse (1 h, 2 h, 4 h, 16 h, 24 h), sendo evitada a secagemdireta das amostras, tanto por aquecimento quanto por aplicação a vácuo. Desta forma os possíveis danos à microestrutura do material hidratado, principalmente no caso do C-S-H, seriam reduzidos (L´HÔPITAL et al., 2016; SCHÖLER et al., 2015; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; MAKAR; SATO, 2013).

As amostras foram imersas em isopropanol (proporção solvente/pasta de 1:10, em volume) em dois ciclos de imersão que duraram 1 h cada um. Para garantir a completa remoçãoda água da pasta, foi empregado mais um ciclo de imersão, porém com maior proporção solvente/pasta (1:50) e maior tempo de imersão (24 h). Em todas as trocas o isopropanol foi utilizado a -4°C para minimizar o dano à cristalização da etringita. Posteriormente, o isopropanol foi trocado pelo éter dietílico, devido ao seu menor ponto de ebulição (35°C) em relação ao isopropanol (82,3°C) (DE WEERDT et al., 2011; MACIEL et al., 2018; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016), facilitando assim a retirada do solvente a partir de uma temperatura mais branda (em estufa, 50°C durante 30 min).

5.3.4 Métodos utilizados para avaliação das amostras paralisadas

Para a análise das amostras paralisadas foram utilizadas a difração de raios X (DRX) e a termogravimetria (TG), conforme detalhado em 5.1.6 e 5.1.7.

5.3.5 Composição, moldagem e cura das argamassas

As argamassas foram preparadas de acordo com as composições apresentadas na Tabela 4. A composição de referência foi formulada somente com cimento e as areias, enquanto as demais foram formuladas com diferentes teores de vermiculita, tanto *in natura* quanto calcinada.

Tabela 4 - Composição das argamassas em gramas. VN = resíduo de vermiculita *in natura*, VC = resíduo de vermiculita calcinado a 800ºC.

	CPV	Vermiculita*	Areia nº100	Areia nº50	Areia nº30	Areia nº16	Água
Referência	500	-	375	375	375	375	250
5VN ou 5VC	475	25	375	375	375	375	250
10VN ou 10VC	450	50	375	375	375	375	250
20VN ou 20VC	400	100	375	375	375	375	250

*tanto *in natura*, quanto calcinada

A quantidade de água se manteve constante em 250g para todas as composições, resultando numa relação (em massa) de água/sólidos (onde sólidos = CPV + vermiculita) igual a 0,5.

O material foi adicionado em saco plástico e homogeneizado. Em seguida, foi adicionado na cuba de uma argamassadeira (Hobart, modelo N50), sendo a água adicionada com controle de vazão em aproximadamente 45 g/s, com o equipamento ligado em velocidade mais baixa.

Misturou-se durante 1,5 min e após esse tempo cessou-se a mistura para a limpeza das paredes do recipiente com o auxílio de uma espátula. Na sequência realizou-se a mistura por mais 30 s na velocidade 2, conforme a norma(ABNT NBR 7215, 1996).

As moldagens foram realizadas em moldes cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 6 cm de altura previamente untados com vaselina líquida para facilitar a desmoldagem. Todos os corpos de prova foram desmoldados com 24 h de cura. Após esse tempo, foram colocados em câmara úmida, com temperatura de 23° ± 2°C e umidade relativa de aproximadamente 100%. Para cada método de ensaio e para cada composição foram moldados oito corpos de prova.

Somente foi usada a composição proposta pela norma. A mistura, o teor de água e os ensaios não foram feitos seguindo a norma. Essa estratégia foi adotada para manter a relação água / finos constante, conforme utilizado na pasta. Como os resultados são comparativos, não se deve procupar com isso. Isto também permite poder fazer comparações com outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo (ROMANO, 2013).

Todos os procedimentos de ensaio referentes à caracterização do estado endurecido estão detalhados a seguir.

5.3.6 Porosidade aberta e total pelo método de Arquimedes

Foram pesados todos os corpos de prova secos e anotado os respectivos valores de (m_s). Em seguida foram imersos em água deionizada dentro de um dessecador de vidro com tampa munida de válvula. O sistema foi mantido ligado à bomba por 2 hpara forçar a penetração de água nos poros. A seguir, a válvula foi fechada, a bomba desligada e o dessecador foi mantido em vácuo por mais 24 h.Esse procedimento foi realizado para forçar a penetração da água nos poros. Depois desse período, cada corpo-de-prova foi pesado imerso (m_i) e úmido (m_u). Em seguida foram calculados os valores de porosidade total (PT), que representa todos os poros do material, e os de porosidade aberta (PA), que indica os poros acessíveis da microestrutura.

As porosidades aberta e total foram calculadas, respectivamente, a partir das Equações 3 e 4:

$$\mathrm{PA}\ (\%) = \frac{(\mathrm{m_u} - \mathrm{m_i})}{(\mathrm{m_u} - \mathrm{m_s})} \times 100\% \qquad \text{Equação 3}$$

$$\mathrm{PT}\ (\%) = \left(1 - \rho_{\mathrm{rel}}\right) \times 100\% \qquad \text{Equação 4}$$

Onde ρ_{rel} é a massa específica relativa do cimento (ou a massa específica resultante dos sólidos que compõem as argamassas).

5.3.7 Porosimetria de intrusão de mercúrio

A distribuição dos poros por porosimetria de intrusão de Hg foi quantificada em um equipamento Micromeritics, AutoPore III, modelo 9410, com intervalo de tamanho de poros de 0,006 a 360 μm, faixa útil de pressão de 1 a 4081 bar e resolução de intrusão < 0,1 μL/g.

5.3.8 Resistência à tração por compressão diametral

Os ensaios de resistência à tração por compressão diametral foram realizados em uma máquina de ensaio universal Emic, modelo DL10000 NS5476 seguindo a norma ABNT NBR 12041 (2012).

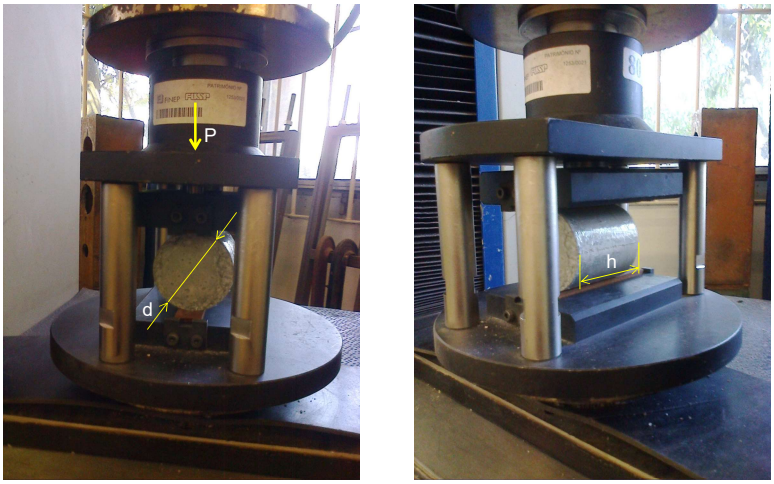
O controle de carregamento foi contínuo, com velocidade de aplicação de carga de 0,05 MPa/s. Os corpos-de-prova eram cilíndricos, com 6 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro. Um pedaço de papelão grosso foi colocado embaixo e outro sobre o corpo-de-prova para evitar contato direto com o equipamento, regularizando a aplicação da carga sobre o corpo de prova, bem como a correspondente distribuição de tensões. Este ensaio foi realizado em corpos de prova de argamassas.

Para determinar a resistência mecânica foi usada a Equação 5 a seguir:

$$\sigma_{CD} = \frac{2P}{\pi . d . h} \qquad \text{Equação 5}$$

onde σ_{CD} é a tração na compressão diametral, P é a carga na ruptura (em N), d é o diâmetro (em m) da amostra e h é a altura (em m). A Figura 28mostra o arranjo experimental utilizado para os ensaios de compressão diametral.

Figura 28 – Exemplo resistência à tração por compressão diametral na Emic.



Fonte: Foto do Autor.

5.3.9 Módulo de elasticidade dinâmico

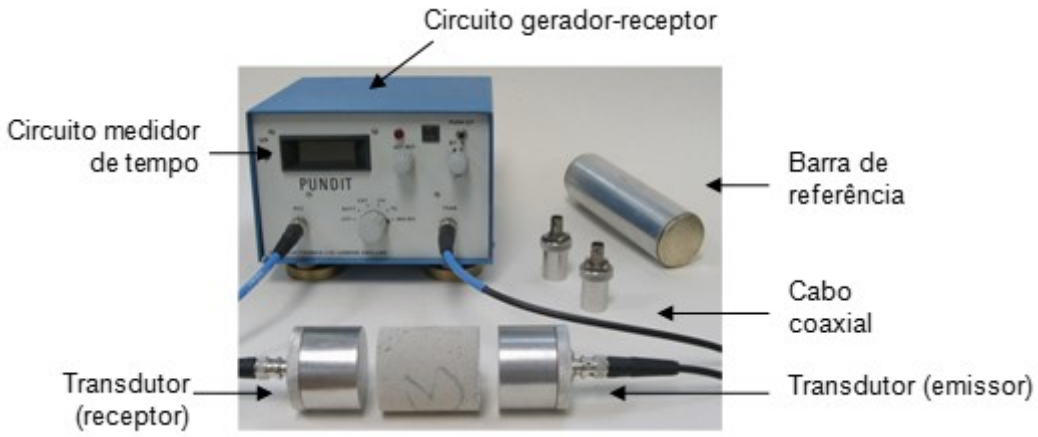
As determinações de módulo de elasticidade dinâmicoforam feitas conforme a norma ABNT NBR 15630 (2008): Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica.

Foi utilizado um equipamento pulso-eco (Pundit), com barra de referência de 25,4 μS, transdutor de ultrassom de frequência 54 kHz e 110 V, com seção transversal circular de 20 mm de diâmetro, acoplado com gel na superfície dos corpos de prova, conforme mostrado naFigura 29. O gel utilizado éapropriado para transmissão ultrassônica, sendo o mesmo que é utilizado em exames médicos.

Este equipamento mede o tempo de passagem da onda longitudinal de um transdutor a outro. A medida é feita quando um pulso elétrico de baixa frequência ultrassônica é emitido pelo gerador, que transforma este pulso em onda de choque, numa faixa de 1 kHz a 54 kHz no transdutor emissor de onda. Este sinal, depois de passar pelo material que está sendo avaliado, é recebido

pelo transdutor receptor. A medida quantificada é o tempo decorrido neste percurso.

Figura 29 – Equipamento de ultrassom utilizado para o ensaio de módulo de elasticidade dinâmico.



Fonte: ROMANO (2013).

5.3.10 Permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar foi determinada a partir da técnica de *vacuum-decay* (TORRENT, 1992; ROMANO, 2013). O aparato utilizado consiste em uma bomba de vácuo acoplada a uma câmara de sucção que fica em contato com a superfície da amostra. A bomba de vácuo é ligada e espera-se atingir a pressão negativa de estabilidade. Mantém-se o vácuo por 30 s e em seguida desliga-se, monitorando-se a variação da pressão em função do tempo. A permeabilidade ao ar (expressa somente em valores de k_1 – constante de permeabilidade Darcyana) é calculada a partir da Equação 6 de Forchheimer,considerando para efeito de simplificação, duas hipóteses: compressibilidade desprezível do gás e utilização apenas do termo linear.

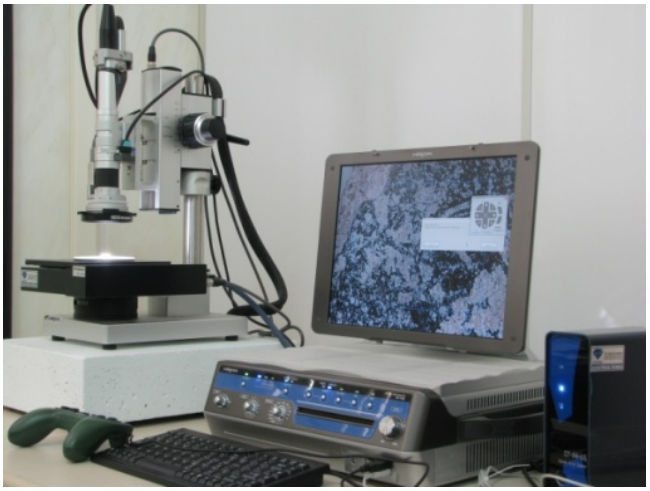
$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{(k_1)} v_s + \frac{\rho}{(k_2)} {v_s}^2 \qquad \text{Equação 6}$$

onde ΔP é o gradiente de pressão, vs é a velocidade de percolação do ar, L é a espessura da amostra, μ é a viscosidade do fluido e ρ é a densidade do fluido.

5.3.11 Microscopia óptica

Para este ensaio, as amostras de argamassas foram quebradas com o auxílio de uma morsa e examinadas com o uso do microscópio digital Hirox, modelo KH-7700 (Figura 30). Foramcapturadas imagens da amostra de referência (CPV sem substituição por vermiculita) e das amostras com maior quantidade de substituição (20VN e 20VC).

Figura 30 – Imagem do microscópio digital Hirox.



Fonte: Mario S. Takeashi.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização física

Na Figura 2 são apresentadas as distribuições de tamanho de partícula das matérias primas utilizadas na formulação das argamassas, e na Tabela 5 os resultados de área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais utilizados neste trabalho.

Figura 31 - Distribuição de tamanho de partícula.

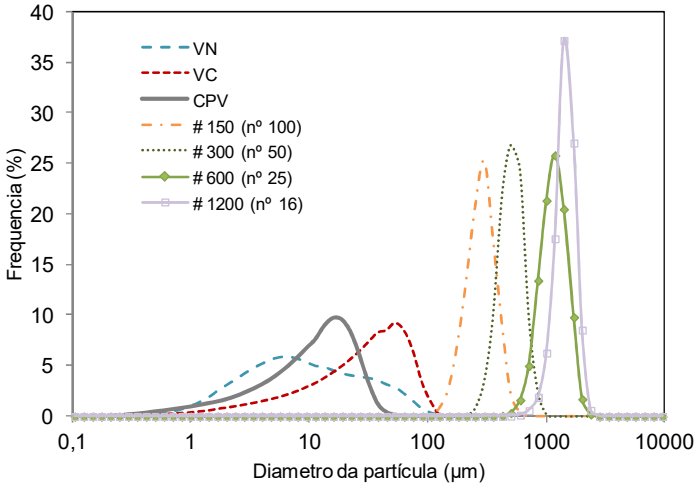


Tabela 5 - Área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais utilizados.

	CPV	Vermiculita *in natura*	Vermiculita Calcinada	Areia nº100	Areia nº50	Areia nº30	Areia nº16
d_{10} (µm)	2,7	1,9	5,0	187,9	470,5	796,7	1491,7
d_{50} (µm)	13,8	7,9	28,0	265,9	613,7	1062,1	1977,5
d_{90} (µm)	26,6	38,0	68,0	354,1	774,1	1381,8	2654,7
ASE (m^2/g), BET	1,20	23,4	8,90	0,60	0,55	0,50	0,45
Densidade real (g/cm^3)	3,08	2,33	2,72	2,67	2,66	2,66	2,65

Apesar do tratamento para a obtenção das vermiculitas ter sido o mesmo, o material *in natura* é mais fino que o calcinado em função de uma provávelglomeração de partículas no processo de calcinação. Já o CPV

apresenta distribuição de tamanho de partículas intermediáriaentreaquelas das duas vermiculita (VN e VC) dois materiais.

Com relação aos resultados de densidade real, um aspecto a se considerar é que a enstatita possui uma densidade (3,3 g/cm³) maior do que a da vermiculita (2,5 g/cm³) (SCHUMANN, 2013), o que explica a maior densidade observada no material calcinado (VC).

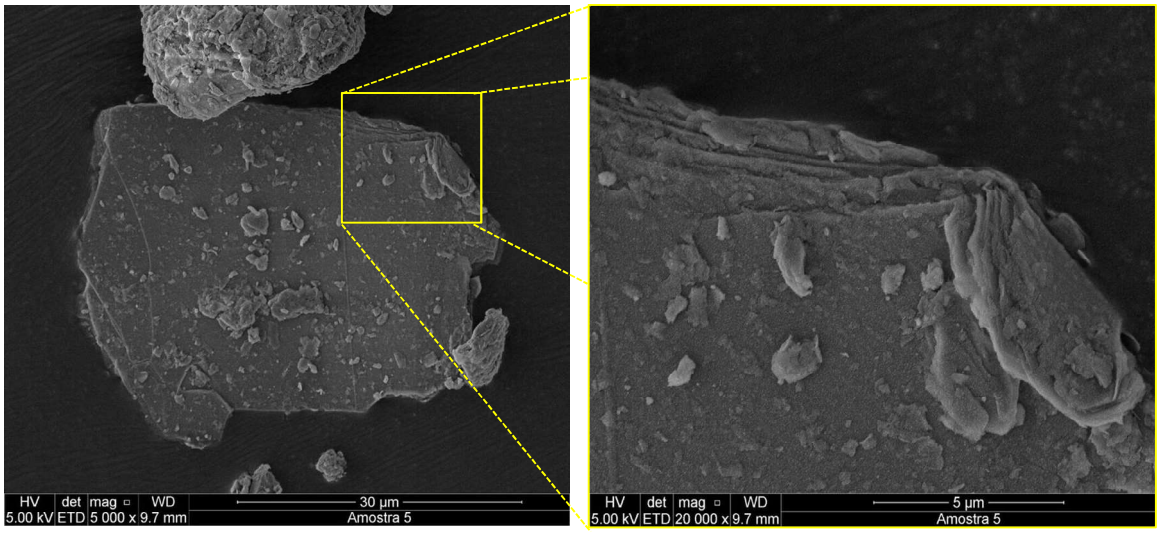
A seguir apresentam-se imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da vermiculita *in natura* (VN) e calcinada (VC).

Pelas imagens de MEV dos resíduos de vermiculita *in natura* (Figura 32) e calcinado (Figura 33), percebe-se que não houve uma mudança significativa na morfologia das partículas com a calcinação do resíduo. Nota-se que há camadas com morfologia que lembra “papelão dobrado” na imagem do resíduo *in natura* (VN; Figura 32b), expondo dessa maneira as lamelas da vermiculita. Em cada uma dessas lamelas deve haver muitas camadas 2:1 elementares.

Nas micrografias da Figura 33, onde são mostradas imagens da vermiculita calcinada VC pode-se perceber com mais detalhe (centro da Figura 33b) a estrutura em camadas da vermiculita calcinada.

Tanto a morfologia lamelar, quanto pequeno diâmetro equivalente médio de partículassão responsáveis pelos valores elevados de ASE observados nas vermiculitas VN e VC em relação ao valor de ASE do CPV. A calcinação acarreta uma diminuição da ASE que pode ser devido tanto a um colapso do espaço interlamelar (que é acessível na vermiculita VN), quanto a uma aglomeração das partículas, conforme já mencionado acima em relação à distribuição granulométrica. Esses valores elevados de ASE, tanto para VN, quanto para VC, terão um impacto significativo em várias propriedades das misturas [cimento + vermiculita], como será visto mais adiante nesta tese.

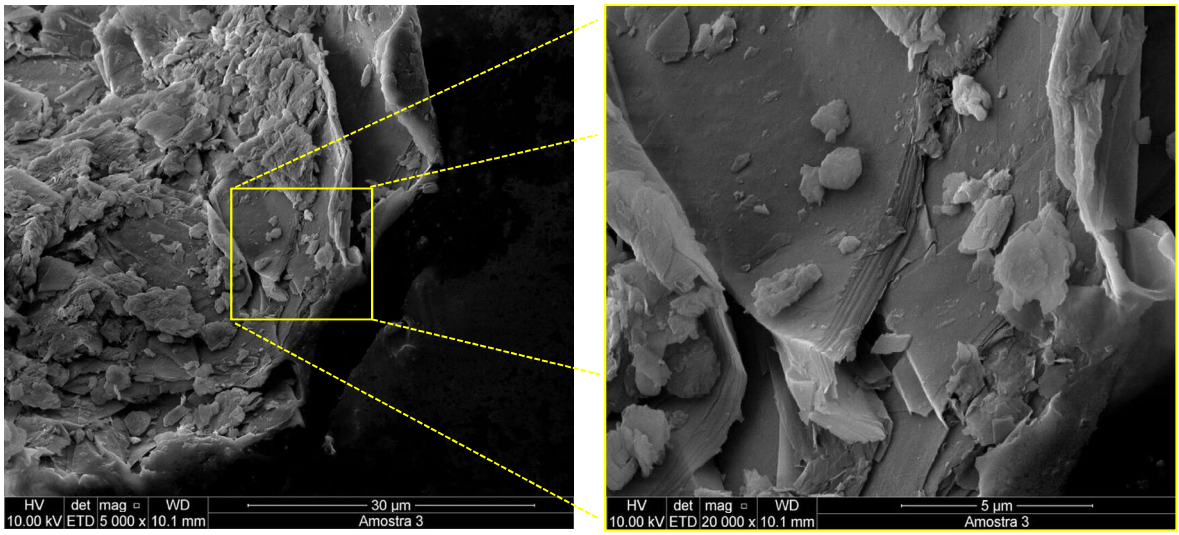
Figura 32 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula da vermiculita *in natura*, realizada no equipamento FEI Inspect F50, com feixe de elétrons operando a 5 KeV. Ampliações de: (a) 5.000X e (b) 20.000X.



(a) (b)

Fonte: Imagens de Valquíria de Fátima Justo e do Autor – PMT-EPUSP.

Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula da vermiculita calcinada, realizada no equipamento FEI Inspect F50, operando a 10 KeV. Ampliações de: (a) 5.000X e (b) 20.000X.



(a) (b)

Fonte: Imagens de Valquíria de Fátima Justo e do Autor – PMT-EPUSP.

6.2 Caracterização química

6.2.1 Análise Química

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises químicas do cimento e dos resíduos de vermiculita (VN e VC).

Em relação ao cimento CPV, conforme a norma (ABNT NBR 16697, 2018), o valor de SO_3 para esse tipo de ligante deve ser de, no máximo, 4,5% em massa, quando a quantidade de C_3A no clínquer for maior que 8%. De acordo com os resultados da análise química, a quantidade do aluminato tri-cálcico, calculado em relação à quantidade de Al_2O_3, foi maior do que 10%, e o teor do SO_3 está dentro do especificado (limite de 4,5%).

O valor do MgO tem limite estabelecido na mesma norma (ABNT NBR 16697, 2018) de 6,5%, estando também dentro do recomendado. Da mesma forma, a perda ao fogo também está dentro do limite estabelecido, já que não ultrapassou o valor de 6,5%.

Os resíduos de processamento devermiculita, tanto VN, quanto VC, apresentam elevados teores de silício, ferro, magnésio e alumínio. O processo de calcinação diminui a perda ao fogo na amostra VC em função da sua desidroxilação (mesmo incompleta), e com relação às demais espécies químicas, nota-se que a perda de massa foi redistribuída de forma aproximada.

Tabela 6 - Resultados de análise química por fluorescência de raios X.

Determinações	Resultados, em % (base seca)		
	CPV	Resíduo de vermiculita*in natura*(VN)	Resíduo de vermiculita calcinado (**VC**)
Óxido de cálcio (CaO)	60,8	1,05	1,47
Óxido de silício (SiO_2)	19,4	**39,2**	**44,8**
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	5,68	**11,9**	**13,5**
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	2,97	**8,82**	**9,87**
Óxido de enxofre (SO_3)	3,10	-	-
Óxido de magnésio (MgO)	1,06	**22,0**	**24,7**
Óxido de sódio (Na_2O)	<0,10	0,20	0,26
Óxido de potássio (K_2O)	0,62	1,03	1,94
Eq. alcalino (%K_2O.0,658 + %Na_2O)	0,51	-	-
Óxido de titânio (TiO_2)	0,19	1,11	1,22
Óxido de fósforo (P_2O_5)	0,14	<0,10	<0,10
Óxido de manganês (Mn_2O_3)	-	<0,10	<0,10
Óxido de estrôncio (SrO)	0,22	-	-
Perda ao fogo	4,12	15,3	1,84

6.2.2 Índice de Atividade Pozolânica

A norma técnica ABNT NBR 12653 (2015), classifica os materiais pozolânicos segundo três classes (N, C e E) em função da sua origem.

Os materiais pozolânicos da classe N são as pozolanas naturais na sua origem, tais como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, *cherts*silicosos, terras diatomáceas, e também podem ser artificiais, como as argilas calcinadas. Os da classe C são as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas e os da classe E são quaisquer pozolanas cujos requisitos diferem das classes anteriores.

Os parâmetros químicos obtidos no teste de pozolanicidade para a vermiculita (tanto VN, quanto VC) são apresentados na Tabela 7. O índice de pozolanicidade, obtido para vermiculita a partir do método Chapelle, foi de 236

mg de $Ca(OH)_2$ por grama de amostra para a vermiculita VN e 163 mg de $Ca(OH)_2$ por grama de amostra para a vermiculita VC.

Segundo a norma ABNT NBR 15894-1 (2010)para o material "*metacaulimpara o uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos*", o índice de atividade pozolânica Chapelle deverá ser maior ou igual à 750mg $Ca(OH)_2$/g de material. Desta maneira, não há indicação de valor limite de atividade pozolânica na normalização nacional para outros materiais pozolânicos.

Fica claro, portanto, que os resíduos de processamento de vermiculita (tanto *in natura*, quanto calcinado) utilizados nesta pesquisa não estãoem conformidade com as exigências necessárias para o seu enquadramento em nenhuma classe de pozolana.

Tabela 7 - Parâmetros químicos para avaliação da pozolanicidade de um material segundo a ABNT NBR 12653 (2015)

Material	**Atividade pozolânica** (mg $Ca(OH)_2$/g amostra
Vermiculita *in natura* (VN)	236
Vermiculita calcinada (VC)	163

6.2.3 Análises Térmicas

A seguir são analisados os resultados das análises térmicas: curva DSC (já apresentada na Figura 14, reproduzida a seguir para facilitar a visualização), e termogravimetria (TG e DTG) da vermiculita (Figura 34).

Reprodução da Figura 14 - Curva DSC da vermiculita*in natura*.

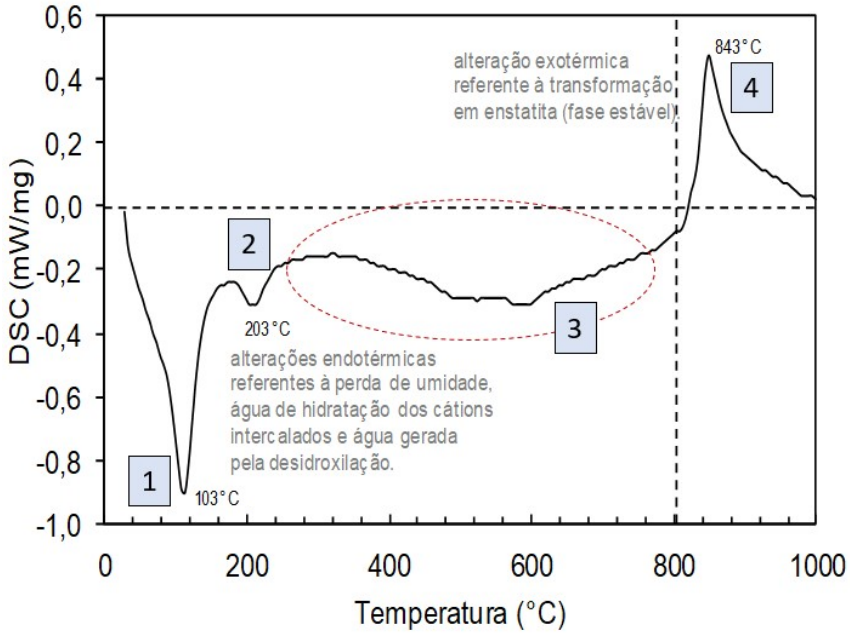
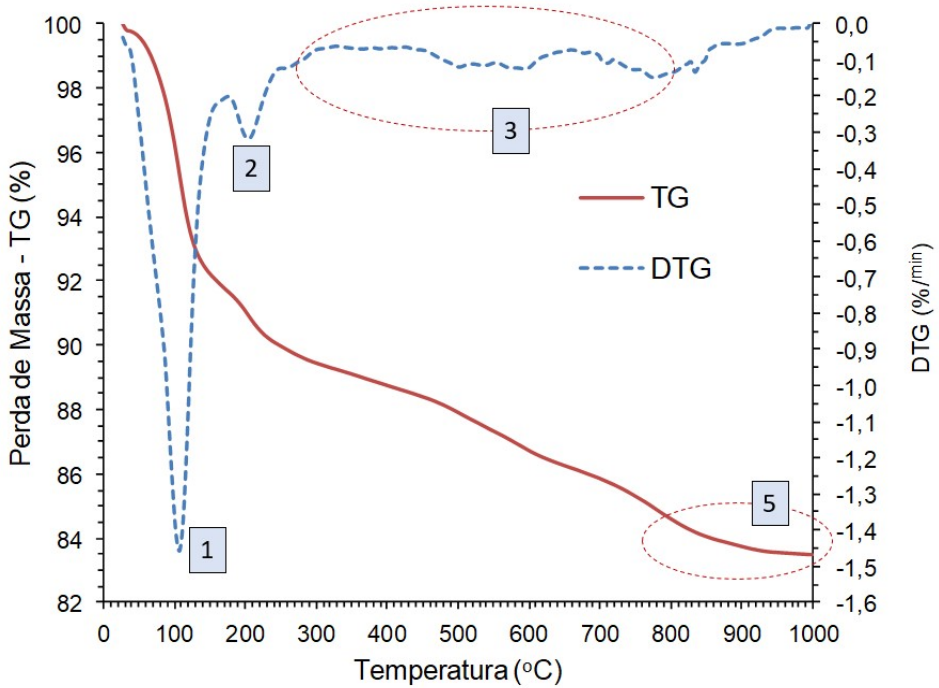


Figura 34 - Curvas TG (% massa) e DTG (% massa/min) da vermiculita.



A perda de massa observadaentre 100ºC-160ºC (8,16%) é associada a uma endoterma com máximo a 103ºC na curva DSC, resultado da eliminação tanto da umidade (água livre) eventualmente presente, quanto de parte da água de hidratação aos cátions intercalados na vermiculita (ponto [1] nas figuras).

Em torno de 200ºC (ponto [2] nas figuras) observa-se uma segunda endoterma na curva DSC, que corresponde ao término da eliminação da água de hidratação (a última esfera de água de hidratação, mais fortemente ligada aos cátions intercalados, correspondendo a uma perda de massa de 1,83% entre 160ºC e 250ºC observada na TG).

A partir de 250ºC observa-se uma perda de massa constante até em torno de 800ºC (região marcada por [3] nas figuras; a vermiculita perde 5,39% de massa entre 250ºC e 800ºC), correspondente na curva DSC a uma larga endoterma entre 250ºC e 800ºC, com sua máxima intensidade em torno de 600ºC, que é associada ao processo de desidroxilação da vermiculita.

Acima de 800ºC observa-se uma exoterma na curva de DSC (ponto [4] na curva DSC, com máximo em torno de 840ºC), que indica a formação de fases estáveis em alta temperatura, como a enstatita.

Acima de 800ºC e até 1000ºC, é observada uma perda de massa final de 1,13% (região indicada por [5] na curva TG).

6.3 Caracterização mineralógica

A Figura 35 apresenta as curvas de DRX referentes às vermiculitas *in natura* e calcinada.

A Tabela 8 indica as fases mineralógicas e fichas consultadas para a identificação das fases presentes.

Figura 35 -. Curvas de DRX das vermiculitas in natura (VN) e calcinada a 800ºC (VC).A curva relativa à vermiculita VC teve sua escala de intensidades modificada para realçar a presença das fases de alta temperatura. As fases são identificadas, em ordem alfabética, por: **C** (clorita); **E** (enstatita); **M** (uma mica, não identificada precisamente); **Q** (quartzo); **T** (talco); **V** (vermiculita). ▽ indica os planos 00l da vermiculita; ♦ indica a presença de uma hidrobiotita (uma fase interestratificada). Alguns planos hkl da vermiculite foram identificados na curva relativa à vermiculite in natura (VN).

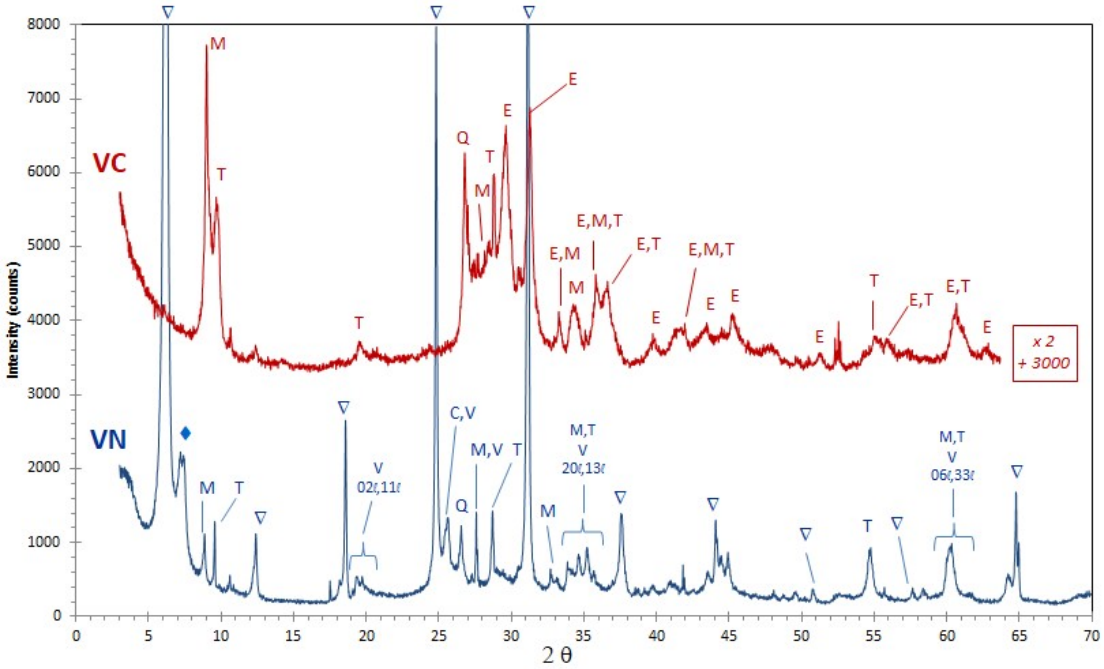


Tabela 8 - Fase mineralógica, fórmula química e fichas ICDD das fases encontradas.

Legenda	Fase	Composição química	Fichas
C	Clorita	$(Mg,Fe)_3\ (Si,Al)_4\ O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$	96-900-0116
E	Enstatita	$(Mg,\ Fe)_2Si_2O$	96-901-0896 96-901-0242 96-900-4033
♦	Hidrobiotita	$[K^+\ (Mg,Fe)_3\ (Al,Fe,Si_3)\ O_{10}\ (OH,F)_2] \bullet [(Na^+,Ca^{2+},Mg^{2+})\ (Mg,Fe^{2+},Al)_3\ (Si,Al)_4\ O_{10}\ (OH)_2 \bullet 4(H_2O)]$	
M	Mica	$K^+Al_2(Si_3Al)\ O_{10}(OH,\ F)_2$	96-006-8549 96-901-2887
Q	Quartzo	SiO_2	96-101-1177 96-901-2601
T	Talco	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$	96-101-1153 96-900-8041
V	Vermiculita	$(Na^+,Ca^{2+},Mg^{2+})\ (Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})_3\ (Si,Al)_4\ O_{10}(OH)_2 4\ h_2O$	98-003-7442 98-003-4812 01-077-0022

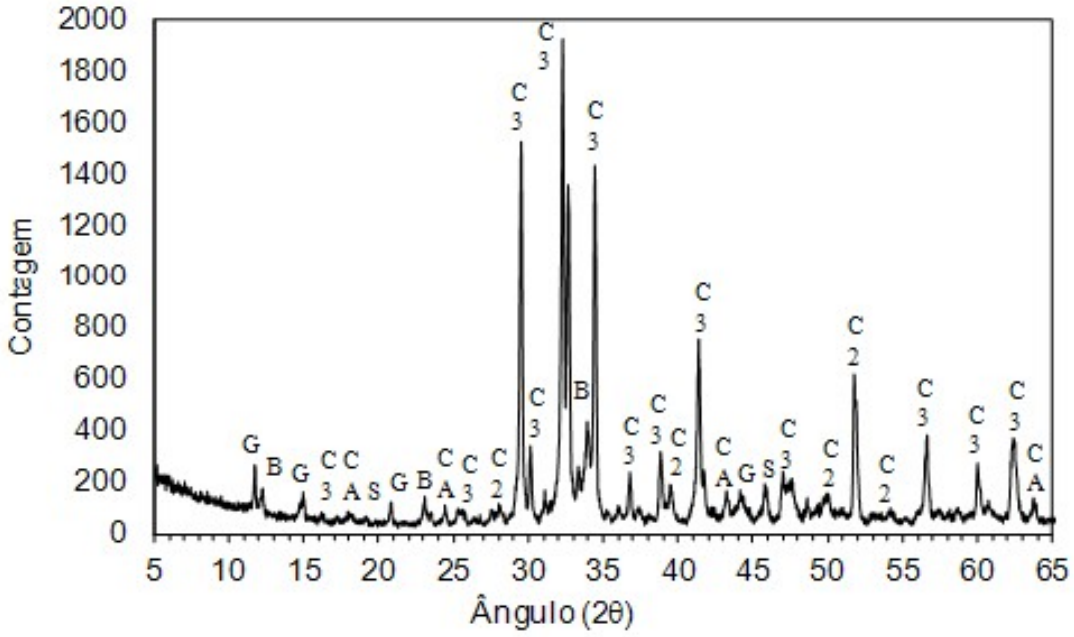
O material *in natura* (VN) apresentauma vermiculita trioctaédrica como fase principal, além de outros minerais 2:1 como fases acessórias:clorita, mica e talco, cujas identificações específicas não foram realizadas. Também é provável a existência de uma fase interestratificada, provavelmente uma fase biotita-vermiculita regularmente interestratificada, chamada hidrobiotita (MIDGLEY; MIDGLEY, 1960; HILLIER; MARWA; RICE, 2013). Além disso, quartzo existe como fase acessória. Como clorita, mica, talco e hidrobiotita são argilominerais 2:1, várias de suas reflexões aparecem em posições muito próximas nas curvas de DRX e por essa razão são dificilmente individualizadas.

Após a calcinação a 800ºC (vermiculita VC), é observada a desidroxilação da fase vermiculita majoritária e o início da sua transformação em enstatita – uma enstatita pouco cristalizada é observada na curva DRX. A enstatita é uma fase estável, formada em altas temperaturas em argilominerais ricos em magnésio.

Após a calcinação, quartzo e as fases talco e mica aindasão observadas.

A Figura 36 apresenta o difratograma referente ao cimento Portland (CPV) Nacional.

Figura 36 - Curva de difração de raios-X do cimento Portland (tipo CPV), marca Nacional.



Fonte: (MACIEL; ROMANO; PILEGGI, 2015)

As fases cristalinas detectadas no cimento CPV são listadas na Tabela 9. Odifratograma do cimento CPV apresentou as principais fases do clínquer (alita, belita, aluminato tri-cálcico e *brownmilerita*) e gipsita ($CaSO_4.2\ h_2O$), além da presença de um pequeno teor de singenita. Trata-se, portanto, de um difratogramatípico de um cimento CPV, como era de se esperar.

Tabela 9 – Fases verificadas no cimento Portland (tipo CPV), marca Nacional.

Legenda	Fase mineralógica	Composição química	Ficha consultada
C3	Alita	$3.CaO.SiO_2$	ICOD 00-042-0551
C2	Belita	$2.CaO.SiO_2$	ICOD 01-073-2091
CA	Aluminato tri-cálcico	$3.CaO.Al_2O_3$	ICOD 00-001-1060
B	Brownmilerita	$4.CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	COD 96-900-3349
G	Gipsita	$CaSO_4.2\ h_2O$	COD96-101-0982
S	Singenita	$K_2Ca(SO_4)_2.H_2O$	ICOD 00-028-0739
P	Portlandita	$Ca(OH)_2$	ICOD 01-084-1273

6.4 Características físicas das composições

Na Figura 37 são apresentadas as distribuições de tamanho de partículas calculadas para as composições estudadas nesta tese. Optou-se por apresentar somente a faixa de tamanhos de partícula referente àfração fina, pois a distribuição granulométrica dos agregados é a mesma em todas as argamassas. Mais adiante, na Tabela 10, são apresentadas a área superficial específica e a densidade calculadas para ascomposições, parâmetros relevantes para a compreensão de algumas características das formulações, seja no estado fresco, seja no estado endurecido.

Figura 37 - Distribuição de tamanho de partícula das composições com resíduo de vermiculita in natura (a) e calcinado (b).

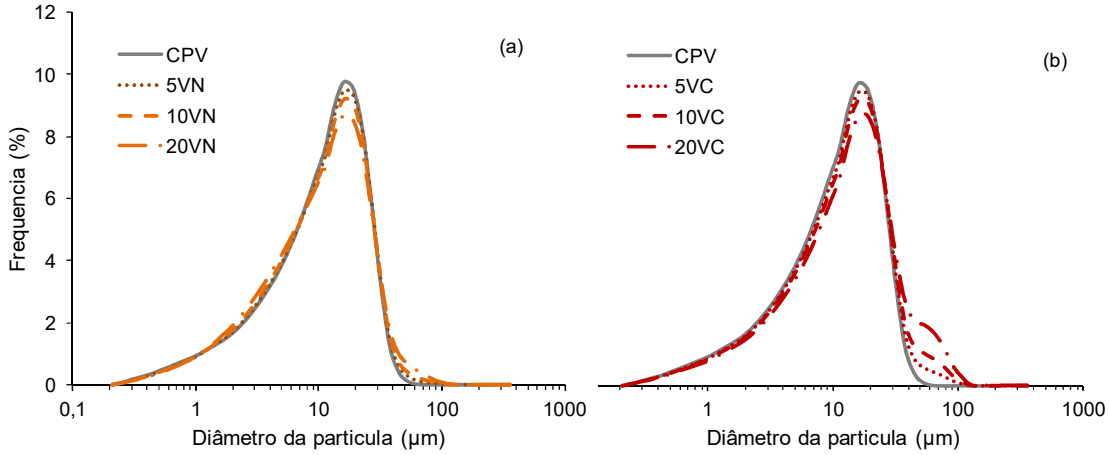


Tabela 10 - Área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais utilizados.

		In natura			Calcinada		
	CPV	5VN	10VN	20VN	5VC	10VC	20VC
ASE (m^2/g), BET	1,20	2,31	3,42	5,64	1,59	1,97	2,74
Densidade real (g/cm^3)	3,08	3,04	3,01	2,93	3,06	3,04	3,01

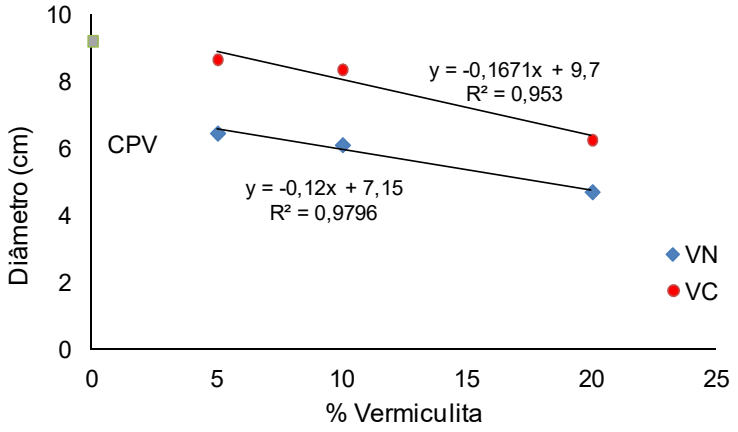
A ASE das composições contendoos resíduos (VN ou VC) deve aumentarcom o incremento do teor de resíduo substituindo o cimento, independente do resíduo ser VN ou VC; no entanto, quando se utilizou o produto calcinado essa alteração foimenos intensa.

6.5 Ensaios no estado fresco

6.5.1 Mini-abatimento ("mini-slump")

Os resultados do ensaio do "*mini-slump*" (espalhamento das pastas) são apresentados em função do aumento do teor de vermiculita, seja *in natura, seja* calcinada.

Figura 38 – Resultados do ensaio de *"mini-slump"*em função do aumento do teor de vermiculita tanto *in natura* (VN) quanto calcinada (VC)



Nota-se que houve uma diminuição do diâmetro do espalhamento das pastas à medida que foi aumentada a porcentagem de substituição de finos de VN e VC pelo CPV. Uma maior diminuição maior foi percebida com a substituição do resíduo de VN. Isto pode ser explicado porque a ASE do resíduo de VN é maior que o do VC, o que provoca maior absorção de água e, então, uma diminuição do espalhamento da pasta com a gravidade (única força prevista neste tipo de ensaio).

A maior área superficial específica da VN resultou em maior dificuldade para o espalhamento livre da pasta. Contudo, o ensaio de mini-abatimento *(mini-slump)* não fornece informações detalhadas sobre o comportamento reológico das pastas, uma vez que o esforço é aplicado sob uma única taxa de cisalhamento, com base na gravidade.

6.5.2 Tempo de pega pelo método Vicat

Alguns autores citam que esta técnica apresenta algumas desvantagens e que sua precisão de execução é dependente da experiência do técnico responsável pelo ensaio (LOOTENS et al., 2009; SANT; FERRARIS; WEISS, 2008).

Conforme já reportado em vários trabalhos, os valores obtidos são arbitrários e somente servem como base comparativa, não correspondendo a aspectos específicos da formação da microestrutura durante a hidratação inicial, ou

fornecendo informações sobre os parâmetros reológicos das suspensões (LOOTENS et al., 2009; STRUBLE; LEI, 1995; ZHANG et al., 2010).

Além disso, com a penetração da agulha a estrutura formada durante a hidratação do cimento é destruída e, portanto, o resultado obtido é questionável. Além disso, o ensaio resulta em um acompanhamento descontínuo do enrijecimento e não é possível tirar nenhuma informação do início da hidratação do cimento.

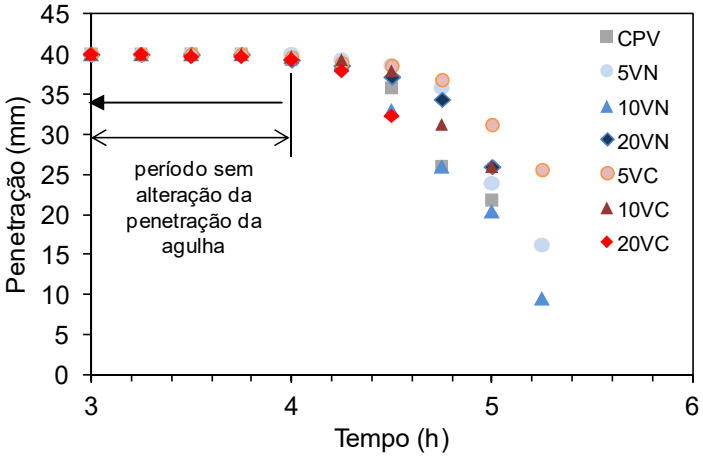
Como o tempo de pega é medido no ensaio Vicat pela profundidade da penetração da agulha na pasta de cimento ao longo do tempo, de acordo com alguns autores (LOOTENS et al., 2009; SLEIMAN; PERROT; AMZIANE, 2010), do ponto de vista reológico a única força capaz de impedir a penetração da agulha é a tensão de escoamento. Assim, enquanto a força aplicada for maior que a tensão, a agulha continua penetrando, mas a partir do momento em que a tensão gerada se torna inferior à de escoamento, a penetração para, indicando o tempo final de pega.

No entanto, apesar de servir somente como base comparativa, a utilização do ensaio Vicat é muito simples e tem como vantagens o baixo custo e a possibilidade de utilização para controle em campo.

Independente disso, por se tratar de um método normalizado amplamente utilizado para avaliação do enrijecimento do cimento, neste trabalho o tempo de pega foi correlacionado com o de outras técnicas para aprofundar a análise.

O resultado do ensaio Vicat para a determinação do tempo de pega é apresentado a seguir na Figura 39.

Figura 39 - Resultado da penetração do ensaio Vicat e tempo de início de pega.



Início tempo de Pega	
CPV	04:00
5VN	04:15
10VN	04:15
20VN	04:00
5VC	04:15
10VC	04:10
20VC	04:00

Pelo ensaio para determinação do tempo de pega (Vicat) pode-se perceber que a partir das 4 h do ensaio iniciou-se a pega do CPV. Houve uma pequena diferença para as composições contendo vermiculita *in natura* (VN) e calcinada (VC), porém, esta mudança não foi expressiva (Figura 39).

De uma forma geral, para todos os teores desubstituição de vermiculita (tanto VN, quanto VC) não foi observada uma influência significativa da substituição no tempo de pega com relação ao tempo observado no caso do cimento CPV puro.

6.5.3 Propriedades Reológicas

6.5.3.1 Reometria rotacional

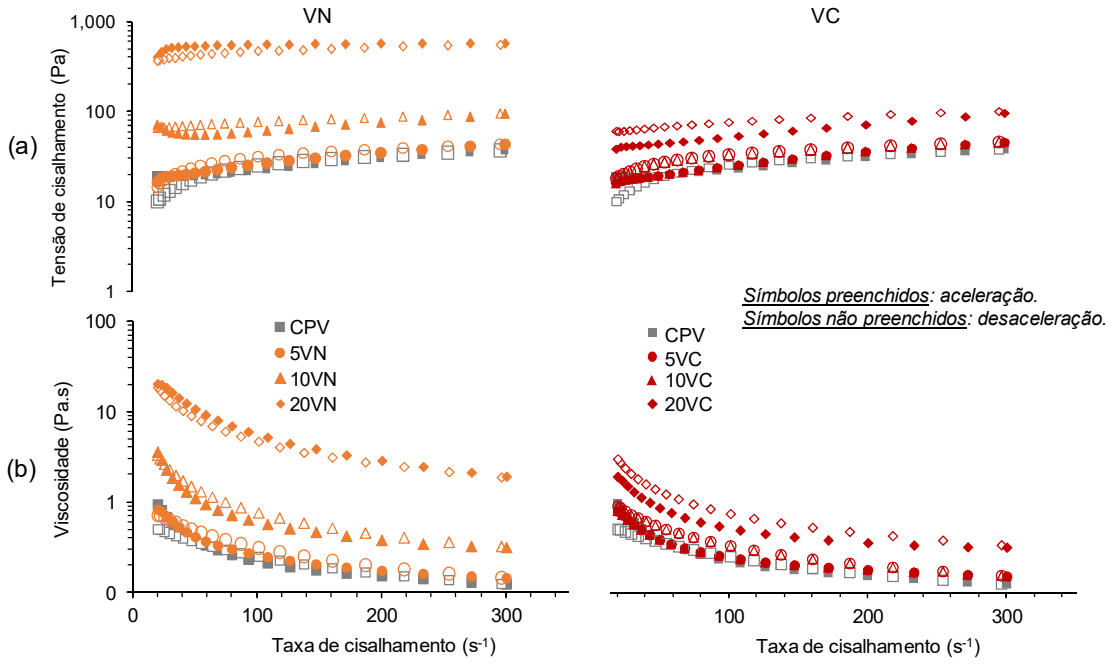
A Figura 40 mostra os resultados da tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento para pastas com substituição de 5 a 20% de cimento por VN ou VC.

Tanto a viscosidade quanto a tensão de cisalhamento foram maiores em função do aumento do teor dos resíduos finos de vermiculita (VN ou VC). Todas as pastas comportaram-se como fluidos pseudoplásticos (comportamento de redução do cisalhamento), mostrando uma diminuição gradual da viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumentou. A confirmação desta observação é apresentada mais adiante (ver Figura 41), na análise do índice de Herschel-

Bulkley (n).Esse tipo de comportamento é interessante para aplicações em que pastas cimentícias devem ser bombeadas (OLIVEIRA et al., 2000).

Normalmente, as composições cimentícias são usadas mantendo consistência constante. O aumento da ASE devido à substituição do cimento por finos de vermiculita implica em um aumento no teor de água (SMITH; HAERLE, 1995). No entanto, como todas as pastas foram preparadas com a mesma relação água-sólidos, esperavam-se mudanças reológicas consideráveis quando a ASE aumenta com cimento pela substituição de vermiculita devido a uma redução no volume de água disponível para separar as partículas após revestir as suas superfícies.

Figura 40 - Tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) em função da taxa de cisalhamento. Os grupos de curvas VN e VC representam pastas feitas com substituição de cimento por resíduos de vermiculita *in natura* (VN) ou calcinados (VC). CPV significa uma pasta de referência preparada sem substituição de cimento. Os símbolos preenchidos representam o passo de aceleração, enquanto os símbolos não preenchidos representam o passo de desaceleração.



Outro parâmetro que poderia ser considerado para a explicação das alterações reológicas é a natureza físico-química da superfície das partículas, uma vez que

pode afetar diretamente o comportamento de aglomeração. Entretanto, uma avaliação da natureza físico-química da superfície das partículas de vermiculia (VN e VC) não foi feita dentro do escopo deste trabalho. Assim, a discussão dos resultados aqui apresentados baseou-se apenas nas alterações físicas das partículas presentes nas pastas com substituições de cimento pelos resíduos de vermiculita. Essa discussão, mesmo que parcial, foi capaz de explicar os resultados experimentais.

O modelo de Herschel-Bulkley foi utilizado para calcular a tensão de escoamento e a viscosidade plástica das pastas. Embora existam alguns modelos que relacionam a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento de forma proporcional (fluidos Newtonianos e de Bingham), em modelos de pastas de cimento que usam a lei de potência (BANFILL, 2006) se ajustam com mais precisão aos dados experimentais.

A equação do modelo de Herschel-Bulkley é mostrada em (7):

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \qquad (7)$$

onde a tensão de cisalhamento τ e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ são resultados experimentais. Os outros parâmetros são calculados pelo modelo: τ_0 é a tensão de escoamento, *k* é a viscosidade plástica e n é o índice de Herschel-Bulkley (n <1 significa um comportamento pseudoplásticoda pasta e n> 1, significa um comportamento dilatante).

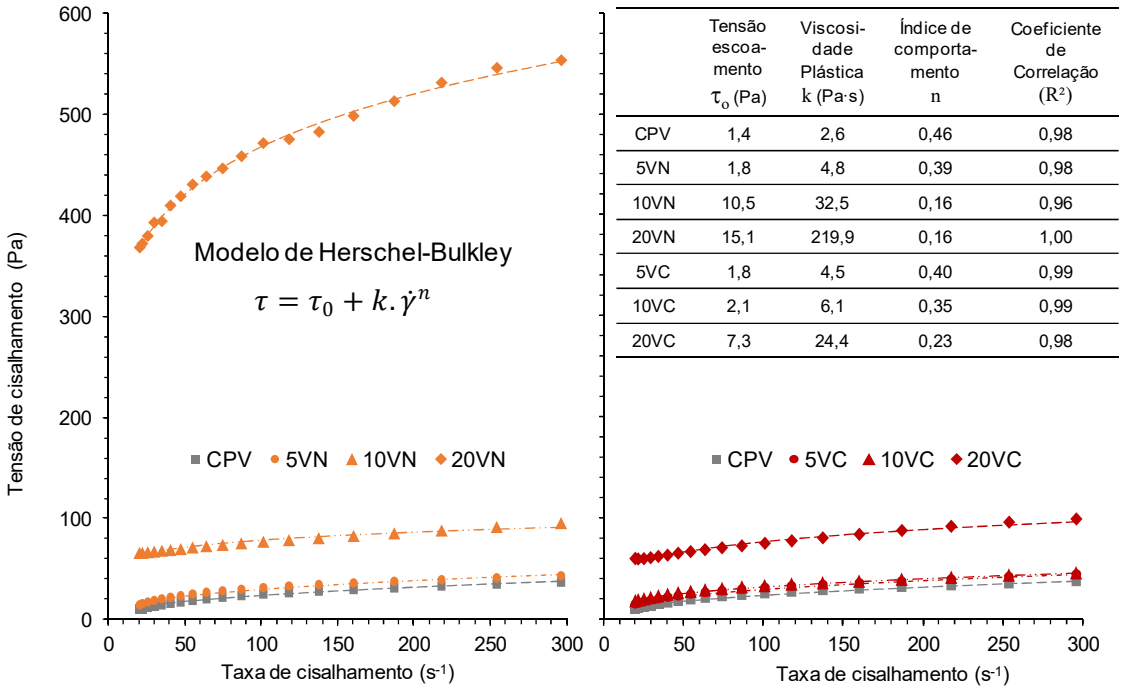
A Figura 41mostra a tensão de cisalhamento em relação às curvas de taxa de cisalhamento para as pastas com e sem substituição de cimento por resíduos de VN ou VC. Os parâmetros reológicos τ_0, *k* e n calculados pelo modelo de Herschel-Bulkley (H-B) são mostrados na tabela apresentada no canto superior direito da figura. Na mesma tabela também são apresentados os coeficientes de correlação (R^2).

Os valores do índice de Herschel-Bulkley n indicaram o comportamento pseudoplástico de todas as pastas.

A substituição de 5% de CPV por resíduos de vermiculita VN ou VC resultou em um aumento idêntico na tensão de escoamento em ambos os casos (28,5%) e em um aumento mais significativo na viscosidade plástica (acima de 70% em

ambos os casos). Aumentar o conteúdo de substituição para 10% e 20% teve um impacto mais expressivo quando o VN foi usado. Como foi utilizada a mesma relação água-sólidos, a água utilizada nas pastas após a substituição do cimento por um material com ASE alta como VN implica que menos água estará disponível nos espaços entre as partículas. A água, além de adsorvida na superfície de partículas finas de VN (que possui alta ASE), também pode ser adsorvida no espaço intercamadas da vermiculita. A vermiculita é um mineral argiloso 2:1 de alta carga superficial que apresenta em seu espaço intercamadas uma grande quantidade de cátions. Esses cátions adsorvem a água do ambiente hidratando espontaneamente (WALKER, 1961). Portanto, não é apenas pela alta ASE do resíduo VN que a água pode ser adsorvida pelas partículas e, portanto, removida das pastas, mas também devido à estrutura cristalina da vermiculita que contém esses cátions intercalados.

Figura 41 – Dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento de pastas contendo substituições de cimento por vermiculita VN (esquerda) e vermiculita VC (direita). Linhas pontilhadas representam as equações obtidas de acordo com o modelo de Herschel-Bulkley. A tabela apresenta os parâmetros reológicos calculados de Herschel-Bulkley, bem como o coeficiente de correlação (R^2).



	Tensão escoa-mento τ_o (Pa)	Viscosi-dade Plástica k (Pa·s)	Índice de comporta-mento n	Coeficiente de Correlação (R^2)
CPV	1,4	2,6	0,46	0,98
5VN	1,8	4,8	0,39	0,98
10VN	10,5	32,5	0,16	0,96
20VN	15,1	219,9	0,16	1,00
5VC	1,8	4,5	0,40	0,99
10VC	2,1	6,1	0,35	0,99
20VC	7,3	24,4	0,23	0,98

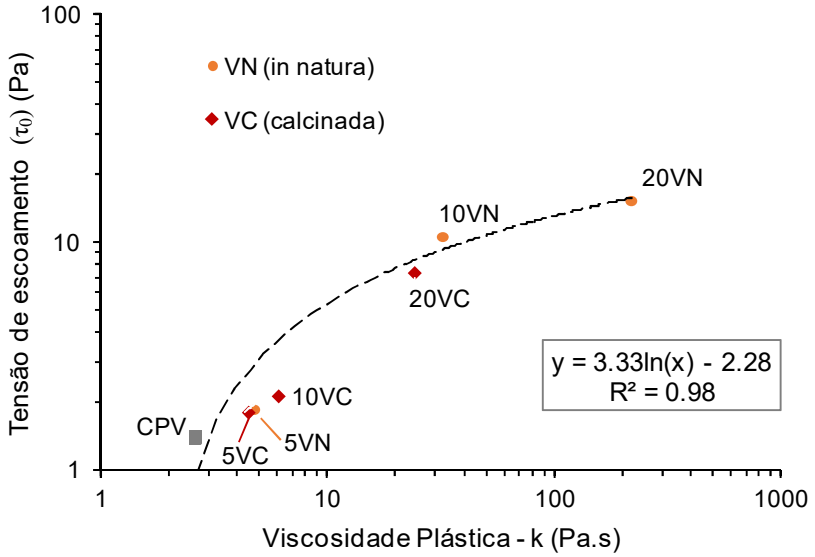
Tanto a tensão de escoamento como viscosidade plástica aumentaram com a substituição de VN. Como a ASE do resíduo de VC é menor que o do resíduo de VN, o impacto da substituição de VC nas propriedades reológicas, embora importante, é menor.

Além disso, o resíduo de VC não adsorve a água pela hidratação dos cátions intercalados, porque a estrutura cristalina da vermiculita foi colapsada pela calcinação. Assim, a natureza das fases cristalinas presentes na VC também diminui sua demanda de água em relação à VN.

Em resumo, os resultados experimentais indicaram que a substituição do cimento por VN implicou em uma demanda de água maior com relação à mesma porcentagem de substituição de cimento por VC.

A Figura 42 mostra a relação entre os parâmetros reológicos avaliados pelo modelo de Herschel-Bulkley, indicando que quanto maior a tensão de escoamento, maior a viscosidade plástica, como esperado para materiais cimentícios. Este comportamento está relacionado às propriedades físicas das partículas (densidade, ASE e distribuição de tamanho de partícula). Essas propriedades físicas influenciam a interação entre as partículas, que por sua vez influenciam as propriedades reológicas das pastas.

Figura 42 – Gráfico mostrando a relação entre os parâmetros reológicos τ_0 (tensão de escoamento) e k (viscosidade plástica), conforme calculadas pelo modelo de Herschel-Bulkley.



Um esforço para correlacionar algumas características físicas das partículas em uma única variável é através do uso do conceito do IPS (*Interparticle Separation Distance*). O IPS é calculado pela equação (8):

$$\mathrm{IPS} = \frac{2}{\mathrm{VSA}} \times \left[\frac{1}{\mathrm{Vs}} - \frac{1}{1 - \mathrm{P_{of}}}\right] \qquad (8)$$

onde VSA é área de superfície volumétrica (produto entre a área superficial específica ASE e a densidade do pó), Vs é o volume de sólidos e o P_{of} é a porosidade de empacotamento da partícula, obtida quando é assumido que todas as partículas estão em contato e em uma condição de máximo empacotamento (OLIVEIRA et al., 2000).

A Tabela 11 apresenta os valores para a ASE e a densidade da pasta, calculados a partir dos dados obtidos a partir de matérias-primas. A mesma tabela mostra os valores de porosidade de empacotamento calculados a partir da distribuição de tamanho de partícula com a aplicação do modelo modificado de Westman e Hugill (FUNK; DINGER, 1994; WESTMAN; HUGILL, 1930).

Em teoria, se o conteúdo de fluido é menor ou igual à porosidade do sistema de partículas, a suspensão não flui porque as partículas permanecem em contato umas com as outras. Nessa situação, não há líquido suficiente para cobrir as superfícies das partículas e afastar uma da outra. Somente quando o teor de água é grande o suficiente para cobrir a superfície das partículas e exceder a porosidade causando uma separação de, pelo menos, 50nm entre as partículas é possível esperar uma fluidez adequada nas suspensões (FUNK; DINGER, 1994).

Os valores de IPS calculados para as pastas de cimento são apresentados na tabela. A quantidade de água foi a mesma em todas as pastas (como a relação água sólidos foram as mesmas, 0,5). As diferenças nas distribuições de tamanho de partículas (que afetam a percentagem de porosidade do empacotamento) e nas propriedades físicas (ASE e densidade), devidas ao aumento da substituição

do cimento por resíduos de vermiculita, resultaram em valores diferentes de IPS. As diferenças foram maiores nas pastas utilizando VN do que nas pastas contendo VC, devido às partículas menores e à maior ASE da vermiculita VN.

Tabela 11 – Valores calculados da área superficial específica (ASE), densidade, porosidade de empacotamento e distância de separação interparticular (IPS) nas pastas.

	VN *(exp.)*	VC *(exp.)*	CPV	Pasta VN *(calculado)*			Pasta VC *(calculado)*		
				5VN	10VN	20VN	5VC	10VC	20VC
ASE (m^2/g), BET	23,4	8,90	1,20	2,31	3,42	5,64	1,59	1,97	2,74
Densidade (g/cm^3)	2,33	2,72	3,08	3,04	3,01	2,93	3,06	3,04	3,01
Porosidade de empacotamento (%)	-	-	18,5	17,8	17,1	15,7	18,2	17,9	17,2
IPS (μm)	-	-	0,71	0,37	0,25	0,16	0,54	0,44	0,32

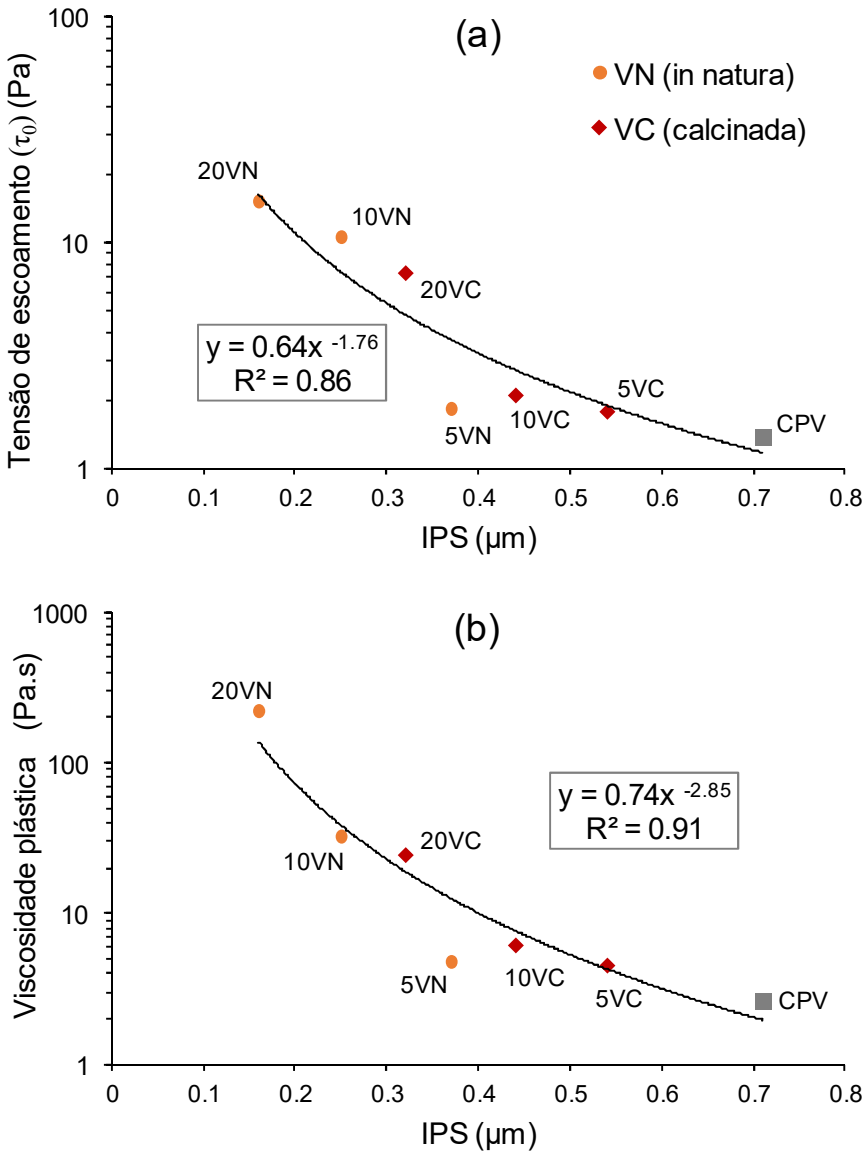
Os valores calculados de IPS foram plotados em função da tensão de escoamento de Herschel-Bulcley (τ_0) e a viscosidade plastica (k). Estes gráficos e as respectivas correlações entre o IPS e estes parâmetros reológicos calculados são apresentados na Figura 43.

Esses resultados mostram que, quanto mais próximas as partículas (o que corresponde a pequenos valores de IPS), maior a dificuldade de iniciar o fluxo e dissipar a energia quando o material está fluindo (aumentando os valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica). Embora tenha sido observado que pastas com substituições VN resultaram em maiores valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica, comparando com o mesmo conteúdo de pastas de cimento VC, os gráficos da Figura 43 mostram uma tendência única independentemente do tipo de resíduo de vermiculita utilizado na substituição do cimento (VN ou VC), indicando que o comportamento reológico é controlado pelos parâmetros físicos das partículas (ASE e distribuição de tamanho de partícula).

A viscosidade da pasta pode ser influenciada por vários fatores, como o teor de sólidos (cimento + finos de vermiculita), ASE, IPS e relação água-sólidos. No entanto, como a viscosidade está fisicamente relacionada à dissipação de energia após a colisão de partículas, a maneira como as partículas interagem

durante o fluxo influencia a magnitude dessa dissipação. Portanto, outros fatores, além dos mencionados também podem afetar a viscosidade.

Figura 43 – Parâmetros reológicos, conforme calculados pelo modelo de Herschel-Bulkley, plotados em função do IPS: (a) tensão de escoamento τ_0; (b) viscosidade plástica, k.



Considerando a distribuição de tamanho de partículas, por exemplo, colisões entre partículas de tamanhos bastante diferentes não liberam tanta energia quanto colisões entre partículas de tamanhos similares (FUNK; DINGER, 1994). Essa suposição, juntamente com a ideia de que a viscosidade de uma suspensão pode ser modelada como uma combinação de viscosidades de

suspensão monomodal (FARRIS, 1968), foi usada para estabelecer a viscosidade de suspensões bimodais de alumina (PILEGGI; STUDART; PANDOLFELLI, 2000), e de suspensões de cimento com diferentes proporções de filler calcário como substituto ao ligante (DAMINELI et al., 2016). Este modelo é chamado de “Modelo de Interferência”.

Neste modelo, as sub-suspensões são definidas em torno dos diâmetros de partículas definidos (0,25; 0,50; 1,00; 2,37; 5,63; 11,25; 22,5; 45,0; 75,0e 125 µm), incluindo o respectivo tamanho efetivo de partículas dentro de um intervalo mínimo de 10 vezes menor até um máximo 10 vezes maior do que os diâmetros acima mencionados. A interferência natural de cada sub-suspensão (INT_n) pode ser estimada de acordo com a equação(9):

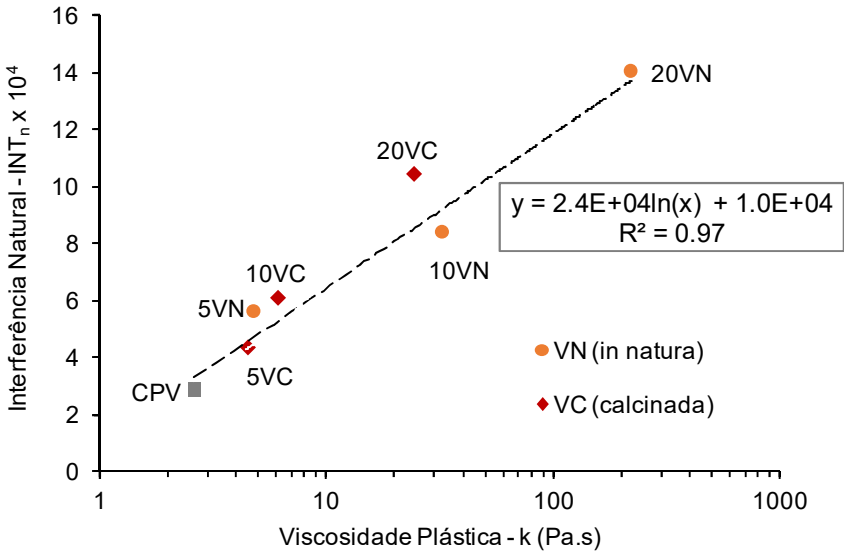
$$\mathrm{INT_n} = \frac{\mathrm{D_p^2}}{\mathrm{IPS}} \frac{\rho_s}{18\eta_f} \tag{9}$$

onde D_p = diâmetro médio das partículas (µm); ρ_s = densidade de sólidos (g/cm³); η_f = viscosidade dinâmica do líquido (g/µm.s) e IPS (Interparticle Separation Distance) é a distância média entre as partículas em uma suspensão dispersa.

Em estudos feitos por Damineli (DAMINELI et al., 2016), a equação IPS foi aplicada a cada sub-suspensão, ponderada pelo teor de cada fração volumétrica e correlacionada com a viscosidade obtida a partir do modelo de Casson(BANFILL, 2006). Uma relação linear entre esses dois parâmetros foi observada em diferentes grupos de suspensões, as quais foram separadas de acordo com o tipo de material (puro ou misto) e o teor de sólidos.

Um gráfico da interferência natural (INT_n) em função da viscosidade plástica (k) calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley é mostrada na Figura 44 e um alto coeficiente de correlação (0,97) foi observado entre esses valores, independentemente do tipo da substituição da vermiculita usada (VN ou VC).

Figura 44– Interferência Natural (INTn) em função da viscosidade plástica (k) calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley. As linhas pontilhadas mostram a correlação encontrada entre INTn e k.



Portanto, a tendência da dissipação de energia causada pela colisão de partículas permaneceu a mesma em relação àquela observada quando se considerou apenas a distância das partículas pelo cálculo do IPS. Em outras palavras, pode-se dizer que a distância de separação entre as partículas (IPS) é o fator preponderante na evolução da viscosidade após a substituição do cimento por resíduos de vermiculita, apesar das alterações na distribuição granulométrica (D_p), causadas pelas substituições, ou apesartambémdas diferenças entre os dois resíduos de vermiculita.

O conceito de Interferência também pode ser usado, em parte, para explicar a tensão de escoamento, pois quanto maior a aproximação de partículas, a viscosidade do meio e o teor de sólidos, maior a dificuldade em superar a tensão necessária para iniciar o escoamento.

Uma avaliação mais precisa para explicar as mudanças reológicas em função da substituição do cimento pelos resíduos de vermiculita, a fim de prever o comportamento das pastas devido às propriedades físicas das partículas, pode ser realizada aplicando um modelo YODEL modificado, conforme proposto por Maciel et al (MACIEL; ROMANO; PILEGGI, 2017).

Este modelo considera diferentes distribuições de tamanho de partícula, teor de sólido, empacotamento, forças interparticulares e aglomeração de partículas como detalhado na equação (10) (FLATT; BOWEN, 2006):

$$\tau_c = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad (10)$$

onde τ_c = tensão de escoamento calculada, ϕ = teor de sólidos da suspensão, ϕ_{max}= teor de sólidos no máximo empacotamento, e ϕ_0 = diferença entre o teor de sólidos após a percolação (calculado pela diferença de volume $\Delta v_{k,l,}$ como é mostrado a seguir).

O parâmetro m_1 compreende as características da interface sólido-meio e a distância mínima entre as partículas antes do fluxo. Este parâmetro é calculado pela equação(11):

$$m_1 = \frac{1{,}8}{\pi^4}\left(\frac{G_{max}}{R_{v,50}}\right) F_{\sigma,\Delta} \quad (11)$$

onde $R_{v,50}$ é o diâmetro médio, equivalente aos valores d_{50} apresentados na Tabela 5.

G_{max} indica a força interparticular máxima, como apresentado na equação(12):

$$G_{max} \cong \frac{A_0}{12H^2} \quad (12)$$

onde A_0 é a constante de Hamaker, que indica as forças de Van der Waals em uma suspensão de um dado mineral, e H é a distância mínima entre as partículas na condição de uma aglomeração máxima da suspensão antes do início do fluxo.

Finalmente, a variável $F_{\sigma,\Delta}$ indicaa força interparticular de ambas as propriedades geométricas das partículas e o teor de sólido, calculado como mostrado na equação (13):

$$F_{\sigma,\Delta} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{m}\phi_k\sum_{l=1}^{m}S_{a,l}\frac{A_s}{A_c}\frac{\Delta v_{k,l}}{b_k^3}g_{k,l} \qquad (13)$$

onde ϕ_k é o teor de sólidos da fração k; $S_{a,l}$ é a fração da área esférica equivalente de uma partícula com diâmetro a; $\Delta_{vk,l}$ representa o aumento do volume resultante da percolação de duas partículas de raio k e l. Os parâmetros A_s/A_c e $g_{k,l}$ referem-se ao modo como as frações subsequentes se aglomeram.

O modelo YODEL foi testado com dados experimentais obtidos a partir de suspensões de alumina com distribuição granulométrica monomodal (FLATT; BOWEN, 2006). Em um trabalho posterior usando suspensões de alumina multimodal (FLATT; BOWEN, 2007), verificou-se que a aplicação de um modelo de empacotamento máximo superestimou a tensão de escoamento calculada. No entanto, o uso do modelo compressivo de compactação (CPM) desenvolvido por Larrard (LARRARD, 1999), mostrou boas correlações dos resultados calculados com os dados experimentais.

Nesta parte do trabalho, optou-se por uma alteração adicional no modelo, considerando a área superficial específica resultante das diferentes composições (MACIEL; ROMANO; PILEGGI, 2017), pois os resíduos de vermiculita têm maior ASE que o cimento CPV, o que afeta os parâmetros reológicos. Para considerar esses altos valores de ASE, a variável $A_{s,l}$ apresentada na equação (13) foi alterada em função dos valores reais da ASE das misturas dos sólidos (cimentos + finos de vermiculita).

A tensão de escoamento calculada pelo modelo de Herschel-Bulkey plotado em função da tensão de escoamento calculada pelo modelo YODEL modificado é apresentado na Figura 45.

O único valor variável do modelo YODEL modificado retirado da literatura foi a constante de Hamaker A_0 cujos valores são apresentados na Tabela 12.

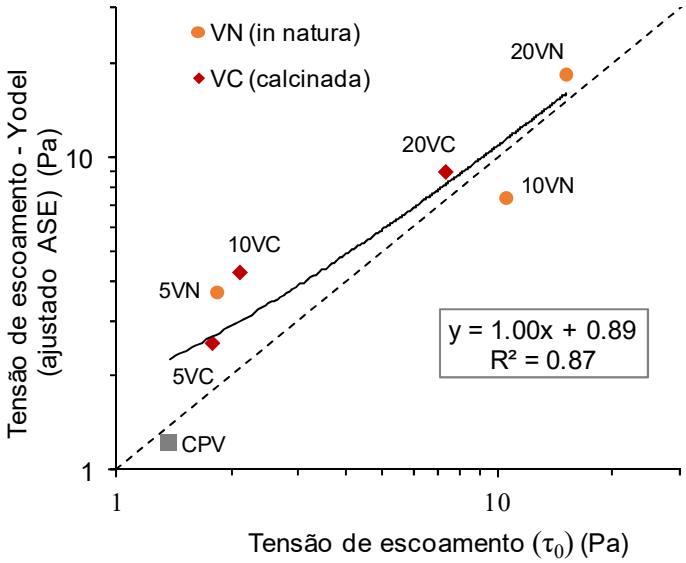
Os valores de A_0 para as pastas foram calculados considerando uma média ponderada entre a constante para o cimento (FLATT, 2004) e da vermiculita (FRIEND; HUNTER, 1970). Deve-se notar que o mesmo valor de A_0 foi usado

para a VN e VC. Esse procedimento foi seguido principalmente pela falta de dados da literatura sobre a vermiculita calcinada.

Tabela 12 – Constante de Hamaker (A_0) usada para o cálculo com o modelo de YODEL (FLATT, 2004; FRIEND; HUNTER, 1970).Flatt, 2004*[1]; Friend, Hunter,1970*[2].

	Constante de Hamaker (10^{-20} J)
CPV*[1]	1,60
Vermiculita *[2]	20,6
5VN e 5VC	2,52
10VN e 10VC	3,44
20VN e 20VC	5,28

Figura 45 – Tensão de escoamento calculada pelo modelo de YODEL com os valores de ASE ajustados para as diferentes substituições de VN e VC no cimento, plotado em relação à tensão de escoamento calculada pelo modelo de Herschel-Bulkley. Se os valores calculados por ambos modelos fossem iguais, eles seriam representados pela linha pontilhada.



Como a ASE é uma parâmetro físico não considerado no modelo desenvolvido por Flatt (FLATT, 2004), com o uso do modelo YODEL modificado é possível incorporar as mudanças da ASE no parâmetro $S_{a,l}$ da equação (13). Assim, valores diferentes são obtidos no cálculo da variável $F_{\sigma,\Delta}$, indicando a mudança da força interparticular causada pela ASE das partículas.

Foi observada uma boa correlação (0,87) entre os resultados de tensão de escoamento calculados a partir de um modelo que utiliza dados experimentais e os obtidos pelo modelo YODEL modificado, com a mesma tendência,

independentemente da natureza do resíduo de vermiculita (VN ou VC). Isto poderia indicar que a mudança naquele parâmetro reológico ocorreu, principalmente, devido à alteração da ASE causada pela substituição e pelo volume de sólidos (deve-se ter em mente que VN e VC possuem diferentes densidades – veja Tabela 11 – assim uma mesma massa substituída representa uma substituição de volume diferente, se considerarmos VN ou VC. Por sua vez intensificou a aproximação partícula-partícula, dificultando o início do fluxo, em uma tendência similar àquela observada nos cálculos do modelo de Interferência.

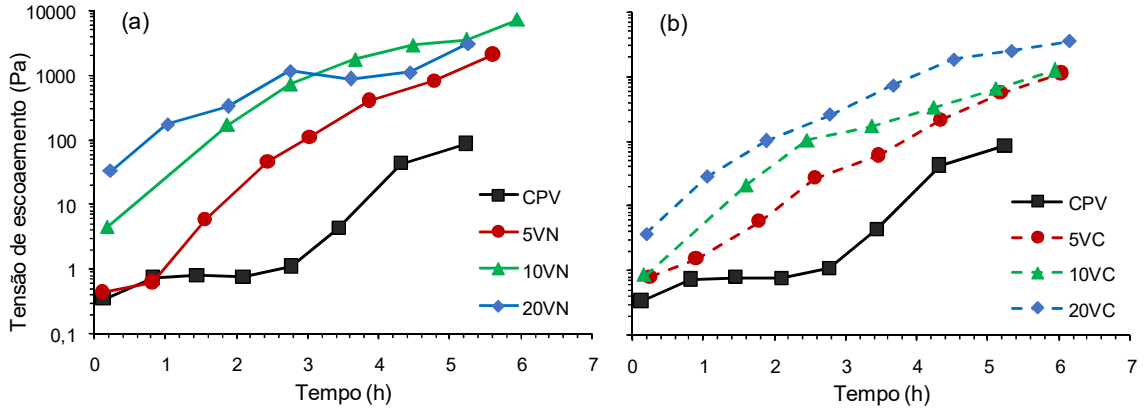
Já que o modelo YODEL modificado fornece uma boa previsão para o valor de tensão de escoamento, e seu cálculo depende apenas das características fundamentais das partículas, como ASE, densidade, distribuição de tamanho de partículas e algumas características das suspensões, como teor de sólidos, forças interparticulares e aglomeração de partículas, seria razoável usar esta abordagem para modelar o comportamento reológico das pastas e assumir que tal tendência pode ser estendida a suspensões de teores de substituição mais elevados.

6.5.3.2 Reometria oscilatória

O monitoramento do ganho de rigidez da microestrutura formada ao longo do tempo foi realizado a partir de reometria oscilatória e os resultados são apresentados na Figura 46. Em (a) ilustra-se os resultados para as pastas com vermiculita *in natura* e em (b) calcinada.

Foi realizado o ensaio de *strain-sweep* (varredura de deformação) e com este ensaio foi obtida a deformação crítica (def_{crit}), deformação na qual a estrutura é rompida. A tensão de escoamento é o produto entre a def_{crit} e o G' (módulo de armazenamento).

Figura 46 – Tensão de escoamento em função do tempo de ensaio do CPV e da vermiculita in natura VN (a) e calcinada VC (b)



Com o aumento da quantidade do resíduo houve aumento na rigidez da microestrutura formada. A maior tensão de escoamento correspondeu ao teor de 20% de VN no início da reação.

Pode-se notar que ao início da reação, a tensão de escoamento para o teor de 5% VN e o CPV foi praticamente a mesma. A evolução da rigidez até 3h de hidratação foi maior proporcionalmente ao teor de VN com relação ao CPV. A partir desse tempo houve uma inversão com 10% e 20%VN. Ao final de período de 6h a evolução da rigidez foi maior com 20% > 10% > 5%VN > CPV. A maior evolução da rigidez foi a da pasta com substituição de 20%VN.

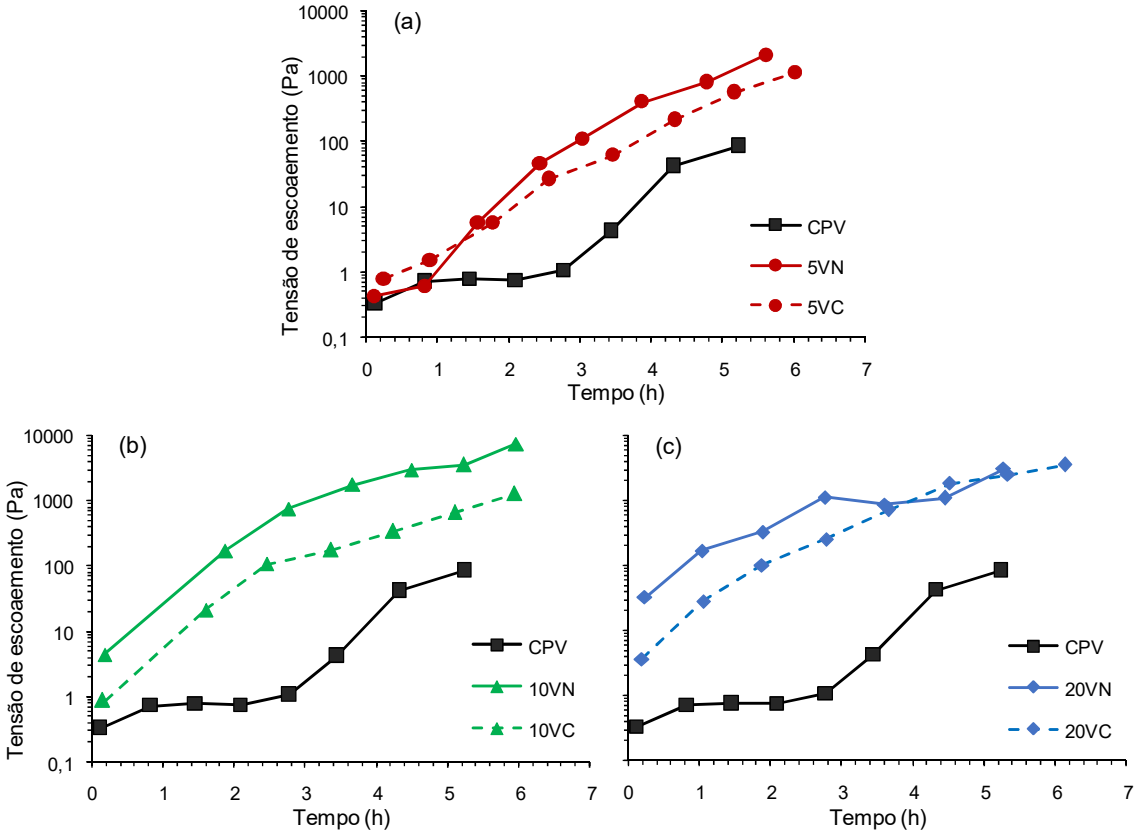
Com relação à substituição da vermiculita calcinada (VC), percebeu-se que no começo da hidrataçãoa maior tensão de escoamento foi a de 20%VC. Praticamente foram iguais com 5% e 10%VC e todas estiveram acima do CPV. Com 3 horas de hidratação a evolução da rigidez foi maior proporcionalmente ao teor de VC com relação ao CPV. Ao final das 6h de hidratação a maior evolução da rigidez foi com 20%VC, com 10% e 5%VC foram semelhantes e todas foram maiores que a do CPV. A maior evolução correspondeu à pasta com 20%VC.

A seguir se apresentam as curvas comparativas da tensão de escoamento em função do tempo do CPV e das vermiculitas *in natura* e calcinada de: (a) 5%, (b) 10% e (c) 20% de vermiculita:

A principal diferença é que a adição de vermiculita antecipa a consolidação do sistema. Aproximadamente após 6 a 7 horas, a consolidação é maior com a

adição de vermiculita. Isto pode ser explicado já que a maior ASE da VN resulta numa maior aglomeração e um maior atrito entre as partículas. As forças de Van der Waals fazem com que as partículas se aproximem e aconteça o efeito de aglomeração.

Figura 47 – Curvas comparativas da tensão de escoamento em função do tempo de ensaio do CPV e da vermiculita in natura (VN) e calcinada (VC) a: (a) 5%, (b) 10% e (c) 20% de vermiculita.



Pode-se dizer que a tensão de escoamento da vermiculita *in natura* em todos os casos, é maior que a tensão de escoamento da vermiculita calcinada. Todas são maiores que a do CPV e a tendência das curvas com a substituição de vermiculita são semelhantes (Figura 47).

Na Figura 47 pode-se observar que uma quantidade menor de adição de vermiculita (5%) não altera a tensão de escoamento inicial (a). Já com uma adição maior (10%) a redução da tensão de escoamento inicial, devido à

calcinação, é mais clara (b). Com a maior proporção de adição (20%) é antecipada fortemente a evolução da tensão de escoamento (c).

O ensaio Vicat representa a consolidação mas a reometria oscilatória também representa a consolidação com tempo.

Porém o ensaio Vicat não apresenta variação nos resultados, como é apresentado nos resultados na reometria oscilatória. Percebe-se, então, que o ensaio Vicat pode não ter a mesma relevância nos resultados que a reometria oscilatória.

6.6 Acompanhamento da formação dos compostos hidratados

6.6.1 Calorimetria de condução isotérmica

Inicialmente, serão feitas algumas considerações a respeito da literatura relativa a esse tema, para embasar os comentários que serão tecidos sobre os resultados experimentais obtidos nesta tese.

A hidratação do cimento Portland envolve uma série de processos físicos e químicos, que ocorrem em velocidades distintas e que são determinados pelo estado do sistema “cimento-água” a cada instante. O termo “cimento” compreende a mistura complexa das fases presentes no clínquer e as adições e aditivos químicos que a ele são misturados (com as suas diferentes composições e solubilidades). O estado do sistema “cimento-água” compreende a composição complexa de pós e aditivos líquidos presentes no cimento bem como o teor de água presente, levando em conta a forma pela qual todos esses materiais são misturados (que pode ser feita de diversas formas, com o emprego de diferentes quantidades de energia) e a temperatura na qual a mistura ocorre.

Os processos químicos atuantes a cada momento na hidratação de um cimento Portland podem ser um ou vários dos processos listados a seguir, que podem operar em série, em paralelo ou em alguma outra combinação mais complexa (sempre dependendo do estado do sistema cimento-água) (BULLARD et al., 2011):

- *Dissolução / Dissociação:* processo que envolve a liberação de espécies químicas (íons, átomos ou moléculas) a partir da superfície de partículas sólidas em contato com a água;
- *Difusão:* processo de transporte de espécies químicas através da solução que preenche os poros da pasta cimentícia ou ao longo do filme de líquido adsorvido nas partículas sólidas presentes no sistema;
- *Nucleação:* início da precipitação de fases sólidas (amorfas ou cristalinas), seja de forma homogênea a partir da solução que preenche os poros da pasta cimentícia, seja de forma heterogênea a partir da superfície de outras partículas sólidas (que podem ser da mesma fase que precipita ou de uma ou mais fases diferentes, cristalinas ou não);
- *Crescimento:* incorporação de espécies químicas na estrutura (cristalina ou amorfa) de uma partícula sólida a partir do filme de líquido adsorvido na sua superfície (essa incorporação envolve o aumento do tamanho da partícula em crescimento sem alterar a sua natureza);
- *Adsorção:* acumulação de espécies químicas (íons ou moléculas) em interfaces tais como a superfície de uma partícula sólida imersa em um líquido;
- *Complexação:* reações entre íon simples formando complexos iônicos ou moleculares na superfície das partículas sólidas.

Dada a complexidade dos processos físico-químicos que ocorrem na hidratação do cimento, até o presente não se chegou a um consenso a respeito de todos os mecanismos envolvidos, e esse tema ainda é objeto crescente de estudos e questionamentos na literatura científica (BULLARD et al., 2011; GARTNER et al., 2002; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Algumas técnicas experimentais vêm sendo utilizadas para monitorar a hidratação do cimento Portland, e a calorimetria de condução isotérmica é uma das que mais tem se mostrado interessante para essa finalidade. No entanto, nenhuma técnica experimental se mostrou capaz, individualmente, de explicar de forma detalhada nenhum mecanismo particular de hidratação. O que é possível fazer é comparar a evolução da hidratação de diferentes cimentos, observando a

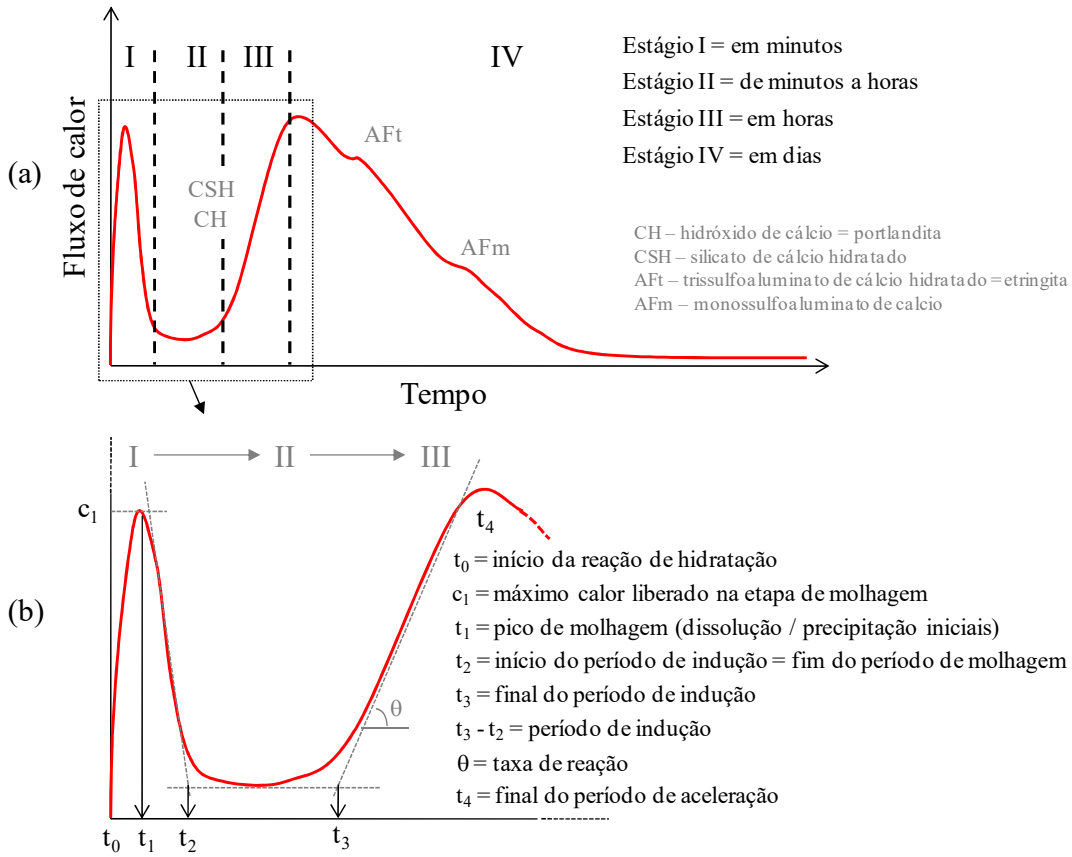
influência de variáveis tais como a distribuição granulométrica dos cimentos, a relação água-sólidos, a composição do clínquer, os tipos e as concentrações das adições e a temperatura na qual a hidratação é conduzida (XU et al., 2010). A calorimetria de condução isotérmica pode avaliar o efeito dessas variáveis nas primeiras horas de hidratação analisando a liberação de calor (a maioria das transformações físicas e químicas que ocorrem nas primeiras horas de hidratação são processos exotérmicos) que ocorre desde a mistura do cimento com a água até a consolidação da pasta cimentícia.

A literatura científica divide essas primeiras horas de reações de hidratação em vários estágios, de acordo com a liberação de fluxo de calor, conforme ilustrado na Figura 48 (adaptada de (ROMANO et al., 2011a, 2011b)).

No primeiro estágio, chamado nesta tese de ***Estágio I***, ocorremfenômenos relacionados ao primeiro contato entre as partículas sólidas do cimento e a água. Ocorre o molhamento das partículas, que libera energia e consome parte da água de amassamento, adsorvida na superfície das partículas. Pode também ocorrer a floculação das partículas na suspensão aquosa, e esse processo aprisiona parte da água nos flocos, a qual não participa da fluidez da pasta.

Esse primeiro estágio também é caracterizado pela rápida reação entre o ***silicato tricálcico C_3S (alita)*** e a água. Essa reação é bastante estudada, uma vez que essa fase constitui algo entre 50% e 80% do cimento Portland e a sua hidratação domina o desenvolvimento das propriedades do cimento hidratado (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Essa rápida liberação de calor, que começa a ocorrer logo após o molhamento e é caracterizada por um sinal exotérmico intenso, é devida a uma série de reações: início da dissolução da fase C_3S (alita) e da nucleação dos monômeros de silicato de cálcio hidratado (C-S-H); início da dissolução do C_3A (aluminato de cálcio), que seria muito rápida (ocorrendo praticamente no momento da mistura com água, e que é controlada pela adição de sulfato de cálcio no cimento); dissolução dos sulfatos de cálcio (adicionados para controlar a reação do C_3A) e de sulfatos alcalinos eventualmente presentes, com a liberação de íons Ca^{2+}, SO_4^{2-}, K^+e Na^+, para a solução; a neutralização das cargas eletrostáticas superficiais das partículas.

Figura 48 - Esquema ilustrativo da liberação de calor em função do tempo. Em (a) é apresentada a curva do fluxo de calor dividida em estágios e em (b) o significado de cada pico ou patamar.



Fonte ROMANO et al. (2011a, 2011b).

O ***Estágio I***, que tem uma duração de alguns minutos, é seguido pelo ***Estágio II***, também chamado de ***período de indução***, que se estende normalmente até um tempo de no máximo 4 horas. Essa etapa é caracterizada por uma queda rápida no fluxo de calor, que permanece relativamente baixo (indicando uma baixa velocidade de hidratação) por todo o período de indução. O período de indução é extremamente importante uma vez que é essa diminuição de velocidade de reação que permite que o concreto possa ser misturado e transportado até o local de sua utilização antes do seu endurecimento (SCRIVENER; NONAT, 2011)

As causas da diminuição da velocidade das reações de hidratação durante o período de indução e as razões pelas quais esse período termina (com o consequente aumento da velocidade das reações de hidratação) ainda são

objeto de estudo, e não há um consenso completo a esse respeito. Em uma revisão recente, Scrivener e colaboradores (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015) mencionam que há um razoável consenso a respeito dos seguintes pontos, relacionados com a redução da velocidade de hidratação que ocorre no período de indução:

- a superfície das partículas de C_3S se hidrata, formando uma camada superficial, diferente do C_3S original, que é uma camada que tem estrutura cristalina que corresponde mais a uma modificação da estrutura do C_3S do que à estrutura de C-S-H;
- essa camada superficial permanece ao longo de todo o processo de hidratação;
- o mecanismo primário que controla a cinética até o final do período de indução é a insaturação da solução ("undersaturation") em relação a essa camada superficial;
- C-S-H nucleia rapidamente (numa escala de tempo que vai de segundos a minutos).

O processo da hidratação da alita pode ser descrito pelas equações a seguir. (GARTNER et al., 2002; NICOLEAU; NONAT, 2016):

Reação de dissolução (Equação 14):

$$Ca_3SiO_5 + 5\ H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 6OH^- + H_4SiO_4 \qquad \text{Equação 14}$$

Reação de precipitação de C-S-H (Equação 15):

$$x\ Ca^{2+} + 2x\ OH^- + H_4SiO_4 \rightarrow (CaO)_x\text{-}(SiO_2)\text{-}(H_2O)_b + (2+x-y)\ H_2O \qquad \text{Equação 15}$$

Reação de precipitação de portlandita (Equação 16):

$$y\ Ca^{2+} + 2y\ OH^- \rightarrow y\ Ca(OH)_2 \qquad \text{Equação 16}$$

Scrivener e colaboradores (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015) mencionam que, dessa forma, assim que a precipitação de C-S-H ocorre, há um aumento na concentração de Ca^{2+} na solução. Ao mesmo tempo, a concentração de silicato solúvel também cai, porque a solução fica

supersaturada em relação ao hidróxido de cálcio. Adicionalmente, como a quantidade de produto formado é pequena, o C-S-H necessita de tempo para crescer, uma vez que seu crescimento é proporcional ao número de sítios susceptíveis para o crescimento na superfície das partículas de C_3S, e a área superficial específica do C_3S é pequena.

No final do período de indução, C-S-H e hidróxido de cálcio (portlandita) começam a crescer rapidamente. Qual é o "gatilho" para esse crescimento, ou fazendo a mesma pergunta de outra forma, o que inibe o crescimento dessas duas fases no período de indução? A esse respeito não há completo consenso na comunidade científica, e dois são os modelos que são os mais citados: o modelo da *"camada protetiva" (protective layer)* e o modelo *"geoquímico"*.

Segundo a teoria da *"camada protetiva"*, com o decorrer da hidratação, uma camada de uma fase hidratada (provavelmente C-S-H) formada na superfície dos grãos de C_3S inibiria a continuação da hidratação. Essa camada teria um caráter metaestável, e a perda de sua estabilidade corresponderia ao final do período de indução. O que levaria a essa perda de estabilidade, contudo, não está bem definido (BULLARD et al., 2011). Apesar dessa fragilidade em relação à explicação do final do período de estabilidade, essa teoria, relativamente antiga (TAYLOR et al., 1984), é elegante e explica algumas observações experimentais, tendo tido ampla divulgação no passado e tendo sido mencionada em livros-texto de química do cimento (por exemplo:TAYLOR, 1997). Essa teoria, no entanto, vem sendo cada vez mais contestada, e vem perdendo lugar para a chamada "teoria geoquímica".

A tendência atual é a de explicar os fenômenos de hidratação do cimento por meio dessa "teoria geoquímica", que faz uso de mecanismos insaturação/saturação do meio reacional, que estão de acordo com o mecanismo de dissolução/reprecipitação proposto por Le Chatelier. Além disso, a "teoria geoquímica" tem melhor acordo com os resultados experimentais disponíveis na literatura. Scrivener, Juilland e seus colaboradores (JUILLAND et al., 2010; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015) tratam dessa teoria, segundo a qual a velocidade de dissolução do C_3S seria dependente simplesmente da

insaturação da solução em relação à espécie que se dissolve. O início da etapa seguinte corresponderia à saturação em Ca^{2+} na solução que corresponde à saturação em relação à precipitação da portlandita. Essa concentração em cálcio não seria atingida durante o período de indução. O final do período de indução corresponderia a uma supersaturação crítica em Ca^{2+}, quando ocorreria a precipitação de portlandita. Com o final do período de indução, o sistema se moveria para um equilíbrio dinâmico: a precipitação conjunta de portlandita e C-S-H retiraria íons silicato e Ca^{2+}da solução, que seriam "repostos" por meio da dissolução continuada de C_3S.

Dessa forma, sendo atingida a supersaturação em cálcio na solução, o sistema entraria na etapa seguinte, chamada de ***Estágio III*** ou de ***aceleração***. É nesse estágio que se inicia a pega do cimento (é interessante lembrar que o tempo de início de pega pode ser estimado pelo ensaio Vicat). Nesse estágio ocorre a formação de portlanditae de C-S-H (ao redor das partículas de alita), com o consequente aumento na liberação de calor. A literatura (por exemplo, BULLARD et al., 2011) apresenta um conjunto significativo de dados experimentais que indicam que a etapa controladora da velocidade das reações de hidratação está relacionada à nucleação e ao crescimento de cristais de C-S-H na superfície de partículas de clínquer ou de outras fases minerais eventualmente presentes. As partículas no clínquer cimento Portland comum podem apresentar diferentes fases numa mesma partícula, e durante a fase de aceleração pode acontecer a nucleação de C-S-H na superfície tanto dessas partículas polifásicas, quanto na superfície de partículas de fileres (tais como carbonato de cálcio) e de SCM (BISHNOI; SCRIVENER, 2009).

A curva experimental de fluxo de calor no período de aceleração pode ser ajustada pela equação de Avrami (também conhecida por equação JMAK) (THOMAS et al., 2011). O modelo que está na base dessa equação assume: (i) que os núcleos de C-S-H formados no período de indução estão aleatoriamente espalhados pelo volume do cimento que está se hidratando, e (ii) que a velocidade de transformação de alita em C-S-H (por um mecanismo de nucleação e crescimento) é proporcional à quantidade de C-S-H nucleado durante o período de indução.

Experimentalmente é observado que o fluxo de calor atinge um valor máximo, a partir do qual ele diminui, indicando a queda na velocidade de hidratação do C_3S – uma vez que o fluxo de calor nessa fase é essencialmente devido à reação de hidratação da alita. A partir desse ponto de máximo, a hidratação entra no chamado ***Estágio IV***, que é chamado de período de ***desaceleração***.

Apenas o início do período de desaceleração pode ser modelado pela equação de Avrami: no modelo clássico dessa equação, a desaceleração da reação ocorre quando as fases sólidas em crescimento começam a tocar umas nas outras e o volume disponível para crescimento diminui. No entanto, a equação de Avrami não é capaz de ajustar adequadamente os resultados experimentais ao longo de todo o período de desaceleração (THOMAS et al., 2011), indicando que os fenômenos que ocorrem nesse período são mais complexos do que simplesmente nucleação de crescimento de fases.

Assim sendo, para modelar a etapa de desaceleração, outros parâmetros além da concentração de C-S-H devem ser levados em consideração, tais como: a diminuição da quantidade de íons silicato (que são reagentes no processo de formação de crescimento de C-S-H); o mecanismo de crescimento dos próprios cristais de C-S-H nas superfícies disponíveis (que podem ser tanto superfícies de partículas de clínquer contendo C_3S e/ou C_3A, quanto superfícies de partículas de fileres e de SCM); as eventuais limitações que podem existir para a formação da portlandita, que precisa se formar para que o equilíbrio da reação de dissolução do C_3S se desloque no sentido da dissolução; o espaço existente entre as partículas na pasta cimentícia, que pode limitar o volume disponível para a formação das fases hidratadas; o teor e a granulometria do fíler (ou do SCM) presente, que pode tanto disponibilizar superfícies para nucleação e crescimento de fases hidratadas, quanto diminuir o espaço disponível entre partículas na pasta cimentícia (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Além das variáveis mencionadas no parágrafo anterior, a dificuldade em modelar o período da desaceleração utilizando a equação de Avrami vem do fato de que nesse período duas reações se sobrepõem: a reação do silicato C_3S e a

segunda dissolução do aluminato C_3A (BERODIER, 2015). O aluminato tricálcio ***C_3A*** ($Ca_3Al_2O_6$) começa a solubilizar tão logo entra em contato com a água e, quando puro, endurece em tempos muitos curtos. Nos cimentos Portland comuns é adicionado sulfato de cálcio que serve para controlar a velocidade dessa reação. Na reação de hidratação do C_3A, os primeiros hidratos formados são as chamadas fases AFm, geralmente descritas como C_2AH_8 e C_4AH_{13} (na forma de mistura ou de solução sólida). Com o correr do tempo, essas fases metaestáveis se transformam em um produto estável, C_3AH_6 (*"hydrogarnet"* – hidrogranada) – essa transformação começa em torno de 25 min nas temperaturas ambientes e a sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura (BULLARD et al., 2011; CORSTANJE; STEIN; STEVELS, 1973, 1974a, 1974b).

Na presença de uma fonte de sulfato de cálcio (mais comumente na forma dihidratada $CaSO_4.2\ H_2O$, que é o que ocorre nos cimentos Portland), a hidratação do C_3A muda bastante. O C_3A começa a dissolver rapidamente e logo o processo se interrompe por um certo período de tempo, recomeçando no mesmo tempo em que um pequeno "ombro" é observado no período de desaceleração na curva de fluxo de calor.

Algumas hipóteses são mencionadas na literatura para explicar esse fenômeno (BERODIER, 2015). Uma delas propõe que o C_3A em processo de dissolução seria envolvido por uma "camada protetora" identificada como sendo de uma fase chamada etringita. Essa fase, formada nos estágios iniciais de hidratação do C_3A, é a mais comum das chamadas "fases AFt" (de fórmula geral $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6.12\ h_2O].X_3.xH_2O$, onde X normalmente é o íon SO_3^{2-}(TAYLOR, 1997); a etringita tem fórmula $C_3A.3CaSO_4.32\ h_2O$). Essa hipótese, embora tenha sido apresentada na literatura, poderia ser refutada pelo fato de que os cristais de etringita têm a morfologia de agulhas, e, dessa forma, dificilmente poderiam "revestir" a superfície do C_3A formando essa "camada protetora".

A outra hipótese sugere que o que inibe a hidratação do C_3A não seria a formação de uma "camada protetora" de etringita e sim a adsorção de íons SO_3^{2-} (originários da dissolução do sulfato de cálcio adicionado ao cimento Portland) na superfície dos cristais de C_3A.

Seja qual for o mecanismo controlador da dissolução do C_3A, o fato é que esse processo de retardamento da hidratação do C_3A necessita da presença de íons sulfato para ocorrer. Como a hidratação do C_3A é inibida nos estágios iniciais da hidratação do cimento Portland, a reação de hidratação predominante nos primeiros momentos é a hidratação do C_3S com a formação de C-S-H (MINARD et al., 2007), e os íons sulfato também adsorvem na superfície desses cristais de C-S-H formados.

A adsorção na superfície do C-S-H e a formação de etringita são as principais fontes de "consumo" de íons sulfato provenientes do sulfato de cálcio. Decorridas algumas horas (no máximo, de 10 a 12 horas), todo o sulfato de cálcio sólido presente é dissolvido; a concentração de íons sulfato na solução cai porque a etringita continua a ser formada sem que os íons sulfato sejam "repostos", e essa queda na concentração faz com que os íons adsorvidos nas superfícies de cristais de C_3S e C_3A dessorvam e passem para a solução. Nesse ponto, que ocorre dentro do período de desaceleração, há um aumento nas reações de hidratação do aluminato C_3A com a formação de fases AFt (etringita), e é importante que essas reações ocorram durante o período de desaceleração, pois seus produtos contribuem para o desenvolvimento da resistência mecânica no primeiro dia de reação (uma vez que o C-S-H formado nos estágios iniciais da hidratação contribuem menos para essa resistência do que os produtos de hidratação do aluminato). Essas reações de formação das fases AFt se prolongam além do período de desaceleração, e a formação dos produtos de hidratação do C_3A e sua interação com os C-S-H é determinante para o desenvolvimento da microestrutura dos cimentos hidratados (BERODIER, 2015).

Os monossulfoaluminatos de cálcio, as chamadas "fases "AFm" (de fórmula geral $[Ca(Al,Fe)(OH)_6].X.xH_2O$, onde X normalmente é o íon SO_3^{2-}(TAYLOR, 1997) também são um produto de hidratação do C_3A. Esses produtos se formam usualmente depois de 24 h de reação, e sua formação não aparece de forma muito clara nas curvas de fluxo de calor – quando visível, aparece como um sinal largo e pouco intenso por volta das 24 h de reação (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

As reações de hidratação continuam a ocorrer por muito tempo (que pode se estender por dias e mesmo até meses) depois da mistura do cimento com a água. Acima de 1 dia decorrido do início da hidratação, a sua extensão aparentemente é determinada pela relação [água/cimento] (que é, por sua vez, afetada pelos teores de substituição existentes no cimento, uma vez que o que é efetivamente fixado nos processos reais é a relação [água/sólidos]) e pelo espaço disponível para a formação das espécies hidratadas. Em longos tempos a hidratação continua com a formação de C-S-H e é observado um aumento da densidade média do sistema, que vai de algo em torno de 1,7 g/cm^3 (observada geralmente depois de 1 dia) para algo em torno de 2,1 g/cm^3 quando o sistema se aproxima da hidratação completa. No entanto, para os tempos mais longos de hidratação, existe uma relativa falta de dados experimentais que permitam o efetivo estabelecimento dos mecanismos de reação, em especial pelas dificuldades impostas pela realização dos experimentos de longa duração (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

A presença de substituições de clínquer por materiais cimentícios suplementares (SCM) em cimentos Portland afeta a reatividade do cimento nas primeiras horas de hidratação. Um dos efeitos possíveis dos SCM é o de aumentar a hidratação por um efeito nucleador – o chamado “efeito filler” discutido a seguir neste texto. Ou seja, nas primeiras horas, o efeito da presença de um SCM é eminentemente físico. Um eventual efeito pozolânico, que se manifestaria por meio da reação do SCM com a portlandita, causando um deslocamento do equilíbrio da reação de dissolução do C_3S, normalmente se manifesta em tempos longos de reação (após alguns dias).

Mesmo quando o SCM adicionado não tem atividade pozolânica, ele pode aumentar a reatividade do clínquer presente no cimento Portland pela sua própria presença: é o chamado “efeito filer”. Esse efeito pode ser atribuído a dois fatores: (a) a presença dos grãos do fíler em substituição a grãos de clínquer deixa “mais espaço” para os produtos hidratados das fases do clínquer (favorecendo que não ocorra uma queda na velocidade de hidratação devida ao contato entre as fases hidratadas); (b) a superfície das partículas dos SCM pode agir como pontos de nucleação heterogênea e de crescimento das fases

hidratadas (JUILLAND et al., 2010; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Na continuação são apresentados na Figura 49 o conjunto dos resultados de fluxo de calor e de calor acumulado em função do tempo de ensaio para o cimento Portland CPV puro e para as composições preparadas com substituições de 5%, 10% e 20% de cimento por vermiculta*in natura* (VN) e calcinada (VC), obtidos a partir dos ensaios de calorimetria. Na Tabela 13 são apresentados alguns resultados numéricos obtidos a partir dessas curvas.

Figura 49 – Curvas de fluxo de calor em função do tempo nas reações de hidratação do cimento CPV e de misturas contendo vermiculita in natura (VN) (a) e vermiculita calcinada (VC) (b). Curvas de calor acumulado em função do tempo nas reações de hidratação do cimento CPV e de misturas contendo VN (c) e VC (d).

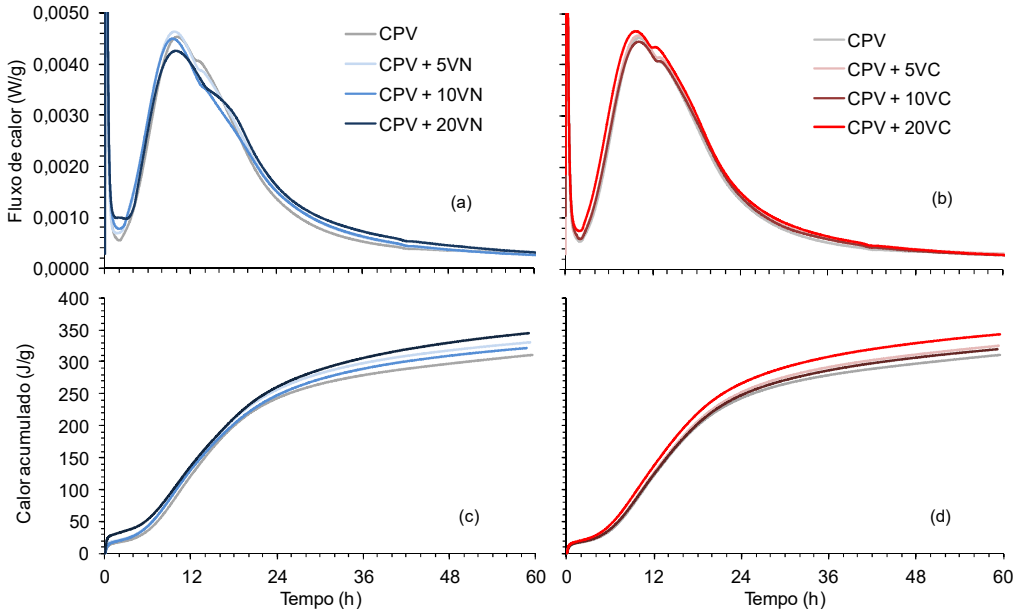


Tabela 13 - Compilação de resultados numéricos obtidos a partir dos ensaios de calorimetria. Todos os valores de fluxo de calor e de calor acumulado são dados por grama de ligante (ou seja, por grama de cimento)

		Tempo do final da dissolução T_D (h)	Tempo do final da indução T_{D+I} (h)	Intervalo de Indução $\Delta T_I = (T_{D+I} - T_D)$ (h)	Calor acumulado no final do período de indução (tempo T_{D+I}) (J/g ligante)	Calor acumulado *SOMENTE* do período de indução (intervalo de tempo ΔT_I) (J/g ligante)
CPV	0	0,86	3,23	2,37	20,22	5,74
VN	5	0,73	3,10	2,37	23,95	6,66
	10	0,90	3,12	2,22	23,19	6,84
	20	0,80	3,77	2,97	38,51	10,82
CPV	0	0,86	3,23	2,37	20,22	5,74
VC	5	0,57	3,20	2,63	20,76	7,13
	10	0,63	3,26	2,63	21,16	7,46
	20	0,61	2,90	2,29	22,92	7,49

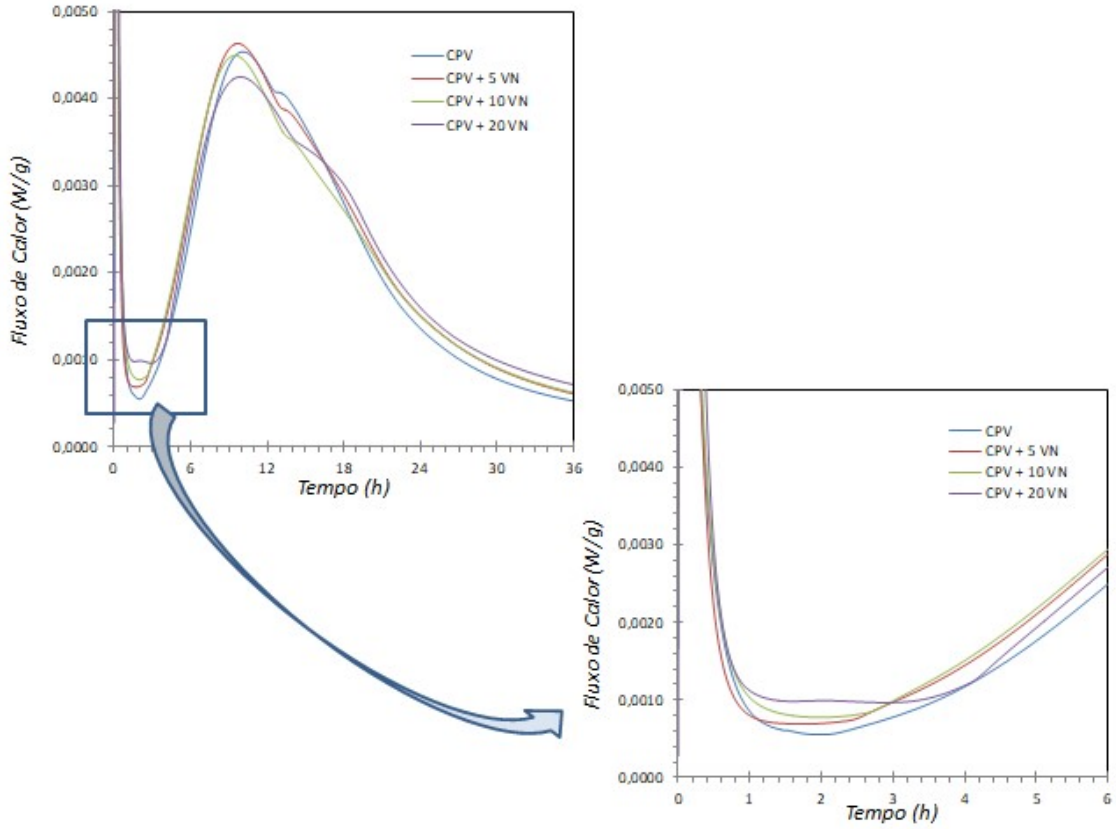
		Taxa de aceleração (mW/g ligante.h)	Tempo do pico do C-S-H (h)	Tempo aprox. do "ombro" relativo à formação de etringita (h)	Calor acumulado a partir do final da indução (tempo = T_{D+I}) até 60h (J/g ligante)
CPV	0	0,7614	10,10	12,9	302,9
VN	5	0,7634	9,69	13,5	318,1
	10	0,7454	9,47	13,9	309,8
	20	0,7542	9,90	15,8	318,7
CPV	0	0,7614	10,10	12,9	302,9
VC	5	0,7558	9,97	12,8	316,1
	10	0,7252	10,03	12,8	311,4
	20	0,7635	9,63	12,2	331,7

Iniciemos a discussão dos resultados de calorimetria de condução isotérmica pela análise do período de indução. A Figura 50 apresenta em detalhe os resultados de fluxo de calor relativos aos cimentos contendo a vermiculita *in natura* (VN).

A duração do período de indução nesses cimentos contendo VN não sofre variação relevante com 5% e 10% de substituição de clínquer, mas o mesmo não ocorre com o cimento com 20% de substituição, onde o período de indução é prolongado em mais de meia hora (Tabela 13 e Figura 50). A explicação dessa observação está baseada no fato de que a vermiculita VN é um mineral que tem capacidade de troca de cátions elevada (na faixa de 100 mg/100g), e seus cátions trocáveis são principalmente Mg^{2+}. Quando adicionada na pasta cimentícia, VN trocaria seus cátions Mg^{2+} pelos cátions Ca^{2+} que são disponibilizados para a solução pela dissolução do C_3S, diminuindo a

concentração de íons cálcio na solução e atrasando a supersaturação em cálcio que leva ao início do período de aceleração. Esse efeito seria notável apenas na concentração mais elevada de substituição de cimento por VN (20%), pois somente a partir dessa concentração haveria uma quantidade de vermiculita, trocadora de íons, capaz de provocar esse efeito.

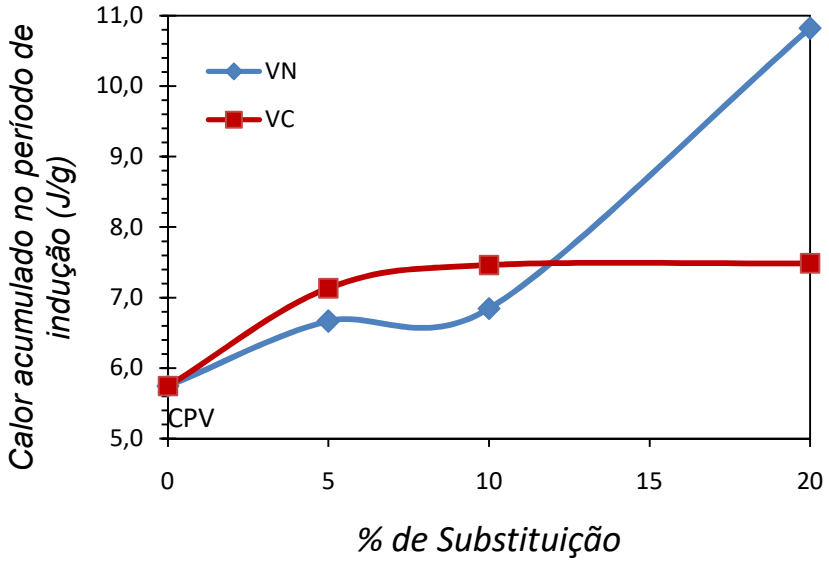
Figura 50 – Detalhe das curvas de fluxo de calor em função do tempo no período de indução para cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN).



Os fluxos de calor no período de indução nos cimentos contendo VN são maiores do que o fluxo de calor no período de indução no cimento CPV sem substituição, e os valores são crescentes, acompanhando a porcentagem de substituição. A intepretação dessa observação pode ser baseada no fato de que a área superficial específica (ASE) da vermiculita VN é maior do que a ASE do cimento (1,20 m^2/g para o CPV; 23,4 m^2/g para VN). Essa área maior proporciona sítios de nucleação heterogêna que poderiam acelerar a nucleação de C-S-H a partir dos produtos de dissolução da alita, aumentando o fluxo de

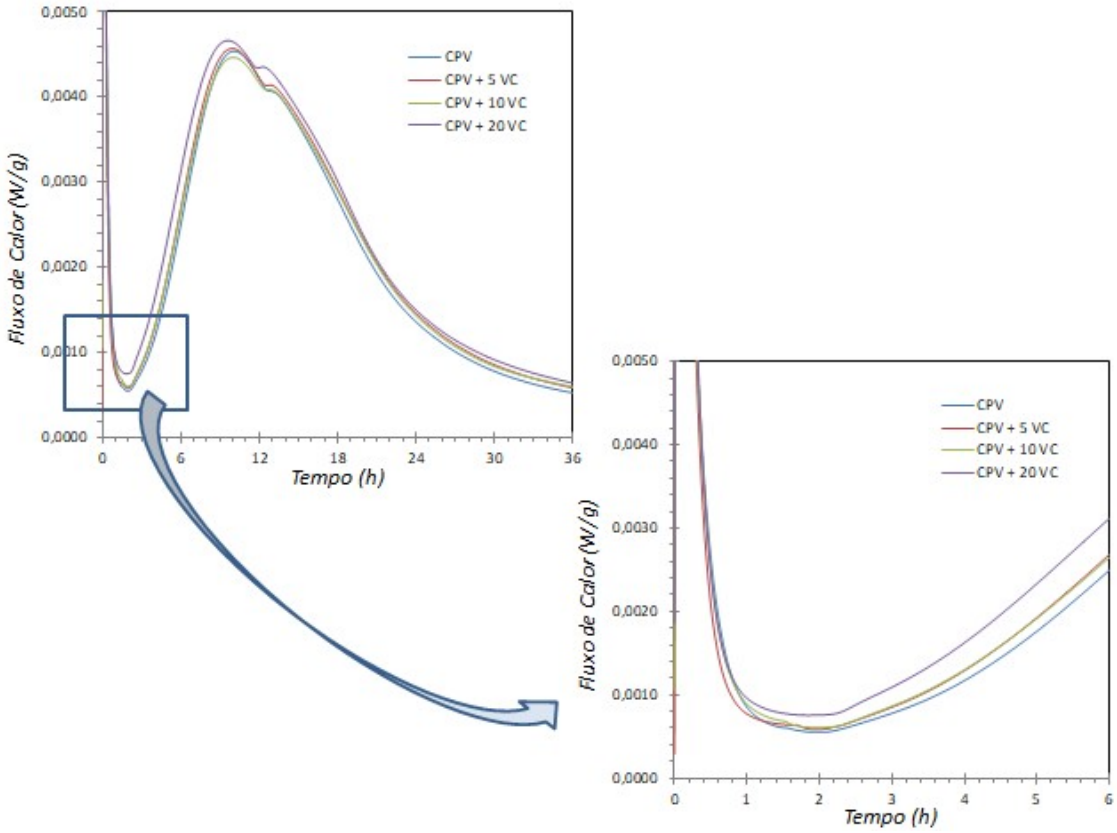
calor no período de indução. A Figura 51, que apresenta a evolução do calor acumulado apenas no período de indução para o cimento CPV e para as misturas contendo substituições (tanto por VN, quanto por VC), suporta essa hipótese: os calores acumulados por grama de ligante (que é o cimento) são sempre superiores ao calor acumulado no cimento CPV puro, indicando que a presença de substituição, (tanto VN, quanto VC, ambas com maior ASE que o CPV), aumenta a reação do C_3S (a principal nesse período). Essa observação está em conformidade com a literatura (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Figura 51 – Evolução do calor acumulado (em J/g de ligante) no período de indução para o cimento Portland CPV e para as misturas contendo diferentes porcentagens de substituição de CPV por vermiculita VN e VC.



A Figura 52 apresenta em detalhe os resultados de fluxo de calor relativos aos cimentos contendo vermiculita calcinada (VC). No caso dessas misturas foi observada pequena variação da duração do período de indução para os cimentos com substituições. Ao contrário das misturas contendo VN, não foi observado aumento importante na duração do período de indução.

Figura 52 – Detalhe das curvas de fluxo de calor em função do tempo no período de indução para cimentos contendo vermiculita calcinada (VC).



Os fluxos de calor no período de indução nos cimentos contendo VC também são maiores do que o fluxo de calor no período de indução no cimento CPV sem substituição. O calor acumulado cresce até 10% de substituição, e fica praticamente constante entre 10% e 20% (ver Figura 51). A intepretação dessa observação também pode ser baseada no fato de que a área superficial específica (ASE) da vermiculita VC é maior do que a ASE do cimento (1,20 m^2/g para o CPV; 8,90 m^2/g para VC).

No entanto, essa hipótese relacionada à ASE, no caso das misturas contendo VC aparentemente não é exaustiva, uma vez que não consegue explicar porque até 10% de substituição o calor acumulado nas misturas contendo VN é menor do que nas misturas contendo VC (uma vez que VC tem menor ASE que VN), nem explica porque a mistura contendo 20% de substituição de VC não apresenta calor acumulado mais elevado do que a mistura contendo 10% de

substituição, mesmo tendo uma maior quantidade de material com ASE mais alta do que a do cimento CPV.

Esses pontos indicam que os fenômenos que ocorrem são mais complexos do que o que seria de esperar se pudessem ser explicados somente pela área específica. No caso da vermiculita VN, uma tentativa de explicação do valor de calor acumulado inferior ao observado nas mesmas porcentagens de substituição com vermiculita VC é a de que nas misturas contendo VN haveria uma “competição” entre dois efeitos: a liberação de íons Ca^{2+}, favorecida pelo efeito de nucleação heterogênea de C-S-H provocado pela ASE elevada da vermiculita VN competindo com a capacidade de troca de cátions (Mg^{2+} por Ca^{2+}) que a vermiculita VN possui, que reduziria a saturação de cálcio no meio reacional, sendo contrária à reação de formação do C-S-H. Essa capacidade de troca de cátions não existe na VC, uma vez que ela foi calcinada. Nessa última, ocorreria apenas o efeito de nucleação proporcionado pela sua maior ASE em relação àquela do cimento CPV. Essa hipótese, no entanto, falha para explicar o aumento de calor acumulado observado na mistura contendo substituição de 20% de VN.

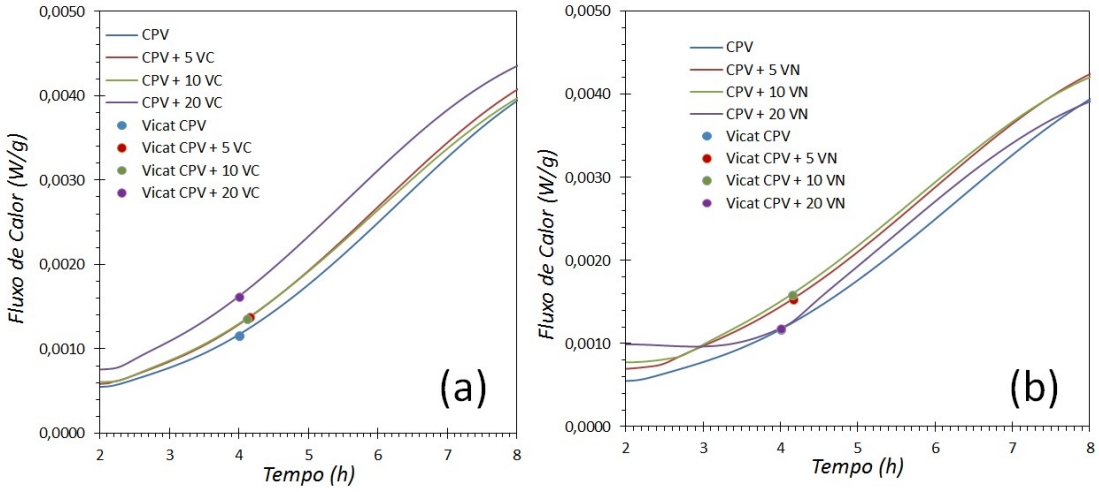
O que resta como conclusão para as considerações a respeito do período de indução é que sem dúvida há um efeito de nucleação heterogênea do C-S-H que promove um aumento da reação de dissolução da alita. Além dessa evidência, não foi possível definir com certeza nenhum outro mecanismo que pudesse explicar as observações feitas, dada complexidade dos fenômenos que ocorrem no período de indução.

Quando o período de indução termina, inicia-se a etapa de aceleração das reações de hidratação do C_3S. O tempo de pega determinado pelo método Vicat deveria indicar o início dessa aceleração na hidratação. A Figura 53, que apresenta em detalhe as curvas de calorimetria das Figura 50 e Figura 52, confirma que efetivamente o tempo de pega obtido a partir ensaio Vicat corresponde aproximadamente ao início da etapa de aceleração.

A taxa de aceleração das reações de hidratação (que pode ser obtida a partir da inclinação das curvas de fluxo de calor no período de aceleração) observada em todos os cimentos analisados foi essencialmente a mesma: o valor médio obtido

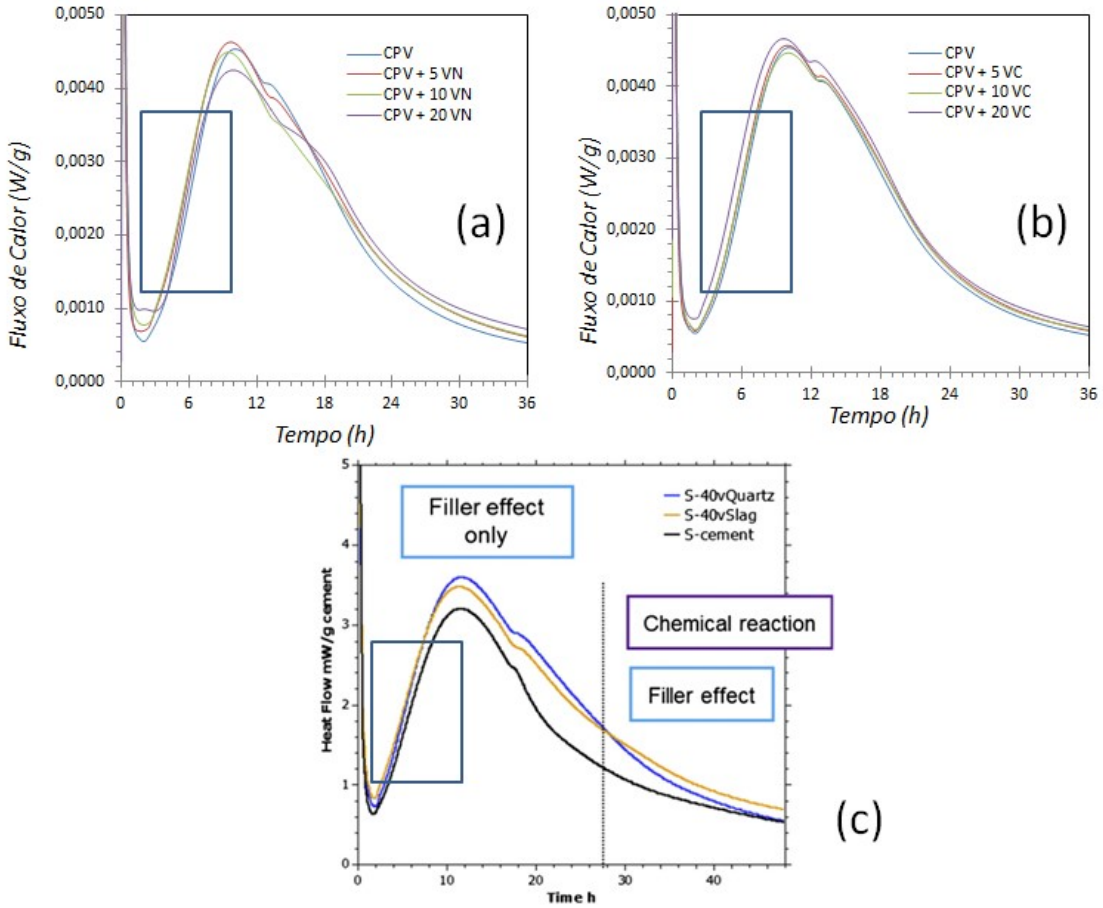
a partir dos dados da Tabela 13 foi de 0,7527 $mW.g^{-1}.h^{-1}$, com desvio padrão de 0,0137 $mW.g^{-1}.h^{-1}$ (que corresponde a um desvio porcentual de menos de 2%).

Figura 53 – Detalhe das curvas de fluxo de calor em função do tempo no início da etapa de aceleração para: (a) cimentos contendo vermiculita calcinada (VC); (b) cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN).



Essa observação é coerente com algumas observações da literatura (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015), como pode ser visto na Figura 54. Nessa figura é mostrada uma comparação entre os resultados obtidos nesta tese (Figura 54a-b) e alguns resultados mencionados no artigo citado (Figura 54c) que indicam que as reações de hidratação do cimento Portland usado pelos autores e do mesmo cimento com substituições de quartzo e de escória apresentam uma taxa de aceleração muito próxima.

Figura 54 – Comparação entre as curvas de calorimetria de condução isotérmica obtidas a partir dos materiais estudados nesta tese – (a) cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN); (b) cimentos contendo vermiculita calcinada (VC) – com (c) curvas análogas obtidas com cimento Portland comum com substituição de quartzo e de escória *(slag)* reproduzidas da literatura (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).



Fonte: (a) e (b): Figura do Autor;
(c) adaptada de SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015.

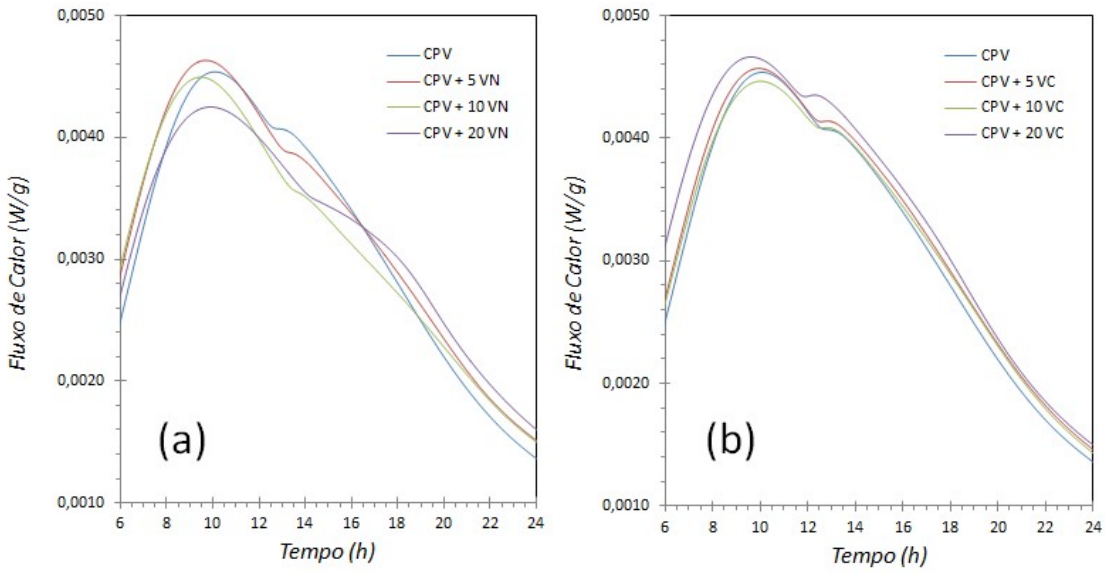
No entanto, a literatura também apresenta resultados onde a substituição de cimento por um SCM, mesmo um material não reativo e que apresente somente um “efeito filer”, leva a alterações na cinética nas primeiras horas de hidratação. Berodier apresenta resultados relativos a substituições de cimento por quartzo de diferentes granulometrias e seus resultados indicam que a cinética da hidratação apresenta uma aceleração das reações que é dependente da quantidade de quartzo adicionado e da sua granulometria, sendo tanto maior quanto maior o teor e menor o tamanho de partícula (em especial, se as partículas do quartzo forem mais finas do que as partículas do cimento)

(BERODIER, 2015). Com os dados disponíveis para a realização da presente tese, não é possível saber se com maiores teores de substituição ou com partículas mais finas de vermiculita (VN ou VC), haveria uma alteração na cinética das reações de hidratação nas primeiras horas.

O estágio de aceleração das reações de hidratação termina quando a curva de calorimetria atinge um valor máximo. Os tempos nos quais esses valores máximos são observados nas misturas estudadas nesta tese estão em torno de 10h (9,8 h ± 0,2 h; desvio porcentual menor que 3%). A partir desse tempo de máximo, os sistemas entram na etapa de desaceleração.

Em todas as misturas estudadas, na etapa de desaceleração foi observado um "ombro" relativo às reações de hidratação do aluminato C_3A. A Figura 55 apresenta em detalhe a região das curvas de calorimetria onde ocorre esse "ombro".

Figura 55 – Comparação entre as curvas de calorimetria de condução isotérmica na região onde ocorre o "ombro" indicativo da retomada da hidratação do C_3A: (a) cimentos contendo vermiculita *in natura* (VN); (b) cimentos contendo vermiculita calcinada (VC).



Os comportamentos observados nos dois tipos de vermiculita são distintos. No caso da vermiculita VN (Figura 55a e Tabela 13), um retardamento do "ombro" indicativo da retomada de hidratação do C_3A foi observado, tanto maior quanto

maior foi o teor de substituição. A vermiculita VN tem área específica bem maior do que a área do cimento CPV. Essa área específica elevada foi sugerida como sendo responsável por aumento da nucleação na etapa de indução que afetaria a formação de C-S-H, o que, em consequência, aumentaria a adsorção de íons sulfato – e isso tenderia a acelerar a ocorrência da segunda reação de hidratação do C_3A, exatamente o contrário do observado, o que coloca em contradição essas duas interpretações relacionadas ao valor alto da ASE da vermiculita VN.

Uma outra hipótese estaria relacionada ao fato de que a vermiculita VN possui íons Mg^{2+} trocáveis, que poderiam ser trocados por Ca^{2+} e liberados em solução. A existência de íons magnésio na solução poderia inibir a formação de portlandita (FERNANDEZ et al., 2008), e essa inibição poderia por sua vez reduzir a dissolução do sulfato de cálcio, mantendo o "fornecimento" de íons sulfato para a solução por um tempo mais longo. Isso atrasaria a retomada da reação de hidratação do C_3A (que leva à formação de etringita), pois atrasaria o "esgotamento" dos íons sulfato na solução, que é o "gatilho" para a retomada das reações de hidratação do C_3A. Com os dados disponíveis até o momento, no entanto, não foi possível comprovar se essa hipótese é válida, sendo necessários mais estudos para avançar nesse ponto.

O comportamento das misturas contendo a vermiculita VC (Figura 55b e Tabela 13) é diverso daquele observado nas misturas contendo VN. A interpretação dos resultados de tempo de surgimento do "ombro" relacionado à formação de etringita é muito mais simples e pode ser explicada pela literatura. As duas composições com menores teores de vermiculita VC (5% e 10%) tem praticamente o mesmo comportamento do cimento Portland sem adição, e a curva de calorimetria referente à composição contendo 20% VC apresenta o "ombro" característico da segunda hidratação do C_3A num tempo menor. Esse efeito é explicado por Berodier (BERODIER, 2015) de duas formas, que podem ocorrer simultaneamente, ambas relacionadas à quantidade de sulfato em solução. Primeiramente, a presença da vermiculita VC, que atuaria como um filer, aumentaria a quantidade de C-S-H por nucleação heterogênea, levando a um maior volume de silicato de cálcio hidratado onde o sulfato pode ser

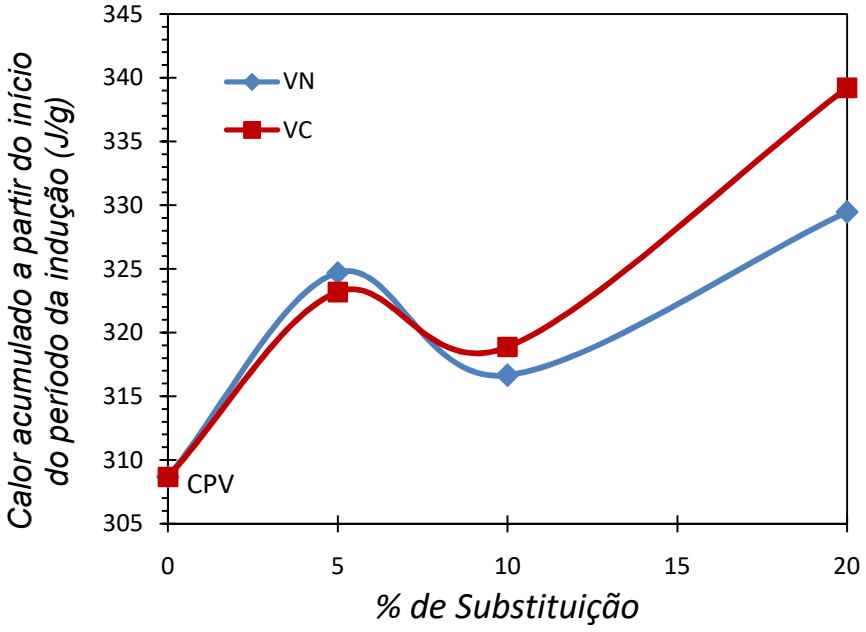
adsorvido. Dessa forma, o teor de sulfato em solução cai mais rapidamente e a segunda hidratação do C_3A pode começar antes. O segundo efeito da presença da vermiculita VC é um efeito de diluição do cimento devida à substituição. Ora, como há menos cimento, também há menos sulfato para a mesma quantidade de água (porque as misturas foram feitas mantendo-se a relação água/sólidos constante), e a exaustão do sulfato em solução ocorreria mais cedo dentro da etapa de desaceleração.

Passado o primeiro dia, os sistemas continuam a reagir (ou seja, as reações de hidratação continuam). Isso pode ser visto claramente nas curvas de calor acumulado de reação apresentadas na Figura 49. A maior quantidade de produtos hidratados formados a partir dos cimentos contendo substituições (tanto de VN, quanto de VC), foi indicada pelos maiores valores de calor acumulado até 60h de reação (ver Tabela 13).
A mesma ordem em termos de calor acumulado até 60h de reação foi observada nas substituições das duas vermiculitas, VN e VC: 20% > 5% > 10% > CPV. Com os dados atualmente disponíveis não foi possível explicar a razão dessa "inversão" entre as substituições de 5% e 10%, uma vez que era esperado que o calor acumulado crescesse de acordo com a quantidade de vermiculita presente.

Na Figura 56 são representados os resultados de calor acumulado de reação desde o início do período de indução até 60h de reação para as misturas estudadas nesta tese. O calor gerado no período de indução foi incluído nesse gráfico porque foi observada uma evolução de calor significativa no caso da mistura contendo 20% VN. Essa figura indica que apesar do fato de que a vermiculita VN tem maior ASE em comparação com a vermiculita VC, a partir de 10% de substituição a vermiculita VC promove maior formação de fases hidratadas em tempos longos conforme indicado pela maior evolução de calor. Essa observação sugere que não é apenas a maior área específica das vermiculita que responde pelo aumento da reatividade observada, uma vez que a vermiculita VN tem uma ASE cujo valor é quase o triplo da área da vermiculita VC. O mecanismo das reações de hidratação deve se mais complexo, e com os resultados atualmente disponíveis não foi possível identificar quais seriam as

razões para explicar as causas da maior atividade da vermiculita VC no sentido de promover as reações de hidratação do cimento.

Figura 56 – Evolução do calor acumulado (em J/g de ligante) do início do período de indução até 60h para o cimento Portland CPV e para as misturas contendo diferentes porcentagens de substituição de CPV por vermiculita VN e VC.



É importante ressaltar que para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem na hidratação é necessário o uso de outras técnicas experimentais além da calorimetria de condução isotérmica. Algumas dessas técnicas foram utilizadas nesta tese, e terão seus resultados discutidos a seguir.

Também é importante ressaltar que decisões relativas à viabilidade técnica da utilização prática dos resíduos estudados na Indústria de Construção Civil necessitariam de estudos complementares, em especial em relação às reações de hidratação que continuam a ocorrer depois do primeiro dia e às microestruturas que se desenvolvem a partir dos produtos dessas reações.

6.6.2 Identificação dos produtos hidratados (DRX)

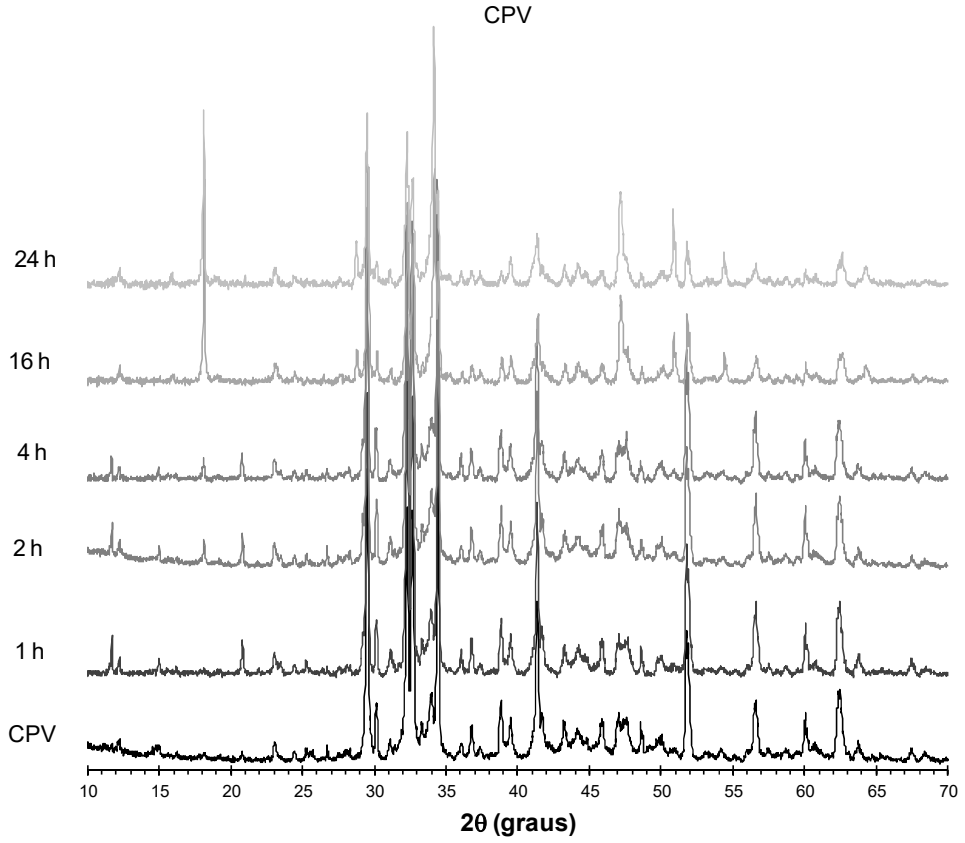
As análises por difração de raios X cujos resultados são apresentados e discutidos neste item foram obtidas a partir de amostras resultantes da paralisação das reações de hidratação realizadas de acordo com o procedimento descrito no item 5.3.3.

A Figura 57 até Figura 63 apresentam os difratogramasdo cimento CPV puro e das misturas contendo substituições de vermiculita VN e VC, obtidas a partir de amostras paralisadas com tempos de hidratação iguais a 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h. Juntamente a cada figura e fazendo dela parte é apresentada uma tabela na qual são mencionadas as fases principais que puderam ser identificadas nas curvas de DRX e os respectivos números das fichas consultadas para a sua identificação.

Na sequência a essas figuras, são apresentadas mais sete figuras (Figura 64 à Figura 70) nas quais são mostrados detalhes das curvas de difração de raios X referentes às principais fases que são consumidas (C_3S, C_3A, sulfato de cálcio), que se formam (portlandita, etringita) ou que poderiam permanecer sem alteração (calcita, vermiculita) ao longo do tempo de hidratação. Nessas figuras, para facilitar a visualização, não foram apresentados as curvas relativas às amostras com paralisação da hidratação depois de 2 h, pois eram muito similares à curvas das amostras paralisadas depois de 1 h de hidratação.

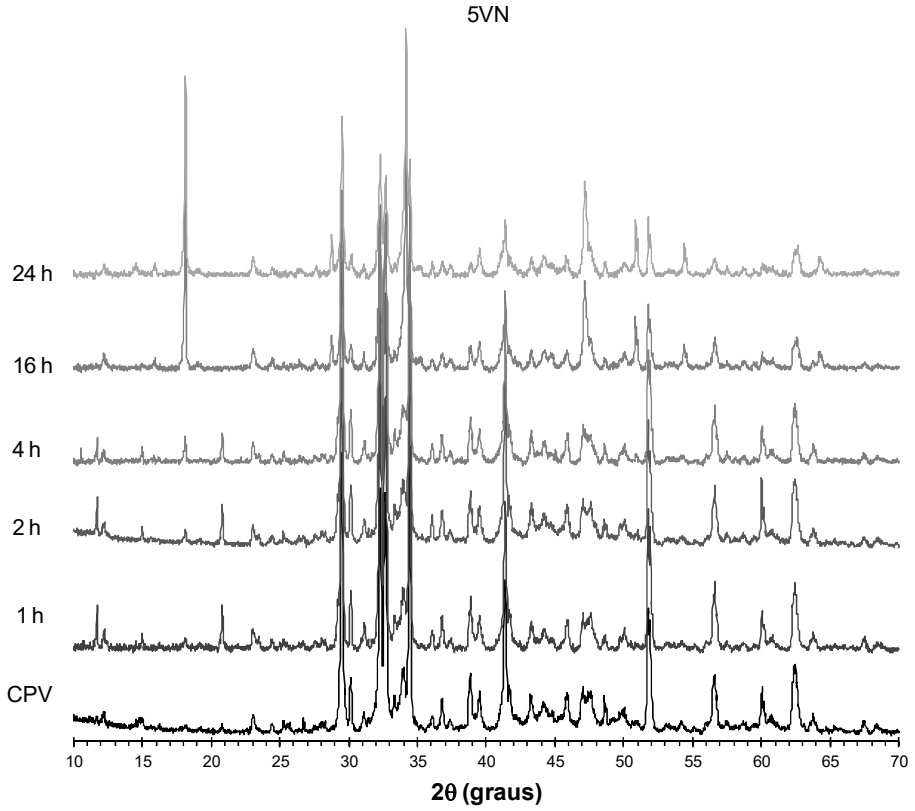
Os comentários que serão feitos a respeito dessas figuras terão um caráter eminentemente qualitativo, no sentido de apoiar os resultados apresentados de calorimetria e de análise termogravimétrica.

Figura 57– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



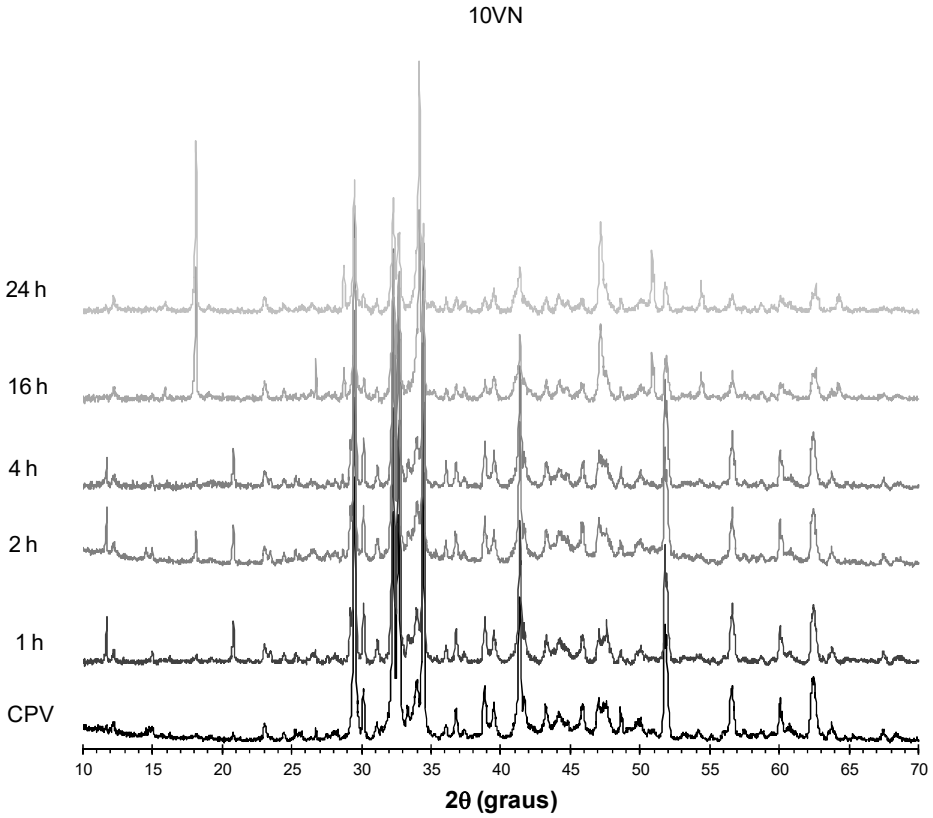
FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114				X	X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022						
	Mica	96-901-2887						
	Talco	96-900-8041						
Quartzo		96-901-2601						
Enstatita		96-900-4033						

Figura 58– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 5% por vermiculita VN, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



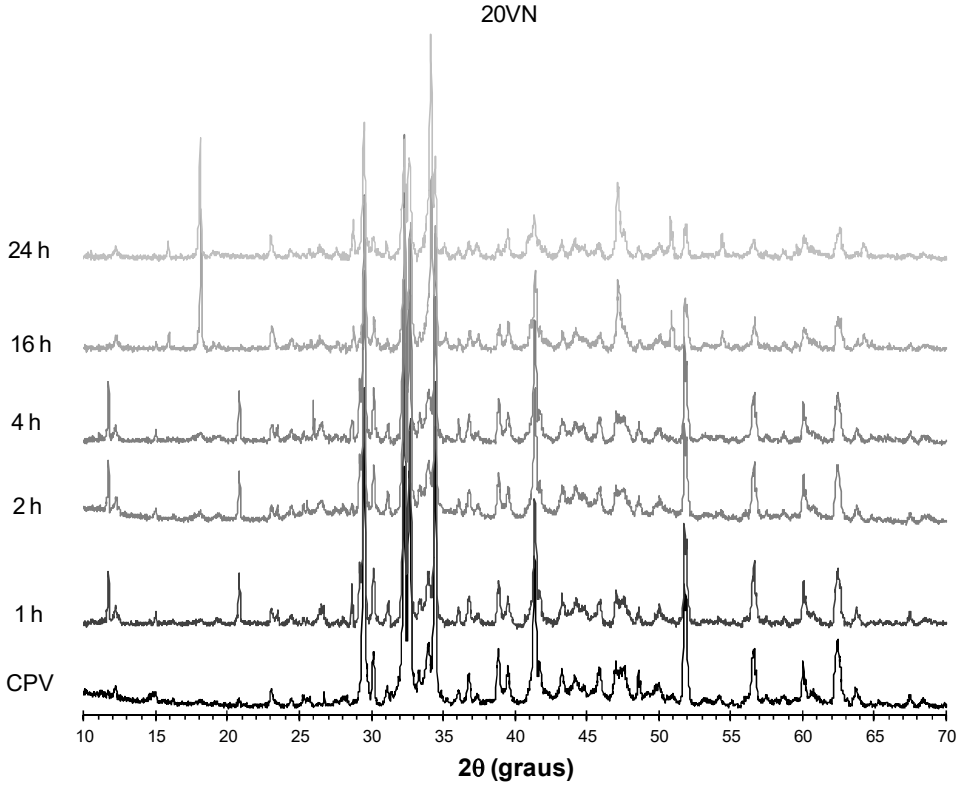
FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114				X	X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022						
	Mica	96-901-2887		X	X	X	X	X
	Talco	96-900-8041		X	X	X	X	X
Quartzo		96-901-2601						
Enstatita		96-900-4033						

Figura 59– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 10% por vermiculita VN, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



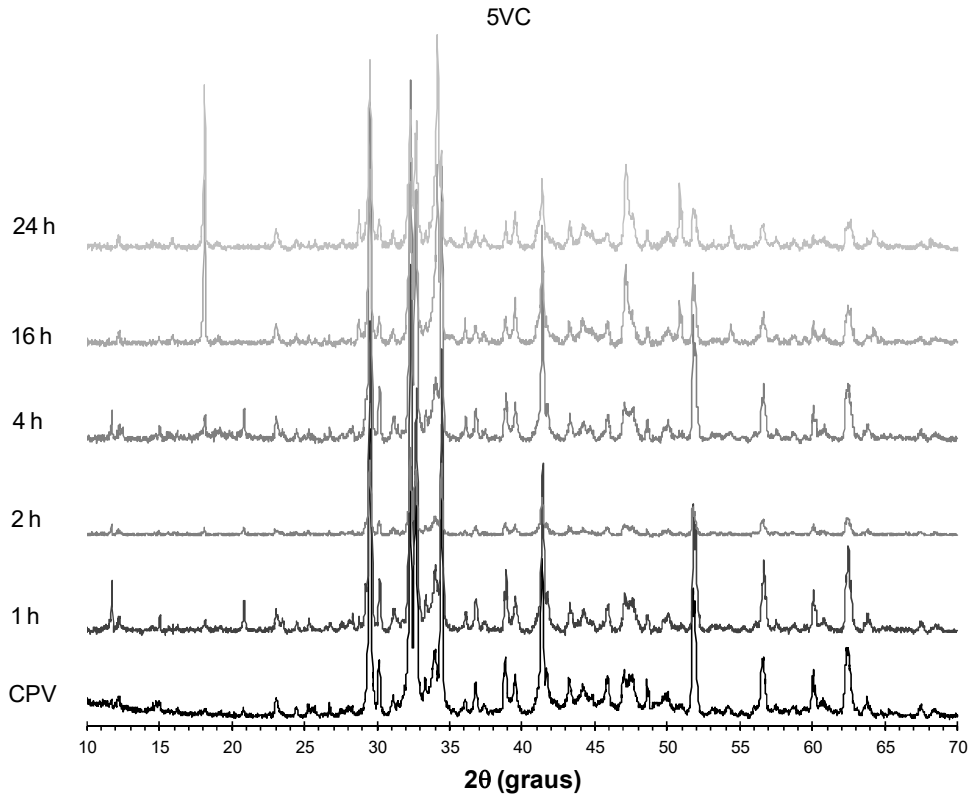
FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114				X	X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022						
	Mica	96-901-2887		X	X	X	X	X
	Talco	96-900-8041		X	X	X	X	X
Quartzo		96-901-2601		X	X	X	X	X
Enstatita		96-900-4033						

Figura 60– Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 20% por vermiculita VN, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



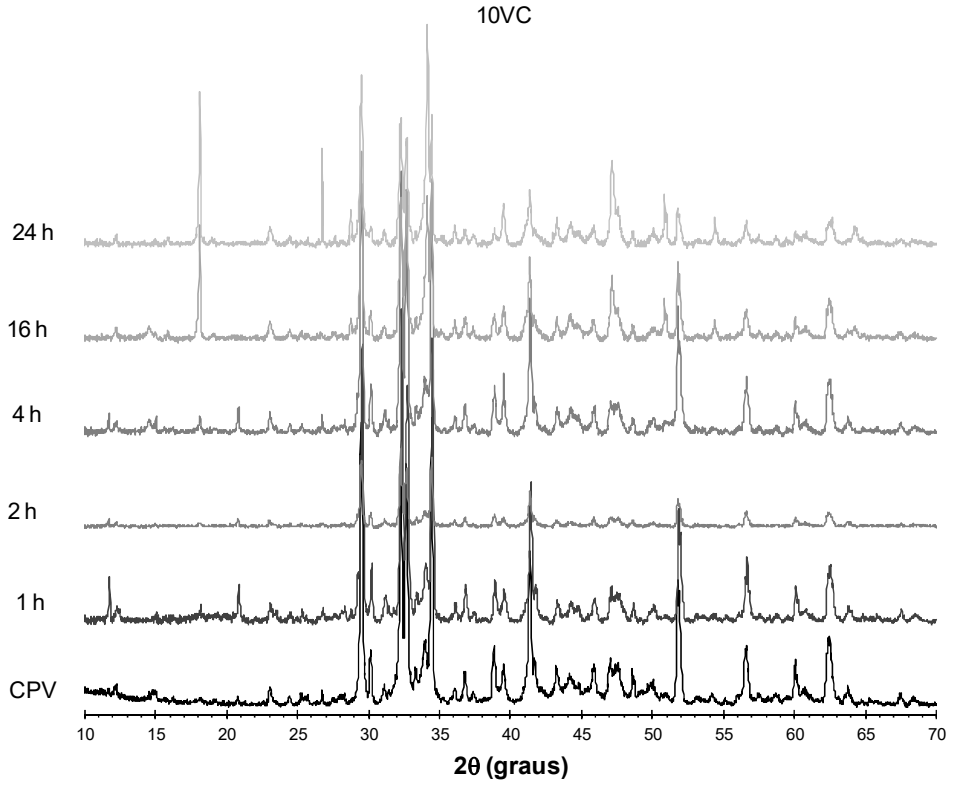
FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114					X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022		X	X	X	X	X
	Mica	96-901-2887		X	X	X	X	X
	Talco	96-900-8041		X	X	X	X	X
Quartzo		96-901-2601		X	X	X	X	X
Enstatita		96-900-4033						

Figura 61 – Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 5% por vermiculita VC, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



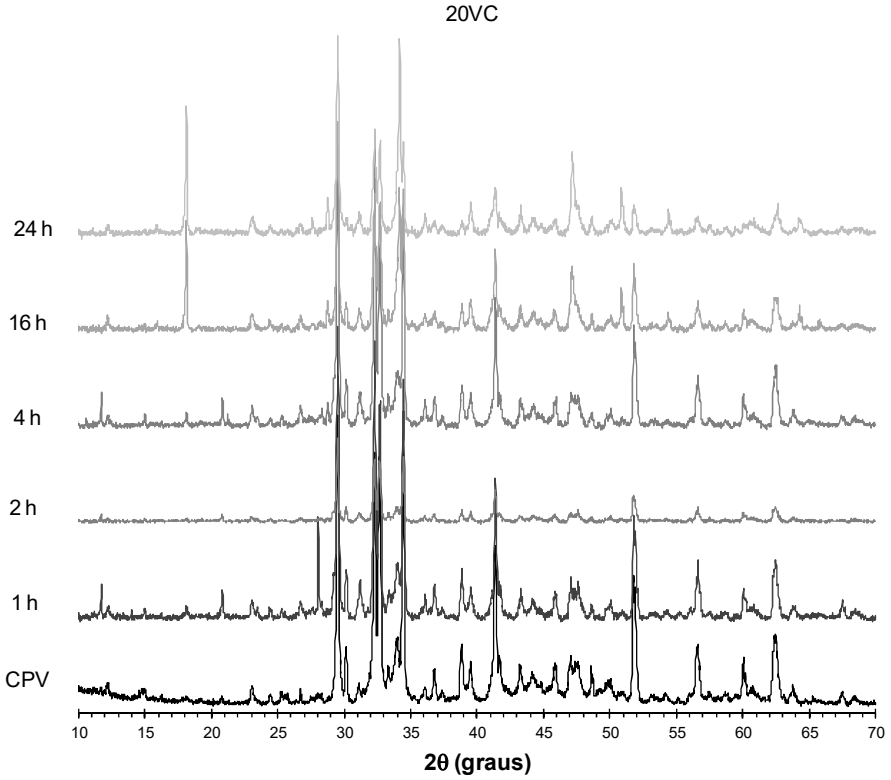
FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114				X	X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022						
	Mica	96-901-2887		X	X	X	X	X
	Talco	96-900-8041		X	X	X	X	X
Quartzo		96-901-2601						
Enstatita		96-900-4033						

Figura 62 – Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 10% por vermiculita VC, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



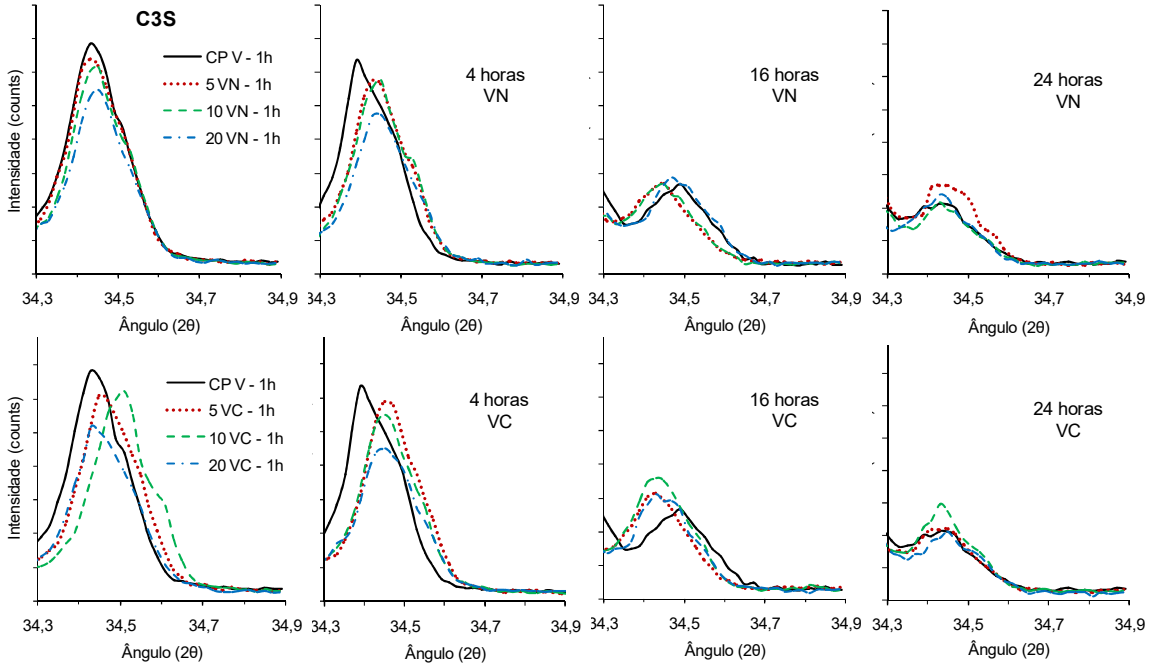
FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114				X	X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022						
	Mica	96-901-2887		X	X	X	X	X
	Talco	96-900-8041		X	X	X	X	X
Quartzo		96-901-2601		X	X	X	X	X
Enstatita		96-900-4033						

Figura 63 – Curvas de DRX a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento com substituição de 20% por vermiculita VC, a partir de amostras com hidratação paralisada após 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h de hidratação. A tabela abaixo da figura indica quais foram as principais fases cristalinas encontradas.



FASE		FICHA	CPV	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
Silica-tos	Alita (C_3S)	96-154-0705	X	X	X	X	X	X
	C_2S	96-901-2794	X	X	X	X	X	X
Aluminatos	Aluminato Tricálcico (C_3A)	96-810-3598	X	X	X	X	X	X
	Brownmillerita (C_4AF)	96-901-5956	X	X	X	X	X	X
Calcita		96-210-0190	X	X	X	X	X	X
Portlandita		96-900-0114					X	X
Sulfato de Cálcio		96-901-317	X	X	X	X		
Etringita (AFt)		96-901-2923					X	X
Argilo minerais	Vermiculita	01-077-0022						
	Mica	96-901-2887		X	X	X	X	X
	Talco	96-900-8041		X	X	X	X	X
Quartzo		96-901-2601		X	X	X	X	X
Enstatita		96-900-4033		X	X	X	X	

Figura 64 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo do **C_3S** (2θ = 34,4º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.

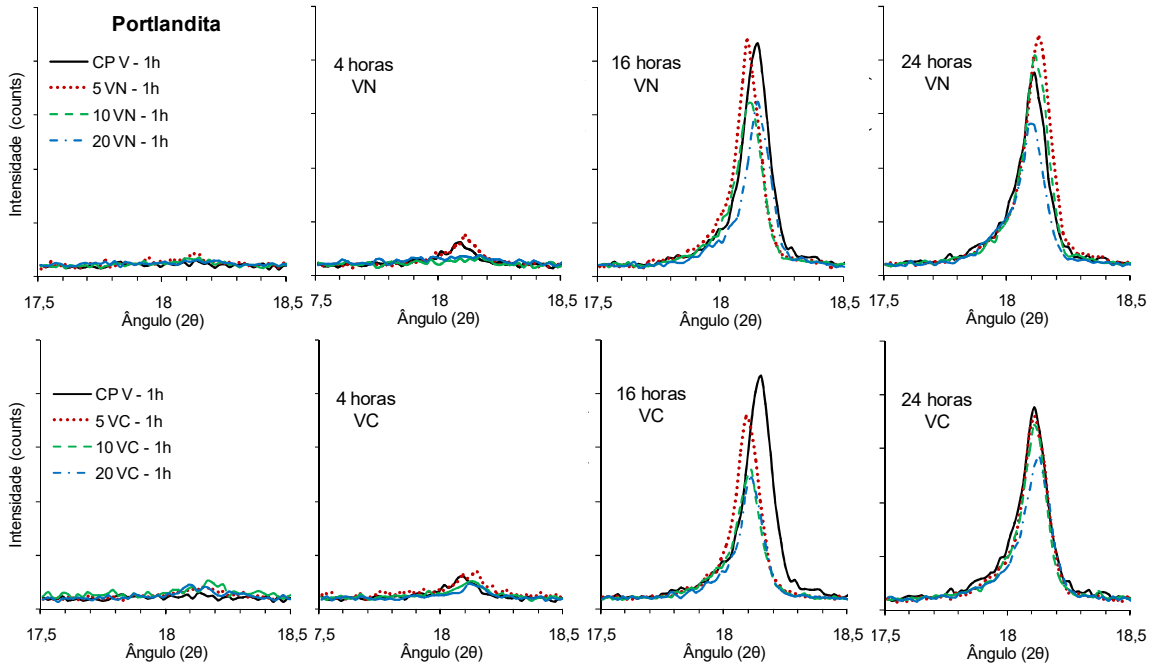


Os detalhes de curvas de DRX apresentados acima na Figura 64 indicam que uma dissolução significativa de C_3S não ocorre em tempos curtos de hidratação, já ocorrendo de forma perceptível depois de 4 h de hidratação (esse tempo está em torno do início da fase de aceleração das reações de hidratação) e já sendo bastante importante em tempos iguais ou superiores a 16 h.

Como as figuras estão todas na mesma escala, pode-se notar que a dissolução do C_3S em tempos de hidratação iguais ou superiores a 16 h nos cimentos contendo vermiculita VN é um pouco maior do que a dissolução observada nos cimentos com substituições em VC.

É importante mencionar também que o C_3S não é completamente consumido nas 24 h iniciais de hidratação, conforme indicam as curvas de DRX das amostras com 24 h de hidratação.

Figura 65 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **portlandita** (2θ = 18,1º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.

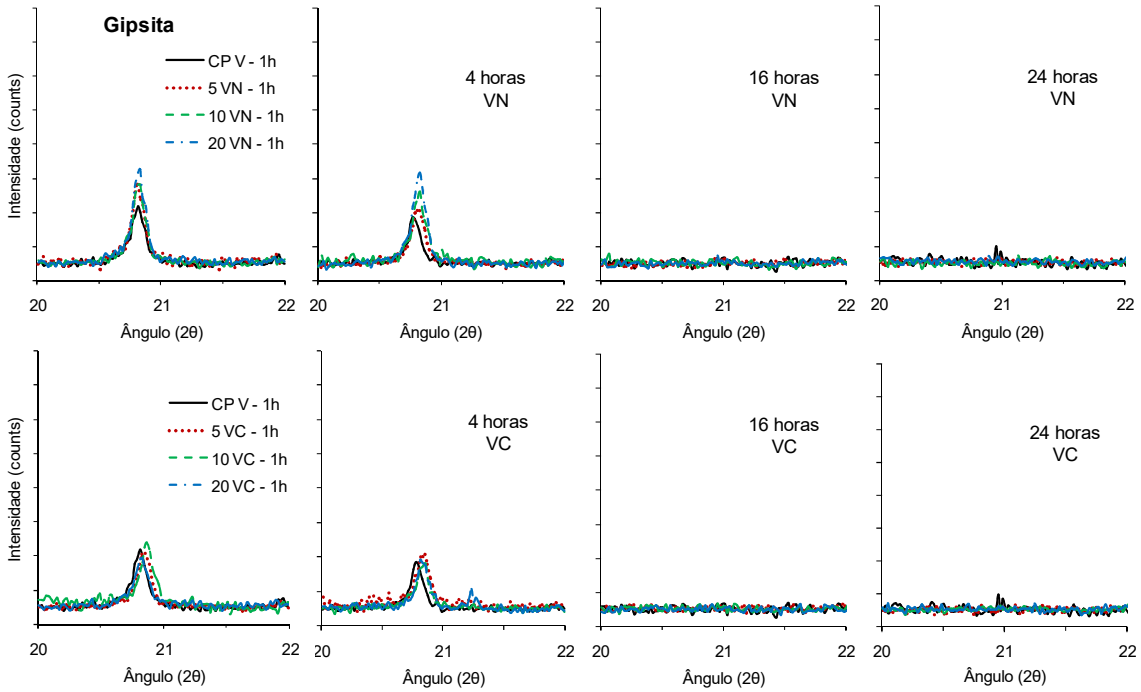


Os detalhes de curvas de DRX apresentados acima na Figura 65 mostram resultados que são coerentes com os resultados de calorimetria, uma vez que nas curvas obtidas a partir de amostras com 1 h de hidratação a portlandita não é detectada e nas curvas com amostras de 4 h de hidratação somente é perceptível um início de formação de portlandita em quase todas as amostras, à exceção do cimento com 20% VN. Essas observações são coerentes com a literatura: Scrivener e colaboradores (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015) afirmam que a portlandita não se forma durante o período de indução, e Lothenbach e Winnefeld (LOTHENBACH; WINNEFELD, 2006) afirmam que a portlandita é detectada depois de 4 h de hidratação. Nos materiais estudados nesta tese o tempo de 4 h está no início do período de aceleração, sendo que o cimento 20VN é justamente aquele que apresentou o período de indução mais longo.

Os resultados de termogravimetria indicam que já no cimento anidro haveria a possibilidade de existir um pouco de portlandita, o mesmo acontecendo nos materiais com 1 h de hidratação. Essa quantidade, porém, é muito pequena e poderia estar abaixo do limite de detecção do equipamento de difração de raios X que foi utilizado.

As curvas de DRX obtidas a partir de amostras com tempos iguais ou superiores a 16 h de hidratação mostram a formação de uma quantidade significativa de portlandita, o que é coerente com os resultados de calorimetria e, principalmente, de termogravimetria.

Figura 66 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo do **sulfato de cálcio (gipsita)** (2θ = 20,7º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.

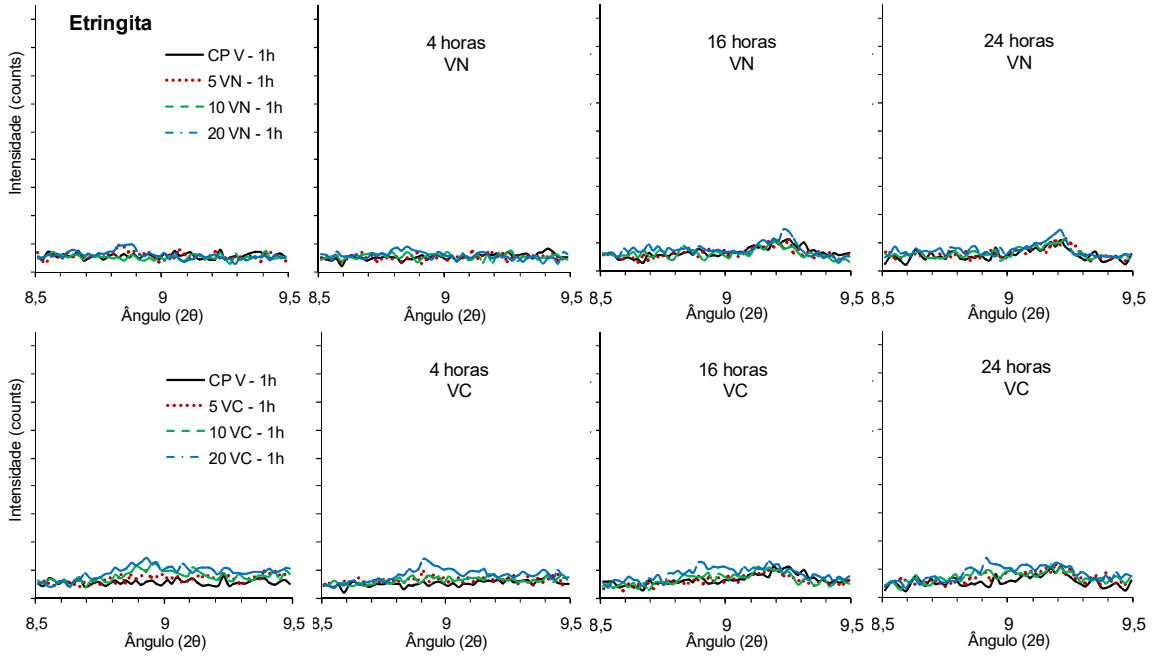


Os detalhes de curvas de DRX apresentados acima na Figura 66 mostram resultados que são coerentes com os resultados de calorimetria, uma vez que a segunda dissolução do C_3A, com a formação de aluminatos AFt (dos quais a etringita é a mais comum), é caracterizada pelo esgotamento (ou seja, pela

completa dissolução) do sulfato de cálcio sólido na pasta cimentícia. Ora, até 4 h de hidratação ainda se observa a gipsita nas curvas de DRX de todos os materiais estudados (seja o cimento CPV puro, seja suas misturas com as vermiculita VN e VC), não sendo mais observada a partir das curvas de DRX obtidas a partir dos cimentos com 16 e 24 h de hidratação.

Ao mesmo tempo, como pode ser observado a seguir na Figura 67, começam a aparecer os picos da etringita a partir das curvas de DRX obtidas a partir dos cimentos com 16 e 24 h de hidratação.

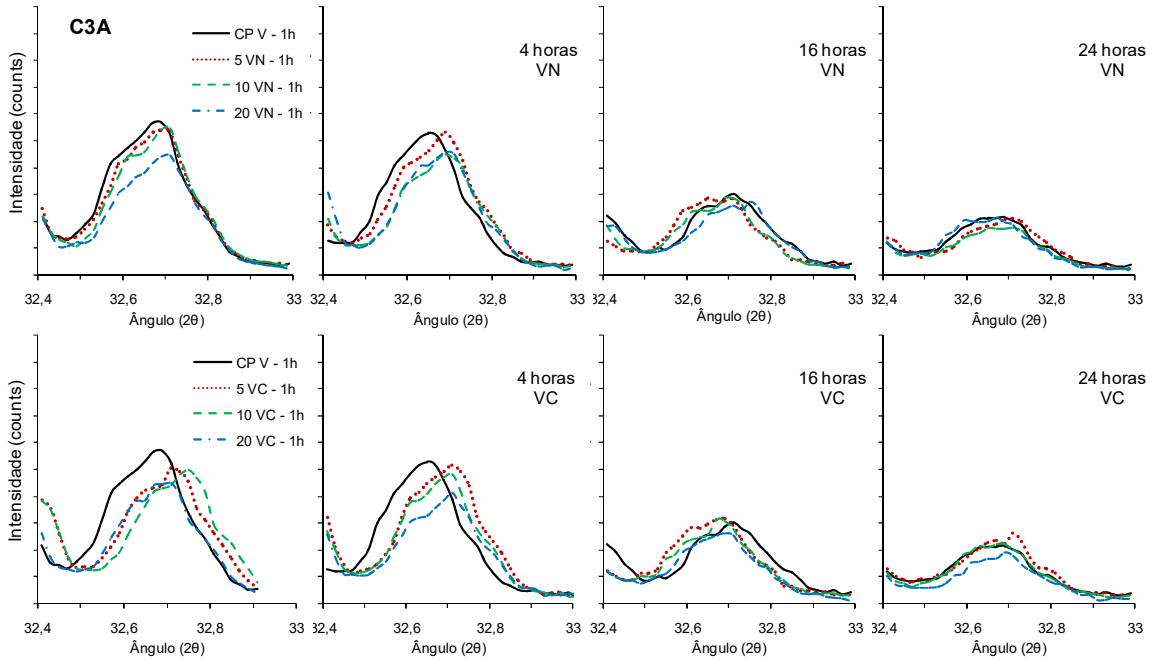
Figura 67 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **etringita (AFt)** (2θ = 9,1º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.



Também de forma coerente com os resultados da Figura 66 e Figura 67 começa a ser observada uma diminuição na intensidade do pico indicativo da presença da fase C_3A, como pode ser observado a seguir na Figura 68.

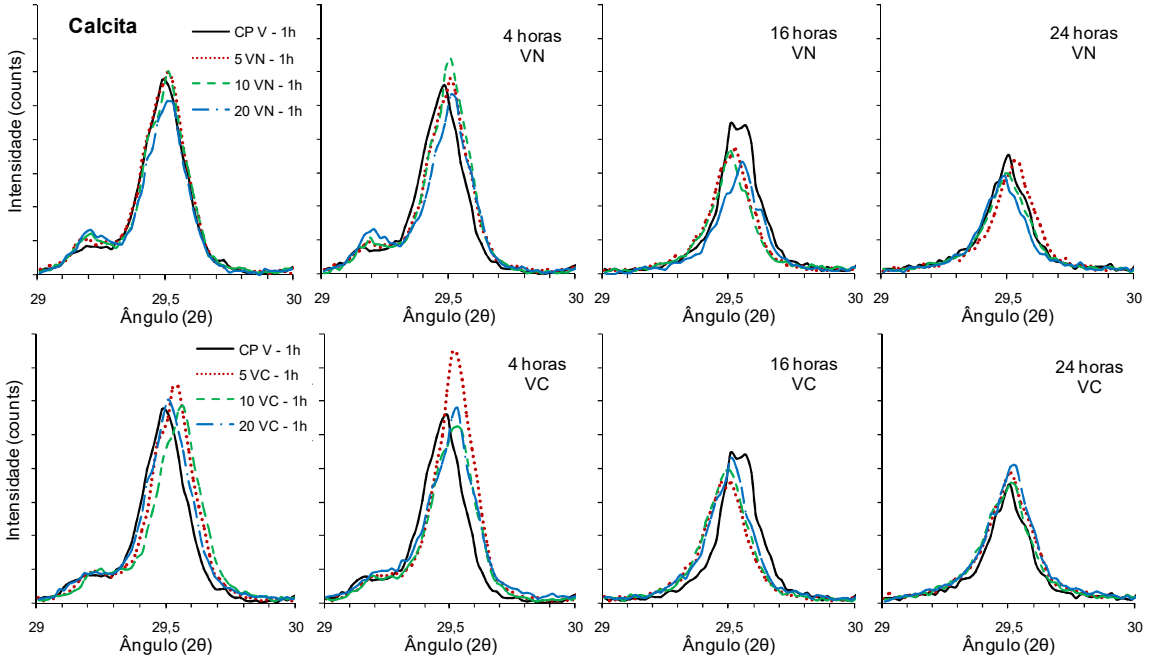
Os detalhes de curvas de DRX apresentados a seguir na Figura 69 mostram resultados relativos ao carbonato de cálcio presente nos cimentos hidratados. A intensidade dos picos cai e a sua largura à meia altura aumenta conforme aumenta o tempo de hidratação, o que indica que existem quantidades cada vez

Figura 68 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **aluminato tricálcico C_3A** (2θ = 32,7º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.



menores de carbonato de cálcio bem cristalizado nas pastas que estão se hidratando. Lothenbach e Winnefeld (LOTHENBACH; WINNEFELD, 2006) mencionam a possibilidade de dissolução lenta da calcita, e Lothenbach e colaboradores mencionam que a carbonatação dos hidratos é possível de ocorrer mesmo no período entre a paralisação da hidratação de uma amostra para análises e o momento efetivo da análise (LOTHENBACH; DURDZINSKI; DE WEERDT, 2016). Dessa forma, a diminuição da intensidade e o alargamento dos picos observados por DRX poderia ser interpretado como sendo o resultado da dissolução de uma parte da calcita originalmente presente, associada à precipitação de carbonatos com menor ordem cristalina oriundos de carbonatação das amostras. Essa hipótese explicaria tanto o observado por difração de raios X, quanto o observado por termogravimetria.

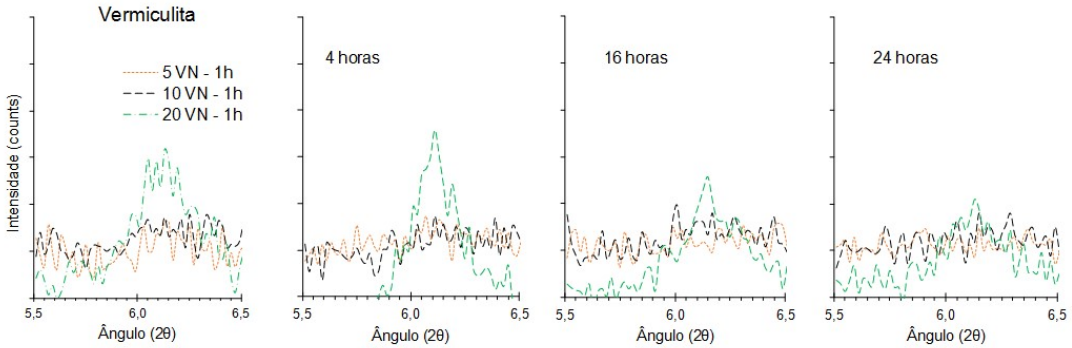
Figura 69 – Detalhes das curvas de DRX do cimento CPV e das misturas contendo vermiculita VN (série superior) e VC (série inferior) com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da **calcita $CaCO_3$** (2θ = 29,5º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.



Os detalhes de curvas de DRX apresentados a seguir na Figura 70 mostram resultados relativos à presença da vermiculita nos cimentos contendo a vermiculita *in natura* (VN). É interessante notar que o pico relativo à reflexão mais intensa da curva de DRX da vermiculita somente é observado, com intensidade bastante baixa, no cimento contendo 20% de substituição (20VN). Ora, esse pico é muito intenso e as porcentagens inferiores de substituição (5% e 10%) deveriam ser suficientes para que o pico fosse visível nas respectivas curvas de DRX.

Uma explicação possível para a ausência do pico referente à distância d_{001} da vermiculita nos cimentos 5VN e 10VN (e também para a sua baixa intensidade na curva do cimento 20VN) poderia estar no método de preparação das pastas, descrito item 5.2.1 – as misturas foram feitas com baixa porcentagem de vermiculita, misturada às partículas do cimento, com um teor de água reduzido e com elevada agitação, o que poderia ter causado a delaminação mecânica da vermiculita, ainda sendo observada a reflexão (001) apenas no cimento contendo a maior substituição de vermiculita.

Figura 70 – Detalhes das curvas de DRX das misturas contendo vermiculita VN com diferentes tempos de hidratação. O detalhe é relativo à região onde aparece um pico indicativo da vermiculita (2θ = 6,2º). Para permitir a comparação de intensidades, todas as figuras estão na mesma escala.



Concluindo este item, podemos dizer que as observações feitas por difração de raios X confirmaram as observações feitas pelas técnicas experimentais cujos resultados foram apresentados anteriormente nesta tese, e ajudaram a confirmar as hipóteses propostas.

6.6.3 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises térmicas cujos resultados são apresentados e discutidos neste item foram aquelas obtidas a partir da paralisação das reações de hidratação realizadas de acordo com o procedimento descrito no item 5.3.3.

Da Figura 71 até a Figura 75 são apresentadas as curvas de TG do cimento CPV puro e das misturas contendo substituições de vermiculita VN e VC, obtidas a partir de amostras paralisadas nos tempos de hidratação iguais a 1 h, 2 h, 4 h, 16 h e 24 h. Apenas para efeito de comparação, nessas figuras também é mostrada a curva de TG do cimento CPV anidro.

Figura 71 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 1 h de reação.

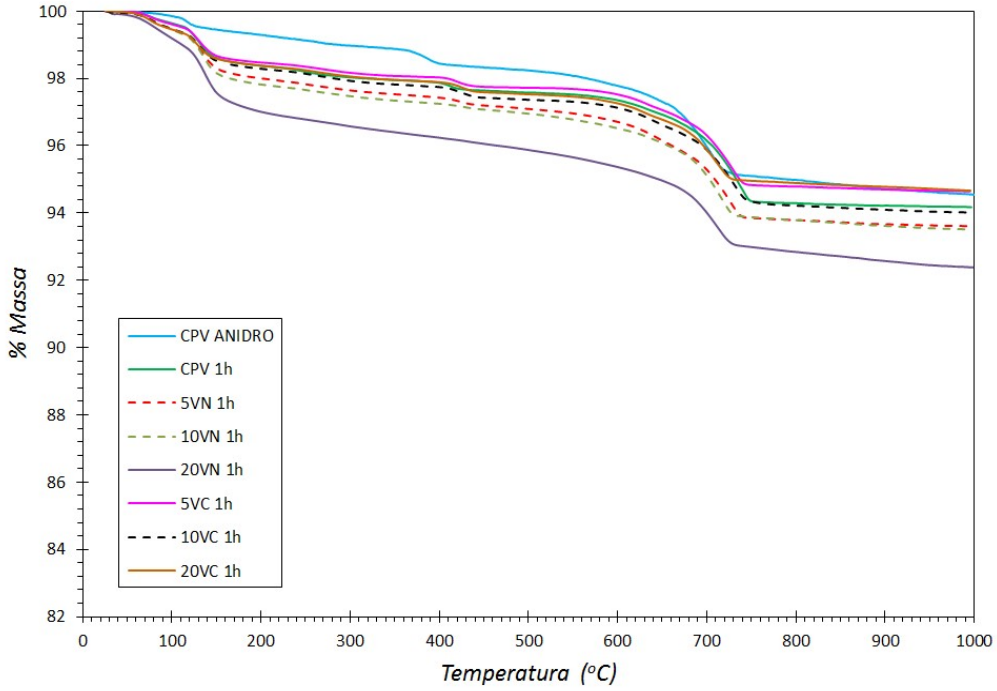


Figura 72 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 2 h de reação.

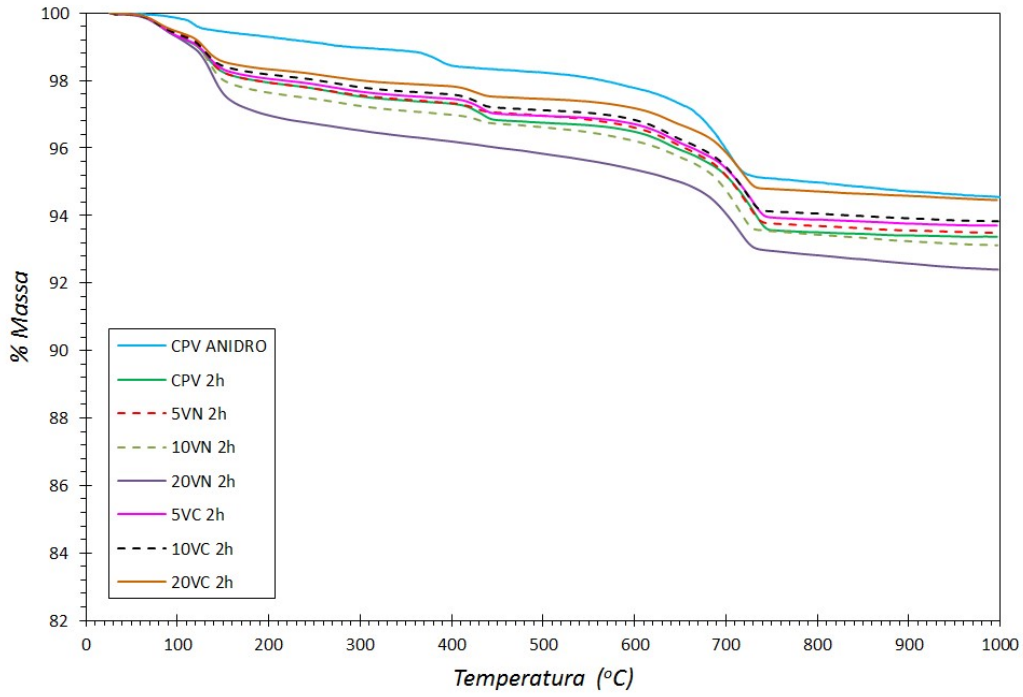


Figura 73 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 4 h de reação.

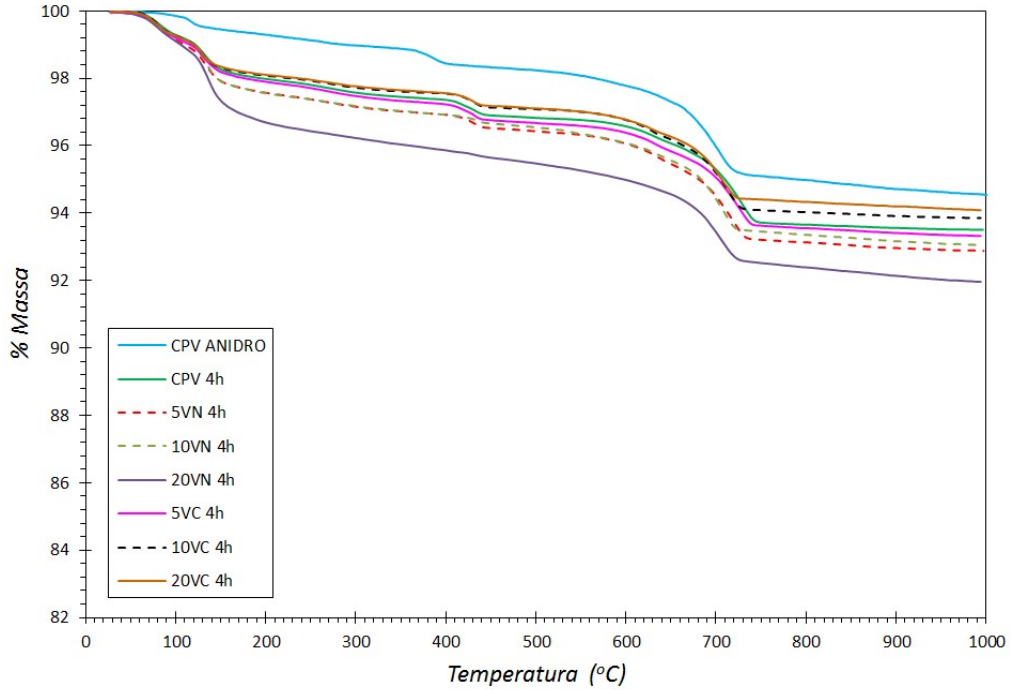


Figura 74 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 16 h de reação.

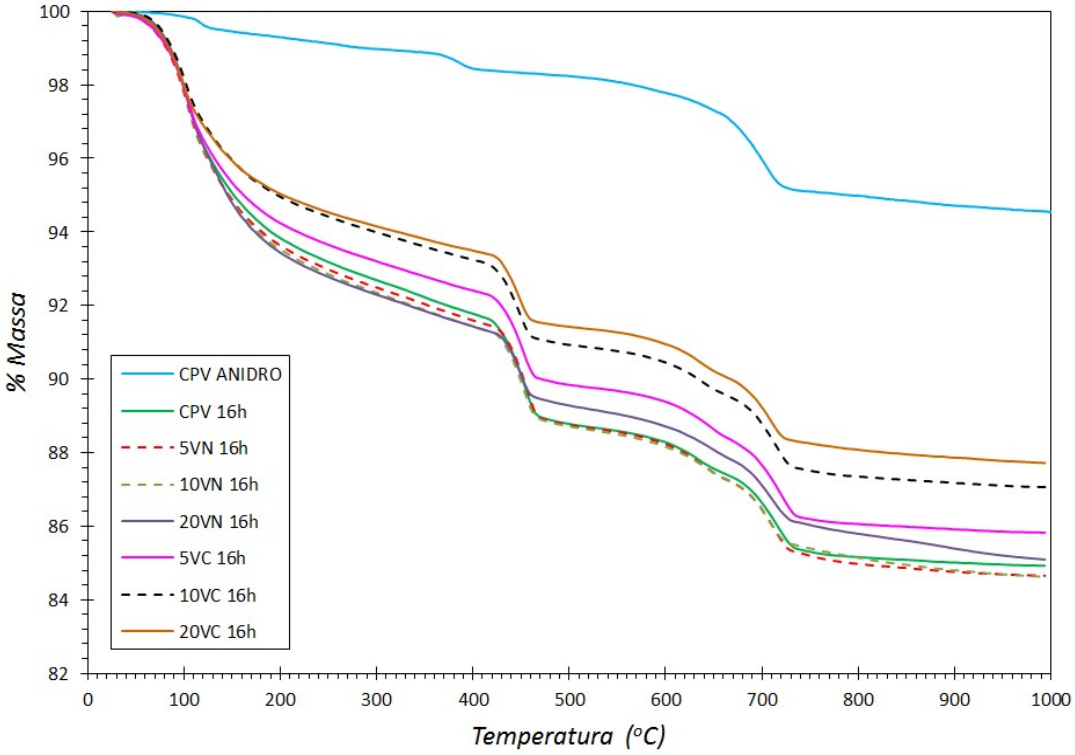
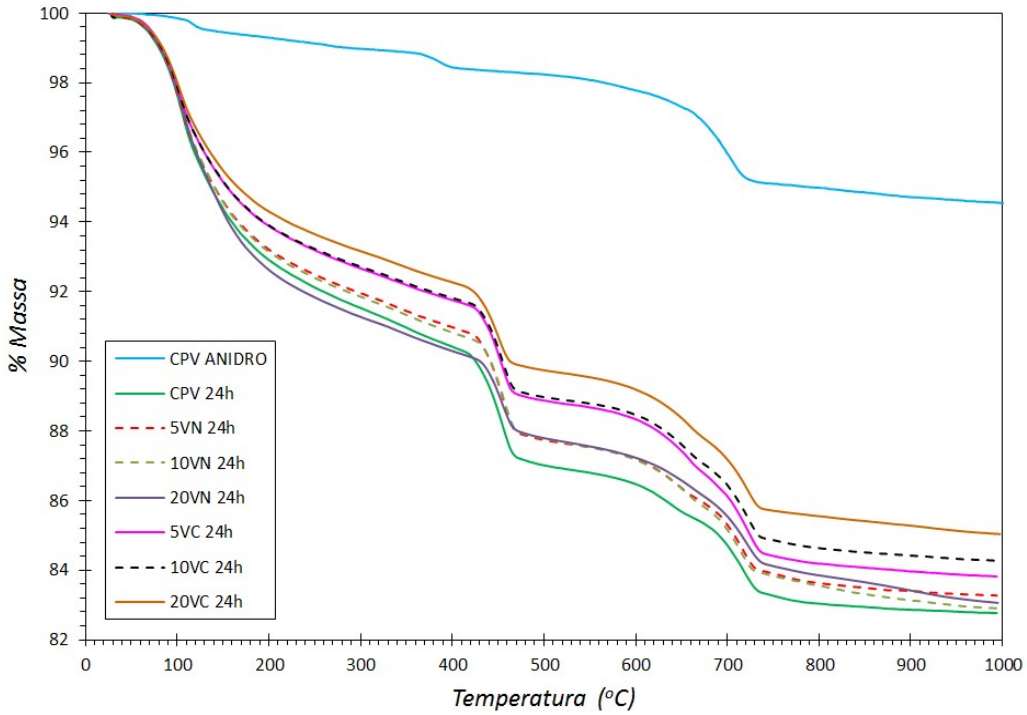


Figura 75 – Curvas de análise termogravimétrica obtidas a partir de amostras do cimento CPV anidro e desse mesmo cimento e suas misturas com vermiculita VN e VC com hidratação paralisada após 24 h de reação.



Da Figura 76 até a Figura 81 são apresentados detalhes das curvas DTG em algumas faixas de temperatura. Essas faixas de temperatura foram definidas a partir das transformações com variação de massaque envolvem as fases comumente presentes em sistemas cimentícios: reações de desidratação, desidroxilação, descarbonatação, decomposição, oxidação (LOTHENBACH; DURDZINSKI; DE WEERDT, 2016). A Figura 82, adaptada da referência citada, apresenta as principais fases presentes em sistemas cimentícios que podem ser identificadas por meio da TG e da DTG.

Da Tabela 14 até a Tabela 16 são dados os resultados numéricos das perdas de massa observadas nas faixas de temperatura onde ocorrem as principais perdas nas curvas termogravimétricas, tanto no cimento CPV, quanto em todas as misturas estudadas.

A discussão dos resultados será feita de acordo com as faixas de temperatura empregadas para a sua apresentação.

Figura 76– Detalhes da faixa de temperatura (ambiente – 350ºC) das curvas DTGcorrespondente à decomposição de sulfatos, silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos (fases AFt e AFm) de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VN com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h.

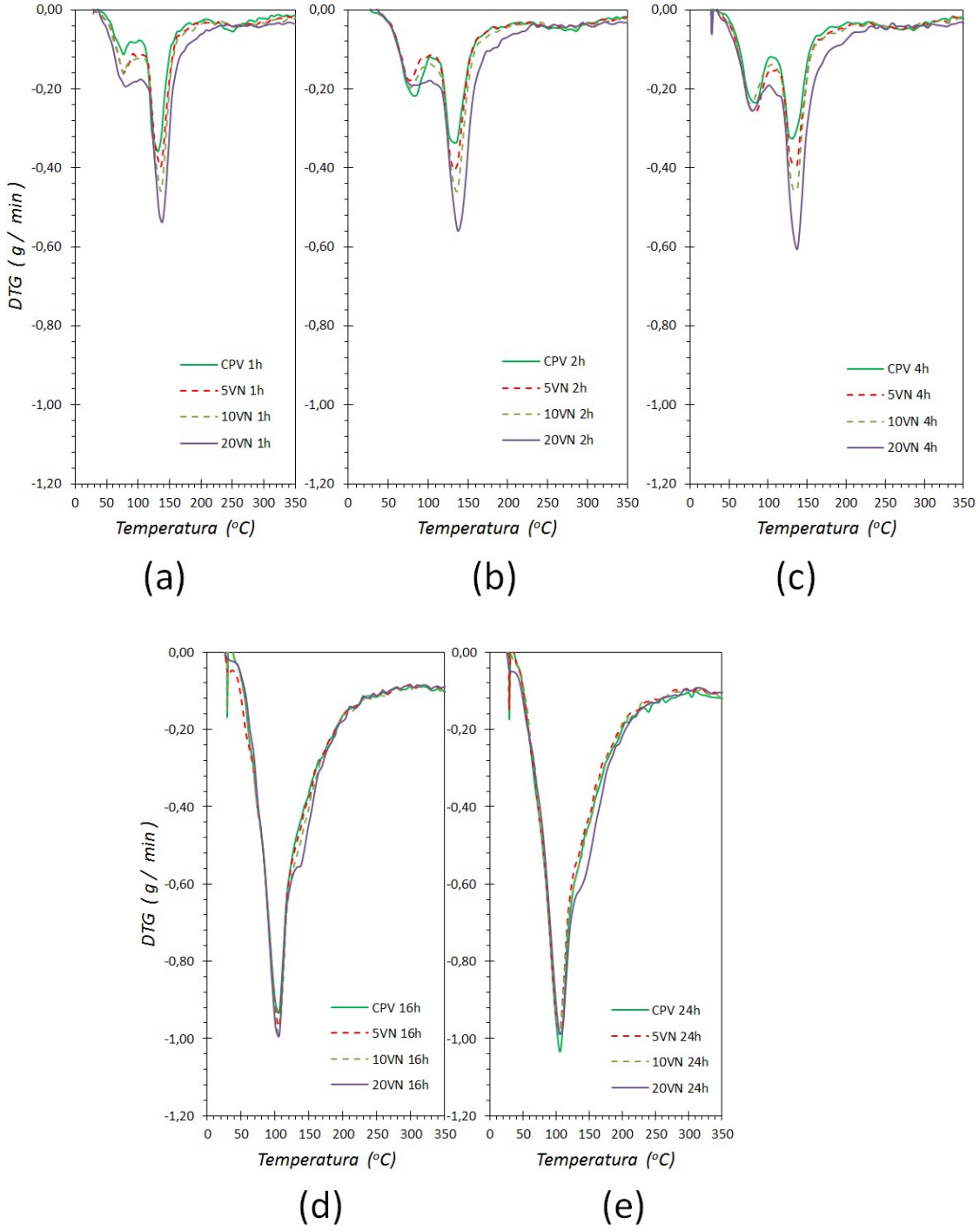


Figura 77– Detalhes da faixa de temperatura (ambiente – 350ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição de sulfatos, silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), aluminatos (fases AFt e AFm) de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculitaVC com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h.

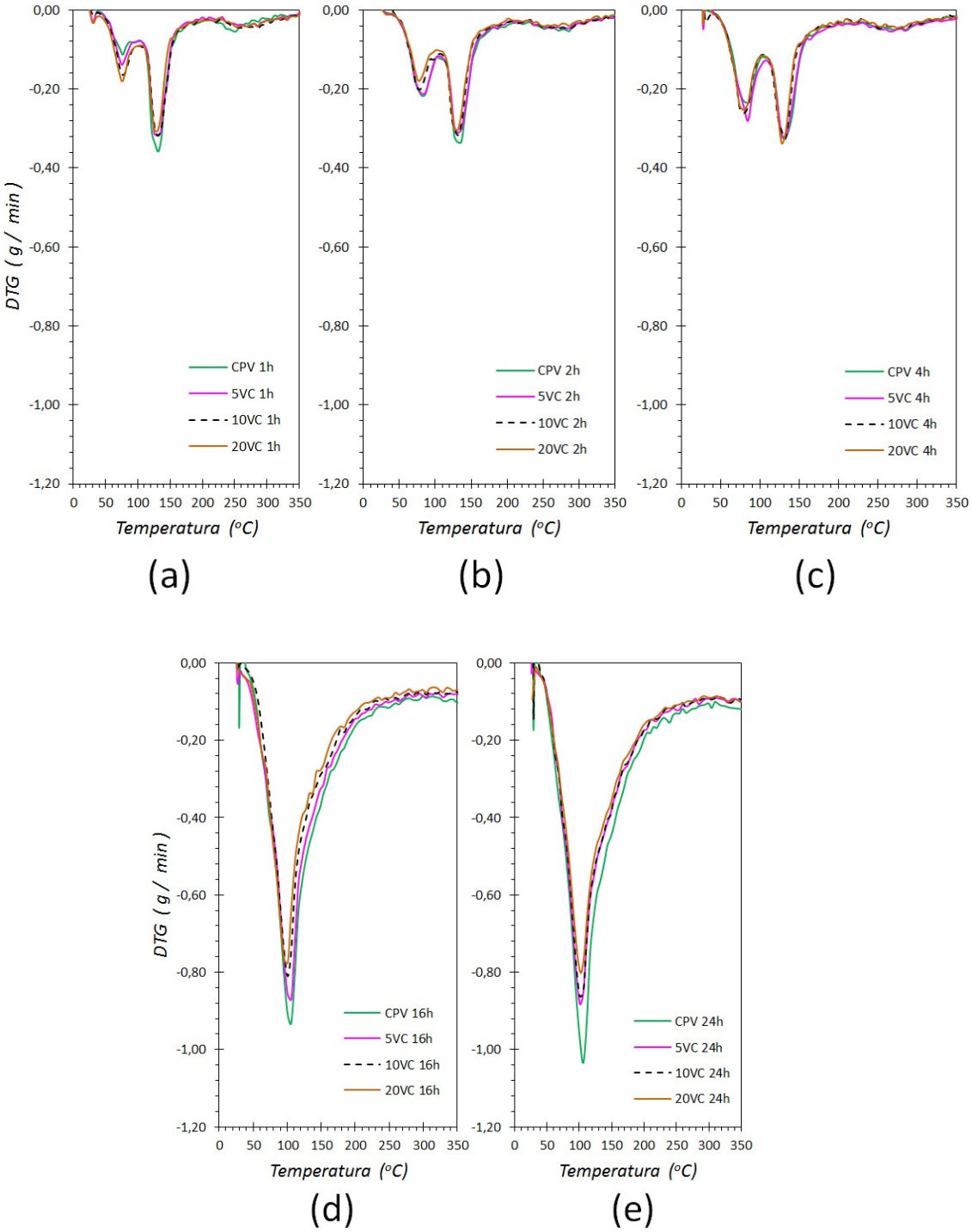


Figura 78– Detalhes da faixa de temperatura (350ºC – 500ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição da portlanditade amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VN com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h.

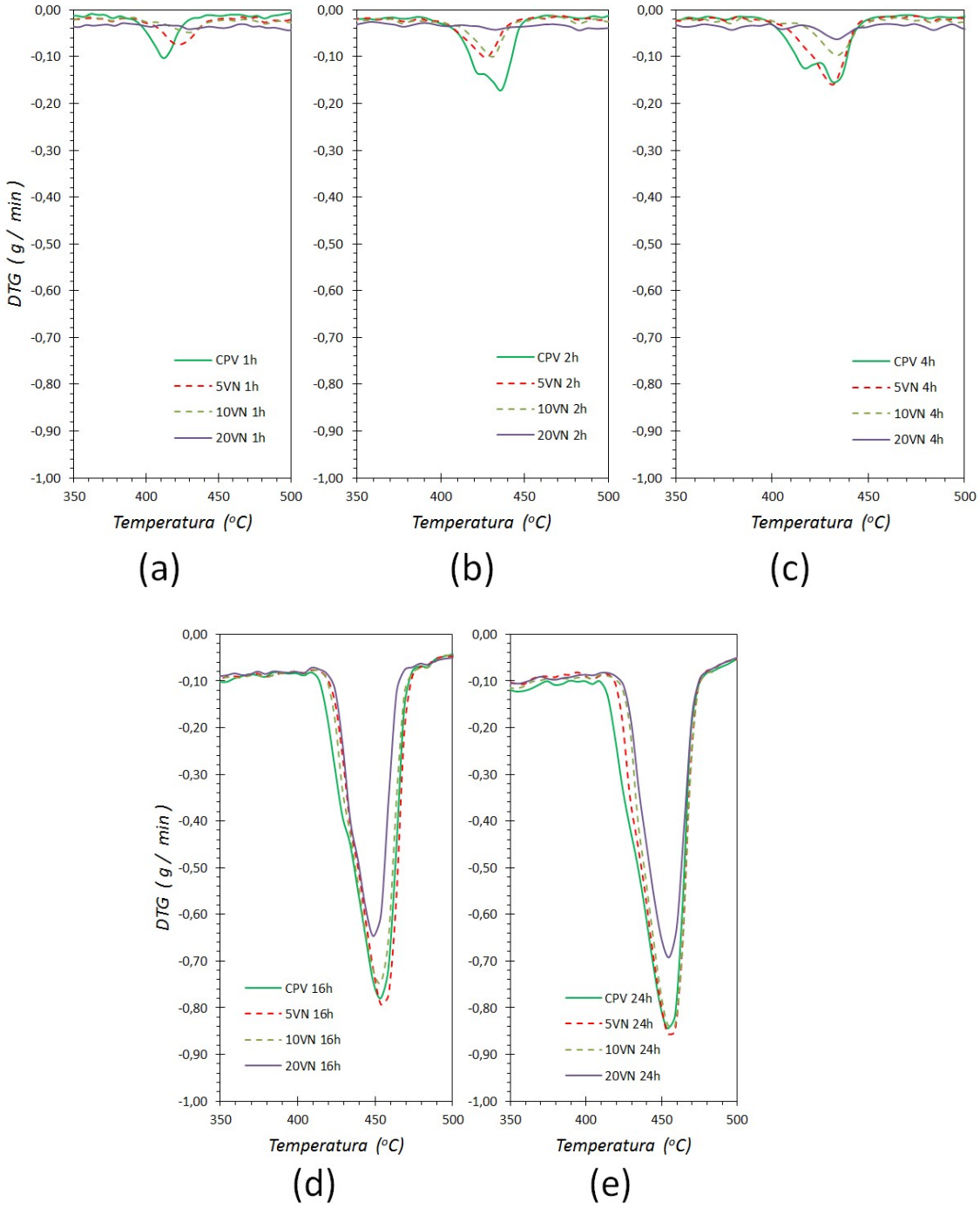


Figura 79– Detalhes da faixa de temperatura (350ºC – 500ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição da portlanditade amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VC com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h..

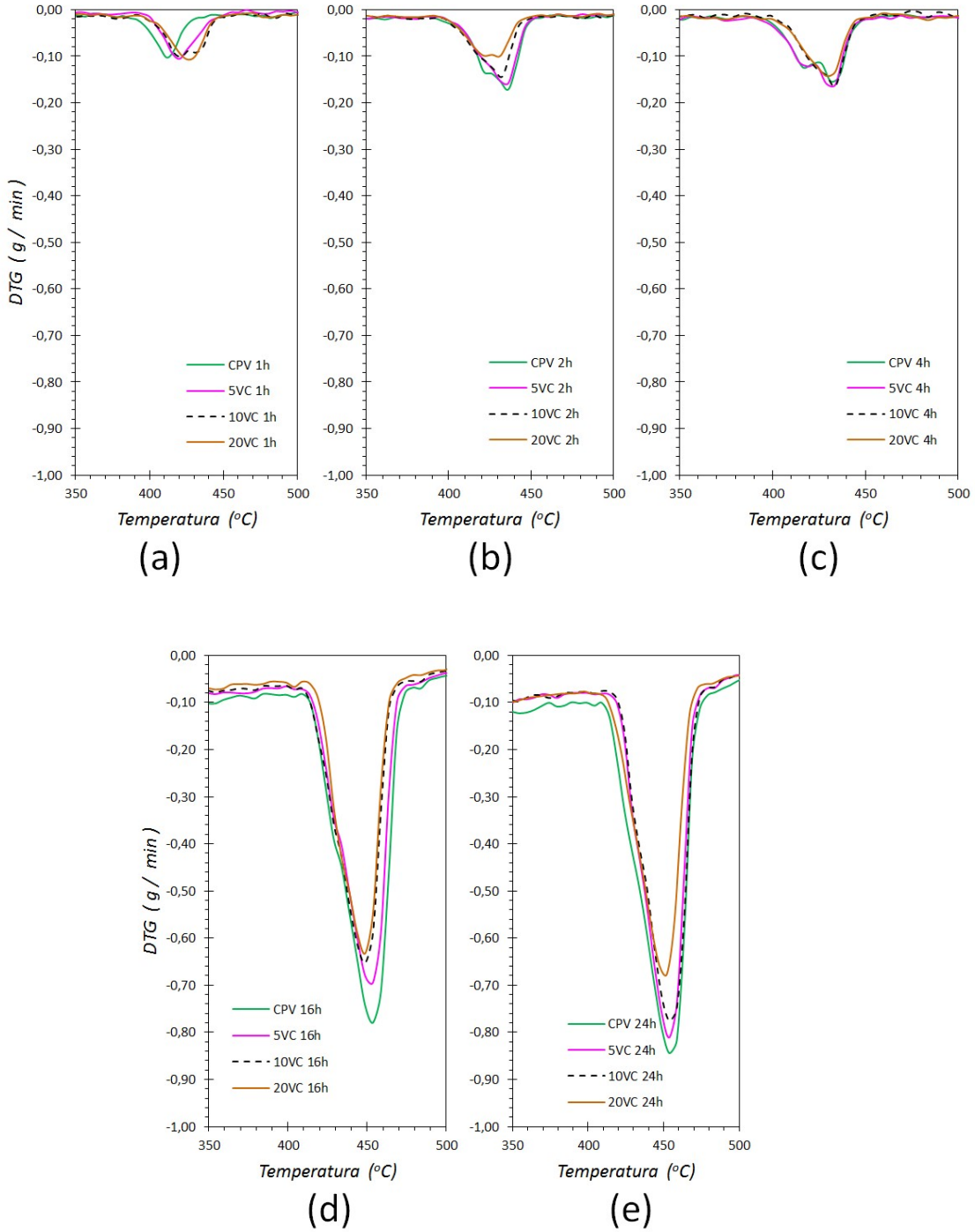


Figura 80– Detalhes da faixa de temperatura (500ºC – 800ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição dos carbonatos de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VN com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h.

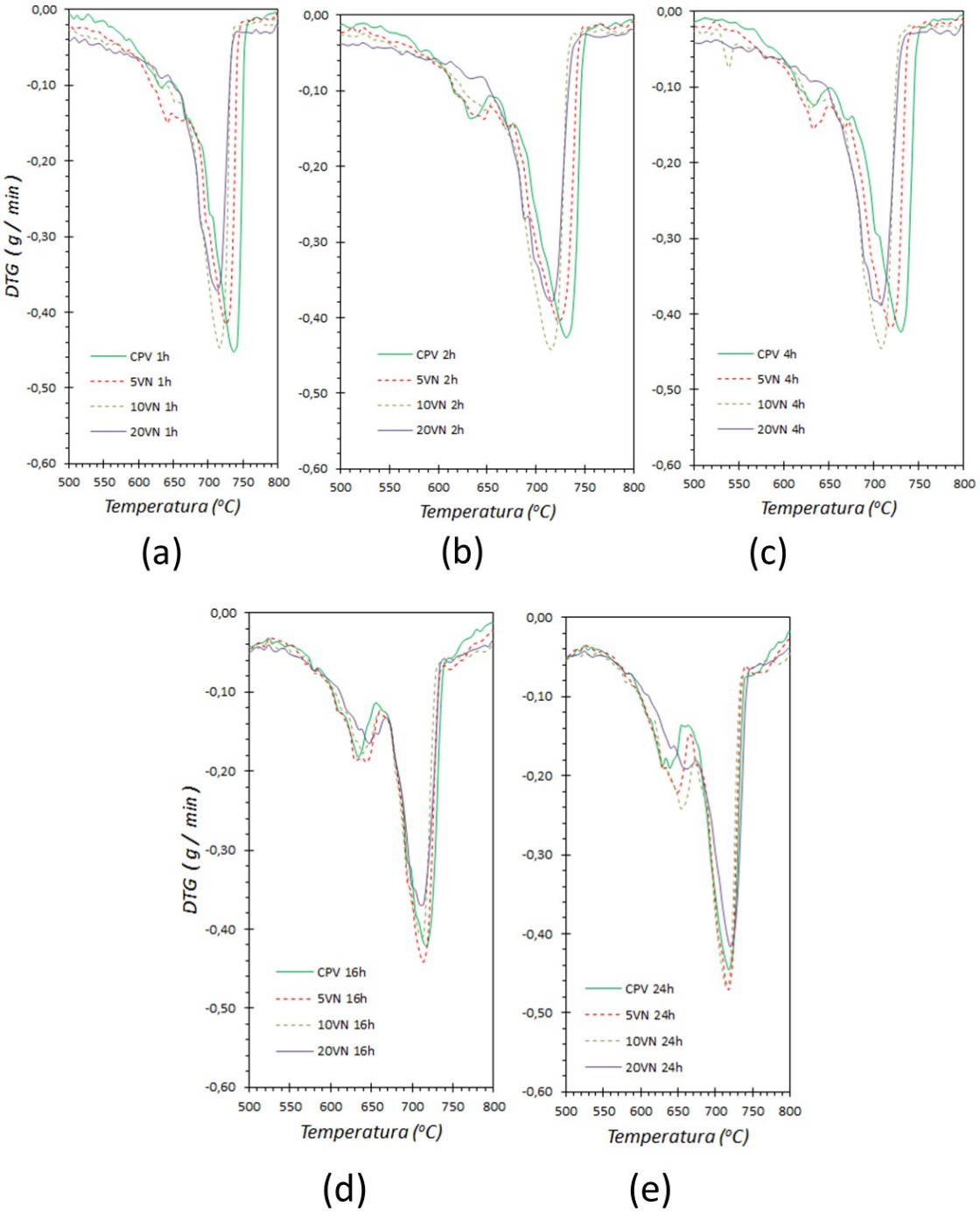


Figura 81– Detalhes da faixa de temperatura (500ºC – 800ºC) das curvas DTG correspondente à decomposição dos carbonatos de amostras do cimento CPV e de suas misturas com vermiculita VC com hidratação paralisada após diferentes tempos de hidratação:(a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 16 h; (e) 24 h.

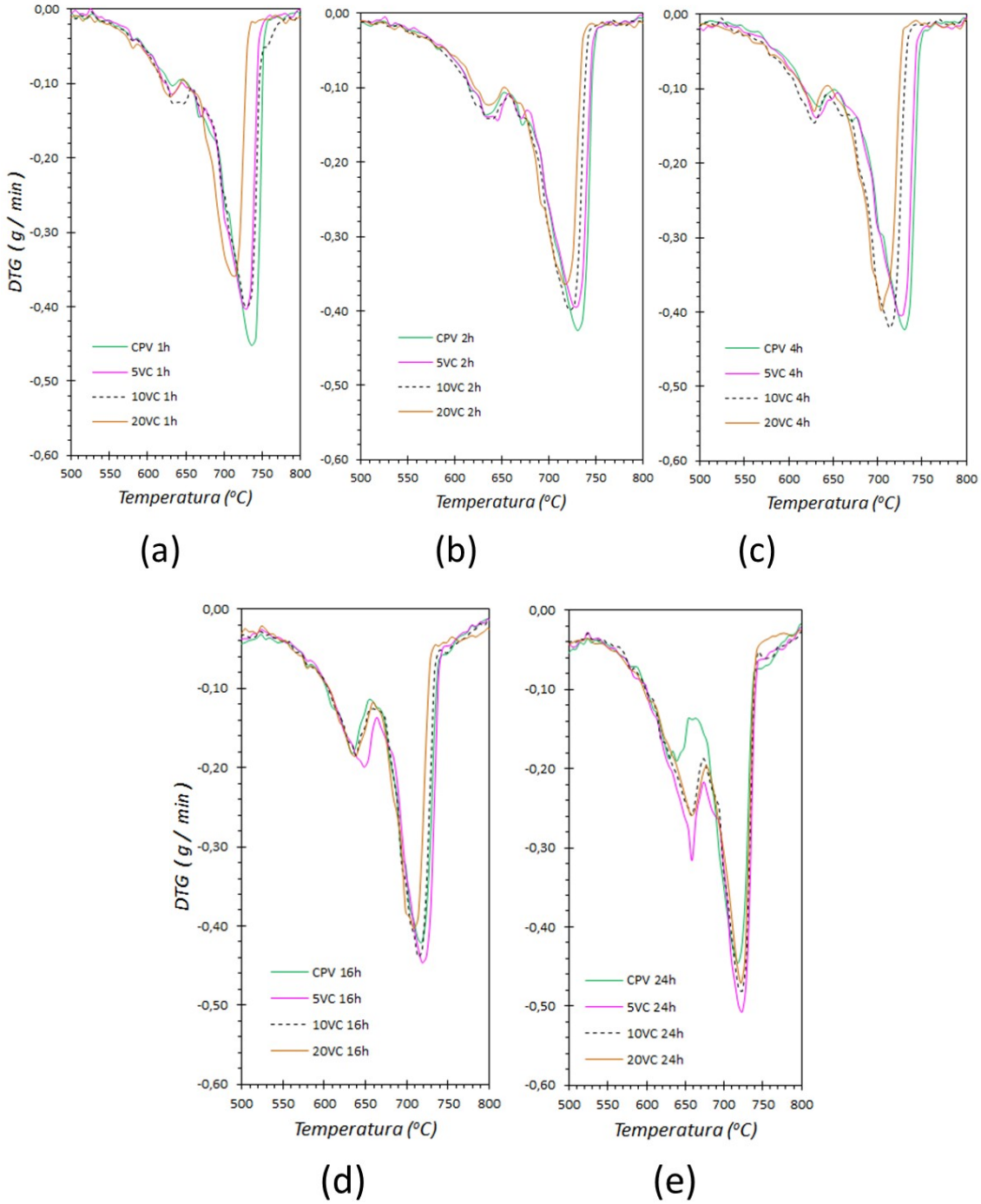
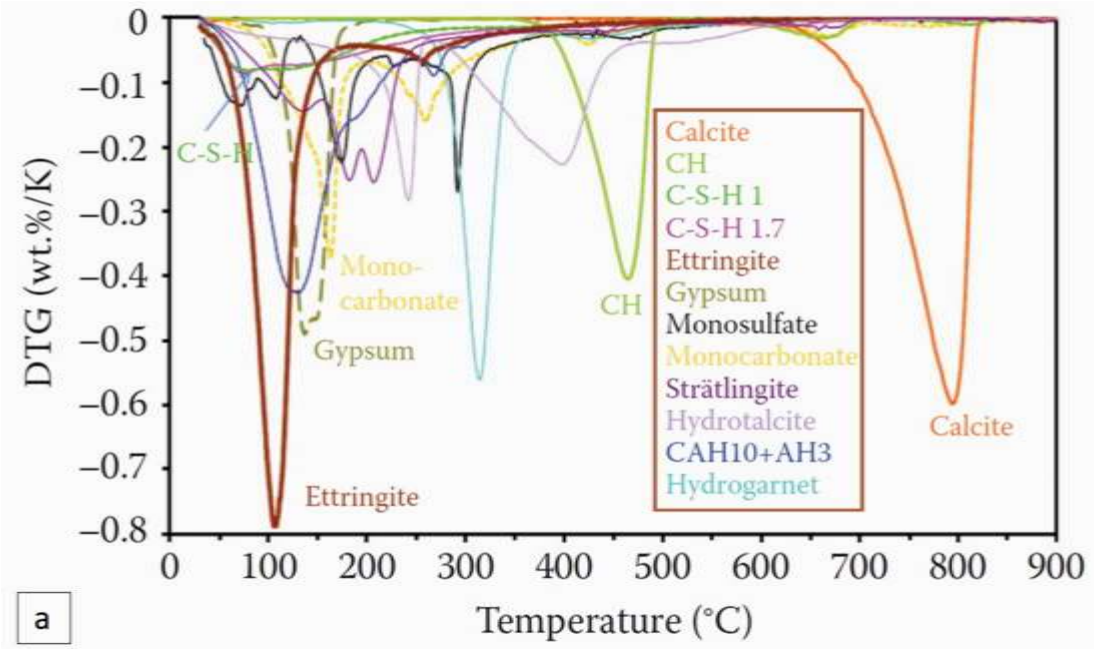
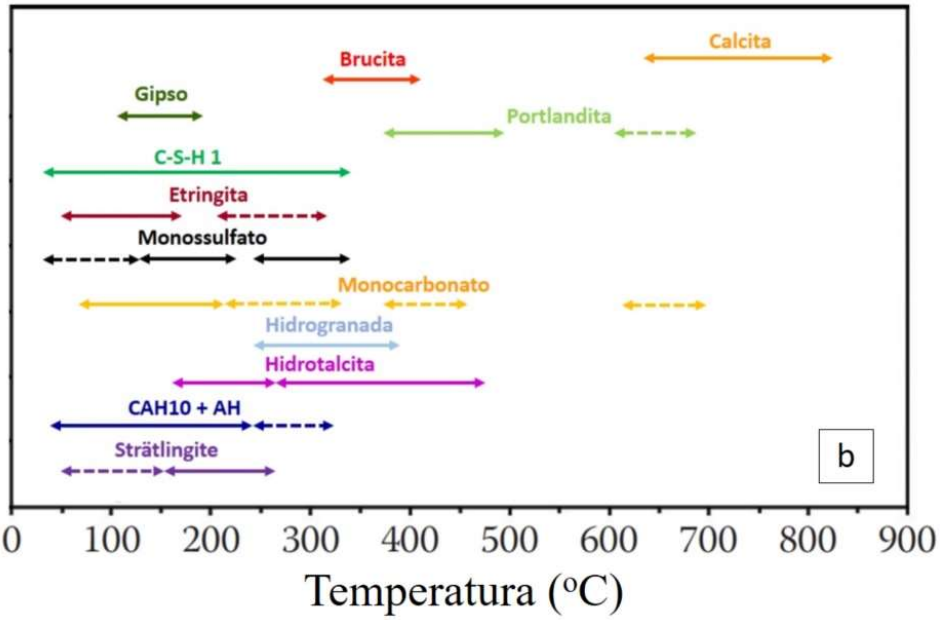


Figura 82 – (a) Exemplos de curvas DTG de fases típicas de sistemas cimentícios hidratados similares aos estudados nesta tese; (b) esquema que indica as faixas de temperatura nas quais as fases cujas curvas DTG foram apresentadas em (a) sofrem transformações térmicas com perdas de massa. A Figura (b) foi construída a partir de (a) para facilitar a sua leitura.





Fontes: (a) LOTHENBACH; DURDZINSKI; DE WEERDT, 2016; (b) Figura do Autor.

Tabela 14 – Porcentagens de perda de massa (normalizadas por g de ligante) observadas no cimento CPV e em todas as composições estudadas,na faixa de temperatura [ambiente – 350ºC]. Nessa faixa de temperatura são observadas perdas de massa nos sulfatos (gipso), nos silicatos hidratados (por exemplo, C-S-H) e nos aluminatos (fases AFt como a etringita).

% Perda de Massa na TG *(normalizada por g de ligante)* - ambiente até 350°C					
Tempo de Hidratação →	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
CPV	2,05	2,59	2,55	7,77	9,02
5VN	2,60	2,70	3,14	8,37	9,00
10VN	2,96	3,22	3,30	9,02	9,62
20VN	4,51	4,58	4,95	10,17	11,53
5VC	2,03	2,58	2,81	7,58	8,21
10VC	2,42	2,58	2,65	7,10	8,60
20VC	2,56	2,62	2,94	7,74	9,15

Tabela 15 – Porcentagens de perda de massa (normalizadas por g de ligante) observadas no cimento CPV e em todas as composições estudadas, na faixa de temperatura [350ºC – 500ºC]. Nessa faixa de temperatura são observadas perdas de massa naportlandita ($Ca(OH)_2$) e na brucita($Ca(OH)_2$).

% Perda de Massa na TG *(normalizada por g de ligante)* - 350°C até 500°C					
Tempo de Hidratação →	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
CPV	0,37	0,66	0,62	3,45	3,96
5VN	0,46	0,50	0,62	3,46	3,90
10VN	0,43	0,54	0,54	3,52	3,96
20VN	0,64	0,65	0,70	3,22	3,73
5VC	0,37	0,62	0,69	3,11	3,50
10VC	0,51	0,62	0,58	2,98	3,65
20VC	0,53	0,56	0,67	2,98	3,68

Tabela 16 – Porcentagens de perda de massa (normalizadas por g de ligante) observadas no cimento CPV e em todas as composições estudadas, na faixa de temperatura [350ºC – 500ºC]. Nessa faixa de temperatura são observadas perdas de massa do carbonato de cálcio (presente nas comoposições originais ou formado por carbonatação).

% Perda de Massa na TG *(normalizada por g de ligante)* - 500°C até 800°C					
Tempo de Hidratação →	1 h	2 h	4 h	16 h	24 h
CPV	3,29	3,25	3,17	3,62	3,98
5VN	3,48	3,44	3,47	3,98	4,33
10VN	3,51	3,54	3,54	3,97	4,68
20VN	3,79	3,75	3,86	4,36	4,93
5VC	3,09	3,23	3,29	3,98	4,93
10VC	3,50	3,40	3,39	3,98	4,82
20VC	3,29	3,43	3,47	4,18	5,23

6.6.3.1 Faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 350ºC

No início da hidratação (tempos até 2 h), os sinais endotérmicos observados, um próximo a 100ºC e outro em torno de 130ºC-140ºC, devem ser atribuídos essencialmente à presença de gipso (100ºC: dihidrato $CaSO_4.2\ h_2O$; 130ºC-140ºC: hemihidrato $CaSO_4.0,5H_2O$), tanto no caso do cimento CPV, quanto nas composições contendo vermiculita VC. No caso das composições contendo vermiculita VN – em especial, a composição com 20% VN – a maior perda de massa observada (ver Tabela 14) pode ser atribuída à água originada pela desidratação do Gipso e a uma quantidade de água adicional que corresponde à água de hidratação dos cátions trocáveis, que estão presentes e hidratados na vermiculita VN.

Atribuir as perdas de massa observadas até 2 h de hidratação em todas as amostras analisadas majoritariamente à desidratação do gipso é coerente com os resultados de DRX, que mostram que até 4 h de hidratação a presença de gipsita ainda é observada (ver Figura 66) e a formação de portlandita ainda é pequena (ver Figura 65), indicando que as reações de hidratação (que consomem gipsita e geramportlandita) ainda não ocorreram de forma significativa até 4 h de hidratação.

Com o decorrer do tempo, perdas de massas correspondentes aos produtos de hidratação (silicatos de cálcio hidratados e aluminatos) começam a ser notadas. A identificação precisa de quais seriam as espécies químicas responsáveis pelas perdas de massa observadas nessa faixa da curva DTG é praticamente impossível, em especial nos maiores tempos de hidratação estudados (16 h e 24 h) pelo fato de que são muitas as fases hidratadas que podem estar presentes e que sofrem transformações nessa faixa de temperaturas (silicatos de cálcio hidratadoscom diversas estequiometrias; aluminatos; sulfatos; compostos hidratados de magnésio) (LOTHENBACH; DURDZINSKI; DE WEERDT, 2016).

As formas das curvas DTG das misturas são parecidas com as das curvas referentes ao cimento CPV (Figura 76 e Figura 77). No entanto, os dados apresentados na Tabela 14 mostram que existe um aumento na formação de produtos hidratados nas formulações contendo vermiculita em relação ao

cimento CPV. Isso ocorre em especial nas composições com 10% e 20% VN a partir de 4 h de hidratação (*observação*: é importante mencionar que as maiores perdas de massa observadas nessas formulações com1 h e 2 h de hidratação não podem ser atribuídas a produtos de hidratação, pois a própria VN deve ter água intercalada junto aos cátions trocáveis, que é perdida na faixa de temperaturas ora analisada). Esse comportamento não é notado nas misturas com 10% e 20% VC, onde a observação mais comum foi a de valores ligeiramente menores (ou no máximo iguais) de porcentagem de perda de massa para 16 h e 24 h de hidratação. Ora, os maiores valores de calor de reação observados nas composições contendo VC em relação aos valores de calor de reação observados no cimento CPV não são coerentes com os menores valores de perda de massa observados na TG. Mais estudos são necessários para tentar entender essa observação.

Os perfis das curvas DTG são muito similares para o cimento CPV e para as misturas contendo vermiculita (VN ou VC) em tempos de hidratação iguais ou superiores a 16 h(Figura 76, Figura 77), o que permite supor que nas misturas houve a formação do mesmo tipo de compostos formados na hidratação do cimento CPV puro – silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e aluminatos (AFt–Etringita; nos tempos analisados – até 24 h – não é provável que tenha havido a formação de carboaluminatos- AFm).

6.6.3.2 Faixa de temperatura entre 350ºC e 500ºC

Nessa faixa de temperaturas é observada a perda de massa relacionada à formação da portlandita. Tanto na Figura 78, quanto na Figura 79pode ser notado que depois de somente 1 h de hidratação já é notada a presença de portlandita no cimento CPV puro. Essa observação parece indicar que o cimento sofreu com algum problema de estocagem, já tendo passado por uma pequena pré-hidratação.

É digna de nota a observação de que as curvas DTG do cimento CPV apresentam uma forma que indica a superposição de dois picos, o que pode ser

facilmente notado nas Figuras 78b-c. Essa superposição permanece em todo o intervalo estudado, uma vez que as curvas DTG do cimento CPV após 16 h e 24 h de hidratação são assimétricas, com um “ombro” que é visível, nas duas curvas, em temperaturas mais baixas do que as temperaturas dos respectivos máximos.

A Figura 78, relativa às curvas TG das misturas contendo vermiculita VN, parece indicar que a presença da vermiculita VN cria condições para que haja uma inibição ao início da formação da portlandita, uma vez que não há a formação dessa fase na composição contendo 20% VN depois de 2 h de hidratação, sendo observada uma pequena quantidade somente depois de4 h de hidratação. Essa observação é coerente com a hipótese proposta anteriormente para explicar o aumento da duração do período de indução nessa composição (20% VN) determinado na curva de calorimetria. Relembrando, a hipótese proposta é de que a vermiculita VN, quando adicionada na pasta cimentícia, trocaria os cátions Mg^{2+}que tem intercalados pelos cátions Ca^{2+} que são disponibilizados para a solução pela dissolução do C_3S, diminuindo a concentração de íons cálcio na solução e atrasando a supersaturação em Ca^{2+}que leva ao início do período de aceleração. Essa mesma hipótese explicaria porque há esse “atraso” na formação da portlandita, como já mencionado anteriormente na discussão dos dados de calorimetria.

A quantidade de Portlandita permanece pequena até 4 h de hidratação, e esse tempo (4 h) corresponde aproximadamente ao início da etapa de aceleração das reações de hidratação do C_3S e ao tempo de início de pega determinado pelo método Vicat (ver Figura 53).

Confrontando essa interpretação feita a partir das curvas DTG com os dados numéricos apresentados na Tabela 15, surge uma aparente contradição: apesar de não serem observados picos referentes à portlandita nas curvas DTGdas composições 10% VN e 20% VN depois de 1 h de hidratação e da composição 20% VN depois de 2 h de hidratação, perdas de massa similares às de todas as outras misturas e ao cimento CPV puro são observadas. A contradiçãopode ser apenas aparente, pois a observaçãodas Figura 71 e Figura 72 (curvas TG a partir das quais as curvas DTG são construídas), permite notar que há uma

perda de massa aproximadamente constante numa larga faixa de temperaturas, que pode ser assumida como começando pouco acima de 200ºC e que engloba toda a faixa ora sob análise. Nessa larga faixa de temperaturas, as vermiculitas perdem água de hidratação dos cátions intercalados, sem uma temperatura precisa para que esse fenômeno ocorra (ver TG e DTG da vermiculita VN, Figura 34).Ora, perdas de massa constantes com o aumento da temperatura em uma curva TG coprrespondem a uma linha plana na DTG correspondente.A vermiculita VN presente perde água nessa faixa de temperatura – 0,63% segundo termogravimetria realizada nas mesmas condições nas quais foram realizados os ensaios do cimento e das misturas. A quantidade de vermiculita presente eventualmente poderia ser suficiente para justificar as perdas de massa registradas. No entanto, outras fases (por exemplo, fases contendo magnésio) poderiam também estar presentes, mas com os resultados disponíveis no momento não foi possível identificar qual ou quais seriam eventuais outras espécies químicas capazes de responderpor parte da perda de massa registrada.

Em tempos maiores de hidratação (16 h e 24 h), os valores de perda de massa das misturas contendo 5% VN e 10% VN tornam-se muito similares aos do cimento CPV. O mesmo não acontece com a mistura contendo 20% VN, que apresenta sinais menos intensos nas curvas DTG (Figura 78d-e) e menores perdas de massas a 16 h e 24 h de hidratação que o observado no cimento CPV.

A evolução da perda de massa com o tempo de hidratação observada por meio das curvas DTG para as misturas contendo VC é muito similar àquela do cimento CPV (ver Figura 79), tendo sido notada a formação de portlandita mesmo nos períodos mais curtos de hidratação. Os valores de porcentagem de perda de massa (Tabela 15) são frequentemente inferiores aos observados no cimento CPV puro – e sempre inferiores para 16 h e 24 h de hidratação, em todas as composições contendo VC. Isso indica que deve ter havidoa formação de uma menorquantidade de produtos hidratados (no quais as reações de hidratação impliquem na formação de portlandita)nessas misturas, em tempos iguais ou superiores a 16 h.

6.6.3.3 Faixa de temperatura entre 550ºC e 800ºC

Nessa faixa de temperaturas são observadas as perdas de massa relativas aos carbonatos. As Figuras 80 e 81 mostram que no cimento CPV existe adição de calcário como filer (pico em torno de 720ºC-740ºC). Mostram também, por meio de um pico em torno de 630ºC que é crescente ao longo do tempo, que ao longo da hidratação desse cimento – ou então, evento menos provável, mas não impossível de ter acontecido, entre o momento da paralisação da hidratação e a realização do ensaio de termogravimetria – ocorreu carbonatação.

A Figura 80, a Figura 81 e os resultados numéricos da Tabela 16 mostram que as misturas contendo vermiculita (tanto VN, quanto VC),nos maiores tempos de hidratação (16 h e, em especial, 24 h), tem uma tendência de maior susceptibilidade à carbonatação do que a observada nos mesmos tempos de hidratação no cimento CPV.

6.6.3.4 Tentativa de correlacionar resultados de TG com outros resultados

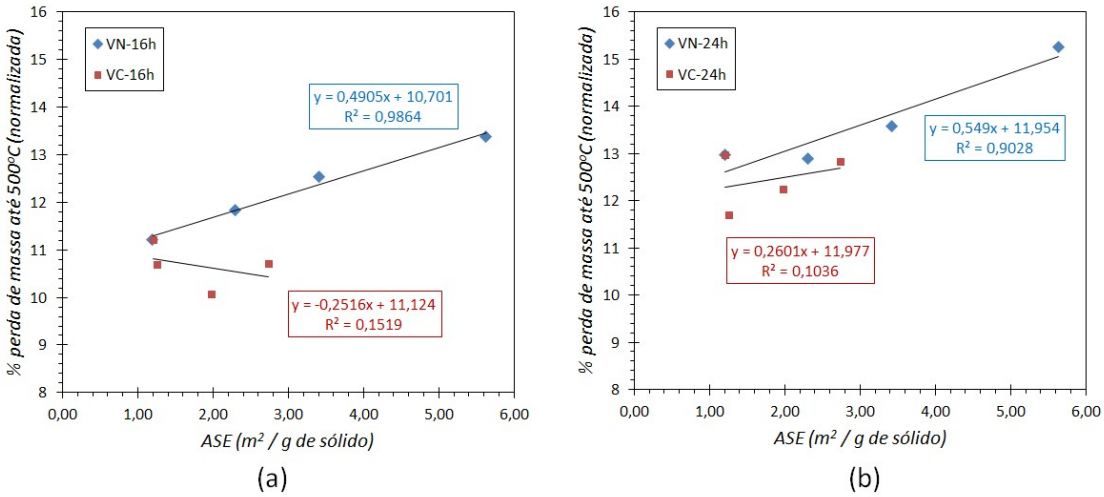
Inicialmente, foi tentada uma correlação entre os dados de perda de massa dos produtos hidratados e os de área específica, dado que foi feita anteriormente uma hipótese de que a área superficial específica mais elevada das vermiculita em relação à área específica do cimento CPV poderia ser a causa do aumento do calor de hidratação por conta de um processo de nucleação. Se essa hipótese é verdadeira, deveria ser encontrada uma maior quantidade de produtos hidratados, que responderiam por um aumento na perda de massa entre a temperatura ambiente e 500ºC. Essa tentativa de correlação deveria ser feita somente contando com os dados das misturas depois de ter sido decorrido um tempo suficiente para que todo o sulfato de cálcio (que apresenta perda de massa nessa mesma faixa de temperatura) tivesse sido consumido – esse tempo é igual ou superior a 16 h, conforme comprovam os resultados de DRX que serão discutidos mais adiante nesta tese.

A Tabela 17 e a Figura 83 mostram os valores das perdas de massa e das áreas superficiais específicas (ASE) do cimento CPV e das misturas contendo vermiculitas. Os valores de perda de massa considerados foram as somas das perdas apresentadas na Tabela 14 e na Tabela 15, pois são essas perdas de massa que são aquelas relacionadas aos produtos das reações de hidratação do C_3S e do C_3A, as principais responsáveis pela geração dos produtos que são decompostos entre a temperatura ambiente e 500ºC. Os valores de porcentagens de perda de massa foram "normalizados" pela quantidade de cimento presente.

Tabela 17– Resultados das porcentagens de perda de massa observadas na faixa de temperatura correspondente aos produtos das reações de hidratação do C_3S e C_3A (temperatura ambiente até 500ºC – perdas normalizadas para massa de cimento = 1) e das áreas superficiais específicas para o cimento Portland CPV e misturas desse cimento com vermiculita VN e VC.

		Tempo de Hidratação	
	ASE (m^2/g)	16 h	24 h
CPV	1,20	11,21	12,98
5 VN	2,31	11,83	12,90
10 VN	3,42	12,53	13,58
20 VN	5,64	13,39	15,26
5 VC	1,26	10,69	11,71
10 VC	1,97	10,08	12,25
20 VC	2,74	10,72	12,83

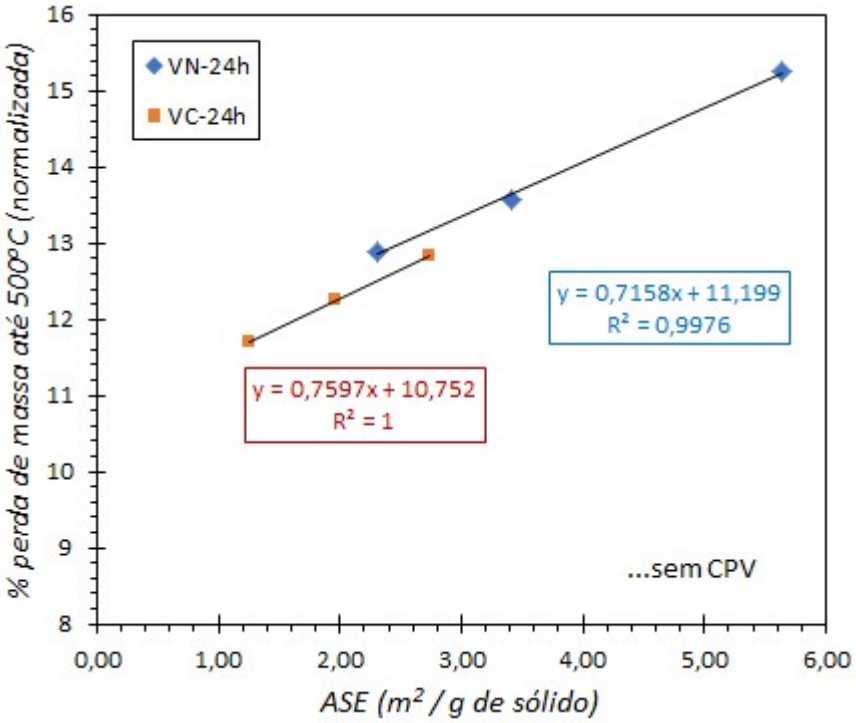
Figura 83– Gráficos mostrando as tentativas de correlações lineares entre os valores de porcentagem de perda de massa ("normalizados" para a quantidade de ligante) e ASE (em m^2/g) determinados para as misturas de cimento CPV contendo vermiculita. (a) resultados de misturas após 16 h de hidratação; (b) resultados de misturas após 24 h de hidratação.



Um primeiro ponto a ser ressaltado é que as porcentagens de perda de massa "normalizadas" dos cimentos contendo vermiculita VN são sempre superiores à porcentagem observada no cimento CPV, enquanto que no caso dos cimentos contendo VC esses valores são sempre menores do que o do cimento CPV, indicando que a substituição de porcentagens de CPV por VC diminui a reatividade em tempos curtosdos cimentos com substituição.

A Figura 83 mostra que foi conseguida uma boa correlação para o caso da vermiculita VN, indicando que a ASE é um parâmetro importante para a reatividade desse material. O mesmo não foi conseguido no caso da vermiculita VC quando os valores relativos ao cimento CPV foram incluídos na correlação. Entretanto, se os valores relativos ao cimento CPV forem retirados da correlação no caso dos materiais analisados depois de 24 h de hidratação, excelentes correlações entre ASE e porcentagem normalizada de perda de massa até 500ºC foram obtidas para substituições contendo as duas vermiculitas (VN ou VC) (Figura 84).

Figura 84– Gráfico mostrando a correlação linear entre os valores de porcentagem de perda de massa ("normalizados" para a quantidade de ligante) e ASE (em m^2/g) determinados para cimentos contendo vermiculita (os valores relativos ao cimento CPV foram excluídos). Os resultados mostrados se referem a 24 h de hidratação.



Essa observação indica que a ASE é um fator predominante para a formação de produtos hidratados, pois disponibiliza superfícies nas quais a nucleação dos produtos hidratados pode ocorrer. Tal mecanismo ocorre mesmo no caso da vermiculita VC, onde aparentemente sua presença dificulta a formação de hidratos em relação ao cimento puro CPV – mas ainda assim, não considerado esse efeito desconhecido de aparente inibição, aumentando o teor de VC (ou seja, aumentando a ASE do cimento com adições crescentes de VC), a formação de produtos hidratados aumenta.

Foi feita uma tentativa de correlacionar resultados de calorimetria com os resultados de termogravimetria. Tal tentativa somente faz sentido considerando as perdas de massa relacionadas aos produtos das reações de hidratação com os resultados de calor acumulado. Sendo assim, somente os resultados de perda de massa obtidos a partir de amostras paralisadas depois de 16 h e 24 h de hidratação podem ser empregados nessa tentativa, pois são nessas amostras

nas quais não existe mais sulfato de cálcio (o que foi comprovado por DRX), cuja decomposição tenderia a falsear os resultados.

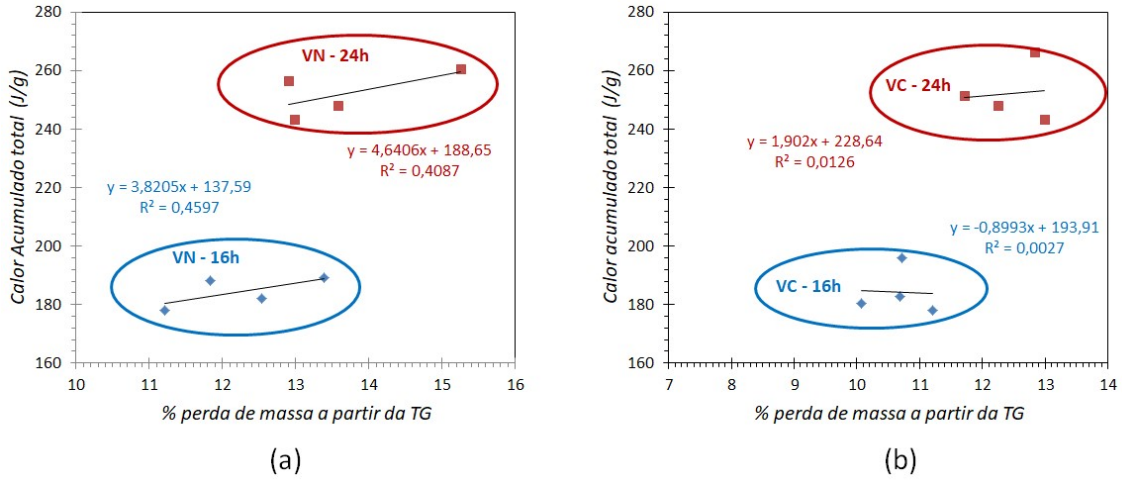
A Tabela 18 mostra os valores das perdas de massa e os valores dos calores acumulados depois de 16 h e 24 h de hidratação. Os valores de perda de massa considerados foram os mesmos da Tabela 17. Os valores de calor de hidratação foram os calores acumulados totais depois de decorridas 16 h e 24 h de hidratação.

Tabela 18 – Resultados das porcentagens de perda de massa observadas na faixa de temperatura correspondente aos produtos das reações de hidratação do C_3S e C_3A (temperatura ambiente até 500ºC) e dos calores acumulados totais (em J/g de ligante) para o cimento Portland CPV e misturas desse cimento com vermiculita VN e VC.

	% perda de massa a partir da TG (corrigida para cimento = 1)			
Tempo de Hidratação→	16 h	24 h	calor acumulado total após 16 h	calor acumulado total após 24 h
CPV	11,21	12,98	178,0	243,3
5 VN	11,83	12,90	188,1	256,6
10 VN	12,53	13,58	182,2	248,0
20 VN	13,39	15,26	189,3	260,7
5 VC	10,69	11,71	182,9	251,5
10 VC	10,08	12,25	180,4	248,2
20 VC	10,72	12,83	196,0	266,3

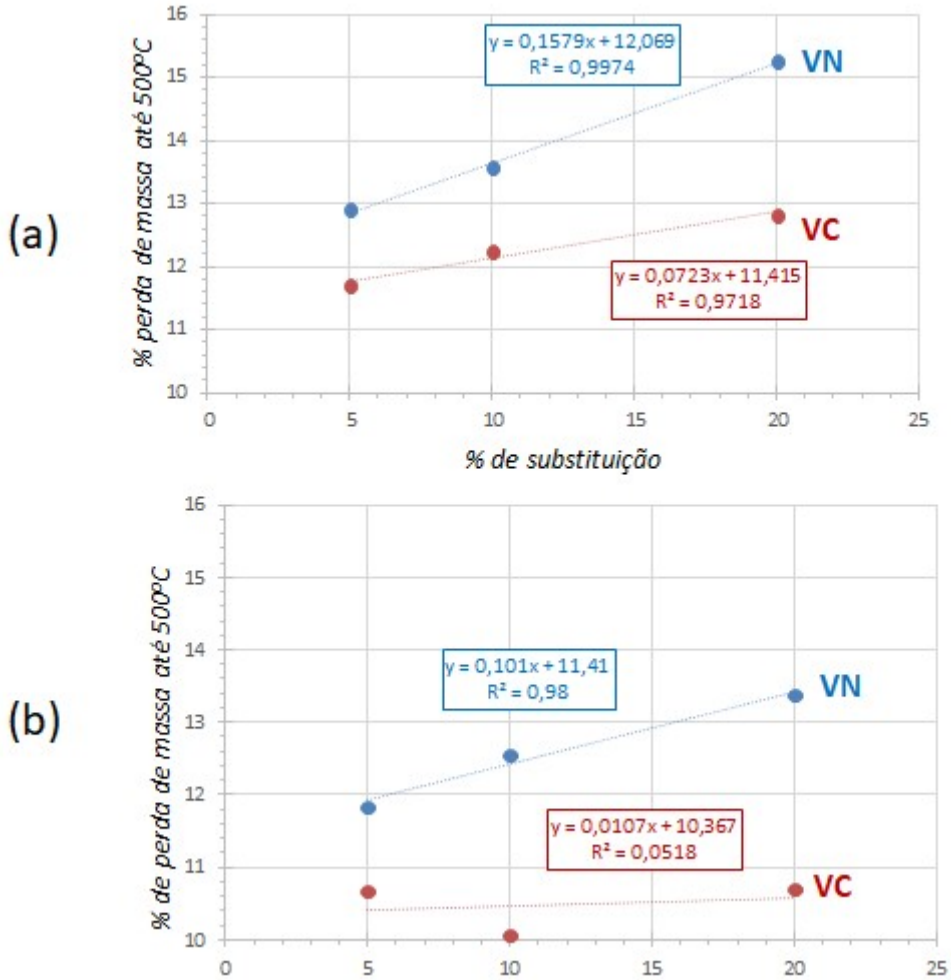
A Figura 85 mostra que não foram conseguidas boas correlações entre os valores de porcentagem de perda de massa e calor acumulado total (em especial para o caso dos resultados obtidos a partir de misturas contendo vermiculita VC), o que indica que os processos envolvidos na geração do calor durante as reações de hidratação não são somente os processos que geram produtos passíveis de perder massa por algum processo térmico (desidratação, desidroxilação ou decomposição, por exemplo).

Figura 85 – Gráficos mostrando as tentativas de correlações lineares entre os valores de porcentagem de perda de massa (“normalizados” para a quantidade de ligante) e de calor acumulado total (em J / g de ligante), determinados para as misturas de cimento CPV contendo vermiculita. (a) resultados de misturas contendo vermiculita VN; (b) resultados de misturas contendo vermiculita VC.



Curiosamente, se for feita uma tentativa de correlação entre as porcentagens de substituição de vermiculita VN e vermiculita VC e as porcentagens de massa perdida entre a temperatura ambiente e 500ºC, sem que sejam incluídos os valores relativos ao cimento CPV nos resultados utilizados (que seria os valores correspondentes a 0% de substituição), as correlações encontradas são excelentes para as misturas contendo vermiculita VN depois de 16 h e 24 h de hidratação e para a mistura contendo vermiculita VC depois de 24 h de hidratação, como pode ser visto na Figura 86.

Figura 86 – Gráficos mostrando as tentativas de correlações lineares entre os valores de porcentagem de perda de massa (“normalizados” para a quantidade de ligante) e as porcentagens de substituição de vermiculita. (a) resultados de misturas hidratadas por 24 h; (b) resultados de misturas hidratadas por 16 h.



Concluindo, pode-se dizer que a substituição de porcentagens de cimento CPV por vermiculita VN produziram cimentos nos quais a porcentagem de produtos hidratados nas primeiras horas de hidratação aumentou em relação ao observado no cimento CPV puro.

Aparentemente existe uma inibição à formação de produtos hidratados nas primeiras horas de hidratação quando a vermiculita VC é usada em substituição ao cimento CPV, dada a observação de que em todos os cimentos com substituição de VC a formação de hidratos foi menor em relação aos valores observados com o cimento CPV puro.

As correlações encontradas entre as porcentagens “normalizadas” de perda de massa e os valores de ASE dos cimentos com substituições, tanto de VN quanto de VC, indicam que a área específica é um fator importante a ser considerado. O incremento de área superficial específica fornecido pela adição de vermiculita (VN ou VC) aparentemente controla a formação de produtos hidratados nas primeiras horas de hidratação, provavelmente por um mecanismo de nucleação.

6.7 Estado endurecido

6.7.1 Porosidade pelo método de Arquimedes

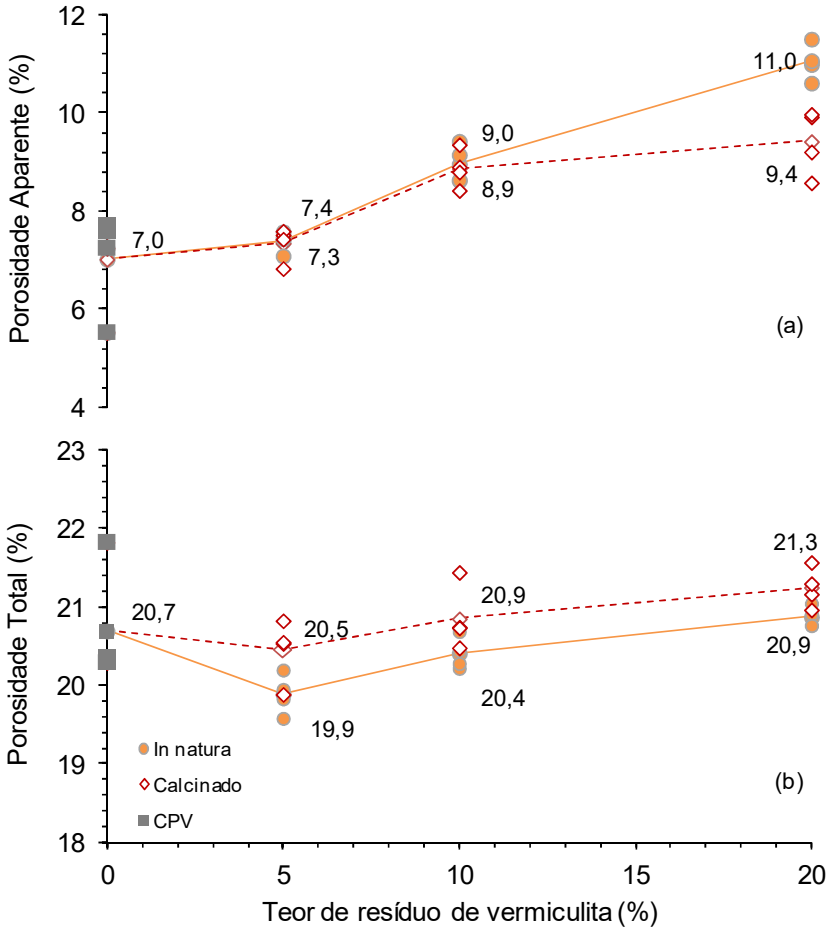
Na Figura 87 são apresentados os resultados das porosidades aparente (a) e total (b) em função do teor de substituição dos resíduos de vermiculita VN e VC. Apesar desses resultados indicarem que a porosidade aberta apresenta aumento em função do teor do resíduo, a porosidade total teve pouca alteração.

Para avaliação da significância dos resultados obtidos foram realizadas análises estatísticas, e o impacto do teor do resíduo de vermiculita e da influência do tratamento térmico foram verificados. Os resultados de Anova-fator único para a porosidade aparente são apresentados na Tabela 19.

Na primeira parte da tabela são apresentadas as informações da quantidade de amostras avaliadas para cada teor de vermiculita, a soma dos resultados da porosidade aparente, a média dos resultados e a variância para cada caso. No entanto, somente com esses resultados não é possível avaliar se houve diferença estatística entre amostras em relação à porosidade aparente.

Para avaliação da significância da variação do teor de resíduo de vermiculita foi utilizada análise de variância (MILLER, 1997) (Anova – fator único), para rejeitar ou aceitar a hipótese da igualdade das médias, dentro e entre os grupos.

Figura 87 - Porosidade aparente (a) e total (b) em função do teor de substituição de cimento a CVP por resíduo de vermiculita *in natura* (VN) e calcinado (VC).



O valor-P indica o valor de prova, e demonstra se a hipótese de igualdade entre os resultados referentes à variação do teor do resíduo de vermiculita nas composições deve ser aceita ou rejeitada. Se o valor de prova for superior ao erro, ou seja, 0,05, deve-se aceitar a igualdade, caso contrário, deve-se rejeitá-la. Nos casos avaliados da porosidade aparente, o valor foi muito inferior aos 5% de erro.

Outra forma de se concluir se há igualdade é comparar o valor de F com F crítico: o F crítico limita a região de rejeição e significa que para valores de F superiores a hipótese da igualdade deve ser rejeitada.

Portanto, como o valor de F foi maior do que o de F crítico, independente do tratamento térmico, há indicativo de que o aumento do teor de resíduo de

vermiculita resultou em diminuição da porosidade aparente, e o valor-P menor do que 0,05 comprova a significância do resultado comparativo de F com F crítico.

Esse teste não indica qual, ou quais resultados estão diferindo dos demais. Para tal, foi utilizado o teste Tukey (teste-t), cujos resultados estão naTabela 20, para avaliação comparativa dos pares com distintos teores do resíduo de vermiculita.

Essa forma de avaliação permite comparar grupos de tratamentos entre si, possibilitando testar toda e qualquer diferença entre duas médias, cuja estratégia consiste em definir a menor diferença significativa.

Após a aplicação do teste, uma tabela foi gerada, na qual os teores de substituição de cimento por vermiculita são apresentados tanto na linha vertical quanto horizontal. Sendo assim, cada amostra é comparada com as demais, ou seja, a amostra referência é comparada em pares com as amostras moldadas com 5, 10 e 20% de substituição de cimento por vermiculita. As células destacadas ilustram quais pares são estatisticamente distintos.

Tabela 19 - Teste Anova. Porosidade aparente

Anova: fator único — Porosidade aparente

In natura

Teor de vermiculita	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
0	4	28,09	7,02	1,03
5	4	29,57	7,39	0,04
10	4	35,85	8,96	0,16
20	4	44,19	11,05	0,14

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	40,23	3	13,41	**39,31**	0,000002	**3,49**
Dentro dos grupos	4,09	12	0,34			
Total	44,33	15				

Calcinado

Teor de vermiculita	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
0	4	28,09	7,02	1,03
5	4	29,38	7,35	0,12
10	4	35,48	8,87	0,15
20	4	37,69	9,42	0,44

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	16,22	3	5,41	**12,46**	0,00054	**3,49**
Dentro dos grupos	5,21	12	0,43			
Total	21,43	15				

Tabela 20 - Teste Tukey. Porosidade aparente (*in natura* e calcinado)

In natura	0	5	10	20
0		0,8112	0,0027	0,0002
5	1,256		0,0120	0,0002
10	6,621	5,365		0,0016
20	13,74	12,48	7,117	

Calcinado	0	5	10	20
0		0,9007	0,0091	0,0014
5	0,9695		0,0299	0,0039
10	5,59	4,62		0,648
20	7,264	6,294	1,674	

Com o uso de VN nas argamassas, pode-se perceber que só o cimento puroea amostra com 5% de substituição são iguais entre si e diferentes das demais (10 e 20%, que são distintas entre si). Isto é, as amostras contendo 10% e 20% de substituição não similares entre si. Por outro lado, com o uso de VC, foram verificadas duas famílias similares entre si – um grupo formado pelo cimento puroepela amostra com 5% de substituição, e outro grupo formado pelas amostras com10 e 20% de substituição (e distintas entre os grupos).

Já para o caso da influência do tratamento térmico (ou seja, da sua calcinação), foi constatado que para substituição de até 10% de resíduo de vermiculita, houve similaridade estatística, mas a calcinação causou impacto no maior teor utilizado.

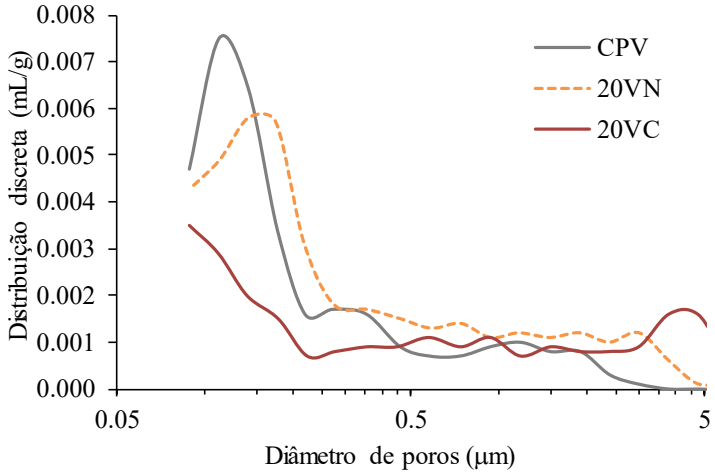
No caso da porosidade total, as mesmas avaliações foram realizadas, indicando que nas composições com resíduo de vermiculita *in natura*, houve diferença estatística: 0 e 5% são distintas entre si e dos demais teores. Já para o resíduo calcinado, foi observada similaridade estatística (F menor que F crítico) em todos os teores.

6.7.2 Porosimetria de mercúrio

Inicialmente foi realizada a porosimetria de mercúrio, apenas na amostra de referência de CPV e com 20% de VN e 20% de VC em função do alto custo do ensaio e por acreditar que poderia haver uma variação maior em função do maior teor de substituição.

Conforme ilustrado na Figura 88 para os casos de 20% de substituição, a utilização da vermiculita calcinada resultou em uma microestrutura com poros menores, possivelmente em função da colmatação dos vazios: a fração de poros com diâmetros entre 0,1 e 0,5 μm é menor na composição com essa substituição. Por sua vez, como já foi apresentado anteriormente na Figura 87, a porosidade aparente das amostras com vermiculita *in natura* foi maior que nas amostras com vermiculita calcinada quando utilizado o maior teor (20%). Como no ensaio de porosimetria o mercúrio intrudido somente penetra nos poros abertos, ou seja, com conectividade, essa correlação entre as duas técnicas valida os resultados obtidos nesta etapa do trabalho.

Figura 88 - Distribuição discreta em função do diâmetro de poros.



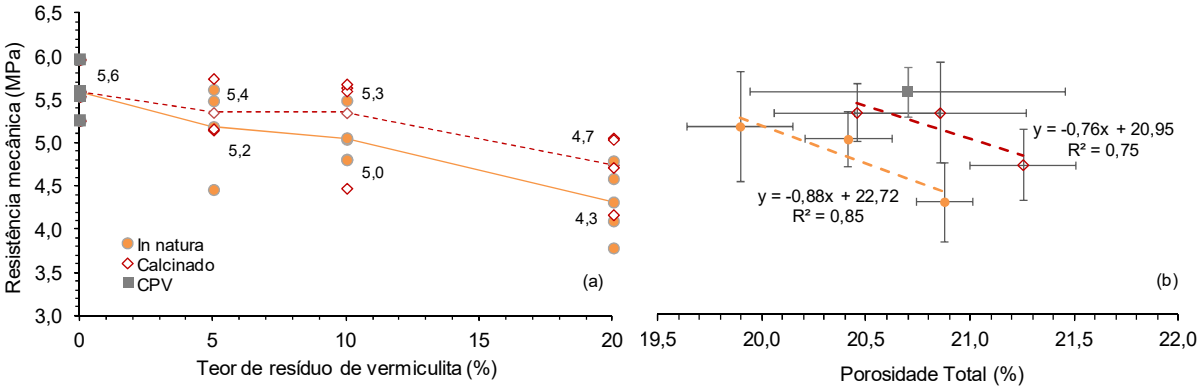
6.7.3 Resistência à tração por compressão diametral

Outro parâmetro importante para avaliação do desempenho das argamassas no estado endurecido é a resistência mecânica. Os resultados são apresentados na Figura 89 em função da variação do teor de substituição de resíduo (a) ou da porosidade total (b). Os resultados da resistência à tração por compressão diametral são apresentados na Tabela 21 a seguir.

Tabela 21 – Valores médios da resistência à tração por compressão diametral e desvio padrão do CPV e das composições com VN e VC.

	Resistência à tração por compressão diametral (MPa)	Desvio padrão
CPV	5,6	0,29
5 VN	5,2	0,63
10 VN	5,0	0,32
20 VN	4,3	0,46
5 VC	5,4	0,34
10 VC	5,3	0,58
20 VC	4,7	0,41

Figura 89 - Resistência à tração na compressão diametral (MPa) em função do teor de resíduo de vermiculita in natura (VN) e calcinada (VC) (a) e em função da porosidade total (b)



À medida que se aumentou o teor de substituição de cimento por resíduo a resistência mecânica diminuiu, porém estatisticamente essa alteração não foi significativa a teor de substituição (20%) foidistinta das demais.

Por outro lado, no caso das composições com substituições deresíduo calcinado (VC), houve similaridade estatística entretodas as composições.

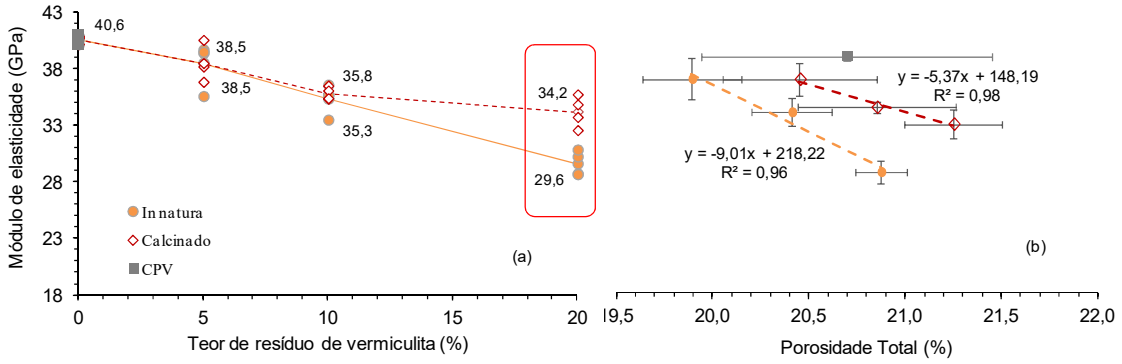
6.7.4 Módulo de elasticidade dinâmico

As alterações na microestrutura formada podem ser refletidas nas propriedades que indicam o desempenho dos produtos cimentícios no estado endurecido. Sendo assim, na sequência, naFigura 90, são apresentados os resultados do módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de substituição de vermiculita in natura (VN) e calcinada (VC) (Figura 90-a) e em função da porosidade total (Figura 90-b). Na Tabela 22são apresentados os resultados do módulo de elasticidade dinâmico com os seus respectivos desvios.

Tabela 22 – Valores médios do módulo de elasticidade dinâmico (E)(em GPa) e o desvio padrão do CPV e das composições com VN e VC.

	Módulo de elasticidade dinâmico (GPa)	Desvio padrão
CPV	40,6	0,33
5 VN	38,5	1,98
10 VN	35,3	1,31
20 VN	29,6	1,09
5 VC	38,5	1,53
10 VC	35,8	0,56
20 VC	34,2	1,37

Figura 90 - Módulo de elasticidade dinâmico (E) em função do teor de resíduo de vermiculita *in natura*(VN) e calcinada (VC) (a) e em função da porosidade total (b).



Independente do tratamento térmico (ou seja, do fato do resíduo de vermiculita ter sido calcinado ou não), houve redução do módulo de elasticidade em função

do aumento do teor de resíduo de vermiculita, mas tal diminuição foi mais intensa para as argamassas com substituição pela vermiculita*in natura* (VN).

Conceitualmente, o módulo de elasticidade é a relação entre a tensão aplicada e a consequente deformação, salientando que o cálculo só é válido para deformações elásticas, isto é, deformações que não sejam permanentes (MEHTA; MONTEIRO, 2006). Quando o material possui menor módulo de elasticidade significa que é menos rígido, ou seja, suporta menos tensão sem se deformar de maneira permanente.

Na prática, em argamassas utilizadas na construção civil, um módulo de elasticidade alto nem sempre é adequado para o seu bom desempenho. Por exemplo, uma argamassa com um maior módulo de elasticidade não acompanha as deformações das outras partes do sistema de revestimento, gerando tensões e fissuras e comprometendo as propriedades mecânicas e a durabilidade do todo (SILVA; M. S. B. DE BARROS; MONTE, 2008).

Houve relação entre o módulo de elasticidade e a porosidade total, com coeficiente de correlação elevado. No entanto, para um mesmo nível de porosidade, foi observado maior módulo nas composições com substituições de resíduo calcinado. Sendo assim, pode-se dizer que o tratamento térmico influenciou no resultado obtido. Duas hipóteses poderiam ser levantadas: a calcinação do resíduo de vermiculita resultaria em um material com maior rigidez do que a da vermiculita*in natura*, dado que há a decomposição da fase mineral vermiculita com o início de formação da enstatita, ou então haveriamaior interação entre a matriz cimentícia e a superfície das partículas do resíduo calcinado.

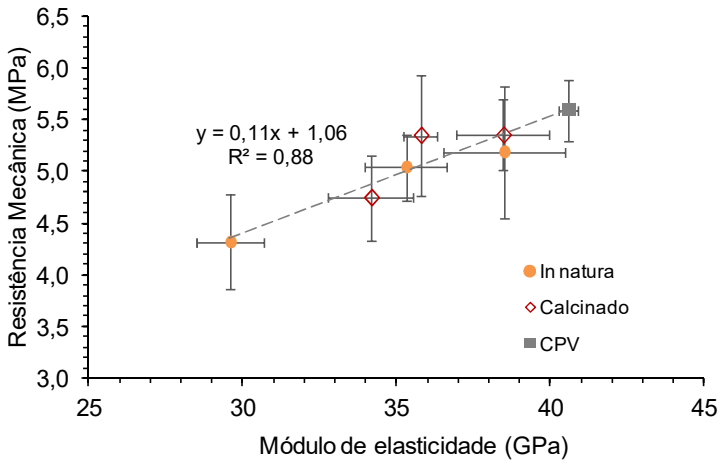
Para avaliação da significância dos resultados foram realizadas as mesmas análises estatísticas indicadas no caso da porosidade.

Desta forma, pode-se observar que houve diferença estatística em função da variação do teor de resíduo de vermiculita, independenteda existência ou não de calcinação (tratamento térmico) e o teste Tukey confirmou que as composições de cimento CPV puro (referência)e com substituição de 5% de cimento por vermiculita foram similares entre si e distintas das demais (que também foram similares entre si).

Uma observação interessante é que o tratamento térmico influenciou no resultado de módulo de elasticidade somente quando foi empregada uma composição com 20% de substituição do cimento pelo resíduo, sendo que a mistura utilizando vermiculita calcinada foi a que apresentou maior valor. Um fato que pode auxiliar na explicação para essa observação é o de que a utilização da vermiculita calcinada nessa proporção resultou numa microestrutura com poros menores do que aquela obtida com composição de mesma proporção de adição, mas preparada com vermiculita não calcinada (Figura 88).

As tendências observadas para a resistência à tração por compressão diametral e para o módulo de elasticidade foram as mesmas, conforme ilustrado na Figura 91: houve queda com a adição do resíduo de vermiculita, com o material in natura provocando uma redução mais acentuada. Isso ilustra que a matriz das argamassas comandou as alterações nos parâmetros de desempenho, ou seja, a utilização da vermiculita pode interferir no estado endurecido.

Figura 91 - Resistência à tração na compressão diametral (MPa) em função do módulo de elasticidade (GPa).



Os motivos para tal fenômeno são também semelhantes, uma vez que o emprego de uma adição com maior ASE favorece a formação de defeitos durante a moldagem por alterar a fluidez das composições, além de aumentar a porosidade na pasta (HIREMATH; YARAGAL, 2017).

Com bases nos resultados obtidos a substituição parcial de cimento Portland por até 5% de vermiculita, seja *in natura* ou calcinada não afeta a resistência à tração na compressão diametral e o módulo de elasticidade dos produtos, propriedades que estão relacionadas com a porosidade resultante. Ou seja, o desempenho das composições cimentícias não foi afetado.

6.7.5 Permeabilidade

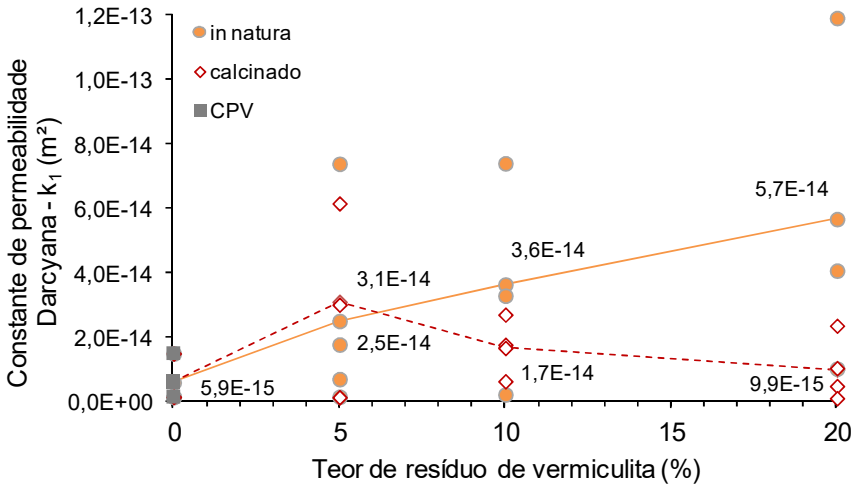
A permeabilidade ao ar é um parâmetro que apresenta relação direta com a durabilidade dos componentes cimentícios, pois quanto mais permeável o material, maior a susceptibilidade de penetração dos agentes de degradação (umidade, CO_2, etc) no interior da argamassa. No entanto, conforme apresentado na Figura 92, em função da elevada variabilidade do ensaio, não se pode dizer que há influência do teor de substituição de cimento pelo resíduo de vermiculita ou da calcinação ou não do resíduo nos resultados obtidos nesta tese. Isso não significa que não haverá alteração na durabilidade dos produtos formulados com os diferentes resíduos de vermiculita.

Na Tabela 23 são apresentados os resultados da média da permeabilidade darciana do CPV e das composições de CPV e das composições com VN e VC.

Tabela 23 – Valores médios da Constante de permeabilidade Darcyana, k_1 (m²) e o desvio padrão do CPV e composições de VN e VC.

	Constante de permeabilidade Darcyana k_1 (m²)	Desvio padrão
CPV	5,9E-15	7,8E-15
5 VN	2,5E-14	3,3E-14
10 VN	3,6E-14	3,6E-14
20 VN	5,7E-14	5,6E-14
5 VC	3,1E-14	3,0E-14
10 VC	1,7E-14	8,5E-15
20 VC	9,9E-15	9,8E-15

Figura 92 - Constante de permeabilidade Darcyana, k_1 (m²) em função o teor de resíduo de vermiculita *in natura* e calcinado. Os valores numéricos apresentados são os valores das médias obtidas a partir de medidas.



Em função da elevada variabilidade do método, nenhuma consideração pode ser feita com relação à permeabilidade ao ar, propriedade intimamente relacionada com a durabilidade, ou seja, somente com base nos resultados obtidos, ainda não se pode fazer nenhuma afirmação sobre a durabilidade dos produtos avaliados.

A seguir, na Tabela 24 é apresentado um resumo da significância estatística das propriedades no estado endurecido.

Tabela 24 - Resumo da significância estatística das alterações nas propriedades no estado endurecido.

Propriedade	Teor		Tratamento térmico
	In natura	Calcinada	
Porosidade total	Significativa (10%)	Insignificante	Insignificante
Porosidade aparente	Significativa (10%)	Significativa (10%)	Significativa (20%)
Resistência mecânica	Significativa (20%)	Insignificante	Significativa (20%)
Módulo de elasticidade	Significativa (10%)	Significativa (10%)	Significativa (20%)
Permeabilidade	Insignificante	Insignificante	Insignificante

Considerando todos os resultados e os respectivos tratamentos estatísticos, na Tabela 24 é apresentado um resumo da significância estatística do desempenho

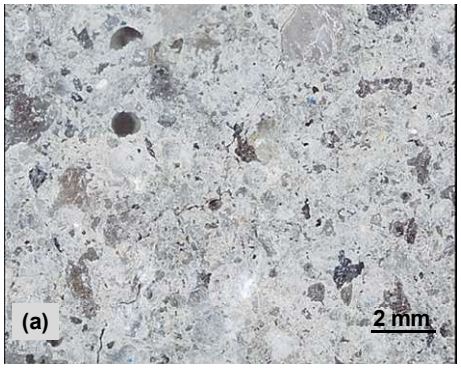
das argamassas em relação ao teor de resíduo e ao tratamento térmico, sendo possível afirmar que:

- a porosidade foi afetada significativamente somente em função da variação do teor de resíduo na composição;
- a resistência mecânica e o módulo de elasticidade foram afetados somente com o uso do maior teor de vermiculita, independente do tratamento térmico.
- a utilização do resíduo calcinado resultou em maior resistência e rigidez microestrutural em comparação com a utilização do resíduo in natura;
- a permeabilidade ao ar, parâmetro relacionado com a durabilidade, não indicou influência nem do teor de resíduo nem do tratamento térmico. No entanto, não se pode inferir nada significativo, pois os resultados obtidos apresentaram elevada variabilidade.

6.7.6 Microscopia óptica

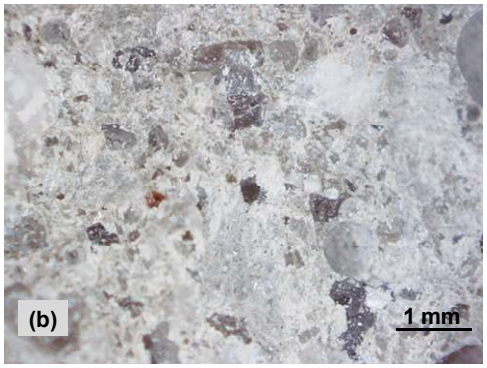
A seguir são apresentadas as microscopias ópticas realizadas nos corpos de provas de argamassas de CPV (Figura 93), 20VN (Figura 94) e 20VC (Figura 95). Podem se perceber pequenas diferenças entre as imagens, porém não se consideram significantes.

Figura 93 – Microscopia óptica realizada com Hirox. Amostras CPV



CPV – Centro amostra.

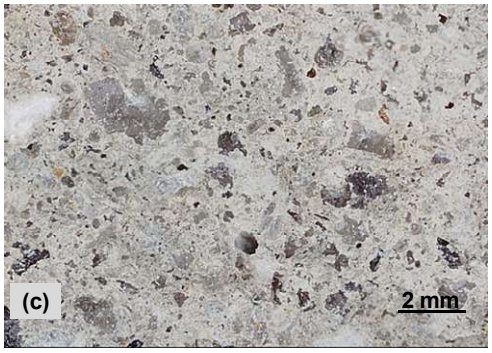
Aumento 35X



CPV. Centro inferior amostra.

Aumento 50X.

Figura 94 - Microscopia óptica realizada com Hirox. Amostras argamassas 20VN.



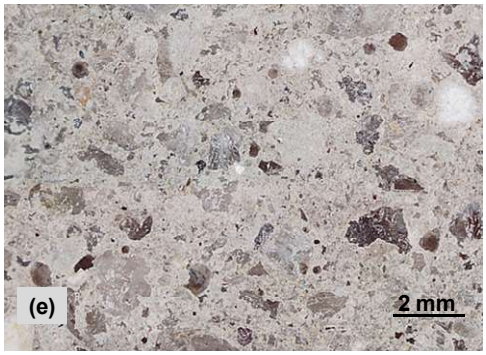
20VN - Centro inferior amostra.

Aumento 35X

20VN - Centro sup. Amostra.

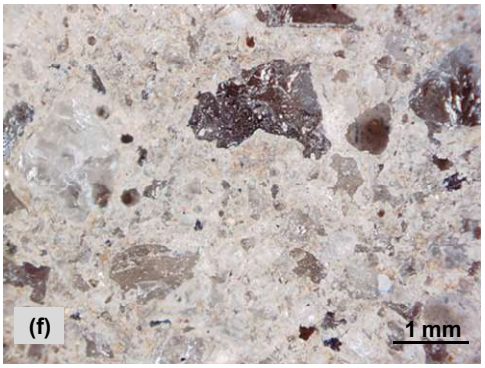
Aumento 50X

Figura 95 - Microscopia óptica realizada com Hirox. Amostras de argamassas 20VC.



20VN - Centro inferior amostra.

Aumento 35X



20VN - Centro sup. Amostra.

Aumento 50X

Fonte das Figuras 93 – 95 : Figuras do Autor.

7 CONCLUSÕES

Esta tese teve como objetivo a avaliação do potencial de utilização de um resíduo do processo de produção de vermiculita – um sólido particulado fino, cuja composição mineralógica é composta essencialmente por vermiculita – como material cimentício suplementar (SCM), a partir da avaliação da reatividade química desse material, das propriedades reológicas no estado fresco e das propriedades mecânicas no estado endurecido de argamassas, nas quais parte do cimento Portland foi substituída por diferentes porcentagens do resíduo (tanto na forma *in natura*, quanto depois de calcinação a 800ºC).

Considerações a respeito da reatividade química

Os dois materiais produzidos a partir do resíduo de vermiculita – o resíduo *in natura* e o resíduo calcinado – apesar de terem alguma reatividade química (avaliada pelo método Chapelle), não apresentaram reatividade suficiente que pudesse classificá-los como sendo materiais pozolânicos. Dessa forma, a ação desses materiais como SCM em pastas e argamassas seria como a de um fíler.

Analisando as primeiras horas de reação dos cimentos contendo vermiculita (com as substituições de até 20% estudadas nesta tese), pode-se dizer que as duas vermiculitas tiveram o comportamento de um filer, uma vez que a substituição de cimento CPV pelas duas vermiculitas (VN e VC) levou a um aumento no calor acumulado de hidratação até 60h.

O incremento de área superficial específica (ASE) fornecido pela adição de vermiculita (VN ou VC) aparentemente controla e aumenta a formação de produtos nas reações de hidratação nas primeiras horas, provavelmente por um mecanismo de nucleação proporcionado pelo aumento da ASE, comportamento característico de um filer.

No caso da vermiculita VC, aparentemente há um efeito de “inibição” da formação de produtos de hidratação, que faz com que a quantidade de produtos formados nas primeiras horas de hidratação nos cimentos contendo VC seja menor do que no cimento CPV puro. No entanto, mesmo no caso desses

cimentos contendo VC, o efeito positivo do aumento de ASE na quantidade de produtos hidratados formados também se observa.

Teores crescentes de vermiculita VN em substituição ao cimento CPV retardam tanto o início do período de aceleração das reações de hidratação, quanto o tempo da formação dos aluminatos, provavelmente devido à presença de íons magnésio (já que a vermiculita VN possui Mg^{2+} trocável); esse efeito é tanto mais marcante quanto maior o teor de vermiculita VN em substituição (é especialmente sensível no cimento 20VN) e não é notado nas substituições contendo vermiculita VC (na qual o magnésio trocável é fixado pela calcinação).

Os resultados de DRX mostram as mesmas tendências de consumo e formação de fases ao longo do tempo nas reações de hidratação, tanto no cimento CPV puro, quanto nos cimentos contendo substituições por vermiculita VN e VC.

Considerações a respeito das propriedades reológicas no estado fresco

O uso adequado do resíduo de vermiculita como substituto do cimento depende, como no caso de outras adições minerais, da correta avaliação das propriedades reológicas resultantes após a adição. Essas propriedades dependem das diferentes características físicas das partículas em relação ao cimento, especialmente a ASE, que caso aumente leva a mudanças na demanda de água. Este foi o caso das pastas estudadas nesta tese, em que a ASE dos resíduos VN e VC é maior que a ASE do cimento CPV.

Até 5% de substituição do cimento CPV, tanto por VN, quanto por VC, não houve alteração no comportamento reológico das suspensões em relação à suspensão do cimento Portland puro. Entretanto, nos teores mais elevados de substituição, verificou-se considerável influência nos valores de tensão de escoamento e viscosidade, especialmente no caso de suspensões onde o resíduo VN foi adicionado.

Como as propriedades reológicas das pastas dependem das características físicas das partículas, é interessante relacionar os resultados obtidos pela reometria rotacional com um único parâmetro que reúna todas essas

informações. Uma alternativa utilizada nesta tese foi o parâmetro calculado IPS *(Interparticle Separation Distance)*, que estima a distância média entre as partículas em uma dispersão, a partir do volume de sólidos, da porosidade de empacotamento e da ASE. Assim, comparando os valores de IPS com os parâmetros reológicos da tensão de escoamento e viscosidade da suspensão, verificou-se uma correlação exponencial com o aumento do teor de substituição, independentemente da natureza dos resíduos (VN ou VC).

Uma maneira mais detalhada de considerar como os aspectos físicos das partículas alteram as propriedades reológicas das suspensões é através da aplicação dos modelos de Interferência de viscosidade e Yodel, com adaptações apropriadas, para a tensão de escoamento. Em ambos os casos (substituições de cimento por vermiculita VN ou VC), foi possível observar uma excelente correlação entre os resultados reais e obtidos nos testes, permitindo a predição de parâmetros reológicos baseados apenas nas características fundamentais das partículas. Assim, é razoável supor que a tendência observada se estenda a suspensões com maiores teores de substituição.

Considerações a respeito das propriedades mecânicas no estado endurecido

Com base nos resultados das análises de propriedades microestruturais e mecânicas no estado endurecido de argamassas (porosidades total e aparente; permeabilidade; resistência mecânica à tração na compressão diametral; módulo de elasticidade dinâmico) foi possível concluir que existem alterações microestruturais nas argamassas que afetam os parâmetros de desempenho avaliados. No entanto, os resultados permitem dizer que os resíduos VN e VC podem ser utilizadosem composições com até 5% de substituição ao cimento Portland sem alteração significativa nas propriedades no estado endurecido.

Apesar da possibilidade de uso de cimentos com 5% de substituição ter sido estabelecida, é importante ressaltar que não se pode, com base nos resultados obtidos nesta tese, fazer nenhuma afirmação sobre a durabilidade de produtos que viessem a ser produzidos com esses cimentos contendo vermiculita. A permeabilidade ao ar, parâmetro relacionado com a durabilidade estudado nesta tese, não indicou influência negativa significativa nem do teor de resíduo, nem da

sua natureza (VN ou VC). No entanto, não se pode inferir nada significativo, pois os resultados obtidos apresentaram elevada variabilidade.

CONCLUSÃO GERAL – Viabilidade Técnica

Com base no conjunto dos resultados desta tese, pode-se concluir que o uso de 5% em massa de resíduo de vermiculita, *in natura* (VN) ou calcinada (VC), pode ser empregado em substituição a cimento Portland CPV sem alteração significativa nas propriedades, seja do ponto de vista da reatividade química, seja do ponto de vista da reologia no estado fresco, seja do ponto de vista das propriedades mecânicas no estado endurecido.

Considerando que o resíduo em questão atualmente não tem destinação comercial, gerando um custo para a sua disposição, e que a sua utilização significa uma redução no consumo de cimento (com a consequente redução da pegada de energia e de carbono do cimento com substituição de resíduo de vermiculita), é sugerido o uso desse resíduo como uma alternativa de material cimentício suplementar de uso local (ou seja, na região em que ele é gerado). E como aparentemente não há diferença significativa, para 5% de substituição, entre as vermiculitas VN e VC, o uso do resíduo de vermiculita *in natura* (VN) é o mais recomendado, pois reduz ainda mais a energia envolvida em sua utilização.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 7214. **Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**, 2015. . Acesso em: 18 out. 2017.

ABNT NBR 7215. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**, 1996. . Acesso em: 1 ago. 2016.

ABNT NBR 12041. **Argamassa de alta resistência mecânica para pisos - Determinação da resistência à compressão simples e tração por compressão diametral**, 2012. . Acesso em: 11 ago. 2016.

ABNT NBR 12653. **Materiais pozolânicos - Requisitos**, 2015.

ABNT NBR 13956. **Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos.**, 2012.

ABNT NBR 15630. **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica.**, 2008. . Acesso em: 1 ago. 2016.

ABNT NBR 15894-1. **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos**, 2010.

ABNT NBR 15895. **Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado**, 2010.

ABNT NBR 16697. **Cimento Portland — Requisitos**, 2018.

AL-RAWAS, A. A.; HAGO, A. W. Evaluation of field and laboratory produced burnt clay pozzolans. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 29–35, 2006.

AL-RAWAS, A. A.; WAHID HAGO, A.; CORCORAN, T. C.; AL-GHAFRI, K. M. Properties of Omani artificial pozzolana (sarooj). **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 275–292, 1998.

BADREDDINE, R.; VANDORMAEL, D.; FRANSOLET, A.-M.; LONG, G. J.; STONE, W. E. E.; GRANDJEAN, F. A comparative X-ray diffraction, Mössbauer and NMR spectroscopic study of the vermiculites from Béni Bousera, Morocco and Palabora, Republic of South Africa. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 367–376, 2002.

BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. **Rheology Reviews 2006**, [s. l.], p. 61–130, 2006.

BARONIO, G.; BINDA, L. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 41–46, 1997.

BARSHAD, I. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves, and water content. **American Mineralogist**, [s. l.], v. 33, n. 11–12, p. 655–678, 1948.

BERODIER, E. M. J. **Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration**. 2015. Thèse n° 6417 - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiça, 2015.

BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using µic. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 39, n. 10, p. 849–860, 2009.

BRACKX, E.; PAGES, S.; DUGNE, O.; PODOR, R. Recent analytical developments for powder characterization. **The European Physical Journal Special Topics**, [s. l.], v. 224, n. 9, p. 1787–1804, 2015.

BRASIL. **Ministério de Minas e Energia - MME. Relatório Técnico 48. Perfil da Vermiculita.** [s.l.] : J. Mendo Consultoria, 2009.

Brasil Minérios. 2016. Disponível em: <http://www.brasilminerios.com.br/>. Acesso em: 10 jun. 2016.

BRIGATTI, M. F.; E. GALAN; THENG, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**. [s.l.] : Elsevier, 2006. v. 1.

BRINDLEY, G. W.; ZALBA, P. E.; BETHKE, C. M. Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers. **American Mineralogist**, [s. l.], v. 68, p. 420–425, 1983.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUCHWALD, A.; HOHMANN, M.; POSERN, K.; BRENDLER, E. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 300–304, 2009.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. [s. l.], v. 41, n. 12, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010, p. 1208–1223, 2011.

CAMPOS, A.; MORENO, S.; MOLINA, R. Characterization of vermiculite by XRD and Spectroscopic Techniques. **Earth Sciences Research Journal**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 108–118, 2009.

CARBAJO, J.; ESQUERDO-LLORET, T. V.; RAMIS, J.; NADAL-GISBERT, A. V.; DENIA, F. D. Acoustic properties of porous concrete made from arlite and vermiculite lightweight aggregates. **Materiales de Construcción**, [s. l.], v. 65, n. 320, p. 1–11, 2015.

CASTRO, A. L.; SANTOS, R. F. C.; GONÇALVES, K. M.; QUARCIONI, V. A. Caracterização de cimentos compostos com resíduo da indústria de cerâmica vermelha (Characterization of blended cements with red clay industry waste). **Cerâmica**, [s. l.], v. 63, p. 65–76, 2017.

CHANDRA, S.; BERNTSSON, L. **Lightweight Aggregate Concrete - Science, Technology, and Applications.** 1st. ed. USA: William Andrew, 2002.

CHATTERJEE, A. K. Pozzolanicity of Calcined Clay. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer, 2015. p. 83–89.

CORSTANJE, W. A.; STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Hydration reactions in pastes C3S+C3A+CaSO4.2aq+H2O at 25°C.I. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 791–806, 1973.

CORSTANJE, W. A.; STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Hydration reactions in pastes C3S+C3A+CaSO4.2aq+water at 25°C. II. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 193–202, 1974. a.

CORSTANJE, W. A.; STEIN, W. N.; STEVELS, J. M. Hydration reactions in pastes C3S + C3A + CaSO4 .2aq. + water at 25°C.III. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 417–431, 1974. b.

CYR, M.; TAGNIT-HAMOU, A. Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, [s. l.], v. 34, n. 240, p. 342–350, 2001.

DAMINELI, B. L.; JOHN, V. M.; LAGERBLAD, B.; PILEGGI, R. G. Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 84, p. 8–19, 2016.

DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 555–562, 2010.

DE WEERDT, K.; HAHA, M. B.; LE SAOUT, G.; KJELLSEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 279–291, 2011.

FARRIS, R. J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. **Transactions of the Society of Rheology**, California, p. 281–301, 1968. 12.

FERNANDEZ, L.; ALONSO, C.; ANDRADE, C.; HIDALGO, A. The interaction of magnesium in hydration of C3S and CSH formation using 29Si MAS-NMR. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 43, n. 17, p. 5772–5783, 2008.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011.

FERREIRO, S.; HERFORT, D.; DAMTOFT, J. S. Influence of Clay Type on Performance of Calcined Clay – Limestone Portland Cements. In: MARTIRENA, F.; FAVIER, A.; SCRIVENER, K. L. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Netherlands, Dordrecht: Springer, 2018. p. 176–182.

FLATT, R. J. Dispersion forces in cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 399–408, 2004.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 89, n. 4, p. 1244–1256, 2006.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions: An Extension of the YODEL (Yield Stress mODEL). **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 90, n. 4, p. 1038–1044, 2007.

FLATT, R. J.; ROUSSEL, N.; CHEESEMAN, C. R. Concrete: An eco material that needs to be improved. **Journal of the European Ceramic Society**, Special Issue: ECerS XII, 12th Conference of the European Ceramic Society. [s. l.], v. 32, n. 11, Special Issue: ECerS XII, 12th Conference of the European Ceramic Society, p. 2787–2798, 2012.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary.** Budapest: Gyula Maros, 2011. v. 213 Disponível em: <http://www.akademiai.com/doi/abs/10.1556/CEuGeol.56.2013.4.6>. Acesso em: 6 abr. 2017.

FOSTER, M. D. Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 10, p. 70–89, 1961.

FRIEND, J. P.; HUNTER, R. J. VERMICULITE AS A MODEL SYSTEM IN THE TESTING OF DOUBLE LAYER THEORY. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 18, p. 275–283, 1970.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. London: Kluwer Academic Publisers, 1994.

GARG, N.; SKIBSTED, J. Thermal Activation of a Pure Montmorillonite Clay and Its Reactivity in Cementitious Systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 21, p. 11464–11477, 2014.

GARG, N.; SKIBSTED, J. Heated Montmorillonite: Structure, Reactivity, and Dissolution. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer, 2015. p. 117–124.

GARG, N.; SKIBSTED, J. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 79, p. 101–111, 2016.

GARTNER, E. M.; YOUNG, J. F.; DAMINOT, D. A.; JAWED, I. Structure and performance of cements. In: **Hydration of Portland cement**. 2nd ed. ed. London; New York: Bensted, J., Barnes P. (Eds.), 2002. p. 57–113.

HE, C.; MAKOVICKY, E.; OSBAECK, B. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 337–354, 1995.

HE, C.; OSBAECK, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 1691–1702, 1995.

HELLER-KALLAI, L. Thermally Modified Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**. [s.l.] : Elsevier, 2006. v. 1p. 289–308.

HILLIER, S.; MARWA, E. M. M.; RICE, C. M. On the mechanism of exfoliation of 'Vermiculite'. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 48, p. 563–582, 2013.

HINDMAN, J. R. **Vermiculite: Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.** 7th. ed. [s.l.] : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2006.

HIREMATH, P. N.; YARAGAL, S. C. Influence of mixing method, speed and duration on the fresh and hardened properties of Reactive Powder Concrete. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 141, n. Supplement C, p. 271–288, 2017.

HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö.; ELSEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 132–133, p. 552–560, 2016.

IMA. 2011. Disponível em: <https://www.ima-mineralogy.org/about.htm>. Acesso em: 25 jun. 2018.

IMA. 2017. Disponível em: <http://nrmima.nrm.se//imalist.htm>. Acesso em: 1 dez. 2017.

JIMÉNEZ DE HARO, M. C.; PÉREZ MAQUEDA, L. A.; STEPKOWSKA, E. T.; MARTÍNEZ, J. M.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. The influence of exchangeable cation on thermal behaviour of ground vermiculite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], p. 761–771, 2003.

JONES, T. R. Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (Eds.). **Structure and Performance of Cements**. 2nd. ed. London, New York: Spon Press, 2002. p. 372–398.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). [s. l.], v. 78, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015), p. 71–80, 2015.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 831–844, 2010.

JUSTO, A.; MAQUEDA, A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; LAGALY, G. An unusually expandable low-charge vermiculite. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 319–327, 1987.

JUSTO, A.; MAQUEDA, C.; PEREZ-RODRIGUEZ, J. L.; MORILLO, E. Expansibility of Some Vermiculites. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 4, n. 509–519, 1989.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KLEIN, C.; HURLBUT JR., C. S. **Manual of Mineralogy (after James D. Dana)**. 21. ed. New York: Wiley, 1977.

KOKSAL, F.; GENCEL, O.; KAYA, M. Combined effect of silica fume and expanded vermiculite on properties of lightweight mortars at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 88, p. 175–187, 2015.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 51, p. 127–187, 2015.

KRESTEN, P.; BERGGREN, G. The thermal decomposition of vermiculite. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 171–182, 1978.

KUDŽMA, A.; ANTONOVIČ, V.; STONYS, R.; ŠKAMAT, J. The Investigation of Properties of Insulating Refractory Concrete with Portland Cement Binder. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 96, n. 012015, p. 1–8, 2015.

L´HÔPITAL, E.; LOTHENBACH, B.; KULIK, D. A.; SCRIVENER, K. Influence of calcium to silica radio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 85, p. 111–121, 2016.

LARRARD, F. De. **Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach**. [s.l.] : CRC Press, 1999. Google-Books-ID: tXHjwTa0_tkC.

LEMMA, R.; CASTELLANO, C. C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; RAHHAL, V.; IRASSAR, E. F. Thermal Transformation of Illitic-Chlorite Clay and Its Pozzolanic Activity. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A.; MARTIRENA, F. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Netherlands, Dordrecht: Springer, 2018. p. 266–272.

LEMMA, R.; IRASSAR, E. F.; RAHHAL, V. Calcined Illitic Clays as Portland Cement Replacements. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer, 2015. p. 269–276.

LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral 2015**. Brasília: DNPM/MME, 2016. v. 35

LOOTENS, D.; JOUSSET, P.; MARTINIE, L.; ROUSSEL, N.; FLATT, R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 401–408, 2009.

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Eds.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Londres: CRC Press, 2016. p. 117–211.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. [s. l.], v. 41, n. 12, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010, p. 1244–1256, 2011.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 209–226, 2006.

MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. de O.; PILEGGI, R. G. Pre-hydration influence on cement consolidation. In: PROC. THE 14TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMESTRY OF CEMENT 2015, Beijing. **Anais**... . In: THE 14TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMESTRY OF CEMENT. Beijing

MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. de O.; PILEGGI, R. G. TENSÃO DE ESCOAMENTO DE SUSPENSÕES HIDRATADAS DE CIMENTO PORTLAND CALCULADAS PELO MODELO YODEL. In: 61° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA 2017, Gramado. **Anais**... . In: 61° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Gramado

MACIEL, M. H.; SOARES, G. S.; ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], p. 16, 2018.

MARCHETTI, G.; POKORNY, J.; TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; RAHHAL, V.; PAVLIK, Z.; ČERNÝ, R.; IRASSAR, E. F. Blended Cements with Calcined Illitic Clay: Workability and Hydration. In: MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Netherlands, Dordrecht: Springer, 2018. p. 310–317.

MARWA, E. M. M.; HILLIER, S.; RICE, C. M.; MEHARG, A. A. Mineralogical and chemical characterization of some vermiculites from the Mozambique Belt of Tanzania for agricultural use. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 1–17, 2009.

MASSAZZA, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea`s Chemistry of Cement and Concrete**. 4th. ed. London: Arnold Publishers, 1998. p. 485–500.

MEDEIROS, M. A.; SANSIVIERO, M. T. C.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M. Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 45, n. 4, p. 213–219, 2009.

MEDRI, V.; PAPA, E.; MAZZOCCHI, M.; LAGHI, L.; MORGANTI, M.; FRANCISCONI, J.; LANDI, E. Production and characterization of lightweight vermiculite/geopolymer-based panels. **Materials and Design**, [s. l.], v. 85, p. 266–274, 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete. Microestruture, Properties and Materials**. 3rd edition ed. USA: McGraw-Hill, 2006.

MIDGLEY, H. G.; MIDGLEY, C. M. The Mineralogy of Some Commercial Vermiculites. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 4, p. 142–150, 1960.

MIELENZ, R. C.; WITTE, L. P.; GLANZ, O. J. Effect of calcination on natural pozzolans. In: 1950, Philadelphia. **Anais**... . In: SYMPOSIUM ON USE OF POZZOLANIC MATERIALS IN MORTARS AND COMCRETE. ASTM STP-99. Philadelphia

MILLER, R. G. **Beyond ANOVA**. 1 ed ed. Flórida, EUA: CRC Press, 1997. Disponível em: <https://books.google.com/books/about/Beyond_ANOVA.html?hl=pt-BR&id=nz241IjmSGgC>. Acesso em: 21 nov. 2017.

MINARD, H.; GARRAULT, S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 37, n. 10, p. 1418–1426, 2007.

MITTAL, V. Epoxy-Vermiculite Nanocomposites as Gas Permeation Barrier. **Journal of Composite Materials**, [s. l.], v. 42, p. 2829–2839, 2008.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 140, p. 10–19, 2017.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus. **Silva Lusitana**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 207–216, 2002.

NARASIMHA, K. N. P.; RAMALINGAIAH, H.; MELKA, K.; KRISHNAVENI, K.; PRASAD, P. S. R.; KRISHNAIAH, C.; JAYAPPA, K. S.; GANESHA, A. V. Vermiculite mineralization associated with ultramfics in Agasthyapura area, Mysore Dist., Karnataka State, India - A Mineralogical Study. **Acta Geodynamica Geomaterialia**, 144. [s. l.], v. 3, n. 4, 144, p. 19–31, 2006.

NBR NM 65. **Cimento portland - Determinação do tempo de pega**, 2003. . Acesso em: 8 ago. 2016.

NICOLEAU, L.; NONAT, A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 86, p. 1–11, 2016.

OLIVEIRA, I. R. De; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

Palabora Mining Company Ltd. [s.d.]. Disponível em: <http://www.palabora.com/our_products.asp>. Acesso em: 25 jun. 2018.

PALOMAR, I.; BARLUENGA, G.; PUENTES, J. Lime–cement mortars for coating with improved thermal and acoustic performance. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 75, p. 306–314, 2015.

PARIS, J. M.; ROESSLER, J. G.; FERRARO, C. C.; DEFORD, H. D.; TOWNSEND, T. G. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 121, p. 1–18, 2016.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. A new model to predict the minimum viscosity of ceramic suspensions. **Cerâmica**, [s. l.], v. 46, n. 299, p. 160–165, 2000.

RAHHAL, V.; PAVLÍ, Z.; TREZZA, M.; CASTELLANO, C.; TIRONI, A.; KULOVANÁ, T.; POKORNÝ, J.; ČERNÝ, R.; IRASSAR, E. F. Red Ceramic Wastes: A Calcined Clay Pozzolan. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. RILEM BookseriesSpringer Heidelberg: Karen Scrivener and Aurélie Favier, 2015. v. 10p. 179–187.

RAMÍREZ-VALLE, V.; JIMÉNEZ DE HARO, M. C.; AVILÉS, M. A.; DURÁN, A.; PASCUAL, J.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. Effect of interlayer cátions on high-temperature phases of vermiculite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 147–155, 2006.

RASHAD, A. M. Review. Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 125, p. 53–62, 2016.

Representação de uma folha trioctaédricas e dioctaédrica. [s.d.]. Disponível em: <http://www.cefns.nau.edu/geology/naml/Meteorite/Book-GlossaryP.html>. Acesso em: 1 maio. 2018.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA). **Materials Research**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 974–981, 2014.

ROJAS-RAMÍREZ, R. A.; MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. de O.; PILEGGI, R. G.; VIEIRA-COELHO, A. C.; GOUVEA, D. Influência da calcinação do resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas. In: 61° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA 2017, Gramado-Brasil. **Anais**... . In: 61° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Gramado-Brasil

ROMANO, R. C. de O. **Avaliação das interações fisico-químicas entre resíduo de bauxita e cimento Portland.** [s.l.] : FAPESP, 2015.

ROMANO, R. C. O. **Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil**. 2013. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ROMANO, R. C. O.; SOUZA, R. B. De; CÂMPORA, F. L.; SEABRA, M. A.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Efeito da utilização de cales e filitos nas propriedades de pastas cimentícias. In: IX SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS 2011a, Belo Horizonte - MG. **Anais**... . In: IX SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS. Belo Horizonte - MG

ROMANO, R. C. O.; TAKAHASHI, M. M.; LIBERATO, C. C.; PILEGGI, R. G. Fresh and hardened characterization of air-entrained cement pastes. In: XIII ICCC INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT 2011b, Madrid. **Anais**... . In: XIII ICCC INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Madrid

SAAD, M. N. A.; ANDRADE, W. P.; PAULON, V. A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made from clay. Concrete International 4 (7), 59-65 (1982). **Concrete International**, [s. l.], v. 4, n. 7, p. 59–65, 1982.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, Metakaolin and Calcined Clays. [s. l.], v. 23, n. 6, Metakaolin and Calcined Clays, p. 441–454, 2001.

SANT, G.; FERRARIS, C. F.; WEISS, J. Rheological properties of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 38, n. 11, p. 1286–1296, 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2a. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SCHACKOW, A.; EFFTING, C.; FOLGUERAS, M. V.; GÜTHS, S.; MENDES, G. A. Mechanical and thermal properties of lightweight concretes with vermiculite and EPS using air-entraining agent. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 57, p. 190–197, 2014.

SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 55, p. 374–382, 2015.

SCHUMANN, W. **Gemstones of the World**. 5 edition ed. New York: Sterling Publishing Co Inc, 2013.

SCRIVENER, K.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. **Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO2, cement based materials industry**: UNEP's Sustainable Building and Climate Initiative. Paris: United Nations Environment Programme (UNEP), 2017.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. [s. l.], v. 41, n. 7, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement, p. 651–665, 2011.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microestructural Analysis of Cementitious Materials**. Florida: CRC Press, 2016.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. M. **Alkali-activated cements and concretes**. London, New York: Taylor & Francis, 2006.

SHOUKRY, H.; KOTKATA, M. F.; ABO-EL-ENEIN, S. A.; MORSY, M. S.; SHEBL, S. S. Enhanced physical, mechanical and microstructural properties of lightweight vermiculite cement composites modified with nano metakaolin. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 112, p. 276–283, 2016.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. Metakaolin. In: **Supplementary Cementing Materials**. 1. ed. Berlin: Springer, 2011. p. 175–230.

SILVA, B. F.; M. S. B. DE BARROS, M.; MONTE, R. Determinação do módulo de deformação de argamassas: avaliação dos métodos de ensaio e formatos de corpo-de-prova. In: XII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO 2008, Fortaleza - CE. **Anais**... . In: XII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Fortaleza - CE. Acesso em: 29 set. 2017.

SILVA, H. H. A. B. **Caracterização Mineralógica e Filiação da Vermiculita da Mina Cerrado III – Sanclerlândia – GO**. 2006. Dissertação de mestrado - UNB, Brasília, 2006.

SILVA, L. M.; RIBEIRO, R. A.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M. Role of lightweight fillers on the properties of a mixed-binder mortar. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 19–24, 2010.

SINGH, M.; GARG, M. Reactive pozzolana from Indian clays—their use in cement mortars. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1903–1907, 2006.

SLADE, P. G.; SELF, P. G.; QUIRK, J. P. The Interlayer Structure of La-Vermiculite. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 629–635, 1998.

SLEIMAN, H.; PERROT, A.; AMZIANE, S. A new look at the measurement of cementitious paste setting by Vicat test. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 681–686, 2010.

SMITH, P. A.; HAERLE, A. G. Particle crowding analysis of slip castings. **Journal American Ceramic Society**, 3. [s. l.], v. 78, 3, p. 809–812, 1995.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**, [s. l.], v. 74, p. 211–278, 2012.

Special Coatings - The Vermiculite Association. 2016. Disponível em: <http://www.vermiculite.org/applications/special-coatings>. Acesso em: 27 jul. 2016.

STRUBLE, L. J.; LEI, W.-G. Rheological changes associated with setting of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 224–230, 1995.

SUQUET, H.; CHEVALIER, S.; MARCILLY, C.; BARTHOMEUF, D. Preparation of porous materials by chemical activation of Llano vermiculite. **Clay Minerals**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 49–60, 1991.

TA INSTRUMENTS. **TAM Air. Isothermal Calorimeter. Operator's Manual.** Denmark: TA Instruments, 2012. v. Revision G

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

TAYLOR, H. F. W.; BARRET, P.; BROWN, P. W.; DOUBLE, D. D.; FROHNSDORFF, G.; JOHANSEN, V.; MÉNÉTRIER-SORRENTINO, D.; ODLER, I.; PARROTT, L. J.; POMMERSHEIM, J. M.; REGOURD, M.; YOUNG, J. F. The hydration of tricalcium silicate: RILEM committee 68-MMH, Task Group 3. **Matériaux et Constructions**, n°102. [s. l.], v. 17, n°102, p. 457–468, 1984.

TAYLOR-LANGE, S. C.; LAMON, E. L.; RIDING, K. A.; JUENGER, M. C. G. Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 108, p. 84–93, 2015.

TEUTONICO, J. M.; MCCAIG, I.; BURNS, C.; ASHURST, J. The Smeaton Project: Factors Affecting the Properties of Lime-Based Mortars. **APT Bulletin**, [s. l.], v. 25, n. (3/4), p. 32–49, 1993.

THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J. J.; BULLARD, J. W.; BISHNOI, S.; DOLADO, J. S.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. [s. l.], v. 41, n. 12, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010, p. 1257–1278, 2011.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 37, p. 319–327, 2013.

TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J. P.; AMERICANO, B. B.; FAIRBAIRN, E. M. R. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 37, p. 1357 – 1365, 2007.

TORRENT, R. J. A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site. **Materials and Structures**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 358–365, 1992.

TREZZA, M. A.; TIRONI, A.; IRASSAR, E. F.; MARTIRENA, F.; FAVIER, A.; SCRIVENER, K. Thermal Activation of Two Complex Clays (Kaolinite-Pyrophillite-Illite) from Tandilia System, Buenos Aires, Argentina. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Netherlands, Dordrecht: Springer, 2018.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: **Luz, A. B.; Lins, F. A. (Org.) Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações.** Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2005. p. 677–698.

URABE, K.; OSAKA, J.; YAMADA, H. Thermal transformation of vermiculite weathered from biotite. **Journal of The Clay Science Society of Japan**, [s. l.], v. 11, p. 17–24, 1971.

U.S.G.S. - U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2017**. Virginia, USA.

VALÁŠKOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G. H. Vermiculite: Structural properties and examples of the use. In: VALÁŠKOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G. H. (Eds.). **Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application**. Cap. 11[s.l.] : InTech, 2012. p. 209–238.

VALÁŠKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; BARABASZOVÁ, K. Č.; MATĚJKA, V.; HUNDÁKOVÁ, M.; PAZDZIORA, E.; KIMMER, D. New aspects on vermiculite filler in polyethylene. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 72, p. 110–116, 2013.

Vermiculite_Horticultural_Brochure. 2014. Disponível em: <https://www.vermiculite.org/wp-content/uploads/2014/09/Vermiculite_Horticultural_Brochure.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2016.

WALKER, G. F. Vermiculite minerals. In: BROWN, G. (Ed.). **Identification and Crystal Structures of Clay Minerals**. Cap.7London.

WALKER, G. F.; COLE, W. F. The vermiculite minerals. In: MACKENZIE, R. C. (Ed.). **The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society**. Cap7Londres. p. 191–206.

WEAVER, C. E.; POLLARD, L. D. **The Chemistry of Clay Minerals. Developments in Sedimentology. Vermiculite**. [s.l.] : Elsevier, 1973. v. 15

WEBB, T. Miscellaneous Localities of Minerals. New Localitites of Tourmalines and Talc. - Extract from letter to the Editor. **The American Journal of Science and Arts.**, [s. l.], v. VII, p. 55, 1824.

WESTMAN, A. E. R.; HUGILL, H. R. The Packing of Particles1. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 13, n. 10, p. 767–779, 1930.

XU, Q.; HU, J.; RUIZ, J. M.; WANG, K.; GE, Z. Isothermal calorimetry tests and modeling of cement hydration parameters. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 499, n. 1–2, p. 91–99, 2010.

ZENDRI, E.; LUCCHINI, V.; BISCONTIN, G.; MATTEO MORABITO, Z. Interaction between clay and lime in “cocciopesto” mortars: a study by 29Si MAS spectroscopy. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 1–7, 2004.

ZHANG, J.; WEISSINGER, E. A.; PEETHAMPARAN, S.; SCHERER, G. W. Early hydration and setting of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 1023–1033, 2010.

ZUDA, L.; ROVNANÍK, P.; BAYER, P.; ČERNÝ, R. Thermal properties of alkali-activated aluminosilicate composite with lightweight aggregates at elevated temperatures. **Fire Materials**, [s. l.], v. 35, p. 231–244, 2011.