ENGLER APAZA MEDINA

**POZOLANICIDADE DO METACAILIM EM SISTEMAS BINÁRIOS COM
CIMENTO PORTLAND E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO**

São Paulo
2011

ENGLER APAZA MEDINA

**POZOLANICIDADE DO METACaulim EM SISTEMAS BINÁRIOS COM
CIMENTO PORTLAND E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia.

São Paulo
2011

ENGLER APAZA MEDINA

**POZOLANICIDADE DO METACAUIM EM SISTEMAS BINÁRIOS COM
CIMENTO PORTLAND E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues
de Figueiredo

São Paulo
2011

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

São Paulo, 22 de novembro de 2011.

Engler Apaza Medina (autor)

Prof. Dr. Antônio Domingues de Figueiredo
(orientador)

FICHA CATALOGRÁFICA

Medina, Engler Apaza

Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio / E.A. Medina. -- São Paulo, 2011.

134 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Materiais de construção 2. Cimento Portland 3. Hidróxido cálcio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

Dedicatória

Sem a presença constante daqueles que são minha força permanente, com certeza teria caído ao longo destes anos de estudo. Dedico este mestrado com muito amor e carinho:

Aos meus pais, Evacio Apaza e Maria Pilar Medina.

Aos meus irmãos, Anghi Gleni, Euler Edson, Astrit Anghela, Eduardo, Miriam e Antonela.

Todos vocês são a razão dos meus grandes esforços.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar saúde, paz e força nos momentos mais difíceis ao longo da minha estadia em São Paulo.

Ao Prof. Dr. Antonio Domingues de Figueiredo meu agradecimento especial, pela orientação, pelo apoio, pelas valiosas contribuições, conselhos e toda ajuda que tem me dado durante a fase do mestrado.

À Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto, pela co-orientação, o meu respeito e enorme admiração por sua conduta, nas diversas reuniões, até a conclusão desta importante etapa da minha vida profissional.

Ao Dr. Yushiro Kiara, por ter aberto as portas da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) para meus estudos complementares, pelas contribuições e críticas construtivas no exame de qualificação e pelos conselhos pessoais e profissionais que muito contribuíram para engrandecer minha formação.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por ter me dado a oportunidade de realizar dois grandes sonhos: ser seu aluno e obter o título de Mestre em Engenharia.

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), particularmente, ao supervisor do Laboratório de Cimentos, M.Sc. Flávio André da Cunha Munhoz, pelas contribuições específicas sobre o uso do metacaulim.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), por disponibilizar seu Laboratório de Materiais. Em especial, ao Dr. Valdecir Angelo Quarcioni e ao Eng. Fabiano Ferreira Chotoli, pelo atendimento na realização de ensaios cruciais da pesquisa.

Ao Laboratório de Microestrutura do Departamento de Construção Civil (PCC) da EPUSP. Ao técnico Mário Souza Takeashi, pela execução dos ensaios de TG.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da EPUSP, pelos ensaios realizados da Difração de raios-X

Ao Dr. Luciano Gobbo da PANalytical, pelo importante auxílio na difratometria quantitativa de raios-X.

Ao Dr. Juarez Hoppe Filho, com quem tive a oportunidade de compartilhar as primeiras etapas desta pesquisa, e pelas sugestões importantes e conselhos.

À Fatima Domingues, pela orientação ao ingresso do mestrado e por toda ajuda durante o estudo.

Ao Engenheiro Renato Landmann da BRÜCKEN Engenharia, pelos múltiplos apoios brindados aqui no Brasil, tudo que você tem feito por mim irá perdurar por toda a vida.

Aos colegas do curso de pós-graduação, pela alegria da convivência em momentos profissionais, Melquiades, Brunoro, Daniel, grandes amigos.

Aos meus colegas de Puno, mestres da EPUSP, Raúl, Alexei, Arturo, Marco.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante a pesquisa.

Aos meus amigos do Brasil, colegas e futuros Engenheiros, Cornélio, Leandro, Carlos Luz, Bruno Lima, Guilherme, Carlindo, Thiago, Gian, Murilo, Vitor, Jerry, Stefany, Vanessa, Julia, Mayara, Stefanie.

Aos meus amigos do Perú, Marco Wilfredo, Lizardo, Edwin, Napoleon, Alfredo, Santiago, Alex, Saúl, Gerardo, Fernando, Cesar, Yerman, Agustin, pelas alegrias compartilhadas nas férias, pelos ânimos e forças.

Ao Pipo, companheiro de toda minha vida, só você sabe as penumbras passadas nestes anos, obrigado pelas forças de luta infinita que foram imprescindíveis para o encerramento deste grande sonho.

Por fim, agradecimentos a toda minha família pelo incentivo a este estudo, em especial ao meu pai e minha mãe. Vocês são meus exemplos de vida, de luta e coragem. Vocês são responsáveis pelo que eu faça de bom. Obrigado pelo apoio, por entender minha ausência em Perú e por me ajudarem em todos os sentidos possíveis. Quando pensava que era loucura sair de Juliaca para São Paulo para fazer o teste, vocês confiaram na minha capacidade mais do que eu mesmo, a vocês serei eternamente grato.

Muito Obrigado

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

POZOLANICIDADE DO METACAILIM EM SISTEMAS BINÁRIOS COM CIMENTO PORTLAND E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Autor: Engler Apaza Medina
Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues de Figueiredo

O metacaulim é um material pozzolânico que vem sendo pesquisado e adotado em vários países. O metacaulim é constituído basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na fase amorfa, capaz de reagir com o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gerado durante a hidratação do cimento Portland, formando produtos hidratados similares aos decorrentes da hidratação direta do clínquer Portland. Esta pozzolana acelera o processo de hidratação do cimento, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional. O conhecimento das características do metacaulim que influenciam a interação com a cal, se faz necessário para subsidiar medidas preventivas com relação ao consumo de portlandita. O presente trabalho visa determinar as características físico-químicas relevantes para o entendimento da atividade pozzolânica, avaliando as reações propiciadas pelo metacaulim em sistemas binários. Para este propósito, realizaram-se estudos experimentais em pasta e concreto, usando as técnicas de difratometria de raios X e de termogravimetria. As etapas experimentais consistiram: na caracterização do metacaulim, com ênfase na determinação do teor da fase amorfa; a avaliação da cinética da reação em sistema metacaulim/hidróxido de cálcio e análise da evolução da hidratação de cimento com alto teor de metacaulim. Nos sistemas cimentícios de concretos com diferentes teores de substituição de metacaulim com e sem cal hidratada, foi avaliado o comportamento da resistência à compressão. No metacaulim estudado, o teor da fase amorfa foi de 74,60% e o restante (25,40%) atua como material inerte, e o consumo máximo por atividade pozzolânica, foi de 1,34 gr de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /grama de fase amorfa de metacaulim. Na evolução das reações, por atividade pozzolânica o C-S-H foi formando gradativamente. A adição de 15% de metacaulim e 5% de cal hidratada em concretos proporcionou um ganho de resistência de 17% a mais em função do concreto de referência.

Palavras-chave: Cimento Pozzolânico, Metacaulim, Hidróxido de Cálcio, Pasta, Concreto.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

POZZOLANIC METAKAOLIN IN THE BINARY SYSTEMS WITH PORTLAND CEMENT AND CALCIUM HIDROXIDE

Autor: Engler Apaza Medina
Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues de Figueiredo

The metakaolin is a pozzolanic material that has been investigated and adopted in several countries. The metakaolin consists primarily of silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) in the amorphous phase, and can react with calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generated during hydration of Portland cement to form products similar to those obtained during Portland clinker basic hydration. This pozzolana could accelerate the hydration of cement, forming calcium silicate hydrate (C-S-H) additional. The knowledge of the characteristics of metakaolin that influence the interaction with lime provides the necessary subsidize to prevent excessive consumption of portlandite. This paper aims to determine the physical and chemical relevant characteristics in order to understand the pozzolanic activity, evaluating the responses provided by the metakaolin in binary systems. For this purpose, experimental studies were conducted in paste and concrete, using the techniques of X-ray diffraction and thermogravimetry. The experimental steps consisted of: the characterization of metakaolin, with emphasis on determining the amorphous phase content, this evaluation of the kinetics of the reaction system metakaolin and calcium hydroxide; The analysis of the evolution of the cement hydration with high content of metakaolin. In cementitious systems of concrete with different metakaolin replacement levels with and without hydrated lime, was rated the behavior of the compressive strength. The content of amorphous phase In the studied metakaolim was 74.60% and the remainder (25.40%) acts as an inert material, and the máximo consumption by pozzolanic activity was 1.34 g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g amorphous phase of metakaolin. During the evolution of pozzolanic reactions, the C-S-H was gradually formed. The addition of 15% metakaolin and 5% hydrated lime in concrete has a strength gain of 17% more depending on the reference concrete.

Keywords: Pozzolan Cement, Metakaolin, Calcium Hidroxide, Paste, Concrete.

SUMARIO

CAPÍTULO I

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Considerações iniciais.....	1
1.2	Principais pesquisas relacionadas ao tema.....	3
1.3	Objetivo.....	4
1.4	Justificativa.....	5
1.5	Estrutura da dissertação.....	6

CAPÍTULO II

2	SINTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL.....	9
2.1	Material pozolânico.....	9
2.2	Experiência Brasileira com as pozolanas de argilas calcinadas.....	10
2.3	Metacaulim.....	11
2.4	Características químicas, mineralógicas e físicas.....	13
	2.4.1 Características químicas.....	13
	2.4.2 Características mineralógicas.....	16
	2.4.3 Características físicas.....	17
2.5	Atividade e reatividade pozolânica do metacaulim.....	19
	2.5.1 Influência da calcinação na atividade pozolânica.....	20
	2.5.2 Influência do método básico de produção.....	21
	2.5.3 Influência da moagem.....	21
2.6	Sistemas e reações pozolânicas.....	22
	2.6.1 Sistema Pozolana – Hidróxido de Cálcio.....	22
	2.6.2 Sistema Pozolana – Cimento.....	24
2.7	Efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto endurecido.....	25
	2.7.1 Resistência à compressão axial.....	25
2.8	Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Normas ABNT NBR 15894:2010	27

2.8.1 Requisitos químicos.....	28
2.8.2 Requisitos físicos.....	30
2.8.3 Requisitos de desempenho.....	31

CAPÍTULO III

3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Introdução.....	33
3.2 Parâmetros da Norma ABNT NBR 15894: 2010.....	34
3.2.1 Índice de desempenho com cimento aos sete dias.....	34
3.2.2 Determinação da finura por meio da peneira 45 µm.....	37
3.3 Metodologia experimental do estudo em pasta.....	38
3.3.1 Atividade pozolânica.....	38
3.3.1.1 Metacaulim e hidróxido de cálcio.....	38
3.3.2 Pastas com alto teor de metacaulim.....	39
3.3.2.1 Cimento CP V – ARI e Metacaulim.....	39
3.3.3 Métodos de ensaio.....	40
3.3.4 Síntese do planejamento experimental do estudo em pasta.....	44
3.4 Metodologia experimental do estudo em concreto.....	45
3.4.1 Variáveis de estudo.....	46
3.4.2 Parâmetros de dosagem.....	47
3.4.3 Moldagem, armazenamento e cura dos corpos-de-prova.....	50
3.4.4 Preparo dos corpos-de-prova.....	50
3.4.5 Procedimento de ensaio.....	51
3.4.6 Síntese do planejamento experimental do estudo em concreto.....	52
3.5 Materiais empregados.....	53
3.5.1 Metacaulim.....	53
3.5.2 Cimento.....	53
3.5.3 Cal hidratada e hidróxido de cálcio p.a.	55
3.5.4 Agregado miúdo.....	57
3.5.5 Agregado graúdo.....	57
3.5.6 Aditivo dispersante.....	58

CAPÍTULO IV

4	CARACTERIZAÇÃO DO METACAILIM.....	59
4.1	Introdução.....	59
4.2	Características físicas.....	60
4.2.1	Massa específica.....	60
4.2.2	Área específica BET.....	60
4.2.3	Distribuição granulométrica.....	61
4.3	Características químicas.....	62
4.3.1	Análise química.....	62
4.3.2	Difratometria de raios X - Rietveld.....	63
4.3.3	Análise termogravimétrica TG/DTG.....	67
4.4	Avaliação da atividade pozolânica.....	69
4.4.1	Ensaio Chapelle e análise dos solúveis.....	69
4.4.2	Atividade pozolânica em pasta com hidróxido de cálcio p.a.....	72
4.4.2.1	Grau de reação da fase amorfa do metacaulim.....	73
4.5	Síntese da caracterização física e química do metacaulim.....	74

CAPÍTULO V

5	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS EM PASTA E CONCRETO	75
5.1	Ensaaios em pastas.....	75
5.1.1	Atividade pozolânica - reação hidróxido de cálcio / metacaulim.....	75
5.1.1.1	Difração de raios X.....	76
5.1.1.2	Termogravimetria.....	78
5.1.1.3	Resistência à compressão.....	82
5.1.2	Evolução da hidratação de cimento com alto teor de metacaulim.....	82
5.1.2.1	Difração de raios X.....	83
5.1.2.2	Termogravimetria.....	85
5.1.2.3	Resistência à compressão.....	89
5.2	Ensaaios em concretos.....	91
5.2.1	Resistência à compressão axial.....	91

CAPÍTULO VI

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	97
6.1	Conclusões.....	97
6.1.1	Parâmetros da norma ABNT NBR 15894:2010.....	97
6.1.2	Caracterização física e química do metacaulim.....	97
6.1.3	Sistema I: reação hidróxido de cálcio / metacaulim.....	99
6.1.4	Sistema II: hidratação de cimento com alto teor de metacaulim.....	100
6.1.5	Resistência à compressão axial em concretos.....	101
6.2	Sugestões para pesquisas futuras.....	102
	REFÊRENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	103
	APÊNDICE 1 - Atividade pozolânica.....	110
	APÊNDICE 2 - Pastas com alto teor de metacaulim.....	119
	APÊNDICE 3 – Concreto.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Resistência à compressão aos 7 dias de ensaio para argamassa A e B.....	36
Figura 3.2 - Descrição das pastas estudadas.....	38
Figura 3.3 - Prensa hidráulica EMIC.....	43
Figura 3.4 - Ensaio à compressão aos 182 dias, pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.....	43
Figura 3.5 - Ensaio realizado para o sistema pozolânico; pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, relação água/sólido 0,60...	44
Figura 3.6 - Ensaio realizado na pasta cimentícia: 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim.....	45
Figura 3.7 - Ensaio de resistência à compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico.....	51
Figura 3.8 - Etapas iniciais e estudo base do planejamento experimental realizado em concreto.....	52
Figura 3.9 - Distribuição granulométrica a laser do cimento CP V-ARI.....	53
Figura 3.10 - Difração de raios X do cimento CP V-ARI.....	54
Figura 3.11 - Termogravimetria do cimento CP V-ARI.....	55
Figura 3.12 - Distribuição granulométrica a laser do hidróxido de cálcio p.a.....	56
Figura 3.13 - Termogravimetria do hidróxido de cálcio anidro.....	56
Figura 4.1 - Técnicas utilizadas para a caracterização do metacaulim.....	59
Figura 4.2 - Distribuição granulométrica a laser do metacaulim.....	61
Figura 4.3 - Difração de raios X do metacaulim anidro.....	64
Figura 4.4 - Difractograma do metacaulim e ilustração da composição relativa no metacaulim.....	65
Figura 4.5 - Porcentagens da sílica, alumina e ferro dos óxidos totais e óxidos amorfo do metacaulim.....	67
Figura 4.6 - Termogravimetria do metacaulim.....	68
Figura 5.1 - Síntese global dos resultados analisados.....	75
Figura 5.2 - Difractogramas da evolução da reação da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60, para as idades de 7, 56 e 182 dias.....	76
Figura 5.3 - Detalhe do pico de 100% de intensidade do C-S-H formado no sistema pozolânico.....	77
Figura 5.4 - Avaliação semiquantitativa, por difração de raios-X, do teor de portlandita, na pasta pozolânica. Análise no pico referente à intensidade de 100% da portlandita.....	78
Figura 5.5 - TG e DTG: 7, 28, 56, 114, 154 e 182 dias de idade, da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60.....	79
Figura 5.6 - Água combinada (C-S-H + aluminatos) e portlandita consumida no sistema pozolânico em função do tempo de reação.....	81
Figura 5.7 - Hidróxido de cálcio consumido em função da água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos).....	81

Figura 5.8 - Resistência à compressão da pasta com 45% de hidróxido de cálcio + 55% de metacaulim.....	82
Figura 5.9 - Difrátogramas da evolução da hidratação da pasta 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim na relação água/sólido = 0.45, para as idades de 7, 56, 91 e 182 dias.....	84
Figura 5.10 - TG e DTG: 1, 3, 7, 28, 56, 91 e 182 dias de idade, da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.....	86
Figura 5.11 - Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de metacaulim.....	87
Figura 5.12 - Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de cinza volante (fonte tese doutorado de Hoppe Filho).....	87
Figura 5.13 - Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de metacaulim.....	88
Figura 5.14 - Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de cinza volante (fonte tese doutorado de Hoppe Filho).....	88
Figura 5.15 - Resistência à compressão em pasta a 180 dias de idade: cimento CP V – ARI, metacaulim e cinza volante.....	90
Figura 5.16 - Resistência à compressão do concreto de referência comparada para cada teor de substituição com metacaulim e metacaulim + cal hidratada, em diferentes idades.....	92
Figura 5.17 - Comportamento da resistência à compressão do concreto com diferentes teores de metacaulim e metacaulim + cal hidratada para idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 360 dias.....	94
Figura 5.18 - Resistência à compressão em função do efeito isolado do teor de substituição a 360 dias de idade.....	95

APÊNDICE

Figura 1.1 - TG e DTG do metacaulim HP e do hidróxido de cálcio p.a.....	110
Figura 1.2 - TG e DTG da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60.....	113
Figura 1.3 - Difrátograma de Raios X e faces identificadas, da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60, para as idades de 7, 55 e 182 dias.....	115
Figura 2.1 - TG e DTG da pasta com 50% de cimento CP V - ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.....	121
Figura 2.2 - Difrátogramas de Raios X e faces identificadas, da pasta 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim na relação água/sólido = 0,45, para as idades de 7, 56, 91 e 182 dias.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Requisitos químicos exigidos pelas normas de materiais pozolânicos	14
Tabela 2.2 - Composição química típica de metacaulim de alta reatividade.....	15
Tabela 2.3 - Requisitos físicos exigidos pelas normas de materiais pozolânicos.....	18
Tabela 2.4 - Composição química teórica Caulinita e Metacaulinita.....	28
Tabela 2.5 - Requisitos químicos e limites que deve atender o metacaulim.....	29
Tabela 2.6 - Requisitos físicos e limites que deve atender o metacaulim.....	31
Tabela 2.7 - Proporções de materiais segundo metodologias das normas.....	31
Tabela 2.8 - Requisitos de desempenho que deve atender o metacaulim.....	32
Tabela 3.1 - Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos-de-prova cilíndricos.....	35
Tabela 3.2 - Porcentagens dos agregados misturados e P.U.C. obtidos.....	47
Tabela 3.3 - Características dos agregados utilizados.....	48
Tabela 3.4 - Água em litros/m ³ em função do tamanho máximo do agregado graúdo e consistência.....	48
Tabela 3.5 - Proporções pó m ³ para o concreto de referência.....	48
Tabela 3.6 - Quantidades de materiais por metro cúbico de concreto.....	49
Tabela 3.7 - Análise química por fluorescência de raios X do cimento CP V-ARI....	54
Tabela 3.8 - Compostos identificados no cimento CP V – ARI anidro.....	54
Tabela 3.9 - Características físicas do agregado miúdo.....	57
Tabela 3.10 - Valores granulométricos percentuais do agregado miúdo.....	57
Tabela 3.11 - Características físicas do agregado graúdo.....	58
Tabela 3.12 - Valores granulométricos percentuais do agregado graúdo.....	58
Tabela 4.1 - Valores granulométricos percentuais do metacaulim.....	61
Tabela 4.2 - Análise química por via úmida do metacaulim.....	62
Tabela 4.3 - Compostos cristalinos identificados no metacaulim.....	64
Tabela 4.4 - Composição das fases presentes no metacaulim.....	65
Tabela 4.5 - Distribuição da sílica, alumina e ferro na fase amorfa do metacaulim..	67
Tabela 4.6 - Resultados da termogravimetria para o metacaulim.....	68
Tabela 4.7 - Resultado de atividade pozolânica do metacaulim.....	69
Tabela 4.8 - Teor de solúveis, expressos em óxidos, do metacaulim <i>in natura</i> após ataque com HCl (1:50) e lavagem com Na ₂ CO ₃ e percentual referente ao total determinado por análise química por via úmida.....	71
Tabela 4.9 - Teor percentual dos elementos solubilizados do metacaulim, expressos em óxidos determinados após ensaio Chapelle, calculados em relação aos teores da fase amorfa.....	71
Tabela 4.10 - Teor de solúveis, expressos em óxidos, do metacaulim <i>in natura</i> , após ensaio Chapelle e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração amorfa.....	71
Tabela 4.11 - Teor de solúveis, expressos em óxidos, do metacaulim <i>in natura</i> , da pasta com metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração amorfa.....	72
Tabela 4.12 - Teor de óxidos dissolvidos e percentuais correspondente à fração amorfa do metacaulim.....	73
Tabela 4.13 - Síntese dos resultados da caracterização do metacaulim.....	74

Tabela 5.1 - Perdas de massa corrigida para a base de não voláteis, da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.....	80
Tabela 5.2 - Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim.....	87
Tabela 5.3 - Resistência à compressão: pasta referência 100% CP V – ARI, pasta 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim e pasta 50% de cimento CP V – ARI e 50% de cinza volante, nas diferentes idades.....	89
Tabela 5.4 - Resumo dos resultados de compressão axial, “slump” 80±10 mm.....	91

APÊNDICE

Tabela 1.1 - Perdas de massa do hidróxido de cálcio p.a.....	110
Tabela 1.2 - Perdas de massa da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.....	114
Tabela 1.3 - Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.....	114
Tabela 1.4 - Nome dos compostos e fórmulas químicas, da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0,60, para as idades de 7, 56 e 182 dias.....	116
Tabela 1.5 - Resistência à compressão da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0,60, para as idades de 7, 28, 56, 114, 154 e 182 dias.....	118
Tabela 2.1 - Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos 0,45.....	119
Tabela 2.2 - Perdas de massa, teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos 0,45.....	119
Tabela 2.3 - Perdas de massa da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.....	122
Tabela 2.4 - Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.....	122
Tabela 2.5 - Nome dos compostos e fórmulas químicas, da pasta 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45, para as idades de 7, 56, 91 e 182 dias.....	124
Tabela 2.6 - Resistência à compressão da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim nas idades 1, 3, 7, 28, 56, 91 e 182.....	126
Tabela 3.1 - Resistência à compressão dos concretos executados com cimento CP V – ARI com substituição de 5%, 15%, 30% e 50% de metacaulim com e sem adição de cal hidratada, para uma relação única de água/ material cimentício de 0,65, para as idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 360 dias.....	134

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O uso de adições pozolânicas na composição de material cimentício tem como um de seus objetivos diminuir a extração de matéria prima para a produção do cimento portland, reduzindo a emissão de gás carbônico para a atmosfera.

As adições, além das vantagens ambientais e econômicas, alteram a cinética de reação do cimento portland e interagem com o hidróxido de cálcio (produto de reações das fases silicatos do clínquer), formando compostos hidráulicos secundários que modificam a microestrutura da pasta. Quanto maior o teor do hidróxido de cálcio consumido pela pozolana, maior é a sua atividade (MASSAZZA, 1998).

Materiais pozolânicos contribuem para a melhoria das propriedades ligantes, dada a sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio, gerado pela hidratação do cimento, para produzir hidratos semelhantes aos do cimento hidratado responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas também contribuem para a qualidade do concreto pelo adensamento da matriz aglutinante, selando os poros e reduzindo o ataque de agentes externos.

Um material pozolânico que vem sendo pesquisado e adotado em vários países é o metacaulim. O interesse pela aplicação do metacaulim como adição mineral ou como material substituto do cimento em pasta, argamassa e concreto vem crescendo, resultado de uma boa atividade como material pozolânico, quando este é processado sob condições adequadas (SABIR et al, 2001).

O metacaulim é um material amorfo (de estrutura cristalina desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600°C e 850°C e moagem de argilas cauliníticas e caulins. Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura, (CUNHA et al., 2010).

O metacaulim é constituído basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na fase amorfa. O metacaulim é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gerado durante a hidratação do cimento Portland e formar produtos hidratados similares aos decorrentes da hidratação direta do clínquer Portland.

O metacaulim reage com hidróxido de cálcio e água para produzir compostos hidratados como o C-S-H. A atividade pozolânica do metacaulim está relacionada com a cristalinidade da caulinita original, principal constituinte do caulim (GNIEWEK, 1987), (AMBROISE, 1992), (KAKALI, 2001) e (BICH, 2005).

Em presença do metacaulim, durante a hidratação do cimento Portland, formam-se silicatos de cálcio hidratados que melhoram a resistência e a durabilidade das pastas, argamassas e concretos no estado endurecido. O resultado é um material cimentício com menor quantidade de clínquer e, conseqüentemente, menor consumo de energia e menor emissão de dióxido de carbono (CO_2).

O produto metacaulim, assim como a sílica ativa, é uma pozolana, de alta reatividade utilizada no País como adição ao concreto de cimento Portland. Embora a norma ABNT NBR 12653 já contemple a utilização, a necessidade de uma caracterização específica só foi obtida com a série de normas ABNT NBR 15894 em 2010.

Desde o início de 2009 o Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregado da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/CB-18) desenvolveu atividades de normalização visando estabelecer diretrizes sobre especificação e métodos de ensaios, com o objetivo de definir requisitos físico-químicos e os critérios de conformidade para uso do metacaulim com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.

Produto destes estudos, a norma ABNT NBR 15894 “Metacaulim para usos com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta” entrou em vigor em novembro de 2010. A finalidade da norma é garantir que o metacaulim que atende aos requisitos estabelecidos medidos com os métodos preconizados, seja uma pozolana de alta reatividade, (Cunha et al., 2010).

Neste contexto, a presente pesquisa visa caracterizar amplamente esta pozolana com ênfase na determinação do teor da fase amorfa e, também, de estudo em pasta em sistemas binários, com cimento Portland e hidróxido de cálcio. Por outro lado,

procura-se avaliar o comportamento do metacaulim como substituição a cimentos em concretos com e sem adição de cal hidratada.

1.2 PRINCIPAIS PESQUISAS RELACIONADAS AO TEMA

As pesquisas mais relevantes sobre o tema estão devotadas à caracterização da determinação da atividade pozolânica do metacaulim, e substituição do cimento no concreto:

- BICH CH., AMBROISE J., PÉRA J. (2009), com detalhamento da Influência do grau de desidroxilação da atividade pozolânica do metacaulim; a atividade pozolânica desta pozolana foi medida após diferentes períodos de tempo (7, 28 e 90 dias) em pastas compostas de 50% de hidróxido de cálcio e 50% de metacaulim, hidratado a consistência normal, de acordo com a norma francesa NFP 15-402;
- POON C., LAN L., KOU S. WONG Y. (2001), avaliou a taxa de reação pozolânica do metacaulim em pasta de cimento, com substituições de 5%, 10% e 20% de metacaulim, para uma relação água/material cimentício 0,30; neste trabalho avaliou-se o progresso da hidratação e medições de resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias, além de avaliar a porosidade e distribuição de tamanho dos poros e grau de reação pozolânica;
- ZAMPIERI, V.A (1993), desenvolveu a Tese de doutorado, Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho;
- ZAMPIERI, V.A (1989), na dissertação de Mestrado, estudou a Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas;
- Um artigo de CALDARONE (1994), na revista “International Concrete”, sobre a utilização de metacaulim de alta reatividade em concreto, resultante de estudos realizados em Illinois, Chicago, tem sido referenciado como o precursor nessa área.

- MURAT M., AMBROISE J., e PÊRA J., do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lion, na França, desde 1996 se destacam no estudo e na utilização e reação do metacaulim no concreto.
- SAAD, M., ANDRADE W., PAULON, V. (1982), publicaram na revista Concrete International, artigo sobre as propriedades do concreto com pozolana reativa produzida de argila, onde estudaram a substituição de cimento por essa argila calcinada, nos teores de 30% e 50% de substituição.
- No estado de Estado de São Paulo, iniciou-se a produção, em escala industrial do metacaulim obtido da calcinação de argila caulínítica. Isso motivou os pesquisadores LACERDA, C., MEDEIROS, M. (2001), a estudarem o comportamento mecânico e a durabilidade frente a agente agressivos em concretos com 8% e 10% de substituição de cimento por esse metacaulim, comparativamente à sílica ativa.
- SOUZA, P. (2003), desenvolveu o estudo, da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas no concreto de alta resistência.
- Os pesquisadores CASTRO, A. e FERREIRA, R. (2004), têm realizado estudos com adições minerais em concretos, entre elas o metacaulim com 10% de substituição ao cimento.
- LACERDA C.,S. (2005), Estudo da Influência da Substituição de Cimento Portland por Metacaulim em Concretos, com 8% de substituição para três traços 1:3, 1:4 e 1:5.

1.3 OBJETIVO

O objetivo da presente pesquisa visa caracterizar amplamente o metacaulim, determinando as características físico-químicas relevantes para o entendimento da atividade pozzolânica e avaliar as reações propiciadas pelo metacaulim em sistemas binários, com cimento Portland e hidróxido de cálcio. No concreto, objetiva-se avaliar o comportamento da resistência à compressão do metacaulim como substituição a cimentos com e sem cal hidratada.

1.4 JUSTIFICATIVA

As pozolanas quando utilizadas como substituição do cimento Portland contribuem para a diminuição da emissão de CO₂ reduzindo, portanto, o aquecimento global. Atualmente, a degradação ambiental é alvo de inúmeras leis e normas (ISO 14.000) que visam tornar o consumo o mais sustentável possível, ou seja, com desenvolvimento econômico, social e proteção ambiental. Nesta conjuntura, cabe à engenharia desenvolver novas tecnologias e conhecimento científico para contribuir para a redução dos níveis de geração de CO₂.

A crescente disponibilidade de metacaulim evidencia a necessidade de acrescer conhecimento sobre esta pozolana, de forma a viabilizar, por exemplo, usos de maiores teores como substituição ao cimento Portland.

O metacaulim é um material com alta atividade pozolânica, porém existem poucos trabalhos de caracterização ampla desta pozolana. As características intrínsecas do metacaulim, principalmente o teor de fase amorfa, determinam a sua eficiência como material pozolânico. O teor da fase amorfa bem como outros fatores intervenientes na cinética de reação do metacaulim ainda é pouco explorado.

Os estudos em pastas em sistemas binários, com cimento Portland e hidróxido de cálcio, contribuem para o entendimento da atividade pozolânica do metacaulim. A investigação destes sistemas pouco consta na literatura pertinente e carência de informações a respeito do tema foi elemento motivador a desenvolver este estudo, visando agregar e ampliar conhecimento científico e tecnológico acerca do assunto. O estudo de doutorado de Hoppe Filho, (2008), foi também a principal motivação para este estudo. Este referido estudo abordou a avaliação de cinza volante e a mesma filosofia de análise foi utilizada nesta dissertação.

Trabalhos realizados em concretos com substituições parciais de metacaulim foram desenvolvidas nos últimos anos. As principais conclusões desses trabalhos são os benefícios quanto ao ganho de resistência mecânica e ao aumento de durabilidade. Não entanto, existem poucos estudos com adição de cal hidratada.

Embora, no exterior, esta pozolana já seja utilizada há mais de 15 anos, a produção e utilização comercial no Brasil se iniciaram no ano 2002. Trata-se de um

material que precisa estudos mais específicos, visando passar à comunidade científica e aos organismos ligados à construção civil, informações que contribuirão para a adequada utilização do metacaulim.

1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

- **Capítulo 1 – Introdução.**

São apresentadas as considerações iniciais deste trabalho, principais pesquisas relacionadas ao tema, o objetivo da pesquisa, justificativas e a estrutura da dissertação com a descrição dos capítulos.

- **Capítulo 2 - Síntese da bibliografia fundamental.**

São apresentados os conceitos gerais sobre o tema, produção e a utilização do metacaulim, características químicas, mineralógicas e físicas, atividade e reatividades pozolânicas, sistemas das reações pozolânicas com hidróxido de cálcio e cimento, efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto endurecido com foco à resistência à compressão e, por final, os requisitos químicos, físicos e de desempenho exigidos pelas Normas ABNT NBR 15894:2010 “metacaulim para uso com cimento Portland em concretos, argamassa e pasta”.

- **Capítulo 3 – Metodologia da pesquisa.**

Aborda a metodologia da pesquisa em que são descritas e justificadas as etapas de trabalho e os métodos experimentais empregados, envolvendo as proporções de misturas estudadas, preparo das amostras, ensaios realizados, caracterização dos materiais empregados, tanto para estúdio em pasta e concreto.

- **Capítulo 4 – Caracterização do metacaulim.**

Este capítulo visa caracterizar amplamente o metacaulim determinando as características físico-químicas relevantes para o entendimento da atividade pozolânica, com especial atenção à determinação do teor de fase amorfa, grau de reação em ensaio Chapelle, análise dos solúveis, atividade pozolânica em pasta com hidróxido de cálcio, aos 182 dias e, finalmente, é apresentado uma síntese da caracterização física e química do metacaulim. Cabe resaltar que um dos objetivos específicos desta pesquisa é a caracterização do metacaulim, em tal sentido as análises dos resultados obtidos nesta etapa, serão discutidas neste próprio capítulo.

- **Capítulo 5 – Apresentação e análise dos resultados em pasta e concreto**

Neste capítulo estão os resultados obtidos dos ensaios realizados em pasta e concreto, com sua interpretação e análise, sendo dispostos de forma segmentada de acordo com cada tipo de ensaio, como segue:

Atividade pozolânica – reação hidróxido de cálcio/metacaulim

A evolução da reação da atividade pozolânica foi acompanhada pela análise por difração de raios-X dos produtos de reação formados. Por termogravimetria foram quantificados a água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e conseqüente consumo da portlandita; e respectiva resistência à compressão em função da progressiva maturação da pasta.

Pasta de cimento com alto teor de metacaulim

A evolução da hidratação do sistema cimentício pozolânico foi acompanhada pela análise por difração de raios-X dos produtos de hidratação formados. Por termogravimetria foram quantificados a água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e pelo teor remanescente de portlandita; e resistência à compressão em função da evolução da hidratação.

Concretos com adições de metacaulim e cal hidratada:

Neste item foi analisada a resistência à compressão para diferentes substituições de cimento, de 5%, 15%, 30% e 50% de metacaulim com e sem adição de cal hidratada, para uma relação única de água/material cimentício de 0,65, nas idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 360 dias.

- **Capítulo 6 – Considerações finais e conclusões.**

São apresentadas as considerações finais, com as conclusões sobre o estudo dos itens discutidos na análise dos resultados, caracterização do metacaulim e sobre os requisitos exigidos pela norma ABNT NBR 15894:2010, e, ainda sugestões para futuras pesquisas com metacaulim.

- **Referências bibliográficas:**

Relacionam-se todas as referências de trabalhos consultados, artigos, normas e outros documentos que embasaram toda a pesquisa.

- **Apêndices:**

Apêndice 1 – Atividade Pozolânica

São apresentadas as gráficas da TG e DTG, perdas de massa da pasta e sua respectiva correção para a base de não voláteis, difratogramas de raios-X, e tabelas com dados da resistência à compressão da pasta.

Apêndice 2 – Pasta com alto teor de metacaulim

Contém tabelas das perdas de massa e sua respectiva correção para a base de não voláteis da pasta de cimento puro e da pasta com substituição, gráficas da TG e DTG da pasta com alto teor de metacaulim, difratogramas de raios-X, e tabelas com dados da resistência à compressão da pasta.

Apêndice 3 - Concreto

Tabelas com os dados da resistência à compressão em concreto.

2 SINTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

2.1 Material Pozolânico

As pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos¹, naturais ou artificiais, que contêm um elevado teor de sílica reativa, com estrutura pouco cristalina ou mesmo não cristalina (amorfa). As pozolanas são materiais que possuem pouca ou nenhuma atividade ligante, mas que, estando finamente dividida e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ou soluções alcalinas contendo Ca^{2+} , em temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades ligantes, geralmente silicatos e aluminatos de cálcio².

Alguns materiais pozolânicos são: sílica ativa, cinzas volantes e argilas calcinadas onde se enquadra o metacaulim.

As pozolanas podem ser naturais, artificiais ou calcinadas segundo definição da ABNT³. As pozolanas naturais são, em geral, materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ($\text{SiO}_2 \geq 65\%$) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais, são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico que lhes conferem a capacidade de apresentar atividade pozolânica. Finalmente, as pozolanas calcinadas são materiais provenientes de calcinação de certas argilas submetidas a elevadas temperaturas, entre 500 °C e 900 °C, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio.

¹ **Silicoso:** constituído basicamente por sílica (SiO_2); **sílico-aluminoso:** composto por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais pozolânicos – NBR 12653** Rio de Janeiro, 1992.

³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **Materiais pozolânicos – NBR 12653** Rio de Janeiro, 1992.

2.2 Experiência Brasileira com as pozolanas de argilas calcinadas

Já foram registradas valiosas contribuições de Souza Santos (1966, 1975) e os excelentes estudos desenvolvidos pelos pesquisadores e técnicos ligados diretamente às grandes barragens brasileiras que utilizaram Pozolanas de argilas calcinadas (GITAHY, 1963; CASTRO SOBRINHO, 1970; ADRIOLO, 1975; SCANDIUZZI, 1981; SAAD, 1983). Assim, a história da utilização de argilas calcinadas para fins pozolânicos no Brasil remonta à época da construção da barragem de Jupia. A pozolana produzida nesta barragem, inicialmente, era seca ao sol e depositada em área coberta. Posteriormente o material era homogeneizado, e, com o auxílio dos gases de exaustão do forno, sofria uma pré-calcinação à temperatura de 200°C. O material era então encaminhado ao forno rotativo com temperatura de queima de 750°C e rotação de 4,0 a 4,5 rotações por minuto. Após a calcinação o produto era resfriado bruscamente para evitar a recristalização do material e manter a máxima reatividade da pozolana. Finalmente, o produto era moído até a finura de 8500 cm²/g, sendo a produção da ordem de 240 ton/dia. (ANDRIOLO, 1975).

Em função das notáveis propriedades desta pozolana, a sua produção foi mantida mesmo depois de concluída a barragem de Jupia, tendo sido empregada na construção de outras importantes barragens (Ilha solteira, Capivara, Água Vermelha) até o ano de 1979.

Nessas obras a pozolana substituíria cerca de 20% do volume do cimento nos concretos estruturais e 30% nos concretos massa. Os benefícios advindos dessa prática, podem ser sumarizados nos seguintes itens, conforme relatam (SAAD et al., 1982):

- Redução efetiva da expansão devido à reação álcali-agregado.
- Os concretos contendo 0%, 30% e 50% dessa pozolana apresentaram os mesmos valores de resistência à compressão aos três meses. Após um ano de hidratação, no entanto, os cimentos com 50% de adição pozolânica superaram as resistências dos cimentos puros (sem adição de pozolana).
- Ocorreram melhorias na plasticidade e no controle da exsudação do concreto.

Posteriormente à construção da barragem de Água Vermelha, finalizada em 1979, as pozolanas de argilas calcinadas foram também empregadas na barragem de Tucuruí, na qual, da mesma forma, ficaram evidentes os benefícios de sua utilização.

A adoção do metacaulim na produção do cimento utilizado na usina de Jupia serviu de referencial para que outras cimenteiras o utilizassem em seu processo de produção, tais como: Cimento Tupi (Volta Redonda-RJ), Cimento Itaú de Corumbá, Cimepar (Paraíba) e Companhia de Cimento Itambé (Paraná), (ZAMPIERI, 1989; BATTAGIN, 1987).

O metacaulim produzido atualmente no Brasil, em escala Industrial, segue processo similar ao adotado na produção de pozolana para a Barragem de Jupia, com calcinação em fornos rotativos, e moagem após resfriamento do material. O produto final apresenta coloração avermelhada como resultado da contaminação do caulim por óxido de ferro.

2.3 Metacaulim

O metacaulim é um material pozolânico proveniente da calcinação do argilomineral que é componente principal do caulim (SANTOS, 1975).

O termo caulim, originado da palavra chinesa “*kauling*” (colina alta), é empregado para designar um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo, principalmente, os minerais caulinita e haloisita. Este material foi descoberto na região montanhosa de Jauchau Fu (Província Jiangxi), na China e era conhecido como “china clay” (MONTE et al., 2003).

É importante mencionar que o prefixo “meta” é utilizado para denotar a transformação. Essa palavra é de origem grega e significa “além de”. Cientificamente, esse prefixo é utilizado para denotar a última hidratação de uma série. No caso do metacaulim, a mudança que ocorre é a desoxidrilação advinda da “queima” por período pré-definido.

O metacaulim é o material pozolânico amorfo (de estrutura cristalina desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600°C e 850°C e moagem de argilas caulínicas e caulins. Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os

íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura, (CUNHA et al., 2010).

Já segundo Shvarzman et al. (2003), a obtenção do metacaulim é feita pela calcinação a $700\text{--}800^\circ\text{C}$, o que provoca a desidroxilação da estrutura cristalina da caulinita, formando uma fase de transição com alta atividade (Equação 2.1). A perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação corresponde a 13,76% em massa.

O metacaulim é constituído basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na fase amorfa. O metacaulim é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gerado durante a hidratação do cimento Portland e formar produtos hidratados similares aos decorrentes da hidratação direta do clínquer Portland.

A interação física com o cimento Portland modifica a reologia dos compósitos: concreto, argamassa e pasta, no estado fresco e confere propriedades especiais relacionadas à durabilidade e ao desempenho mecânico no estado endurecido.

A elevada área superficial específica melhora aspectos reológicos através da otimização da distribuição granulométrica da pasta, contribuindo para a retenção de água, aumento da coesão, redução da exsudação e segregação, facilitando o acabamento final.

O metacaulim também acelera o processo de hidratação do cimento Portland, atua como fíler e reage com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proveniente da hidratação do cimento Portland formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, (CUNHA et al., 2010).

Essas contribuições conferem aos compósitos: concreto, argamassa e pasta, propriedades especiais relacionadas à durabilidade e ao desempenho mecânico, quando comparadas às propriedades desses compósitos sem a sua presença, tais como: aumento da resistência à compressão e à flexão, redução da porosidade e da

permeabilidade, aumento da resistência a sulfatos, aumentada resistência à difusibilidade de íons cloreto, mitigação da reação álcali agregado, redução da ocorrência de eflorescências, aumento da resistividade elétrica, (SIDDIQUE & KLAUS, 2009; DETWILER *et al*, 1996). Assim, o interesse pela aplicação do metacaulim como adição mineral ou como material substituto do cimento em concreto e argamassas vem crescendo, devido aos resultados obtidos pela atividade como material pozolânico, quando este é processado sob condições adequadas (SABIR et al., 2001).

2.4 Características químicas, mineralógicas e físicas

Desde o início de 2009 o Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregado da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/CB-18) desenvolveu atividades de normalização, com o objetivo de definir requisitos químicos, físicos e critérios de conformidade para uso do metacaulim com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Estes parâmetros serão apresentados e detalhados no item 2.8 (Normas ABNT NBR 15894:2010).

2.4.1 Características químicas

Com relação às características químicas do metacaulim, devem-se focalizar dois pontos principais: a sua composição química e a sua estrutura interna. O primeiro está diretamente relacionado à argila utilizada para a produção da pozolana. Segundo SABIR et al., (2001), a composição química tem uma grande influência na definição do nível ótimo de substituição deste material por cimento.

Antes de entrar em vigência as Normas ABNT NBR 15894:2010, as Normas ABNT NBR 12653 contemplavam a sua utilização dando parâmetros e limites para a utilização dos materiais pozolânicos, especificamente das argilas calcinadas. Na Tabela 2.1 são apresentados os principais requisitos químicos de materiais pozolânicos, destacando-se os requisitos para argilas calcinadas (ABNT NBR 12653, ASTM C 618 e IS 1344). A norma francesa NF P 18-513 publicada em março/2010 e o documento DMS 4635 são específicos para metacaulim.

- ABNT NBR 12653:1992 Materiais pozolânicos – Especificação;
- ASTM C 618 – 08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete;
- IS 1344 – 81 – Specification for calcined clay pozzolana;
- NF P 18-513:2010 – Metakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définitions, specifications, critères de conformité;
- DMS 4635:2004 – METAKAOLIN – Texas Department of Transportation – Departmental Materials Specification.

Tabela 2.1 - Requisitos químicos exigidos pelas normas de materiais pozolânicos.

Propriedades	ABNT NBR 12653	ASTM C 618	IS 1344	DMS 4635	NF 18-513
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 70	≥ 85	-
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	≥ 90
SiO_2	-	-	≥ 40	-	-
CaO	-	-	≤ 10	-	-
CaO livre	-	-	-	-	$\leq 1,0$
MgO	-	-	3	-	$\leq 4,0$
SO_3	$\leq 4,0$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$	-	$\leq 1,0$
Cloreto	-	-	-	-	$\leq 0,10$
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	-	-	$\leq 3,0$	-	-
Teor de umidade	$\leq 3,0$	$\leq 3,0$	-	-	-
Perda ao fogo	$\leq 10,0$	$\leq 10,0$	$\leq 5,0$	$\leq 3,0$	$\leq 4,0$
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	-	$\leq 1,0$	-
Álcalis solúveis em água	-	-	$\leq 0,10$	-	-

Souza (2003) faz uma ressalva quanto a algumas exigências das normas citadas na tabela anterior (Tabela 2.1). Segundo o autor, quando se visa a utilização de metacaulim de alta reatividade (área específica da ordem de 12.000 m²/kg), o teor mínimo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ deve ser elevado a 90%. Outro valor questionado pelo autor foi o referente à perda ao fogo máxima, a qual sugere que seja diminuída para o máximo de 3%. A definição desses valores tem como base as literaturas referentes ao assunto e objetiva assegurar uma maior atividade pozolânica do metacaulim de alta reatividade. A (Tabela 2.2) apresenta uma composição química típica do metacaulim de

alta reatividade obtida por Mehta e Malhotra (1996), por Souza (2003) e METACAULIM do Brasil Indústria e Comércio (2003).

Tabela 2.2 - Composição química típica de metacaulim de alta reatividade.

Elementos químicos expressos na forma mais estável	% em massa		
	MALHOTRA e MEHTA (1996)	SOUZA (2003)	METACAULIM Brasil Indústria e Comércio (2003)
SiO ₂	51,52	49,17	51,57
Al ₂ O ₃	40,18	43,7	40,5
Fe ₂ O ₃	1,23	2,06	2,8
CaO	2	0,01	
MgO	0,12	0,23	
Álcalis	0,53	1,96	0,86
Perda ao fogo	2,01	2,7	2,62

Segundo Taylor (1997), as pozolanas naturais reagem mais rapidamente que as cinzas volantes nas primeiras idades e mais lentamente mais tarde. Talvez a diferença percentual dos constituintes ácidos, sílica e alumina, nas duas pozolanas seja a razão para tal comportamento. O maior teor de alumina nas pozolanas pode sugerir um aumento das reações inicialmente. Ocorreria, então, um mecanismo semelhante à hidratação do cimento, onde os aluminatos se hidratam muito mais rapidamente que os silicatos (MEHTA; MONTEIRO, 2000).

A composição química, mesmo não sendo um parâmetro adequado para avaliação da pozolanicidade (pois impossibilita a diferenciação entre a sílica cristalina e não cristalina), apresenta-se como uma forma de controle de produção ou de recepção de uma argila, com relação à sua origem ou procedência (SANTOS, 1992) e (ZAMPIERI, 1989). Contudo, para que este controle seja eficaz, há a necessidade de se ter valores mínimos para os compostos avaliados, visando a garantia da atividade pozolânica, principalmente no que se refere aos valores de SiO₂ e Al₂O₃. (SOUZA, 2003).

Segundo Lea (1971), citado por Santos (1992), argilas com maiores teores de Al₂O₃ resultam num metacaulim com maior atividade pozolânica. Segundo Battagin

(1987), citando como exemplo a caulinita, também relaciona a maior presença do Al_2O_3 aos maiores teores deste argilomineral, que são os componentes verdadeiramente ativos por tratamento térmico, pois quanto maior o teor de SiO_2 , a partir de uma determinada faixa de composição química, maior é a presença de materiais com pouca atividade pozolânica, como o quartzo. (AMBROISE et al., 1993) e (SALVADOR, 1995), também constataram a maior reatividade com a cal para o tipo de argila com maior teor de Al_2O_3 . As proporções podem ser alteradas para outros tipos de pozolana.

Ao relacionar a análise química com a difração de raios X-Rietveld, da cinza volante, constatou-se que a fase vítrea dessa pozolana foi de 57,7% e o restante (42,3%) atua como material inerte; também este estudo conclui que a fase vítrea é composta predominantemente por sílica, representando 42,0% do total de 57,7%, a alumina representou 4,5% e o ferro 2,6% (HOPPE, 2008).

2.4.2 Características mineralógicas

O metacaulim empregado como pozolana, provém de certos tipos de argilas, sendo deste modo classificado, segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992), como uma pozolana do tipo N⁴. Contudo, é interessante ressaltar que determinados tipos de argilas, podem proporcionar ao material um melhor desempenho, tanto no aspecto referente à sua produção quanto no aspecto referente ao seu uso no concreto.

Segundo Zampieri (1989), os menores graus de cristalização existente nas argilas cauliniticas proporcionam uma maior taxa de desidroxilação, durante o tratamento térmico, o que se reflete na maior atividade pozolânica do metacaulim obtido destas argilas. Este melhor desempenho foi ratificado por Ambroise et al. (1985 b), ao realizar ensaios de pozolanicidade com a cal, visando à obtenção de matéria-prima para a fabricação de cimento pozolânico, onde conseguiu os melhores resultados dos argilominerais oriundos do grupo das argilas cauliníticas.

⁴ Classe N: pozolanas naturais e artificiais (argilas calcinadas).

Com relação à pureza destas argilas, estipula-se em 90% o teor mínimo de caulinita, para a produção de pozolanas altamente reativas (AMBROISE et al, 1993). Este teor foi constatado por Walters e Jones (1991) e Ambroise et al (1985 a), onde os autores relatam que teores de até 10% de fases internas finamente divididas, como a mica e o quartzo, não produzem uma grande influência na resistência à compressão de misturas com esta pozolana. Esta situação também se evidenciou no trabalho de Zampieri (1989), onde o uso de argilas cauliniticas de alta pureza, com a substituição por quartzo de mesma granulometria, em teores de até 40%, resulta numa redução de 22% na resistência à compressão em ensaios de pozolanicidade com a cal.

2.4.3 Características físicas

As características físicas, como tamanho de partícula e superfície específica, são um dos principais fatores que, segundo (MALHOTRA e MEHTA, 1996), podem garantir a alta atividade pozolânica. A norma americana, ASTM C 618, limita o tamanho máximo de partícula de adições pozolânicas restringindo a 34% de retidos na peneira N.325, ou, maior que 45 μm . A norma Brasileira, ABNT NBR 12653, de 1992, também limita o tamanho de partícula de material pozolânico aos mesmos valores da ASTM C 618. A atual norma vigente ABNT NBR 15894:2010 “Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta”, também apresenta requisitos físicos e limites que deve atender o metacaulim, visualizadas com maior detalhe no item 2.8.2.

A indústria do cimento tem usado o Método Blaine, que é baseado na permeabilidade ao ar, para determinação da superfície específica como um substituto à distribuição do tamanho de partículas em razão da facilidade e rapidez na obtenção dos resultados. No entanto este método não é aplicável aos materiais que apresentam partículas muito finas ou micro-porosas ou de hábito placoíde, como é o caso do metacaulim. Para esses materiais o Método BET, que usa a técnica de adsorção de nitrogênio, é o mais indicado.

No ensaio Blaine, baseado no fluxo contínuo de ar, não há consideração da área situada em reentrâncias e em poros internos conectados com a área externa, resultando em área específica inferior à determinada através da teoria BET. Portanto, a

área específica BET é a mais representativa quanto à disponibilidade para contato de partículas com o meio aquoso e interação com as espécies químicas presentes.

Cabe salientar que adições minerais com elevadas áreas de superfície específicas, além de apresentarem excelente reatividade, concedem estabilidade e coesão ao concreto especialmente aqueles propensos à exsudação e segregação.

Uma elevada taxa de reação pozolânica é alcançada quando a pozolana possui elevada área superficial para dissolução, ampla região para precipitação dos compostos hidratados e uma situação de elevada energia livre.

Segundo Massazza e Costa (1979), afirmam que a superfície específica do metacaulim de alta reatividade está diretamente relacionada com a atividade pozolânica nas primeiras idades de hidratação do cimento, sendo que em idades posteriores essa atividade pozolânica está relacionada aos teores de sílica e alumina reativa, o que ratifica a grande influência da moagem, principalmente no que se refere às primeiras idades, na aceleração da atividade pozolânica e, conseqüentemente, no desenvolvimento das resistências. Estudos relatados por Saad et al. (1982) e Sobrinho (1970), constataram que na produção do metacaulim proveniente da calcinação de argilas caulínicas, há a necessidade de a moagem ser realizada até a obtenção de uma superfície específica de 850 m²/kg para melhorar o desenvolvimento das propriedades pozolânicas.

Na Tabela 2.3 são apresentados os principais requisitos físicos de materiais pozolânicos, segundo as normas de matérias pozolânicos descritas no item 2.4.1.

Tabela 2.3 - Requisitos físicos exigidos pelas normas de materiais pozolânicos.

Propriedades		ABNT NBR 12653	ASTM C 618	IS 1344	DMS 4635	NF 18-513
Material > 45µm (%)		≤ 34	≤ 34	≤ 12	≤ 1,0	-
Atividade Pozolânica	com cimento 28 dias (%)	≥ 75	≥ 75	-	≥ 85	≥ 110
	com cal 7 dias (Mpa)	≥ 6,0	-	-	-	-
Água requerida (%)		≤ 115	≤ 115	-	-	-

2.5 Atividade e reatividade pozolânica do metacaulim

Entende-se por atividade pozolânica como a capacidade que uma determinada pozolana tem de reagir com o hidróxido de cálcio, isto é, quanto maior a quantidade do hidróxido de cálcio consumida pela pozolana, maior a sua atividade (MASSAZA, 1998).

A atividade pozolânica é o fenômeno através do qual se tem a formação de novas fases que provavelmente apresentarão resistência mecânica após o endurecimento. Ela se processa através da reatividade pozolânica definida como o índice de reação da pozolana com componentes de soluções alcalinas, principalmente hidróxido de cálcio ou outras contendo Ca^{2+} , em temperaturas ambientes, resultando silicatos hidratados com características similares aos produzidos na hidratação do cimento.

Assim, a atividade pozolânica é o que caracteriza o material como pozolânico, ao passo que, a reatividade pozolânica representa o potencial de reação dessa pozolana com o hidróxido de cálcio.

A atividade pozolânica de um material está relacionada à sua composição mineralógica, ou seja, ao teor de sílica amorfa ou não cristalina. No caso das argilas termicamente ativadas, esse componente está associado à porcentagem de argilomineral presente.

A atividade pozolânica do metacaulim está diretamente relacionada à superfície específica nas primeiras idades de hidratação do cimento, sendo que, em idades posteriores, essa atividade pozolânica está relacionada aos teores de sílica e alumina reativa (MASSAZZA; COSTA 1979), o que ratifica a grande influência da moagem, principalmente, no que se refere às primeiras idades, na aceleração da atividade pozolânica e, conseqüentemente, no desenvolvimento das resistências.

A adição do metacaulim, em substituição parcial ao cimento Portland (substituição em massa de até 15%), produz mais produtos hidratados devido à reação pozolânica (CABRERA e LYNSDALE, 1996), aumenta a resistência à compressão, reduz o pH e, conseqüentemente, a concentração de íon hidroxila (OH^-) na água de poro, além de reduzir a permeabilidade de pastas e concretos (FRIAS e CABRERA, 2000; WONG e RAZAK, 2005).

Estudos têm indicado, no entanto, que, para o consumo total do hidróxido de cálcio, a utilização de 15% de metacaulim é insuficiente, sendo necessários teores mais elevados (entre 30% e 40%) de metacaulim de alta reatividade (ORIOLO e PERA, 2000; WILD; KHATIB, 1997).

(RAVERDY et al., 1980), conseguiram boas correlações entre a quantidade de hidróxido de cálcio fixada pela pozolana e a quantidade de fase vítrea (amorfa) determinada por raios-X ao analisarem diferentes cimentos contendo pozolanas de diversas origens.

Por meio do ensaio Chapelle, que consiste em medir a quantidade consumida do hidróxido de cálcio, (ANDRIOLO e SGARABOZA, 1986), demonstrou-se que a reatividade pozzolânica do metacaulim é maior do que as cinzas volantes e sílica ativa.

2.5.1 Influência da calcinação na atividade pozzolânica

As condições de calcinação da caulinita têm sido objeto de estudo desde o século XIX, uma vez que a calcinação exerce influência direta na atividade pozzolânica do metacaulim.

A influência da calcinação pode ser dividida em três aspectos: a temperatura ótima, o tempo de calcinação e o método utilizado na calcinação. Quanto à temperatura ótima, é consenso nas várias pesquisas relacionadas ao assunto que no caso de argilas caulínicas, os valores ideais encontram-se entre 650 e 850 °C (SAAD, 1982; MURAT e COMEL, 1983; DAVIES, 1985; AMBROISE, 1993; CORDEIRO e DÉsir, 2001).

A preocupação em restringir a temperatura máxima de calcinação é justificada por alguns autores pelo fato de que em temperaturas superiores a 900 °C o metacaulim tende a cristalizar novamente formando espinélio Al / Si, que após 1100 °C forma a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e a cristobalita (SiO_2), apresentando uma superfície específica menor e pouca ou praticamente nenhuma atividade pozzolânica (GRIM, 1962; SANTOS, 1992; ANDRIOLO, 1984; SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1986).

2.5.2 Influência do método básico de produção

Com relação à calcinação, tem-se ainda, como outro ponto de influência na atividade pozolânica, o método de produção, onde normalmente se emprega a nível industrial, o uso do forno rotativo ou de leito fluidizado. Uma das grandes diferenças entre estes fornos é que, no segundo, o tempo de calcinação é reduzido a poucos minutos (GUPTA e RAO, 1978; COOK, 1986). Contudo, em qualquer um dos processos de calcinação, a faixa de temperatura localiza-se entre 700 °C e 850 °C (MURAT e COMEL, 1983).

A influência do método de produção na reatividade pozolânica do metacaulim foi avaliada por (MURAT e COMEL 1983). Neste trabalho, os autores constataram que o processo de calcinação mostrou-se menos eficiente no forno rotativo em relação ao forno fixo, devido à menor amorficidade e menor reatividade do material proveniente do forno rotativo. Os autores acrescentam ainda que o processo de calcinação, obtido através do uso de forno rotativo, necessitou de um menor tempo de calcinação. Contudo, devido à elevada finura da caulinita e às características mineralógicas da matéria-prima, teve-se uma aglomeração maior das partículas. A maior aglomeração decorrente do uso de forno rotativo também foi constatada por Ambroise et al. (1994).

2.5.3 Influência da moagem

A moagem é um dos fatores que também pode influenciar a atividade pozolânica (COOK, 1986 e SALVADOR, 1995).

(SOBRINHO, 1970 e SAAD, 1982) constataram que, na produção do metacaulim proveniente da calcinação de argilas cauliníticas, há a necessidade de a moagem ser realizada até a obtenção de uma superfície específica de 850 m²/kg, para melhorar o desenvolvimento das propriedades pozolânicas. Já Ambroise et al. (1992) avaliaram o comportamento de quatro tipos diferentes de argila, ativadas termicamente e notaram que a moagem também influenciou a reatividade dessas pozolanas.

Wild et al. (1997) relatam que a finura tem grande influência nas melhorias existentes nas primeiras idades do concreto e pouca influência nas resistências em idades superiores a 90 dias.

Além dos fatores anteriormente relacionados, a temperatura em que se processa a reação pozolânica também pode influir na atividade pozolânica do metacaulim, mais especificamente em sua velocidade de reação. Em estudo sobre a cinética pozolânica de reação entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio, constatou-se que o aumento da temperatura proporciona também um aumento de cinética de reação (OLIVEIRA et al. 1995).

2.6 Sistemas e reações pozolânicas

2.6.1 Sistema Pozolana – Hidróxido de Cálcio

A reação pozolânica caracteriza-se pela interação da fase vítrea da pozolana com o hidróxido de cálcio, podendo ser resumida da seguinte forma (MASSAZZA, 1998):

Os materiais pozolânicos reagem com o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , através da reação apresentada na equação 2.2, onde o C-S-H é o silicato de cálcio hidratado. O C-S-H não é um composto bem definido podendo assumir variadas estequiometrias, dependendo da relação CaO/Si_2 da mistura, do teor de água quimicamente combinada, da temperatura e pressão imposta durante a hidratação (TAYLOR, 1997).

Equação 2.2

Segundo Zampieri (1989), as reações pozolânicas entre a metacaulinita e o hidróxido de cálcio são, em essência, reações de dissolução e formação de novas fases. Assim sendo, a metacaulinita, principalmente devido ao grande desequilíbrio físico-químico (desordenação atômica) oriundo do tratamento térmico, ao entrar em contato com o meio fortemente alcalino das pastas hidratadas de cimento Portland, provoca a dissolução do silício e do alumínio na superfície de suas partículas, que,

posteriormente, reagem com o excesso de cálcio existente, cristalizando em aluminatos, silicatos e sílico-aluminatos de cálcio hidratado.

Takeomoto e Uchikawa (1980) conseguiram compendiar os resultados de seus ensaios realizados com pozolanas japonesas, e vários outros trabalhos relativos ao mecanismo de hidratação das pastas de pozolana e cal; no entanto, os autores indicam a redução do Ca(OH)_2 nos primeiros estágios não é devida à reação pozolânica mas sim a outros fenômenos tais como a adsorção.

A diminuição do hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , decorrente do uso do metacaulim de alta reatividade pode ser constatado nos trabalhos de Wild e Khatib (1997) e no trabalho de Frias e Cabrera (2000) que, mesmo não definindo valores, concluíram pela necessidade de teores de substituição superiores a 15% desta pozolana para que haja o consumo total do Ca(OH)_2 , em pastas. Esta situação foi verificada por Kostuch et al, (1993), que obtiveram uma significativa redução do Ca(OH)_2 com o uso de um teor de substituição de metacaulim de alta reatividade na ordem de 20%, em concretos. Oriol e Pera (1995) ratificaram este comportamento, onde constataram, em um estudo realizado em pasta, a necessidade de teores de substituição de 30% a 40%, para que ocorresse o consumo total de Ca(OH)_2 no vigésimo oitavo dia de idade.

Wild e Khatib (1997) observaram também, ainda que aos 28 dias uma reação secundária ocorre entre metacaulim e o hidróxido de cálcio, mas não foi observado ganho adicional relativo de resistência mecânica. Após um ano a quantidade de Ca(OH)_2 presente na pasta com 15% de substituição era de 50% o que sugeriu a necessidade de maiores teores de substituição.

Não houve relação direta entre a atividade pozolânica do metacaulim e o grau de desidroxilação em misturas de 50% de metacaulim e 50% de Ca(OH)_2 . A maior atividade foi obtida quando o grau de desidroxilação foi $> 95\%$ (AMBROISE; BICH; PERA, 2009),

Hoppe (2008) constatou que, para o sistema em pasta com 45% de hidróxido de Cálcio e 55% de cinza volante e relação água/sólido 0,60, o consumo de portlandita praticamente não teve alteração após 91 dias de reação, com variação mínima aos 114 dias; portanto, a cinza volante atingiu consumo máximo de 25,6% de hidróxido de cálcio por reações pozolânicas. Nesse mesmo estudo, o grau de reação da cinza volante

atingiu 100% aos 114 dias, já que os resultados aos 154 e 182 dias evidenciaram não haver mais consumo de cal.

2.6.2 Sistema Pozolana – Cimento

Zampieri (1993), em seus estudos sobre cimentos pozolânicos com argila calcinada observou a formação de aluminatos, silicatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados que se cristalizam na solução saturada de Ca^{2+} e se precipitam, inicialmente, na superfície da pozolana e, posteriormente, nos espaços vazios do material, unindo as várias partículas e possibilitando uma gradual densificação da estrutura e um ganho crescente de resistência mecânica.

No sistema pozolana-cimento as reações de hidratação podem ser consideradas separadamente mesmo que, até certo ponto, elas ocorram simultaneamente. A reação pozolânica, que é mais lenta que a reação de hidratação do clínquer, só pode ocorrer após a hidratação da alita e da belita e a conseqüente formação de Ca(OH)_2 . Uma vez que os principais componentes envolvidos na reação pozolânica são SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , os produtos obtidos da reação têm a mesma composição básica dos obtidos com a hidratação do clínquer (MASSAZZA, 1980).

Takeomoto e Uchikawa (1980) não encontraram diferenças relevantes entre os processos de hidratação do sistema pozolana-cimento e pozolana-hidróxido de cálcio. Num primeiro estágio da hidratação foram produzidos etringita, solução sólida de monossulfato hidratado e Ca(OH)_2 . A etringita desapareceu após três dias. O C-S-H alcançou níveis detectáveis por raios-x aos 28 dias. Em pozolanas com grande quantidade de alumina notou-se a presença de C_3AH_6 .

Hoppe (2008), constatou em seu estudo que, no caso da pasta de referência, (100% de cimento CP V-ARI), houve maior formação de portlandita nos primeiros 28 dias de hidratação, produzindo um teor remanescente de 32,6% aos 182 dias. Nesse mesmo estudo, para o sistema em pasta com 50% de cimento Portland CPV-ARI e 50% de cinza volante, relação água/sólido 0,45, aos 7 dias, apresenta redução no teor remanescente em relação ao teor teórico estimado para a massa de cimento; entre 7 e 56 dias, o teor remanescente se mantém praticamente constante, significando que o

consumo de portlandita por atividade pozolânica é idêntico ao produzido pela hidratação do cimento.

2.7 Efeitos do metacaulim nas propriedades do concreto endurecido

2.7.1. Resistência à compressão axial

São muitos os trabalhos e pesquisas que têm sido desenvolvidos no sentido de investigar o comportamento mecânico de pastas, argamassas e concretos quando parte do cimento é substituída por sílica ativa, cinza volante, cinza de casca de arroz e metacaulim.

Souza (2003), por exemplo, relata que, o comportamento da resistência à compressão perante o emprego do metacaulim tem apresentado algumas variações decorrentes de suas próprias características. Quando o metacaulim apresenta altas quantidades de fases inertes, como o quartzo e a mica, e características físicas pouco apropriadas (baixa finura), as reações pozolânicas tendem a desenvolver-se lentamente, o que conseqüentemente diminui as resistências obtidas no concreto. Já Wild et al., (1996), utilizando a substituição parcial de cimento Portland por metacaulim de alta reatividade (superfície específica de 12000 m²/kg), por teores de metacaulim de 0%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% na produção de concreto, constataram que até o décimo quarto dia há uma melhora na resistência à compressão. Os autores dizem que a melhoria da resistência no primeiro dia é creditada, principalmente, à aceleração e processo de hidratação do cimento, combinado com a contribuição do efeito filler. Eles acrescentam que neste primeiro dia, o efeito filler pode ser diluído quando se adota altos consumos de metacaulim de alta reatividade. Entre o sétimo e o décimo quarto dia, a melhoria da resistência à compressão é influenciada pela reação pozolânica.

Sabir et al., (1999), estudando misturas de 10% e 20% de metacaulim de alta reatividade, também constataram uma eficiência maior desta adição no décimo quarto dia, sendo que, após esta idade, houve um declínio desta eficiência, chegando, após um ano, a valores semelhantes de resistência à compressão, em relação à mistura de referência. (KOSTUCH et al., 1993) também constataram melhorias após o vigésimo

oitavo dia, contudo, após um ano, obtiveram resultados similares entre o concreto de referência e os com teores de substituição de 10% e 20% de metacaulim de alta reatividade.

Saad et al., (1982) concluíram que, aos três dias de idade, os concretos com 50% de substituição de cimento por metacaulim foram menos resistentes que aqueles com 30%, que, por sua vez, foram menos resistentes que os de referência, com 0% de substituição. Entretanto, aos 365 dias a situação se inverteu e os concretos com substituição de 50% de cimento por metacaulim apresentaram maior resistência.

Sabir et al., (2001) produziram concretos com 5% e 10% de substituição de cimento por metacaulim de alta reatividade, resultando um ganho na resistência à compressão em idades de 365 dias. Os autores relataram que para os mesmos níveis de substituição de cimento por material pozolânico, os concretos com metacaulim de alta reatividade apresentaram resistências maiores que os concretos com sílica ativa.

Os autores identificaram três fatores principais que justificam esse aumento de resistência do concreto com metacaulim em relação ao com sílica ativa. O primeiro fator é o efeito “filler” (preenchimento), que ocorre imediatamente, seguido da aceleração da hidratação do cimento Portland, que ocorre dentro de 24 horas, e, finalmente, a reação pozolânica que tem seu efeito máximo dentro dos 7 a 14 primeiros dias para todos os níveis de substituição de metacaulim, entre 5% e 30%. Observaram-se, no entanto, que para níveis de substituição acima de 15%, os ganhos de resistência são cada vez menores relativamente ao concreto de referência.

Cabe lembrar que, à medida que a hidratação do cimento vai liberando o hidróxido de cálcio, a reação pozolânica vai ocorrendo, precipitando os compostos oriundos desta reação justamente nos poros, tornando o material mais denso e conseqüentemente mais resistente. É claro, então, que o concreto com maiores percentuais de substituição, havendo Ca(OH)_2 para a reação, vai apresentar melhores resistências finais.

2.8 Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e Pasta - Normas ABNT NBR 15894:2010

O produto metacaulim, assim como a sílica ativa, é uma pozolana de alta reatividade utilizado no País como adição ao concreto de cimento Portland. Embora a norma ABNT NBR 12653 já contemple a utilização, a necessidade de uma caracterização específica só foi obtida com a série de normas ABNT NBR 15894 em 2010.

Desde o início de 2009 o Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregado da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/CB-18) desenvolveu atividades de normalização visando estabelecer diretrizes sobre especificação e métodos de ensaios, com o objetivo de definir requisitos físico-químicos e os critérios de conformidade para uso do metacaulim com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.

Produto destes estudos, a norma ABNT NBR 15894: “Metacaulim para usos com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta”, entrou em vigor em novembro de 2010, sendo composta por três partes, que se inter-relacionam, e cada uma trata dos aspectos estabelecidos em seus títulos específicos:

- Parte 1: ABNT NBR 15894-1:2010, Requisitos;
- Parte 2: ABNT NBR 15894-2:2010, Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias;
- Parte 3: ABNT NBR 15894-3:2010, Determinação da finura por meio da peneira 45 µm.

A finalidade da norma é garantir que o metacaulim que atende aos requisitos estabelecidos medidos com os métodos preconizados, seja uma pozolana de alta reatividade. Assim, sua interação física e química com o cimento Portland modifica a reologia do concreto, argamassa ou pasta, no estado fresco e confere propriedades especiais relacionadas à durabilidade e ao desempenho mecânico no estado endurecido.

2.8.1 Requisitos químicos

As argilas cauliníticas e caulins para a produção de metacaulim devem ser compostos predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. Entretanto, a ocorrência desses argilominerais na natureza está freqüentemente associada com outros minerais que não possuem atividade hidráulica após calcinação o que, dependendo do teor presente, poderá comprometer o desempenho final do produto.

Os parâmetros químicos isoladamente não garantem a qualidade de um metacaulim, mas é um indicativo da pureza da matéria prima original. Estequiometricamente a caulinita e a metacaulinita apresentam as composições químicas teóricas que aparecem na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Composição química teórica Caulinita e Metacaulinita.

Caulinita		Metacaulinita	
Silicato de Alumínio Hidratado (%)		Silicato de Alumínio (%)	
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	100,0	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	100,0
Al_2O_3	39,5	Al_2O_3	45,9
2SiO_2	46,5	2SiO_2	54,1
$2\text{H}_2\text{O}$	14,0	-	-

Baseando-se nos cálculos estequiométricos, nas características dos produtos comerciais, nas especificidades brasileiras e visando diferenciar o produto metacaulim de outros materiais pozolânicos, principalmente argilas calcinadas, a comissão de Estudos do ABNT/CB-18 definiu os requisitos químicos e seus respectivos limites que o produto metacaulim deve atender para ser considerada uma pozolana de alta reatividade. Os parâmetros químicos definidos pela Comissão são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Requisitos químicos e limites que deve atender o metacaulim,

Componente	Unidade	Limite	Método de ensaio
SiO ₂	%	≥ 44,0 e ≤ 65,0	ABNT NBR NM 22 ou ABNT NBR 14656
Al ₂ O ₃	%	≥ 32,0 e ≤ 46,0	ABNT NBR NM 11-2 ou ABNT NBR 14656
CaO + MgO	%	≤ 1,5	ABNT NBR NM 11-2 ou ABNT NBR 14656
SO ₃	%	≤ 1,0	ABNT NBR NM 16
Na ₂ O	%	≤ 0,5	ABNT NBR NM 17
Equivalente alcalino em Na ₂ O	%	≤ 1,5	ABNT NBR NM 17
Umidade	%	≤ 2,0	ABNT NBR NM 24
Perda ao fogo	%	≤ 4,0	ABNT NBR NM 18
Nota 1: A análise química, incluindo a perda ao fogo, deve ser realizada na base seca, ou seja, após determinação do teor de umidade a (105 ± 5) °C. Nota 2: Equivalente alcalino em Na ₂ O → Na ₂ Oeq = 0,658 %K ₂ O + %Na ₂ O			

Dióxido de silício (SiO₂): O teor de SiO₂ deve estar compreendido entre 44,0% e 65,0%, que corresponde a uma variação de aproximadamente 10% do teor de SiO₂ em relação ao metacaulim puro, tendo em vista a sua associação com quartzo ou outro componente silicoso inerte.

Óxido de alumínio (Al₂O₃): O teor de Al₂O₃ deve estar compreendido entre 32,0% e 46,0%. O limite superior de 46,0% corresponde ao teor máximo de Al₂O₃ de um metacaulim puro, enquanto que o limite inferior corresponde a um metacaulim com aproximadamente 70% de metacaulinita em sua composição, admitindo-se que todo o Al₂O₃ está associado à metacaulinita. O limite superior visa também não contemplar argilas com teores expressivos de bauxita (Al₂O₃.2H₂O).

Óxido de cálcio (CaO) + Óxido de magnésio (MgO): A soma dos teores de CaO e MgO deve ser inferior a 1,5%. A adoção desses parâmetros visa minimizar uma possível contaminação do metacaulim por compostos que contenham estes óxidos.

Anidrido sulfúrico (SO_3): O teor de SO_3 deve ser inferior a 1,0% para minimizar uma possível contaminação do metacaulim por materiais que contenham este óxido, bastante comuns em muitos minerais e nos combustíveis.

Álcalis (K_2O e Na_2O): O teor de Na_2O deve ser inferior a 0,5% e o equivalente alcalino em sódio deve ser inferior a 1,5%. As limitações relacionadas aos álcalis visam evitar a contaminação do metacaulim por minerais que contenham K_2O e Na_2O como as micas.

Umidade: O metacaulim é obtido por calcinação em temperaturas superiores a 500°C e por definição não deveria apresentar umidade, mas durante a estocagem, transporte e manuseio podem absorver água, mas esta não deverá ser superior a 2,0%.

Perda ao fogo: O teor de perda ao fogo na base seca deverá ser inferior a 4,0% para garantir que a matéria prima foi calcinada adequadamente.

2.8.2 Requisitos físicos

A Comissão de Estudo do ABNT/CB-18 definiu a finura, representada pelo resíduo na peneira com abertura de malha de $45\ \mu\text{m}$, como parâmetro de qualificação/especificação do produto metacaulim, cuja reatividade depende da composição química e mineralógica e também da área específica.

A determinação do resíduo na peneira de $45\ \mu\text{m}$ é uma prática de avaliar o processo de moagem e garantir que o material está com uma granulometria adequada, além de restringir a comercialização de materiais que não são metacaulim, pois a elevada finura é uma característica dos argilomierais ou pode ser obtida artificialmente até para materiais inertes.

O projeto de Norma também contemplou a área específica B.E.T. pelo método ASTM C-1069, mas como requisito opcional por ser uma metodologia não convencional, embora a mais adequada para representar a finura de materiais de elevada superfície específica. Os parâmetros físicos deverão atender os valores apresentados na Tabela 2.6.

A Comissão de Estudo do ABNT/CB-18 definiu que o índice de desempenho com cimento será obtido aos 7 dias com cimento do tipo CP II-F-32, que atenda aos requisitos da ABNT NBR 11578 e apresenta resistência à compressão aos 7 dias de (33 ± 3) MPa. O teor de adição deverá ser de 15% em substituição a massa de cimento. O índice de desempenho com cimento aos 7 dias do produto metacaulim, para atender ao requisito do Projeto de Norma é apresentada na Tabela 2.8.

2.8.3.2 Atividade pozolânica Chapelle

O método Chapelle modificado permite uma avaliação química quantitativa da atividade pozolânica de um determinado material, através da determinação do teor de óxido de cálcio fixado.

No caso do metacaulim, a Comissão de Estudo do ABNT/CB-18 definiu que o requisito de Atividade Pozolânica Chapelle é opcional, mas quando solicitado pelo consumidor deverá apresentar um índice mínimo que é apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Requisitos de desempenho que deve atender o metacaulim.

Parâmetro	Unidade	Limite	Método de ensaio
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	%	≥ 105	ABNT NBR 15894-2:2010
Índice de atividade pozolânica Chapelle (opcional)	mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{gmaterial}$	≥ 750	ABNT NBR 15894-1:2010
Nota: o consumidor, pode solicitar o ensaio de atividade pozolânica pelo método preconizado pelo Projeto 18:100.03-015 (método de Chapelle), que deve, atender ao valor mínimo apresentado nesta Tabela.			

3 METODOLOGIA DA PESQUISA

3.1 Introdução

A Comissão de Estudos do ABNT/CB-18, definiu requisitos físicos e químicos e os critérios de conformidade para o produto metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Produto destes estudos entrou em vigor a norma ABNT NBR 15894 em setembro de 2010. Em tal sentido, segundo estes parâmetros exigidos pela norma, foram primeiramente realizados os seguintes ensaios: determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias e a determinação da finura por meio da peneira 45 μm .

A avaliação da atividade pozzolânica do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio, consistiu no estudo em pasta de dois sistemas, com as proporções seguintes: primeiro sistema, 45% de hidróxido de cálcio p.a. (analítico) e 55% de metacaulim, para uma relação água/sólido 0,60, sistema que objetiva visualizar a evolução da reação do sistema pozzolânico, utilizando as técnicas de termogravimetria e difração de raios-X; segundo sistema, pasta de cimento com alto teor de metacaulim, 50% de cimento CP V - ARI e 50% de metacaulim, para uma relação água/sólido de 0,45, cujo foco é analisar a evolução da hidratação, utilizando as mesmas técnicas do primeiro sistema.

As porcentagens e relações água/ligante utilizadas para ambos os sistemas do estudo em pasta, foram baseadas nas porcentagens estudadas na tese de doutorado de Hoppe Filho, (2008).

Finalmente para que se pudesse avaliar o comportamento do metacaulim como substituição a cimentos em concretos de cimentos Portland, procedeu-se a realizar moldagens de corpos-de-prova, para substituições de metacaulim de 5, 15, 30 e 50% com e sem adição de cal hidratada, para uma única relação água/sólido de 0,65 submetidas à cura úmida. Os diferentes teores de substituição, em relação ao concreto de referência, permitiram analisar, comparativamente os resultados de resistência à compressão axial a idades de 3, 7, 28, 63, 91, 182 e 360 dias.

O escopo do programa experimental é relatar a metodologia utilizada em cada etapa de pesquisa, apresentando as proporções de mistura estudadas, a descrição dos procedimentos de preparo das amostras, a justificativa e a finalidade dos ensaios adotados e a caracterização dos materiais empregados.

Um dos objetivos específicos desta pesquisa é a caracterização do metacaulim, com ênfase na determinação do teor da fase amorfa, determinando também, as características físico-químicas para o entendimento da atividade pozolânica, assunto que será abordado com maior detalhe no capítulo 4, com discussão das análises dos resultados no próprio capítulo, por se tratar de uma pozolana cujas características e propriedades ainda são pouco estudadas.

3.2 Parâmetros da Norma ABNT NBR 15894: 2010

3.2.1 Índice de desempenho com cimento aos sete dias

O ensaio de índice de desempenho foi realizado no Laboratório de Cimento da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP.

O índice de desempenho com cimento é obtido de forma comparativa entre argamassas preparadas com e sem metacaulim, ou seja, pela relação da resistência à compressão de corpos de prova de argamassa preparada com cimento, com adição de metacaulim (ensaio) pela resistência da argamassa preparada com cimento e sem adição de metacaulim (referência), para o qual foram utilizados os seguintes materiais:

- Cimento CP II-F-32, conforme a ABNT NBR 11578;
- Metacaulim HP, (utilizado na pesquisa);
- Areia normal, de acordo com o estabelecido na ABNT NBR 7214;
- Aditivo superplastificante, de acordo com o estabelecido na ABNT NBR 11768.

Prepararam-se duas argamassas com duas dosagens diferentes; argamassa A (referência com, cimento, areia e água), e a argamassa B (com adição de 15% de metacaulim em relação à massa do cimento. As quantidades necessárias de materiais para moldagem de seis corpos-de-prova para cada uma das argamassas (A e B) constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos-de-prova cilíndricos.

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B ¹
Cimento CP II-F-32	624	530,4
Metacaulim HP	-	93,6
Areia normal	1872	1872
Água	300	300
Aditivo superplastificante	-	²
¹ O metacaulim e o cimento CP II-F-32 foram misturados e homogeneizados em recipiente fechado durante 2 min aproximadamente. ² A quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência normal da argamassa B em ± 10 mm do obtido com a argamassa A.		

Adotou-se a relação água/cimento 0,48 estabelecida pela ABNT NBR 7215 para as duas argamassas.

As quantidades dos materiais para composição de argamassa, apresentada na Tabela 3.1, é suficiente para moldar seis corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. A mistura dos materiais, moldagem dos corpos-de-prova, condições de cura e determinação da carga de ruptura à compressão, também foram estabelecidos de acordo à norma ABNT NBR 7215. Durante as primeiras 24 horas, os corpos-de-prova permaneceram em câmara úmida e nas demais submersos em água saturada com cal à temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ até o momento de ensaio. Foram realizados os ensaios de determinação da resistência à compressão das duas argamassas na idade de 7 dias.

Com base no exposto no capítulo II, item 2.8.3.1, o índice de desempenho com cimento (argamassa A) aos 7 dias deve apresentar uma resistência à compressão de (33 ± 3) MPa, e para a argamassa B (15 % em substituição da massa de cimento), deverá apresentar uma resistência à compressão $\geq 105\%$ para atender os requisitos de norma. O índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias foi calculado pela equação 3.1.

$$I_{\text{cimento}} = (f_{cB}/f_{cA}) * 100$$

equação 3.1

Onde;

I_{cimento} é o índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias.

f_{cB} é a resistência média, aos 7 dias, dos corpos-de-prova moldados com a argamassa B (cimento e metacaulim).

f_{cA} é a resistência média, aos 7 dias, dos corpos-de-prova moldados com a argamassa A (cimento).

Na Figura 3.1 são apresentados os resultados da resistência à compressão aos 7 dias das duas argamassas.

Figura 3.1 – Resistência à compressão aos 7 dias de ensaio para argamassa A e B.

Pelos resultados, apresentados na Figura 3.1, visualiza-se, que a resistência à compressão da argamassa B é 26% maior que da argamassa A, tirando-se a conclusão, que o metacaulim HP utilizado na pesquisa cumpre com o parâmetro exigido pela norma ABNT NBR 15894-2:2010.

3.2.2 Determinação da finura por meio da peneira 45 µm

O ensaio para determinar a finura por meio da peneira 45 µm, foi realizado no Laboratório de Cimento da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP.

A determinação do resíduo na peneira de 45 µm é uma prática de avaliar o processo de moagem e garantir que o material esteja com uma granulometria adequada.

O procedimento de execução de ensaio foi a seguinte: Pesou-se 20 gr da amostra metacaulim, transferindo-se para um recipiente com aproximadamente 400 mL da solução de hexametáfosfato de sódio na concentração de 12,5 g/L, previamente preparada; agitou-se até dispersão total do material.

Colocou-se a peneira com abertura de malha de 45 µm sob o fluxo de água, seguidamente, verteram-se os 400 mL da solução com metacaulim lentamente sobre a malha, lavando o recipiente com a própria água da torneira para a retirada de todo o material. Executou-se, simultaneamente ao fluxo de água, um movimento circular (plano horizontal) na peneira, de modo que a água incida sobre toda a amostra e em toda a extensão da tela durante pelo menos 10 minutos. Após esse processo, foi transferido o material retido para um recipiente adequado e colocou-se em estufa a $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, até que a massa seja constante. A finura do metacaulim foi calculada segundo a expressão apresentada na equação 3.2.

$$F_{45\mu\text{m}} = (mf / mi) * 100 \quad \text{equação 3.2}$$

$F_{45\mu\text{m}}$: finura representada pelo teor de resíduo retido na malha de 45 µm, expressa em (%).

mi: massa inicial da amostra de metacaulim, expressa em gramas (g).

mf: massa de resíduo retido na malha de 45 µm após peneiramento via úmida e secagem em estufa $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, expressa em gramas (g).

O limite em porcentagem que a norma ABNT NBR 15894-3:2010 exige é $\leq 10\%$. Para o ensaio foi utilizado 20 gramas, a porcentagem limite por norma deverá ser $\leq 2\%$; o resultado deste ensaio foi de 1,5%, indicando-se que o metacaulim HP utilizado na pesquisa cumpre com o parâmetro da norma acima descrita.

3.3 Metodologia experimental do estudo em pasta

Na Figura 3.2, se apresenta uma síntese descritiva das pastas estudadas para a análise da atividade pozolânica do metacaulim com hidróxido de cálcio. As pastas estudadas foram divididas em dois grupos. O primeiro, denominado de sistema pozolânico, que trata das misturas sem o cimento, ou seja, refere-se às pastas com metacaulim e hidróxido de cálcio p.a.. O segundo, grupo engloba o cimento e metacaulim.

Figura 3.2 – Descrição das pastas estudadas.

3.3.1 Atividade pozolânica

O estudo da atividade pozolânica foi realizado com o reagente hidróxido de cálcio p.a..

3.3.1.1 Metacaulim e hidróxido de cálcio p.a.

A proporção de mistura para este sistema é composta por 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% de metacaulim, para uma relação água/sólido de 0,60.

Moldagem dos corpos-de-prova

A pasta com reagente p.a. e metacaulim, foi misturada em agitador mecânico durante 10 minutos após a completa adição dos materiais sólidos à água; o tempo transcorrido na adição dos sólidos não excedeu 2 minutos; após a homogeneização, a pasta foi lançada em moldes cilíndricos de dimensões Ø 3 x 5 cm, com tampa, após 24 horas foram estocadas em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até as idades de ensaio. Para ensaios de resistência à compressão, a pasta foi lançada em moldes cilíndricos de dimensões Ø 5 x 10 cm, adensada com soquete metálico, e os moldes, cobertos com placas de vidro; transcorridos 6 dias, idade em que a pasta encontrava-se no estado endurecido, os corpos-de-prova foram desmoldados e estocados em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até as idades de ensaio.

3.3.2 Pastas com alto teor de metacaulim

3.3.2.1 Cimento CP V – ARI e Metacaulim

A proporção de mistura para este sistema é composta por 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim, para uma relação água/material cimentício de 0,45; o uso de alto teor de metacaulim em substituição parcial ao cimento diminui o teor remanescente de portlandita na matriz aumentando o teor de hidratos.

Moldagem dos corpos-de-prova

As pastas para este sistema foram moldadas de acordo com a descrição do item 3.2.1.1 tomando em consideração, que para os ensaios de compressão, os corpos-de-prova foram desmoldados após 24 horas e estocadas em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até as idades de ensaio.

3.3.3 Métodos de ensaio

A) Preparação das amostras para os ensaios microestruturais

Depois de completadas as idades de ensaio, os corpos-de-prova das pastas em estudo foram rompidos na região central, extraíndo-se cubos de 1,5 cm de aresta aproximadamente, para os ensaios de termogravimetria e difração de raios X.

B) Paralisação da hidratação

As amostras analíticas, para as diversas idades de ensaio, foram congeladas, estocadas em freezer com temperatura inferior a -30°C , para a paralisação da hidratação.

C) Secagem das amostras

Foi realizada a liofilização, a todas as amostras, paralisando a hidratação, retirando assim a água livre e água congelada da estrutura da pasta. Depois de liofilizadas, as amostras contêm água quimicamente combinada como hidratos e uma parcela de água interlamelar, as quais foram determinadas por termogravimetria acompanhando assim a evolução da hidratação dos sistemas.

A liofilização foi realizada em equipamento da marca Terroni Fauvel modelo LC 1500, com temperatura do condensador de -50°C e vácuo final de 1 μm de mercúrio, durante o período de 16 horas. Após 1 hora do início da liofilização, foi acionado o aquecimento das plataformas do equipamento, atingindo-se a temperatura de 35°C , com a finalidade de acelerar a sublimação. As amostras, após a liofilização, acondicionadas em tubos de filme fotográfico, foram estocadas em dessecador com sílica gel até o momento dos ensaios de termogravimetria e de difração de raios X.

D) Difração de raios-X

Por meio da difração de raios-X são identificadas as fases cristalinas do material, ou seja, os compostos cristalinos.

A técnica de difratometria de raios-X consiste em submeter uma amostra à radiação de um feixe monocromático de raios-X e analisar o comportamento dessas ondas ao se colidirem com as estruturas cristalinas da amostra. Por meio da lei de Bragg, representada por $\lambda = 2d \sin(\theta)$, é possível avaliar os raios difratados pela amostra em ângulos que dependem basicamente da estrutura cristalina da mesma, que é um hábito repetitivo dos materiais. Assim tem-se:

λ = comprimento da onda do feixe monocromático incidente;

d = distância entre dois planos de átomos quaisquer de um cristal;

θ = ângulo de difração ou de incidência do feixe monocromático.

A análise por difração de raios-X, das pastas estudadas, foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os difratogramas foram coletados em amostras liofilizadas e moídas até a completa passagem na peneira de abertura de malha 75 μm , a quantidade de amostra em massa preparada foi de 4 gramas.

O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANALYTICAL, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. As condições de análise foram: Fonte geradora de raios X de Cu, energia 45 kV x 40 mA, intervalo angular 2,5-70° 2 θ , passo 0,02° θ , tempo/passo 50s. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

E) Termogravimetria

A técnica consiste em aquecer progressivamente uma amostra em termobalança, em atmosfera definida e a uma taxa de aquecimento fixada, registrando-se continuamente a variação de massa do material. O equipamento basicamente consiste em um forno e uma balança, o que permite a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento.

A termogravimetria determina a perda de massa da amostra liofilizada em função da temperatura. As perdas de massa, conforme as faixas de temperatura são atribuídas à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), à desidratação dos compostos de magnésio à desidratação do hidróxido de cálcio (portlandita – $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e à dissociação do anidrido carbônico do carbonato de cálcio CaCO_3 . Conseqüentemente, esta técnica viabiliza acompanhar a evolução da hidratação em função do tempo, por determinação das perdas de massa decorrentes dessas reações térmicas.

Após liofilização das amostras estas foram moídas em almofariz e peneiradas nas peneiras com abertura de malha de 150 μm e 75 μm . A eventual fração retida na peneira de 150 μm foi novamente moída e peneirada até completa passagem nesta peneira, adotando-se a fração de amostra passante na peneira 150 μm e retida na peneira 75 μm .

Para os ensaios de termogravimetria empregou-se a termobalança analítica modelo STA 409 PG da Netzsch, pertencente ao Laboratório de Microestrutura do Departamento de Construção Civil da Poli, com as seguintes condições de ensaios: massa de amostra aproximadamente de 1 g; cadinho de alumina com 3,4 mL de volume, sem tampa; atmosfera de nitrogênio (N_2) tipo 5,0 analítico, com vazão de 60 mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ até 1000°C .

F) Resistência à compressão

A moldagem dos corpos de prova foi realizada seguindo os itens 3.3.1.1 e 3.3.2.1 descritos anteriormente, tanto para os dois sistemas: metacaulim com hidróxido de cálcio, e metacaulim com cimento CP V – ARI respectivamente.

Para o sistema pozolânico (45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim; água/material 0,60), as resistências à compressão foram realizadas na prensa hidráulica EMIC, modelo DL 10.000, com carga de 10 toneladas e taxa de aplicação de carga de 50 N/s.

Para o sistema cimentício (50% cimento CP V – ARI com 50% metacaulim; água/material 0,45), os corpos-de-prova foram ensaiados em prensa Shimadzu, modelo UH 200A, com taxa de aplicação de carga de 330 N/s, na escala de 20 toneladas. Adicionalmente foi utilizada uma rótula de igual diâmetro ao corpo-de-prova (± 6 cm de diâmetro), a qual foi utilizada para minimizar as cargas excêntricas oriundas dos pratos da prensa.

Os corpos-de-prova, nas idades de ensaio, foram capeados com enxofre, logo após a retirada da câmara úmida e, na seqüência, ensaiados.

Figura 3.3 – Prensa hidráulica EMIC

Figura 3.4 – Ensaio à compressão aos 182 dias
Pasta 45% hidróxido de cálcio + 55% metacaulim

3.3.4 Síntese do planejamento experimental do estudo em pasta

Tomando como referencia a Figura 3.1., foram realizados os ensaios do sistema pozolânico para avaliar o consumo máximo de hidróxido de cálcio pelo metacaulim, a alteração microestrutural e a resistência à compressão, seguindo o planejamento apresentado nas Figuras 3.5 e 3.6 abaixo citadas:

Figura 3.5 – Ensaio realizados para o sistema pozolânico; pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, relação água/sólido 0,60.

Idades de ensaio:

Termogravimetria: 7; 28; 56; 114; 154 e 182 dias

Difração de Raios-X: 7; 56 e 182 dias

Resistência à compressão axial: 7; 28; 56; 114; 154 e 182 dias

O detalhamento dos ensaios realizados nas pastas de cimento e alto teor de metacaulim são apresentados na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Ensaio realizados na pasta cimentícia: 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim.

Idades de ensaio:

Termogravimetria: 1; 3; 7; 28; 56; 91 e 182 dias

Difração de Raios-X: 7; 56; 91 e 182 dias

Resistência à compressão axial: 1; 3; 7; 28; 56; 114; 154 e 182 dias

3.4 Metodologia experimental do estudo em concreto

Para que se pudesse avaliar o comportamento do metacaulim, como substituição a cimentos em concretos, procedeu-se à elaboração de um programa de estudo descrito neste item.

Cabe mencionar, que os concretos aqui considerados foram dosados pelo método do ACI-211, com cálculo das proporções dos agregados usando a técnica do agregado global; método escolhido por ser comumente utilizado pelo autor.

3.4.1 Variáveis de estudo

A) Parâmetros fixados

- Cimento: CP V – ARI
- Metacaulim: HP
- Cal hidratada: tradical CH I
- Aditivo: Glenium 51
- Agregado miúdo: areia quartzosa
- Agregado graúdo: brita 1
- Água: potável
- Cura: úmida
- Método de dosagem: ACI-211 (método do agregado global)

As características físicas destes materiais citados são detalhadas no item 3.5.

B) Variáveis independentes

- Relação água/material cimentício: 0,65;
- Consistência do concreto fresco: plástica, com abatimento de cone de 80 ± 10 mm (aproximadamente 3" – 4");
- Teor de aditivo: Para cada substituição foi utilizado um teor diferente;
- Substituições do cimento: 5%, 15%, 30% e 50% de substituição do cimento por metacaulim, com e sem adição de cal hidratada.

C) Variáveis dependentes

Foram escolhidas diversas idades para ensaio de modo que se pudesse fazer um acompanhamento da evolução da atividade pozolânica das adições nos concretos, com foco específico, das alterações nas propriedades de resistência mecânica.

3.4.2 Parâmetros de dosagem

São encontrados na literatura diversos métodos de dosagem; a dosagem dos concretos seguiu o procedimento do ACI-211, com cálculos das porcentagens de agregado miúdo e graúdo pelo método do agregado global.

Foram estudados concretos para uma única relação água/material cimentício de 0,65 com substituições de metacaulim, com e sem cal hidratada.

A) Estudo de dosagem

Calculo das porcentagens dos agregados

O critério do agregado global esta baseado num melhor acomodamento dos agregados, esta característica corresponde ao valor máximo do Peso Unitário Compactado (PUC), conseguindo uma melhor compacidade dos mesmos. O ensaio do PUC é similar ao ensaio que determina a massa unitária solta de um agregado.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as proporções dos agregados misturados e o receptivo PUC alcançado:

Tabela 3.2 – Porcentagens dos agregados misturados e P.U.C. obtidos.

Nº	PORCENTAGEM (%)		P1	P2	P3	Pmedio	Volume	PUC
	Graúdo	Miúdo	gr	gr	gr	gr	m³	kg/m³
1	35	65	7918	7957	7963	7946	0,005088	1561,71
2	40	60	7982	8004	8017	8001	0,005088	1572,52
3	45	65	8029	8040	8054	8041	0,005088	1580,39
4	50	50	8102	8117	8114	8111	0,005088	1594,14
5	55	45	8145	8183	8164	8164	0,005088	1604,56
6	60	40	8188	8201	8190	8193	0,005088	1610,26
7	65	35	8085	8104	8057	8082	0,005088	1588,44

Da Tabela anterior visualiza-se que o maior PUC alcançado foi com as proporções de 60% de agregado graúdo e 40% de agregado miúdo, estas porcentagens foram consideradas na dosagem para os diferentes concretos.

Dosagem do concreto padrão

A Tabela 3.3 apresenta as características dos agregados utilizados.

Tabela 3.3 – Características dos agregados utilizados.

DESCRIÇÃO	UNIDADE	AGREGADOS	
		MIÚDO	GRAUDO
TAMANHO MÁXIMO	mm		19,05
MASSA ESPECÍFICA	gr/cm ³	2,58	2,69
MASSA UNITÁRIA SUELTA	kg/m ³	1376	1356
MASSA UNITÁRIA COMPACTADA	kg/m ³	1635	1522
UMIDADE	%	0,00	0,00
ABSORÇÃO	%	0,63	0,24
MODULO DE FINURA		2,42	6,60

Como parâmetro inicial se tem uma relação a/c de 0,65, nas tabelas do ACI verifica-se que para um tamanho máximo de (19,05 mm) de agregado graúdo corresponde 200 litros/m³ de água.

Tabela 3.4 – Água em litros/m³ em função do tamanho máximo do agregado graúdo e consistência.

SLUMP	Água em lt/m ³ de concreto para tamanhos máximos de agregado graúdo e consistência indicada							
	3/8"	1/2"	3/4"	1"	1 1/2"	2"	3"	6"
1" - 2"	205	200	185	180	160	155	145	125
3" - 4"	225	215	200	195	175	170	160	140
6" - 7"	240	230	210	205	185	180	170	---

Visualizou-se que para água de 200 litros/m³ não se conseguiu a consistência estabelecida (80 ±10 mm), verificada através do tronco de cone; com a quantidade de água corrigida se fez outra dosagem, tendo como proporções finais para o concreto de referência os seguintes resultados.

Tabela 3.5 – Proporções por m³ para o concreto de referência.

Concreto de referência	Cimento Portland (kg/m ³)	Agregado Miúdo (kg/m ³)	Agregado Graúdo (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
100 % Cimento CP V - ARI	323,08	704,88	1102,40	-	217,10

No concreto, a água é adicionada para propiciar a adequada hidratação do cimento e também conferir a trabalhabilidade ao sistema.

O metacaulim e cal hidratada apresentam maiores áreas superficiais em comparação ao cimento, por tal razão, nas dosagens dos concretos para as diferentes substituições requereram acrescentar uma porcentagem de aditivo suplerplastificante; para manter fixada a quantidade de água do concreto padrão, se foi testando e variando a quantidade de aditivo a utilizar para cada substituição, previa verificação através do tronco do cone, assim mantendo a consistência fixa de 80 ± 10 mm (consistência plástica). Sem a utilização de aditivo dispersante, há a rápida aglomeração do material cimentício no meio aquoso demandando maior quantidade de água para atingir a consistência desejada.

B) Proporções de mistura dos concretos em massa

A Tabela 3.6 apresenta as quantidades de materiais por metro cúbico para moldagem dos concretos na relação água/material cimentício de 0,65.

Na água total foi subtraída a quantidade do volume do aditivo dispersante. O teor de aditivo foi determinado em ensaios prévios de trabalhabilidade, a fim de conferir aos concretos um abatimento de 80 ± 10 mm (3" a 4" aproximadamente).

Tabela 3.6 – Quantidades de materiais por metro cúbico de concreto.

Concreto	Cimento Portland (kg/m³)	Metacaulim (kg/m³)	Cal Hidratada (kg/m³)	Agregado Miúdo (kg/m³)	Agregado Graúdo (kg/m³)	Aditivo (kg/m³)	Água (kg/m³)
100 % Cimento CP V – ARI	323,08	-	-	704,88	1102,40	-	217,10
95% CP V - ARI + 5% Met.	306,92	16,15	-	704,88	1102,40	0,40 (0,12%)	216,70
85% CP V - ARI + 15% Met.	274,62	48,46	-	704,88	1102,40	1,63 (0,50%)	215,50
70% CP V - ARI + 30% Met.	226,15	96,92	-	704,88	1102,40	3,67 (1,13%)	213,40
50% CP V - ARI + 50% Met.	161,54	161,54	-	704,88	1102,40	4,49 (1,39%)	212,60
95% CP V - ARI + 5% Met + 2% Cal	303,69	12,92	6,46	704,88	1102,40	0,40 (0,12%)	216,70
85% CP V - ARI + 15% Met + 5% Cal	266,54	40,38	16,15	704,88	1102,40	2,44 (0,75%)	214,70
70% CP V - ARI + 30% Met + 10% Cal	210,00	80,77	32,31	704,88	1102,40	4,07 (1,26%)	213,00
50% CP V - ARI + 50% Met + 20% Cal	129,23	129,23	64,62	704,88	1102,40	5,71 (1,77%)	211,40

Para os concretos com metacaulim, com e sem adição de cal, os materiais foram misturados previamente para garantir a homogeneização do material aglomerante.

C) Procedimento de mistura

O procedimento da mistura dos concretos foi realizado colocando-se a brita na betoneira com 1/4 de água aproximadamente, seguidamente a adição gradual do material aglomerante, intercalado com água (2/4) conforme a necessidade, seguidamente adicionou-se o agregado miúdo com o restante da água; esta etapa foi realizada, no máximo, em 3 minutos, momento em que o aditivo dispersante foi adicionado, aguardando-se cerca de 5 minutos para estabilização do seu efeito. O tempo total de mistura para todos os concretos foi de 8 a 10 minutos aproximadamente.

3.4.3 Moldagem, armazenamento e cura dos corpos-de-prova

Para todos os ensaios foram moldados corpos-de-prova de geometria cilíndrica com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura, que foram preenchidos em duas camadas e adensados com uma vara de aço dando 25 batidas por camada.

Após moldagem, os corpos-de-prova foram cobertos com filme plástico impermeável por 24 horas e após este período foram desformadas, em seguida houve a identificação dos corpos-de-prova que foram levados à câmara úmida, com umidade mínima de 95% e temperatura de 23 ± 2 °C, onde permaneceram até as respectivas datas de ensaio.

3.4.4 Preparo dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova cilíndricos de 100x200 mm, destinados aos ensaios de resistência mecânica, foram retificados nas duas faces, conforme proposto pela NBR 5738/2003, este procedimento procurou garantir paralelismo das bases, eliminando eventuais interferências decorrentes de imperfeições geométricas que possam causar carregamento desigual e /ou excêntrico do corpo-de-prova, evitando assim alterações

ou desvio nos resultados. Com a retífica das bases evitou-se o capeamento com mistura de enxofre.

3.4.5 Procedimento de ensaio

A) Ensaio no concreto fresco

Antes da moldagem dos corpos-de-prova, verificou-se a consistência para cada substituição a fim de conferir um abatimento de 80 ± 10 mm.

B) Ensaio no concreto endurecido

Os ensaios de verificação da resistência à compressão axial foram realizados, nas idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 365 dias, e seguiram os procedimentos sugeridos pela NBR 5739/2007. Ensaio realizado em prensa hidráulica automatizada Shimadzu com capacidade de aplicação de carga de 20 toneladas com velocidade de 0,1 kg/s.

Figura 3.7 – Ensaio de resistência à compressão axial em corpo-de-prova cilíndrico.

3.4.6 Síntese do planejamento experimental do estudo em concreto

A Figura 3.8 mostra a etapa preliminar e estudo base dos concretos realizados para uma relação água/material cimentício de 0,65.

Figura 3.8 – Etapas iniciais e estudo base do planejamento experimental realizado em concreto.

3.5 Materiais empregados

3.5.1 Metacaulim

O metacaulim utilizado na pesquisa foi o metacaulim HP, proveniente da calcinação de argilas caulínicas, e encontra-se comercialmente disponível no mercado brasileiro. O estudo das propriedades e características mais abrangentes desta pozolana é detalhado no capítulo 4.

3.5.2 Cimento

O cimento utilizado na pesquisa foi o cimento portland de alta resistência inicial (CP V – ARI) em conformidade com a NBR 5733/91, de massa específica 3,07 kg/dm³, determinada por picnometria de gás hélio, área específica BET de 1,50 m²/g.

A análise da distribuição granulométrica das partículas do cimento foi realizada em equipamento Malvern MSS Mastersizer, com álcool isopropílico como meio dispersante. Na Figura 3.9 é apresentada a distribuição granulométrica a laser do cimento; os dados granulométricos percentuais do cimento são: D10: 3,40 µm, D50: 14,97 µm e D90: 35,84 µm.

Figura 3.9 – Distribuição granulométrica a laser do cimento CP V-ARI.

Análise química por fluorescência de raios X, expressos em óxido porcentuais, é apresentada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Análise química por fluorescência de raios X do cimento CP V – ARI: Fonte Tese (HOPPE, J.F.) Escola Politécnica PCC – USP, 2008.

Composição	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	PF
Valor (%)	64,8	17,1	4,6	3,68	3,05	0,91	0,72	4,06

A caracterização por difração de raios X se utilizou o equipamento descrito no item 3.2.3 (D), o difatograma é apresentado na Figura 3.10 e na Tabela 3.8 são apresentados os compostos identificados do cimento.

Figura 3.10 – Difração de raios X do cimento CP V-ARI.

Tabela 3.8 – Compostos identificados no cimento CP V – ARI anidro.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral
01-085-0849	Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Calcita
01-083-0461	Silicato Dicálcico (Belita)	Ca ₂ (SiO ₄)	Larnita
01-086-0402	Silicato Tricálcico (Alita)	Ca ₃ SiO ₅	Hatrurita
01-074-1346	Ferro-Aluminato Tetracálcico	FeAlO ₃ (CaO) ₂	Brownmillerita
01-083-0439	Sulfato de Cálcio Hidratado	Ca(SO ₄)(H ₂ O) _{0,5}	-

A caracterização por termogravimetria foi realizado no equipamento descrito no item 3.2.3 (E), na Figura 3.11 se destaca 03 (três) principais faixas de perda de massa: A primeira, entre 30°C e 370°C, refere-se à decomposição da gipsita, da etringita e da singenita (KOSMATKA et al., 2002). A segunda faixa, entre 370°C e 525°C, à decomposição da portlandita Ca(OH)_2 e, a terceira, entre 525°C e 1.000°C, à do carbonato de cálcio CaCO_3 . O teor de portlandita, determinado pela aplicação da equação 4.1 apresentada no item 4.2.2.2 (capítulo 4), resulta no valor de 1,69% ($4,11 \times 0,41\%$); pela equação 4.2 do mesmo item, o teor de carbonato de cálcio no cimento anidro, foi de 6,17% ($2,27 \times 2,72\%$).

Figura 3.11 – Termogravimetria do cimento CP V – ARI.

3.5.3 Cal Hidratada e Hidróxido de Cálcio p.a.

A cal hidratada utilizada para o estudo em concreto foi a TRADICAL CH-I, com massa específica, determinada por picnometria de gás hélio, de 2.29 kg/dm³.

O hidróxido de cálcio (reagente), utilizado segundo as especificações dos produtores contam um máximo de impurezas como: cloreto 0,03%, compostos sulfurosos 0,1%, ferro 0,05%, insolúveis em HCl 0,03%, magnésio e sais alcalinos 1,0% e metais pesados 0,003%.

A distribuição granulométrica foi realizada de forma idêntica à do cimento; na Figura 3.12 é apresentada a distribuição granulométrica, sendo os diâmetros médios: D10: 1,36 μm , D50: 6,13 μm e D90: 17,57 μm .

Figura 3.12 – Distribuição granulométrica a laser do hidróxido de cálcio p.a.

O hidróxido de cálcio p.a. (analítico), com massa específica é de 2,65 kg/dm³, determinada por picnometria de gás hélio, apresentou 95.4% de pureza (4,11 x 23,22% - ver equação 4.1 no item 4.2.2.2), conforme ensaio termogravimétrico (condição de ensaio – ver item 4.3.3 D), na Figura 3.13 é apresentada a curva termogravimétrica do hidróxido de cálcio anidro.

Figura 3.13 – Termogravimetria do hidróxido de cálcio anidro.

3.5.4 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado na pesquisa, atendendo à ABNT NBR 7211, foi a areia quartzosa especial, previamente peneirada em peneira com abertura de malha de 4,8 mm, utilizando-se a fração passante. A secagem foi realizada em estufa a 100°C por período de 24 horas e, após resfriada, estocada em caixa plástica com tampa para posterior utilização. Na Tabela 3.9 são apresentadas as características físicas do agregado miúdo.

Tabela 3.9 – Características físicas do agregado miúdo.

Característica	Resultado
Diâmetro máximo	4,8 mm
Módulo de finura	2,42
Massa específica	2,58 kg / dm ³
Massa unitária solta	1,38 kg / dm ³
Massa unitária compactada	1,64 kg / dm ³

O ensaio granulométrico, segundo a NBR 7217/87 (NBR NM 248/03), classifica a areia como fina. Na Tabela 3.10 são apresentados os resultados estatísticos do agregado miúdo.

Tabela 3.10 – Valores granulométricos percentuais do agregado miúdo.

Material	D10	D50	D90	Dmáx
Areia quartzosa	0,15 mm	0,55 mm	2,21 mm	4,80 mm

3.5.5 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado na pesquisa, atendendo à ABNT NBR 7211, foi a brita 1, previamente peneirada, utilizando-se a fração passante na peneira de abertura de malha de 19,0 mm (3/4") e retida na peneira de 6,3 mm (1/4"). A secagem foi realizada em estufa a 100°C por período de 24 horas e, após resfriada, estocada em

caixa plástica com tampa para posterior utilização. Na Tabela 3.11 é apresentada as características físicas do agregado graúdo.

Tabela 3.11 – Características físicas do agregado graúdo.

Característica	Resultado
Diâmetro máximo	19,00 mm
Módulo de finura	6,60
Massa específica	2,69 kg / dm ³
Absorção de água	0,24%
Massa unitária solta	1,36 kg / dm ³
Massa unitária compactada	1,52 kg / dm ³

O ensaio granulométrico, segundo a NBR 7217/87 (NBR NM 248/03), classifica o agregado graúdo como Brita 1. Na Tabela 3.12 são apresentados os resultados referentes aos diâmetros que representa 10%, 50% e 90% dos grãos da brita.

Tabela 3.12 – Valores granulométricos percentuais do agregado graúdo.

Material	D10	D50	D90	Dmáx
Brita granítica	6,51 mm	9,63 mm	17,46 mm	19,00 mm

3.5.6 Aditivos dispersantes

O aditivo dispersante utilizado foi o Glenium 51, é um aditivo de última geração com base em uma cadeia de éter carboxílico modificado (policarboxilato). Segundo o fabricante, é isento de cloretos, com densidade variando entre 1,067 e 1,107 kg/dm³, teor de sólidos entre 28,5 e 31,5% da sua massa, e pH entre 5 e 7, em conformidade com a NBR 11768/92 e ASTM C 494 (tipos A e F), e é compatível com todos os cimentos que atendem a ASTM.

Sua dosagem recomendada é de 0,5 a 0,8 litros por cada 100 kg de material cimentício, ou seja, entre 0,54% a 1,08%, adicionado ao concreto após a homogeneização prévia de todos os materiais.

4 CARACTERIZAÇÃO DO METACAU LIM

4.1 Introdução

Cabe resaltar que um dos objetivos específicos desta pesquisa é a caracterização do metacaulim, em tal sentido as análises dos resultados obtidos nesta etapa, serão discutidas neste capítulo.

A amostra de metacaulim estudada nesta pesquisa é proveniente da calcinação de argilas cauliníticas, e encontra-se comercialmente disponível no mercado brasileiro.

O metacaulim foi amplamente caracterizado, determinando-se as características físicas e químicas relevantes para a avaliação da atividade pozolânica, com ênfase na determinação do teor de fase amorfa. O teor de fase amorfa bem como outros fatores intervenientes na cinética de reação do metacaulim ainda é pouco explorado.

Nesse contexto, o metacaulim, foi caracterizado por diferentes técnicas, que foram aplicadas na interpretação das propriedades dos sistemas metacaulim/hidróxido de cálcio p.a., e cimento/metacaulim.

A interpretação dos resultados decorrentes destas técnicas permite obter uma série de informações que esclarecem a influência do metacaulim em sistemas pozolânicos. A seleção dos ensaios para a caracterização desta pozolana é apresentada na (Figura 4.1)

Figura 4.1- Técnicas utilizadas para a caracterização do metacaulim.

A fase cristalina e amorfa do metacaulim, além da distribuição granulométrica, influencia na determinação da interação com o óxido de cálcio, determinada pelo ensaio Chappelle. Os principais elementos, silício, alumínio e ferro, nas partículas, têm importância na solubilização da fase amorfa e na formação dos compostos hidratados. Portanto, a ampla caracterização desta pozolana é importante para interpretação da sua atividade pozolânica.

4.2 Características físicas

4.2.1 Massa específica

A massa específica do metacaulim foi determinada no Laboratório de Microestrutura e Materiais do PCC-POLI; ensaio realizado em picnômetro Quantachrome, modelo MVP – 5DC. A mensuração foi realizada com gás hélio, capaz de penetrar nas cavidades e poros com dimensão de 0,1 nm, devido ao seu pequeno diâmetro atômico.

A determinação da massa específica do metacaulim, em cinco amostras, resultou na média de 2,58 kg/dm³, com um coeficiente de variação de 0, 59%.

4.2.2 Área específica BET

Para se determinar a área específica existem dois métodos, Blaine e BET. No ensaio Blaine, baseado no fluxo contínuo de ar, não há consideração da área situada em reentrâncias e em poros internos conectados com a área externa, resultando em área específica inferior à determinação através da teoria de BET. Portanto, a área específica BET é mais representativa quanto à disponibilidade para contato de partículas com o meio aquoso e interação com as espécies químicas presentes.

O método Blaine mede a área específica a partir de um fluxo contínuo de ar, limitando-se à superfície externa das partículas, enquanto o método BET mede também a superfície interna dos poros abertos e interconectados.

O método utilizado para a análise da área superficial específica, do metacaulim, foi o BET e os equipamentos empregados para a preparação da amostra e análise

foram, respectivamente, um forno tubular EDG5P, um VacOrep 061 e um Gemini 2375 V. 5,0. O gás utilizado na adsorção foi o nitrogênio e os ensaios foram efetuados na temperatura de 25 °C. A amostra foi submetida a vácuo e aquecida a uma temperatura de 120 °C para degaseificação e eliminação de possíveis contaminantes superficiais.

Segundo requisitos físicos da norma ABNT NBR 15894-1:2010, indica-se que a área específica BET do metacaulim deve ser $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.

Para o metacaulim em questão a área específica BET foi de $32,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2.3 Distribuição granulométrica

A análise de tamanho de partículas do metacaulim foi realizada no Laboratório de Microestrutura e Materiais do PCC-POLI; para avaliar o tamanho das partículas foi utilizado o equipamento Malvern MSS Mastersizer, utilizando-se o álcool isopropílico como meio dispersante. O ensaio fornece o perfil de distribuição e de frequência de diâmetro do material pulverizado. O resultado obtido, é a distribuição discreta dos diâmetros das partículas, como também a distribuição acumulada. Na Tabela 4.1 são apresentados os diâmetros que correspondem à distribuição acumulada nos diâmetros de D10%, D50% e D90%.

Tabela 4.1 – Valores granulométricos percentuais do metacaulim.

Material	D10%	D50%	D90%
Metacaulim HP	1,62 μm	9,05 μm	40,44 μm

A distribuição granulométrica resultante está representada graficamente na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Distribuição granulométrica a laser do metacaulim.

Como se verifica através dos resultados apresentados na Tabela 4.1 trata-se de material com finura muito superior à dos clínques moídos de cimentos Portland nacionais.

A alta finura desta pozolana influencia na demanda de água de amassamento dos concretos e das argamassas fabricados com esta adição mineral, alertam para a necessidade de se utilizar aditivos superplastificantes na produção dos concretos, com o objetivo de evitar consumo excessivo de água.

4.3 Características químicas

4.3.1 Análise química

A análise química por via úmida do metacaulim foi realizada no Laboratório de Materiais de construção civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), os resultados expressos em óxidos percentuais são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Análise química por via úmida do metacaulim.

Composição	Metacaulim HP via úmida (%)
SiO ₂	52,70
Al ₂ O ₃	38,40
Fe ₂ O ₃	4,33
CaO	0,34
MgO	0,29
SO ₃	-
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,93
Umidade	-
PF	3,87
Equivalente alcalino	0,62
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	95,43

Conforme os requisitos químicos especificados pela norma ABNT NBR 15894-1: 2010, as porcentagens encontradas na análise química cumprem com o exigido, como por exemplo, o teor de dióxido de silício (SiO₂) está compreendido entre 44,0% e

65,0%, o teor de óxido de alumínio (Al_2O_3) está compreendido entre 32,0% e 46,0% e o somatório dos teores de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) é inferior a 1,5%.

Como se verifica pelos resultados da Tabela 4.2 o Metacaulim compõe-se principalmente de sílica, alumina, ferro e outros componentes, caracterizando-se como um típico material reativo e de características pozolânicas.

O somatório dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ correspondeu a 95,43%, superando o limite mínimo de 70% especificados pelas normas NBR 12653, IS 1344 e ASTM C 618, para pozolanas do tipo do metacaulim.

O teor de óxido de ferro, em torno de 4,33%, é responsável pela coloração vermelho-alaranjado da amostra de metacaulim estudada.

A porcentagem de perda ao fogo encontrada na análise foi de 3,87 %; este resultado indica que existe um teor remanescente do argilomineral caulinita. Segundo a norma ABNT NBR 15894-1: 2010 o teor de perda ao fogo na base seca deverá ser inferior a 4,0 % para garantir que a matéria prima esteja calcinada adequadamente.

4.3.2 Difratometria de raios-X

Por meio da DRX são identificadas as fases cristalinas do material; o difratograma obtido conforme indicado no item 3.3.3 (D) apresenta os compostos cristalinos. A Figura 4.3 apresenta o espectro de difração de raios-X do metacaulim, e, na Tabela 4.3 estão citados os respectivos códigos de referência e os principais compostos cristalinos identificados.

Figura 4.3 – Difração de raios X do metacaulim anidro.

Tabela 4.3 – Compostos cristalinos identificados no metacaulim.

Código de Referência	Mineral	Fórmula Química	Nome do Composto
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	Óxido de Silício
01-074-1784	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Sílico-aluminato hidratado
00-010-0495	Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	Sílico-aluminato hidratado de Potássio
01-089-8104	Hematita	Fe_2O_3	Óxido de Ferro

Nota-se no difatograma da Figura 4.3, que o metacaulim apresentou picos relativos ao quartzo, caulinita, muscovita e hematita. Os picos de caulinita indicam que a argila não sofreu total calcinação para a formação do metacaulim. O teor de Fe_2O_3 , (4,33 %), obtidos na análise química é confirmado com a presença de picos da hematita que confere uma cor vermelho-alaranjado para compósitos com altos teores de metacaulim. Identificam-se também picos intensos, que pertence à classe dos silicatos e ao grupo de micas, chamados muscovita (silicato hidratado de potássio).

Na Figura 4.4, visualiza-se o halo amorfo, característico de materiais pozolânicos; observa-se que o ápice do halo amorfo do metacaulim, que contém 0,34% de CaO, encontra-se aproximadamente na região de $23.5^\circ 2\theta$, estando de acordo com

a literatura que a banda difusa (halo amorpho), situa-se na faixa de 20° a 30° 2θ . Esta banda indica a presença de materiais amorfos na amostra.

A determinação do percentual amorpho e quantificação dos compostos cristalinos, foi feita pela difratometria quantitativa de raios-X, método Rietveld, utilizando-se como padrão interno o Rutilo (TiO_2) em teor de 10%. O método do padrão interno pode ser aplicado juntamente com o método Rietveld para determinação de fase amorpho em compostos parcialmente cristalinos; além de não ser possível quantificar sem uso de um padrão, diferentes fases amorfas não podem ser distinguidas pela difratometria de raios-X (GOBBO, 2009). A presença de minerais do grupo das micas (caulinita e muscovita), dificulta a análise devido ao efeito de orientação preferencial destes minerais, pela estrutura placóide ou lamelar.

Figura 4.4 – Difratograma do metacaulim e ilustração da composição relativa no metacaulim.

Tabela 4.4 – Composição das fases presentes no metacaulim.

Fases	Fórmula Química	Valores a 100%
Quartzo (%)	SiO_2	4,50
Caulinita (%)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	13,30
Muscovita (%)	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	6,60
Hematita (%)	Fe_2O_3	1,00
Amorfos (%)	-	74,60

Com foco em detalhar a composição da fase amorfa, foram utilizadas os resultados da difração de raios-X para determinar, com auxílio da análise química, a quantidade de sílica, alumina e ferro presentes no metacaulim.

- Cálculo do SiO_2 e Al_2O_3 na Muscovita do Metacaulim:

Fórmula química da Muscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$

Quimicamente a Muscovita contem os seguintes óxidos: $\text{SiO}_2 = 45,2\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 38,5\%$(I)

Quantificação da Muscovita pelo método de Ritveld: $6,60\%$(II)

Desenvolvendo (I) e (II) tem-se:

$$\begin{aligned} 100\% &\rightarrow 6,60\% \\ 38,5\% &\rightarrow \% \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \mathbf{\text{Al}_2\text{O}_3} &= \mathbf{2,54\%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 100\% &\rightarrow 6,60\% \\ 45,2\% &\rightarrow \% \text{SiO}_2 \\ \mathbf{\text{SiO}_2} &= \mathbf{2,98\%} \end{aligned}$$

- Cálculo do SiO_2 e Al_2O_3 na Caulinita do Metacaulim:

Fórmula química da Caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Quimicamente a Caulinita contem os seguintes óxidos: $\text{SiO}_2 = 46,5\%$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$(I)

Quantificação da Caulinita pelo método de Ritveld: $13,30\%$(II)

Desenvolvendo (I) e (II) tem-se:

$$\begin{aligned} 100\% &\rightarrow 13,30\% \\ 39,5\% &\rightarrow \% \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \mathbf{\text{Al}_2\text{O}_3} &= \mathbf{5,25\%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 100\% &\rightarrow 13,30\% \\ 46,5\% &\rightarrow \% \text{SiO}_2 \\ \mathbf{\text{SiO}_2} &= \mathbf{6,18\%} \end{aligned}$$

Cálculo da Composição da fase amorfa:

SiO_2 TOTAL = $52,70\%$ (Análise Química)

SiO_2 QUARTZO = $4,50\%$

SiO_2 MUSCOVITA = $2,98\%$

SiO_2 CAULINITA = $6,18\%$

SiO_2 AMORFOS = $39,04\%$

Al_2O_3 TOTAL = $38,40\%$ (Análise Química)

Al_2O_3 MUSCOVITA = $2,54\%$

Al_2O_3 CAULINITA = $5,25\%$

Al_2O_3 AMORFOS = $30,61\%$

Visualiza-se na Tabela 4.5 a distribuição da sílica, alumina e ferro na fase amorfa, bem como a quantidade de óxidos das fases cristalinas.

Tabela 4.5 – Distribuição da sílica, alumina e ferro na fase amorfa do metacaulim.

Composição Química	TOTAL (Análise Química)	Quartzo	Caulinita	Muscovita	Hematita	AMORFOS
SiO ₂ (%)	52,70	4,50	6,18	2,98	-	39,04
Al ₂ O ₃ (%)	38,40	-	5,25	2,54	-	30,61
Fe ₂ O ₃ (%)	4,33	-	-	-	1,00	3,33

Figura 4.5 – Porcentagens da sílica, alumina e ferro dos óxidos totais e óxidos amorfos do metacaulim.

Observa-se na Figura 4.5 a fase amorfa do SiO₂, Al₂O₃, e Fe₂O₃, totalizam 72,98% do total de 74,6% quantificado pelo método Rietveld. O restante provém dos demais constituintes que, em pequenos teores, não são quantificados pela difração de raios-X.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A caracterização por termogravimetria foi realizada no equipamento descrito no item 3.3.3 (E).

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) estão representadas graficamente na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Termogravimetria do metacaulim.

A Figura 4.6 apresenta as curvas de perdas de massa determinadas por termogravimetria (TG), e a termogravimetria derivada (DTG) para o metacaulim. A massa residual do metacaulim foi de 96,07%; identifica-se na curva DTG um pico que corresponde à perda de água livre na temperatura de 80 °C. Já o pico para a faixa de 400 a 600°C representa a perda de massa da desidroxilação da caulinita (argilomineral remanescente). Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da termogravimetria para o metacaulim.

Tabela 4.6 – Resultados da termogravimetria para o metacaulim.

Metacaulim	Perda de massa (%)	Temp. pico (°C)	Origem
Primeira faixa	1,59	80	Água adsorvida
Segunda faixa	1,53	522,6	Água de constituição
Massa residual	96,07		
Voláteis	3,93		

A perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação é de 13,95% em massa; estimando este último valor em relação à perda de massa referente à desidroxilação da caulinita identificada na termogravimetria de 1,53% (Tabela 4.6), pode-se concluir que aproximadamente 11% de caulinita não foi calcinada, valor próximo a 13,3% quantificada na difratometria de raios-X (Rietveld).

Os autores (SHVARZMAN et al, 2003), indicam que a perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação corresponde a 13,76%.

4.4 Avaliação da atividade pozzolânica

4.4.1 Ensaio Chapelle e análise dos solúveis

O método Chapelle permite uma avaliação química quantitativa da atividade pozzolânica potencial de um determinado material, através da determinação do teor de óxido de cálcio fixado.

A determinação da atividade pozzolânica foi realizada no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

O método Chapelle, baseado em diretrizes gerais da publicação “Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires” (RAVERDY et al., 1980) consiste na determinação do consumo de cal em decorrência da atividade pozzolânica, fazendo-se reagir 1,0000 grama de amostra do material pozzolânico seco e moído, com 1,0000 grama de óxido de cálcio, mantidos em ebulição em 250 ml de água, sob agitação magnética durante um tempo de 16 ± 2 horas. Calcula-se a quantidade de CaO fixada pelo material pozzolânico. O resultado é expresso em mg de Ca(OH)_2 fixado por g de material pozzolânico.

O material é considerado pozzolânico quando apresentar um índice de consumo mínimo de 330 mg de CaO/g de amostra (436 mg de Ca(OH)_2 /g de amostra) (RAVERDY et al. 1980).

No caso do metacaulim, a Comissão de Estudo do ABNT/CB-18 definiu que o requisito de Atividade Pozzolânica Chapelle é opcional, mas quando solicitado pelo consumidor deverá apresentar um índice mínimo de 750 mg Ca(OH)_2 /g de metacaulim.

O resultado do ensaio Chapelle, obtido para o metacaulim consta na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultado de atividade pozzolânica do metacaulim.

Amostra	Atividade pozzolânica (mg CaO / grama de amostra)	Fator	Atividade pozzolânica (mg Ca(OH)_2 / grama de amostra)
Metacaulim	757,00	1,32	999,24

Do resultado, visualizamos um consumo de 999,24 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de metacaulim, valor bem superior a 750 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de metacaulim indicado pela Comissão de Estudo do ABNT/CB-18; pode-se concluir que se trata de um material com elevada atividade pozolânica. Pelo método Rietveld foi determinado que o teor de fase amorfa é de 74,60%. Ao corrigir o valor do Chapelle com base neste teor obtém-se o consumo de 1,34 gr de $\text{Ca(OH)}_2/\text{grama}$ de fase amorfa de metacaulim, mostrando que a pozolana apresenta elevada reatividade.

Análise dos Solúveis:

Para análise da atividade pozolânica do metacaulim foi determinado o teor de sílica, alumínio e ferro solubilizados durante o ensaio acelerado na formação de compostos hidratados.

Inicialmente manteve-se 1g de metacaulim em 250 ml de água contendo 1g de óxido de cálcio (CaO) a 90°C durante 16h, conforme o método Chapelle de determinação da atividade pozolânica (RAVERDY, 1980). Em seguida executou-se a filtração, transferindo parte do filtrado para um balão de 100mL contendo 5mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, até avolumar. O resíduo da filtração é transferido para um béquer, sendo atacado com ácido clorídrico (HCl) na proporção de 1:50, seguido de filtração para balão de 250ml e lavagem com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e água até avolumar, conforme o método de resíduo insolúvel para cimentos Portland Pozolânicos (ABNT, 2004).

Ambas as soluções avolumadas foram utilizadas para determinação de silício, alumínio e ferro por espectrofotometria por absorção atômica e os teores obtidos nas soluções foram posteriormente somados para cada elemento.

Como este procedimento pode também solubilizar parte da fração cristalina do metacaulim, superestimando o teor de reação dos compostos amorfos, executou-se o mesmo procedimento adotado no resíduo de filtração para o “metacaulim” *in natura*.

Os resultados, expressos em óxidos, são mostrados na Tabela 4.8, juntamente com o valor percentual referente ao total determinado pela análise química por via úmida.

Tabela 4.8 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, do metacaulim *in natura* após ataque com HCl (1:50) e lavagem com Na₂CO₃ e percentual referente ao total determinado por análise química por via úmida.

Composição Química	Ataque com HCl (1:50) "in natura" (%)	TOTAL Metacaulim (%)	Fração do TOTAL (%)
SiO ₂	0,41	52,70	0,78
Al ₂ O ₃	0,73	38,40	1,90
Fe ₂ O ₃	0,02	4,33	0,46
TOTAL	1,16	95,43	1,22

Os resultados apresentados na Tabela 4.8 mostram que a metodologia utilizada origina solubilização de 1,22% do metacaulim *in natura*, a qual deve ser considerada na análise da atividade pozolânica.

Os resultados totais dos solúveis do metacaulim após o ensaio Chapelle podem ser observados na Tabela 4.9, expressos em óxidos, indicando-se também o valor percentual referente às respectivas frações amorfas presente no metacaulim.

Tabela 4.9 – Teor percentual dos elementos solubilizados do metacaulim, expressos em óxidos determinados após ensaio Chapelle, calculados em relação aos teores da fase amorfa.

Composição Química	Ataque com HCl (1:50) "após ensaios Chapelle" (%)	FASE AMORFA Metacaulim (%)	Fração da FASE AMORFA (%)
SiO ₂	36,50	39,04	93,49
Al ₂ O ₃	24,30	30,61	79,39
Fe ₂ O ₃	0,70	3,33	21,02
TOTAL	61,50	74,60	82,44

Na Tabela 4.10 são apresentadas as quantidades dos óxidos solúveis provenientes do metacaulim *in natura* e após o ensaio Chapelle. A diferença entre estes valores expressa a quantidade real consumida na atividade pozolânica.

Tabela 4.10 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, do metacaulim *in natura*, após ensaio Chapelle e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração amorfa.

Composição Química	Após Chapelle (%)	In natura (%)	Atividade Pozolânica (%)	FASE AMORFA Metacaulim (%)	Fração da FASE AMORFA (%)
SiO ₂	36,50	0,41	36,09	39,04	92,44
Al ₂ O ₃	24,30	0,73	23,57	30,61	77,00
Fe ₂ O ₃	0,70	0,02	0,68	3,33	20,42
TOTAL	61,50	1,16	60,34	74,60	80,88

Tomando-se como base a sílica, o alumínio e o ferro como responsáveis pelos hidratos formados na atividade pozolânica, pelo ensaio Chapelle, conclui-se que seu resultado está relacionado a 59,81% da reação da sílica, a 39,06% da alumina e 1,13% ao ferro.

4.4.2 Atividade pozolânica em pasta com hidróxido de cálcio p.a.

A avaliação da atividade pozolânica do metacaulim foi realizada em pasta composta por 45% de hidróxido de cálcio analítico (p.a) e 55% de metacaulim, moldada na relação água/sólidos 0,60. A pasta foi lançada em tubos plásticos cilíndricos, tampados, em dessecador, sob vácuo, com sílica-gel, para evitar a absorção de umidade, e hidróxido de bário, para evitar a carbonatação. Após 182 dias de reação, a amostra foi congelada em nitrogênio líquido, para paralisar as reações e liofilizada a fim de retirar, por sublimação, a água livre (capilar) e adsorvida contida nos poros da pasta, além de parte da água interlamelar (TAYLOR, 1997).

Atacou-se 1g de amostra com ácido clorídrico (HCL) na proporção de 1:50, seguido de filtração para balão de 250ml e lavagem com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e água até avolumar, conforme o método de resíduo insolúvel para cimentos Portland pozolânicos (ABNT, 2004). O filtrado resultante foi avolumado para balão volumétrico de 500ml, sendo reservado para determinação de silício, alumínio e ferro por espectrometria por absorção atômica.

Os teores expressos em óxidos e as frações em relação às respectivas frações amorfas determinadas pelo método Rietveld e análise química por via úmida, são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Teor de solúveis, expressos em óxidos, do metacaulim *in natura*, da pasta com metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. e o consumido por atividade pozolânica. Percentual referente aos da fração amorfa.

Composição Química	Metacaulim Fração Hidratada (%)	Metacaulim In natura (%)	Solúveis por Atividade Pozolânica (%)	FASE AMORFA Metacaulim (%)	Fração da FASE AMORFA (%)
SiO_2	17,80	0,41	17,39	39,04	44,54
Al_2O_3	12,20	0,73	11,47	30,61	37,47
Fe_2O_3	0,33	0,02	0,31	3,33	9,31
TOTAL	30,33	1,16	29,17	74,60	39,10

A reação da sílica, alumina e ferro amorfo após ensaio de 182 dias, ficou bem aquém dos valores determinados no ensaio acelerado. Portanto, a diluição do metacaulim e a ação da temperatura, considerados no ensaio Chapelle, atuam principalmente na reação da sílica, alumina e ferro amorfo. Os resultados experimentais da Tabela 4.11 mostram que a atividade pozolânica no estudo em pasta ao longo de 6 meses, está relacionada a 59,62% da reação da sílica, a 39,32% da alumina e 1,06% ao óxido de ferro, dos teores totais do metacaulim.

4.4.2.1 Grau de reação da fase amorfa do metacaulim

Na Tabela 4.12, são apresentados os resultados do ensaio acelerado de atividade pozolânica – Chapelle – frente às condições normais, comparadas com os teores solubilizados de silício, alumina, e ferro no ensaio Chapelle e após 6 meses de reação da pasta composta por 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% de metacaulim, moldada na relação água/sólidos 0,60, mantida em temperatura ambiente (23°C).

Tabela 4.12 – Teor de óxidos dissolvidos e percentual correspondente à fração amorfa do metacaulim.

Composição Química	AMORFOS (%)	Chapelle (%)		Reação - 182 dias (%)	
		Fração Hidratada	Fração da FASE AMORFA	Fração Hidratada	Fração da FASE AMORFA
SiO ₂	39,04	36,09	92,44	17,39	44,54
Al ₂ O ₃	30,61	23,57	77,00	11,47	37,47
Fe ₂ O ₃	3,33	0,68	20,42	0,31	9,31
TOTAL	72,98	60,34	82,68	29,17	39,97

No ensaio Chapelle houve reação de 82,68% da fase amorfa e na pasta hidratada ao longo de 6 meses, 39,97% da fração amorfa sofre reação durante este período. Ao longo de 6 meses a reação da sílica amorfa foi maior que da alumina, sendo a reação de 44,54% da sílica e 37,47 da alumina. No ensaio acelerado os três componentes amorfos (sílica, alumina e ferro) apresentam maior interação com a cal, sendo a reação mais rápida em comparação com os resultados em pasta há 182 dias.

4.5 Síntese da caracterização física e química do metacaulim

Na Tabela 4.13 é apresentado um resumo dos resultados da caracterização físico-química e o grau de reação da fase amorfa do metacaulim.

Tabela 4.13 – Síntese dos resultados da caracterização do metacaulim.

METACALUM	Características FÍSICAS	Massa específica	2,58 kg/dm³			
		Área específica BET	32,7 m²/gr			
		Distribuição granulométrica	D 10%	1,62 µm		
			D 50%	9,05 µm		
			D 90%	40,44 µm		
	Características QUÍMICAS	Composição química via úmida	SiO ₂	52,70%		
			Al ₂ O ₃	38,40%		
			Fe ₂ O ₃	4,33%		
			CaO	0,34%		
			MgO	0,29%		
			SO ₃	-		
			Na ₂ O	0,02%		
			K ₂ O	0,93%		
			Umidade	-		
			Perda ao fogo	3,87%		
		Equivalente alcalino	0,62%			
		SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	95,43%			
		Chapelle	757,00 mg CaO / g de metacaulim			
			999,24 mg Ca(OH) ₂ / g de metacaulim			
		Difração de raios-X Método Rietveld	Fase Cristalina 25,40%	Quartzo	SiO ₂	4,50%
				Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	13,30%
				Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂	6,60%
				Hematita	Fe ₂ O ₃	1,00%
			Fase Amorfa 74,60%	SiO ₂ amorfo	39,04%	72,98%
				Al ₂ O ₃ amorfo	30,61%	
				Fe ₂ O ₃ amorfo	3,33%	
				Demais constituintes		1,62%
Grau de Reação	Ensaio Chapelle	SiO ₂ amorfo	36,09% (92,44%) ¹			
		Al ₂ O ₃ amorfo	23,57% (77,00%) ²			
		Fe ₂ O ₃ amorfo	0,68% (20,42%) ³			
		TOTAL	82,68% ⁴ (80,88%) ⁵			
	FASE AMORFA	Reação por 182 dias (6 meses) 45% Ca(OH) ₂ + 55% Metacaulim	SiO ₂ amorfo	17,39% (44,54%) ¹		
			Al ₂ O ₃ amorfo	11,47% (37,47%) ²		
			Fe ₂ O ₃ amorfo	0,31% (9,31%) ³		
			TOTAL	39,97% ⁴ (39,10%) ⁵		

¹ Percentual sobre 36,09% de SiO₂ da fração amorfa

² Percentual sobre 23,57% de Al₂O₃ da fração amorfa

³ Percentual sobre 0,68% de Fe₂O₃ da fração amorfa

⁴ Percentual sobre a fração amorfa de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ (72,98%)

⁵ Percentual sobre a fração amorfa TOTAL (74,60%)

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EM PASTA E CONCRETO

Na Figura 5.1 é apresentada uma síntese global dos resultados, obtidos dos diferentes ensaios em pasta e concreto citados na metodologia da pesquisa.

Figura 5.1 – Síntese global dos resultados analisados

5.1 Ensaaios em pastas

5.1.1 Atividade pozolânica – reação hidróxido de cálcio/metacaulim

A interação em pasta do metacaulim com o hidróxido de cálcio, em meio aquoso, resulta na formação de compostos hidratados similares aos do cimento portland. A diferença entre estes sistemas é que o cimento, ao se hidratar, produz hidróxido de cálcio como subproduto de reação, enquanto o metacaulim o consome, por atividade pozolânica. Para avaliar a atividade pozolânica, aborda-se neste item o acompanhamento das reações pozolânicas para o sistema em proporções de 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% de metacaulim.

A atividade pozolânica foi acompanhada pela análise por difração de raios-X dos produtos de reação formados; quantificação de água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e conseqüente consumo da portlandita e respectiva resistência à compressão em função da progressiva maturação da pasta.

5.1.1.1 Difração de raios-X

A Figura 5.2 ilustra os difratogramas da evolução da reação ao longo de 182 dias da pasta com hidróxido de cálcio e metacaulim, com a descrição dos compostos formados.

Contagem por segundo

P: Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$

C: Calcita CaCO_3

Ch: Monocarboaluminato $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

F: Flogopita $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Q: Quartzo (SiO_2)

S: Estratlingita $\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$

X: Xonotlita $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$

OCh: Aluminato de cálcio hidratado $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}\text{H}_2\text{O}$

Figura 5.2 – Difratogramas da evolução da reação da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60, para as idades de 7, 56 e 182 dias.

Na evolução da reação da pasta com hidróxido de cálcio p.a. e metacaulim, visualizada na Figura 5.2, foram identificados os picos de monocarboaluminatos de cálcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) e carbonato de cálcio CaCO_3 a partir de 7 dias de reação. Portanto, houve carbonatação da portlandita e também reação da calcita com as fases aluminato, formando carboaluminato.

A Figura 5.2, identificaram-se os picos de portlandita, nas posições de $18,16^\circ 2\theta$, $28,65^\circ 2\theta$, $34,08^\circ 2\theta$, $36,68^\circ 2\theta$ e $47,17^\circ 2\theta$, nas idades de 7 e 56 dias.

Na Figura 5.3 mostra, em detalhe, a região atribuída ao pico de 100% de intensidade do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), este pico coincide com o do carbonato de cálcio (100% de intensidade). Na faixa 28° a $29^\circ 2\theta$, ocorre a redução da intensidade dos picos da portlandita, visualizadas claramente após 56 dias; a redução do teor de portlandita, também é conferido pela termogravimetria. Na evolução das reações observou-se alteração na faixa de 29° a $30^\circ 2\theta$ devido à atividade pozolânica, mostrando que o C-S-H foi formando gradativamente.

Figura 5.3 – Detalhe do pico de 100% de intensidade do C-S-H formado no sistema pozolânico.

O consumo da portlandita do sistema em estudo é apresentado na Figura 5.4, a portlandita, após 56 dias foi gradativamente consumida pela pozolana, sendo consumida antes dos 182 dias. Novos ensaios precisam ser feitos para se determinar a proporção máxima de hidróxido de cálcio para reação completa da fase amorfa.

Figura 5.4 – Avaliação semi-quantitativa, por difração de raios-X, do teor de portlandita na pasta pozolânica. Análise no pico referente à intensidade de 100% da portlandita.

Os difratogramas de raios-X dos compostos, com suas respectivas fases de identificação e fórmulas químicas encontram-se no Apêndice 1.

5.1.1.2 Termogravimetria

A análise térmica foi realizada para as idades de 7, 28, 56, 114, 154 e 182 dias, com o objetivo de acompanhar a evolução da reação pozolânica.

O grau de hidratação é determinado pela perda de massa total no aquecimento da amostra de 25°C a 1000°C. A evolução da formação das fases é acompanhada pelo aumento da perda de massa em temperaturas características ilustradas na Figura 5.5.

Na Figura 5.5 é mostrada a evolução da reação do sistema pozolânico por termogravimetria. Nas curvas TG e DTG da pasta observa-se o consumo de portlandita para a formação de hidratos ao longo do tempo. Analisando o gráfico de DTG, da esquerda para a direita, visualiza-se a primeira curva (faixa de 30°C a 143°C), que é atribuída à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H); a segunda curva

(faixa de 143°C a 230°C) e (faixa de 230°C a 400°C), são atribuídas à decomposição das fases dos aluminatos. Entre 400°C a 610°C há desidratação do hidróxido de cálcio e, a partir de 610°C, dissociação do anidrido carbônico do carbonato de cálcio.

Figura 5.5 – TG e DTG: 7, 28, 56, 114, 154 e 182 dias de idade, da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0,60.

A Figura 5.5 mostra a formação de compostos hidratados e o consumo de hidróxido de cálcio pelo metacaulim ao longo dos dias de reação. Para a pasta moldada com reagente p.a., houve consumo da portlandita até os 28 dias, estabilizando em seguida. Em geral, o consumo de hidróxido de cálcio pode também ser observado pela redução da intensidade dos picos de portlandita nos difratogramas de raios-X após 56 dias, estando esses resultados de acordo com os obtidos pela TG.

A evolução das reações resulta em perdas de massa crescente com o tempo e, para a comparação de resultados de diferentes idades é preciso recalcular as perdas de massa para a base de não voláteis. Segundo Taylor (1998), os resultados termogravimétricos requerem correções das perdas de massa para a base não volátil. Esse procedimento facilita a comparação da quantidade dos compostos formados, já que a massa residual final tende a variar de acordo com cada tratamento térmico. As perdas de massa, cálculos e a respectiva correção dos valores para a base de não voláteis das curvas termogravimétricas, estão detalhadas no Apêndice 1. Na Tabela 5.1 são apresentadas as perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta em estudo.

Tabela 5.1 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
7	21,15	6,93	28,49	2,98	6,75	100,00
28	28,98	4,73	19,45	2,28	5,19	100,00
56	30,80	3,99	16,39	2,28	5,16	100,00
114	33,07	3,94	16,20	2,30	5,22	100,00
154	36,27	3,99	16,40	2,25	5,11	100,00
182	38,45	4,04	16,60	2,23	5,06	100,00

A Figura 5.6 apresenta os resultados deste sistema, destacando que de fato o consumo de hidróxido de cálcio no sistema resulta em maior quantidade de água quimicamente combinada como hidratos, ao longo dos períodos de reação. O consumo da portlandita, deu-se até os 56 dias e a linha de tendência praticamente não teve alteração após essa idade.

Figura 5.6 – Água combinada (C-S-H + aluminatos) e portlandita consumida no sistema pozolânico em função do tempo de reação.

A relação entre água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos) e o hidróxido de cálcio consumido, apresentada na Figura 5.7, tem tendência linear, até a idade de 56 dias de reação, ou seja, a quantidade de hidratos formados é diretamente proporcional ao consumo de portlandita.

Figura 5.7 – Hidróxido de cálcio consumido em função da água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos).

5.1.1.3 Resistência à compressão

Os resultados do ensaio de resistência à compressão da pasta em estudo estão no Apêndice 1. Na Figura 5.8 observa-se a evolução da resistência à compressão da pasta de hidróxido de cálcio e metacaulim, ao longo do tempo; a resistência foi lenta até os 28 dias de reação, atingindo 16,00 MPa. No trecho de 28 a 56 dias, a evolução da resistência foi mais acentuada, atingindo 26,66 MPa aos 56 dias; a partir desta idade a evolução foi gradativa mas quase constante, atingindo 31,24 MPa aos 182 dias.

Figura 5.8 – Resistência à compressão da pasta com 45% de hidróxido de cálcio + 55% de metacaulim.

5.1.2 Pastas de cimento com alto teor de metacaulim

O uso de alto teor de metacaulim na composição de material cimentício pozolânico altera as propriedades da pasta no estado fresco, e as características microestruturais no estado endurecido. O efeito da presença de pozolana afeta a cinética de hidratação do cimento, além de consumir portlandita Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio) para formação de compostos hidratados, em decorrência da atividade pozolânica.

A evolução da hidratação do sistema cimentício pozolânico foi acompanhada pela quantificação da água quimicamente combinada como silicato/aluminato de cálcio hidratado e pelo teor remanescente de portlandita, por termogravimetria; análise por difração de raios-X dos produtos de hidratação formados e resistência à compressão em função da evolução da hidratação.

5.1.2.1 Difração de raios-X

A evolução da hidratação acompanhada por difração de raios-X, da pasta de cimento CP V – ARI e metacaulim, são apresentados na Figura 5.9, visualizando-se os difratogramas, nas diferentes idades, com a descrição dos compostos formados.

A análise por difração de raios-X identificou o monocarboaluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) em todas as idades de hidratação.

A contagem por segundo dos compostos cristalinos formados no sistema cimento / metacaulim não se alterou com a evolução da hidratação, como por exemplo, o quartzo, com pico de 100% de intensidade em $26,70^\circ 2\theta$, manteve a contagem constante ao longo de 182 dias, ou seja, permanece inerte durante o período estudado.

As reações de hidratação permitiram identificar a etringita ($9,10^\circ 2\theta$), monocarboluminato de cálcio hidratado ($10,89^\circ 2\theta$) e carbonato de cálcio ($29,45^\circ 2\theta$). O pico da gipsita é identificado aos 7 dias de reação.

Para as idades em estudo foram identificados picos de silicato bicálcico (belita), silicato tricálcico (alita) e ferro aluminato tetracálcico.

Picos de portlandita não foram visualizados aos 7 dias e nas maiores idades de estudo; conclui-se, que muito provavelmente estes picos seriam identificados a idades iniciais, por exemplo, 1 e 3 dias de reação; estes picos foram diminuindo, função do seu consumo pelo metacaulim, impossibilitando sua identificação no difratograma aos 7 dias. Esta hipótese pode-se afirmar com os resultados da termogravimetria, onde se visualiza que a portlandita foi gradativamente consumida pela pozolana entre as idades de 1 a 7 dias de reação.

Contagem por segundo

E: Etringita $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
G: Gipsita $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$
C: Carbonato de Cálcio CaCO_3
Ch: Monocarboaluminato $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Q: Quartzo (SiO_2)

A: Alita C_3S (silicato tricálcico)
B: Belita C_2S (silicato bicálcico)
F: Ferro aluminato tetracálcico $\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$
S: Estratlingita $\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$

Figura 5.9 – Difratogramas da evolução da hidratação da pasta 50% de cimento CP V-ARI e 50% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.45, para as idades de 7, 56, 91 e 182 dias

5.1.2.2 Termogravimetria

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta com 50% de substituição de cimento por metacaulim foi realizado para as idades de 1, 3, 7, 28, 56, 91 e 182 dias.

Na Figura 5.10 são mostradas as curvas TG e DTG da pasta, observando-se que a idades iniciais de 1, 3 a 7 dias, ocorre o consumo de portlandita; visualiza-se também a formação de hidratos ao longo do tempo. Analisando o gráfico da DTG, tem-se, o primeiro pico corresponde à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H); o segundo pico é atribuído à desidratação da portlandita e, o terceiro pico corresponde à dissociação do anidrido carbônico do carbonato de cálcio.

Na DTG, observa-se que aos 7 dias de hidratação da pasta, a portlandita é consumida pela pozolana, este resultado é confirmado nos difratogramas de raios-X, onde não são visualizados picos de portlandita aos 7 dias.

Figura 5.10 – TG e DTG: 1, 3, 7, 28, 56, 91 e 182 dias de idade, da pasta com 50% de cimento CP V-ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.

A evolução das reações resulta em perdas de massa crescentes com o tempo e, por consequência, redução de massa residual. Portanto, para a comparação de resultados de diferentes idades é preciso recalculer as perdas de massa para a base de não voláteis (Taylor, 1998). As perdas de massa, cálculos e a respectiva correção dos valores para a base de não voláteis das curvas termogravimétricas, estão detalhadas

no Apêndice 2. No mesmo apêndice também são apresentadas as perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis da pasta de cimento CP V - ARI e massas teóricas, para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI; cabe ressaltar que estes resultados foram adotados como referência da tese de doutorado de Hoppe Filho, (2008).

Na Tabela 5.2 são apresentadas as perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta em estudo (50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim).

Tabela 5.2 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1	14,89	2,74	11,25	3,44	7,81	100,00
3	25,77	2,66	10,94	2,73	6,19	100,00
7	28,12	2,48	10,18	2,67	6,05	100,00
28	29,23	2,49	10,21	2,67	6,07	100,00
56	31,75	2,52	10,34	2,46	5,59	100,00
91	32,17	2,52	10,36	2,37	5,39	100,00
182	33,66	2,55	10,48	2,37	5,38	100,00

A Figura 5.11 apresenta a evolução comparativa no teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio) da pasta de cimento CP V – ARI e pasta contendo 50% de metacaulim. São também apresentados os valores teóricos estimados para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI presente na pasta contendo metacaulim.

Figura 5.11 – Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de metacaulim

Figura 5.12 – Água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de cinza volante (fonte tese doutorado HOPPE J.)

Na pasta com 50% de substituição de cimento por metacaulim, tem acentuada formação de hidratos nos primeiros 28 dias, com menor incremento até 182 dias. Com base dos resultados referenciais da pasta pura (100% CP V – ARI) conseguidos no estudo da tese de Hoppe Filho, (2008), pode se dizer que, o sistema com substituição de 50% de cimento por metacaulim após 3 dias de hidratação apresentam valores maiores de água quimicamente combinada dos teores de referência, tais excedentes se deve ao efeito físico e químico do metacaulim na hidratação do sistema cimentício pozolânico. Na idade de 1 dia, o teor de água quimicamente combinada na pasta com cimento e metacaulim representou 94% do teor da referência e, aos 182 dias, atinge em mais 34% em função do teor de referência.

A Figura 5.13 apresenta os teores remanescentes de portlandita no período de 182 dias; são também apresentados os valores teóricos estimados para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI presente na pasta contendo metacaulim.

Figura 5.13 – Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de metacaulim

Figura 5.14 – Teor remanescente de portlandita na pasta de cimento CP V – ARI e na pasta contendo 50% de cinza volante (fonte tese doutorado HOPPE J.)

A pasta de referência tem maior formação de portlandita nos primeiros 28 dias de hidratação, produzindo um teor remanescente de 32,6% aos 182 dias, o que está de acordo com a evolução no teor de água quimicamente combinada com hidratos, apresentados na Figura 5.11 (Hoppe, 2008).

Até os 7 dias de hidratação, a pasta com cimento e metacaulim (Figura 5.13) apresenta redução do teor de portlandita em relação ao teor teórico estimado para

massa de cimento. Entre 7 e 182 dias, o teor de portlandita se mantém praticamente constante, significando que o consumo de portlandita por atividade pozolânica é similar ao produzido pela hidratação do cimento. Após 7 dias o teor de portlandita diminui, até atingir 10,48% aos 182 dias, isto representa 32% da pasta de referência.

5.1.2.3 Resistência à compressão

A evolução da resistência à compressão das pastas é apresentada na Figura 5.15. No Apêndice 2 estão os resultados individuais dos corpos-de-prova ensaiados nas diferentes idades estudadas.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados da resistência à compressão da pasta 50% CP V – ARI + 50% de metacaulim para uma relação água / material cimentício de 0,45. Com a finalidade de realizar uma análise comparativa, também são apresentados os resultados da resistência à compressão da pasta referência de 100% CPV – ARI e 50% CPV – ARI + 50% de cinza volante, para a mesma relação água/material cimentício de 0,45; estes últimos resultados, são obtidos da tese de doutorado de Hoppe Filho, (2008).

Tabela 5.3 – Resistência à compressão: pasta referência 100% CP V-ARI, pasta 50% de cimento CP V-ARI e 50% de metacaulim e pasta 50% de cimento CP V – ARI e 50% de cinza volante, nas diferentes idades.

50% CP V - ARI + 50% METACULIM		100% CP V - ARI *		50% CP V - ARI + 50% CINZA VOLANTE *	
Idade (dias)	Resistência Mpa	Idade (dias)	Resistência Mpa	Idade (dias)	Resistência Mpa
1	13,96	1	26,50	1	8,10
3	28,75	3	41,60	3	19,60
7	47,77	7	62,60	7	26,30
28	56,58	28	66,00	28	36,60
56	63,43	56	68,60	56	42,80
91	63,86	91	75,20	91	50,80
182	65,90	182	87,30	182	54,50

* Fonte Tese (HOPPE, J.F.) Escola Politecnica PCC – USP, 2008.

Figura 5.15 – Resistência à compressão em pasta a 180 dias de idade: Cimento CP V-ARI, Metacaulim e Cinza volante.

A substituição parcial de 50% de cimento por metacaulim reduz a resistência à compressão, comparada com a pasta de referência; muito provavelmente a causa da diminuição da resistência se deve à maior porosidade da matriz do material cimentante (cimento + metacaulim). A porosidade do sistema cimentício, independente do teor de metacaulim, depende principalmente da hidratação do cimento contido no material cimentício. Comparando a pasta de referência (100% cimento CP V – ARI) e a pasta do sistema pozolânico (50% de cimento CP V - ARI + 50% de metacaulim), para uma mesma relação água/material cimentício, verifica-se que, para o sistema pozolânico precisa-se maior quantidade de água para completar a hidratação; portanto, a redução progressiva na quantidade de água de mistura da pasta (cimento + metacaulim) minimiza a diferença entre a resistência à compressão das pastas.

Na Figura 5.15, também se visualiza, que para um mesmo teor de substituição e mesma relação água/material cimentício, a pasta misturada com metacaulim apresenta maiores resistência à compressão comparada com a pasta da cinza volante.

A resistência à compressão das pastas de cimento e metacaulim, são 47%, 31%, 24%, 14%, 7% inferiores à da pasta de referência, aos 1, 3, 7, 28 e 56 dias respectivamente. A redução da resistência aumenta para 16%, aos 91 dias, e 24%, aos 182 dias.

5.2 Ensaios em concretos

5.2.1 Resistência à compressão axial

A resistência à compressão é, sem dúvida, a propriedade do concreto mais especificada e referenciada na aplicação deste material em todo o mundo. Ainda que em certas aplicações ela possa não ser a propriedade mais importante, ela é sempre designada até mesmo para controlar indiretamente outras propriedades cuja medida seria muito complicada de ser conduzida de forma repetitiva e constante.

Os ensaios de resistência à compressão foram executados de acordo com a NBR 5739/07. O resumo dos resultados obtidos das substituições descritas no item 3.4.6 do capítulo 3, para uma relação $a/(c+Met)$ de 0,65 e com consistência plástica (80 mm), medida pelo abatimento do tronco de cone (slump), são apresentados na Tabela 5.4. Estes resultados representam o valor médio para três corpos-de-prova cilíndricos de concreto com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura.

Tabela 5.4 – Resumo dos resultados de compressão axial, “slump” 80 ± 10 mm

Concretos	Resistência à Compressão Mpa					
	3 dias	7 dias	28 dias	63 dias	182 dias	360 dias
100% Cimento CP V-ARI	22,29	27,72	29,84	30,53	31,96	32,83
95% CP V-ARI + 5% Metacaulim	20,73	26,32	30,11	31,41	33,37	35,51
85% CP V-ARI + 15% Metacaulim	20,58	25,94	32,41	33,20	33,81	36,10
70% CP V-ARI + 30% Metacaulim	19,76	25,80	32,86	33,08	33,15	35,72
50% CP V-ARI + 50% Metacaulim	12,49	22,55	28,48	30,04	30,75	34,93
95% CP V-ARI + 5% Metacaulim + 2% Cal	19,62	26,33	31,20	31,79	34,97	36,54
85% CP V-ARI + 15% Metacaulim + 5% Cal	19,89	26,26	33,53	33,88	35,41	38,42
70% CP V-ARI + 30% Metacaulim + 10% Cal	18,17	24,57	30,84	31,87	33,08	34,71
50% CP V-ARI + 50% Metacaulim + 20% Cal	11,77	19,20	26,45	29,16	29,38	32,93

Acompanhando os resultados obtidos na Tabela 5.4, visualiza-se graficamente na Figura 5.16 a evolução da resistência à compressão do concreto de referência comparada para cada teor de substituição com e sem cal hidratada. A visualização gráfica mostra claramente que as resistências à compressão axial, de um modo geral, são diretamente proporcionais à idade.

Figura 5.16 – Resistência à compressão do concreto de referência comparada para cada teor de substituição com metacaulim e metacaulim + cal hidratada, em diferentes idades.

Os resultados apresentados na Figura 5.16, para substituições de 5%, 15%, 30% e 50% de metacaulim com e sem adição de cal hidratada, mostram que a resistência à compressão aumenta com a idade de rompimento dos concretos. Por ser a atividade pozolânica uma interação que demanda longo intervalo de tempo, fica evidente que a sua contribuição para a resistência à compressão requer maiores idades de hidratação.

De forma geral, nos gráficos AA' a CC' da Figura 5.16, pode se visualizar que nas idades de 3 e 7 dias, as resistências dos concretos com teores de substituição de 5% a 50% de metacaulim com e sem cal hidratada, são menores do que os de referência. Após 7 dias as resistências à compressão são maiores em comparação ao concreto de referência, para substituições de 5% a 30% de metacaulim com e sem cal hidratada. Nos gráficos DD' (concretos com 50% de substituição de metacaulim com e sem cal hidratada) observa-se que as resistências à compressão são ligeiramente superadas às da referência apenas aos 360 dias.

Nos gráficos AA' a DD' também se pode observar que aos três dias, as resistências à compressão dos concretos com metacaulim e cal hidratada são menores do que as resistências dos concretos com metacaulim; destes resultados conclui-se, que a cal hidratada a idades iniciais tem influência negativa. Para as idades de 7 a 360 dias e, com substituições de até 15% de metacaulim com e sem cal hidratada, os concretos com metacaulim e cal hidratada apresentam maiores resistências do que os concretos com metacaulim; conclui-se que, com a adição de cal, observa-se, maior incremento na resistência à compressão em concretos de até 15% de substituição de metacaulim e 5% de cal hidratada.

De forma mais específica, os gráficos BB' da Figura 5.16, mostram que melhores resistências à compressão são atingidas nos concretos com 15% de metacaulim e 5% de cal hidratada. Comparadas com o concreto de referência ao longo de 360 dias, nota-se um acréscimo de resistência à compressão de 10% para concretos com substituição de 15% de metacaulim e, 17% de acréscimo para concretos com substituição de 15% de metacaulim + 5% de cal hidratada; analisando estes dois últimos resultados pode-se dizer que a influencia da cal hidratada incrementa em 7% a resistência à compressão para estes dois tipos de concretos.

Nas idades de 360 dias e para substituições de 30% e 50% de metacaulim e 10% e 20% de cal hidratada respectivamente, os concretos com cal hidratada têm um decréscimo de sua resistência; concluindo-se, que os teores elevados de cal hidratada adotados influenciam negativamente na resistência final do concreto.

Figura 5.17 – Comportamento da resistência à compressão do concreto com diferentes teores de metacaulim e metacaulim + cal hidratada para idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 360 dias.

O desenvolvimento das resistências à compressão nos concretos estudados se dá de forma diferente quando se comparam os valores para os concretos de referência e os concretos com adição. Na figura 5.17 pode-se visualizar claramente que a evolução da resistência à compressão dos concretos nos primeiros dias (3 e 7 dias) apresenta valores mais elevados de resistência à compressão, que só serão alcançados pelos concretos com adição após os 7 dias de idade. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de se ter utilizado na produção dos concretos o cimento

Portland com alta reatividade inicial (CP V – ARI), já que este tipo de cimento desenvolve rapidamente, nos primeiros dias, a maior parte de resistência. A maior resistência à compressão do concreto de referência em relação aos concretos com metacaulim com e sem cal hidratada, nas idades iniciais (3 a 7 dias), pode ser creditada à lentidão da reação pozolânica do metacaulim. As reações pozolânicas no concreto se processam fazendo uso da água e do hidróxido de cálcio, presentes nos poros, resultante da hidratação do cimento. No entanto, nas primeiras idades ainda não se tem hidróxido de cálcio suficiente para o início dessas reações. Assim, para efeito de resistência, nesse período inicial, as adições pozolânicas podem ser consideradas como adições inertes do ponto de vista ligante.

Após 7 dias, como no concreto de referência, boa parte das reações de hidratação do cimento já ocorreram, bem como a maior parte das reações pozolânicas. Observam-se na Figura 5.17, após 7 dias e para substituições de até 15% de metacaulim, as resistências à compressão dos concretos com metacaulim e cal hidratada, são maiores em comparação ao concreto de referência e concretos com metacaulim.

Na Figura 5.16 (AA'), ao longo de 360 dias, visualizam-se acréscimos de resistência à compressão em função ao concreto de referência, notando-se um acréscimo de resistência máxima de 10% para concretos com substituição de 15% de metacaulim e, 17% de acréscimo para concretos com 15% de metacaulim e 5% de cal hidratada de substituição; conclui-se, que a influência da cal hidratada incrementa em 7% a resistência à compressão para estes dois tipos de concretos.

Figura 5.18 – Resistência à compressão em função do efeito isolado do teor de substituição a 360 dias de idade.

Visualiza-se também na Figura 5.18, concretos com substituições de 30% e 50% de metacaulim, um acréscimo na resistência em função aos da referência de 9% e 6% respectivamente. Para altos teores de substituição, 50% de metacaulim mais 20% de cal hidratada, a resistência à compressão é praticamente a mesma quando comparadas com a referência, concluindo-se que para idades de 360 dias, atingiram-se as mesmas resistências à compressão com 60% de cimento a menos por metro cúbico em função do consumo de cimento da referência.

Dos diferentes teores utilizados no estudo de concreto, conclui-se que a melhor mistura de metacaulim e cal hidratada para a relação água/material cimentício de 0,65, foi de 15% de metacaulim + 5% de cal hidratada, obtendo um acréscimo de 17% de resistência à compressão em relação ao concreto de referência. Em tal sentido com 18% de cimento a menos, por metro cúbico, tem-se um ganho de resistência de 17% de resistência a mais em relação ao concreto de referência.

Zampiere (1993), ao avaliar pastas de cimento com metacaulinita observou um crescimento de resistência à compressão, relativamente ao concreto de referência, da ordem de 13% para substituições de até 30%. Para valores maiores de substituição observou uma queda de resistência talvez por não haver, por parte do cimento, liberação de hidróxido de cálcio suficiente para a continuidade das reações.

Medeiros et al, (2004) chegaram a valores entre 20% a 30% de resistência relativa em concretos com 10% de substituição de cimento por metacaulim.

Em função ao concreto de referência e para substituição parcial de 8% de cimento por metacaulim, a uma idade de 182 dias de cura, foram atingidas resistências à compressão maiores com valores de 17%, 17% e 28% para os traços 1:3, 1:4 e 1:5 respectivamente (LACERDA, 2005).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

6.1 Conclusões

6.1.1 Parâmetros da norma ABNT NBR 15894:2010

- Conforme os requisitos químicos especificados pela norma ABNT NBR 15894-1:2010, as porcentagens encontradas na análise química por via úmida do metacaulim, cumprem com o exigido.
- Referente ao índice de desempenho com cimento aos 7 (sete) dias, a resistência à compressão da argamassa B (com adição de 15% de metacaulim em relação à massa de cimento) foi 26% maior que a resistência da argamassa B (referência), em tal sentido esta porcentagem supera os 5% estabelecidos pela norma ABNT NBR 15894-2:2010, concluindo-se que o metacaulim utilizado na pesquisa cumpre com o parâmetro exigido por dita norma.
- A determinação da finura por meio da peneira 45 μm , apresentou um residuo de 1,5%, porcentagem menor do que o limite exigido pela norma ABNT NBR 15894-3:2010, concluindo-se também que o metacaulim utilizado cumpre com o parâmetro estabelecido na norma.

6.1.2 Caracterização física e química do metacaulim

- Na distribuição granulométrica e área específica BET, verificou-se que o metacaulim é uma pozolana com finura muito superior à dos clínqueres moídos de cimentos Portland. A alta finura desta pozolana influencia na demanda de água de amassamento de pastas, argamassas e concretos.
- A difração de raios-X identificou quartzo, caulinita, muscovita e hematita como os principais elementos químicos presentes no metacaulim. Os picos de caulinita visualizado no difratograma, indicam que a argila não sofreu total desidroxilação para formação do metacaulim, quantificando-se 13,30% de caulinita não calcinada. Os altos teores de ferro (4,33%), obtidos na análise química, são

conferidos pela presença de picos da hematita, que também confere uma cor vermelho-alaranjado da pozolana.

- A perda de massa referente à desidroxilação da caulinita foi até 1,53% (ensaio de termogravimetria), que corresponde aproximadamente de 11% de caulinita que não foi calcinada, valor similar a 13,3% quantificada pelo método Rietveld.
- A fase amorfa do metacaulim, determinada pelo método Rietveld, foi de 74,60% e o restante (25,40%) atuará como material inerte.
- Ao relacionar a análise química com a difração de raios X – Rietveld, verificou-se que a fase amorfa é composta predominantemente por sílica, representando 39,04% do total de 74,60%, a alumina representa 30,61% e o ferro 3,33%, totalizando-se 72,98% de fase amorfa, sendo o restante (1,62%) proveniente dos demais constituintes, que, em pequenos teores, não são quantificados pela difração de raios-X.
- Visualizando-se os resultados do ensaio Chapelle, tem-se um consumo de 999,24 mg Ca(OH)_2 / g de metacaulim, valor superior a 750 mg Ca(OH)_2 / g de metacaulim indicado pela comissão de estudo do ABNT/CB-18, podendo-se concluir que se trata de um material com elevada atividade pozolânica.
- Ao relacionar o resultado do ensaio Chapelle (999,24 mg Ca(OH)_2 / g de metacaulim) com o teor de fase amorfa de 74,60% (Rietveld), obtém-se um consumo de 1,34 gr de Ca(OH)_2 /grama de fase amorfa de metacaulim, mostrando-se que a pozolana apresenta elevada reatividade.
- O ensaio Chapelle, quantifica a reação da sílica 92,44% e da alumina 77,00% do seu total amorfo durante as 16 horas de ensaio.
- A reação ao longo de 6 meses da pasta de metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. mostra que a reação da sílica amorfa foi maior que da alumina, sendo a reação de 44,54% da sílica e 37,47% da alumina.

6.1.3 Sistema I: reação hidróxido de cálcio / metacaulim

- Na evolução da reação da pasta com hidróxido de cálcio e metacaulim, foram identificados, pelos difratogramas, picos de monocarboaluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) e carbonato de cálcio CaCO_3 a partir de 7 dias de reação. Portanto, houve carbonatação da portlandita e também reação da calcita com as fases aluminato, formando carboaluminatos.
- Na faixa de 28° a 29° 2θ , dos difratogramas, ocorre a redução da intensidade dos picos de portlandita, após 56 dias de reação. Na evolução das reações observou-se alteração na faixa de 29° a 30° 2θ devido à atividade pozolânica, mostrando que o C-S-H foi formando gradativamente.
- O conteúdo de portlandita, após 56 dias foi gradativamente consumido pela pozolana, sendo consumida antes do 182 dias. Novos ensaios precisam ser feitos para se determinar a proporção máxima de hidróxido de cálcio para reação completa da fase amorfa.
- O quartzo apresentou, na difração de raios-X, contagem por segundo constante ao longo do período de reação estudado. Estes compostos cristalinos mantêm-se inertes no sistema pozolânico.
- Nas curvas TG e DTG foram observados a formação de compostos hidratados, C-S-H e monossulfualuminatos e o consumo de hidróxido de cálcio pelo metacaulim ao longo dos períodos de reação; O consumo da portlandita, deu-se até os 56 dias e a linha de tendência praticamente não teve alteração após essa idade.
- O teor de água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) e o hidróxido de cálcio consumido, tem tendência linear, até a idade de 56 dias de reação.
- A evolução da resistência à compressão da pasta com hidróxido de cálcio foi lenta até 28 dias de reação, atingindo 16,00 MPa. No trecho de 28 a 56 dias, a evolução da resistência foi mais acentuada, atingindo a 26,66 MPa aos 56 dias; a partir desta idade a evolução foi gradativamente lenta (quase constante), atingindo 31,24 MPa aos 182 dias.

6.1.4 Sistema II: Hidratação de cimento com alto teor de metacaulim

- A análise por difração de raios-X identificou o monocarboaluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) em todas as idades de hidratação.
- O Quartzo, composto cristalino do metacaulim, com pico de 100% de intensidade em $26,70^\circ 2\theta$, manteve a contagem constante ao longo de 182 dias, ou seja, tem atuação inerte durante o período estudado.
- Na difração de raios-X, os picos da portlandita não foram visualizados aos 7 dias nem a maiores idades de estudo; conclui-se, que muito provavelmente estes picos seriam identificados a idades de 1 a 7 dias de reação; estes picos foram diminuindo, função do seu consumo pelo metacaulim, impossibilitando sua identificação no difratograma aos 7 dias. Esta hipótese pode-se afirmar com os resultados da termogravimetria, onde se visualiza que a portlandita foi gradativamente consumida pela pozolana entre as idades de 1 a 7 dias de reação. Após 7 dias o teor de portlandita diminui, até atingir 10,48% aos 182 dias, isto representa 32% da pasta de referência.
- O sistema com substituição de 50% de cimento por metacaulim, após 3 dias de hidratação apresentam valores maiores de água quimicamente combinada dos teores de referência, tais excedentes se deve ao efeito físico-químico do metacaulim na hidratação do sistema;
- A água quimicamente combinada como hidratos (C-S-H + aluminatos) está diretamente relacionada com a resistência à compressão da pasta. A obtenção da resistência à compressão na pasta de referência e na pasta com substituição de metacaulim requer teores diferentes de água quimicamente combinada. Este teor é menor na pasta com substituição, porém, demanda maior tempo de hidratação. Portanto a atividade pozolânica do metacaulim tem influência na resistência à compressão.
- Aos 182 dias de hidratação a pasta com substituição apresenta resistência à compressão menor em 24% comparada quando comparadas com a pasta de referência.

6.1.5 Resistência à compressão axial em concretos

- O concreto de referência aos 3 e 7 dias de idade, apresenta valores mais elevados de resistência à compressão, que só serão alcançados pelos concretos com adição após os 7 dias de idade. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de se ter utilizado na produção dos concretos o cimento Portland com alta reatividade inicial (CP V – ARI), que desenvolve rapidamente, nos primeiros dias, a maior parte da sua resistência. Porém os concretos com adições diminuem a quantidade de compostos resistentes nas primeiras fases de hidratação, propiciando melhores resistências finais, já que são reações secundárias e mais lentas.
- A maior resistência à compressão do concreto de referência em relação aos concretos com metacaulim com e sem cal hidratada, nas idades iniciais (3 a 7 dias), pode ser creditada à taxa de reação pozolânica do metacaulim. As reações pozolânicas no concreto se processam fazendo uso da água e do hidróxido de cálcio, presentes nos poros, resultante da hidratação do cimento. No entanto, nas primeiras idades ainda não se tem hidróxido de cálcio suficiente para o início dessas reações.
- A cal hidratada influencia na resistência à compressão, incrementando em 7% a resistência, comparadas aos concretos com substituição de 15% de metacaulim com e sem cal hidratada a 360 dias de idade.
- Dos diferentes teores utilizados no estudo de concreto, conclui-se que a melhor mistura de metacaulim e cal hidratada para a relação água/material cimentício de 0,65, foi de 15% de metacaulim + 5% de cal hidratada, obtendo um acréscimo de 17% de resistência em relação ao concreto de referência. Em tal sentido com 18% de cimento a menos, por metro cúbico, tem-se um ganho de resistência de 17% de resistência a mais em relação ao concreto de referência.
- Para altos teores de substituição, 50% de metacaulim mais 20% de cal hidratada, a resistência à compressão é praticamente a mesma quando comparadas com a referência, concluindo-se que para idades de 360 dias, atingiram-se as mesmas resistências à compressão com 60% de cimento a menos, por metro cúbico, em função do consumo de cimento do concreto de referência.

6.2 Sugestões para pesquisas futuras

Estudo sobre a influência do metacaulim na evolução da distribuição do diâmetro dos poros na hidratação da pasta com alto teor de substituição.

Outro tema pertinente é avaliar em pasta a influência da adição de cal hidratada em misturas ternárias.

Avaliar a influência na cinética de hidratação com diferentes teores de cal hidratada na composição de material cimentício, utilizando-se cimento de alta resistência inicial como referência, por dispor de maior quantidade de clínquer na sua composição.

A pesquisa desenvolveu estudo da resistência à compressão de concretos com diferentes teores de substituição com e sem cal hidratada, sendo apenas um passo inicial para uma averiguação mais profunda dos benefícios de utilização do metacaulim. Cabe agora ampliar a gama de ensaios não só variando os teores de substituição na busca de um valor ideal como também abrangendo outras propriedades, de durabilidade, como, por exemplo, retração, fluência, abrasão, e, inclusive, ensaios de microestrutura para que se possam conhecer melhor os mecanismos do metacaulim quando em substituição ao cimento.

A principal desvantagem da utilização de pozolana no sistema cimentício é a maior susceptibilidade à carbonatação. Em função dos resultados obtidos na pesquisa para altos teores de substituição de 50% de metacaulim mais 20% de cal hidratada, que deram praticamente as mesmas resistências à compressão quando comparadas com a referência. Propõe-se um estudo aprofundado sobre mecanismo de carbonatação do concreto nesta situação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768**: Aditivos para concreto de cimento Portland. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregado para concretos. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MN 52**: Agregado graúdo: determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MN 52**: Agregado miúdo: determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 22**: Cimento Portland com adições de materiais pozzolânicos – Análise Química – Método de Arbitragem. São Paulo 2004. Item 6.7, 17p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland com alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**: (ABNT) Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto, Procedimento para Moldagem e Cura de Corpos-de-Prova. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozzolânicos. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-1**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos. São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-2**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-3**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm. São Paulo, 2010.

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

AMBROISE, J.; MURAT, M., M.; PERA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV - experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. **Cement and Concrete research**, v.15, p.83-88, 1985 (a).

AMBROISE, J.; MURAT, M., M.; PERA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V – extension of the research and general conclusions. **Cement and Concrete research**, v.15, p.261-268, 1985 (b).

AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolim. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings...** Detroit: American Concrete Institute. v2. April 1992. p 731- 748 (ACI Special publication, 132).

AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PERA, J. Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 4, p.161-168, 1994.

ANDRIOLO, F.R. **A utilização de pozolana na construção do conjunto hidroelétrico de Urubupungá**. Centrais Elétricas de São Paulo, 1975.

ANDRIOLO, F. R. **Construções de concreto**: manual de práticas para controle e execução. São Paulo: PINI, 1984.

ANDRIOLO, F.R.; SGARABOZA B.C. The use of pozzolans from calcined clays in preventing excessive expansion due to alkali-silica in some Brazilian dams. In: **Proceedings...** of the 7 th international conference of AAR. Grattan Bellow. New Jersey: 1986. p.66-70.

BATTAGIN, A, F. Características das escórias e pozolanas aos cimentos Portland brasileiro. In: **CURSO DE APERFEIÇOAMENTO DE TECNOLOGIA DO CONCRETO, ABCP 4º**, 1987. São Paulo, p.1-55.

BICH, CH. **Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique**. Ph. D. Thesis - Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, France. (in French), 2005.

BICH, CH., AMBROISE J., PÉRA J. Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. **Cement and Concrete Research**, February 2009.

CABRERA, J. G.; LYNSDALE, C. J. The effect of superplasticisers on the hydration of normal Portland cement. **L'Industria Italiana del Cimento**, v.7-8, p.532-541, 1996.

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

CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J.P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite foermentation from kaolin raw material. **Ceramics International**, v.27, p.517-522, 2001.

COOK, D. J. Calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R. N. (ed). Cement replacement materials. **Concrete Technology and Design**; v.3, London, Surrey University Press, 1986.

CORDEIRO, G. C.; DÉsir, J. M. Estudo da potencialidade de metacaulim para utilização em concreto de alto desempenho. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 43, Agosto 2001, Foz do Iguaçu. **Anais**: IBRACON 2001, CD-Room.

CUNHA M. F.; FORTI B.A.; SILVA B.I. Tendências da normalização de metacaulim para uso em concretos. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON 52 - NOVAS TECNOLOGIAS DO CONCRETO PARA O CRESCIMENTO SUSTENTÁVEL, outubro 2010, Ceará. **Anais**: IBRACON 2010, p46.

DAVIES, T. W. Density reduction of kaolinite by flas heating. **Chemical Engineering Research and Design**. v.63, n. 2, p.82-88, 1985.

DETWILER, R.J; BHATTY, J.I; BHATTACHARJA, S. **Supplementary cementing materials for use in blended cements**. Research and development bulletin RD112T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A. 1996. 96p.

FERREIRA, R.; CASTRO, A.; COUTO, A.P. Avaliação da resistência à compressão, módulo de deformação e absorção de água de concretos contendo adições minerais In: Congresso Brasileiro do Concreto 46º, 2004, Florianópolis (SC), CBC 0318, **Anais**: IBRACON 2004, p. VI-367-83.

FRIAS, M.; CABRERA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **Cement and Concrete Research**, Madrid, Spain Nov/1999.

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

GLASSER, F.P.; DE SILVA, P.S. Pozzolanic activation of metakaolin. **Advances in Cement Research**, v.4, n.16, p.167-178, Oct/1992.

GNIEWEK, **Réactivité des montmorillonites calcinées**, Utilisation dans le génie civil. Doctorat ès Sciences, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, France (1987) (in French).

GOBBO L.A. **Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. 251p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo, 2009.

GUPTA, S.; RAO, A. V. P. Production of clay pozolana by fluidized bed technique. Trans. **Indian Ceramic Society**, n. 37, p.165-171, 1978.

GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1962.

HOPPE J.F. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. 298p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

KAKALI, T. PERRAKI, S. TSIVILLIS and E. BADOGIANNIS, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, **Appl. Clay Sci.** v.20, p.73-80, 2001.

KOSMATKA, S. H.; KERKHOFF, B.; PARANESE, W. C. **Design and control of concrete mixtures**. 7th edition, Cement Association of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 368 pages, 2002.

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

LACERDA, C.S. **Estudo da influencia da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos**. 2005. 230p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

LACERDA, C.S.; HELENE, P.R.L. Estudo da resistência mecânica em concretos de alto desempenho com metacaulim. In: Congresso Brasileiro do Concreto 45^o, 2003, Vitória. **Anais: IBRACON 2003**, (ES), III-020.

LEA, F.M. The chemistry of cement and concrete. **Chemical Publishing Company Inc.**, New York, 1971. 3rd.edition.

MASSAZZA, F. Structure of Pozzolana and Fly Ash and the Hydration of Pozzolanic and Fly-Ash Cements. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT 7th, 1980, Paris, France. **Proceedings**. V. IV, Theme IV, pp.85-96.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: Lea's chemistry of cement and concrete. Edited by Peter C. Hewlett. Fourth Edition. 1998.

MASSAZA, F., COSTA, U. **Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements**. *Il Cemento* 76:3-18, 1979.

MEDEIROS, M.H.F.; HELENE, P.R.L.; GALLO, G. Metacaulim x sílica ativa: Análise de rendimento. In: Congresso Brasileiro do Concreto 46º, 2004, Florianópolis (SC), CBC 0387. **Anais:** IBRACON 2004, p. II-1261-75.

METACAULIM do Brasil Indústria e Comércio Ltda. **Estudo da influência do metacaulim HP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland;** São Paulo, Dezembro 2003.

MEHTA, P.K.; MALHOTRA, V.M. **Pozzolanic and cementitious materials.** Gordon and Breach Publishers, Canada, 1996.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais** Editora Pini Ltda., Primeira edição, São Paulo, 2000.

MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P; TRIGUEIRO, F. E. **Técnicas alternativas para modificação do caulim.** Rio de Janeiro: Cento de Tecnologia Mineral (CETEM), Série Rochas e Minerais Industriais, Vol 8, 2003. 50p.

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

OLIVEIRA, D.F.; SWARNAKAR, R.; MORAIS, C.R. Cinética da reação metacaulinita e hidróxido de cálcio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA 35º, 1995, São Paulo. **Anais:** 1995. P.190-195.

ORIOU, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 30 p. 209-216, 2000.

POON, C.; AZHAR S.; ANSON, M.; WONG, Y. Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures. **Cement & Concrete Composites**, n. 25, p.83- 89, Oct. 2001.

POON, C.; LAM, L.; KOU, S.; WONG, L. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.31, p.1301-1306, September 2001.

QUARCIONI V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - estudo em pasta.** 2008. 172p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A.M.; DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. In: Congrès International de la Chimie des Ciments 7º, **Proceedings...** Paris 1980. Pv.III, IV-36/41 e da NBR 15.895/10 "Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado".

SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P.; PAULON, V.A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made from clay. **Concrete International**, v.4, n.11, p.59-65, July 1982.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete. **A review: Cement and Concrete Composites**, v.23, n.6, p.441-454, 2001.

SABIR, B. B.; WILD, S.; KHATIB, J. M. Strength development and workability of concrete blended with metakaolin and fly ash. In: INTERNATIONAL CONFERENCE HIGH-PERFORMANCE CONCRETE AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, 2º, 1999. **Anais...** Gramado, Brasil: CANMET/ American Concrete Institute, 1999, CD-Room.

SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite a comparative study with soak-calcined products. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.1, p.102-112, 1995.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**, Segunda edição, v.2. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1992.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicadas às argilas brasileiras**. Primeira edição, volume 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F. R. **Concreto e seus materiais: propriedades e ensaios**. São Paulo: PINI, 1986.

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

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: **A review. Applied Clay Science**, v.43, Issues 3-4, p.392-400, March 2009.

SOBRINHO, J. F. C. **Pozolanas como material de construção: sua fabricação artificial em Urubupungá**. São Paulo: Centrais elétricas, 1970.

SOUZA SANTOS, P. Argilas para Pozolanas. **Cerâmica**, v.12, n. 47/48, p.294-311, set-dez/1966.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2003. 203p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2003.

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. Estudo da viabilidade do uso de argilas calcinadas, como metacaulim de alta reatividade (MCAR). **Revista Engenharia Civil nº 15**. Universidade do Minho. Guimarães, Portugal. 2002.

TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H. Hydration of pozzolanic cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT 7th, Paris, France, 1980. **Proceedings**. V.I, pp. IV-2 / 1-29. 1980

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. Thomas Telford Publishing, 2nd edition, London, 1997.

WALTERS, G.V.; JONES, T.R. Effect of metakaolin on alkali-silica (ASR) in concrete manufactured with reactive aggregate. In: DURABILITY OF CONCRETE: INTERNATIONAL CONFERENCE, 2^o, 1991. **Proceedings...**Montreal, Canadá: V.M. Malhotra/American Concrete Institute, (ACI SP – 126), v.2, 1991, p941-953.

WILD, S.; KHATIB, J.M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v.27, n.1, p.137-146, January/1997.

WILD, S.; KHATIB, J. M.; CRAYTHORNE, M. J. Strength development of mortar containing metakaolin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN BUILDING MATERIALS, STRUCTURES AND TECHNIQUES, 5^o, MAY, 1997, **Proceedings...** Lituânia: Vilnius Gediminas Technical University, 1997, p. 58-63.

WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.10, p.1537-1544, October/1996.

WONG, H. S.; RAZAK, H. A. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 35, p. 696-702, 2005.

ZAMPIERI, V.A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. 1989. 179p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1989.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho**. 1993. 233p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociência, universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.

APÊNDICE 1

Atividade pozolânica

1. Sistema Metacaulim e Hidróxido de Cálcio

1.1. Termogravimetria

A Figura 1.1 apresenta as curvas TG/DTG do metacaulim Hp e do hidróxido de cálcio utilizados nos sistemas pozolânicos estudados. Na Tabela 1.1 são apresentadas as perdas de massa do hidróxido de cálcio, concernente à água quimicamente combinada como portlandita e ao anidrido carbônico como carbonato de cálcio.

Figura 1.1 – TG e DTG do metacaulim Hp e do hidróxido de cálcio p.a..

Material	Água (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
		Água	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
Hidróxido de Cálcio p.a.	1,07	23,22	95,43	0,82	1,86	74,89

Tabela 1.1 – Perdas de massa do hidróxido de cálcio p.a..

Os resultados da Tabela 1.1 foram realizados com as seguintes equações:

- **Ca(OH)₂:**

$\text{Ca(OH)}_2 = \% \text{ de H}_2\text{O combinada como Ca(OH)}_2 \times [\text{massa molecular do Ca(OH)}_2 / \text{massa molecular da H}_2\text{O}]$

$\text{Ca(OH)}_2 = \% \text{ de H}_2\text{O combinada como Ca(OH)}_2 \times 4.11$ equação 1.1

- **CaCO₃:**

$\text{CaCO}_3 = \% \text{ de H}_2\text{O combinada como CaCO}_3 \times [\text{massa molecular do CaCO}_3 / \text{massa molecular da CO}_2]$

$\text{CaCO}_3 = \% \text{ de H}_2\text{O combinada como CaCO}_3 \times 2.27$ equação 1.2

Pasta com 45% de Hidróxido de cálcio e 55% de Metacaulim

As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) respectivos às idades de 7, 28, 56, 114, 154 e 182 dias de hidratação são mostradas na Figura 1.2.

Figura 1.2 – TG e DTG da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólidos = 0,60.

A evolução da hidratação resulta em teores crescentes de água quimicamente combinada como hidratos C-S-H, diminuição na água combinada como portlandita e variação no teor de anidrido carbônico que compõe o carbonato de cálcio. Com os ensaios de termogravimetria realizada para as diferentes idades de hidratação, resultam diferentes proporções entre os voláteis e a massa residual após aquecimento até 1000° C. Segundo (Taylor, 1998), os resultados termogravimétricos requerem

correções das perdas de massa para a base não volátil. O fator de correção é obtido pela equação 1.3:

$$FC = \frac{100}{M_{\text{residual}}} \quad \text{equação 1.3}$$

M residual: massa residual após perda de massa até 1000°C (%)

Na Tabela 1.2 são apresentadas as perdas de massa concernentes às faixas analisadas em função da evolução da hidratação, cada um deles com seu respectivo fator de correção, fazendo uso da equação 1.3, para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
7	16,14	5,29	21,74	2,27	5,15	76,30	1,311
28	21,31	3,48	14,30	1,68	3,81	73,53	1,360
56	22,47	2,91	11,96	1,66	3,77	72,96	1,371
114	23,74	2,83	11,63	1,65	3,75	71,78	1,393
154	25,45	2,80	11,51	1,58	3,59	70,17	1,425
182	26,57	2,79	11,47	1,54	3,50	69,10	1,447

Tabela 1.2 – Perdas de massa da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.

Na Tabela 1.3 visualizam-se os resultados corrigidos para a base de não voláteis, ditos resultados serão utilizados para as análises do Capítulo IV de Atividade Pozolanica.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
7	21,15	6,93	28,49	2,98	6,75	100,00
28	28,98	4,73	19,45	2,28	5,19	100,00
56	30,80	3,99	16,39	2,28	5,16	100,00
114	33,07	3,94	16,20	2,30	5,22	100,00
154	36,27	3,99	16,40	2,25	5,11	100,00
182	38,45	4,04	16,60	2,23	5,06	100,00

Tabela 1.3 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim.

1.2. Difração de raios X

Na Figura 1.3 são apresentados os compostos identificados, picos dos difratogramas e faces das pastas com 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim para idades de 7, 56 e 182 dias para uma relação água/sólido 0.60.

Figura 1.3 – Difratogramas de Raios X e faces identificadas, da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60, para as idades de 7, 56 e 182 dias.

AMOSTRA: DRX - 7 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
00-004-0733	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	
01-086-2334	Calcita	CaCO_3	
00-041-0219	Carbonato-óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
01-080-1579	Stratlingita	$\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$	
00-010-0495	Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	

AMOSTRA: DRX - 56 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
01-080-1579	Stratlingita	$\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$	
01-086-2334	Calcita	CaCO_3	
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
00-041-0219	Carbonato-óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	
00-010-0495	Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
00-004-0733	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	pp

AMOSTRA: DRX - 182 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
01-080-1579	Stratlingita	$\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$	
01-086-2334	Calcita	CaCO_3	
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
00-010-0495	Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
00-033-0306	Silicato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	pp
00-023-0125	Xonotlita	$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$	pp
00-012-0408	Óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	pp

Tabela 1.4 – Nome dos compostos e fórmulas químicas, da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60, para as idades de 7, 56 e 182 dias.

1.3. Resistência à compressão

A Tabela 1.5 contém os valores da resistência à compressão do sistema pozolânico, 45% de hidróxido de cálcio p.a. e 55% metacaulim HP, misturada para uma relação água/material 0,60, nas diferentes idades de 7, 28, 56, 114, 154, 182 dias.

Foram moldados corpos-de-prova, de Ø 5 x 10 cm, curados em câmara úmida (umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), corpos-de-prova capeados com enxofre e ensaiadas em prensa hidráulica EMIC, modelo DL 10.000, com carga de 10 toneladas e taxa de aplicação de carga de 50 N/s.

7		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
45% Hidróxido de Cálcio + 55% Metacaulim HP	CP 01	50,08	50,05	50,07	19,69	1,76	8,76
		50,08	50,08				
	CP 02	50,06	50,08	50,07	19,69	1,81	9,02
		50,08	50,05				
	CP 03	50,10	50,08	50,09	19,70	1,92	9,56
		50,08	50,08				

Media: (MP)	9,11
Desvio Padrão: (MP)	0,41
Coeficiente de Variação: (%)	4,48

28		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
45% Hidróxido de Cálcio + 55% Metacaulim HP	CP 01	50,06	50,06	50,07	19,69	3,28	16,34
		50,06	50,08				
	CP 02	50,08	50,08	50,08	19,70	3,15	15,68
		50,10	50,06				
	CP 03	50,06	50,08	50,07	19,69	3,21	15,99
		50,08	50,06				

Media: (MP)	16,00
Desvio Padrão: (MP)	0,33
Coeficiente de Variação: (%)	2,06

56		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
45% Hidróxido de Cálcio + 55% Metacaulim HP	CP 01	50,05	50,06	50,06	19,68	5,23	26,06
		50,06	50,08				
	CP 02	50,06	50,08	50,06	19,68	5,24	26,11
		50,05	50,05				
	CP 03	50,08	50,08	50,08	19,70	5,59	27,83
		50,08	50,08				

Media: (MP)	26,66
Desvio Padrão: (MP)	1,01
Coeficiente de Variação: (%)	3,78

114		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
45% Hidróxido de Cálcio + 55% Metacaulim HP	CP 01	50,06	50,05	50,06	19,68	5,92	29,49
		50,08	50,06				
	CP 02	50,06	50,07	50,06	19,68	5,71	28,46
		50,04	50,05				
	CP 03	50,06	50,05	50,06	19,68	5,80	28,90
		50,06	50,08				
					Média: (MP)		28,95
					Desvio Padrão: (MP)		0,52
					Coeficiente de Variação: (%)		1,79

154		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
45% Hidróxido de Cálcio + 55% Metacaulim HP	CP 01	50,04	50,05	50,06	19,68	6,16	30,70
		50,05	50,08				
	CP 02	50,06	50,04	50,05	19,68	5,96	29,70
		50,06	50,05				
	CP 03	50,04	50,06	50,05	19,67	6,32	31,50
		50,04	50,06				
					Media: (MP)		30,64
					Desvio Padrão: (MP)		0,90
					Coeficiente de Variação: (%)		2,94

182		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
45% Hidróxido de Cálcio + 55% Metacaulim HP	CP 01	50,04	50,05	50,05	19,67	6,48	32,30
		50,05	50,06				
	CP 02	50,06	50,06	50,05	19,68	6,07	30,25
		50,04	50,05				
	CP 03	50,04	50,04	50,05	19,67	6,25	31,16
		50,06	50,04				
					Média: (MP)		31,24
					Desvio Padrão: (MP)		1,03
					Coeficiente de Variação: (%)		3,29

Tabela 1.5 – Resistência à compressão da pasta 45% de hidróxido de cálcio e 55% de metacaulim, na relação água/sólido = 0.60, para as idades de 7, 28, 56, 114, 154 e 182 dias.

APÊNDICE 2

Pastas com alto teor de metacaulim

2. Sistema Cimento CP V - ARI e Metacaulim HP

2.1. Pasta de cimento de alta resistência inicial (CP V – ARI)

2.1.1. Termogravimetria

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 são apresentadas as perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis da pasta de cimento CP V – ARI e massas teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI, respectivamente.

Cabe ressaltar que estes resultados foram adotados como referência da tese de doutorado (Hoppe J.F. 2008, pg: 257-259), por se tratar do mesmo tipo de cimento utilizado em nosso estudo.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1	15,84	4,42	18,71	6,08	13,79	100,00
3	19,57	6,05	24,85	4,41	10,01	100,00
7	20,04	6,68	27,44	4,19	9,51	100,00
28	22,67	7,33	30,12	4,21	9,57	100,00
56	22,41	7,53	30,94	3,77	8,56	100,00
91	23,23	7,76	31,88	4,15	9,42	100,00
182	25,05	7,92	32,54	4,74	10,75	100,00

Tabela 2.1 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos 0,45 (Referência tese de doutorado: Hoppe J.F. 2008 PCC-EPUSP)

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1	7,92	2,21	9,09	3,04	6,90	50,00
3	9,78	3,02	12,42	2,20	5,00	50,00
7	10,02	3,34	13,72	2,09	4,75	50,00
28	11,33	3,66	15,06	2,11	4,78	50,00
56	11,20	3,76	15,47	1,89	4,28	50,00
91	11,61	3,88	15,94	2,07	4,71	50,00
182	12,52	3,96	16,27	2,37	5,38	50,00

Tabela 2.2 – Perdas de massa, teóricas, na base de não voláteis, para um teor relativo de 50% de cimento CP V – ARI, na relação água/sólidos 0,45 (Referência tese de doutorado: Hoppe J.F. 2008 PCC-EPUSP).

2.2.1. Termogravimetria

A evolução da hidratação, por termogravimetria, da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim, moldada para uma relação água / material cimentício de 0,45 é visualizada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – TG e DTG da pasta com 50% de cimento CP V-ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.

A Tabela 2.3 contém as perdas de massa concernentes às faixas analisadas em função da evolução da hidratação, e o respectivo fator de correção utilizado para obtenção dos valores na base de não voláteis.

Na Tabela 2.4 são apresentadas as perdas de massa com resultados corrigidos para a base de não voláteis.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator de Correção
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
1	12,30	2,26	9,29	2,84	6,45	82,60	1,211
3	19,65	2,03	8,34	2,08	4,72	76,24	1,312
7	21,10	1,86	7,64	2,00	4,54	75,04	1,333
28	21,75	1,85	7,60	1,99	4,52	74,41	1,344
56	23,22	1,84	7,56	1,80	4,09	73,13	1,367
91	23,47	1,84	7,56	1,73	3,93	72,96	1,371
182	24,29	1,84	7,56	1,71	3,88	72,16	1,386

Tabela 2.3 – Perdas de massa da pasta com 50% de cimento CP V - ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.

Idade (dias)	Água Combinada (%)	Hidróxido de Cálcio (%)		Carbonato de Cálcio (%)		Massa Residual (%)
	C-S-H + Aluminatos	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃	
1	14,89	2,74	11,25	3,44	7,81	100,00
3	25,77	2,66	10,94	2,73	6,19	100,00
7	28,12	2,48	10,18	2,67	6,05	100,00
28	29,23	2,49	10,21	2,67	6,07	100,00
56	31,75	2,52	10,34	2,46	5,59	100,00
91	32,17	2,52	10,36	2,37	5,39	100,00
182	33,66	2,55	10,48	2,37	5,38	100,00

Tabela 2.4 – Perdas de massa corrigidas para a base de não voláteis, da pasta de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim, na relação água/material cimentício (cimento + metacaulim) = 0,45.

2.2.2. Difração de raios X

Na Figura 2.2 são apresentados os compostos identificados, picos dos difratogramas e faces das pastas com 50% de cimento CP V - ARI e 50% de metacaulim para idades de 7, 56, 91 e 182 dias para uma relação água/sólido 0.45.

Figura 2.2 – Difratogramas de Raios X e fases identificadas, da pasta 50% de cimento CP V-ARI e 50% de metacaulim na relação água/sólido = 0.45, para as idades de 7, 56, 91 e 182 dias.

AMOSTRA: DRX - 7 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
00-041-0221	Carbonato-óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11,5}\text{H}_2\text{O}$	
00-013-0350	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} 26\text{H}_2\text{O}$	
01-083-0461	Larnita	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	
01-086-0402	Hatrurita	Ca_3SiO_5	
00-010-0495	Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
01-074-1904	Gipso	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	
01-074-1346	Brownmillerita	$\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$	
01-085-0849	Carbonato de cálcio	CaCO_3	pp

AMOSTRA: DRX - 56 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
01-086-0402	Hatrurita	Ca_3SiO_5	
00-041-0221	Carbonato-óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11,5}\text{H}_2\text{O}$	
01-080-1579	Stratlingita	$\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$	
00-013-0350	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} 26\text{H}_2\text{O}$	
01-074-1346	Brownmillerita	$\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$	
01-083-0461	Larnita	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	
01-085-0849	Carbonato de cálcio	CaCO_3	pp

AMOSTRA: DRX - 91 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
01-086-0402	Hatrurita	Ca_3SiO_5	
00-010-0495	Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
00-041-0221	Carbonato-óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11,5}\text{H}_2\text{O}$	
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
01-083-0461	Larnita	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	
01-080-1579	Stratlingita	$\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$	
00-013-0350	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} 26\text{H}_2\text{O}$	
01-074-1346	Brownmillerita	$\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$	
01-085-0849	Carbonato de cálcio	CaCO_3	pp

AMOSTRA: DRX - 182 Dias

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
01-085-0794	Quartzo	SiO_2	
01-086-0402	Hatrurita	Ca_3SiO_5	
01-083-0461	Larnita	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	
00-041-0221	Carbonato-óxido de alumínio e cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11,5}\text{H}_2\text{O}$	
01-080-1579	Stratlingita	$\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$	
01-074-1346	Brownmillerita	$\text{FeAlO}_3(\text{CaO})_2$	
00-013-0350	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} 26\text{H}_2\text{O}$	
00-010-0495	Flogopita	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	pp
01-085-0849	Carbonato de cálcio	CaCO_3	pp

Tabela 2.5 – Nome dos compostos e fórmulas químicas, da pasta 50% de cimento CP V-ARI e 50% de metacaulim na relação água/material cimentício = 0.45, para as idades de 7, 56, 91 e 182 dias.

28		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
50% CP V + 50% Metacaulim	CP 01	50,05	50,08	50,06	19,68	11,10	55,30
		50,07	50,05				
	CP 02	50,06	50,06	50,05	19,68	10,94	54,52
		50,04	50,05				
	CP 03	50,06	50,05	50,05	19,67	11,28	56,23
		50,04	50,05				
	CP 04	50,02	50,05	50,04	19,66	11,85	59,10
		50,04	50,04				
CP 05	50,04	50,06	50,05	19,67	11,59	57,77	
	50,05	50,05					
					Media:		56,58
					Desvio Padrão:		1,86
					Coeficiente de Variação:		3,28
56		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
50% CP V + 50% Metacaulim	CP 01	50,02	50,04	50,04	19,67	12,82	63,93
		50,05	50,05				
	CP 02	50,05	50,07	50,05	19,68	12,96	64,59
		50,05	50,04				
	CP 03	50,06	50,07	50,05	19,67	12,47	62,16
		50,03	50,04				
	CP 04	50,04	50,08	50,06	19,68	12,58	62,69
		50,05	50,05				
	CP 05	50,05	50,06	50,05	19,68	12,80	63,80
		50,06	50,04				
					Media:		63,43
					Desvio Padrão:		0,89
					Coeficiente de Variação:		1,41
91		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
50% CP V + 50% Metacaulim	CP 01	50,05	50,02	50,04	19,66	12,91	64,38
		50,04	50,04				
	CP 02	50,05	50,02	50,04	19,66	12,89	64,28
		50,03	50,05				
	CP 03	50,02	50,05	50,03	19,66	12,36	61,65
		50,02	50,04				
	CP 04	50,07	50,05	50,05	19,68	12,90	64,29
		50,05	50,04				
	CP 05	50,04	50,03	50,05	19,67	12,98	64,71
		50,06	50,05				
					Media:		63,86
					Desvio Padrão:		1,25
					Coeficiente de Variação:		1,96
182		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
Dias		Base	Topo				
50% CP V + 50% Metacaulim	CP 01	50,03	50,03	50,03	19,66	13,52	67,44
		50,02	50,05				
	CP 02	50,05	50,03	50,04	19,66	12,91	64,38
		50,04	50,03				
	CP 03	50,03	50,02	50,03	19,66	13,10	65,36
		50,02	50,04				
	CP 04	50,02	50,04	50,03	19,66	12,97	64,71
		50,03	50,02				
	CP 05	50,04	50,04	50,04	19,67	13,56	67,61
		50,04	50,05				
					Media:		65,90
					Desvio Padrão:		1,68
					Coeficiente de Variação:		2,54

Tabela 2.6 – Resistência à compressão da pasta com 50% de cimento CP V – ARI e 50% de metacaulim nas idades 1, 3, 7, 28, 56, 91 e 182 dias.

A Tabela 3.1 apresenta os resultados de resistência à compressão dos concretos, para as idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 360 dias, executados com cimento CP V – ARI com substituições de 5%, 15%, 30% e 50% de metacaulim com e sem adição de cal hidratada, para uma relação única de água/material cimentício de 0,65.

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)	
		Base	Topo					
100%	CP V-ARI	CP 01	99,70	99,80	99,73	78,11	16,28	20,44
			99,50	99,90				
		CP 02	100,00	100,05	99,99	78,52	18,06	22,56
			99,90	100,00				
		CP 03	99,00	100,00	99,73	78,12	19,02	23,88
99,95	99,98							
					Media:	22,29		
					Desvio Padrão:	1,74		
					Coefficiente de Variação:	7,79		

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)	
		Base	Topo					
100%	CP V-ARI	CP 01	99,00	99,00	99,13	77,17	22,52	28,62
			99,20	99,30				
		CP 02	100,00	99,40	99,63	77,95	21,30	26,80
			99,50	99,60				
		CP 03	99,50	100,00	99,73	78,11	22,10	27,75
99,60	99,80							
					Media:	27,72		
					Desvio Padrão:	0,91		
					Coefficiente de Variação:	3,28		

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)	
		Base	Topo					
100%	CP V-ARI	CP 01	100,00	99,80	99,78	78,19	22,98	28,82
			99,70	99,60				
		CP 02	99,80	99,80	99,73	78,11	24,80	31,14
			99,70	99,60				
		CP 03	99,80	99,70	99,85	78,30	23,60	29,56
100,00	99,90							
					Media:	29,84		
					Desvio Padrão:	1,19		
					Coefficiente de Variação:	3,97		

63 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)	
		Base	Topo					
100%	CP V-ARI	CP 01	99,60	99,60	99,68	78,03	24,70	31,04
			99,80	99,70				
		CP 02	99,50	99,60	99,55	77,83	25,10	31,62
			99,50	99,60				
		CP 03	100,00	99,80	99,83	78,27	23,08	28,92
99,70	99,80							
					Media:	30,53		
					Desvio Padrão:	1,42		
					Coefficiente de Variação:	4,66		

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)	
		Base	Topo					
100%	CP V-ARI	CP 01	99,80	99,60	99,73	78,11	26,96	33,85
			99,80	99,70				
		CP 02	99,40	99,80	99,58	77,87	25,06	31,56
			99,50	99,60				
		CP 03	99,80	99,80	99,73	78,11	24,26	30,46
99,60	99,70							
					Media:	31,96		
					Desvio Padrão:	1,73		
					Coefficiente de Variação:	5,41		

360 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)		
		Base	Topo						
100%	CP V-ARI	CP 01	99,70	99,60	99,65	77,99	25,44	31,99	
			99,60	99,70					
		CP 02	99,80	100,00	99,88	78,34	26,08	32,65	
			99,90	99,80					
		CP 03	99,70	99,80	99,88	78,34	27,04	33,85	
			100,00	100,00					
		Média:					32,83		
		Desvio Padrão:					0,94		
Coeficiente de Variação:					2,87				

95% CP V-ARI + 5% MET

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET	CP 01	100,00	99,50	99,73	78,11	17,12	21,49
		99,80	99,60				
	CP 02	99,70	99,80	99,80	78,23	15,96	20,01
		99,80	99,90				
	CP 03	99,50	99,90	99,73	78,11	16,48	20,69
		99,70	99,80				
						Media:	20,73
						Desvio Padrão:	0,74
					Coefficiente de Variação:	3,57	

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET	CP 01	99,00	99,50	99,45	77,68	20,50	25,88
		99,60	99,70				
		100,00	99,80				
	CP 02	99,70	99,60	99,78	78,19	21,88	27,44
		99,70	99,90				
		99,60	100,00				
	CP 03	99,60	100,00	99,80	78,23	20,44	25,62
					Media:	26,32	
					Desvio Padrão:	0,98	
					Coefficiente de Variação:	3,74	

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET	CP 01	100,00	99,80	99,78	78,19	24,86	31,18
		99,70	99,60				
		100,00	99,80				
	CP 02	99,80	99,70	99,83	78,27	22,80	28,57
		99,80	99,60				
		100,00	99,90				
	CP 03	99,80	99,60	99,83	78,27	24,40	30,57
		100,00	99,90				
					Media:	30,11	
					Desvio Padrão:	1,06	
					Coefficiente de Variação:	3,52	

63 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET	CP 01	99,40	99,50	99,50	77,76	24,36	30,72
		99,60	99,50				
	CP 02	100,00	99,70	99,80	78,23	25,10	31,47
		99,50	100,00				
	CP 03	99,60	99,60	99,68	78,03	25,48	32,02
		99,80	99,70				
						Media:	31,40
						Desvio Padrão:	0,65

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET	CP 01	99,50	99,50	99,55	77,83	26,96	33,97
		99,60	99,60				
		99,60	99,70				
	CP 02	99,70	99,80	99,70	78,07	26,12	32,81
		99,80	99,80				
		99,60	99,70				
	CP 03	99,60	99,70	99,73	78,11	26,54	33,32
					Media:	33,37	
					Desvio Padrão:	0,58	
					Coefficiente de Variação:	1,74	

360 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET	CP 01	99,70	99,70	99,73	78,11	26,88	33,75
		99,80	99,70				
		99,80	100,00				
	CP 02	99,98	99,80	99,90	78,38	28,80	36,04
		99,80	99,70				
		99,70	99,60				
	CP 03	99,70	99,60	99,70	78,07	29,26	36,75
					Media:	35,51	
					Desvio Padrão:	1,57	
					Coefficiente de Variação:	4,41	

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET	CP 01	99,80	99,60	99,75	78,15	23,60	29,62
		100,00	99,60				
		100,00	100,00				
	CP 02	99,80	100,00	99,95	78,46	22,64	28,30
		99,50	99,60				
		99,50	99,60				
	CP 03	99,50	99,60	99,55	77,83	21,86	27,54
		99,50	99,60				
						Media:	28,48
					Desvio Padrão:	1,05	
					Coefficiente de Variação:	3,69	

63 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET	CP 01	99,80	99,70	99,73	78,11	24,66	30,96
		99,70	99,70				
		99,70	99,80				
	CP 02	99,50	99,80	99,70	78,07	23,22	29,17
		99,60	99,80				
		99,50	99,60				
	CP 03	99,50	99,60	99,63	77,95	23,84	29,99
					Media:		30,04
					Desvio Padrão:		0,90
					Coefficiente de Variação:		2,98

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET	CP 01	99,50	99,50	99,58	77,87	24,22	30,50
		99,60	99,70				
		99,50	99,70				
	CP 02	99,50	99,60	99,58	77,87	25,62	32,26
		99,70	99,70				
		99,70	99,60				
	CP 03	99,70	99,60	99,68	78,03	23,46	29,48
		99,70	99,60				
Média:						30,75	
Desvio Padrão:						1,41	
Coeficiente de Variação:						4,57	

360 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET	CP 01	99,90	99,80	99,90	78,38	28,50	35,66
		100,00	99,90				
		99,80	99,70				
	CP 02	99,60	100,00	99,78	78,19	27,20	34,12
		99,70	99,60				
		99,60	99,60				
	CP 03	99,60	99,60	99,63	77,95	27,84	35,02
						Media:	
					Desvio Padrão:		0,77
					Coefficiente de Variação:		2,21

95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal	CP 01	100,00	100,00	99,98	78,51	15,66	19,56
		99,95	99,98				
		100,00	99,99				
	CP 02	99,98	100,00	99,99	78,53	15,78	19,71
		100,00	99,80				
		100,00	99,90				
	CP 03	100,00	99,90	99,93	78,42	15,68	19,61
		100,00	99,90				
		100,00	99,90				
					Media:	19,62	
					Desvio Padrão:	0,08	
					Coefficiente de Variação:	0,39	

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal	CP 01	99,20	99,50	99,38	77,56	20,94	26,48
		99,40	99,40				
		99,60	99,40				
	CP 02	99,60	99,40	99,48	77,72	20,64	26,04
		99,50	99,40				
		99,60	99,50				
	CP 03	99,60	99,60	99,58	77,87	21,02	26,47
		99,60	99,60				
	Media:					26,33	
Desvio Padrão:					0,25		
Coeficiente de Variação:					0,95		

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal	CP 01	99,50	99,40	99,48	77,72	24,88	31,39
		99,60	99,40				
	CP 02	99,40	99,40	99,38	77,56	25,54	32,29
		99,40	99,30				
	CP 03	99,80	100,00	99,78	78,19	23,86	29,93
		99,70	99,60				
						Media:	31,20
						Desvio Padrão:	1,19
					Coefficiente de Variação:	3,82	

63 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal	CP 01	99,50	99,60	99,60	77,91	24,64	31,01
		99,60	99,70				
	CP 02	99,60	99,70	99,65	77,99	25,82	32,47
		99,50	99,80				
	CP 03	99,60	99,70	99,73	78,11	25,40	31,89
		99,80	99,80				
	Media:					31,79	
	Desvio Padrão:					0,74	
Coeficiente de Variação:					2,31		

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal	CP 01	99,60	99,80	99,70	78,07	28,26	35,50
		99,70	99,70				
	CP 02	99,60	99,80	99,65	77,99	28,10	35,33
		99,60	99,60				
	CP 03	99,70	99,80	99,70	78,07	27,14	34,09
		99,60	99,70				
						Media:	34,97
						Desvio Padrão:	0,77
					Coeficiente de Variação:	2,20	

360 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
95% CP V-ARI + 5% MET + 2% Cal	CP 01	99,60	99,80	99,70	78,07	29,20	36,68
		99,80	99,60				
	CP 02	99,60	99,50	99,58	77,87	28,24	35,56
		99,60	99,60				
	CP 03	99,70	99,70	99,65	77,99	29,72	37,37
		99,60	99,60				
						Media:	36,54
						Desvio Padrão:	0,91
					Coeficiente de Variação:	2,50	

85% CP V-ARI + 15% MET + 5% Cal

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
85% CP V-ARI + 15% MET + 5% Cal	CP 01	100,00	100,00	99,99	78,52	16,18	20,21
		99,95	100,00				
	CP 02	99,80	99,50	99,83	78,27	15,54	19,47
		100,00	100,00				
	CP 03	99,60	99,70	99,75	78,15	15,92	19,98
		99,70	100,00				
						Media:	19,89
						Desvio Padrão:	0,38
					Coeficiente de Variação:	1,90	

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
85% CP V-ARI + 15% MET + 5% Cal	CP 01	99,50	99,80	99,63	77,95	20,82	26,19
		99,60	99,60				
	CP 02	99,20	99,10	99,18	77,25	20,62	26,18
		99,20	99,20				
	CP 03	99,50	99,90	99,70	78,07	21,02	26,40
		99,60	99,80				
						Media:	26,26
						Desvio Padrão:	0,12
					Coeficiente de Variação:	0,47	

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
85% CP V-ARI + 15% MET + 5% Cal	CP 01	99,60	99,40	99,50	77,76	26,12	32,94
		99,50	99,50				
	CP 02	99,40	99,50	99,43	77,64	26,38	33,32
		99,40	99,40				
	CP 03	99,40	99,40	99,48	77,72	27,20	34,32
		99,50	99,60				
						Media:	33,53
						Desvio Padrão:	0,71
					Coeficiente de Variação:	2,13	

63 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
85% CP V-ARI + 15% MET + 5% Cal	CP 01	99,60	99,80	99,70	78,07	26,96	33,87
		99,70	99,70				
	CP 02	99,60	99,80	99,73	78,11	26,60	33,40
		99,70	99,80				
	CP 03	99,70	99,60	99,68	78,03	27,36	34,39
		99,80	99,60				
						Media:	33,88
						Desvio Padrão:	0,50
					Coeficiente de Variação:	1,46	

360 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
70% CP V-ARI + 30% MET + 10% Cal	CP 01	99,70	99,60	99,63	77,95	27,40	34,47
		99,60	99,60				
	CP 02	99,50	99,50	99,58	77,87	28,68	36,12
		99,70	99,60				
	CP 03	99,60	99,60	99,65	77,99	26,68	33,55
		99,80	99,60				
	Media:					34,71	
	Desvio Padrão:					1,30	
Coeficiente de Variação:					3,75		

50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal

3 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal	CP 01	99,50	99,40	99,48	77,72	9,46	11,94
		99,50	99,50				
	CP 02	99,80	99,80	99,78	78,19	8,78	11,01
		99,80	99,70				
	CP 03	99,00	99,20	99,28	77,41	9,76	12,37
		99,50	99,40				
	Média:					11,77	
	Desvio Padrão:					0,70	
Coeficiente de Variação:					5,91		

7 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal	CP 01	99,50	100,00	99,73	78,11	15,28	19,18
		99,60	99,80				
	CP 02	99,60	99,80	99,73	78,11	14,98	18,81
		99,80	99,70				
	CP 03	99,70	99,90	99,83	78,27	15,66	19,62
		99,90	99,80				
	Media:					19,20	
	Desvio Padrão:					0,41	
Coeficiente de Variação:					2,11		

28 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal	CP 01	99,70	99,40	99,60	77,91	19,98	25,15
		99,60	99,70				
	CP 02	99,50	99,50	99,48	77,72	21,36	26,95
		99,40	99,50				
	CP 03	99,40	99,40	99,45	77,68	21,58	27,24
		99,40	99,60				
						Media:	26,45
						Desvio Padrão:	1,13
					Coeficiente de Variação:	4,28	

63 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal	CP 01	99,80	99,60	99,75	78,15	24,58	30,85
		99,80	99,80				
	CP 02	99,70	99,70	99,75	78,15	21,98	27,58
		99,80	99,80				
	CP 03	99,80	99,80	99,80	78,23	23,18	29,06
		99,70	99,90				
	Média:					29,16	
	Desvio Padrão:					1,64	
Coeficiente de Variação:					5,61		

182 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal	CP 01	99,80	99,70	99,78	78,19	22,62	28,37
		99,80	99,80				
	CP 02	99,60	99,60	99,65	77,99	23,36	29,37
		99,70	99,70				
	CP 03	99,70	99,70	99,65	77,99	24,18	30,40
		99,60	99,60				
						Media:	29,38
						Desvio Padrão:	1,02
					Coeficiente de Variação:	3,45	

360 dias		Diâmetros (mm)		Diâmetro Médio (mm)	Área (cm²)	Carga (toneladas)	Resistência à Compressão (Mpa)
		Base	Topo				
50% CP V-ARI + 50% MET + 20% Cal	CP 01	99,80	99,80	99,83	78,27	25,18	31,55
		99,90	99,80				
	CP 02	99,80	99,70	99,78	78,19	27,04	33,92
		99,80	99,80				
		100,00	99,80				
	CP 03	99,80	99,90	99,88	78,34	26,62	33,32
						Média:	
					Desvio Padrão:		1,23
					Coeficiente de Variação:		3,74

Tabela 3.1 – Resistência à compressão dos concretos executados com cimento CP V – ARI com substituições de 5%, 15%, 30% e 50% de metacaulim com e sem adição de cal hidratada, para uma relação única de água/material cimentício de 0,65, para as idades de 3, 7, 28, 63, 182 e 360 dias.