

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JORDANA MARIOT INOCENTE

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE METACAULIM DE ALTA
REATIVIDADE EM REATOR *FLASH* A PARTIR DE UM
CAULIM DE ELEVADA PUREZA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Coorientador: Prof. Dr. Maykon Cargin

**CRICIÚMA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

I58e Inocente, Jordana Mariot.

Estudo da produção de metacaulim de alta reatividade em reator *flash* a partir de um caulim de elevada pureza / Jordana Mariot Inocente. - 2020.

107 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Maykon Cargnin.

1. Metacaulim. 2. Calcinação *Flash*. 3. Pozolanicidade. 4. Cimento Portland. Título.

CDD. 22. ed. 620.135

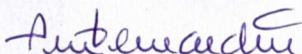
Jordana Mariot Inocente

Estudo da produção de metacaulim de alta reatividade em reator *flash* a partir de um caulim de elevada pureza.

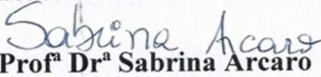
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 20 de fevereiro de 2020.

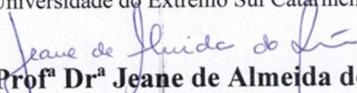
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof.ª Dr.ª Sabrina Arcaro
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof.ª Dr.ª Jeane de Almeida do Rosário
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

A minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde do corpo e do espírito.

A FAPESC - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Santa Catarina pelo auxílio financeiro e à UNESC pela estrutura e laboratórios disponibilizados durante o curso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Michael Peterson pela oportunidade, confiança e incentivo.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Maykon Carginin por toda atenção e conhecimento transmitido.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/ UNESC e funcionários dos laboratórios utilizados na pesquisa, em especial ao Fábio Elyseu por toda paciência e dedicação a esta pesquisa e Leidy Johana por todo auxílio prestado.

Aos meus colegas e amigos de laboratório, Rafael, Jaqueline e Isadora por auxiliarem e incentivarem de alguma forma em tantos momentos.

Aos meus pais, minha família e amigos por acreditarem em mim e me incentivarem a todo o momento mesmo com minha ausência.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

RESUMO

O uso de Materiais cimentícios suplementares é um dos três pilares relacionados à sustentabilidade da indústria do cimento. Visando à redução das emissões de CO₂, a produção de metacaulins para fins cimentícios tem se tornado uma excelente opção. Entre os habituais métodos de produção do metacaulim, o moderno processo de calcinação *flash* é altamente atrativo e promissor devido à eficiência energética e redução no tempo de calcinação. Produzir um metacaulim *flash* de alta reatividade e avaliar sua pozolanicidade foi o principal objetivo deste estudo. Em paralelo foi avaliada a atividade pozolânica de um resíduo industrial de refratário à base de caulim. Por meio de um planejamento experimental foram obtidos 5 metacaulins *flash* variando temperatura de calcinação e fluxo de alimentação. Os ensaios normativos realizados para caracterizar os metacaulins, condisseram com os limites exigidos e o metacaulim produzido se enquadra nas normas ABNT NBR 12653 (2014) para materiais pozolânicos e ABNT NBR 15894 (2010) específica para metacaulins. O índice de desempenho com cimento aos sete dias atingiu resistência máxima de $40,8 \pm 0,86$ MPa, índice 78% acima dos corpos-de-prova de referência. No ensaio Chappelle Test Modificado todas as amostras tiveram valor superior a 436 mg Ca(OH)₂/g exigido por norma, a amostra MK1 obteve consumo, atingindo 1145 mg de Ca(OH)₂/g. O índice de atividade pozolânica a cal aos sete dias variou entre 15,94 MPa e 12,97 MPa, o dobro do valor determinado por norma. Através das análises térmicas foi possível concluir que nas temperaturas trabalhadas não houve formação da fase mulita. Os melhores índices de desidroxilação e formação de fase amorfa foram alcançados na amostra MK4, com apenas 1,11% de perda de massa e 99% de fase amorfa. O grau de amorfismo apresentou correlação direta no aumento da resistência mecânica e grau de desidroxilação. O resíduo de refratário apresentou um índice de resistência mecânica com cimento superior aos corpos-de-prova de referência, porém não atingiu os limites mínimos exigidos por norma nos ensaios de pozolanicidade com cal e Chappelle Test.

Palavras-chave: Metacaulim. Calcinação *Flash*. Pozolanicidade.

ABSTRACT

The use of supplementary cementitious materials (SCMs) is one of the three pillars related to the sustainability of the cement industry. Aiming the reduction of CO₂ emissions, the manufacture of metakaolin for cementitious purposes has become an excellent option. Among the usual methods of production of metakaolin, the modern flash calcination process is highly attractive and promising due to energy efficiency and reduced calcination time. The main aim of this study was to produce a highly reactive flash metakaolin and evaluate its pozzolanic activity. Moreover, in parallel the pozzolanic activity of an industrial refractory waste based on kaolin was evaluated. According an experimental design, five flash metakaolin were produced, varying the temperature of calcination and feed flux. The standard tests carried out to characterize the metakaolin, comply with the required limits and the metakaolin manufactured are according with the standards ABNT NBR 12653 (2014) for pozzolanic materials and ABNT NBR 15894 (2010) specific for metakaolin. The performance index with cement in seven days reached a maximum strength of 40.8 ± 0.86 MPa, an index 78% above the reference specimens. In the Chapelle modified test, all samples had a greater value than 436 mg of Ca(OH)₂/g required by standard, the MK1 sample had the highest consume, reaching 1145 mg of Ca(OH)₂/g. The pozzolanic activity with hydrated lime at seven days varied between 15.94 MPa and 12.97 MPa, twice the value determined by the standard. Through the thermal analyzes it was possible to conclude that in the worked temperatures there was no formation of the mullite phase. The best rates of dehydroxylation and amorphous phase formation were achieved in MK4 sample, with only 1.11% of loss of mass and 99% of amorphous phase. The degree of amorphism had a direct correlation with the increase of mechanical strength and degree of dehydroxylation. The refractory waste showed a mechanical strength index with cement higher than the reference samples, however it did not reached the minimum limits required by the standards in the pozzolanic activity with hydrated lime and the Chapelle modified test.

Keywords: Metakaolin. Flash calcination. Pozzolanicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Processo produtivo do cimento. 1: Jazida, 2: Britagem, 3: Pilha de homogeneização, 4: Moinho, 5: Silos de mistura crua, 6: Pré-aquecedor, 7: Forno rotativo, 8: Resfriador, 9: Depósito de clíquer e gesso, 10: Moinho de cimento, 11: Silos de cimento, 12: Distribuição.....	28
Figura 2: Transformações das fases do clínquer em função da temperatura.	31
Figura 3: Figura ilustrativa adaptada da estrutura da caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$	35
Figura 4: Curva ATD esquemática do argilomineral Caulinita.	36
Figura 5: Curvas ATD de caulins de diversas regiões.....	37
Figura 6: Esquema do funcionamento de um reator- <i>flash</i> de laboratório: 1. Correia transportadora; 2. Entrada de ar comprimido e geração da suspensão de argila; 3. Queimador de propano; 4. Tubo de calcinação; 5. Isolamento térmico; 6. Filtro coletor de material calcinado; 7. Exaustor; 8. Medidor de vazão de ar.....	43
Figura 7: Fluxograma das atividades desenvolvidas neste estudo.....	49
Figura 8: Matérias-primas utilizadas no estudo. a) Caulim; b) Resíduo de Refratário.....	50
Figura 9: Esquema do Reator <i>Flash</i> : 1. Pré-aquecimento do ar de arraste do material; 2. Pré-aquecimento do ar de Fluidização; 3. Sistema de Alimentação; 4. Rosca sem Fim; 5. Areia aquecida; 6. Resistências Elétricas 7. Reator de Calcinação <i>Flash</i> ; 8. Ciclone Coletor de Material; 9. Saída dos Gases.	58
Figura 10: Painel de controle do Reator <i>Flash</i> . 1. Temperatura pré-estabelecida processo (°C); 2. Temperatura pré-estabelecida fluxo de ar (°C); 3. Fluxo do ar de arraste do material (L/min); 4. Fluxo do ar de Fluidização (L/min); 3. Fluxo pré-estabelecido de Alimentação (rpm).	59
Figura 11: Difração de raios-X do caulim comercial.	65
Figura 12: Difração de raios-X do resíduo de refratário.....	66
Figura 13: Distribuição de tamanho de partícula do Caulim e do Resíduo de Refratário.....	67
Figura 14: Análise térmica DSC/TG do caulim.	69
Figura 15: Análise térmica DSC/TG do resíduo de refratário.	70
Figura 16: Curvas de DSC do caulim comercial nas taxas de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹ , 10 °C.min ⁻¹ , 20 °C.min ⁻¹ e 40 °C.min ⁻¹	70
Figura 17: Gráfico utilizando o método de Kissinger para os picos de cristalização da mulita.	71
Figura 18: Distribuição do tamanho de partícula dos metacaulins <i>flash</i>	74
Figura 19: Difratogramas dos metacaulins <i>flash</i>	77
Figura 20: Imagens de MEV das amostras de metacaulins <i>flash</i>	80
Figura 21: Resultados dos ensaios de Chapelle Test Modificado.	82

Figura 22: Atividade pozolânica com Cal aos 7 dias.	83
Figura 23: Índice de Desempenho com Cimento aos 7 dias.	84
Figura 24: Diagrama de Pareto da resistência mecânica à compressão.....	86
Figura 25: Gráfico de valores médios da resistência mecânica aos 7 dias. .	87
Figura 26: Relação entre Grau de amorfismo x resistência mecânica.....	88
Figura 27: Curvas de análise térmica (TG) dos metacaulins.....	89
Figura 28: Relação entre a Perda de Massa x o Grau de Amorfismo.....	89
Figura 29: Curvas de análise térmica (DSC) dos metacaulins.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos do Clínquer.....	29
Tabela 2: Requisitos químicos para materiais pozolânicos.....	33
Tabela 3: Requisitos químicos e físicos para metacaulim.....	40
Tabela 4: Matriz de dados do planejamento fatorial 2^k para análise dos parâmetros de calcinação.....	56
Tabela 5: Teor de umidade dos materiais.....	63
Tabela 6: Densidade do caulim e resíduo de refratário.....	64
Tabela 7: Análise química dos materiais.....	64
Tabela 8: Área superficial específica (BET) dos materiais.....	68
Tabela 9: Densidade real dos metacaulins <i>flash</i>	72
Tabela 10: Análise química do metacaulim <i>flash</i> MK4.....	73
Tabela 11: Resultados da superfície específica dos materiais.....	75
Tabela 12: Quantificação de fases pelo método Rietveld.....	78
Tabela 13: Análise de variância para o grau de amorfismo dos metacaulins.....	79
Tabela 14: Análise de variância para a resistência mecânica.....	84
Tabela 15: Classificação do coeficiente de determinação do R^2 ajustado...	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET - Brunauer, Emmett e Teller
CerTec - Laboratório de Cerâmica Técnica
CO₂ - Dióxido de Carbono
CP - Cimento Portland
C-S-H - Silicato de Cálcio Hidratado
DRX - Difração de raios X
DSC - Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura
ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
I-parque - Parque Científico e Tecnológico
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MK - Metacaulim
rpm - Rotações por minuto
SCM – Material cimentício suplementar
TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1 CIMENTO PORTLAND	28
3.1.2 Hidratação do Cimento	31
3.2 MATERIAIS POZOLÂNICOS	32
3.2.1 Pozolanas	33
3.3 CAULIM	34
3.3.1 Comportamento Térmico da Caulinita	35
3.3.1.1 Formação da Fase Mulita	38
3.4 METACAULIM	39
3.5 CALCINAÇÃO FLASH	42
3.6 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA MULITA	45
3.7 MATERIAIS REFRAATÓRIOS	46
3.7.1 Resíduo de Refratário	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO INDIVIDUAL DOS MATERIAIS	50
4.2.1 Teor de Umidade	51
4.2.2 Potencial Zeta	51
4.2.3 Densidade Real (Picnometria)	52
4.2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX)	52
4.2.5 Distribuição de Tamanho de Partícula a Laser	53
4.2.6 Área Superficial Específica (BET)	53
4.2.7 Difração de Raios-X (DRX) e Quantificação de Fases Pelo Método RIETVELD	53
4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)	54
4.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA MULITA	55
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA CALCINAÇÃO FLASH	56
4.5 CALCINAÇÃO FLASH	57
4.5.1 Determinação do resíduo por meio da peneira 45 µm	59
4.5.2 Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado (Chapelle Test Modificado)	60
4.5.3 Índice de atividade pozolânica com Cal aos 7 dias	60

4.5.4 Determinação do índice de desempenho com cimento aos 7 dias.....	61
4.5.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	63
5.1.1 Teor de Umidade.....	63
5.1.2 Potencial Zeta	63
5.1.3 Densidade Real (Picnometria).....	63
5.1.4 Análise Química por Fluorescência de Raio-X.....	64
5.1.5 Difração de Raios-X (DRX) e Quantificação de Fases Pelo Método RIETVELD.....	65
5.1.6 Distribuição de Tamanho de Partícula a Laser.....	67
5.1.7 Área Superficial Específica (BET).....	68
5.1.8 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG).....	69
5.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA MULITA	70
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS METACAULINS <i>FLASH</i>	72
5.3.1 Densidade Real (Picnometria).....	72
5.3.2 Potencial Zeta	73
5.3.3 Análise Química por Fluorescência de Raio-X.....	73
5.3.4 Distribuição de Tamanho de Partícula a Laser.....	74
5.3.5 Área Superficial Específica (BET).....	75
5.3.6 Determinação do resíduo por meio da peneira 45 μm	76
5.3.7 Difração de Raios-X (DRX) e Quantificação de Fases Pelo Método RIETVELD.....	77
5.3.8 Imagens dos Metacaulins por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	80
5.3.9 Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado (método chappelle test modificado)	81
5.3.10 Índice de atividade pozolânica a Cal aos 7 dias.....	83
5.3.11 Índice de Desempenho com Cimento aos 7 dias	84
5.3.12 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG).....	88
6 CONCLUSÃO	92
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Em sua constante evolução, o segundo material mais consumido pelo homem atualmente é o concreto, perdendo apenas para a água. Obtido através da mistura de cimento Portland com adições de água e agregados. Resistente a intempéries e degradações ambientais por centenas de anos, sua versatilidade facilita o bom emprego na construção civil, quando comparado a outros materiais. Atualmente a produção bruta de cimento apresenta um aumento anual de 2,5% (MEHTA e ASHISH, 2019).

De forma positiva o alto consumo do concreto está inteiramente associado ao crescimento e desenvolvimento socioeconômico atual da população. Em contrapartida, a produção do cimento Portland representa elevados volumes de poluição atmosférica. (SIDDIQUE et al., 2011). Segundo o instituto de pesquisa britânico Chatham House, a cada ano, mais de 4 bilhões de toneladas de cimento são produzidas, representando aproximadamente 8% das emissões globais de CO₂ (CHATHAM HOUSE, 2018).

A obtenção do cimento Portland inicia-se pela produção do clínquer, oriundo da rocha calcária. Por se tratar de grandes volumes, a matéria prima base é britada e moída diretamente nas jazidas. Após extração, o calcário passa por um tratamento térmico em forno rotativo, cuja temperatura máxima fica em torno de 1450 °C. Posteriormente adiciona-se porções de gesso, fíler, escórias e eventuais pozolanas, dependendo do cimento desejado (DE LIMA et al., 2011).

Estudos citam que para cada 600 kg de cimento produzido, cerca de 400 kg de CO₂ é liberado na atmosfera. Outros gases são emitidos em quantidades menores, como monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂) (MEHTA, 2008; CHOWDHURY, MISHRA e SUGANYA, 2015)

A liberação de dióxido de carbono (CO₂) pela indústria de cimento é consequência da calcinação do calcário e da queima de combustíveis fósseis nas etapas da fabricação do clínquer. Essas taxas tendem a aumentar com o passar dos anos devido ao desenvolvimento mundial (MEDINA, 2011).

O Brasil se tornou um grande produtor de cimento Portland, produzindo 71 milhões de toneladas de cimento no ano de 2013. Devido à crise econômica sofreu uma queda, produzindo 54 milhões de toneladas em 2018, deste total 90% do cimento vendido contém alguma adição (CBIC, 2019).

Por outro lado os recursos naturais estão diminuindo ano após ano, com isso, diversos materiais e resíduos vêm sendo avaliados como uma nova proposta em adição ao cimento. Esta prática reduz significativamente os impactos ambientais além dos benefícios econômicos e geológicos. O uso dos Materiais Cimentícios Suplementares – SMC, (do inglês *supplementary cementitious materials*), é um dos três pilares relacionados à sustentabilidade da indústria do cimento, estes são agora comumente utilizados de modo a reduzir o fator clínquer/cimento (GABRIEL et al., 2019).

Além desses benefícios a adição de materiais suplementares pode melhorar as propriedades do concreto, como elevar a resistência mecânica, durabilidade e impermeabilidade através de uma característica conhecida como atividade pozolânica.(EL-DIADAMONY et al., 2018).

A atividade pozolânica refere-se a materiais que adicionados ao concreto têm a função de substituir o cimento ou somar-se a ele devido a melhoria de suas propriedades como resistência mecânica, menor calor de hidratação, maior durabilidade em locais agressivos, entre outras.

A adição de materiais pozolânicos de diversas fontes industriais ou naturais tem demonstrado resultados satisfatórios para fabricação de materiais cimentícios. Estudos expressam excelentes resultados com o uso de resíduos de cerâmica vermelha, cinza de casca de arroz, cinza do bagaço de cana de açúcar, cinzas volantes (Fly Ash), resíduos das indústrias de caulim, metacaulim, (argilas calcinadas com alta atividade pozolânica), dentre outros (TIRONI et al., 2015; MEDINA, 2011; FLEESON et al., 2017; BARATA e ANGÉLICA, 2012; SANTOS et al., 2016; BARROSO, 2011; VIEIRA, 2005).

O metacaulim é um dos materiais pozolânicos mais utilizados, devido a sua alta reatividade, produto da desidroxilação da argila caulinita quando submetida a um tratamento térmico controlado. A caulinita é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. A produção de metacaulim para fins cimentícios reduz significativamente a quantidade de emissões de CO₂ (TEKLAY et al., 2015a).

Segundo Tironi et al. (2015) a calcinação de argilas caulínicas puras a temperaturas que variam entre 550 °C e 900 °C produzem um composto pozolânico de sílica amorfa, que é um aluminossilicato altamente reativo.

Comparadas à produção do cimento Portland com a calcinação das argilas caulínicas, além da menor temperatura de calcinação das argilas, outro ponto economicamente positivo é em relação à moagem deste material, pois trata-se de uma dureza inferior que a da rocha

calcária, conseqüentemente menor custo de moagem. (MELLER, KYRITSIS, HALL e 2009).

Convencionalmente, o metacaulim é produzido em fornos rotativos semelhantes aos utilizados na produção de clínquer, porém em temperaturas mais baixas. A argila caulínica é submetida a temperaturas entre 550 a 750 °C para a obtenção do metacaulim (NICOLAS, 2012).

Em busca de novas tecnologias e alta eficiência surgem novas propostas de calcinações, dentre elas a calcinação *flash*, também conhecida como calcinação instantânea é caracterizada pelo rápido aquecimento e resfriamento do material. Esse moderno método de calcinação prevê uma significativa economia energética. Além de tornar mais sustentável seu processo de fabricação, também elimina a etapa de moagem posterior ao tratamento térmico (TEKLAY et al., 2014).

Seguindo a linha de pesquisas a fim de utilizar materiais sustentáveis e resíduos industriais como pozolanas tem-se a rica produção de cerâmica do estado de Santa Catarina. A região sul conta com inúmeras fábricas no ramo, o segmento de refratários cerâmicos é um deles, com alta produção e conseqüentemente geração de resíduos.

Os materiais refratários isolantes são feitos atualmente à base de argilas naturais e em sua maioria fazem parte do sistema sílica-alumina (KOLLI et al., 2007). Portanto argilas caulínicas (à base de caulim) são muito usadas para produção de refratários isolantes. Na queima a altas temperaturas, as matérias primas à base de caulim formam a fase mulita, gerada após a formação da fase metacaulinita, fase esta caracterizada por algumas propriedades técnicas vantajosas em altas temperaturas (ALVES et al., 2016).

Tendo em vista que o resíduo de refratário contém uma percentagem significativa de argilas caulínicas, estudar e caracterizar este resíduo de modo a verificar alguma atividade pozolânica pode ser uma excelente opção sustentável para materiais cimentícios seguindo uma das linhas de pesquisas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM –UNESC.

Diante do exposto, o presente estudo visa produzir e avaliar a pozolanicidade de um caulim comercial ativado termicamente em reator *flash*, (METACAULIM *FLASH*) e comparar esta atividade pozolânica a um resíduo industrial de refratários sílico-aluminosos diversificando a oferta de materiais cimentícios suplementares.

Um planejamento experimental 2^k foi realizado com base nas temperaturas ideais para o processo de calcinação onde as variáveis de

resposta foram as temperaturas de calcinação e o fluxo de alimentação do reator.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir metacaulim de alta reatividade a partir de um caulim comercial, pelo método de calcinação *flash* e avaliar sua pozolanicidade com vista principal à utilização em produtos cimentícios.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar através do estudo cinético as temperaturas de formação da fase cristalina mulita do caulim comercial, a fim de reduzir o uso de energia térmica das calcinações;
- Quantificar o grau de amorfismo dos metacaulins produzidos;
- Validar um modelo matemático para energia de ativação do pico espinélio de mulita, a partir dos experimentos cinéticos de DSC;
- Caracterizar química e fisicamente um resíduo industrial de refratário à base de caulim, com a finalidade de empregá-lo como SMC;

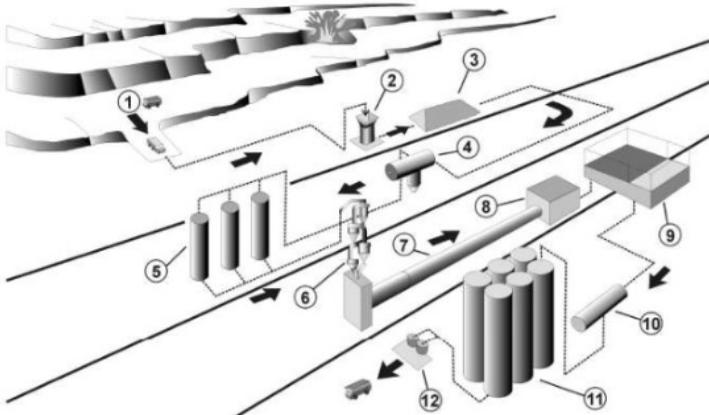
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIMENTO PORTLAND

Construções romanas edificadas a 300 a.c. com cimento e cinza vulcânica resistem ao tempo até os dias de hoje. O engenheiro John Smeaton, em meados de 1756, buscava um aglomerante que endurecesse mesmo em presença de água, para facilitar o trabalho de reconstrução do farol de Edystone, na Inglaterra. Em suas experiências, verificou que uma mistura calcinada de calcário e argila tornava-se depois de seca, tão resistente quanto as pedras usadas nas construções (LIMA, 2011; ASHBY e JONES, 2007).

Os principais constituintes do clínquer Portland são: óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). A Figura 1 mostra o atual processo de fabricação do cimento. As empresas localizam-se próximas às jazidas de calcário (fonte natural de cálcio), por questões econômicas de processo, pois o custo com transporte desta matéria prima inviabiliza a produção do cimento distante da jazida. Já as fontes de sílica e alumina vêm da adição de argilas, e o óxido de ferro consequentemente resulta da extração do minério de ferro (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Figura 1: Processo produtivo do cimento. 1: Jazida, 2: Britagem, 3: Pilha de homogeneização, 4: Moinho, 5: Silos de mistura crua, 6: Pré-aquecedor, 7: Forno rotativo, 8: Resfriador, 9: Depósito de clínquer e gesso, 10: Moinho de cimento, 11: Silos de cimento, 12: Distribuição.



Fonte: Adaptado de Magalhães (2015).

Após extração, a rocha calcária é britada e misturada em proporções adequadas de argila moída e minério de ferro. A mistura desenvolvida é levada a silos de homogeneização e a seguir encaminhada aos ciclones para que seja aquecida em temperaturas entre 45 °C a 900 °C (liberando água e CO₂), chegando ao forno rotativo já previamente aquecido para progressivamente atingir a temperatura máxima de 1450 °C. As transformações químicas decorrentes da alta temperatura transforma a mistura em um novo material, denominado de Clínquer, em forma de pelotas, que na saída do forno é arrefecido rapidamente, reduzindo a temperaturas inferiores a 200°C, e moído logo em seguida, em moinhos altamente eficientes, transformando-o em um material altamente fino e reativo, em formato de esferas com diâmetro de 3 a 25 mm (BATTAGIN, 2011).

3.1.1 A química do cimento Portland

As reações químicas que ocorrem nos materiais com a temperatura de clínquerização (os materiais não se fundem completamente, apenas formam um estado de semifusão e se sinterizam) formando os principais componentes do clínquer Portland. Devido à complexidade dos compostos do cimento portland, é normalmente empregada uma abreviação para identificá-los, respectivamente, C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, C₄A₃S, C₃S₂H₃ e CSH₂. Os quatro principais compostos são melhores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais compostos do Clínquer.

Nomenclatura	Composto	Abreviação
3CaO•SiO ₂	Silicato tricálcico	Alita (C ₃ S)
2CaO•SiO ₂	Silicato bicálcico	Belita (C ₂ S)
3CaO•Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico	Celita (C ₃ A)
4CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	Ferroaluminato tetracálcico	Ferrita (C ₄ AF)

Fonte: Adaptado de Taylor (1992).

A alita (C₃S) principal fase do clínquer, corresponde, em massa, de 40 a 70%. Aparece na forma de pequenos grãos, equidimensionais, e possui polimorfos, estáveis em diferentes regiões de temperatura. É

importante no desenvolvimento da resistência mecânica e endurecimento nos primeiros 28 dias após a hidratação do cimento (ACORDI, 2017; NEVILLE, 2016). A Equação (1) representa a reação de hidratação da alita.



A belita (C_2S) pode existir em diversas formas polimórficas (α , β e γ), de acordo com as condições de arrefecimento e com a presença (natureza e concentração) de outros componentes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , etc.). A forma α - C_2S , que se forma em temperaturas superiores à 1450°C pode se modificar em β - C_2S em temperaturas próximas a 1450°C , já a forma polimórfica γ - C_2S que é estável em temperatura ambiente, forma-se a partir do β - C_2S em temperaturas em torno de 670°C (NEVILLE, 2016).

Nos processos atuais de produção de clínquer, a forma predominante é o β - C_2S com aparência de grãos arredondados e normalmente germinados (NEVILLE, 2016). A belita desempenha papel importante no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento em idades acima de 28 dias (BATTAGIN, 2011). A reação de hidratação da belita é mais lenta que a da alita, porém gera menos portlandita, conforme a Equação (2):

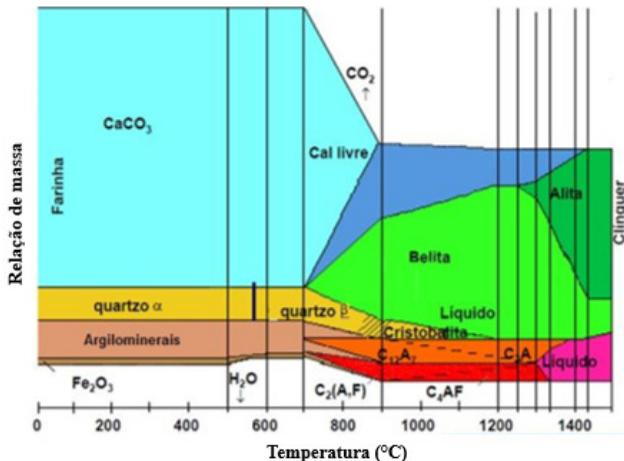


O aluminato tricálcico (C_3A) possui simetria cúbica e a célula unitária compreende íons Ca^{2+} e anéis com seis tetraedros de AlO_4 . A sua estrutura cristalina pode conter óxidos como: Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e K_2O , em proporções até 10% em peso (CINCOTTO, 2011). A reatividade do C_3A deriva da complexidade das estruturas desenvolvidas e da quantidade de vazios em suas estruturas (MEHTA e MONTEIRO, 2008). É o componente mais reativo do clínquer, responsável pela pega do cimento (BATTAGIN, 2011).

O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), usualmente chamada de ferrita, é uma solução sólida e tem importante função na resistência ao ataque de sulfatos nas estruturas de concreto. Os produtos de hidratação da ferrita são semelhantes aos do aluminato. Assim como o aluminato tricálcico (C_3A), o C_4AF pode possuir impurezas e estrutura cristalina complexa caracterizada por vazios estruturais (ACORDI, 2017).

No arrefecimento brusco ocorre a cristalização dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos e também as transformações polimórficas dos silicatos (BURUBERRI, 2014). A Figura 2 apresenta um diagrama com proporções de massa de cada composto em relação às variações de temperatura.

Figura 2: Transformações das fases do clínquer em função da temperatura.



Fonte: Adaptada de (SIMÃO, 2016).

3.1.2 Hidratação do Cimento

A função do cimento em mistura com a água é aglomerar partículas (agregados quaisquer), e ligá-las pela formação de produtos hidratados com desenvolvimento de resistência mecânica e, após endurecimento resistir à sua ação, designação esta recebida de ligante hidráulico. No estado fresco a mistura deve ser coesa, ter boa trabalhabilidade e moldagem na argamassa e no cimento. Esta interação com a água chama-se de hidratação do cimento Portland, com formação de produtos hidratados a partir dos respectivos constituintes anidros, incorporando à sua estrutura cristalina íons de OH⁻ (CINCOTTO, 2011).

Os silicatos de cálcio reagem com a água desenvolvendo produtos amorfos (C-S-H) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) cristalino. Os compostos aluminatos de cálcio reagem com a água e o gesso, formando gradualmente, trissulfato de cálcio hidratado (etringita), monossulfato hidratado de cálcio (AFm) e aluminatos de cálcio

hidratados com composição variada. A hidratação do cimento Portland é lenta e ocorre em função do tempo, ponderando que 80% do processo acontece nos primeiros 28 dias de cura, e o processo final total é dado praticamente ao final de um ano (365) dias (VOGLIS et al., 2001).

3.2 MATERIAIS POZOLÂNICOS

Segundo a norma ABNT NBR 12653:2014 p. 1 define materiais pozolânicos como:

Materiais silicosos ou silico aluminosos que, só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Ainda conforme norma, pozolanas podem ser naturais ou artificiais. Pozolanas naturais são aquelas cuja origem é vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO_2) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica e podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais.

Os materiais pozolânicos são classificados em três categorias (N, C e E). Na classe N se enquadram pozolanas de origem natural (materiais vulcânicos, folhelhos calcinados e terra diatomácea) ou artificiais (MEHTA, 1987). Na classe C, encontram-se as cinzas volantes oriundas da queima do carvão mineral em termoelétricas. Qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores são classificadas em classe E.

Para ser compreendido como materiais pozolânicos este deve estar em conformidade com alguns requisitos químicos e físicos estabelecidos pela norma ABNT NBR 12653:2014. Como exemplo, os requisitos físicos devem compreender no máximo 20% de material retido em peneira 45 μm , o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias deve apresentar $\geq 90\%$ da resistência em relação aos corpos de prova de referência (sem adição de material pozolânico), e atividade pozolânica com cal aos 7 dias de $\geq 6,0$ MPa. Já os requisitos químicos se encontram na Tabela 2.

Tabela 2: Requisitos químicos para materiais pozolânicos.

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , %	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO ₃ , %	≤ 4,0	≤ 5,0	≤ 5,0
Teor de umidade, %	≤ 3,0	≤ 3,0	≤ 3,0
Perda ao fogo, %	≤ 10,0	≤ 6,0	≤ 6,0
Álcalis disponíveis em Na ₂ O, %	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Fonte: ABNT NBR 12653:2014.

3.2.1 Pozolanas

Pozolanas ou materiais pozolânicos abrangem uma gama de materiais naturais e/ou artificiais inertes, mas potencialmente hidráulicos. Sua reação ocorre em contato com soluções fortemente alcalinas, contendo íons de cálcio, formando produtos hidratados hidráulicos após reagirem, característica esta denominada de atividade pozolânica. O uso das pozolanas ganha maior importância atualmente, como substituição do clínquer em cimentos e concretos, devido ao compromisso da indústria em diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera. Os tradicionais materiais já estudados para pozolanas são: cinzas volantes, (conhecidas como fly ash), sílica ativa e argilas calcinadas (CINCOTTO, 2011).

Um importante parâmetro a ser analisado na caracterização de supostos materiais pozolânicos de alta reatividade é a área superficial específica e a taxa de reação pozolânica. A área específica, por exemplo, favorece o contato com a solução e a reação com o íon cálcio, pela finura tem o mesmo efeito que o filer, contribuindo assim para o empacotamento da microestrutura de sistemas cimento-agregados (CINCOTTO, 2011; HOPPE, 2008).

Segundo (SANTOS, 2006), o uso de pozolanas como adição ao cimento pode conferir ao concreto e argamassa boas características tais como:

- Menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento) e por reações atérmicas (pozolânicas);

- Melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação de um C-S-H com menor relação CaO/SiO₂ de menor basicidade;

- Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

Em consequência dos avanços tecnológicos, a necessidade em pesquisas que encontrem caracterizações mais rápidas para determinar a pozolanicidade de possíveis materiais cimentícios suplementares é de grande importância ao ramo cimentício. Suraneni e Weiss (2017) estudaram a liberação de calor em diferentes materiais pozolânicos, a análise termogravimétrica foi utilizada no material reagido para determinar a quantidade de hidróxido de cálcio consumido. A liberação de calor e o consumo de hidróxido de cálcio podem ser usados em conjunto, como um novo método proposto para determinar a reatividade de materiais cimentícios suplementares.

Uma pozolana utilizada atualmente e considerada de alta reatividade é o metacaulim, (argila caulinita após tratamento térmico) devido não só a sua composição química, mas também a sua elevada finura e área específica. Hoje em dia muito empregada como substituição parcial do cimento Portland na produção de argamassas e concretos de alto desempenho, materiais de alta resistência mecânica (principalmente inicial) e elevada durabilidade frente a ambientes agressivos (MEDINA, 2011).

3.3 CAULIM

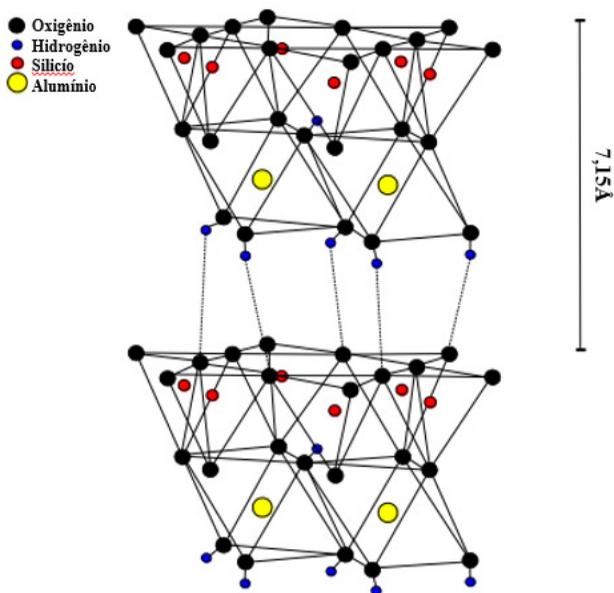
Lima (2016) enfatiza que o caulim pode ser definido como uma rocha composta basicamente por caulinita e outros argilominerais com composição teórica $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, em proporções em torno de 39,5% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 e 13,9% de H_2O (perda ao fogo), além de pequenas concentrações, consideradas como impurezas tais como o óxido de ferro, titânio, potássio e outros.

Além da caulinita, o caulim pode ser formado também por haloisita, que representa uma variedade polimórfica da caulinita com granulometria maior e morfologia tubular. Atualmente, suas principais aplicações, se destacam na produção de papel, de cimento (como

adições de pozolanas), na composição de pastas cerâmicas, catalisadores dentre outros (SANTOS, 1992; MORAIS et al., 2011).

O argilomineral caulinita é classificado como um filossilicato dioctaédrico 1:1 sem ocupação no seu espaço interfoliar. Sua célula unitária é formada por duas folhas sobrepostas, uma de tetraedros de silício e oxigênio e a outra folha octaédrica formada de alumínio, oxigênio e hidroxila, unidas por oxigênios comuns, pela força de Van der Waals, formando placas pseudo-hexagonais (SANTOS, 1992). A Figura 3 representa de forma ilustrativa a estrutura da caulinita:

Figura 3: Figura ilustrativa adaptada da estrutura da caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$.



Fonte: Adaptado de (LIMA, 2016).

3.3.1 Comportamento Térmico da Caulinita

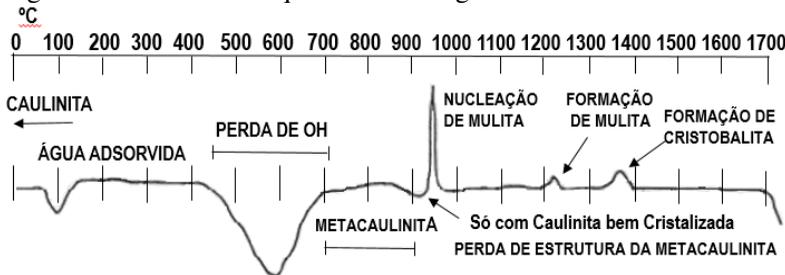
Através do método de análise térmica é possível estudar o comportamento térmico das argilas, pois cada argilomineral apresenta propriedades e perdas de massa diferentes em temperaturas diferentes.

A análise térmica diferencial consiste no aquecimento, em velocidade constante de um material, juntamente com uma substância

inerte (normalmente alumina ou coríndon), registrando as diferenças de massa entre o padrão inerte e o material em estudo, em função da temperatura, com o aumento de temperatura ocorrem os chamados eventos térmicos (endotérmicos ou exotérmicos), estes apresentam-se em curvas ou picos na linha do gráfico termodiferencial (RAMACHANDRAN, 2002).

O comportamento e as transformações térmicas da caulinita (objeto do estudo) com o aumento de temperatura podem ver ser vistos na Figura 4, em um esquema da curva ATD.

Figura 4: Curva ATD esquemática do argilomineral Caulinita.



Fonte: Adaptado de Santos, 1992.

Aos 100 °C ocorre a primeira transformação com um pico endotérmico muito pequeno, onde existe a perda da água de umidade e a água adsorvida. Caulinitas desordenadas desidroxilam abaixo de 530° C e exibem uma reação endotérmica mais pronunciada entre 80 °C e 150 °C (ILIC et al., 2016).

Aos 450 °C começa a reação de desidroxilação que termina aos 600 °C, essa temperatura é detectada pela posição do pico endotérmico no termograma da Figura 4. Zhang et al. (2017) observaram que na faixa de temperatura de 400 °C a 700 °C, a curva mostra o segundo pico endotérmico, com uma perda de massa de 11,64%, devido à perda de intercâmbios da caulinita por desidroxilação (ILIC et al., 2016).

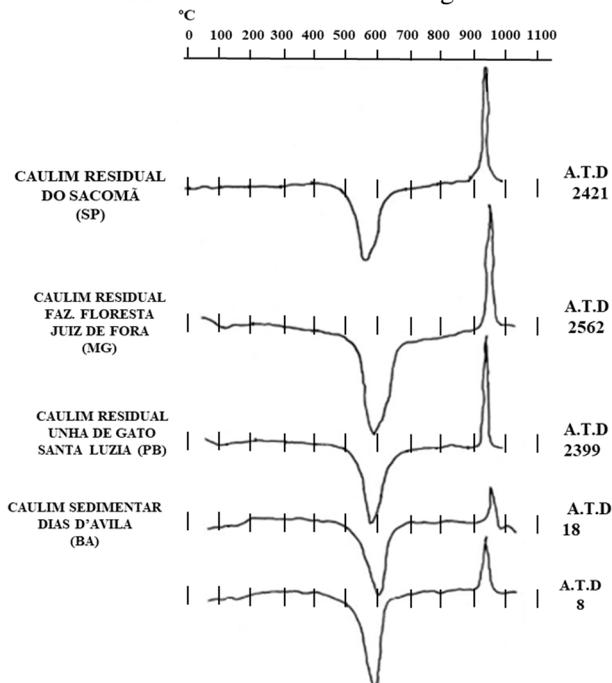
Nesse momento, inicia-se a formação da metacaulinita, (metacaulim) que é amorfa, em torno dos 650 °C aos 900 °C, entretanto, com alguma estrutura residual, mas que mantém a forma de placas hexagonais da caulinita inicial. Com a perda de hidroxilas há apenas uma diminuição de cristalinidade com uma pequena distorção dos íons-alumínio na camada octaédrica (MADALENA, 2013; REZENDE et al., 2012).

Uma parte importante desta reação é que a intensidade, amplitude e posição do pico endotérmico diminuem com a diminuição da granulometria e da cristalinidade das partículas do caulim, porém a intensidade e a agudeza dos picos aumentam com a velocidade de aquecimento. No caso da caulinita bem cristalizada, aos 950 °C ocorre um pequeno pico endotérmico, antes do pico exotérmico intenso cujo ponto máximo ocorre aos 975 °C, (caulins mal cristalizados não exibem este pico), devido à nucleação da fase mulita (SANTOS, 1992).

Com o aumento constante da temperatura, a 1225 °C tem-se o pico exotérmico, referente à transformação total do espinélio em Mulita. A 1470 °C ocorre o pico de cristalização da cristobalita, e pôr fim a 1750 °C acontece a fusão completa do sistema térmico da caulinita (SANTOS, 1992).

Santos (1992) descreve todo o processo térmico das argilas caulínicas. A Figura 5 apresenta a curva ATD de diferentes caulins brasileiros, demonstrando que mesmo semelhantes nos eventos térmicos, estes se diferenciam em amplitude e intensidade.

Figura 5: Curvas ATD de caulins de diversas regiões.



Fonte: Adaptado de Santos, 1992.

3.3.1.1 Formação da Fase Mulita

A química do processo de formação da Mulita fundamenta-se na reação proveniente do aquecimento do caulim. O caulim é uma atraente alternativa de matéria-prima para a obtenção de mulita in-situ em cerâmicas estruturais, cimentos e também pode ser utilizado em materiais refratários. Antes da fase mulita se formar, o caulim percorre por inúmeras modificações térmicas como já acima citadas (GEROTTO et al., 2000).

Chakravorty e Ghosh (1991) são os autores que melhor descrevem estas quatro fases distintas e suas proporções:

- i) espinélio Si-Al (ou mulita cúbica), fase principal → 25 – 35 %;
- ii) mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), fase minoritária → 4-6 %;
- iii) fase silico-aluminosa (amorfa) → 30 – 40 %-p.
- iv) SiO₂ amorfa → 35 – 37 %.

Deste modo, na temperatura em torno de 980 °C começa a existir uma quantidade, mesmo que pequena, de mulita cristalizada. Em seguida com o aquecimento da temperatura (entre 1100 °C e 1250 °C) ocorre a modificação do espinélio Si-Al para mulita ortorrômbica, e a nucleação da fase amorfa sílico-aluminosa ocorre na faixa de temperatura entre 1250 °C à 1400 °C (CHAKRAVORTY e GHOSH, 1991; GEROTTO et al., 2000).

Na última etapa, um excedente de SiO₂ encontra-se na forma amorfa, atrapalhando as propriedades do compósito a que foi acrescentado o caulim. Uma opção para melhorar este problema é a adição de aluminas micronizadas, que são altamente reativas, de modo a reagir com o SiO₂ excedente formando uma quantidade extra da fase chamada de mulita secundária. A formação de mulita em temperaturas consideravelmente baixas (980 °C ou 1250 °C) está relacionada à presença de ligações do tipo Si-O-Al neste composto, que se desenvolvem a partir da decomposição do metacaulim à 980 °C. Esse tipo de ligação é consequência da íntima ligação dos elementos de Sílica (Si) e Alumina (Al), onde os compostos silico-aluminosos são muito mais propensos à mulitização do que em uma mistura mecânica (GEROTTO et al., 2000). A fase mulita é cristalina e indesejável para propriedades pozolânicas, pois à medida que ocorre o aumento da fase cristalina ocorre também a diminuição da reatividade dos SCM.

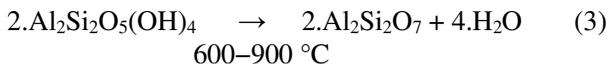
Zhang et al. (2017) observaram em estudo que a formação da fase mulita pode ocorrer a uma temperatura de 950 °C com um caulim calcinado com ativação ácida, mostrando altos e agudos picos (vistos

por DRX) de quartzo da fase mulita, assim mostrando formas diferentes de formação da fase mulita.

3.4 METACAULIM

A transformação de caulim em metacaulim é um processo endotérmico com a desidroxilação por tratamento térmico em temperaturas adequadas. Ocorre que as matérias primas, formadas principalmente por silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), perdem todos os íons de hidróxidos da sua estrutura cristalina através da ativação térmica. O caulim modifica sua estrutura para metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), composta principalmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina (desordenada), conhecida como amorfa, com elevada finura e reatividade. A ativação térmica ou calcinação ocorre em temperaturas (consideradas moderadas) entre 600 °C a 850 °C dependendo do caulim utilizado. Por se tratar de uma argila de baixa granulometria e alta plasticidade é economicamente fácil moer e aumentar sua área superficial (CAI et al., 2018; CUNHA et al., 2010).

A equação química que corresponde à decomposição térmica do caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), em metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) é apresentada pela reação química dada pela Equação (3):



Em temperaturas elevadas (> 900 °C), o metacaulim sofre reações adicionais para formar compostos cristalinos, sendo os produtos finais a sílica livre e mulita não reativas, não gerando boas propriedades para o cimento (EL-DIADAMONY et al., 2018).

Segundo Brykov et al. (2015) o tamanho médio das partículas de metacaulim está localizado principalmente na faixa de 2 a 10 µm, e sua área superficial específica é de aproximadamente 10 a 25 m²/g.

A alta atividade pozolânica do metacaulim está relacionada à química entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio produzido pela hidratação do cimento na presença de água. Essa reação pozolânica pode gerar um gel adicional contendo silicato-hidrato secundário de cálcio (C-S-H) na matriz de cimento para refinar a estrutura cimentícia, melhorando as propriedades técnicas, como quantidade de poros, tempo de reação, alta resistência inicial, durabilidade das infraestruturas em ambientes agressivos entre outras características (COSTA, 2017).

Devido às várias características positivas envolvendo o uso do metacaulim no meio cimentícios, há uma crescente atração por estudos nesta área.

As normas ABNT NBR 15894:2010 Partes 1, 2 e 3 são de uso exclusivo para metacaulim, e possuem requisitos físico-químicos e métodos de ensaio destinados ao uso do metacaulim com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. A Tabela 3 apresenta os requisitos químicos e físicos exigidos pela norma ABNT NBR 15894:2010 Parte 1.

Tabela 3: Requisitos químicos e físicos para metacaulim.

Componente	Unidade	Limite
SiO ₂	%	≥ 44,0 e ≤ 65,0
Al ₂ O ₃	%	≥ 32,0 e ≤ 46,0
CaO + MgO	%	≤ 1,5
SO ₃	%	≤ 1,0
Na ₂ O	%	≤ 0,5
Equivalente Alcalino em Na ₂ O	%	≤ 1,5
Umidade	%	≤ 2,0
Perda ao Fogo	%	≤ 4,0
Resíduo na peneira 45 µm	%	≤ 10,0
Desempenho com Cimento aos 7 Dias	%	≥ 105 em comparação aos CP de referência

Fonte: ABNT NBR 15894:2010.

Através de um estudo, Frías et al. (2000) investigaram a evolução da energia de reação entre argamassas contendo adição de metacaulim e pôde concluir que a incorporação deste material pozzolânico favorece um rápido aumento de calor inicial na reação e conseqüentemente uma cura mais rápida se comparada à argamassa de cimento Portland puro (comprovando um aumento de temperatura entre 10 e 15%), devido à alta reatividade inicial. Materiais pozzolânicos como cinzas volantes possuem baixa atividade inicial e diminuem o calor inicial de hidratação.

Poon et al. (2001) ressaltaram que a taxa de reação pozzolânica e o consumo de hidróxido de cálcio em idade precoce em pastas de cimento misturadas com metacaulim foram maiores do que a de pastas de

cimento misturadas com sílica ativa ou cinzas volantes, resultando também em maior resistência à compressão e menor porosidade. Após 28 dias a argamassa com adição de metacalim mostrou-se mais lenta, no entanto aos 90 dias a reação ainda não estava concluída com cerca de metade de metacaulim ainda não reagido.

Em estudo sobre a hidratação precoce de cimentos misturados com metacaulim, os autores utilizaram misturas com diferentes percentagens (0%, 5%, 10%, 15% e 20% em massa) de metacaulim em substituição do cimento. A relação água/cimento foi de 0,4 por massa, com temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa ($90\% \pm 5\%$) (CAI et al., 2018).

Os resultados da evolução de hidratação de pastas cimentícias com adição de metacaulim podem ser divididos em quatro diferentes estágios, ou seja, os primeiros dois estágios consistem na dissolução e aceleração, o segundo estágio equivale à dissolução e endurecimento. Através das análises e ensaios normativos, a substituição de 15% de cimento por metacaulim é mais benéfica para aumentar a taxa de hidratação e ampliar a faixa de distribuição do tamanho de poros da pasta com cimento em apenas 1 dia de cura. Além disso, os autores constataram que a adição de metacaulim pode influenciar significativamente na resistência à compressão na cura inicial e também no tempo de endurecimento final das pastas de cimento com adição de metacaulim (CAI et al., 2018).

Em um outro estudo, apresenta-se um comparativo de três métodos para determinar a quantidade de metacaulim reagido em misturas de argila calcinada. Foram selecionados 6 tipos de argilas diferentes, calcinadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 1 hora em forno mufla, em seguida utilizou-se a Análise Termogravimétrica (TG) para determinar a quantidade de metacaulim obtidos através das argilas calcinadas e posteriormente confeccionados corpos de provas cimentícios. Os três métodos de análises utilizados foram: método de difração de raios-X (chamado de PONKCS no estudo), balanço de massa e modelagem termodinâmica. Os resultados mostraram que os três métodos mostram que a quantidade de metacaulim reativo aumenta com o tempo e que esta quantidade é absolutamente maior para as argilas calcinadas que apresentaram maior teor de metacaulim, sinalizando a importância de uma boa e completa calcinação das argilas caulínicas calcinadas. Este estudo indica três análises rápidas e diferentes das comuns encontradas na literatura para avaliar o teor de pozolanicidade dos materiais (AVET; LI e SCRIVENER, 2018).

Para a produção de metacaulim é necessário um forno calcinador com temperaturas em torno de 900 °C e de um moinho para fragmentação do caulim após calcinação. Este processo não gera nenhum rejeito perigoso ao meio ambiente, de modo geral, o beneficiamento do caulim gera areia quartzosa que é reutilizada como agregado miúdo na construção civil, e o processo de calcinação emite somente vapor de água na atmosfera. Já a matéria-prima base, a caulinita, é proveniente de jazidas que devem ser exploradas respeitando todas as exigências das legislações vigentes de modo a seguir uma exploração sustentável (ROCHA, 2005).

3.5 CALCINAÇÃO *FLASH*

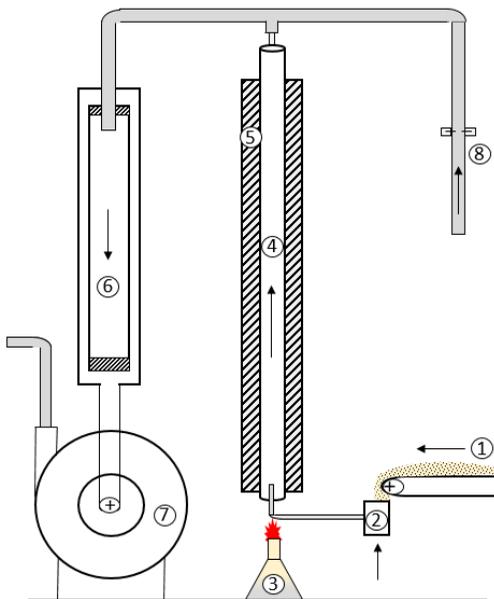
A calcinação *flash* ou calcinação instantânea como também é conhecida, é um método completamente inovador se comparado aos mais utilizados no mercado (fornos rotativos). Entretanto, esta técnica de calcinação foi estudada pela primeira vez em 1985 por Davies, até então nunca havia sido realizada uma calcinação instantânea de argila caulínica. No estudo, a argila finamente moída é aquecida rapidamente quando lançada a uma corrente de gás quente, as partículas de argila giram em torno de uma chama com temperatura em torno de 1000 °C, em décimos de segundo as partículas atingem 700 °C e sofrem desidroxilação, transformando-se em metacaulim (BRIDSON; DAVIES e HARRISON, 1985).

O processo mais comum atualmente usado para a calcinação do caulim é feito e em fornos rotativos, bem semelhantes aos fornos usados para a produção do cimento Portland, porém em temperaturas diferentes. O forno rotativo é um recipiente cilíndrico, ligeiramente inclinado na horizontal, que é girado lentamente em torno de seu eixo e alimentado gradualmente. Gases quentes com sentido concorrente, passam ao longo do forno para realizar a desidroxilação. A temperatura de calcinação é em torno de 650 °C e 700 °C, e dura cerca de 3 a 5 horas. Nesse tipo de processo as partículas de metacaulim se aglomeram em pellets de 5 a 10 cm de diâmetro. Estes pellets então passam por um processo de cominuição após calcinação até a finura desejada (SAN NICOLAS; CYR e ESCADEILLAS, 2013).

Meinhold et al. (1992) estudaram a calcinação *flash* por meio das análises de DSC/TG e MAS NMR (espectros de ressonância magnética nuclear), onde pôde-se avaliar algumas alterações estruturais durante a desidroxilação. No processo foi variado tempo de permanência no forno, temperatura e a velocidade de aquecimento e foi concluído que para o

forno utilizado no estudo as condições de calcinação instantânea afetam apenas a cinética de reação, por exemplo com velocidades ainda mais altas de aquecimento proporcionam uma cinética mais rápida. Foi observado também que temperaturas acima de 1000 °C já afetam as propriedades desejáveis do metacalim que passa a ser convertido na fase espínélio de mulita, esta induz a recristalização do material amorfo, fase que causa uma queda na reatividade do metacaulim, sendo então indesejável. A Figura 6 apresenta um esquema de um reator *flash* de laboratório.

Figura 6: Esquema do funcionamento de um reator-*flash* de laboratório: 1. Correia transportadora; 2. Entrada de ar comprimido e geração da suspensão de argila; 3. Queimador de propano; 4. Tubo de calcinação; 5. Isolamento térmico; 6. Filtro coletor de material calcinado; 7. Exaustor; 8. Medidor de vazão de ar.



Fonte: Adaptado de (SALVADOR, 1995).

Comparado a metacaulins produzidos por imersão em fornos rotativos convencionais, o processo rápido de calcinação *flash* atribui melhores propriedades físico-químicas, como menor absorção, maior resistência mecânica e maior atividade pozolânica, além do menor custo

de produção. Metacaulins *Flash* também são caracterizados por baixa densidade e alta fração de vazios em sua estrutura, isso ocorre devido à alta pressão de vapor desenvolvida internamente nas partículas que posteriormente permitem uma difusão mais rápida da água no cristal e consequentemente maior reatividade, além de eliminar a etapa de moagem após calcinação, processo necessário na queima em fornos rotativos (NASCIMENTO, 2009; TEKLAY et al., 2014).

Segundo San Nicolas (2013), a calcinação *flash* consome 2,2 MJ por tonelada de metacaulim produzido, sendo 80% menos da energia consumida durante a produção do cimento Portland.

Nascimento (2009) fez um estudo utilizando uma planta industrial de calcinação *flash* para caulim e comparou o metacaulim *flash* produzido com um metacaulim produzido em forno mufla. O funcionamento deste calcinador *flash* consiste em dois reatores integrados. Na base, há um gerador de gás quente a partir da queima de gás liquefeito de petróleo (GLP) conectado diretamente a um alimentador de sólidos (caulim seco e finamente moído) por roscas transportadoras com alimentação mássica de 14 a 50 kg/h de caulim. Por arraste, o caulim é aquecido rapidamente permanecendo por um tempo inferior a 3 segundos em alta temperatura (em torno de 800 a 827 °C) e rapidamente é direcionado ao ciclone de armazenamento devido à entrada de uma corrente de ar falso.

Pôde-se concluir que a calcinação *flash* foi eficiente, uma vez que houve toda a transformação da fase caulinita para a fase metacaulinita. Com os ensaios de índice de atividade pozolânica foi possível comprovar a reatividade do metacaulim, ultrapassando os valores exigidos por norma. Pelo método Chapelle Test Modificado (norma ABNT NBR 15895:2010 foram alcançados valores de consumo de CaO fixado de até 736 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ e o índice de atividade pozolânica à cal aos 7 dias (norma ABNT NBR 5751:2014) alcançou valores de resistência à compressão de até 20 MPa, sendo que o mínimo exigido por norma é de 6 MPa. Em todos os ensaios realizados o metacaulim *flash* mostrou melhores resultados quando comparado ao metacaulim produzido em forno mufla (NASCIMENTO, 2009).

Snellings et al. (2016) fizeram um estudo na Bélgica utilizando a calcinação *flash* como alternativa para minimizar a geração de resíduos dos sedimentos da drenagem do Porto de Antuérpia, trata-se de um material argiloso rico em quartzo e ilita. Anualmente, geram-se 450 mil toneladas (matéria seca) para as quais é necessário encontrar soluções sustentáveis. Foi possível confirmar atividade pozolânica dos sedimentos dragados superior á atividade pozolânica de cinzas volantes

porém inferior à atividade pozolânica do metacaulim, devido às melhores propriedades que a ativação térmica por meio da calcinação *flash* atribuem ao material em estudo.

Industrialmente a calcinação *flash* foi desenvolvida pela empresa francesa Demeter Technologies em 1999, para aprimorar a calcinação de solos e argilas, atualmente produz metacaulins *flash* de alta reatividade com enfoque para uso em materiais cimentícios (DEMETER TECHNOLOGIES, 1999).

3.6 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA MULITA

A cinética pode ser definida como a área de estudo que trata das reações químicas e medições para parametrização das taxas de processo. A análise térmica diz respeito a processos estimulados termicamente, ou seja, os processos que podem ser iniciados por uma mudança de temperatura. A taxa pode ser parametrizada em termos de três variáveis principais: a temperatura (T), a extensão da conversão (α) e a pressão (P). Em casos de estudos cinéticos de orgânicos a partir de análises térmicas a pressão é ignorada na maioria dos métodos computacionais (VYAZOVKIN et al., 2011).

A cinética da decomposição térmica de sólidos é mais comumente estudada nas análises térmicas pelas curvas de TG, que permitem rastrear alterações na massa da amostra em função do tempo e da temperatura (VYAZOVKIN et al., 2014).

Na literatura facilmente encontram-se estudos que validam modelos matemáticos para o processo de desidroxilação da caulinita com base nas análises térmicas DSC/TG ou DTA/TG e aproximações pelos métodos de Kissinger, lei de Arrhenius, Avrami, Ozawa entre outros (equações utilizadas para determinar a energia de ativação). Alguns autores apresentam valores para energia de ativação da desidroxilação da caulinita de: 163 kJ·mol⁻¹, Levy e Hurst (1993), 145 ± 9 kJ·mol⁻¹ Ortega et al. (1993), 242 kJ·mol⁻¹, Ptáček et al. (2010) e 127 à 139 kJ·mol⁻¹, Gasparini et al. (2013).

Já bibliografias que validam modelos matemáticos para o processo de cristalização são mais incomuns. Baseados na pesquisa de Ondro et al., (2019) através da análise termodilatométrica usando um dilatômetro de haste horizontal e taxas de aquecimento de 1 a 10 °C·min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio utilizando o método de Kissinger para parametrização, obtiveram o valor de 726 ± 9 kJ·mol⁻¹ para a energia de ativação na cristalização da mulita.

Devido ao seu fácil uso, o método de Kissinger foi aplicado para determinar as energias de ativação mais extensivamente do que qualquer outro método com taxas de aquecimento controladas. Essencialmente baseados na mudança que ocorre nas diferentes temperaturas de pico, temperatura na qual a taxa de conversão máxima é encontrada, durante as análises térmicas realizadas em diferentes taxas de aquecimento. (VYAZOVKIN et al., 2011).

A Equação (4) apresenta a equação completa do método de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left[-\frac{AR}{Ec} f'(\alpha_m)\right] - \frac{Ec}{RT_p} = \text{cont.} - \frac{Ec}{RT_p} \quad (4)$$

Onde β ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) é a taxa de aquecimento $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, T_p (K) é a temperatura máxima do pico de cristalização no processo, A é o fator pré-exponencial, E_c (kJ/mol) é energia aparente de ativação da cristalização, R é a constante dos gases ideais = $8,314$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), $f'(\alpha_m)$ é a derivada da equação que caracteriza o modelo de reação e α_m corresponde ao valor do grau de conversão à temperatura T_p .

3.7 MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Segundo a norma ABNT NBR 8826:2014, os materiais refratários (isolantes térmicos), são materiais cerâmicos naturais ou artificiais, conformados ou não, em sua maioria não metálicos, que mantêm sua forma química e física mesmo quando submetidos a altas temperaturas ou esforços termomecânicos.

Em sua maioria são utilizados para fins nobres como revestimentos isolantes para fornos de fusão de metais, fabricação de vidro, tratamentos térmicos metalúrgicos entre outros, ou fins mais comuns como isolantes térmicos utilizados em lareiras, churrasqueiras entre outras aplicações. Seu desempenho mecânico depende da sua finalidade técnica e de sua composição. Esta importante classe cerâmica abrange significativas propriedades técnicas que incluem capacidade de suportar elevadas temperaturas sem fusão ou decomposição, estabilidade volumétrica, resistência ao choque térmico, quando expostos a ambientes severos e hostis permanecem inertes e não reagidos. Vale ressaltar que a temperatura de trabalho é usualmente inferior à temperatura na qual o refratário foi queimado (ALVES et al., 2016).

Divididos em categorias por composição químicas alguns dos principais tipos de refratários são:

- Refratários sílico-aluminosos: constituídos de argilas de alta pureza contendo em torno de 25 a 45% em massa de alumina, (temperatura máxima sem formação de fase líquida em torno de 1587 °C);
- Refratários de sílica: denominados de refratários ácidos, (resistentes a temperaturas de trabalho tão altas, em torno de 1650 °C com a mínima formação de fase líquida);
- Refratários básicos: ricos em periclásio (MgO), contêm altas concentrações de MgO e CaO, de maneira especial são resistentes a ataques por escórias;
- Refratários especiais: relativamente caros, produzidos com matérias primas de alta pureza e utilizados em aplicações específicas, são refratários à base de zircônia (ZrO₂), cromo (Cr₂O₃), berílio (BeO), carbeto de silício (SiC), entre outros elementos especiais (CALLISTER, 2008; (ALVES et al., 2016).

Atendo-se aos refratários sílicos-aluminosos a caulinita é o principal componente, que ao sofrer reações químicas durante o tratamento térmico, seus óxidos constituintes favorecem a nucleação e o crescimento de cristais de mulita. Conforme o aumento da temperatura de fabricação dos refratários (antes da fusão) aumenta-se também o teor da fase mulita presente no material, fase esta a principal responsável pela resistência mecânica. Um refratário à base de caulim possui fase ainda maior de mulita em sua composição, e esta fase pode ser aumentada se a temperatura de sinterização for a mais próxima possível da temperatura de formação de fase líquida (FIGUEIREDO et al., 2018).

Devido a propriedades como: baixa densidade (g/cm³), alto ponto de fusão (1800 °C), boa estabilidade química, alto módulo de ruptura e baixo coeficiente de expansão térmica ($\sim 4,5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$) a mulita foi classificada como uma das mais importantes fases presentes nos materiais refratários (ALVES et al., 2016).

3.7.1 Resíduo de Refratário

Em torno de 70% dos materiais refratários produzidos são utilizados pelas indústrias siderúrgicas como revestimento interno de fornos e vasos de transferência. A deposição em aterro é a forma mais comum de eliminação dos resíduos de refratários usados (FARIA, 2013).

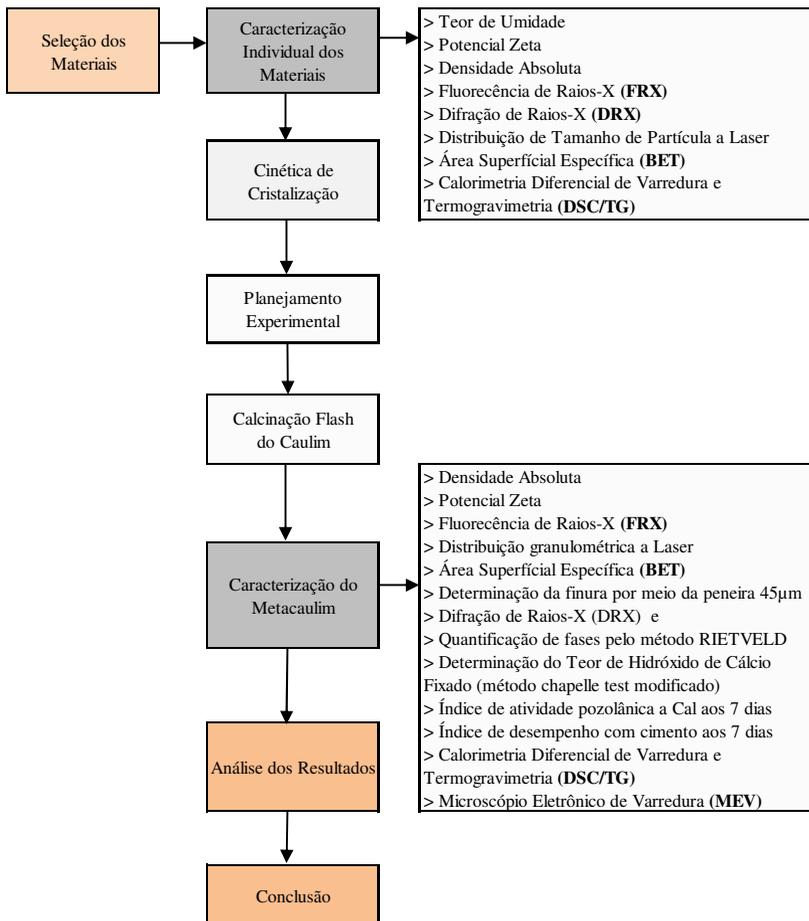
Bennett e Kwong estimam que dos mais de 3,0 milhões de toneladas de sucata refratária gerada anualmente menos de 10% desta quantidade é reciclada.

Segundo De Faria (2013) considerando somente a indústria siderúrgica brasileira, no ano de 2010 foram produzidos em torno de 35 milhões de toneladas de aço. Considerando o consumo médio específico de material refratário é de aproximadamente 7 kg para cada tonelada de aço produzido, teremos um consumo anual de aproximadamente 245.000 toneladas de material refratário. Portanto somente a indústria siderúrgica brasileira gera em torno de 61.250 ton/ano de resíduo de refratário, 10% do resíduo gerado é recuperado e reutilizado, restando 55.125 ton/ano que são depositadas em aterros. Em média o custo para disposição de sucata refratária (resíduo classe II) em aterros gira em torno de R\$ 150,00 a tonelada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com o objetivo do presente estudo as principais atividades desenvolvidas encontram-se no fluxograma da Figura 7 e sucintamente descritas em seqüência.

Figura 7: Fluxograma das atividades desenvolvidas neste estudo.



Fonte: Do Autor, 2020.

4.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados (Figura 8) foram obtidos por meio de fornecedores e empresas locais. O caulim comercial foi cedido pela empresa de colorifício Esmalglass Itaca Group localizada na rodovia SC 108 – Morro da Fumaça, o material já encontrava-se seco e finamente moído.

O resíduo de refratário foi cedido pela cerâmica Librelato Refratários localizada na cidade de Lauro Muller –SC. O resíduo é oriundo do processo de queima e é coletado na expedição em formas de tijolos refratários com defeitos (trincas, quebras, tamanhos fora de norma). Estes são encaminhados a uma pilha de descarte e posteriormente moídos. Boa parte deste material não é reaproveitado e assim encaminhado a aterros sanitários com elevado custo de descarte. O resíduo foi caracterizado pela empresa e classificado quanto a sua periculosidade como resíduo Classe II A – Não Inerte conforme norma ABNT NBR 10004:2004, o mesmo já foi fornecido seco e finamente moído. Ambos materiais foram caracterizados química e fisicamente de forma a avaliar o seu potencial pozolânico.

Figura 8: Matérias-primas utilizadas no estudo. a) Caulim; b) Resíduo de Refratário.



Fonte: Do Autor, 2020.

4.2 CARACTERIZAÇÃO INDIVIDUAL DOS MATERIAIS

As caracterizações químicas e físicas dos materiais foram realizadas nos laboratórios do Parque Científico e Tecnológico -

I.Parque da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, com exceção da fluorescência de Raio X (FRX), que foi realizada no SENAI/Criciúma e da Difração de Raio X (DRX) que foi realizada na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.2.1 Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada nos materiais fornecidos seguindo a norma ABNT NBR NM 24:2003 e também para garantir a retirada de qualquer umidade residual existente. O teor de umidade dos materiais foi determinado através da Equação (5):

$$U = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde U é a umidade da amostra em percentual, m_1 (g) é a massa da amostra antes da secagem e m_2 (g) é a massa da amostra após secagem, ambas são medidas em gramas. Foi utilizada uma balança modelo AD3300 com precisão de 0,01 g produzida pela empresa Marte e uma estufa da marca Odontobras de 30 L modelo El 1.1.

4.2.2 Potencial Zeta

Potencial zeta (ζ) é o termo utilizado para denotar o potencial eletrocinético em dispersões coloidais. A estabilidade em suspensões depende diretamente do potencial zeta do pó. Esta representa a diferença de potencial entre a superfície dos grãos e do plano externo de Helmholtz. O potencial zeta é definido como potencial elétrico desenvolvido na interface sólido-líquido em resposta ao movimento relativo de partículas solidas e liquidas ou como a força da barreira elétrica das partículas (YANG et al., 2011).

Recomendasse para evitar processos de agregação, separação de fase e/ou floculação formulações e/ou suspensões valores de Potencial Zeta superiores a + 25 mV ou inferiores a -25 mV.

Para determinar o potencial zeta da suspensão coloidal das amostras as medidas de espalhamento de luz eletroforético (ELS) foram realizadas no equipamento NanoBrook Omni da marca Brookhaven Instruments Corporation, no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados (LAPPA). Optou-se medir a mobilidade

eletroforética (UE) e converter o valor em potencial-potencial (mV) através da Equação (6), chamada de equação de Henry:

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(ka)}{3 \eta} \quad (6)$$

Onde ε é a constante dielétrica do meio e η é a viscosidade. Além disso, $f(ka)$ é a função de Henry, que foi calculada através da aproximação de Smoluchowski $f(ka) = 1,5$. As amostras estavam na concentração de 0,9 mg/mL foram necessário diluir as amostras na proporção de 1/20 em água Milli-Q e as leituras foram realizadas a 25°C. Vinte ciclos com intervalo de 1 segundo para cada ciclo.

4.2.3 Densidade Real (Picnometria)

A determinação da densidade real das amostras foi feita por picnometria com gás Hélio realizada no Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec, no equipamento Ultrapycnometer 1200e fabricado pela empresa Quantachrome. As amostras foram secas a 100 °C em estufa de laboratório da marca Odontobras de 30 L modelo El 1.1, por 24 horas.

4.2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química dos materiais foi obtida através do ensaio de espectrometria de Fluorescência de Raios-X, onde são induzidas transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, por meio de radiações eletromagnéticas. Estas transições resultam na emissão de raios X que identificam e quantificam os elementos atômicos presentes na amostra, esta identificação é feita sob a forma de óxidos e os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa (LIMA, 2010).

O ensaio foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Senai de Criciúma, no equipamento da marca Panalytical, modelo WRFDX AXIOS MAX. As amostras secas em estufa laboratorial até peso constante, passam por um peneiramento em peneira malha 325 mesh para confecção da pastilha fundida. A pastilha fundida é um disco de vidro preparado pela mistura da amostra com um padrão fundente. A pastilha fundida é levada ao equipamento de Fluorescência de Raios X, onde é realizada a leitura dos elementos previamente especificados. Paralelamente é feita uma

determinação da perda ao fogo por calcinação a 1000 °C cujo resultado é expresso junto aos óxidos analisados.

4.2.5 Distribuição de Tamanho de Partícula a Laser

A difração a laser mede as distribuições de tamanho das partículas por meio da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas da amostra (MALVERN, 2016).

Utilizou-se o equipamento CILAS 1064, capaz de medir partículas entre 0,04 μm e 500 μm . Foi utilizado um agente dispersante (Disperlan) do tipo poliacrilato de sódio, uma vez que as partículas de caulim e metacaulim são altamente lamelares e seu pH é nominalmente neutro ou próximo disso, que acarretaria em possível aglomeração.

4.2.6 Área Superficial Específica (BET)

O modelo BET criado por *Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller*, é baseado na teoria de adsorção de moléculas a partir da linearidade das isotermas por adsorção de nitrogênio na superfície dos poros (ILIC et al., 2016).

Equipamento utilizado é da marca Quantachrome, Modelo NOVA 1200e, por meio de adsorção de nitrogênio. As amostras passaram por tratamento térmico a 300 °C por 3 horas chamado DEGASS onde retira-se qualquer umidade presente na amostra e algumas impurezas que possam interferir na adsorção e dessorção de gás nitrogênio. Após esta preparação, as amostras foram transferidas para a estação de análise, onde foi utilizada uma isoterma de 20 pontos, sendo 10 pontos de adsorção e 10 pontos de dessorção de gás na amostra.

4.2.7 Difração de Raios-X (DRX) e Quantificação de Fases Pelo Método RIETVELD

Por meio da análise de difração de raios-X é possível identificar as fases cristalinas e o grau de amorfismo, além de oferecer dados sobre a estrutura cristalográfica dos materiais avaliados. Esta técnica consiste na incidência de feixes de raios-X monocromáticos sobre o material, e a quantificação é feita pela correlação de picos com a concentração padrão conhecida (ADAMS, 2017).

O ensaio foi realizado em um equipamento da marca Bruker modelo D8 Advance ECO. A fonte de raios-X deste equipamento é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de $1,54 \text{ \AA}$ / $8,047 \text{ keV}$ ($\text{Cu-K}\alpha 1$) e opera com um detector de alta velocidade modelo SSD 160. A análise foi realizada no intervalo de θ - 2θ de 3 - 100° , com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. A identificação das fases cristalinas foi realizada utilizando a ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). As amostras foram secas em estufa de laboratório a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e passadas em peneira malha 325 mesh.

A determinação do percentual amorfo e quantificação das fases foram feitas utilizando o método Rietveld com padrão interno. Para tal, as amostras em pó (tamanho de partícula $< 60 \text{ }\mu\text{m}$) foram misturadas com a mesma quantidade em massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,99%), obtendo-se uma mistura 50% de amostra 50% de padrão interno. A mistura foi realizada em misturador de laboratório, em recipiente de aproximadamente 250 cm^3 , durante 4 horas. A quantificação de fases foi realizada com o software GSAS com a interface EXPGUI.

4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)

A técnica de varredura diferencial de calorimetria e termogravimétrica é uma termoanálise baseada nas medidas de fluxo de calor entre uma amostra de interesse e um material de referência, utilizando um calorímetro diferencial. Utilizada com o intuito de detectar os eventos energéticos endotérmicos ou exotérmicos em função de um programa de aquecimento sob atmosfera controlada onde exista transferência de energia, além de complementar quanto ao nível de vitrificação ou cristalização do material. O ensaio irá determinar e quantificar a transição para o espinélio Si-Al, (início da fase mulita), uma fase cristalina sem qualquer atividade pozolânica, em torno dos $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. (RAMACHANDRAN et al., 2002).

O equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo STA 449 Jupiter, com cadinho de platina e atmosfera de ar sintético.

No primeiro momento o ensaio de DSC/TG foi realizado com os materiais caulim comercial e o resíduo de refratário em uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até a temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ em cadinho de platina utilizando ar sintético e fluxo de ar de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, a massa de amostra para cada ensaio foi de $13 \pm 1 \text{ mg}$.

Para a realização da cinética de cristalização foram realizados quatro ensaios térmicos de DSC/TG com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min até 1200 °C com fluxo de ar de 10 mL·min⁻¹ e massa constante de 27± 1 mg, também em cadinho de platina e ar sintético.

Após calcinação *flash* foram realizados ensaios de DSC/TG para as 5 diferentes calcinações do planejamento experimental. A taxa de aquecimento foi 10 °C·min⁻¹ até a temperatura de 1200 °C em cadinho de platina utilizando ar sintético e fluxo de ar de 10 mL·min⁻¹, a massa de amostra para cada ensaio foi de 13 ± 1 mg.

4.3 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA MULITA

Um estudo cinético foi feito para conferir as temperaturas nas quais se forma a fase cristalina mulita no caulim comercial em estudo, de modo a estipular o range ideal da temperatura de trabalho no reator *flash*. O principal ponto para a realização desta etapa é para que não ocorra desperdício energético e nem perda de reatividade com a formação de fases cristalinas indesejadas. Com base nos resultados obtidos através da cinética é possível fazer um planejamento experimental com condições de operação mais adequadas de trabalho.

A realização da cinética consiste em identificar também a energia de ativação no pico de cristalização da mulita através de ajustes em modelos matemáticos. Como já citado, o método de Kissinger é um dos mais utilizados para cinéticas com taxas de aquecimento controladas. A Equação (7) é uma simplificação do método de Kissinger, onde a temperatura do pico de cristalização é obtida como função da taxa de aquecimento (KISSINGER, (1956).

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_c}{RT_p} + \text{constante} \quad (7)$$

De acordo com esta equação o valor de E_c (kJ/mol) pode ser determinado pelo coeficiente angular da reta de $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1/T_p$.

O mecanismo de cristalização determinado pelo crescimento do pico cristalino pode ser determinado pela constante de Avrami pela Equação (8) (ONDRO et al., 2019).

$$n = \frac{2,5RT_p^2}{\Delta T_c E_c} \quad (8)$$

Onde ΔT_c é a largura à meia altura dos picos de cristalização nas curvas de DSC do caulim comercial. O valor de (n) precisa ser constante para que esta correlação seja válida.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA CALCINAÇÃO *FLASH*

Para facilitar as atividades e aumentar a confiabilidade dos resultados um planejamento experimental foi utilizado. O modelo estatístico adotado foi o 2^2 com um ponto central e as variáveis de entrada foram a temperatura de calcinação e o fluxo de alimentação.

Alguns pré-testes foram realizados para determinar os intervalos ideais do fluxo de alimentação e o intervalo de temperatura foi definido a partir do estudo cinético realizado.

Foi empregada uma aleatoriedade para a execução das calcinações *flash* para que as chances de erros fossem minimizados. A Tabela 4 apresenta a matriz de dados do planejamento experimental 2^2 .

Tabela 4: Matriz de dados do planejamento fatorial 2^k para análise dos parâmetros de calcinação.

Calcinações	Níveis	Fatores		
		Temperatura (°C)	Fluxo de Alimentação (rpm)	
1	-1	-1	900	3
2	-1	+1	900	9
3 (C)	0	0	950	6
4	+1	-1	1000	3
5	+1	+1	1000	9
6			1100	3

Fonte: Do Autor, 2020.

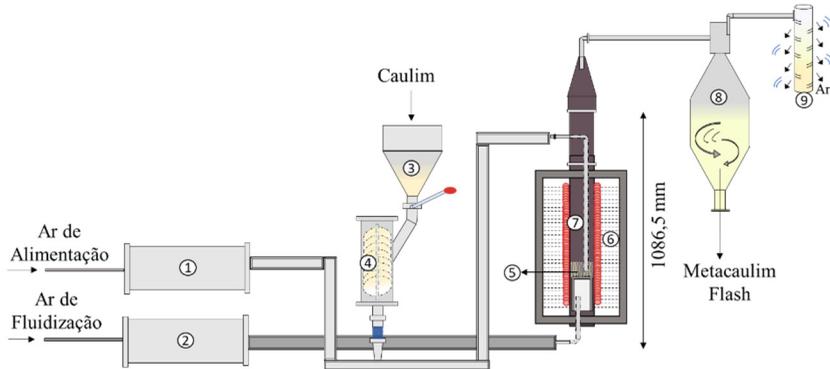
Com o intuito de conferir se há uma recristalização do metacaulim, o que implicaria numa redução da sua reatividade, foi feita calcinação extra numa temperatura de 1100 °C (calcinação 6). Esse ensaio foi feito além dos testes com o planejamento experimental.

4.5 CALCINAÇÃO *FLASH*

O equipamento utilizado foi um reator de leito fluidizado, modelo FEV – 1600/V fabricado pela empresa ForteLab Indústria de Fornos Elétricos LTDA. Trata-se de um forno de leito fluidizado, que em três meses passou por inúmeras modificações para se tornar um reator de calcinação *flash* para materiais em pó conforme desejado neste estudo. Foi um desafio modificar a estrutura de fluidização. Para obter a coleta do material calcinado, foram realizados numerosos testes, confecções e substituições de peças, foi confeccionado e acrescentado ao equipamento um cilindro cônico que suportasse alta temperatura para direcionamento do material em pó. Foi acrescentado um ciclone coletor de material, foi confeccionado um filtro de mangas e adicionado material para troca de calor no interior do reator.

Os fornos industriais *flash* introduzem o caulim em pó diretamente na chama em temperaturas acima de 1000 °C. Diferentemente, neste estudo o caulim comercial em pó em contato com o ar de alimentação e fluidização em alta temperatura, é introduzido na câmara do reator. O reator é aquecido por meio de resistências elétricas e também por um sistema de pré-aquecimento do ar de arraste e fluidização. Para cada calcinação foi introduzido no reator 1 kg de caulim, com duração média de 45 minutos para cada calcinação. Para melhor troca de calor do caulim com o ar, foi utilizado um leito de areia com 5 cm de espessura. A areia tinha uma densidade maior do que o caulim, a fim de não ser arrastada pelo fluxo de ar até o ciclone com o caulim em pó, utilizada apenas para aumentar a troca térmica do caulim. A Figura 9 apresenta o modelo esquemático do Reator *Flash* utilizado neste estudo.

Figura 9: Esquema do Reator *Flash*: 1. Pré-aquecimento do ar de arraste do material; 2. Pré-aquecimento do ar de Fluidização; 3. Sistema de Alimentação; 4. Rosca sem Fim; 5. Areia aquecida; 6. Resistências Elétricas 7. Reator de Calcinação *Flash*; 8. Ciclone Coletor de Material; 9. Saída dos Gases.



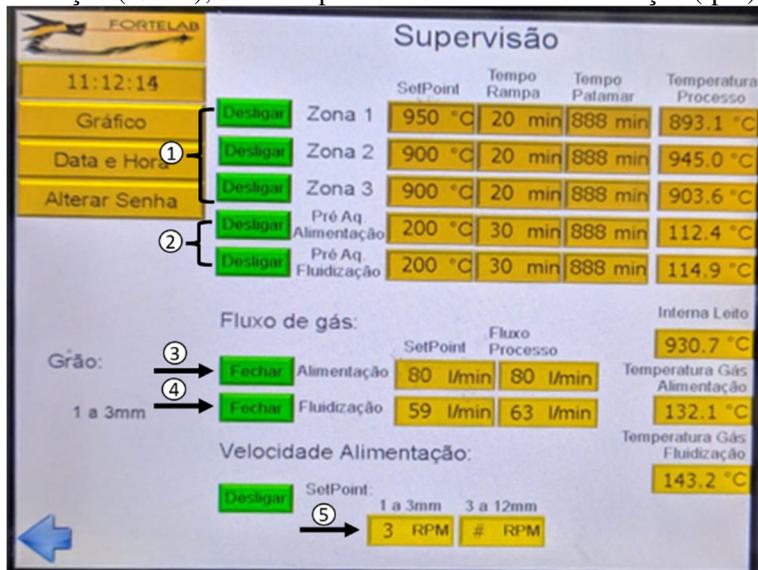
Fonte: Do Autor, 2020.

O funcionamento do reator inicia pelo ar de alimentação do material (1) e pelo ar de fluidização (2), ambos foram pré-aquecidos até a temperatura de 200 °C. O sistema de alimentação (3) é composto por um silo que direciona o material para um compartimento de rosca sem fim (4), com velocidade de alimentação controlada por rotação (rpm) pré-estabelecida, de acordo com o planejamento experimental. O sistema de alimentação é conectado com a rede de ar de alimentação, assim, o material é direcionado até a câmara quente do reator (7), aquecida por um sistema de resistências elétricas (6), também com temperatura pré-estabelecida, de acordo com o planejamento experimental. O material vai de encontro ao ar de fluidização que entra pela parte inferior do reator e rapidamente é arrastado para fora da zona quente após entrar em contato com a areia de fluidização (5), já aquecida na mesma temperatura da câmara. O tempo de permanência do caulim na máxima temperatura de calcinação no interior do reator é de 0,5 segundos a 1 segundo, tempo suficiente para sofrer desidroxilação e transformar-se em metacaulim. Por se tratar de um material extremamente fino e leve, rapidamente é arrastado para o ciclone (8) onde coleta-se 90% do material calcinado, e partículas ainda mais finas são coletadas no filtro de mangas (9) juntamente com a saída dos gases.

A Figura 10 apresenta uma imagem ilustrativa do painel de controle em funcionamento do reator correlacionado ao reator *flash*, onde são estabelecidos todos os parâmetros de temperatura da câmara,

temperatura de pré-aquecimento do ar de alimentação e de fluidização, vazão do ar de alimentação e de fluidização, e velocidade de alimentação (rpm).

Figura 10: Painel de controle do Reator *Flash*. 1. Temperatura pré-estabelecida processo (°C); 2. Temperatura pré-estabelecida fluxo de ar (°C); 3. Fluxo do ar de arraste do material (L/min); 4. Fluxo do ar de fluidização (L/min); 3. Fluxo pré-estabelecido de Alimentação (rpm).



Fonte: Do Autor, 2020.

Das 6 calcinações realizadas, foi possível obter aproximadamente 850 g de material calcinado de cada experimento, quantidade suficiente para realizar todos os ensaios necessários de caracterizações químicas e físicas.

4.5.1 Determinação do resíduo por meio da peneira 45 µm

A norma ABNT NBR 15894-3:2010 apresenta o método de ensaio para a determinação da finura do metacaulim com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. A norma descreve que o material deve apresentar resíduo a úmido em peneira com abertura de 45 µm (# 325 mesh) inferior a 10%.

4.5.2 Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado (Chapelle Test Modificado)

Todo material pozolânico de alta ou baixa reatividade, tem algum tipo de atividade química com o óxido de cálcio (CaO) em meio aquoso, desenvolvendo compostos cimentícios que enrijecem ao decorrer das horas, na maioria dos casos esta reação ocorre já nas primeiras horas, em outros casos pode levar até meses para ocorrer por completo, isso depende do seu desempenho pozolânico (ROCHA, 2005).

O método Chapelle Test Modificado estabelecido pela norma ABNT NBR 15895:2010 – Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado foi utilizado para determinar a qualidade do metacaulim flash produzido.

O método consiste em manter uma solução com 2,00 g de óxido de cálcio, mais 1,00 g do material pozolânico em 250,00 g de água (deionizada) aquecida sob agitação à 90 °C, por 16 h. O resultado é demonstrado pela quantidade de CaO fixado por grama de material pozolânico, quanto maior for o teor de CaO fixado, mais reativo é o material pozolânico. Para ser classificado como um material pozolânico a amostra deve apresentar um consumo mínimo de 436 mg de Ca(OH)_2 /grama de adição (BARROSO, 2011).

O ensaio foi realizado no LabValora (Laboratório de Valoração de Resíduos do I.dt/UNESC) no equipamento da marca Tecnal, modelo TE-0532 - Banho Dubnoff Orbital e no Agitador de Wagner modelo TE-160, marca Tecnal.

4.5.3 Índice de atividade pozolânica com Cal aos 7 dias

De acordo com a norma ABNT NBR 5751:2014 Materiais Pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal, este ensaio mede a atividade pozolânica através da resistência mecânica de argamassas contendo cal hidratada. A argamassa deve conter uma parte, em massa, de hidróxido de cálcio e uma quantidade de material pozolânico que represente o dobro do volume de cal hidratada. A quantidade de água adicionada deve atingir um índice de consistência de 225 mm \pm 10 mm, medida na mesa de consistência. A moldagem dos 3 corpos de prova são de seção cilíndrica, com diâmetro de 50 mm e 100 mm de altura.

Segundo norma ABNT NBR 12653:2014 Materiais Pozolânicos – Requisitos, as pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos 7 (sete) dias valores de resistência à compressão iguais ou

superiores a 6,0 MPa. O método é considerado acelerado porque a argamassa é curada durante 6 (seis) dias consecutivos a uma temperatura de 55 °C em moldes lacrados.

4.5.4 Determinação do índice de desempenho com cimento aos 7 dias

Método de teste indireto que mede uma propriedade física, como a resistência à compressão, indicando uma extensão da atividade pozolânica medida pela força de ruptura dos corpos de prova. (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).

Seguida pela norma ABNT NBR 15894-2:2010, exclusiva para metacaulins, correlaciona a resistência à compressão de corpos-de-prova de referência (sem adição de metacaulim) e corpos-de-prova com adição de 15% em massa de metacaulim em substituição a igual porcentagem em massa de cimento. O cimento utilizado deve ser o CP II-F-32 conforme a ABNT NBR 11578, além das 4 frações de 468 g de areia conforme estabelecido na ABNT NBR 7214 e água até que atinja um índice de consistência de 180 mm \pm 10 mm. A moldagem dos 6 corpos-de-prova são de seção cilíndrica, com diâmetro de 50 mm e 100 mm de altura.

Para ambos os ensaios (índice de atividade pozolânica a cal e índice de desempenho com cimento aos 7 dias) o equipamento utilizado para rompimento dos corpos de prova foi a prensa SSH300, com célula TRD 30 da marca EMIC, com velocidade normalizada para os corpos-de-prova de argamassa de 0,25 MPa·s⁻¹.

O cimento utilizado para este ensaio foi o CP II-F-32 da marca Cauê fabricado pelo grupo InterCement seguindo a norma ABNT NBR 11578:1991.

4.5.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Com o uso de um microscópio eletrônico de varredura é possível observar a microestrutura dos materiais e as características morfológicas, no metacaulim tipicamente se observam placas pseudo-hexagonais (CLAVERIE et al., 2015)

Para analisar o metacaulim foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de bancada (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO MA 10, o aumento utilizado foi de 10000 X. Na preparação, as amostras passam por um processo de metalização a vácuo onde são

recobertas com ouro pelo processo de pulverização no equipamento da marca Quorum, modelo QR 150ES.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente são apresentados os resultados da caracterização dos materiais utilizados (caulim comercial e resíduo de refratário), em sequência os parâmetros cinéticos de cristalização do caulim comercial. Por fim são apresentados os resultados e caracterizações dos metacaulins *flash* produzidos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Teor de Umidade

O teor de umidade dos materiais é de grande importância para o presente estudo, já que a norma ABNT NBR 12653:2014 exige um teor de umidade de no máximo 3%. Tanto o caulim comercial, quanto o resíduo de refratário atenderam o requisito de umidade exigido pela norma de materiais pozolânicos. A Tabela 5 apresenta o teor de umidade de ambos materiais.

Tabela 5: Teor de umidade dos materiais.

	Umidade (%)
Caulim	2,7
Resíduo de Refratário	2,3

Fonte: Do Autor, 2020.

5.1.2 Potencial Zeta

A amostra de caulim apresentou em uma primeira análise organolépticas as seguintes características coloração branca/opaca com característica levemente turva devido material em suspensão com material particulado no fundo, não apresentava odor, densidade e nem viscosidade diferente da água.

O potencial zeta do caulim comercial em suspensão aquosa apresentou o valor negativo de - 6,65 (mV).

5.1.3 Densidade Real (Picnometria)

Os resultados de densidade real dos materiais usados neste estudo são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Densidade do caulim e resíduo de refratário.

	Densidade (g/cm³)	Desvio Padrão
Caulim	2,74	0,02
Resíduo de Refratário	2,98	0,14

Fonte: Do Autor, 2020.

O caulim estudado com densidade de 2,74 g·cm⁻³ é semelhante à densidade de caulins brasileiros de 2,6 g·cm⁻³ (ARRUDA et al., 2009).

Os refratários isolantes são materiais característicos por apresentarem baixa densidade, já refratários ricos em alumina são mais densos e resistentes. A densidade do resíduo de refratário foi de 2,98 g·cm⁻³. Kolli et al. (2007) encontraram valores de densidade de 2,75 g·cm⁻³ para refratários à base de caulim da Argélia, enquanto Benali (2016) encontrou o valor de 2,95 g·cm⁻³ em refratários de sílica-alumina à base de caulim calcinado em concretos.

5.1.4 Análise Química por Fluorescência de Raio-X

Os resultados obtidos na análise química por fluorescência de raios-X são apresentados na forma de óxidos, somando a composição total dos materiais juntamente com a perda ao fogo. A Tabela 7 apresenta o resultado da análise química do caulim comercial e do resíduo de material refratário.

Tabela 7: Análise química dos materiais.

Óxidos constituintes	Caulim (% em massa)	Resíduo de Refratário (% em massa)
SiO ₂	47,04	50,51
Al ₂ O ₃	38,27	42,62
Fe ₂ O ₃	0,32	1,16
K ₂ O	0,92	1,83
Na ₂ O	0,08	0,3
CaO	0,07	0,39
MgO	<0,05	0,27
P ₂ O ₅	1,04	<0,05

TiO ₂	<0,05	0,37
PF	13,18	2,48

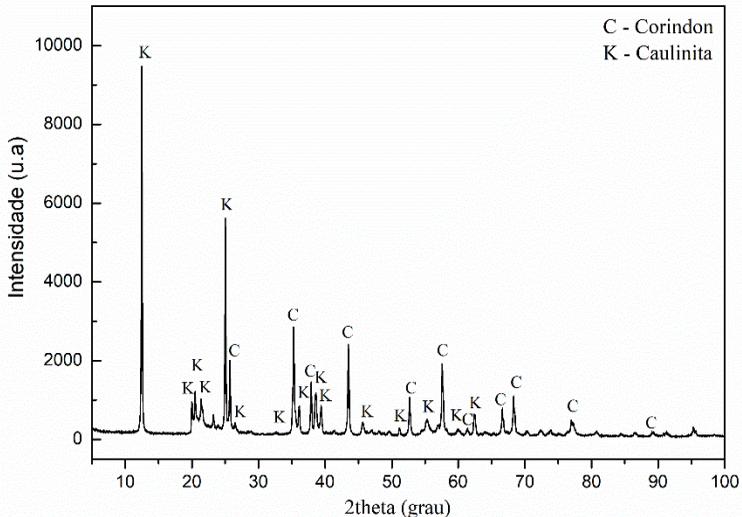
Fonte: Do Autor, 2020

O caulim apresentou composição majoritária de sílica e alumina, nas composições semelhantes à de caulins de alta pureza (46% de SiO₂ e 39,5% de Al₂O₃) e 13,18% de perda ao fogo (MORRIS e GUNN, 1960). A composição química do resíduo de refratário também apresentou majoritariamente sílica e alumina, 50,51% e 42,62% respectivamente, com uma leve impureza de 1,16% de óxido de ferro, justificando a coloração mais escura na fotografia mostrada da Figura 8. Com base nos elementos encontrados na análise química e ensaio fornecido pela empresa o resíduo de refratário se enquadra na classe II B – Inerte, conforme norma ABNT NBR 10004:2004.

5.1.5 Difração de Raios-X (DRX) e Quantificação de Fases Pelo Método RIETVELD

A análise mineralógica obtida por difração de raios-X do caulim comercial está apresentada no difratograma da Figura 11.

Figura 11: Difração de raios-X do caulim comercial.



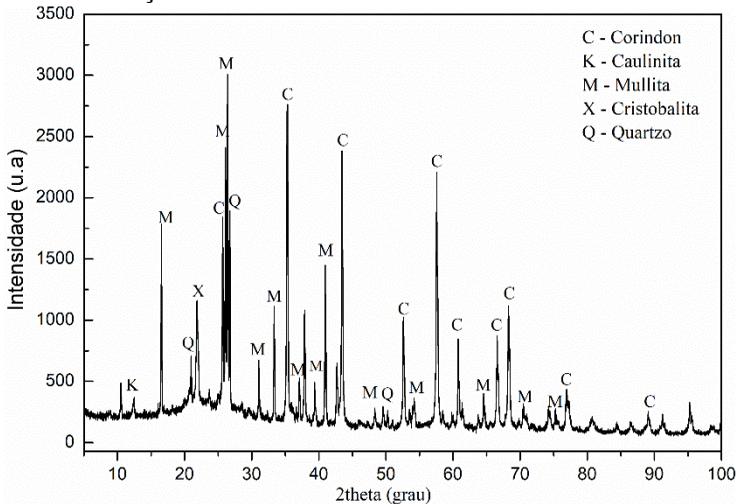
Fonte: Do Autor, 2020.

O difratograma do caulim apresenta majoritariamente a fase Caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, (ICSD 63192), confirmando elevada pureza (SANTOS, 1992). Essas fases cristalinas são características das matérias-primas argilosas encontradas no Brasil. De acordo com tais características, nota-se que o material tem boas propriedades para ser transformado em metacaulim após calcinações *flash*. As amostras foram misturadas numa proporção de 50/50 com um padrão interno coríndon (ICSD 24851), a quantificação de fases pelo Método Rietveld apresentou 100% da fase caulinita nesta amostra.

SOURI (2015) cita em sua pesquisa que há uma correlação entre o grau de caulinita dos argilominerais a serem transformados em metacaulins com a atividade pozolânica, ou seja, quanto maior o grau de caulinita e menor o grau de impurezas na matéria prima a ser calcinada, mais chances de se tornar um material altamente reativo.

A Figura 12 apresenta o difratograma para o resíduo de refratário.

Figura 12: Difração de raios-X do resíduo de refratário.



Fonte: Do Autor, 2020.

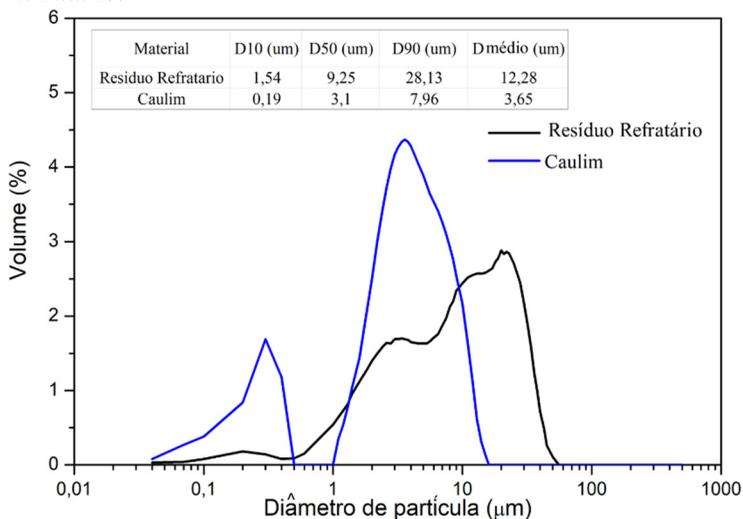
Por se tratar de um material processado a elevadas temperaturas (em torno de 1500 °C) o difratograma do resíduo de refratários apresenta majoritariamente a fase mullita (ICSD 74008), 83% quantificada pelo método Rietveld, com a presença também da fase cristobalita (ICSD 34923) e quartzo (ICSD 24851) como impureza, 10% e 7% respectivamente, citadas na literatura como as três principais fases

encontradas em refratários silico-aluminosos (FIGUEIREDO et al., 2018). O resíduo também apresentou um pequeno pico de caulinita em torno de 13 graus. Na Tabela X encontram-se as informações estatísticas do refinamento realizado.

5.1.6 Distribuição de Tamanho de Partícula a Laser

A distribuição do tamanho de partícula do caulim pode variar de caulim para caulim devido a sua pureza e principalmente do processamento de cominuição que sofrera. Normalmente caulins apresentam distribuição de tamanho de partícula extremamente fina, típica dos materiais argilosos. A Figura 13 apresenta a curva granulométrica dos materiais.

Figura 13: Distribuição de tamanho de partícula do Caulim e do Resíduo de Refratário.



Fonte: Do Autor, 2020.

A distribuição do tamanho de partícula do caulim comercial mostra uma distribuição bimodal, uma fração está na faixa de tamanho de 0,03 – 0,5 μm e a outra na faixa de 1,0 – 15 μm , com dois máximos em cerca de 0,25 μm e 3,5 μm , respectivamente. O diâmetro médio das partículas é de 3,65 μm , sendo que 90% das partículas do caulim estudado são inferiores a 7,96 μm . Arruda (2009) estudou um caulim

brasileiro com 90% das partículas do caulim com diâmetro inferior a 9,5 μm , e 50% das partículas eram inferiores a 2 μm .

Esses valores são altamente adequados para as posteriores calcinações, de modo que a finura do material implica diretamente na reatividade do metacaulim.

Já a distribuição do tamanho de partícula do resíduo de refratário apresenta uma distribuição trimodal e é três vezes maior que a do caulim, com diâmetro médio de 12,28 μm , e 90% das partículas com diâmetro inferior a 28,13 μm . O resíduo de refratário apresenta essa granulometria por se tratar de um material já calcinado em elevadas temperaturas e de maior dureza na hora da cominuição.

5.1.7 Área Superficial Específica (BET)

A Tabela 8 apresenta os valores da área superficial específica pelo método BET para os materiais estudados.

Tabela 8: Área superficial específica (BET) dos materiais.

	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Caulim	9,22
Resíduo de Refratário	3,44

Fonte: Do Autor, 2020.

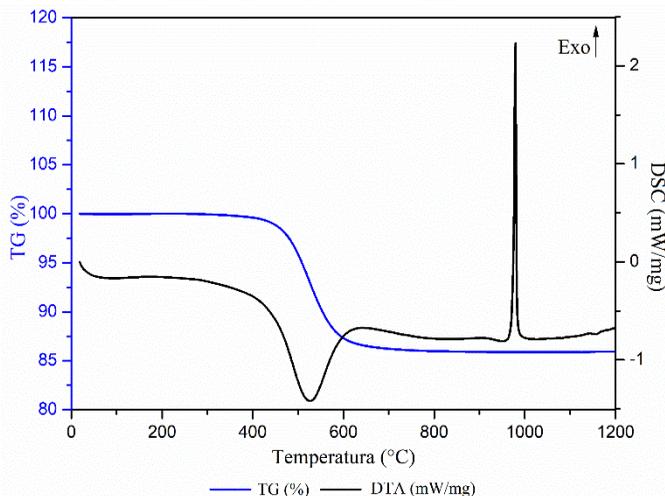
O caulim apresentou uma área superficial específica de 9,22 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, este valor pode variar bastante, visto que existem inúmeras variáveis como: composição mineralógica, região, tempo e forma de moagem, entre outros. Souri (2015) utilizou um caulim com área superficial específica de 8,6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para ser ativado termicamente. Sun et al., (2019) trabalharam com caulins in natura com área superficial específica de até 17,12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

O resíduo de refratário apresentou área superficial específica de 3,44 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ sendo 63% inferior comparado ao caulim. Porém em comparação à área superficial específica típica do cimento de 1,94 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (COIMBRA e LIBARDI, 2006) o resíduo apresentou um valor significativo o que pode ajudar na sua reatividade como material pozolânico.

5.1.8 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)

A curva de DSC/TG apresentada na Figura 14 condiz exatamente com a literatura de uma caulinita com elevada pureza. Em torno dos 100 °C acontece um leve pico endotérmico, referente à perda de umidade e água adsorvida. Entre 400 °C a 600 °C, o caulim sofre outra reação endotérmica referente à desidroxilação, onde ocorre a maior perda de massa, aproximadamente 14%, a partir deste momento inicia-se a formação do metacaulim, (fase amorfa). Por volta dos 990 °C ocorre o pico exotérmico representando a nucleação da fase mulita confirmando boa cristalização (SANTOS, 1992; TEKLAY et al., 2014).

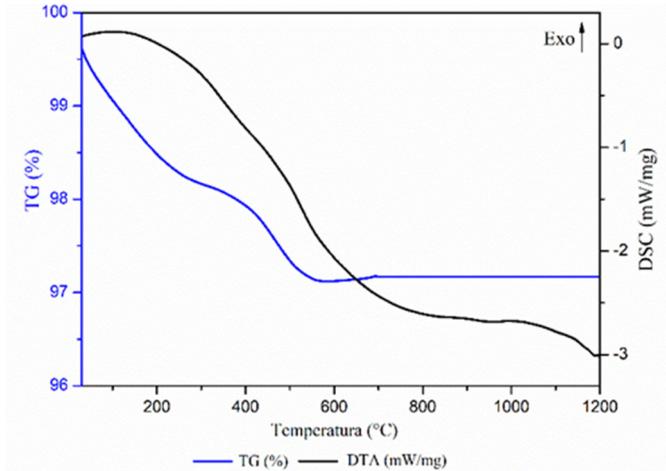
Figura 14: Análise térmica DSC/TG do caulim.



Fonte: Do Autor, 2020.

A Figura 15 apresenta o ensaio de DSC/TG para a amostra do resíduo de refratário. Por se tratar de um material que já sofreu calcinação a temperaturas elevadas o resíduo de refratário apresentou no ensaio de DSC/TG apenas uma pequena perda de massa de 2,6 % principalmente na faixa de temperatura de entre 300 °C e 500 °C. Supõe-se que o refratário não tenha calcinado por completo em seu interior, portanto não sofreu o processo de desidroxilação por completo ou uma por uma possível reidratação.

Figura 15: Análise térmica DSC/TG do resíduo de refratário.

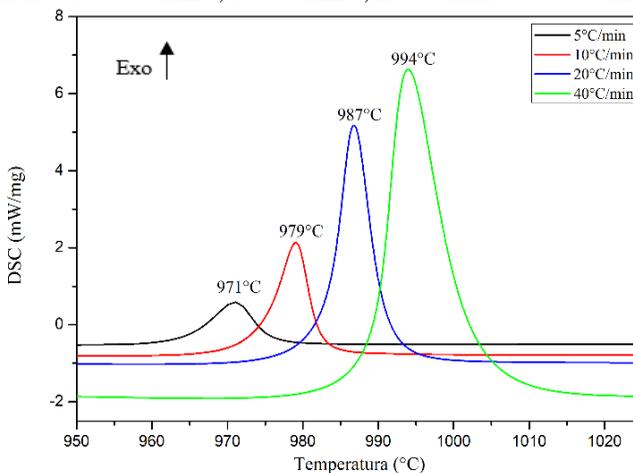


Fonte: Do Autor, 2020.

5.2 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DA MULITA

A Figura 16 apresenta o resultado do estudo cinético utilizado para estabelecer as temperaturas ideais de calcinação com a temperatura máxima do pico de cristalização do espinélio de mulita.

Figura 16: Curvas de DSC do caulim comercial nas taxas de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: Do Autor, 2020.

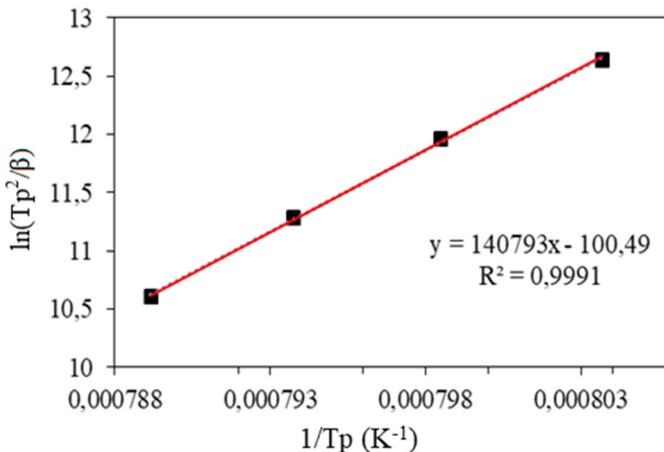
Pode-se observar que à medida que a taxa de aquecimento aumenta, o pico de cristalização se desloca para maiores temperaturas e ocorre um aumento na intensidade do pico formado, semelhante ao observado na bibliografia (ONDRO et al., 2019). A partir destes resultados foi possível supor que para o metacaulim *flash* o pico de cristalização se deslocaria para temperaturas ainda maiores devido ao curto tempo de calcinação, sendo possível explorar ranges maiores de temperaturas com aumento da probabilidade de não sofrer perda de reatividade no metacaulim formado. Isto auxiliou na definição das temperaturas do planejamento experimental.

Outro resultado obtido através da cinética de cristalização foi a energia de ativação. A Figura 17 mostra o gráfico de Kissinger construído a partir dos valores determinados pela temperatura máxima do pico de cristalização, T_p .

A energia de ativação da cristalização de mulita foi de $1170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor ficou acima dos valores encontrados frequentemente na literatura de $726 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, suponha-se que devido a composição química do caulim utilizado ser de elevada pureza (ONDRO et al, 2019), $730 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $780 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SUNG, 2000).

Na pesquisa de CHEN e WANG (2014), foi encontrado o valor para a energia de ativação de $1164,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para formação de mulita secundária, valor próximo ao encontrado nesta pesquisa.

Figura 17: Gráfico utilizando o método de Kissinger para os picos de cristalização da mulita.



Fonte: Do Autor, 2020.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS METACAULINS *FLASH*

Após a realização de todas as calcinações do planejamento experimental deu-se início às caracterizações dos metacaulins *flash* produzidos, de modo a avaliar sua pozolanicidade.

5.3.1 Densidade Real (Picnometria)

Sperinck et al. (2011) definiram como propriedades do metacaulim a baixa densidade e amorficidade devido à desidroxilação ser governada pelo grau de perda local do grupo hidroxila. A Tabela 9 apresenta o resultado da densidade real para as amostras calcinadas.

A densidade do metacaulim tende a diminuir após tratamento térmico, devido à perda das hidroxilas na estrutura da caulinita calcinada, formando uma estrutura mal ordenada (amorfa), (TEKLAY; YIN e ROSENDAHL, 2016).

Tabela 9: Densidade real dos metacaulins *flash*.

	Densidade (g·cm ⁻³)	Desv. Pad.
MK 1	2,39	0,01
MK 2	2,46	0,02
MK 3	2,32	0,02
MK 4	2,30	0,03
MK 5	2,28	0,03
MK 6	2,27	0,01

Fonte: Do Autor, 2020.

As amostras de metacaulins *flash* produzidas apresentaram uma diminuição na densidade real comparada ao caulim sem tratamento térmico (2,98 g·cm⁻³). A amostra MK6 foi a que apresentou menor densidade entre as seis calcinações, com valor de 2,27 g·cm⁻³, resultando numa redução de 23%, entretanto, a amostra MK2 teve a menor diminuição na densidade (2,46 g·cm⁻³), diminuição de 17%. Alguns autores avaliaram diversos tipos de metacaulins *flash*, e obtiveram valores de densidades que variaram entre 2,49 g·cm⁻³ e 2,65 g·cm⁻³, (SAN NICOLAS; CYR; ESCADEILLAS, 2014; SAMSON; CYR; XIAO, 2017; SALVADOR, 1995; TEKLAY et al., 2015b). Os valores

encontrados nos metacaulins *flash* desta pesquisa estão abaixo dos valores encontrados na literatura.

5.3.2 Potencial Zeta

O potencial zeta do metacaulim flash produzido MK6 em suspensão aquosa apresentou o valor negativo em pH 6 de $-18,85$ (mV). A amostra MK6 apresentou um valor mais próximo ao recomendado de -25 (mV) para evitar processos de agregação ou separação de fases. Suponha-se que um dos motivos para o valor encontrado é pela elevada área superficial específica do metacaulim flash, que faz com que haja uma tendência de aglomeração das partículas. Devido a aplicação do metacaulim produzido ser em materiais cimentícios, o mesmo deve ser utilizado sem modificação do Ph em suspensão aquosa, por esse motivo a análise foi realizada apenas no pH da amostra.

5.3.3 Análise Química por Fluorescência de Raio-X

A Tabela 10 apresenta o resultado da análise química de uma das amostras do metacaulim *flash* produzido.

Tabela 10: Análise química do metacaulim *flash* MK4.

Óxidos constituintes	MK4 <i>Flash</i> (% em massa)
SiO₂	51,68
Al₂O₃	45,46
Fe₂O₃	0,64
Na₂O	0,23
TiO₂	0,78
PF	1,12

Fonte: Do Autor, 2020.

É possível observar que não houve diferença significativa em relação ao caulim anterior à ativação térmica. Essencialmente composto por sílica e alumina (97%), a percentagem de sílica teve um pequeno aumento de 47,04% para 51,68%, já a percentagem da alumina subiu de 38,27% para 45,46%. Explica-se esse aumento devido á desidroxilação

do material. A perda ao fogo que antes de sofrer a calcinação era de 13,18% passa a ser de 1,12% devido à perda de suas hidroxilas.

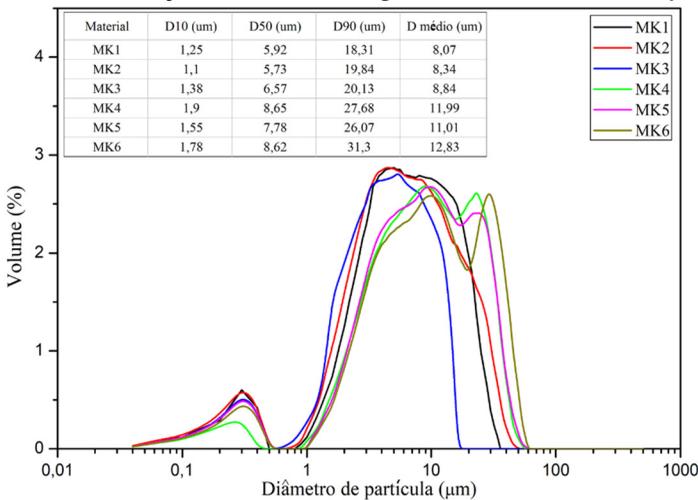
O metacaulim *flash* produzido atende às normas ABNT NBR 12653:2014 para materiais pozolânicos e ABNT NBR 15894-1:2010 específica para metacaulins. A norma exclusiva para metacaulim estabelece valores limites para alguns óxidos. O conteúdo de SiO_2 deve estar compreendido ente 44% a 65%, o conteúdo de Al_2O_3 entre 32% a 46% e a perda ao fogo deve ser menor que 4%.

Os valores obtidos pela análise química deste estudo estão de acordo com os valores de um caulim da América do Sul calcinado instantaneamente de 51,8% de sílica, 42,8% de alumina e 1% de perda ao fogo (AVET; LI; SCRIVENER, 2018).

5.3.4 Distribuição de Tamanho de Partícula a Laser

O tamanho de partículas dos metacaulins *flash* sofre uma importante modificação após tratamento térmico, em todas as calcinações realizadas há um acréscimo evidente na distribuição do tamanho de partículas, este aumento pode ser observado na Figura 18.

Figura 18: Distribuição do tamanho de partícula dos metacaulins *flash*.



Fonte: Do Autor, 2020.

A distribuição do tamanho de partículas após calcinação *flash* tende a formar partículas mais grossas, indicando que a calcinação

causou uma agregação parcial das menores partículas (ILIC et al., 2016). Para cada tipo de caulim a agregação no tamanho de partículas ocorre de maneira diferente. O processo de agregação sempre é mais intenso para as partículas mais finas de cada caulim cru supõe Fabri (2013) em seu estudo. Ondru (2018) estudou a ativação mecânica por meio de diferentes tempos de moagens em caulins e pode concluir que a moagem promoveu a formação de aglomerados de pequenas partículas, principalmente nas amostras com maior tempo de moagem.

Observa-se que as curvas mantêm uma distribuição bimodal, semelhante à do caulim sem ativação térmica, porém com deslocamento para partículas maiores. Uma fração está na faixa de tamanho de 0,03 μm a 0,5 μm e a outra na faixa entre 0,8 μm a 60 μm . A amostra MK3 apresentou uma diferença relevante na segunda faixa de 0,5 μm a 20 μm .

O diâmetro das partículas aumenta respectivamente com o aumento da temperatura de calcinação. O diâmetro médio da amostra MK1 aumentou de 3,65 μm para 8,07 μm . A amostra MK6, de maior temperatura de calcinação, obteve a maior alteração na distribuição granulométrica, com valor de 12,83 μm de diâmetro médio.

5.3.5 Área Superficial Específica (BET)

As partículas de caulinita desidroxiladas tendem a se agregar, dando origem a novos grãos porosos com uma área de superfície maior do que antes da calcinação. No caulim ativado termicamente, quando a área superficial específica dos produtos aquecidos excede a da matéria-prima, significa que o efeito da contração das partículas (devido à perda de água) prevalece sobre o efeito da agregação. Somente quando as partículas agregadas começam a sinterizar, a área superficial específica começa a diminuir. (FABBRI; GUALTIERI e LEONARDI, 2013).

A Tabela 11 apresenta os resultados da área de superfície específica pelo ensaio de BET.

Tabela 11: Resultados da superfície específica dos materiais.

	Superfície Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
MK 1	10,8
MK 2	12,75
MK 3	12,55

MK 4	11,45
MK 5	11,82
MK 6	12,33

Fonte: Do Autor, 2020.

Supõe-se que a área superficial de metacaulins calcinados em fornos mufla tem um aumento mais significativo da área superficial, devido ao maior tempo de calcinação. Na calcinação *flash*, o caulim sofre dextrificação em tempo muito curto, deduz-se então que por isso o aumento da área superficial seja menor em metacaulins *flash*.

Alguns autores relatam como comum o aumento da área superficial após tratamento térmico em caulins (VARGA e TRNÍK, 2006; ŠTUBŇA; VARGA; TRNÍK, 2006).

Como observado, em todas as calcinações *flash* ocorreu um aumento significativo na área superficial. A amostra MK2 passou de $9,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $12,75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, um aumento de 38% em relação ao caulim inicial. O MK1 foi a calcinação que sofreu menor aumento em relação ao caulim inicial, um aumento de 17%.

A área superficial alcançada pelos metacaulins *flash* coincide com os valores obtidos na pesquisa de San Nicolas et al. (2013) de $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Raphaele et al. (2019), utilizaram metacaulim *flash* com área superficial de $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para obtenção de geopolímero.

Avet et al. (2018) realizaram calcinações *flash* com caulins de diversos continentes, (América do Norte, América do Sul, Sul da Ásia, Sudeste da Ásia). O metacaulim da América do Sul, obteve uma área superficial de $12,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

O aumento da temperatura de calcinação aumentou consideravelmente a distribuição do tamanho de partículas e levou a um aumento significativo da área superficial específica. Snellings et al. (2016) explicam que estas alterações podem estar relacionadas à redução da rugosidade da superfície, e esta pode ter efeitos benéficos ao reduzir a demanda de água numa eventual mistura com cimento.

5.3.6 Determinação do resíduo por meio da peneira 45 μm

De acordo com a norma ABNT NBR 15894-3:2010 todas as amostras de metacaulim *flash* apresentaram valores de resíduos por meio da peneira de 45 μm abaixo de 10%, o resíduo retido em peneira 325 mesh para todas as amostras teve valores inferiores a 2%, portanto, todas as amostras estão de acordo com a norma. Em geral metacaulins

de alta reatividade apresentam teor de material residual na peneira de abertura 45 µm na ordem de 0,5 a 3,5%. (TEODORO, 2016).

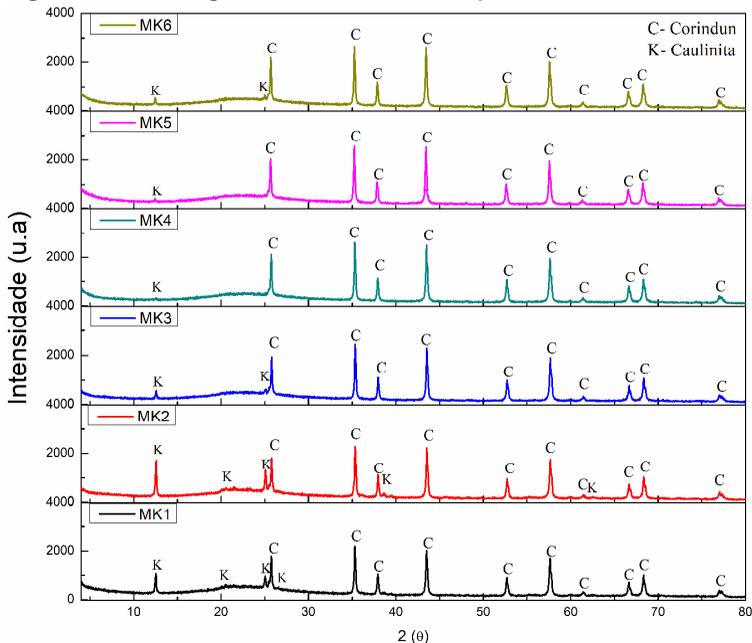
5.3.7 Difração de Raios-X (DRX) e Quantificação de Fases Pelo Método RIETVELD

Um dos objetivos específicos desta pesquisa é a caracterização do metacaulim, com ênfase na determinação do teor da fase amorfa.

A difração de raios-X é um dos ensaios de maior importância para comprovar a eficiência da calcinação dos materiais, visto que o metacaulim só é reativo devido a sua característica amorfa. Quanto maior o grau de amorfismo e menor o teor de impurezas, mais reativo o metacaulim é e, conseqüentemente, maior será seu desempenho em termos de reatividade química com o cimento Portland (ROCHA, 2005; SNELLINGS; SALZE e SCRIVENER, 2014).

Com a ajuda da quantificação de fases pelo método de Rietveld é possível quantificar a percentagem amorfa de cada amostra. A Figura 19 apresenta os difratogramas dos metacaulins *flash* produzidos.

Figura 19: Difratogramas dos metacaulins *flash*.



Fonte: Do Autor, 2020.

No difratograma da amostra de caulim, grandes picos de caulinita (ICSD 63192) foram detectados, após o tratamento térmico os picos de caulinita desaparecem gradualmente, confirmando a transformação da caulinita na fase amorfa e reativa metacaulinita e a eficiência nas calcinações realizadas. As seis calcinações analisadas mostram que ainda restam pequenos picos de caulinita, além dos picos de coríndon (ICSD 24851) referente ao padrão interno. Na amostra MK2 pode-se observar que foram detectados quatro pequenos picos de caulinita, e nas amostras MK4 e MK5 apenas um pico. A Tabela 12 apresenta o resultado da quantificação de fases pelo método de Rietveld, esta análise identifica qual amostra obteve maior teor de fase amorfa.

Tabela 12: Quantificação de fases pelo método Rietveld.

	% Caulinita	% Amorfo
MK1	16	84
MK2	23	77
MK3	7	93
MK4	1	99
MK5	6	94
MK6	10	90

Fonte: Do Autor, 2020.

O resultado da quantificação de fases foi importante e positivo para pesquisa, o valor de 99% de fase amorfa foi obtido pela amostra MK4, sendo que nenhuma literatura encontrada obteve um valor tão elevado de amorfismo, nem em metacaulins produzidos por imersão esse valor foi encontrado. Quatro das seis calcinações obtiveram $\geq 90\%$ de fase amorfa. A amostra MK2 foi o metacaulim *flash* que apresentou menor grau de amorfismo (77%), explicando também a maior quantidade de picos de caulinita mostrada no difratograma da Figura 16. Entretanto, esta porcentagem é consideravelmente elevada, visto que literaturas apresentam calcinações com graus de amorfismo de 74% e excelentes resultados de atividade pozolânica (MEDINA, 2011).

Shvarzman et al. (2003) mostraram o efeito do grau de amorfismo/ desidroxilação na atividade pozolânica de metacaulins por imersão e concluíram que o grau de amorfismo está ligado a resistência dos materiais cimentícios, principalmente com graus de amorfismo acima de 50%. Obtiveram R^2 de 0,9939 para correlações entre perda de massa e conteúdo de fase amorfa e R^2 de 0,9875 e 0,9602 para

correlação entre a resistência a compressão aos 90 dias e conteúdo de fase amorfa.

Na literatura poucas pesquisas caracterizando metacaulins calcinados instantaneamente são encontradas. San Nicolas (2013), em sua pesquisa com três diferentes metacaulins *flash*, obteve valor máximo de fase amorfa de 66% e 70% com 9 % e 2% de fase mulita. Já Teklay et al. (2015) produziram seis diferentes metacaulins variando a temperatura de calcinação de 691 °C a 1000 °C em calcinador instantâneo de chamas e conseguiram obter dois metacaulins *flash* com 91% de fase amorfa sem formação de fase mulita. Estes afirmam ainda que a quantidade de material amorfo é a quantidade de metacaulinita reativa no material.

Outro ponto importante observado foi que nenhuma das amostras apresentou formação da fase mulita, portanto mesmo na temperatura de 1100 °C não ocorreu formação de fase cristalina e diminuição na reatividade do metacaulim.

Para um melhor entendimento e validação dos resultados obtidos, foi realizada uma análise estatística através do software STATISTICA. Na Tabela 13 é apresentada a análise de variância ANOVA para o grau de amorfismo dos metacaulins que foram realizados de acordo com o planejamento estatístico.

Tabela 13: Análise de variância para o grau de amorfismo dos metacaulins.

Fator	SQ	v	MQ	F	P
(1) Temperatura	0,2500	1	0,2500	0,009452	0,938302
(2) Alimentação	240,2500	1	240,2500	9,083176	0,203956
Temp. x Aliment.	42,2500	1	42,2500	1,597353	0,426132
Erro	26,4500	1	26,4500		
SQtotal	309,2000	4			

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor.

Fonte: Do Autor, 2020.

Para essas condições e com 95% de confiança o valor de R^2 é de 0,9144 e o R^2 ajustado é de 0,65783 o que significa que há uma correlação forte.

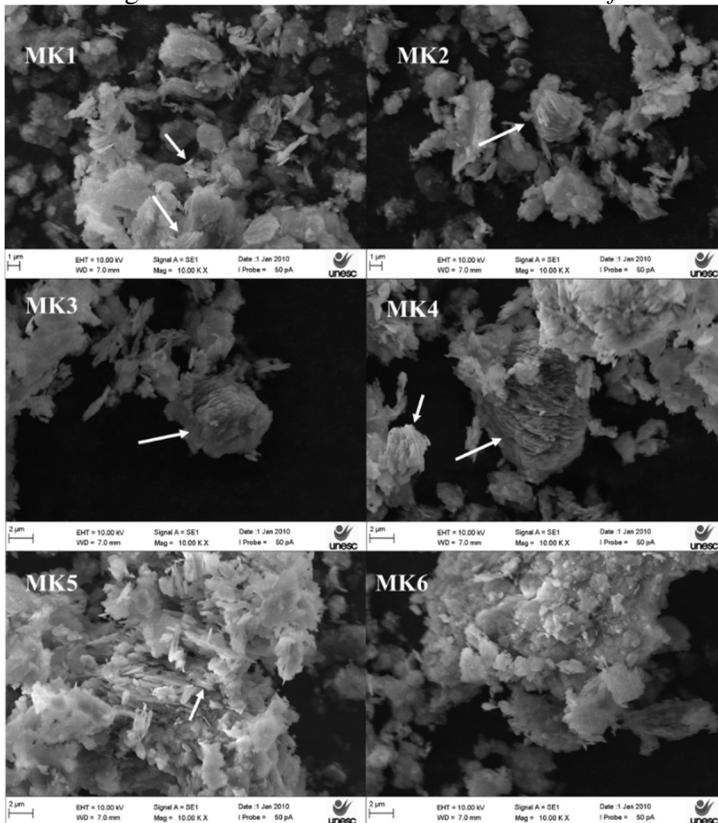
Segundo análise de variância ANOVA não houve uma diferença estatística significativa na variável de resposta do grau do amorfismo para os fatores (temperatura e fluxo de alimentação) e os intervalos

trabalhados nesta pesquisa. No entanto, foi importante para a caracterização do metacaulim flash produzido, pequenas diferenças no grau de amorfismo de um material podem sim ter uma influência muito significativa no comportamento frente a características como por exemplo a pozolanicidade (TEKLAY et al., 2015b).

5.3.8 Imagens dos Metacaulins por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos metacaulins *flash* produzidos são mostradas na Figura 20.

Figura 20: Imagens de MEV das amostras de metacaulins *flash*.



Fonte: Do Autor, 2020.

Todas as imagens mostram uma ampliação de 10000 X. Tipicamente, a microestrutura do caulim antes do tratamento térmico consiste em aglomerados de placas pseudo-hexagonais. Se tratando de metacaulins de alta reatividade, a expectativa é para que tenham partículas em formato lamelares, eventualmente com a presença de partículas tubulares (CLAVERIE et al., 2015). Visualmente não são observadas diferenças muito expressivas na morfologia dos metacaulins produzidos. Os metacaulins apresentam partículas hexagonais em formas de lamelas como esperado de acordo com a literatura.

A morfologia dos metacaulins é diferente da morfologia do caulim, apenas pela diferença na distância entre as camadas lamelares. Como explicado por Claverie et al. (2015) essa distância maior entre as lamelas é devido ao processo de desidroxilação, que ocorre à medida que as moléculas de água vão evaporando. Considerando que a desidroxilação na calcinação *flash* é muito rápida, pode ser que falte tempo suficiente para as lamelas se separarem completamente e como em seguida as partículas se resfriam, elas acabam mantendo esse formato.

San Nicolas (2013) cita que é comum encontrar partículas esféricas após calcinação *flash*, porém esse comportamento não foi encontrado nesta pesquisa, suponha-se que devido ao calcinador ser aquecido apenas com resistências elétricas, pois no reator de chamas as partículas sofrem derretimento ao circularem ao redor da chama.

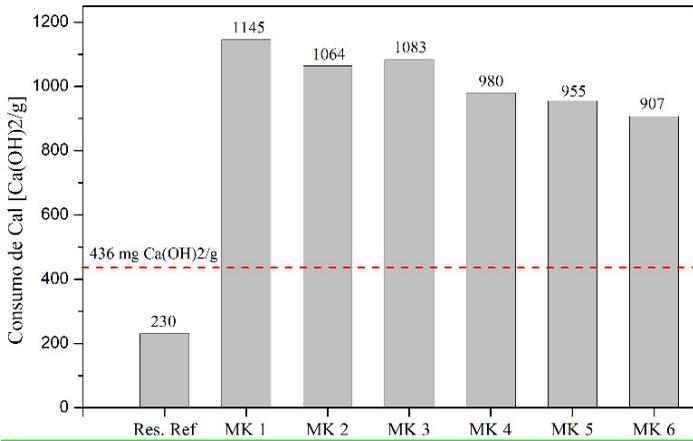
Uma única diferença significativa é encontrada na amostra MK6, não foram encontradas partículas lamelares como nas outras calcinações, deduzindo ser devido a maior temperatura de calcinação (1100 °C), temperatura em que as partículas já começam a sinterizar sendo observada já uma junção de partículas formando um só grão.

5.3.9 Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado (método chappelle test modificado)

Para avaliar a qualidade do metacaulim produzido foram realizados alguns ensaios normativos de modo a medir a atividade pozolânica das amostras. A Figura 21 apresenta os valores de consumo de Ca(OH)_2 das amostras de metacaulim.

Todas as amostras de metacaulim atingiram o dobro do valor exigido por norma. A amostra MK1 foi a que apresentou maior consumo, atingindo o valor de 1145 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, este valor ultrapassou 160% do valor exigido por norma.

Figura 21: Resultados dos ensaios de Chapelle Test Modificado.



Fonte: Do Autor, 2020.

A amostra MK6 foi a que apresentou menor reatividade neste ensaio, com um consumo de 907 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, a calcinação desta amostra foi a de maior temperatura (1100 °C), supondo-se que a alta temperatura já tenha influenciado na diminuição da reatividade do metacaulim. Com este ensaio é possível confirmar a eficiência das calcinações e produção dos metacaulins *flash* de alta reatividade. Com consumo de 230 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ o resíduo de refratário não atingiu o limite mínimo exigido pela norma. Na literatura é comum encontrar valores de 655 a 842 $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ para metacaulins calcinados por fornos mufla e rotativos (LACERDA, 2005; MOTHÉ, 2004; NASCIMENTO, 2009; REZENDE et al., 2012). Já resultados deste ensaio em metacaulins produzidos por calcinação *flash* são extremamente restritos na literatura. Um estudo feito por Nascimento (2019) comparou a atividade pozolânica de metacaulins produzidos tradicionalmente e por calcinação *flash*. O resultado do ensaio Chapelle Test apresentou o valor máximo de 736 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ no metacaulim *flash* produzido à temperatura de 900 °C.

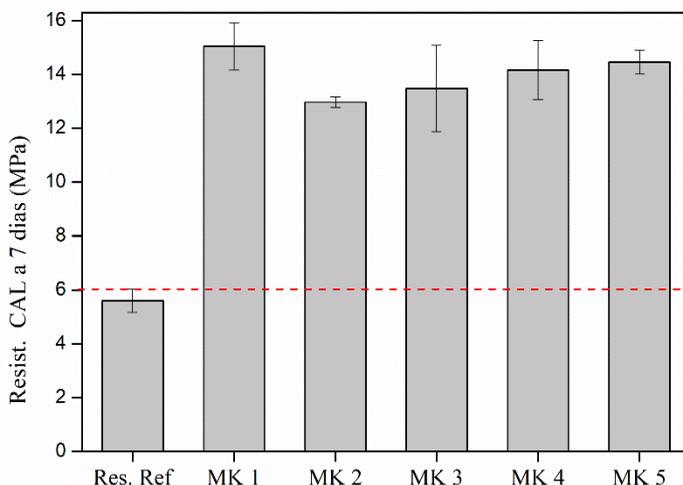
Avet (2016) expõe que quanto maior o teor de caulinita calcinada nas argilas cauliniticas, maior é a reatividade observada pelo Chapelle Test. No estudo foi utilizado um caulim de elevada pureza e através do ensaio de DRX e Rietveld foi possível comprovar que após calcinação *flash* a quantificação de fases os metacaulins apresentaram pequenas porcentagens de caulinita remanescente, estes valores tiveram relação

com os valores obtidos no Chapelle Test confirmando que quanto maior o grau de amorfismo maior é a reatividade do metacaulim.

5.3.10 Índice de atividade pozolânica a Cal aos 7 dias

O índice de atividade pozolânica com cal 7 dias é um ensaio normativo comum para mensurar a pozolanicidade de materiais cimentícios suplementares, os resultados apresentados na Figura 22 confirmam os resultados já apresentados pelo ensaio Chapelle Test.

Figura 22: Atividade pozolânica com Cal aos 7 dias.



Fonte: Do Autor, 2020.

Segundo a norma ABNT NBR 5751:2014 para um material ser considerado pozolânico ele deve apresentar uma resistência mínima de 6 MPa aos 7 dias. Todos os metacaulins *flash* apresentaram resistência superior a 13 MPa, mais que o dobro estipulado por norma. A maior resistência ocorreu na amostra MK1 que apresentou a resistência de 15,04 MPa \pm 0,88 MPa. Já o resíduo de refratário não atingiu o mínimo exigido por norma, com a resistência de 5,6 MPa \pm 0,43 MPa este não se enquadra normativamente como material pozolânico.

Na literatura igualmente como ocorreu para o ensaio Chapelle Test, são extremamente limitados trabalhos que apresentam este ensaio com metacaulins produzidos instantaneamente.

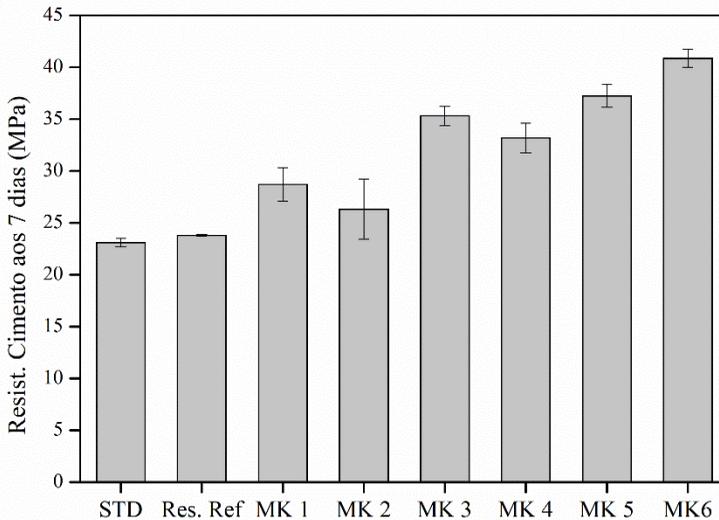
Segundo Nascimento (2019), o resultado do ensaio do índice de atividade pozolânica com Cal aos 7 dias com metacaulins *flash* apresentou em uma amostra resistência máxima de 19,9 MPa e 16,4 MPa em outra amostra.

Com metacaulins tradicionais autores apresentam resultados do índice de atividade pozolânica a Cal aos 7 dias com valores médios de 16 MPa . (MEDEIROS et al., 2015).

5.3.11 Índice de Desempenho com Cimento aos 7 dias

O índice de desempenho com cimento aos sete dias está expresso na Figura 23, este índice é medido através da resistência mecânica de corpos cilíndricos, seguindo as indicações da norma ABNT NBR 15894-2:2010.

Figura 23: Índice de Desempenho com Cimento aos 7 dias.



Fonte: Do Autor, 2020.

Para um melhor entendimento e validação dos resultados obtidos, foi realizada uma análise estatística no software STATISTICA. Na Tabela 14 é apresentada a análise de variância ANOVA para a resistência mecânica com cimento aos 7 dias dos metacaulins *flash* de acordo com o planejamento estatístico.

Tabela 14: Análise de variância para a resistência mecânica.

Fator	SQ	v	MQ	F	P
Temperatura (°C)	217,34	1	217,34	25,67	0,000362
Alimentação	0,77	1	0,77	0,09	0,77
Temp. x Alimen.	25,37	1	25,37	2,99	0,11
Erro	93,12	11	8,46		
SQtotal	336,61	14			

Onde: SQ é a soma dos quadrados; v é a variância (graus de liberdade); MQ é a média quadrática; F é o F-valor; p é o p-valor.

Fonte: Do Autor, 2020.

Com base na análise de variância ANOVA para essas condições e com 95% de confiança, o valor de R^2 é de 0,72336 e o R^2 ajustado é de 0,64792, com base na Tabela 15 pode-se afirmar que o valor de R^2 ajustado está entre os valores 0,49 e 0,81, indicando assim, uma forte correlação entre as variáveis.

Tabela 15: Classificação do coeficiente de determinação do R^2 ajustado.

Coeficiente	Correlação
$R^2_{\text{ajustado}} = 0$	Nula
$0 < R^2_{\text{ajustado}} \leq 0,09$	Fraca
$0,09 < R^2_{\text{ajustado}} \leq 0,49$	Média
$0,49 < R^2_{\text{ajustado}} \leq 0,81$	Forte
$0,81 < R^2_{\text{ajustado}} \leq 0,9801$	Fortíssima
$0,9801 < R^2_{\text{ajustado}} \leq 1$	Perfeita

Fonte: Adaptado de COUTINHO et al., 2012.

Analisando as resistências mecânicas pode-se concluir que a adição do metacaulim *flash* conferiu aos corpos-de-prova um aumento significativo na resistência mecânica, visto que os corpos de prova de referência apresentaram valor médio de 23,1 MPa \pm 0,41 MPa, os metacaulins apresentaram um incremento na resistência mecânica de 85% na amostra MK6, que atingiu a resistência média de 40,8 MPa \pm 0,86 MPa. Nesse ensaio, a resistência mecânica das amostras contendo o resíduo de refratário, atingiu a resistência média de 23,5 MPa \pm 0,08 MPa, mesmo não apresentando atividade pozolânica nos outros ensaios normativos, neste ensaio o resíduo apresentou boa característica de resistência supõe-se que devido ao índice de atividade pozolânica mesmo sendo abaixo da norma do Chapelle Test o mesmo apresentou alguma atividade pozolânica, o que pode ter contribuído para um leve aumento na resistência mecânica.

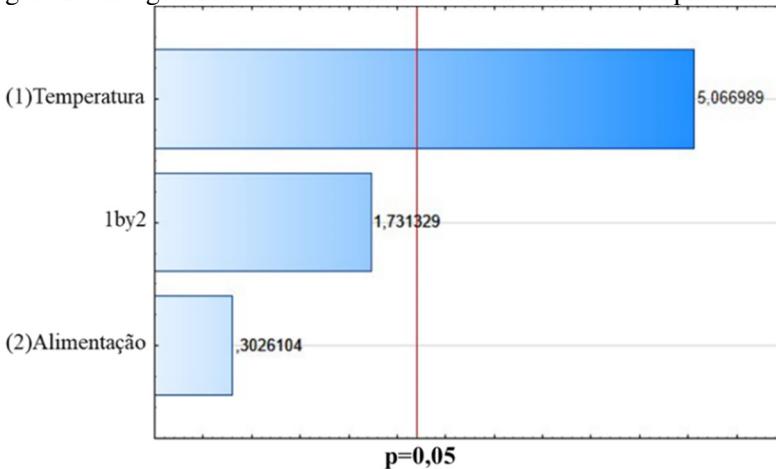
Souri et al. (2015) compararam diversos materiais pozolânicos e constataram no ensaio mecânico que a resistência dos corpos de prova com adição de metacaulim supera a resistência padrão com apenas 1 dia de cura e aos 7 dias a resistência das amostras com adição de metacaulim já ultrapassa 32%.

San Nicolas (2013) comparou metacaulins por método de imersão e calcinação *flash* e observou que a calcinação *flash* atribuiu maior resistência ao longo prazo devido ao efeito de preenchimento de poros.

Conforme análise, a variável temperatura das calcinações foi um fator significativo que conferiu acréscimo da resistência mecânica aos metacaulins *flash*.

A Figura 24 apresenta o diagrama de Pareto, este recurso gráfico ajuda a identificar quais os parâmetros e interações têm influência significativa sobre as variáveis de resposta.

Figura 24: Diagrama de Pareto da resistência mecânica à compressão.

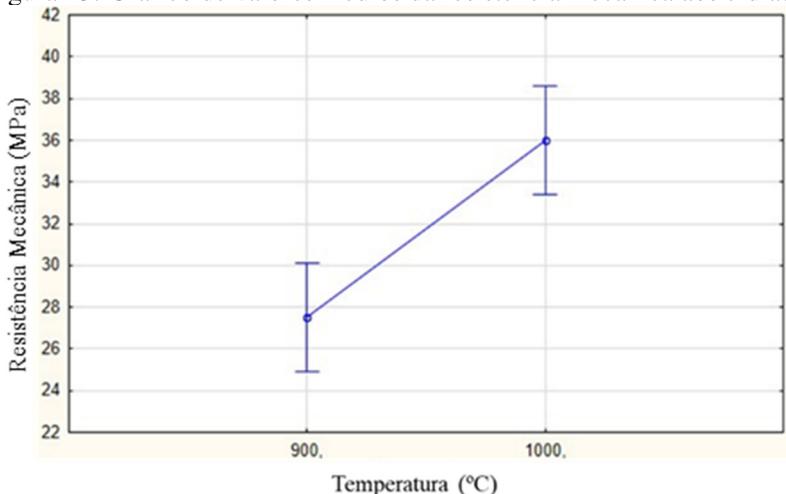


Fonte: Do Autor, 2020.

É possível perceber que a variável de resposta temperatura possui significância sobre a resistência mecânica aos 7 dias sobre os metacaulins produzidos a nível de 95% de confiança. A alimentação e a interação entre temperatura e alimentação não apresentaram influência significativa na resistência mecânica dos corpos de prova.

A figura 25 exibe o gráfico de médias que representa a relação entre as médias dos resultados de resistência mecânica e temperatura de calcinação.

Figura 25: Gráfico de valores médios da resistência mecânica aos 7 dias.



Fonte: Do Autor, 2020.

Analisando o gráfico dos valores médios percebe-se o aumento dos valores médios na resistência mecânica em relação à temperatura de calcinação do metacaulim *flash*.

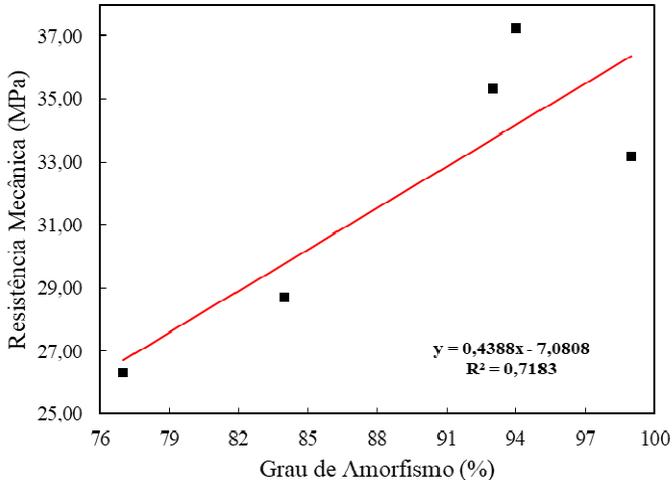
Depois de todos os ensaios realizados algumas correlações foram feitas com os resultados, de modo a encontrar interações significativas de um resultado com o outro. De todas as correlações feitas somente duas apresentaram resultado significativo (R^2 acima de 0,70), confirmando que a correlação entre estes resultados é positiva para as propriedades do metacaulim *flash* produzido. A Figura 26 apresenta a correlação entre a resistência mecânica dos corpos-de-prova com o grau de amorfismo dos metacaulins *flash*.

Foi encontrada uma correlação significativa com $R^2 = 0,7183$ indicando uma tendência forte. A resistência mecânica apresentou os valores mais altos nas amostras com maior grau de amorfismo.

San Nicolas et al. (2014) apresentaram que a atividade pozolânica do metacaulim produzido pareceu ser o principal fator que influenciou positivamente no aumento da resistência mecânica. Já nesta pesquisa

pode-se deduzir que o grau de amorfismo foi o fator que mais ajudou a melhorar a resistência mecânica e conseqüentemente a reatividade do metacaulim produzido.

Figura 26: Relação entre Grau de amorfismo x resistência mecânica.



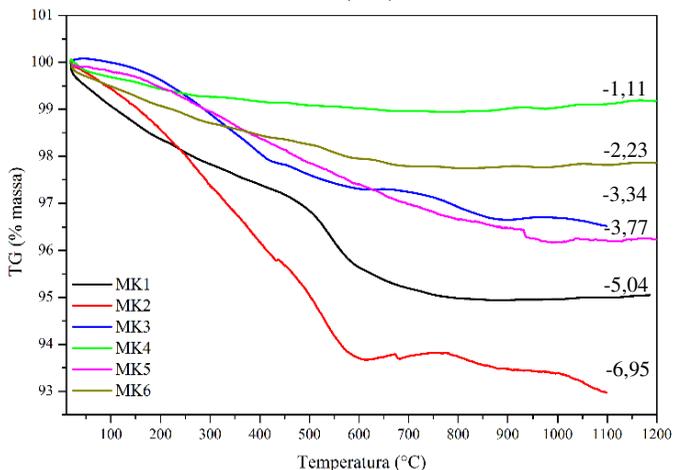
Fonte: Do Autor, 2020.

5.3.12 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)

O ensaio de DSC-TG dos metacaulins *flash* foi realizado com o intuito de conferir se ainda há perda de massa relacionada ao processo de desidroxilação da caulinita nas curvas TG e nas curvas de DSC, observar os picos de cristalização da fase mullita formados em temperatura controlada.

Pela análise TG (Figura 27) observam-se diferentes perdas de massa entre as amostras. A amostra MK4 foi a que sofreu menor perda de massa, apenas 1,11%, confirmando uma excelente calcinação, pois garantiu a perda de massa de quase 92% das hidroxilas presentes no caulim comercial. Já as amostras MK5 e MK6 apresentaram uma perda de massa significativa, sendo 5,04 e 6,95% respectivamente, indicando que não houve desidroxilação completa, porém a desidroxilação que ocorreu foi suficiente para produzir um metacaulim de elevada atividade pozolânica.

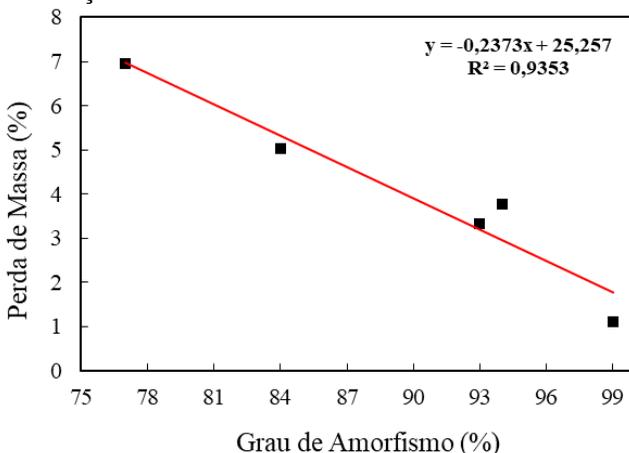
Figura 27: Curvas de análise térmica (TG) dos metacaulins.



Fonte: Do Autor, 2020.

A Figura 28 apresenta uma correlação positiva entre a perda de massa e o grau de amorfismo dos metacaulins.

Figura 28: Relação entre a Perda de Massa x o Grau de Amorfismo.



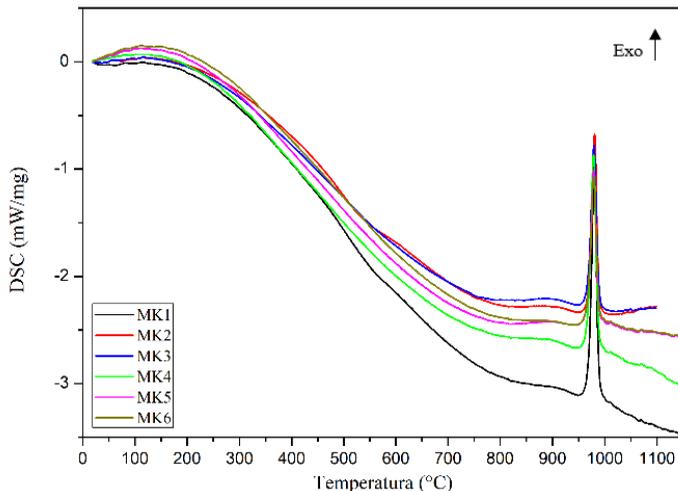
Fonte: Do Autor, 2020.

A relação entre o grau de amorfismo dos metacaulins e a perda de massa apresentou uma correlação significativa, o valor de R^2 igual a 0,9353 é considerada uma interação fortíssima. Pode-se observar que conforme o grau de amorfismo aumenta há uma menor perda de massa,

o que indica o potencial positivo do método de processamento utilizado nesta pesquisa para a obtenção de metacaulins *flash*. A mesma correlação fortíssima entre grau de amorfismo e perda de massa foi encontrada na pesquisa realizada por Shvarzman, et al (2003).

A Figura 29 apresenta as curvas de DSC para todas as amostras de metacaulins *flash* produzidas.

Figura 29: Curvas de análise térmica (DSC) dos metacaulins.



Fonte: Do Autor, 2020.

Pela análise de DSC dos metacaulins *flash* é possível observar que o pico endotérmico da decomposição da caulinita e formação de metacaulinita estão ausentes indicando a desidroxilação. Somente a amostra MK2 apresenta um suave pico endotérmico entre 450 °C e 600 °C, relacionando as curvas de DSC e TG da amostra MK2, percebe-se que foi a amostra que apresentou maior perda de massa (6,95%). Pode-se dizer que esta amostra ainda necessitava de uma maior temperatura e/ou tempo para sofrer a desidroxilação completa, este resultado confere com a quantificação de fases. A análise de Rietveld mostra que a amostra MK2 ainda contém 23% de caulinita que não sofreu desidroxilação.

Todas as amostras apresentaram um pequeno pico endotérmico próximo a 950 °C, conforme Santos (1992) indica a perda da estrutura de metacaulinita. Em sequência, entre 950 °C a 1000 °C há o pico exotérmico de nucleação da mulita, formado apenas no ensaio de DSC

com temperatura controlada confirmando que na calcinação *flash* não ocorreu a fase cristalina de mulita.

Industrialmente os resultados obtidos tornam o processo de calcinação *flash* mais eficiente e viável, pois mesmo com um intervalo de temperatura amplo, foi possível observar que não houve excesso de temperatura, nem formação de mulita, conseqüentemente pode-se trabalhar com a segurança de maiores fluxos de alimentação e temperaturas elevadas sem que ocorra a perda de reatividade no material produzido devido à formação de fases cristalinas.

6 CONCLUSÃO

As conclusões obtidas com o estudo cinético permitiram identificar as temperaturas de formação da fase mulita, para definição dos intervalos de trabalho no reator *flash*, visto que a fase mulita diminuiria a atividade pozolânica do metacaulim produzido.

Os resultados da caracterização do metacaulim *flash* produzido mostraram excelentes resultados quanto à alta reatividade. Observam-se algumas vantagens em relação às propriedades adquiridas com esse método de produção:

- O metacaulim *flash* produzido se enquadra na norma ABNT NBR 15894:2010 com índice de desempenho com cimento aos sete dias ultrapassando 78% da resistência dos corpos-de-prova de referência ($23,11 \pm 0,41$ MPa). O MK6 apresentou maior resistência, com $40,8 \pm 0,86$ MPa, e o MK2 apresentou menor resistência com $26,31 \pm 2,90$ MPa. Todas as amostras apresentaram resíduo inferior a 10% atendendo também as especificações da norma.

- Os ensaios normativos para classificação de materiais pozolânicos também apresentaram valores significativos quanto à reatividade do metacaulim *flash*. No ensaio Chappelle Test Modificado todas as amostras tiveram um valor superior a 436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, que é o valor mínimo fixado pela norma ABNT NBR 15895:2010. Sendo a amostra MK1 a que apresentou o maior consumo, 1145 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Com respeito ao ensaio de atividade pozolânica com cal aos sete dias, a amostra MK1 também apresentou maior resistência mecânica, sendo que todas as amostras atingiram o valor mínimo pré-estabelecido de 6 MPa.

- Nas análises térmicas dos metacaulins foi possível concluir que nas temperaturas trabalhadas não houve formação da fase mulita, mesmo no ensaio à temperatura acima de 1000 °C, com isso se mostra que este processo de calcinação, é uma alternativa industrial e tecnicamente viável para a fabricação de metacaulins de alta reatividade sem desperdícios térmicos com a calcinação em temperaturas inapropriadas e sem formação de fases cristalinas.

- A análise estatística mostrou que a variação da temperatura de calcinação teve influência significativa na resistência mecânica com cimento aos sete dias dentro dos limites trabalhados. Estatisticamente o grau de amorfismo não apresentou significância, porém houve uma relação direta com a resistência mecânica, à medida que aumenta o grau de amorfismo aumenta a resistência mecânica.

- A energia de ativação da fase cristalina mulita encontrada através do modelo matemático de Kissinger foi de $1170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, uma energia de ativação mais alta a que encontrada usualmente.

- A caracterização do resíduo de refratário demonstrou que o mesmo não se adequa às normas para materiais pozolânicos. O ensaio normativo Chapelle Test Modificado apresentou resultado de 230 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ valor abaixo de 436 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ exigido por norma. No ensaio de índice de atividade pozolânica com Cal aos sete dias o resíduo apresentou resistência de $5,6 \text{ MPa} \pm 0,43 \text{ Mpa}$ também não atingindo o mínimo de 6 MPa exigido por norma. Apenas no ensaio de resistência mecânica com cimento aos sete dias o resíduo apresentou uma resistência de 1,7% maior em relação aos corpos-de-prova padrão, porém para o mesmo ser utilizado como SCM deveria cumprir com todas as exigências normativas.

Este estudo proporcionou novos resultados positivos e importantes para a literatura existente. Concluindo que o uso de metacaulim flash em substituição parcial ao cimento pode auxiliar fortemente nas questões ambientais, gerando menor quantidade de emissões de CO_2 e melhorando as características técnicas dos materiais cimentícios.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do presente trabalho são sugeridos os seguintes estudos futuros:

- Utilizar o metacaulim flash produzido para outros fins, como produção de geopolímeros e zeólitas.
- Investigar mais profundamente a relação entre o grau de amorfismo e o desempenho pozolânico do metacaulim flash.
- Realizar ensaios mecânicos com adição do resíduo de refratário e adição do metacaulim flash em proporções 50/50 para verificar se deste modo os ensaios normativos consigam atingir os valores exigidos pelas normas ABNT NBR.

REFERÊNCIAS

_____ **Areia normal para ensaio de cimento – Especificação:** NBR 7214. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____ **Cimento Portland composto – Especificação:** NBR 11578. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

_____ **Concreto – procedimento para moldagem e cura de corpos de prova:** NBR 5738. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____ **Materiais pozolânicos – Requisitos.** NBR 12653. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____ **Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal – Método de ensaio:** NBR 5751. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____ **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado:** NBR 15895. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____ **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de umidade:** NBR NM 24. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

_____ **Materiais refratários – Terminologia:** NBR 8826. Rio de Janeiro, 2014.

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

_____ **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias:** NBR 15894. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____ **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm:** NBR 15894. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____. **Resíduos sólidos - classificação: NBR 10004**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ACORDI, J. **Desenvolvimento e caracterização de produtos cimentícios a partir de resíduos de madeira: cinza volante e cinza de grelha**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 146 p. Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, 2017.

ADAMS, F. E. Ray Absorption and Diffraction - Overview. **Reference Module in Chemistry. Molecular Sciences and Chemical Engineering**. p. 365-377, 2017.

ALVES, H. P. A. et al. Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19086–19090, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-150: Standard Specification for Portland Cement**. Disponível em: <ftp://ftp.ecn.purdue.edu/olek/PTanikela/To%20Prof.%20Olek/ASTM%20standards/Portland%20cement%20ASTM%20C%20150.pdf>. Acesso em: 10 julho. 2018.

ANTAL, D., HÚLAN, T., ŠTUBŇA, I., ZÁLESKÁ, M., TRNÍK., A. The influence of texture on elastic and thermophysical properties of kaolin- and illite-based ceramic bodies. **Ceramics International**. v. 43, p. 2730-2736, 2016.

ARRUDA, F. et al. Applied Clay Science Technological characterization of kaolin : Study of the case of the Borborema – Seridó region (Brazil). **Applied Clay Science**, v. 44, n. 3–4, p. 189–193, 2009.

ASHBY, Michael F; JONES, David R.H. Engenharia de materiais. ELSEVIER, v. 2. Rio de Janeiro, p. 436, 2007.

AVET, F.; LI, X.; SCRIVENER, K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 40–48, 2018.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos

cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 16, n. 3, p. 797–810, 2012.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org). *Concreto: ciência e tecnologia*. v. 1. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 185-232.

BARROSO, T. R. **Estudo da Atividade Pozolânica e da Aplicação em Concreto de Cinzas do Bagaço de Cana-de-Açúcar com Diferentes Características Físico- Químicas**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). 132p. Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2011.

BENALI, F.; et al. Thermo-mechanical characterization of a silica-alumina refractory concrete based on calcined algerian kaolin. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 9703–9711, 2016.

BENNET JP, KWONG KS. Recycling practices of spent MgO-C refractories. **Journal Min Matls Charact**. v. 1, p. 69-79, 2002.

BRIDSON, D.; DAVIES, T. W.; HARRISON, D. P. Properties of flash-calcined kaolinite. **Clays & Clay Minerals**, v. 33, n. 3, p. 258–260, 1985.

BRYKOV, A., KRASNOBAEVA, S., MOKEEV, M. Hydration of portland cement in the presence of highly reactive metakaolin. **Materials Sciences and Applications**. Vol. 6 - Ed. 5. p. 391 – 400, 2015.

BURUBERRI, L. H. **Uso de lamas e cinzas da indústria da celulose em clínquer**. Dissertação (Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica). Universidade de Aveiro. Portugal, 2014.

CAI, R.; et al. The early hydration of metakaolin blended cements by non-contact impedance measurement. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 70–81, 2018.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed Rio de Janeiro: LTC, p. 705, 2008.

CBIC - Câmara Brasileira da Indústria da Construção. **Cimento. Consumo, Produção e Valores de Materiais de Construção**. 2019. Disponível em: <<http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>>. Acesso em: 12 de jan. de 2020.

CHAKRAVORTY, A. K., GHOSH, D. K. Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 1401-1406, 1991.

CHATHAM HOUSE. **Explainer: why cement is a major contributor to climate change**. 2018. Disponível em: <<https://www.chathamhouse.org/file/explainer-why-cement-major-contributor-climate-change>>. Acesso em: 7 de nov. de 2019.

CHEN, Y.; WANG, M. Kinetics of secondary mullite formation in kaolin – Al₂O₃ ceramics. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 231–235, 2004.

CHOWDHURY, S.; MISHRA, M.; SUGANYA, O. The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 6, n. 2, p. 429–437, 2015.

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Concreto: ciência e tecnologia**, v. 1. São Paulo: IBRACON, 2011. Cap 11, p. 381-413.

CLAVERIE, M.; et al. Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination: Formation of spherical particles. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 247–255, 2015.

COIMBRA, M. A., LIBARDI, W., MORELLI, M. R. Estudo da influência de cimentos na fluência em concretos para a construção civil. **Cerâmica**, v. 52, p. 98–104, 2006.

COSTA, L. F. **Estudo do bagaço da cana de açúcar como material para construção civil no estado de pernambuco – sistema ternário com metacaulim e cal hidratada**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental). 86 p. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

COUTINHO, L. S. A. L.; et al. Modelagem do tempo de execução de obras civis: estudo de caso na Universidade Federal do Pará. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 1, p. 243-256, jan./mar. 2012.

CUNHA, M. F., FORTI, B. A., SILVA, B. I., Tendências da normalização de metacaulim para uso em concretos. **Anais**. 53º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON. p. 46, 2010.

DE FARIA, R. M., **Beneficiamento e caracterização físico-química dos resíduos refratários de usinas siderúrgicas**. Monografia. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

DE LIMA. A. J. M., IWAKIRI. S., LOMELÍ-RAMÍREZ. M. G. Utilização de resíduos de Pinus spp, metacaulim de alta reatividade e resíduo de cerâmica calcinada em compósitos cimento-madeira. **Madera y Bosques**. v. 17, n. 2, p. 47-65, 2011.

DEMETER TECHNOLOGIES, Demeter. Disponível em: <http://www.demeter-technologies.fr/demeter.php>. Acesso em: 17 de jan. de 2020.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 121-127, 2010.

EL-DIADAMONY, H.; et al. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **HBRC Journal**, v. 14, n. 2, p. 150-158, 2018.

FABBRI, B.; GUALTIERI, S.; LEONARDI, C. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 73, n. 1, p. 2-10, 2013.

FIGUEIREDO, J. M. R. et al. Influência da composição e das variáveis de processamento de formulações à base de argilas - uso em materiais refratários. **Cerâmica**. v. 64, p. 10-19, 2018.

FLEESON, W.; et al. Estudo da calcinação de rejeito de mineração de carvão para aplicação como pozolana. **Journal of Personality and Social Psychology**, v. 1, n. 1, p. 1188-1197, 2017.

FRÍAS, M.; DE ROJAS, M. I. S.; CABRERA, J. Effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 209–216, 2000.

GASPARINI, E.; et al. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. **Applied clay science**. v. 80-81, p. 417-425, 2013.

GABRIEL, L.; et al. Valorization of water treatment sludge waste by application as supplementary cementitious material. **Construction and building materials**, v. 223, p. 939–950, 2019.

GEROTTO, M. V.; et al. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 200–209, 2000.

HOPPE, J. F. **Sistemas Cimento, Cinza Volante e Cal Hidratada: Mecanismo De Hidratação, Microestrutura E Carbonatação de Concreto**. Tese. (Doutorado em Engenharia da Construção Civil). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

ILÍĆ, B.; et al. Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 173–181, 2016.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**. vol. 57, no. 4, p. 217, 1956.

KOLLI, M.; et al. Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin. **Ceramics International**, v. 33, n. 8, p. 1435–1443, 2007.

LACERDA, C. S. **Estudo da Influência da Substituição de Cimento Portland por Metacaulim em Concretos**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia em Construção Civil). 230 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

LEVY, J. H.; HURST, H. J. Kinetics of dehydroxylation, in nitrogen and water vapour, of kaolinite and smectite from australian tertiary oil shales. **Fuel**. v. 72, p. 873-877, 1993.

LIMA, A. B. **O processo produtivo do cimento portland**. Monografia. (Engenharia de Recursos Minerais). 39 p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

LIMA, P. E. A. **Caulim calcinado: estudo cinético da dissolução do alumínio em meio ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa**. Tese. (Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica). 113 p. Universidade Federal do Pará, 2016.

LIMA, R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz**. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). 113 p. Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.

MADALENA, L. M. N. **Influência do teor em pozolana na reatividade e nas características mecânicas de argamassas**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). 79 p. Universidade Nova de Lisboa. 2013.

MAGALHÃES, A. G. DE. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno**. Tese. (Doutorado em engenharia de estruturas) Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Minas Gerais. 2015.

MALVERN PANALYTICAL. **Difração laser**. 2016. Disponível em: <<http://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction/>>. Acesso em: 05 de dezembro de 2019.

MEDEIROS, M. H. F.; et al. Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal usando Difração de Raios X. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 3, p. 19–29, 2015.

MEDINA, E. A. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com Cimento Portland e hidróxido de cálcio**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Construção Civil). 134 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.

MEHTA, P. K. Natural pozzolans. In: **Supplementary cementing materials for concrete**. Edited by V. M. Malhotra. Canadá, 1987.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. IBRACON. 2. ed. p. 674, 2008.

MEHTA, A.; ASHISH, D. K. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review. **Journal of Building Engineering**. 2019.

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

MELLER, N.; KYRITSIS, K.; HALL, C. The hydrothermal decomposition of calcium monosulfoaluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and β -anhydrite: An in-situ synchrotron X-ray diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 10, p. 2743–2747, 2009.

MORAIS, M. R. C., DE SANTANA, D. L., MARTELLI, M. C., NEVES, R. F. Síntese de zeólita p utilizando como precursor rejeito de caulim da região amazônica: aplicação como adsorvente na secagem de gases. **Anais**. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2011.

MORRIS H.H., GUNN F.A. **Kaolin**. Industrial and Engineering Chemistry, vol. 52(5), p. 370 – 376 1960.

MOTHÉ, L. P. **Avaliação das condições ideais para a produção de metacaulinita através da análise da sua atividade pozolânica**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). 86 p. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2004.

MURAT. M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I – Preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concret Research**. v.13, p. 259-266, 1983.

NASCIMENTO, R. M. **Estudo da aditivação do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação *flash* em**

cimento portland. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. 89 p. Universidade Federal do Paraná, 2009.

NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto.** 5. ed. São Paulo: Pini, p. 912, 2015.

NICOLAS, R. S. **Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash.** Thèse. (L'obtention du Doctorat de L'université de Toulouse). 325 p. Université Paul Sabatier - Toulouse III, Français, 2012.

ONDRU, J.; et al. Influence of mechanical activation on DC conductivity of kaolin. **Applied Clay Science**, v. 154, n. December 2018, p. 36–42, 2018.

ONDRO, T.; et al. Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 678, p. 178312, 2019.

ORTEGA, A.; ROUQUEROL, F.; AKHOUAYRI, S.; LAUREIRO, Y.; ROUQUEROL, J. Kinetic study of the thermolysis of kaolinite between -30°C and 1000°C by controlled rate evolved gas analysis. **Applied clay science.** v. 8, n. 2-3, p. 207-214, 1993.

POON, C. S.; et al. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 9, p. 1301–1306, 2001.

PTÁČEK, P.; et al. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta.** v.501, n.1-2, p. 24-29, 2010.

RAMACHANDRAN, V. S.; et al. Thermoanalytical Techniques. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials.** Norwich, NY. p. 1-34, 2002.

RAPHAËLLE, P.; MARTIN, C.; RAPHAËL, B. Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 421–429, 2019.

REZENDE, M. L.; et al. Uso de metacaulim em concreto seco: uma

abordagem por superfície de resposta. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 3, p. 135–146, 2012.

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 84 p. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

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.

SAMSON, G.; CYR, M.; XIAO, X. Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 50–64, 2017.

SAN NICOLAS, R.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. Characteristics and applications of flash metakaolins. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 253–262, 2013.

SAN NICOLAS, R.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 55, p. 313–322, 2014.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 2ª Edição revisada, Volume 2, 1992.

SANTOS, T. A., ARGOLLO, R. A., ANDRADE, M. C., RIBEIRO, D. V. Influência da temperatura de calcinação na pozolanicidade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). **Anais**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN, Brasi; p. 1740-1751, 2016.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. Tese. (Doutorado em Engenharia Civil). 267 p. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SIDDIQUE, R.; KAHN, M. I. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**. v. 43, n. 3-4, p. 392-400, 2009.

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

SIDDIQUE, R. KAHN, M. I. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **Supplementary Cementing Material**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2011.

SIMÃO, L. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 100 p. Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, 2016.

SNELLINGS, R.; et al. Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments. **Applied Clay Science**, v. 129, p. 35–39, ago. 2016.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 89–98, 2014.

SOURI, A.; et al. Cement and Concrete Research Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 47–59, 2015.

SPERINCK, S.; et al. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin - a molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry**. v. 21, p. 2118–2125, 2011.

ŠTUBŇA, I.; VARGA, G.; TRNÍK, A. Investigation of kaolinite dehydroxylations is still interesting. **Építőanyag**, v. 5, p. 3–6, 2006

SUN, T.; et al. Comparing pozzolanic activity from thermal-activated water-washed and coal-series kaolin in Portland cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 117092, 2019.

SUNG, Y. Kinetics analysis of mullite formation reaction at high

temperatures. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2157–2162, 2000.

SURANENI, P.; WEISS, J. Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 273–278, 2017.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Academic Press Ltd. 1992.

TEKLAY, A.; et al. Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 11–19, 2014.

TEKLAY, A.; et al. Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner. **Applied Clay Science**, v. 103, p. 10–19, 2015a.

TEKLAY, A.; et al. Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner. **Applied Clay Science**, v. 103, p. 10–19, jan. 2015b.

TEKLAY, A.; YIN, C.; ROSENDAHL, L. Flash calcination of kaolinite rich clay and impact of process conditions on the quality of the calcines: A way to reduce CO₂ footprint from cement industry. **Applied Energy**, v. 162, p. 1218–1224, 2016.

TEODORO, R. **Avaliação das características de diferentes metacaulins e sua influência na estrutura interna do concreto e em propriedades ligadas à durabilidade**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil) p. 193. Universidade Federal de Goiás. 2016.

TIRONI, A.; et al. Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 211–217, 2015.

VARGA, G., TMIK, A. **Investigation of kaolinite dehydroxylation is still interesting**. **Építőanyag**, v. 58, p. 6-9, 2006a.

VARGA, G. TMIK, A. **Struktúra kaolinitu a metakaolinitu**. **Silikátnik**, v. 3, p. 11-19, 2006b.

VIEIRA, A. A. P. **Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica**

vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Urbana). 127 p. Universidade Federal da Paraíba. 2005.

VOGLIS, N.; et al. Identification of Composite Cement Hydration Products by Means of X-Ray Diffraction. **Mikrochimica Acta**. v.126, p.181-183, 2001.

VYAZOVKIN, S.; et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochemica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

VYAZOVKIN, S.; et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochemica Acta**, v. 590, p. 1–23, 2014.

YANG, L. et al. Preparation and stability of Al₂O₃ nano-particle suspension of ammonia e water solution. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, p. 3643–3647, 2011.

ZHANG, C.; et al. The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1466–1471, 2017.