

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL
DO METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE

Autor: Guilherme Gallo Neves Rocha

Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

Belo Horizonte, dezembro de 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

Guilherme Gallo Neves da Rocha

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL
DO METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, com ênfase em Ciência e Engenharia de Materiais.

Belo Horizonte, dezembro de 2005

A toda a minha família, que sempre me deu apoio e estrutura para minha formação
pessoal e profissional;

À Metacaulim do Brasil e seus diretores, especialmente ao Eng. Marco Antônio
Rabello, incansável na busca de novos materiais e tecnologia voltada à construção civil
no Brasil e no mundo.

AGRADECIMENTOS

À Metacaulim do Brasil e seu proprietário, Marco Antônio Rabello, que proporcionou total apoio à realização de diversos ensaios laboratoriais e forneceu inúmeras informações técnicas para o enriquecimento técnico deste trabalho, e fornecimento de amostras do Metacaulim de Alta Reatividade, comercializado sob a marca Metacaulim HP;

Ao gerente de desenvolvimento tecnológico da Lafarge Concreto, Esdras Poty de França, meu primeiro mentor e professor de concreto e materiais de construção;

Ao Dr. Paulo Helene, professor da Escola Politécnica da Universidade São Paulo, atual presidente do Ibracon (Instituto Brasileiro do Concreto) e grande defensor da tecnologia aplicada à obtenção de concretos duráveis e resistentes;

Ao ilustre consultor de obras Francisco G. Holanda, diretor da Holanda Engenharia, pela valiosa contribuição para o enriquecimento deste trabalho;

Ao Carlos Oliveira, colega da UFMG, quem deu suporte para a realização de diversos ensaios laboratoriais;

Ao meu orientador, Wander L. Vasconcelos, quem proporcionou base sólida e estratégica no desenvolvimento desta dissertação.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
1 Introdução e motivação do tema.....	1
2 Objetivo.....	8
3 Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 O Metacaulim – descrição e história.....	9
3.2 Processo de Fabricação.....	13
3.2.1 Matéria-prima.....	13
3.2.2 Industrialização.....	14
3.2.3 Parâmetros de controle de qualidade.....	16
3.3 Metacaulim de baixa, média e alta reatividade.....	16
3.3.1 Definições.....	16
3.3.2 Nível de vitrificação.....	18
3.3.3 Efeito pozolânico.....	18
3.3.4 Oferta de mercado.....	19
3.3.5 Impacto ambiental.....	20
3.4 Técnicas de caracterização do Metacaulim de Alta Reatividade.....	21
3.4.1 Características químicas.....	21
3.4.2 Características físicas.....	27
3.5 Aplicações do Metacaulim de Alta Reatividade.....	32

3.5.1	Concretos.....	32
3.5.2	Caldas cimentícias.....	33
3.5.3	Fibrocimento.....	34
3.5.4	Grautes.....	35
3.5.5	Argamassas.....	36
3.5.6	Outras aplicações.....	37
3.6	Benefícios do Metacaulim em produtos à base de cimento Portland.....	39
3.6.1	Resistência mecânica (compressão, cisalhamento, tração e flexão).	39
3.6.2	Resistência à abrasão.....	40
3.6.3	Módulo de elasticidade.....	40
3.6.4	Resistência ao impacto, fadiga e vibrações.....	41
3.6.5	Dutilidade.....	42
3.6.6	Porosidade e absorção de água.....	42
3.6.7	Resistividade elétrica.....	43
3.6.8	Penetração de íons cloreto.....	44
3.6.9	Carbonatação.....	44
3.6.10	Retração.....	45
3.6.11	Coesão no estado fresco.....	46
3.6.12	Reação álcali-agregado.....	47
3.6.13	Calor de hidratação.....	48
3.6.14	Corrosão de armaduras.....	50
3.6.15	Outros parâmetros.....	51
4	Metodologia.....	52
4.1	Seleção dos Materiais.....	52

4.2	Caracterização dos Materiais.....	53
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4.2.2	Composição química.....	53
4.2.3	Identificação de fases.....	54
4.2.4	Análise granulométrica.....	54
4.2.5	Área superficial específica.....	54
4.2.6	Picnometria.....	54
4.2.7	Finura por peneiramento.....	54
5	Resultados e Discussões.....	56
5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
5.2	Composição química.....	58
5.2.1	Fluorescência de raios X.....	58
5.2.2	Composição química via úmida.....	58
5.2.3	EDS.....	61
5.3	Identificação de fases.....	67
5.4	Análise granulométrica.....	69
5.5	Área superficial específica.....	71
5.6	Picnometria.....	73
5.7	Finura por peneiramento.....	74
5.8	Discussão geral.....	75
6	Conclusões.....	77
7	Referências Bibliográficas.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Usina Hidrelétrica Eng. Souza Dias (“Jupia”)	11
Figura 3.2 – Usina Hidrelétrica Irapé	11
Figura 3.3 – Usina Hidrelétrica Capim Branco I	12
Figura 3.4 – Usina Hidrelétrica Capim Branco II	12
Figura 3.5 – Vista aérea das instalações de uma fábrica de Metacaulim de Alta Reatividade	15
Figura 3.6 – Difração de raios X – Lei de Bragg	22
Figura 3.7 – Equipamento para difração e fluorescência de raios X	23
Figura 3.8 – Equipamento para análise em EDS	24
Figura 3.9 - Microscópio eletrônico de varredura	28
Figura 3.10 - Difrátômetro a Laser	29
Figura 3.11 - Equipamento para a determinação da área específica por adsorção de nitrogênio através do método BET	32
Figura 3.12 – Visão geral de uma linha de produção de telhas de amianto utilizando o processo “Hastchek”	34
Figuras 3.13 – Exemplos de aplicação de fibrocimento em GFRC e outros métodos	35
Figura 3.14 – MEV da fibra cerâmica de Metacaulim fabricada pelo método de sopro (cortesia Unifrax, Brasil)	38
Figura 3.15 – Indústria Pehiney, EUA, desenvolveu e utiliza o geopolímero refratário para o lançamento de ligas de alumínio/lítio a altas temperaturas	38
Figura 3.16 – Blocos em geopolímero refratários	38
Figura 3.17 – Concreto elaborado com cimento geopolimérico, EUA, sendo lançado em pista de aeroporto	39

Figura 3.18 – Um compósito de carbono-epóxi está em chamas (esquerda) enquanto um compósito de carbono-geopolímero (direita) ainda resiste ao fogo de 1200° C.....	39
Figura 3.19 - Expansão causada pela Reatividade Álcali-Agregado / Fonte: Concremat, São Paulo.....	48
Figura 3.20 - Liberação de calor em pasta de cimento / Fonte: Concremat, São Paulo.....	49
Figura 4.1 – Metacaulim “MK-1”	52
Figura 4.2 – Metacaulim “MK-2”	52
Figura 4.3 – Metacaulim “MK-3”	52
Figura 5.1 – MEV – Ampliação 50X.....	56
Figura 5.2 – MEV – Ampliação 350X.....	56
Figura 5.3 – MEV – Ampliação 3.000X.....	56
Figura 5.4 – MEV – Ampliação 10.000X.....	57
Figura 5.5 – EDS – ampliação 50X – análise geral – amostra MK-1.....	61
Figura 5.6 – EDS – ampliação 50X – análise geral – amostra MK-2.....	61
Figura 5.7 – EDS – ampliação 50X – análise geral – amostra MK-3.....	62
Figura 5.8 – MEV – ampliação 3000X – amostra MK-1.....	63
Figura 5.9 – MEV – ampliação 3000X – amostra MK-2.....	63
Figura 5.10 – MEV – ampliação 3000X – amostra MK-3.....	64
Figura 5.11 – DRX da amostra MK-1.....	67
Figura 5.12 – DRX da amostra MK-2.....	67
Figura 5.13 – DRX da amostra MK-3.....	68
Figura 5.14 – Curvas granulométricas do MK-1, MK-2 e MK-3.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Faixas dimensionais típicas dos componentes do concreto.....	2
Tabela 1.2 – Exigências físicas e mecânicas do cimento Portland.....	5
Tabela 1.3 – Exigências químicas do cimento Portland.....	5
Tabela 3.1 – Composição química da argila caulínica e do caulim.....	13
Tabela 3.2 – Classificação de Metacaulim de baixa, média e alta reatividade.....	17
Tabela 5.1 – Composição química via úmida.....	58
Tabela 5.2 – Composição química via úmida com 0% de perda ao fogo.....	59
Tabela 5.3 – Composição química – EDS Geral – Ampliação 50X.....	62
Tabela 5.4 – EDS – ampliação 3000X – amostra MK-1 – Pontos 1 a 5.....	65
Tabela 5.5 – EDS – ampliação 3000X – amostra MK-2 – Pontos 1 a 3.....	65
Tabela 5.6 – EDS – ampliação 3000X – amostra MK-3 – Pontos 1 a 4.....	66
Tabela 5.7 – Diâmetros médios a 10%, 50% e 90% passante.....	70
Tabela 5.8 – Resultados obtidos pelo ensaio BET para os três Metacaulins.....	71
Tabela 5.9 – Finura por peneiramento dos Metacaulins.....	73
Tabela 5.10 - Percentual retido no peneiramento via úmida em peneira #325.....	74

RESUMO

O Metacaulim de Alta Reatividade tem sido considerado uma adição mineral de alta eficácia para concretos e produtos à base de cimento Portland, utilizado com o objetivo de melhorar as resistências mecânicas e a durabilidade de peças fabricadas com este material. Suas propriedades físicas e químicas, bem como a dosagem empregada influenciam de sobremaneira nas características dos concretos e produtos acabados. Além disso, é ainda empregado em várias outras aplicações tais como fabricação de materiais refratários particulados e fibrosos, cerâmicas e louças, papel e celulose, e tem uso extenso como carga mineral em tintas, resinas poliméricas, cosméticos, pneus e borrachas, ração animal e na indústria agropecuária [WMB, WMT, WEF, WEN]. Esta dissertação contempla a caracterização microestrutural de três amostras de Metacaulim de Alta Reatividade comercialmente disponíveis, com o objetivo de conhecer algumas de suas principais propriedades físicas e químicas. A caracterização foi realizada pela determinação da composição química através de fluorescência de raios X, análise química via úmida e EDS (Energy Dispersive Spectrometry), identificação de fases por difração de raios X, análise de distribuição granulométrica por difração de raio laser, área superficial específica pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura, picnometria e finura por peneiramento. Foi observado que há pequenas diferenças nas características físicas e químicas entre as três amostras analisadas. A presença de impurezas tais como álcalis, óxidos de magnésio e cálcio não foi significativa em qualquer das amostras. Os valores de área superficial específica ficaram sempre acima a $16 \text{ m}^2/\text{g}$; os teores de alumina, sílica e óxido de ferro, somados, sempre superaram o percentual de 90%, e a perda ao fogo ficou abaixo de 3% em qualquer dos casos, concluindo-se que todas as amostras podem ser classificadas como sendo Metacaulim de Alta Reatividade. Concluiu-se assim que algumas técnicas de caracterização se mostraram mais eficazes que outras para, de fato, determinar o nível de qualidade do Metacaulim. A determinação da área superficial específica pelo método BET, a composição química via úmida e a perda ao fogo podem ser consideradas as mais relevantes.

ABSTRACT

High Reactivity Metakaolin has been considered a highly effective mineral admixture for concrete and Ordinary Portland Cement (OPC) based products, used to improve mechanical strength and durability of structures manufactured with this material. Its physical and chemical properties, as well as the amount used influence greatly on finished products and concrete characteristics. Besides, it is also used in several other applications such as in the manufacturing of granulated and fibrous refractory materials, ceramics, paper and cellulose, and has extensive use as mineral filler in paint, polymeric resins, cosmetics, tires and rubber, animal ration and agribusiness [WMB, WMT, WEF, WEN]. This dissertation was aimed at the microstructural characterization of three commercially available samples of High Reactivity Metakaolin, with the purpose of knowing some of their main physical and chemical properties. The characterization was performed through the determination of chemical composition by using techniques such as X-ray fluorescence, chemical analysis and EDS (Energy Dispersive Spectrometry), phase identification through X-ray diffraction, particle size distribution analysis through laser beam diffraction, BET specific surface area, scanning electronic microscopy, picnometry and sieving. It could be observed that there are slight differences in the characteristics of the three analyzed samples. The presence of impurities such as alkali, magnesium and calcium oxides was not significant in any sample. The specific surface area values were always above $16 \text{ m}^2/\text{g}$; alumina, silica and iron oxide percentages, added together, were always above 90%, and loss on ignition values were below 3% in any case, thus leading to the conclusion that all samples can be classified as being High Reactivity Metakaolin. It could be concluded that some characterization techniques appeared more effective as other to, in fact, determine the Metakaolin level of quality. The BET specific surface area determination, the chemical composition and loss on ignition can be considered the most relevant.

1 – Introdução e motivação do tema

A construção de obras em geral tem acompanhado o homem durante praticamente toda a sua evolução, desde os tempos mais antigos. A arqueologia moderna e contemporânea possibilitou a identificação de infindáveis exemplos de obras realizadas pelo homem, datando de épocas remotas, desde aproximadamente 25.000 anos aC, quando surgiram as primeiras moradias em pedra, madeira e plantas. Alguns exemplos notáveis de obras importantes feitas pelo homem são as pirâmides do Egito; os templos e as cidades Incas, Maias e Astecas; as pontes, aquedutos e palácios romanos, a muralha da China e muitos outros. A grande maioria destas obras utilizou materiais compósitos formados por pedras e ligantes (aglomerantes), antecessores do que hoje conhecemos por ‘cimento’, em geral produzidos a partir de argilas, calcário, cinzas vulcânicas, resinas vegetais ou animais, etc. Grande parte dessas obras perdura ao longo dos séculos, em meio às intempéries e adversidades da natureza.

Um dos materiais de construção mais utilizados ao longo da história, mais versáteis devido à sua ampla aplicabilidade, oferecendo baixo custo, é o ‘concreto’, nome dado ao material composto basicamente por rocha britada e areia, e um aglomerante que tem a função de uni-los, proporcionando resistência mecânica com o passar do tempo. Não há uma definição única e precisa para o termo ‘concreto’, já que a simples colocação de pedra sobre pedra, unidas por um ligante, também pode ser considerado concreto pela definição aqui apresentada, bem diferente do que hoje é conhecido em nossa sociedade, produzido a partir da mistura homogênea entre agregados graúdos (pedras), agregados miúdos (areias), cimento e água. Cabe aqui dizer que o termo ‘cimento’ também é bastante amplo, referindo-se normalmente a um material finamente moído que em contato com água produz uma pasta que endurece e adquire resistência mecânica com o decorrer do tempo.

O concreto e outros produtos à base de cimento Portland têm sido cada vez mais utilizados nas obras de construção em todo o mundo. Novas aplicações têm criado um vasto campo de pesquisas e avanços tecnológicos que prometem tornar o concreto ainda mais popular. Devido à sua grande versatilidade de confecção e moldagem, e excelente relação custo-benefício, ele tem sido escolhido como principal material de construção

mesmo onde há a possibilidade de utilização de outros materiais alternativos tais como o aço ou madeira [ANS, NEV].

O concreto, por definição, é um material heterogêneo constituído por aglomerantes (cimentos) e agregados (areias, pedras e material pulverizado) misturados com água em teores de entre 15% e 25% em volume, ocasionalmente com adição de outros materiais que podem alterar suas características físicas e mecânicas, tais como aditivos surfactantes, adições minerais e fibras metálicas, cerâmicas ou poliméricas [MHM]. A Tabela 1.1 indica os tamanhos das partículas, em diâmetros médios, dos principais componentes do concreto, incluindo a própria água que, em alguns casos especiais, é considerada como partícula na obtenção de matrizes muito compactas de baixíssima porosidade, utilizadas na elaboração de concretos de resistências mecânicas muito altas [WDU]:

Tabela 1.1 – Faixas dimensionais típicas dos componentes do concreto.

Cimentos e adições minerais	0,1 a 44 μm
Agregados miúdos	25 a 4.800 μm
Agregados graúdos	4.800 a 32.000 μm
Água	$\approx 1 \times 10^{-6}$ μm

Quando misturados entre si, estes constituintes formam uma massa razoavelmente homogênea, de aparência única, devido à interposição de partículas menores nos espaços vazios criados por partículas maiores.

A seleção de materiais de melhor qualidade e a otimização granulométrica têm sido fundamentais na elaboração dos chamados Concretos de Alto Desempenho (CAD), já utilizados há algumas décadas em inúmeras obras e aplicações no mundo, desde a década de 70 [CGB].

Em geral, o CAD apresenta resistência mecânica superior a 40MPa, limitada, em termos práticos, a aproximadamente 150MPa [MHM], valor máximo obtido em usina de

concreto, com a utilização de materiais encontrados na natureza e disponíveis comercialmente.

Um dos princípios básicos do CAD está na elaboração de traços com pouca quantidade de água, uma vez que a resistência mecânica é tão maior quanto menor a presença dela na mistura [NEV]. Somente nos últimos 20 anos tem sido possível alcançar resistências à compressão superiores a 100MPa com o advento dos aditivos superplastificantes e, mais recentemente, os denominados hiperplastificantes, ou seja, modificadores superficiais de partículas. O princípio básico destes aditivos é atuar quimicamente na partícula de cimento, formando um filme superficial com cargas elétricas externas iguais, o que provoca repulsão e conseqüentemente um efeito de fluidez da mistura. Os aditivos superplastificantes permitem a elaboração de concretos com quantidades de água muito baixas, o que leva à redução do fator água/aglomerantes (razão entre a quantidade de água e de cimento e adições minerais presentes), atingindo valores de 0,25 ou até menos, haja vista que os concretos normais possuem fatores água/aglomerantes que variam de 0,50 a 1,00 [MHM]. Em geral, realiza-se um estudo de determinação do desempenho de diversos traços de concreto em relação à sua composição global, de modo que seja possível determinar o traço que melhor se adapta às condições de aplicação e, ao mesmo tempo, que alcance as características mecânicas e de durabilidade [NEV].

Outro ponto importante na obtenção do CAD é a realização de estudos preliminares com o objetivo de se alcançar a máxima compatibilidade entre os diversos materiais utilizados na mistura, que normalmente são feitos com base em modelos matemáticos e/ou empíricos. Basicamente, esta análise tem por objetivo determinar o percentual ideal de cada insumo (cimento, agregados miúdo e graúdo, adições, etc.). Sem este estudo, torna-se difícil a confecção de concretos com consumos de água tão baixos e ainda conseguir trabalhabilidade para seu lançamento e adensamento nas fôrmas e moldes.

Apesar de apresentar desempenho superior, mesmo o concreto com alta quantidade de cimento e/ou baixo fator água/aglomerantes pode ainda ser inadequado em determinadas aplicações onde o meio seja agressivo [NMA], necessitando que haja a presença de aditivos ou adições modificadoras de propriedades, tais como o Metacaulim

de Alta Reatividade ou a Sílica Ativa, de modo a proporcionar a durabilidade desejada às estruturas e peças com ele construídas [NSR].

A resistência mecânica do CAD é limitada à alta heterogeneidade e porosidade total da mistura endurecida, criando distribuições de tensão interna irregulares em presença de esforços mecânicos extrínsecos (cargas externas) e intrínsecos ao concreto (esforços térmicos, retração autógena, expansão de origem química ou higroscópica, etc.) [MHM]. Os agregados (areias e pedras), encontrados diretamente na natureza, de origem magmática, metamórfica ou sedimentar, sofrem um processo de britagem ou moagem para a redução das partículas a diâmetros que estejam dentro da faixa considerada utilizável, normalmente indicada por normas técnicas. Sabe-se que a moagem das rochas tende a ocorrer preferencialmente em planos mecanicamente mais frágeis, o que leva a uma redução substancial dos macro-defeitos e a porosidade presente no material. Todavia, o produto final ainda contém uma quantidade relativamente alta de falhas, poros e fissuras internas, que definitivamente passarão a fazer parte do concreto com ele elaborado.

O mercado tem demandado cada vez mais por concretos com resistências superiores a 40MPa, com baixa permeabilidade a todo tipo de fluidos e gases, muito duráveis e com boa relação custo-benefício. As pesquisas levaram a resultados surpreendentes, muito superiores ao esperado, através da adição de materiais finamente moídos e reativos ao cimento Portland. Estes materiais são denominados ‘pozolânicos’, com diâmetro médio de partículas semelhante ao do cimento ou até 20 vezes menor. Estes materiais, quando adicionados ao cimento, passam a fazer parte da matriz água-cimento durante o processo de reação de endurecimento da pasta. A utilização de materiais pozolânicos no concreto pode melhorar a interface entre a pasta de cimento e os agregados de modo significativo, reduzindo as porosidades decorrentes do processo de endurecimento [NEV, MHM, NSR].

Entre as adições minerais mais utilizadas, podemos citar as escórias de alto-forno moídas, as cinzas volantes originadas das usinas termelétricas, a sílica ativa e o Metacaulim de Alta Reatividade, e ainda as cinzas vulcânicas e alguns tipos de argilas encontradas diretamente no solo. Os minerais com estrutura cristalina são considerados estáveis e não-reativos, e não são classificados como materiais pozolânicos,

apresentando pouca ou nenhuma reatividade com o cimento Portland. A composição química destes materiais, o nível de finura e o grau de vitrificação são de grande importância na qualidade da adição mineral, cuja reatividade depende também do tipo de cimento utilizado no concreto [NSR, BDM, JOH]. As Tabelas 1.2 e 1.3 mostram os diversos tipos de cimento atualmente em produção no Brasil, bem como as exigências físico-químicas de acordo com as normas vigentes [WAB].

Tabela 1.2 – Exigências físicas e mecânicas do cimento Portland.

Tipo de cimento portland	Classe	Finura		Tempos de pega		Expansibilidade		Resistência à compressão				
		Resíduo na peneira 75 mm (%)	Área específica (m ² /kg)	Início (h)	Fim (h)	A frio (mm)	A quente (mm)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)	91 dias (MPa)
CP I	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	-
	32		≥ 260						≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	
CP I-S	40	≤ 10,0	≥ 280	-	-	-	-	-	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	-
	40		≥ 280						≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	
CP II-E	25	≤ 12,0	≥ 240	≥ 1	≤ 10 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	-
	32		≥ 260						≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	
CP II-Z	40	≤ 10,0	≥ 280	-	-	-	-	-	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	-
	40		≥ 280						≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0	
CP III ⁽²⁾	25	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0 ⁽¹⁾
	32								≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0 ⁽¹⁾
	40								≥ 12,0	≥ 23,0	≥ 40,0	≥ 48,0 ⁽¹⁾
CP IV ⁽²⁾	25	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0 ⁽¹⁾
	32								≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0 ⁽¹⁾
CP V-ARI		≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤ 10 ⁽¹⁾	≤ 5 ⁽¹⁾	≤ 5	≥ 14,0	≥ 24,0	≥ 34,0	-	-

Tabela 1.3 – Exigências químicas do cimento Portland.

Tipo de cimento portland	Resíduo insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
CP I	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0	-
CP I-S	≤ 5,0	≤ 4,5			≤ 3,0	-
CP II-E	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-
CP II-Z	≤ 16,0					-
CP II-F	≤ 2,5					-
CP III	≤ 1,5	≤ 4,5	-	≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 1,0 ⁽¹⁾
CP IV ⁽²⁾⁽³⁾	⁽⁴⁾	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0	-
CP V-ARI	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 3,5 ≤ 4,5 ⁽⁵⁾	≤ 3,0	-

É importante salientar que o Concreto de Alto Desempenho nem sempre está associado a altas resistências mecânicas. Como exemplo, podemos citar o Concreto Compactado com Rolo (CCR), constituído pelos mesmos componentes usuais do concreto, incluindo aditivos e adições minerais, e cuja faixa de resistência varia de 6,0 a 25,0 MPa. Geralmente utilizado na construção de obras de grande porte tais como barragens e estradas, o Concreto Compactado com Rolo é elaborado para atingir durabilidade de 100 anos ou mais, muito acima do tempo de vida-útil dos concretos existentes no mercado, mesmo os de alta resistência mecânica.

O Metacaulim de Alta Reatividade, doravante também mencionado simplesmente como 'Metacaulim', é originado da calcinação da caulinita de alta pureza, sendo uma das adições minerais mais eficazes na obtenção de concretos de alto desempenho [JTZ]. Recentemente, vários trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos no intuito de estabelecer parâmetros de dosagem com vistas à durabilidade do concreto, e não apenas a resistência à compressão [HLM, HLL]. A argila caulinítica beneficiada, também conhecida por caulinita ou simplesmente caulim, na forma como é encontrada na natureza, é essencialmente um silicato de alumínio hidratado, representada pela fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Após sua calcinação a temperaturas adequadas, o caulim perde a grande maioria dos radicais OH^- e passa a ser um silicato de alumínio no estado amorfo, quimicamente instável, altamente reativo com os compostos do cimento Portland, notadamente o hidróxido de cálcio - $Ca(OH)_2$ [WMB, WMT]. Estas reações químicas ocorrem após as reações primárias da pasta de cimento e água, formando os hidróxidos de cálcio, e são responsáveis pelo aumento do desempenho mecânico e durabilidade do concreto, melhorando suas características físicas e resistência química ao ataque de substâncias agressivas presentes na natureza [HLM].

Para uso em concretos e produtos à base de cimento Portland, o Metacaulim precisa ter certas características físicas e químicas que o diferem de outros tipos de Metacaulim utilizados em outras aplicações tais como na indústria de materiais refratários e químicos. É necessário que o Metacaulim possua reatividade química suficiente com o hidróxido de cálcio livre presente na pasta de cimento e finura suficiente para proporcionar redução da porosidade da pasta e conseqüentemente aumento de

durabilidade através da melhoria de diversos parâmetros do concreto [WMB, WMT]. Esta reação química com o hidróxido de cálcio, a partir de determinado nível de ocorrência, e associada ao efeito de micro-preenchimento de poros das misturas que o utilizam, explica a expressão 'Alta Reatividade' que acompanha o seu nome.

2 – Objetivo

Este trabalho tem por objetivo realizar a caracterização microestrutural de três amostras de Metacaulim de Alta Reatividade comercialmente disponíveis, com vista principalmente à utilização em produtos à base de cimento Portland.

3 – Revisão Bibliográfica

3.1 O Metacaulim – descrição e história

Há muitos anos o homem tem utilizado os mais diversos materiais na construção de moradias, indústrias e obras de grande porte, buscando sempre atender variadas solicitações de carregamentos e condições climáticas. Estas obras impõem cada vez mais exigências mecânicas e de durabilidade aos materiais de construção, muitas vezes em situações extremas e meios altamente agressivos, como é o caso de obras litorâneas, em alto-mar ou submetidas a ataques de agentes deletérios (ácidos, sais, etc.). Um dos materiais de construção mais utilizados na Antigüidade assemelha-se ao que hoje conhecemos como concreto, e consistia na mistura de cinzas vulcânicas ou tufas pulverizadas e calcário. Para a construção de aquedutos, pontes e edifícios, os Romanos utilizavam largamente uma tufa zeolítica encontrada aos pés do monte Vesúvio, na cidade de Pozzuoli. Este material passou a ser popularmente conhecido como 'Pozolana', nome posteriormente associado a qualquer material, independentemente da origem mineralógica, que produzisse reações químicas quando misturado com água e cal, levando à formação de uma pasta endurecida e, portanto, servindo como aglomerante, originando assim o que hoje é conhecido como concreto [MAL].

O Metacaulim de Alta Reatividade pode ser considerado uma pozolana de alto desempenho, sendo um material cerâmico sintético proveniente da calcinação controlada da caulinita de alta pureza, constituída basicamente por sílicato de alumínio hidratado, cuja fórmula química é $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Também conhecido como caulim, a caulinita quase nunca ocorre na natureza em sua forma mais pura, mas sempre acompanhado de impurezas tais como quartzo, hematita, anatásio, muscovita, feldspato e vários outros [GAR, WIL].

O caulim é um mineral argiloso geralmente de coloração branca, bege, marrom, laranja ou rosa, muito usado na indústria cerâmica tais como porcelanas, revestimentos e louças há centenas de anos. É um filossilicato, ou seja, um material composto por camadas de

silicatos, classificados de acordo com os diferentes arranjos cristalinos que o compõe [WMT, WIL].

É sabido que a palavra ‘caulim’ vem do chinês ‘kao ling’, ou ‘colina branca’, denotando as jazidas de caulim na China que eram levadas para a Europa desde a antigüidade [WMT]. O alto nível de pureza dos caulins na China colaboraram de sobremaneira à obtenção de porcelanas de alta qualidade, impondo a fama que este país sempre teve quando se trata da produção de peças cerâmicas. A palavra ‘Metacaulim’ tem sua origem pela precessão do termo ‘meta’, que significa ‘mudança’ e na química é usado para denotar o composto ‘menos hidratado’ de uma determinada série [WMT].

Recentes estudos identificaram traços de alumino-silicatos provenientes de argilas caulínicas em algumas pirâmides egípcias [WGE, STT, DAV], bem como obras antigas construídas por romanos na Europa, datadas de até 3000 anos a.C. No caso das pirâmides, estudos comprovam que grande parte das pedras usadas na construção não são provenientes de maciços rochosos, mas sim da mistura de pedra calcária aglomerada. Foram identificados compostos tais como o hidróxido de sódio, proveniente da combinação de calcário e do carbonato de sódio misturados com água, e usado como ativador de reações de polimerização e policondensação da argila caulínica semi-calcinada, levando ao surgimento de uma matriz rígida e resistente com o decorrer do tempo, dando início aos primeiros cimentos inventados pelo homem [WGE, STT, DAV]. Este cimento é atualmente conhecido como ‘poli-siloxo-sialato’ ou ‘geopolímero’ [WIM].

A Usina Hidrelétrica Engenheiro Souza Dias, mais conhecida como ‘Jupiá’, construída no Brasil entre 1962 a 1969, é um exemplo de utilização de argila caulínica calcinada, aproveitando as jazidas deste mineral existentes nas proximidades desta obra [OSA]. Neste caso, o material calcinado não pode ser considerado um Metacaulim de Alta Reatividade devido ao seu alto nível de impurezas tais como sílica cristalina, hematita e outras, além de apresentar menor área específica. Entretanto, sua aplicação foi muito importante, pois visou à inibição de um determinado tipo de reação expansiva que pode ocorrer nos concretos, a ‘reação álcali-agregado’ (como será visto mais adiante no item 3.6.2.6). Grosso modo, esta aplicação da argila calcinada foi bem sucedida, já que mais

de 35 anos se passaram e recentes inspeções na obra mostraram que tais reações de expansão não ocorreram, nem há indícios de que possam ocorrer no futuro [OSA].



Figura 3.1 – Usina Hidrelétrica Eng. Souza Dias (“Jupiá”).

No mundo, as primeiras aplicações do Metacaulim de Alta Reatividade em concreto e produtos à base de cimento Portland só se deram mais recentemente, notadamente nos Estados Unidos, Europa e Brasil. Este último tem sido palco de diversas aplicações em obras civis tais como as usinas hidrelétricas de Irapé e Capim Banco I e II (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4), localizadas em Minas Gerais [WMB], todas ainda em construção, onde o Metacaulim de Alta Reatividade foi usado para aumentar a resistência química e mecânica do concreto, conferindo-lhe maior estabilidade reológica e dimensional [WMB].



Figura 3.2 – Usina Hidrelétrica Irapé.



Figura 3.3 – Usina Hidrelétrica Capim Branco I.

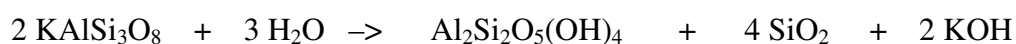


Figura 3.4 – Usina Hidrelétrica Capim Branco II.

3.2 Processo de Fabricação

3.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima básica para a fabricação do Metacaulim de Alta Reatividade é o caulim de alta qualidade, com baixos teores de impurezas. Em geral, o caulim é obtido através do beneficiamento de argilas cauliníticas, cujos teores de caulim em geral situam-se acima de 50%, e abaixo do qual normalmente torna-se inviável para este tipo de aplicação devido ao alto custo de beneficiamento. O caulim é geralmente formado pela decomposição do feldspato por meio de processos geológicos, podendo ser representada pela equação mostrada a seguir:



Feldspato + Água → Caulinita + Sílica + Hidróxido de Potássio

As composições químicas da argila caulinítica típica e do caulim teórico são mostradas a seguir:

Tabela 3.1 – Composição química da argila caulinítica e do caulim.

Composto	Argila Caulinítica Típica	Caulim Teórico
SiO ₂	> 40,0% e < 60,0%	46,54%
Al ₂ O ₃	> 25,0% e < 45,0%	39,50%
Fe ₂ O ₃	< 8,0%	-
Na ₂ O	< 0,1%	-
K ₂ O	< 3,0%	-
TiO ₂	< 1,0%	-
CaO	< 1,0%	-
H ₂ O (PF)	>8,0% e < 18,0%	13,96%
Outros	< 1,0%	-
Relação Al ₂ O ₃ / SiO ₂	-	0,85

A composição química da argila caulínica pode variar muito em função de características geológicas e mineralógicas da jazida explorada.. O item 3.4 adiante descreve várias técnicas de caracterização físico-química que podem ser aplicadas para se determinar com exatidão a origem mineralógica correta.

É importante ressaltar que determinadas aplicações como a produção de peças cerâmicas e o uso na indústria química requerem teores de impurezas próximos de zero (tais como ferro, titânio e os álcalis). Cada tipo de utilização exige percentuais máximos ou mínimos específicos de cada composto presente no caulim, com o objetivo de viabilizar diferentes propriedades e aplicações do produto final.

3.2.2 Industrialização

O Metacaulim é, em geral, utilizado como adição em concretos e produtos à base de cimento Portland, sendo materiais de construção largamente aplicados em todo o mundo, e por esse motivo os volumes utilizados são quase sempre muito grandes. Por este motivo, é importante que o Metacaulim seja industrializado em larga escala, para viabilizar seu uso como adição nas obras em geral, mantendo o nível de qualidade e homogeneidade sempre altos e dentro dos parâmetros estipulados por norma ou especificação técnica do usuário. As instalações industriais para produção do Metacaulim (Figura 3.5) se assemelham àquelas usadas na fabricação do cimento Portland, já que possuem setores industriais semelhantes tais como beneficiamento e preparação da matéria-prima, calcinação, moagem e estocagem do produto final [WMB].



Figura 3.5 – Vista aérea das instalações de uma fábrica de Metacaulim de Alta Reatividade.

De um modo geral a produção do Metacaulim se resume às seguintes etapas:

- a – Prospecção de argila caulinítica
- b – Beneficiamento e eliminação de impurezas
- c – Secagem
- d – Calcinação
- e – Moagem e Micronização (com seleção granulométrica)

Todas as etapas devem ser minuciosamente controladas de modo a garantir alto nível de qualidade do produto final. O beneficiamento preliminar deve garantir uma composição química mais próxima possível das porcentagens de cada composto já mostrado na Tabela 3.1. A calcinação deve ser bem criteriosa, caso contrário pode levar à perda de reatividade do Metacaulim [WMT, BDM].

A etapa final, denominada micronização, serve para reduzir o tamanho das partículas de modo a garantir o nível de reatividade com o cimento Portland [WMB]. Como

mencionado anteriormente, cada tipo de aplicação, tais como na produção de materiais cerâmicos ou tintas, a composição química e a finura ideais podem diferenciar daquela necessária para uso em concretos, uma vez que cada aplicação tem suas próprias exigências.

3.2.3 Parâmetros de controle de qualidade

Assim como qualquer produto industrializado, o Metacaulim deve possuir determinadas características físico-químicas descritas por norma ou especificações de usuários, dentro de tolerâncias máximas também pré-determinadas, de acordo com cada tipo de utilização e setor industrial. Em geral, os parâmetros de qualidade mais utilizados para se caracterizar o Metacaulim são a composição química, perda ao fogo e a área específica [WMB].

3.3 Metacaulim de baixa, média e alta reatividade

3.3.1 Definições

O Metacaulim de Alta Reatividade, simplificarmente conhecido por ‘MCAR’ possui também outras denominações menos usuais, tais como metacaulinita, caulim calcinado ou super-pozolana. Entretanto, nenhuma dessas denominações referem-se com tanta exatidão ao tema principal desta dissertação quanto o termo ‘Alta Reatividade’, já que existem algumas premissas básicas para que o Metacaulim seja classificada como tal. Neste estudo, o autor usa a denominação ‘Metacaulim’ significando ‘Metacaulim de Alta Reatividade’, apenas a título de simplificação.

O nível de pureza, identificado pelos ensaios de fluorescência de raios X, difração de raios X e EDS, e demais parâmetros como área superficial específica ou perda ao fogo, determinarão a qualidade do Metacaulim, podendo ser classificado como sendo de baixa, média ou alta reatividade. Não existe norma ou especificação rígida com relação a esta classificação, entretanto, as faixas mais usuais de cada parâmetro podem ser determinadas em função das diversas bibliografias obtidas de inúmeras fontes e experiências práticas obtidas de ensaios de laboratórios [ABR, AGL, BAL]. Na falta de uma norma específica, em geral o Metacaulim de Alta Reatividade se enquadra nas

especificações exigidas pelas normas de materiais pozolânicos, como é o caso da AASHTO M295 (“American Association of State Highway and Transportation Officials”), da ASTM C618 (“American Society for Testing and Materials”) e da norma brasileira NBR 12653. Entretanto, é sabido que o Metacaulim de Alta Reatividade excede todas as especificações físico-químicas exigidas por estas normas. A Tabela 3.2 procura sintetizar os principais parâmetros de caracterização físico-química do Metacaulim de Alta Reatividade, como uma tentativa de classificá-lo pelo nível de efeito pozolânico com o cimento Portland, sugerida pelo autor deste trabalho.

Tabela 3.2 – Classificação de Metacaulim de baixa, média e alta reatividade.

Parâmetros	Unidade	Nível de reatividade do Metacaulim		
		Baixa	Média	Alta
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	%	> 70	> 80	> 90
Fe_2O_3	%	-	-	< 5
Na_2O solúvel	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
K_2O solúvel	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
TiO_2	%	< 1,5	< 1,5	< 1,5
MgO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
CaO	%	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Outros compostos	%	< 0,5	< 0,5	< 0,1
Perda ao Fogo	%	< 10,0	< 7,0	< 4,0
Relação $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$		-	-	0,70 a 0,90
Atividade pozolânica com cal	MPa	> 6,0	> 10,0	> 14,0
Atividade pozolânica com cimento Portland	%	> 75	> 85	> 90

Em termos de composição química teórica, o Metacaulim de Alta Reatividade possuiria apenas sílica e alumina, em percentual de 54,1% e 45,9% respectivamente. Entretanto, para se alcançar estes valores, o custo de fabricação inviabilizaria sua comercialização no mercado atual, além de não trazer benefícios significativos se comparado com um Metacaulim de composição química ligeiramente diferente e com a presença de baixos

teores de impureza. Além disso, é sabido que existem variações mineralógicas dos caulins, que levam a ligeiras diferenças nas suas composições químicas.

3.3.2 Nível de vitrificação

O nível de amorfismo (ou vitrificação) do Metacaulim normalmente é um parâmetro importante sua classificação quanto ao nível de reatividade com cimento Portland. Em geral, quanto maior o nível de vitrificação do Metacaulim, maior será o seu desempenho em termos de reatividade química com o cimento Portland. Entretanto, este parâmetro não pode ser analisado isoladamente, pois não considera o tamanho médio das partículas, a área superficial específica do Metacaulim, nem sua composição química, essenciais na obtenção de alto desempenho nos produtos à base de cimento Portland [WMT, JNS].

O nível de amorfismo tem importância diferenciada nas mais diversas aplicações na indústria, podendo até mesmo ser totalmente irrelevante quando se tratar de uso como material refratário ou cargas minerais.

É importante salientar que o Metacaulim não forma partículas vítreas identificáveis pelo microscópio ótico, como é o caso do cimento Portland ou de outros materiais compostos por óxidos cerâmicos.

3.3.3 Efeito pozolânico

As pozolanas são materiais cerâmicos, constituídas por óxidos na fase predominantemente amorfa, com a aparência de um pó fino semelhante o cimento, usualmente nas cores cinza-claro, rosa, vermelho, preto ou branco, e possuem capacidade cimentante quando em presença de compostos ativadores tais como o clínquer Portland moído (cimento “puro”) ou outros tais como carbonato de sódio, soda cáustica ou silicato de potássio, em meio aquoso com nível de concentração adequado [JOH].

O Metacaulim é um material pozolânico, cuja rede atômica apresenta pouca ou nenhuma organização cristalina, sendo um material predominantemente amorfo. Em

presença do clínquer de cimento Portland, leva à formação de outros compostos mais estáveis e mais resistentes mecânica e quimicamente. Seu efeito pozolânico é tão maior quanto maior for sua qualidade e finura, entretanto as características dos outros componentes da mistura, em especial do cimento Portland, também têm grande influência na eficácia do Metacaulim. A interação entre o cimento e o Metacaulim leva à formação de compostos cerâmicos denominados hidrogarnetos, stratlingita, gelenita e outros [JNS, JTZ], representados por fórmulas empíricas do tipo C_xASH_y ou C_xAH_y , sendo x sempre menor do que y , ambos variando de 2 a 16 [BAL, JNS].

A sílica ativa, composta basicamente por sílica em estado amorfo, é considerada também um material pozolânico, que em presença de cimento Portland, forma compostos do tipo C-S-H, ou silicato de cálcio hidratado. A grosso modo, é consenso que o Metacaulim tem eficácia semelhante à sílica ativa, podendo trazer ainda outros benefícios tais como melhor miscibilidade em meio aquoso e características não tixotrópicas, levando a menor viscosidade das misturas [JNS, JOH].

O efeito pozolânico do Metacaulim só faz sentido quando utilizado juntamente com cimento Portland. Para todas as demais aplicações na indústria, este item tem menor ou nenhuma importância.

3.3.4 Oferta de mercado

O Metacaulim, na forma de produto industrializado e com qualidade controlada, teve início de fabricação no começo da década de 90 nos Estados Unidos e Europa, e está sendo fabricado também no Brasil desde o início dos anos 2000. A oferta de produto é ainda pequena se comparada à sua demanda mundial. Ao contrário de outras pozolanas, o Metacaulim não é rejeito industrial como acontece com a sílica ativa, escórias siderúrgicas, cinzas volantes e outros, largamente utilizadas no mercado cimenteiro [MHM, NEV, NSR, HAM]. Acredita-se que haverá um aumento de produção do Metacaulim nos próximos anos, entretanto a dificuldade de fabricação sempre o tornará um produto escasso e nobre, recomendado somente em aplicações especiais.

O Metacaulim de baixa ou média reatividade pode ter maior disponibilidade no mercado, já que seu processo de produção é mais simples e requer cuidados e

equipamentos menos sofisticados. Eles têm sido fabricados no Brasil desde a década de 1970, e são usados como pozolana na fabricação de cimentos Portland tipo CP-II-Z e CP-IV, cujas porcentagens na mistura do cimento podem variar respectivamente de 6% a 14% e 15% a 50% [ABN, WAB].

3.3.5 Impacto ambiental

A produção do Metacaulim requer equipamentos tipo forno calcinador e moinho, e não produzem rejeitos perigosos ao meio ambiente. Em geral, o beneficiamento do caulim gera areia quartzosa que é aproveitada como agregado miúdo na construção civil, e o processo de calcinação leva somente à emissão de vapor de água na atmosfera [WMB]. Já a matéria-prima, a caulinita, é proveniente de uma jazida que deve ser prospectada respeitando-se todas as prerrogativas exigidas pela legislação vigente, no que diz respeito à preservação ambiental e desenvolvimento sustentável.

A produção de cimento Portland gera diversos problemas ambientais, notadamente quanto à elevada emissão de dióxido de carbono na atmosfera durante sua fabricação [MHM, NEV, MAL]. Servindo-se desta prerrogativa, um dos impactos ambientais mais benéficos do Metacaulim de Alta Reatividade decorre da sua utilização em produtos à base de cimento Portland, oferecendo grandes vantagens às estruturas e peças fabricadas com este material de construção. Isto se deve ao fato, principalmente, da presença do Metacaulim reduzir significativamente a quantidade de cimento necessário nas misturas, sem deixar de atender às especificações de desempenho do produto final, tanto em termos de resistência mecânica quanto durabilidade. A longo prazo, a construção de obras com concretos dosados com Metacaulim proporcionam maior vida-útil com menos despesas com assistência técnica, manutenção ou recuperação [MAL].

3.4 Técnicas de caracterização do Metacaulim

Existem inúmeras técnicas de caracterização de materiais cerâmicos que podem ser aplicadas ao Metacaulim. A seguir, serão mencionadas as técnicas consideradas mais importantes na determinação dos parâmetros físicos e químicos do Metacaulim. Outras técnicas menos importantes não foram citadas neste item, entretanto não estão descartadas e podem ser realizadas com o objetivo de complementar a caracterização do Metacaulim, tais como a ressonância magnética nuclear (RMN), absorção atômica, espectroscopia no infravermelho, técnicas de microondas e outras.

3.4.1 Características químicas

- Fluorescência de raios X

É a técnica adequada para análise de elementos maiores e menores, metálicos ou não metálicos, em amostras sólidas e líquidas. É sensível a grande parte dos elementos da Tabela Periódica, do Sódio ao Urânio. As vantagens principais são a alta velocidade analítica, alta resolução gráfica, sendo um método não-destrutivo, multielementar e simultâneo [WIU]. Permite a identificação qualitativa dos elementos químicos presentes e também a quantidade estimada de cada um. É considerado muito importante na determinação dos elementos presentes, bem como a estimativa das porcentagens dos óxidos mais estáveis formados por estes elementos presentes na grande maioria dos materiais cerâmicos, incluindo o Metacaulim, tais como o Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO e MgO [MAN].

- Difração de raios X

Esta técnica analisa o nível de cristalinidade da substância, permitindo a identificação de fases quanto ao seu arranjo atômico e a quantificação de elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. É aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais [WIU]. A difração de raios X (XRD ou DRX) pode ser utilizada para a identificação de metais tanto para espécies oxidadas quanto reduzidas, analisando entre 2 e 10 camadas atômicas mais externas da amostra, com exceção do

hidrogênio e hélio. Esta técnica pode ser usada para todos os materiais sólidos, incluindo polímeros e vidros. As principais vantagens do DRX são a determinação do tipo de ligação química dos elementos presentes, análise quantitativa, imagem química e elementar da amostra e pode detectar materiais condutores e não-condutores de eletricidade.

Este método investigatório foi desenvolvido pelo físico inglês W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg em 1913, dando origem à chamada ‘Lei de Bragg’. Eles explicaram porque os planos de clivagem dos cristais pareciam refletir feixes de raios X de comprimento de onda conhecido (λ) em certos ângulos de incidência (θ). Estes planos encontram-se em distâncias interplanares definidas (d), de acordo com a constituição de cada tipo de cristal. Sendo assim, é possível chegar a uma equação que correlacione todas estas variáveis, como é visto na Figura 3.6.

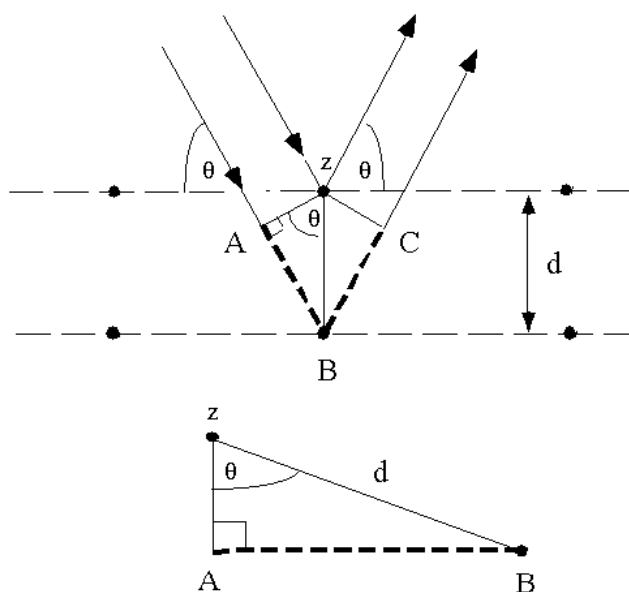


Figura 3.6 – Difração de raios X – Lei de Bragg.

Bragg descobriu que em determinados ângulos de incidência, os raios X são refletidos neste mesmo exato ângulo θ . Deste modo, os raios do feixe incidente estão sempre em fase e paralelos até o ponto em que o feixe de cima atinge a camada de cima no átomo z . O segundo feixe continua até a próxima camada atômica do cristal, sendo refletido

pelo átomo B, tendo que percorrer a distância extra $AB + BC$ de modo que ambos os feixes continuem a andar juntos, adjacentes e paralelos. Esta distância extra deve ser um número inteiro (n) múltiplo do comprimento de onda (λ) para as duas fases de ambos os feixes serem os mesmos: $n\lambda = AB + BC$ (2). Sendo 'd' a hipotenusa do triângulo retângulo ABz , de forma que $AB = d \sin(\theta)$. AB é igual a BC , portanto $n\lambda = 2AB$, ou seja, $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, sendo esta a equação que traduz a Lei de Bragg.

O equipamento usado no DRX (Figura 3.7) consiste em uma fonte de raios X, um analisador de energia para os fotoelétrons, e um detector de elétrons. A análise e detecção de fotoelétrons requer que a amostra seja acondicionada em uma câmara de alto vácuo, e a fonte de raios X seja monocromática.



Figura 3.7 – Equipamento para difração e fluorescência de raios X.

No caso do Metacaulim, esta técnica de caracterização auxilia na identificação da fase presente, ou seja, no nível de vitrificação e dos minerais presentes. Em geral, o Metacaulim apresenta, em sua grande maioria, o caulim desidratado (calcinado) como a fase mineral mais abundante – $Al_2Si_2O_5$, entretanto pode apresentar traços de caulim não calcinado – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ – e outros minerais com baixos teores tais como a Flogopita – $KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$, Hematita – Fe_2O_3 , Ilmenita – $FeTiO_3$ e Sílica livre na forma de quartzo – SiO_2 . O Metacaulim de baixa (ou média) reatividade pode apresentar ainda outros minerais além destes, e menores teores de caulim calcinado.

O Metacaulim é classificado pelo nível de reatividade com o cimento Portland em função do nível de vitrificação e quantidade de impurezas. Quanto maior o amorfismo e quanto menor o teor de impurezas e materiais inertes, mais reativo o Metacaulim é

considerado (vide Tabela 3.2). O nível de vitrificação, como mencionado anteriormente, pode ser determinado por este método, mas apenas qualitativamente, por meio da análise da curva produzida pelo DRX. Em geral, quanto menor a incidência de picos bem definidos no gráfico resultante do ensaio (apresentando uma curva mais suave, porém, cheia de “ruídos”), maior é o grau de vitrificação do produto, ou seja, há menor presença de planos cristalinos bem definidos (menor cristalinidade).

- EDS (espectroscopia por dispersão de energia)

A determinação da composição química via EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) é geralmente obtida através de um microanalisador acoplado ao microscópio eletrônico por varredura (vide item 4.2.1), que utiliza um feixe de elétrons focalizados para interagir com os átomos da amostra, cujos elétrons são deslocados e detectados por um equipamento que os converte em uma imagem microscópica. Além dos elétrons deslocados, ocorre ainda outro fenômeno nesta interação, que se trata da geração de raios X característicos, que são detectados por outro sensor estrategicamente posicionado junto à amostra. Cada elemento atômico emite um raios X com intensidade diferente, permitindo assim a identificação dos elementos presentes na amostra.



Figura 3.8 – Equipamento para análise em EDS.

- Composição química via úmida

Esta técnica consiste em colocar uma amostra do material em contato com substâncias químicas conhecidas, em soluções com concentrações controladas, provocando assim reações químicas, cujos produtos finais são posteriormente analisados com o auxílio de

equipamentos como o espectômetro de absorção atômica ou molecular. Além disso, a análise química via úmida inclui também a determinação da perda ao fogo, que consiste em queimar a amostra a 1000° C até que o peso fique constante.

- Análise térmica

Os ensaios de análise térmica têm sido utilizados com cada vez mais frequência na caracterização dos materiais de uma forma geral, principalmente os cerâmicos. Existem diversas técnicas de análise térmica, tais como a termo-diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termo-gravimétrica (TGA), dilatométrica, dentre outras.

Em geral, para materiais cerâmicos, opta-se pelos ensaios TGA e DTA, muito importantes na escolha das matérias-primas para a fabricação de Metacaulim e na caracterização do produto final, neste último no intuito de servir como informação complementar quanto ao nível de vitrificação ou cristalização do material.

A análise termogravimétrica é realizada com o auxílio de equipamentos muito sensíveis, que medem a perda ou ganho de massa quando a amostra em estudo é aquecida a uma taxa controlada. Normalmente, a perda de massa está associada à perda de água, e o ganho de massa, à oxidação do material. Ao final, é traçada uma curva denominada termograma, onde se pode interpretar os valores de perdas e/ou ganhos de massa em função das temperaturas aplicadas. A análise termodiferencial (DTA) consiste na comparação das temperaturas da amostra em estudo e de um material de referência, à medida que ambas sofrem aquecimento, permitindo o acompanhamento de transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido (endotermia) e/ou liberado (exotermia).

Esta técnica é mais recomendada na caracterização da matéria-prima (caulim) do que do Metacaulim propriamente dito, pois se trata de um material já devidamente calcinado. Neste caso, o ensaio mais simples e adequado seria apenas a determinação da água residual presente no Metacaulim, por meio da medição do peso de uma diminuta amostra submetida à calcinação em alta temperatura (1000° C - até peso constante),

também denominado de ‘determinação da perda ao fogo’. Este ensaio requer equipamentos menos sofisticados e é de fácil realização.

- Atividade química com CaO pelo método “Chapelle”

Toda pozolana de baixo a alto desempenho, tem algum tipo de reação química com o óxido de cálcio (CaO) em meio aquoso, formando compostos cimentantes que endurecem com o decorrer das horas, em muitos casos podendo ocorrer em questão de minutos, e em outros levando até meses para acontecer por completo.

Uma das formas de se determinar a qualidade do Metacaulim é através do método denominado “Chapelle” [RBP]. O ensaio mede a quantidade de CaO necessária para reagir com uma quantidade padronizada de amostra da pozolana. O valor mínimo considerado para pozolanas de baixo desempenho, incluindo o Metacaulim de baixa reatividade, é de 330 mg de CaO / g [RBP]. Outro modo de se realizar este ensaio é pela reação química de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a pozolana. Neste caso o resultado do ensaio é maior em aproximadamente 25% do que se realizado com CaO, devido às diferenças estequiométricas entre os dois compostos.

- Índice de atividade pozolânica com cal

O Metacaulim , quando em contato com o óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio, em meio aquoso e em concentração adequada, promove reações químicas e formação de gel com capacidade cimentante. As reações de endurecimento ocorrem no decorrer de horas, dias ou meses. A norma brasileira define a idade de 7 dias e a resistência à compressão mínima de 6,0 MPa para que uma material possa ser considerado uma pozolana. O Metacaulim pode alcançar até 22,0 MPa em alguns casos [LAC].

- Índice de atividade pozolânica com cimento Portland

O cimento Portland, na sua forma pura, possui óxido de cálcio livre, que em contato com água, leva à formação de hidróxido de cálcio. Em contato com o Metacaulim, em meio aquoso e em concentração adequada, o hidróxido de cálcio reage formando outros

compostos mais estáveis física e quimicamente. A ABNT prescreve norma para a determinação do índice de atividade química da pozolana e do cimento, através da correlação entre a resistência mecânica de corpos de prova moldados com uma mistura padrão de cimento Portland, areia e água, na qual parte do cimento é substituído pela pozolana [ABN].

O índice de atividade pozolânica com cimento é medido pela razão entre a resistência à compressão obtida aos 28 dias de idade entre a mistura com pozolana e a referência, com cimento puro. A norma brasileira prescreve o valor mínimo de 75% para que o material testado seja classificado como pozolana. A Tabela 3.2 mostra as faixas de valores percentuais para cada tipo de Metacaulim. Em geral, o Metacaulim apresenta índices entre 95 e 110%, ou seja, praticamente não há queda na resistência à compressão, e em alguns casos pode haver até mesmo um acréscimo [LAC, FCE].

Este ensaio e o de determinação de atividade pozolânica com cal são recomendados somente quando se quer conhecer o desempenho do Metacaulim como adição em concretos de cimento Portland, e não são necessários para outros tipos de aplicação como, por exemplo, na indústria cerâmica ou de materiais refratários.

3.4.2 Características físicas

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, por um filamento de tungstênio. Este feixe incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais sob a forma de elétrons secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc, e de fótons luminescentes e raios X, captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal [MAN]. A Figura 3.9 mostra um exemplo do microscópio eletrônico.

Esta técnica é essencial no conhecimento das características físicas do Metacaulim, entretanto não é de grande importância na classificação quanto ao nível de reatividade ou sua eficácia quando utilizado em concretos ou produtos à base de cimento Portland.

Com base nas imagens geradas pelo MEV é possível estimar o tamanho médio das partículas ou até mesmo a distribuição granulométrica do Metacaulim [MAN].



Figura 3.9 - Microscópio eletrônico de varredura.

- Distribuição granulométrica das partículas

A produção do Metacaulim de Alta Reatividade deve ter processo criterioso com relação à finura do produto final, já que uma das suas principais funções nos concretos é a de diminuir a porosidade e reagir quimicamente ao hidróxido de cálcio livre. O diâmetro médio (D_m) deve ser inferior ao diâmetro médio do cimento usado na mistura para que o seu efeito seja maximizado, já que a reatividade é tão maior quanto menor a partícula do Metacaulim [ENG, DUB]. Entretanto, o excesso de finura pode levar a outros problemas de reologia do concreto, tais como aumento da viscosidade ou perda de plasticidade, dificultando o lançamento do concreto nas fôrmas. Esse efeito pode ser combatido com a utilização de aditivos que por um lado aumentam a fluidez do concreto, mas por outro aumentam o custo de produção do concreto [BDM, HGB]. Há um limite mínimo na finura do Metacaulim, abaixo do qual não se nota vantagens expressivas em termos de adição ao concreto. De contrapartida, uma finura muito elevada pode também comprometer algumas características reológicas do concreto,

aumentando de sobremaneira o consumo de água necessária para que o concreto atinja a plasticidade requerida, afetando assim o seu desempenho no estado endurecido. Para outras aplicações tais como uso em tintas e polímeros, e em caldas de cimento, o aumento da finura pode ser interessante para melhorar o acabamento superficial e características reológicas do produto face à aplicação.

A análise granulométrica do Metacaulim de Alta Reatividade é feita normalmente com o auxílio de equipamento especial que utiliza o processo de difração de raio laser para identificar o tamanho das partículas (Figura 3.10). A amostra é misturada e dispersa em solução de hexametáfosfato de sódio que age como defloculante, em seguida é colocada num recipiente específico, dentro do equipamento, por onde incidirá um raio laser. De acordo com as difrações medidas num anteparo localizado atrás do recipiente, é possível correlacioná-las a padrões de tamanhos de partículas previamente aferidos, produzindo assim uma curva granulométrica onde traça-se a porcentagem passante (eixo Y) e tamanho da peneira virtual (eixo X).



Figura 3.10 - Difratorômetro a Laser.

Existem algumas aplicações do Metacaulim onde sua finura passa a ter menos importância, como é o caso de algumas aplicações da indústria refratarista. Neste caso, o Metacaulim passa por novo processo de queima a altas temperaturas com o objetivo

de sinterizá-lo, sendo posteriormente utilizado como agregado nas formulações de argamassas e concretos refratários, resistentes quando expostos a altas temperaturas.

- Picnometria

A picnometria é a técnica utilizada para determinar a densidade do material utilizando o princípio de Arquimedes, onde o valor procurado é calculado pela razão entre a massa do material e o volume de fluido (líquido ou gás) que ele desloca. Existem diferentes tipos de métodos picnométricos, utilizando como fluido a água, álcool, querosene, mercúrio ou hélio (gás), dependendo do tipo de material analisado e o tipo de densidade que se deseja determinar (volumétrica, aparente ou real).

A picnometria com mercúrio consiste no preenchimento pleno de um cadinho com mercúrio, onde o material analisado é totalmente imerso, e em seguida o excesso de líquido deslocado pelo volume da amostra é coletado e medido. Devido à alta tensão superficial em contato com a grande maioria dos sólidos, o mercúrio não penetra nos poros abertos da amostra e portanto o resultado do ensaio é a densidade volumétrica. No caso da picnometria com água ou álcool, devido à menor tensão superficial destes líquidos, os poros superficiais abertos são preenchidos e a densidade medida é a aparente. Com o uso do hélio, o princípio é idêntico, com a única diferença com relação ao tipo de fluido utilizado, sendo um gás neste caso.

Devido à utilização do Metacaulim em meio a misturas com cimento e água, é interessante realizar a picnometria com água, no intuito de reproduzir ao máximo as aplicações reais. Em geral, o resultado obtido pela picnometria com água ou álcool leva a valores de densidade ligeiramente superiores aos obtidos com outros fluidos como o mercúrio, por exemplo.

- Área específica (BET)

A área superficial específica (ASE) é influenciada não somente pelo tamanho das partículas, mas também pela forma e rugosidade superficial, e pela presença de poros superficiais abertos. Existem dois métodos consagrados mundialmente na determinação

da ASE de um material, o Blaine e o BET. Para qualquer um deles é necessário que a amostra esteja seca e finamente moída. O Blaine é um método que mede o tempo necessário para que um determinado volume de ar passe pela amostra moída e compactada, e o correlaciona à área superficial específica. Este método, mesmo que não seja muito preciso, é de fácil execução e requer equipamentos de baixo custo. Entretanto, a norma brasileira não recomenda este método para materiais lamelares ou fibrosos, ou seja, com alto índice de forma ou que uma dimensão da partícula seja muito menor ou maior que as outras duas (tipo placas ou fibras). O Metacaulim é um material cerâmico naturalmente lamelar, e portanto não é indicado para este tipo de ensaio. Em geral, os resultados obtidos por este método são muito variáveis e não possuem boa repetibilidade, sendo mais recomendados para pós de partículas esferoidais ou cúbicas.

O método BET, iniciais de Brunauer, Emmett e Teller, pesquisadores que o desenvolveram no início do século XX, é mais indicado na determinação da área superficial específica do Metacaulim, pois utiliza a medição da adsorção de nitrogênio por toda a superfície do material, incluindo os poros abertos (Figura 3.11). O cálculo da área é feito com base no volume de nitrogênio introduzido na amostra e na área ocupada pelas moléculas de N_2 . O equipamento utilizado para este ensaio é de alto custo, e de difícil realização, entretanto é o mais indicado para a determinação precisa da área superficial do Metacaulim. Geralmente, o valor da área específica do Metacaulim medido pelo BET é de 10 a 20 vezes maior do que o valor obtido pelo método de Blaine, pelos motivos já explicados anteriormente.

A área específica pode ser estimada pela distribuição granulométrica da amostra, entretanto, no caso do Metacaulim, o resultado obtido é muito menor do que o real, já que ele tem alto índice de forma e é composto por partículas muito lamelares.



Figura 3.11 - Equipamento para a determinação da área específica por adsorção de nitrogênio através do método BET.

3.5 Aplicações do Metacaulim de Alta Reatividade

3.5.1 Concretos

O concreto de cimento Portland é o material de construção mais utilizado atualmente em todo o mundo. Existe uma infinidade de combinações entre seus componentes básicos, cimento, areia, pedra britada, água e aditivos, que podem ser feitas para se obter a mistura mais adequada para cada tipo de aplicação ou obra. Além disso, existem inúmeros tipos de insumos no mundo, e cada um deve atender às especificações de norma de cada país ou região. Não se deve utilizar materiais com características fora de especificação, pois isso acarretaria em problemas de aplicação ou na durabilidade da obra.

Na grande maioria das aplicações, o concreto é usado na construção das estruturas das obras civis, e por isso são considerados a base de sustentação primordial, sem a qual a obra não poderia ser construída. Os construtores têm tido cada vez mais responsabilidade perante seus clientes, por períodos cada vez mais longos mesmo após o término da obra e a entrega ao usuário final. Por isso, o fator durabilidade tem sido cada vez mais solicitado por parte dos construtores, principalmente nas obras de grande

porte tais como barragens, pontes, obras marítimas e portuárias e muitas outras, onde o concreto estará submetido à ambientes agressivos que podem reduzir de sobremaneira a vida-útil da estrutura, caso não se tome as devidas precauções.

O Metacaulim é utilizado na fabricação de concretos visando minimizar ou eliminar os efeitos prejudiciais causados pelo ambiente à sua volta, ou decorrentes da utilização da própria estrutura, aumentando sua durabilidade. Em geral, a dosagem típica em concretos varia de 4% a 12% sobre a quantidade total de cimento, podendo chegar a até 25% em casos especiais. Cada tipo de cimento, componentes e aplicação deve ser considerado separadamente na determinação da quantidade ótima de Metacaulim. Além disso, é sempre prudente realizar testes laboratoriais em pequena escala com porcentagens variadas de Metacaulim para ao final se determinar a quantidade ideal, de acordo com o parâmetro físico ou químico desejado. É importante saber que cada tipo de parâmetro do concreto leva a uma porcentagem ótima.

3.5.2 Caldas cimentícias

As caldas de cimento são basicamente compostas pela mistura de cimento, água e aditivos, podendo conter ainda micro-fibras e adições minerais como o Metacaulim. Geralmente são utilizadas na estabilização de maciços rochosos com alta concentração de trincas e vazios, solos arenosos ou de baixa capacidade de suporte mecânico, encostas, poços petrolíferos e ainda nas bainhas de protensão de estruturas de concreto [KSH].

As caldas cimentícias devem possuir características reológicas que atendam as características de cada tipo de aplicação, em geral buscando-se alta fluidez, início de pega controlado (endurecimento), resistência à compressão e aderência ao substrato elevadas (em idades determinadas), baixa densidade, baixa tixotropia, alta percolação e penetração em fissuras de reduzido tamanho e abertura e ainda sem perder a homogeneidade durante o manuseio (baixa sedimentação dos sólidos ou exsudação da água). O Metacaulim pode ser usado na elaboração das caldas com o objetivo de proporcionar ganhos de desempenho em cada um destes parâmetros, uma vez que o tamanho de suas partículas e a massa específica são menores do que os do cimento Portland. Além disso, como mencionado neste trabalho, o Metacaulim aumenta a

resistência química da pasta de cimento, e portanto viabiliza o uso de caldas em regiões expostas ao ataque de substâncias que normalmente degradariam o cimento endurecido [HOL].

3.5.3 Fibrocimento

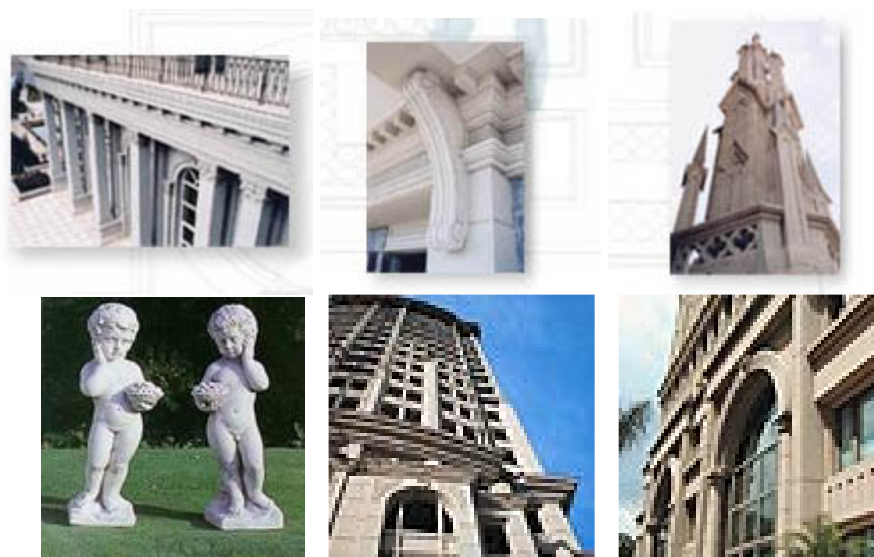
O fibrocimento é essencialmente um produto à base de cimento, água e fibras, podendo conter materiais inertes em pó, aditivos e adições minerais como por exemplo o Metacaulim. A indústria do fibrocimento tem sofrido grandes mudanças nos últimos 20 anos no mundo, devido principalmente ao banimento do uso da fibra de amianto, que causam problemas de saúde em pessoas e funcionários nas minas de exploração e nas fábricas de fibrocimento. No Brasil, já existe um movimento no sentido de banir sua utilização pelo mesmo motivo, entretanto ainda há diversas empresas que utilizam o amianto como matéria-prima.

As peças de fibrocimento são fabricadas com o uso de um tipo de mistura de cimento, água, filler e amianto, que passam por processos de conformação desde a mistura fresca até o estado endurecido. No caso das telhas de amianto, este processo é conhecido por “Hatschek”, desenvolvido pelo alemão Ludwig Hatschek no início do século XX. As caixas d’água e outras peças são produzidas pelo processo denominado “Magnani”, e utilizam uma mistura mais viscosa e menos fluida, e um método diferente de conformação.



Figura 3.12 – Visão geral de uma linha de produção de telhas de amianto utilizando o processo “Hatschek”.

Há outros tipos de produtos à base de fibrocimento produzidos a partir de misturas secas projetadas (“jateadas”) contra uma fôrma de madeira ou aço, produzindo peças muito delgadas e resistentes. Este processo é conhecido como ‘Glassfiber Reinforced Concrete’, ou GFRC, e tem sido cada mais utilizado em todo o mundo, na fabricação de painéis, adornos, estátuas e muitas outras peças usadas na construção civil



Figuras 3.13 – Exemplos de aplicação de fibrocimento em GFRC e outros métodos.

O uso do Metacaulim nos produtos de fibrocimento proporciona melhores características às misturas frescas, levando a menos perda de cimento e outros finos da mistura no processo Hastchek, no momento em que a mistura em conformação passa por um filtro submetido a uma pressão menor que 1 atm (vácuo) para a remoção de parte da água da mistura, denominado “screening” [WMT]. Além disso, o Metacaulim leva ao aumento de resistência mecânica e menor permeabilidade e absorção de água das telhas e outros produtos à base de fibrocimento.

3.5.4 Grautes

Os grautes, também conhecidos como ‘grouts’ (versão em inglês), são materiais com características cimentantes utilizados em aplicações especiais na construção civil, apresentando alta fluidez, pouca ou nenhuma segregação (sedimentação ou exsudação),

alta resistência mecânica e durabilidade. Outra característica *sui generis* do graute é a retração compensada, uma vez que praticamente todos os produtos à base de cimento Portland apresentam algum tipo de retração durante o processo de endurecimento. Em outras palavras, o graute possui aditivos expansores que compensam a retração ocasionada pela reologia da mistura [HOL].

A composição do graute é muito variada, normalmente compreendendo a mistura de cimento, pós inertes (areia, pós finos), água e aditivos. O Metacaulim pode ser incorporado na mistura para melhorar as características mecânicas e de durabilidade do graute, além de realçar as características reológicas no estado fresco (alta fluidez, homogeneidade, baixa viscosidade). Há estudos comprovando a menor retração por secagem de misturas com Metacaulim em concretos convencionais [HLM], e por isso deduz-se que sua atuação nos grautes pode trazer benefícios similares.

Na construção civil, o graute é utilizado em diversas aplicações, notadamente na recuperação de estruturas de concreto armado deterioradas pelo tempo, na correção de falhas de concretagem, na construção de bases para equipamentos e motores, nos blocos de transição entre estruturas metálicas e fundações e muitas outras [HLT].

3.5.5 Argamassas

As argamassas são misturas homogêneas de aglomerantes inorgânicos, agregados miúdos e água, contendo ou não adições minerais e aditivos modificadores de desempenho, e com propriedades de aderência e endurecimento [ABN]. As argamassas diferem dos grautes por apresentarem menor resistência mecânica, retração não compensada, menor fluidez e tixotropia mais elevada. A característica tixotrópica da argamassa é um dos pontos fundamentais que regem sua trabalhabilidade durante seu manuseio e aplicação, ou seja, a capacidade que ela tem de ser manter rígida e viscosa quando em descanso, no entanto sem perder a plasticidade necessária quando misturada e amolgada.

As argamassas são muito utilizadas na construção civil de uma forma geral, como material cimentante para o assentamento de alvenaria (paredes), acabamento superficial

de alvenaria e concreto (emboço e reboco fino), pisos, etc. São também utilizadas na produção de alvenarias comuns e estruturais, tubos e diversos outros produtos.

O Metacaulim pode ser utilizado para realçar e melhorar as características mecânicas e reológicas da argamassa fresca. Devido ao formato lamelar de suas partículas, ele pode ser usado para diminuir as retrações decorrentes da secagem e endurecimento da argamassa aplicada, já que o Metacaulim acaba funcionando como retentor de água da mistura, reduzindo a perda de água para o meio externo quando a argamassa fica exposta ao ar, principalmente depois de aplicada em paredes como revestimento superficial.

3.5.6 Outras aplicações

O Metacaulim pode ser usado ainda como adição mineral em concretos refratários, placas e fibras cerâmicas, plásticos e polímeros, e mais recentemente, nos chamados cimentos geopoliméricos [MAE], que são um novo tipo de aglomerante composto basicamente por Metacaulim, ativadores alcalinos tais como silicato de sódio e hidróxido de potássio e água, em proporções adequadas, e em alguns casos com a participação de fibras cerâmicas. Este tipo de cimento possui características muito peculiares tais como ótimas características mecânicas, alta resistência química e a altas temperaturas com apenas poucas horas de idade. Nestas e outras aplicações, o Metacaulim é usado como matéria-prima única ou combinada com outros cimentos diferentes do Portland, e por isso não serão detalhados neste trabalho. As Figuras 3.14 a 3.18 ilustram algumas das aplicações do Metacaulim de Alta Reatividade.

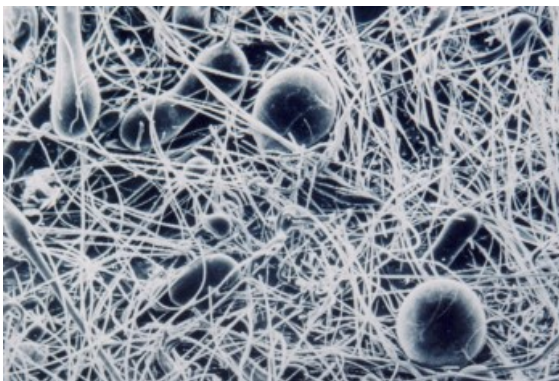


Figura 3.14 – MEV da fibra cerâmica de Metacaulim.



Figura 3.15 – Indústria Pehiney, EUA, desenvolveu e utiliza o geopolímero refratário para o lançamento de ligas de alumínio/lítio a altas temperaturas.



Figura 3.16 – Blocos em geopolímero refratários.



Figura 3.17 – Concreto elaborado com cimento geopolimérico, EUA, sendo lançado em pista de aeroporto.



Figura 3.18 – Um compósito de carbono-epóxi está em chamas (esquerda) enquanto um compósito de carbono-geopolímero (direita) ainda resiste ao fogo de 1200° C.

3.6 Benefícios do Metacaulim em produtos à base de cimento Portland

3.6.1 Resistência mecânica (compressão, cisalhamento, tração e flexão)

A resistência mecânica do concreto e de outros materiais de construção é um dos parâmetros mais utilizados no controle de qualidade das obras em geral. As estruturas dos prédios, viadutos, barragens e diversos outros tipos de construção são constituídas por materiais que precisam alcançar determinada resistência mecânica à compressão, cisalhamento, tração ou flexão, separadamente ou combinados entre si, garantido assim a segurança e durabilidade da obra [ANS, NEV, MHM].

O uso criterioso do Metacaulim aumenta a resistência mecânica dos concretos e demais produtos que utilizam o cimento Portland como aglomerante. Em geral, a dosagem ideal de Metacaulim visando à máxima resistência mecânica situa-se entre 6% e 15% em relação à quantidade em massa de cimento utilizado na mistura. Esta porcentagem, entretanto, pode chegar até 20% em casos especiais, dependendo da aplicação e dos demais materiais utilizados na mistura [CGR, HLM, ABR, AGL, BAL, BDM, CGB, DUB, ENG, FER]. O acréscimo da resistência à compressão de concretos dosados com Metacaulim pode chegar a até 50% em condições especiais, situando-se em média a 25% de aumento, quando utilizado como adição suplementar ao cimento Portland. Já a resistência ao cisalhamento, tração ou flexão do concreto são menos influenciadas pelo uso do Metacaulim, obtendo-se aumentos médios de 15% [HLM].

3.6.2 Resistência à abrasão

Em algumas aplicações é necessário que o concreto, ou qualquer outro material de construção utilizado, possua resistência mínima ao desgaste superficial ao qual estará submetido durante a sua vida-útil. Como exemplo, pode-se citar: pisos industriais, onde o trânsito diário de empilhadeiras e veículos agrirem e desgastam a superfície do piso por onde passam; vertedouros de barragem e canais hidráulicos, que sofrem erosão e cavitação constante durante a passagem de água, em muitos casos contaminada com solos e dejetos abrasivos; tubos para obras de saneamento e esgoto; dormentes para ferrovias, e muitos outros.

Em qualquer caso, o Metacaulim pode ser usado na elaboração das peças, obtendo-se aumento na resistência à abrasão devido principalmente à diminuição da porosidade e do índice de vazios do concreto.

3.6.3 Módulo de elasticidade

Toda peça estrutural, produzida com concreto ou qualquer outro material de construção, quando submetida a esforços externos (cargas estáticas ou dinâmicas, vibrações, impactos, etc.) ou internos (retração por secagem ou térmica e expansões decorrentes de reações químicas indesejáveis), tende a se deformar de acordo com o tipo de solicitação:

a compressão leva ao encurtamento da peça e à aproximação relativa das moléculas, a tração leva ao alongamento da peça e ao distanciamento relativo das moléculas [HLL, HLM]. Estas deformações são tão maiores quanto menor é o módulo de elasticidade do material, cuja determinação é feita com base na curva gráfica obtida pela medição da tensão versus deformação do material.

O cálculo do módulo de deformação é obtido pela equação $E = \sigma / \epsilon$, onde 'σ' é a tensão (em MPa) e 'ε' é a deformação (adimensional). Devido aos valores elevados normalmente obtidos no concreto, o resultado do cálculo é dado em 10^3 MPa ou GPa (Gigapascal). Em geral, o concreto apresenta valores de módulo de elasticidade entre 20 e 35 GPa, podendo alcançar até 55 GPa quando dosado com materiais especiais. De um modo geral, o Metacaulim pode influenciar no aumento do módulo de elasticidade do concreto, quando utilizado como adição suplementar ao cimento Portland. De acordo com algumas pesquisas já realizadas, observa-se que este aumento pode chegar a no máximo 15%. Em outras palavras, o módulo de elasticidade do concreto não sofre aumento na mesma proporção que a resistência à compressão, já que esta última pode sofrer um aumento de até 50% como visto no item 3.6.1 [HLM].

3.6.4 Resistência ao impacto, fadiga e vibrações

Poucos estudos foram desenvolvidos no sentido de estudar a influência do Metacaulim em peças e estruturas submetidas a impactos, fadiga ou vibrações, ou seja, esforços dinâmicos em geral. Entretanto, sabe-se que a diminuição da porosidade do concreto, bem como o aumento de sua compacidade tende a afetar positivamente quando se trata do aumento destes parâmetros [JNS]. John *et al* demonstraram que o Metacaulim aumenta a durabilidade de telhas de fibrocimento submetidas a ciclos de intempéries (molhagem, secagem e variação de temperatura) e carregamentos cíclicos a longo prazo. Além disso, Libório *et al* tem desenvolvido concretos de pós reativos, de altíssima resistência à compressão e com a introdução de fibras especiais, para uso como blindagem anti-balística para o exército brasileiro e instituições financeiras.

3.6.5 Dutilidade

Por definição, dutilidade é a área correspondente à região abaixo da curva tensão-deformação de um material, limitada pelos eixos X e Y. Em geral, o concreto e outros produtos à base de cimento Portland possuem baixa dutilidade, ou seja, pouca capacidade de suportar deformações sem entrar em ruína (ruptura). Já o aço e diversos materiais poliméricos se deformam muito sem romper, apresentando assim alta dutilidade. De um modo geral, o Metacaulim pode ser usado para aumentar a dutilidade do concreto, entretanto este aumento não é considerado expressivo, ficando em torno de apenas 15% em casos especiais, onde a dosagem tenha sido realizada de forma criteriosa.

O aumento significativo da dutilidade do concreto está no emprego de fibras com alto módulo de elasticidade (acima de 70 GPa). Possuindo boa relação comprimento / diâmetro, na ordem de 50 ou mais, as fibras tendem a aumentar a dutilidade do concreto devido à sua capacidade de absorver os esforços de tração, evitando assim a formação de fissuras e microfissuras. Para isso, é necessário que as fibras funcionem ancoradas (aderidas) à pasta de cimento do concreto endurecido, e em muitos casos isso não é possível em presença de esforços de tração de maior magnitude, ocasionando o deslizamento da fibra e conseqüente fissuração e deformação da peça. O Metacaulim, quando usado na dosagem do concreto, melhora muito a ancoragem das fibras, realçando sua função e melhorando assim a dutilidade da peça [MAD, DUB].

3.6.6 Porosidade, absorção e permeabilidade

A porosidade, bem como a capacidade de absorver líquidos e gases são características usualmente consideradas quando se deseja obter durabilidade nos produtos à base de cimento Portland, principalmente no caso do concreto armado. É uma forte medida indireta na determinação da qualidade do concreto quanto ao ingresso de agentes agressivos tais como produtos químicos, água e gases, que de uma forma ou de outra afetam na durabilidade do concreto. Em geral, quanto menores forem a porosidade, absorção e permeabilidade, maior será a durabilidade do produto final, notadamente em obras onde haja contato direto com líquidos ou gases ricos em dejetos industriais, esgotos e produtos químicos (ácidos, sais), ou contato com meio marinho [HLM].

3.6.7 Resistividade elétrica

Os concretos, em geral, são produzidos para serem lançados em estruturas que contêm algum tipo de armação com barras de aço, de modo a se obter um produto que resista não somente aos esforços de compressão mas também aos de tração [NEV]. As armações, na sua grande maioria, são produzidas em aço-carbono oxidável, que em contato com o meio alcalino do concreto, ficam protegidas do contato com o ar (oxigênio) e outros agentes agressivos que levam à sua corrosão em menos tempo do que o considerado para a vida-útil das obras. Entretanto, o concreto não é um material totalmente impermeável, e ao decorrer dos anos, acaba permitindo o ingresso de gases e líquidos que em contato com a armação, podem levar ao início de reações de oxidação e conseqüente corrosão das barras de aço [FER].

O fluxo de íons que se difundem no concreto através da solução aquosa presente nos poros do concreto e outros produtos é controlado pela sua resistividade elétrica, ou seja, pela capacidade que o meio tem de gerar a passagem de elétrons. Por este motivo, a resistividade elétrica é o principal parâmetro controlador da cinética das reações de corrosão das armaduras [HLM, FER]. A unidade de medida de resistividade elétrica nos concretos normalmente é dada por $k\Omega.cm$, e em geral, quanto maior o valor encontrado, menor é a probabilidade de ocorrência da corrosão das armaduras, pois menor será o fluxo de elétrons responsáveis pela oxidação das barras de aço. A norma européia (CEB FIP) define o valor de $60 k\Omega.cm$, acima do qual a taxa de corrosão das armaduras podem ser consideradas desprezíveis. Nota-se que este valor de resistividade elétrica só é alcançado em concretos com alto teor de cimento e baixa quantidade de água, onerando muito os custos de sua elaboração. O Metacaulim, mesmo em pequenas dosagens (4% a 10%) contribui muito para o aumento da resistividade elétrica, mesmo em consumos mais baixos de cimento, viabilizando sua utilização em diversas aplicações onde se requer alta durabilidade da estrutura, mesmo em ambientes considerados agressivos [HLM].

3.6.8 Penetração de íons cloreto

O íon cloreto é um dos principais agentes químicos responsáveis pela oxidação das armaduras do concreto, juntamente com outros fatores como a resistividade elétrica e a permeabilidade. Quanto menor a capacidade de penetração deste íon, maior será a durabilidade das barras de aço dentro do concreto, aumentando assim a vida-útil das estruturas construídas com este material [HLM].

A penetração de íons cloreto é medida por ensaio normalizado, segundo a ASTM 1202, que mede a carga elétrica, em Coulombs (C), que passou pelo concreto colocado dentro de uma câmara com a presença de cloretos Cl^- em concentração específica, e outra sem cloretos. Resumidamente, quanto menor a carga passante, maior é a qualidade do concreto e sua capacidade de servir de barreira à passagem deste íon. De acordo com as classificações de norma, valores obtidos abaixo de 100 C indicam concretos com altíssima resistência à penetração de íons cloreto, e de 100 a 1000 C, de concretos com alta resistência. Em geral, os concretos utilizados em meios marinhos, estações de tratamento de água e esgoto e obras industriais devem possuir valores abaixo de 1000 C para serem considerados de alta durabilidade.

Assim como no caso da resistividade elétrica, a baixa penetração aos íons cloreto é obtida com a utilização de grandes quantidade de cimento Portland e baixa quantidade de água na mistura, conferindo alto custo de elaboração. O Metacaulim pode ser usado na mistura para reduzir a penetração de íons cloreto, em alguns casos a valores até 5 vezes menores do que se comparado a um concreto sem adições [HLM, NMA].

3.6.9 Carbonatação

A carbonatação é um fenômeno químico que ocorre nos concretos e produtos à base de cimento Portland, que consiste na reação entre o $Ca(OH)_2$ livre e o CO_2 presente da atmosfera. A reação química que acontece neste caso leva à formação de $CaCO_3$ (carbonato de cálcio, composto básico do calcário) e água. Isso leva à redução do pH do concreto, para níveis abaixo de 11, e do surgimento de partículas de água que se alojam dentro dos poros, oferecendo ferramentas básicas para o início da formação de um quadro de oxidação das armaduras do concreto [HLM]. Em recentes levantamentos

sobre as patologias encontradas nas estruturas de concreto, observou-se que a carbonatação é a causa principal da deterioração das obras localizadas no meio urbano, onde há elevados índices de concentração de óxido e dióxido de carbono na atmosfera.

O Metacaulim, adicionado na mistura fresca do concreto, promove reações químicas com o Ca(OH)_2 , como já mencionado neste trabalho, impedindo que o CO_2 da atmosfera entre em contato com o concreto e leve à formação do carbonato de cálcio. Além disso, o ingresso do CO_2 passa a ser menor devido à redução da permeabilidade do concreto, como visto anteriormente.

3.6.10 Retração

Todo concreto elaborado com a utilização de cimento Portland como aglomerante apresenta certo nível de retração dimensional logo após o início das reações químicas que promovem o endurecimento da pasta. A retração do concreto é causada unicamente pela pasta de cimento, entretanto são diversos os motivos que causam a ocorrência deste fenômeno, sendo eles de origem química e física [NEV]. As retrações no concreto, em níveis baixos, não ocasionam problemas significativos de resistência mecânica ou durabilidade. Entretanto, a partir de determinado nível, as retrações podem trazer prejuízos diversos, desde alterações estéticas das peças concretadas, devido à fissuração excessiva, até mesmo à redução da durabilidade das estruturas, uma vez que a alta ocorrência de fissuras pode elevar o ingresso de agentes agressivos no concreto, aumentando a oxidação das armaduras ou acelerando outro processo de deterioração qualquer (tais como a carbonatação e a lixiviação) [HLM, WMB].

Existem diversas causas que levam à retração do concreto, sendo as principais delas a retração por secagem, devido à perda de água da mistura do concreto para o meio externo, e a retração autógena, inerente ao processo de reação química da pasta de cimento com ou sem outras adições, que levam à redução dimensional das moléculas presentes no cimento quando em contato com água. Em geral as retrações do concreto ocorrem desde o início do endurecimento da pasta até alguns anos depois, quando os valores de retração já são praticamente nulos. Concretos de alta resistência mecânica, que apresentem grandes quantidades de aglomerantes por volume, tendem a apresentar altos níveis de retração, tanto por secagem quanto autógena, e portanto requerem

maiores cuidados. Em geral, os percentuais de retração aos 28 dias de idade situam-se entre 0,1% e 0,3% [HLM]. Não há uma única faixa de retração considerada segura ou satisfatória, pois ela depende diretamente do nível de solitação e do tipo de aplicação ao qual o concreto será submetido. Usualmente, concretos de alto desempenho, em ambientes de alta agressividade, requerem níveis muito baixos de retração, menores que 0,1%, enquanto que concretos não-estruturais podem retrair até mesmo mais de 1,0% sem trazer qualquer dano à integridade física ou durabilidade da peça [MHM].

O Metacaulim, quando utilizado na elaboração de concretos em substituição parcial do cimento Portland, pode diminuir as retrações durante o processo de endurecimento. Normalmente, a aferição da retração do concreto se dá por meio da medição de barras prismáticas de concreto, com base em procedimento normalizado (tal como a ASTM C157). Constatou-se que a presença de Metacaulim na pasta de cimento retarda o processo de retração por secagem, entretanto nada é sabido ainda quanto à retração autógena, merecendo um estudo mais amplo posteriormente [HLM].

3.6.11 Coesão no estado fresco

O concreto e outros produtos à base de cimento Portland requerem determinado nível de plasticidade para serem utilizados no estado fresco. Como exemplo, o concreto projetado necessita de uma boa combinação de partículas finas para que, após a projeção, possa se fixar ainda no estado fresco, sem escorregar ou destacar-se do substrato, diminuindo assim sua reflexão e conseqüentemente a perda de concreto. Esta propriedade é conhecida como aderência, e pode ser realçada com a utilização de Metacaulim [FLG], já que este material é geralmente muito fino e possui partículas lamelares (com formato de placas). Neste tipo de aplicação, a atividade química do Metacaulim e da pasta de cimento Portland praticamente inexistem nas primeiras horas, e a necessidade neste caso é quanto à propriedade coesiva da pasta no estado fresco, obtida pela elevada área específica aliada à lamelaridade das partículas do Metacaulim.

A maior coesão da pasta de cimento no estado fresco leva à maior retenção de água, e por conseqüência à menor exsudação ou migração da água para a superfície do concreto. Este efeito é altamente benéfico em aplicações tais como pisos industriais e argamassa de revestimento, que normalmente apresentam grandes áreas de superfície

em contato com o ar. A maior retenção de água leva a uma menor retração por secagem e fissuração da peça [HLM].

3.6.12 Reação álcali-agregado

Reação álcali-agregado é uma reação química expansiva que ocorre entre a solução alcalina presente nos poros do concreto e alguns tipos de mineral presentes nos agregados (i.e. areia, pedra, etc.) que o compõe. A principal fonte de alcalinidade da solução no poro é o próprio cimento, mas qualquer outra fonte de sódio ou potássio pode contribuir para o surgimento do fenômeno, contanto que o álcali possa se mover da fonte para dentro do poro [ASR, HAM].

A reação álcali-agregado, ou RAA, pode ser subdividida em dois tipos: reação álcali-sílica e reação álcali-carbonato, ambas expansivas e igualmente prejudiciais ao concreto e produtos à base de cimento Portland, sendo esta última de ocorrência mais rara que a primeira [ASR].

São necessários alguns fatores para que haja a ocorrência da RAA: umidade e alcalinidade suficientes nos poros e um agregado que contenha sílica ou carbonato reativo. Sem a presença de apenas um destes fatores, a RAA não acontece. Geralmente as obras de barragens hidráulicas, hidrelétricas, ou estruturas em contato direto ou indireto com água fluvial ou marinha são as mais afetadas pela RAA, sendo também as que apresentam maior custo de construção e exigência de durabilidade (em média acima de 100 anos). Por este motivo, a RAA em geral passa a ser a preocupação número um nos estudos dos materiais componentes dos concretos destas obras, no sentido de mitigar ao máximo a ocorrência deste problema.

O Metacaulim tem sido utilizado mundialmente para combater os efeitos expansivos da RAA, e com bastante êxito. Em geral, o percentual utilizado gira em torno de 10% em substituição ao peso de cimento, mas este valor pode chegar a 25% quando o cimento utilizado apresentar altos níveis de álcalis (Na_2O e K_2O) [ASR, HLM, WMB, LAC]. A Tabela 3.19 mostra o resultado de expansão do concreto, em ensaio realizado de acordo com a ASTM 1260, que recomenda o valor-limite máximo de 0,10% de expansão aos 16 dias de idade. Neste exemplo, o Metacaulim foi utilizado em percentuais de 5%,

10% e 15% em substituição em peso do cimento Portland, e em todos os casos houve inibição da RAA.

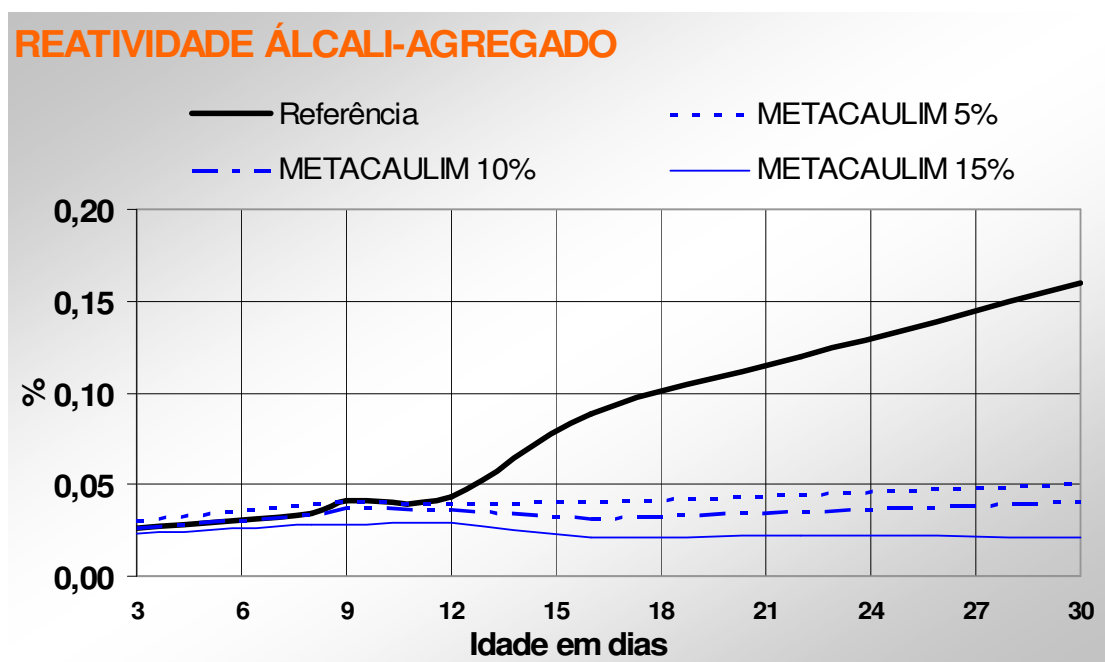


Figura 3.19 - Expansão causada pela Reatividade Álcali-Agregado / Fonte: Concremat, São Paulo.

3.6.13 Calor de hidratação

Toda mistura de cimento e água, depois de um determinado tempo, apresenta reações químicas que liberam calor (exotérmica), a uma taxa variável que depende de diversos fatores tais como tipo de cimento, quantidade utilizada na mistura, temperatura externa e muitos outros [NEV]. Quando o concreto inicia as reações de endurecimento, o calor gerado pelas reações da pasta de cimento Portland faz com que haja expansão volumétrica. No caso de peças ou estruturas massivas, de grande volume, o calor liberado pode ocasionar expansão excessiva, nas primeiras horas de idade do concreto, quando ele ainda apresenta baixa resistência mecânica à tração. Logo, a peça concretada apresentará fissuras de origem térmica, oriundas destas deformações (expansões), que ocorrem aleatória e desigualmente ao longo de toda a estrutura, gerando assim tensões de tração superiores à qual o concreto pode suportar. Para agravar o problema, depois de

atingido o pico máximo de temperatura, o concreto passa a liberar menos calor e inicia o processo de resfriamento, que por sua vez gera mais esforços diferenciais ocasionados pela perda desigual de calor por toda a estrutura, causando a retração do concreto. Nesta fase, as fissuras ocasionadas são ainda mais perigosas, pois tendem a se formar no interior do concreto, sem apresentar sinais superficiais [NEV, HOL].

O Metacaulim tem sido utilizado no sentido de minimizar e controlar a liberação de calor nas reações de endurecimento do concreto, em substituição parcial do cimento Portland no concreto, com percentual que varia de 10 a 20%. A Figura 3.20 mostra a evolução da liberação de calor medida pelo método da Garrafa de Langavant. Na amostra de referência, foi utilizado o cimento CP-III40, reconhecidamente de baixo calor de hidratação. Entretanto, na amostra com Metacaulim, foi utilizado apenas 7% em substituição ao cimento, e mesmo assim o calor total liberado neste traço foi em torno de 20% menor após 168 horas de ensaio.

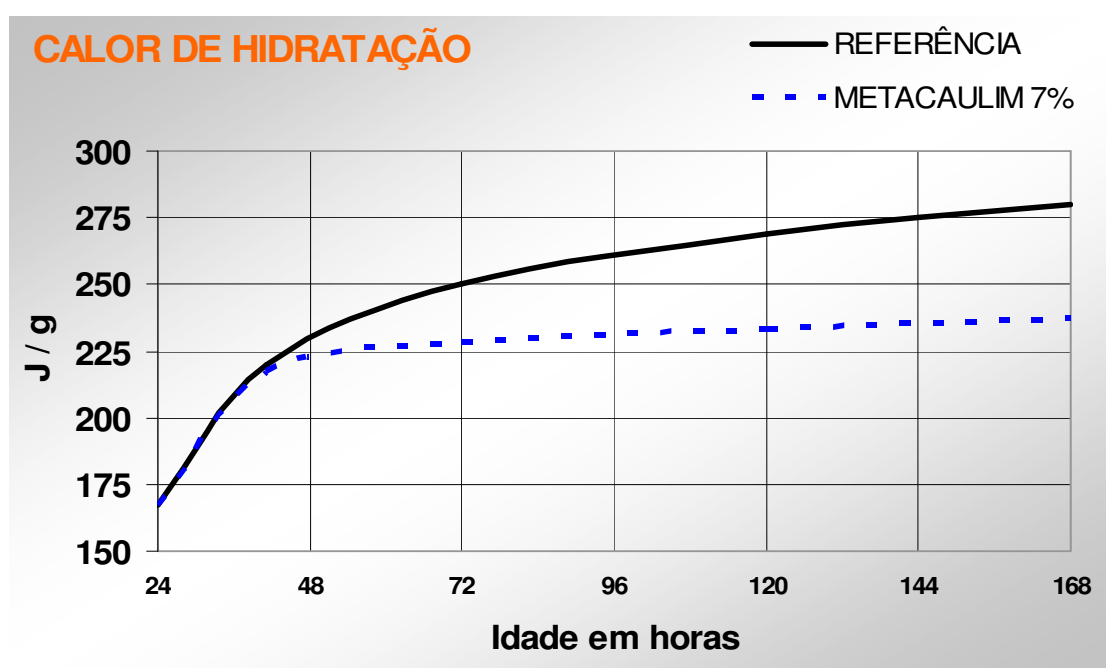


Figura 3.20 - Liberação de calor em pasta de cimento / Fonte: Concremat, São Paulo.

Existem estudos, no entanto, que demonstram que o Metacaulim pode aumentar o calor de hidratação liberado, principalmente nas primeiras horas. Em geral, os concretos que

apresentam este tipo de comportamento possuem elevado consumo de aglomerantes (cimento e Metacaulim), baixo consumo de água e altas resistências mecânicas. As aplicações destes concretos geralmente são em peças de pequeno volume, mas o projetista deve atentar para este fato quando se tratar de blocos de fundação, barragens ou peças de grande volume.

3.6.14 Corrosão de armaduras

Atualmente, grande parte do concreto utilizado no mundo é destinado à construção de estruturas armadas com barras de aço, produzindo assim o conhecido ‘concreto armado’, como é o caso das edificações residenciais e industriais, pontes e viadutos, obras portuárias, vertedouros e casas de força em usinas hidrelétricas, pisos industriais e diversos outros. Este “casamento” entre concreto e aço faz com que a estrutura atinja mais altas resistências mecânicas à compressão, tração, cisalhamento e flexão ao mesmo tempo, de maneira a vencer vãos que podem superar cem metros, ou permitir que a estrutura resista a esforços ou intempéries que a destruiriam se fosse construída sem essa combinação de materiais [NEV].

Todavia, por uma questão econômica, o aço utilizado na construção civil não é inoxidável, levando-o à sua corrosão quando em contato com o ar poluído ou em presença de certos gases ou líquidos, como por exemplo a própria água do mar. Porém, submetido a um ambiente com alta alcalinidade, geralmente com pH acima de 12,5, o aço convencional apresenta boa resistência química à corrosão e alta durabilidade. O concreto de cimento Portland oferece a proteção necessária ao aço, pois o pH da pasta de cimento endurecida é geralmente superior a 13,0 (altamente alcalino). Entretanto, isso não é o suficiente, pois o concreto precisa também possuir baixa permeabilidade para impedir o ingresso de agentes agressivos ao seu interior, tais como a água ou até mesmo o ar, que são agentes aceleradores do processo de corrosão de armaduras [FER] .

A corrosão do aço presente no concreto armado deve ser evitada a todo custo, pois sua ocorrência leva ao aumento volumétrico, além da deterioração e perda de seção do próprio aço, enfraquecendo a estrutura. Geralmente próximas à superfície do concreto, as barras de aço em processo de oxidação levam à expansão e conseqüente fissuração do concreto. Em processo mais avançado, esta expansão leva ao destacamento total do

cobrimento de concreto, deixando-a totalmente exposta, e por fim ocasionando o colapso total da estrutura [FER].

O Metacaulim pode ser utilizado para diminuir a corrosão da armadura. Recentemente, um estudo desenvolvido pelo laboratório de Furnas, localizado em Goiânia, GO, mostrou que em substituição de 10% em volume na quantidade total de cimento do traço, o uso do Metacaulim pode reduzir a taxa de oxidação do aço em até 43% [FER]. O motivo principal deste resultado está na reação química do Metacaulim e do hidróxido de cálcio livre presente na pasta de cimento e água, e também pelo efeito de “microfiller” ou micro-enchimento que o Metacaulim possui no concreto, levando à redução da sua porosidade e permeabilidade a agentes agressivos, aumentando sua durabilidade frente à corrosão das armaduras. O uso do Metacaulim não reduz de maneira significativa o pH da pasta de cimento, ficando sempre acima de 13, ainda oferecendo proteção suficiente à armadura [FER].

3.6.15 Outros parâmetros

Além de todos os parâmetros vistos até aqui, existem ainda uma infinidade de outros fatores importantes que contribuem para a obtenção de um concreto de alto desempenho e durável. Dentre eles estão a resistência ao ataque de ácidos e sulfatos, muito presentes nas obras industriais e de saneamento; a eflorescência, fenômeno decorrente da migração do hidróxido de cálcio livre do concreto para a sua superfície, causando manchas e deterioração estética das peças e estruturas; plasticidade do concreto fresco, que influencia na produtividade das obras como é no caso dos concretos utilizados em estruturas construídas por meio de fôrmas deslizantes, onde o concreto com Metacaulim permite a liberação mais rápida das fôrmas, acelerando o processo construtivo. Em todos estes casos, o Metacaulim pode ser aplicado com o objetivo de obter maior desempenho no concreto [HLL, HLM, HAM]

4 – Metodologia

4.1 Seleção dos Materiais

Foram selecionadas três amostras classificadas por seus fabricantes como sendo Metacaulim de Alta Reatividade. Visualmente, os três materiais apresentam finuras e texturas semelhantes, entretanto as cores variam entre si, como pode ser visto nas figuras 4.1 a 4.3:



Figura 4.1 - Metacaulim “MK-1”



Figura 4.2 - Metacaulim “MK-2”



Figura 4.3 - Metacaulim “MK-3”

Como mencionado na revisão bibliográfica (item 3), a composição química influencia na cor de cada Metacaulim. O silicato de alumínio, composto ativo mais abundante do Metacaulim, possui cor branca, entretanto o seu poder de pigmentação é menor do que o de outros compostos. A variação da cor é devido principalmente à presença de compostos tais como ferro (Fe_2O_3 , Fe_2O_2 , FeO), que dá uma coloração laranja, vermelha, amarela ou marrom, e o óxido de titânio (TiO_2), que dá uma coloração acinzentada ao Metacaulim.

Os Metacaulins utilizados são todos provenientes de empresas que o produzem em escala industrial e o comercializam normalmente há mais de 3 anos. Foram gentilmente cedidos pelas empresas Metacaulim do Brasil (MK-1, Brasil), Grace (MK-2, Estados Unidos) e Engelhard (MK-3, Estados Unidos), sob as respectivas marcas ‘Metacaulim HP’, ‘Powerpozz’ e ‘Metamax EF’.

4.2 Caracterização dos Materiais

Para a análise de caracterização das três amostras de Metacaulim, foram utilizados os ensaios mostrados a seguir, que são considerados relevantes na classificação como Metacaulim, de acordo com as informações coletadas em diversos outros estudos constantes na revisão bibliográfica deste trabalho.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, com equipamento JSM-6360 da empresa ThermoNoran, com ampliações de 50X, 350X, 3000X e 10000X. Não foi constatada a necessidade de ampliações acima desta última, uma vez que os fabricantes dos Metacaulins testados informaram que o diâmetro médio das partículas estavam entre 3 e 6 microns, portanto facilmente vistos com ampliações entre 3000X e 10000X.

4.2.2 Composição química

Foram estipuladas três técnicas para a determinação da composição química dos Metacaulins: fluorescência de raios X, análise químicas via úmida e espectroscopia por

dispersão de energia (EDS ou *Energy Dispersive Spectrometry*). A análise química via úmida foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; o EDS e a fluorescência foram realizados no mesmo departamento, com o equipamento JSM-6360, da empresa ThermoNoran e o PW 2400, da empresa Philips, respectivamente.

4.2.3 Identificação de fases

A identificação das fases presentes foi realizada por meio de difração de raios X, utilizando o equipamento PW 3710, da empresa Philips. O comprimento de onda (λ) utilizado foi de 1,54060 Å.

4.2.4 Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica das partículas de cada amostra de Metacaulim foi realizada por meio de difração de raio laser, utilizando o equipamento CILAS 1064, capaz de medir partículas entre 0,05 μm e 500 μm . Foi utilizado um agente dispersante tipo hexametáfosfato de sódio, uma vez que as partículas de Metacaulim são altamente lamelares e seu pH é nominalmente neutro ou próximo disso, o que acarretaria em possíveis aglomerações.

4.2.5 Área superficial específica

A determinação da área específica das amostras foi realizada através do método conhecido como BET, por meio de adsorção de nitrogênio. O equipamento utilizado é o Quantachrome Autosorb 1 com margem de erro de 0,1%. Os resultados obtidos se basearam nos parâmetros Multi-Point BET, apresentando também o diâmetro médio dos poros.

4.2.6 Picnometria

A determinação da densidade real das amostras foi feita por meio da picnometria a gás Hélio. Foram coletadas pequenas amostras de cada Metacaulim, com massas diferentes. O equipamento consegue determinar o volume real da amostra, incluindo os poros abertos na superfície. O valor da densidade é calculado simplesmente dividindo-se a massa (em gramas) e o volume total da amostra (em centímetro cúbico).

4.2.7 Finura por peneiramento

Este ensaio foi realizado por meio de peneiramento via úmida utilizando-se uma peneira com malha de aço com abertura nominal de 0,044 mm, equivalente ao número #325 da série Tyler. Como o Metacaulim é constituído por partículas altamente lamelares, este ensaio foi modificado em relação ao normalizado, no sentido de se obter um resultado mais preciso e representativo. Basicamente, de cada Metacaulim foi colhida uma amostra com massa conhecida, de 50 gramas, e com 0% de umidade livre. Cada amostra foi lavada na peneira durante 5 minutos, sendo levemente misturada e pressionada contra a malha com o auxílio de uma trincha de aço, em movimentos circulares e suaves. Ao final, a quantidade de material retido na peneira foi recolhida e secada a 110° C durante 2 horas, e seu peso foi medido. O valor do percentual retido foi calculado simplesmente dividindo-se o valor do seu peso (em gramas) pelo peso original, de 50 gramas.

5 – Resultados e Discussões

5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) gerou as fotomicrografias das 3 amostras de Metacaulim, MK-1, MK-2 e MK-3, dispostas respectivamente da esquerda para a direita, para 4 tipos de ampliação (50X, 350X, 3000X e 10000X), mostradas logo a seguir pelas Figuras 5.1 a 5.4:

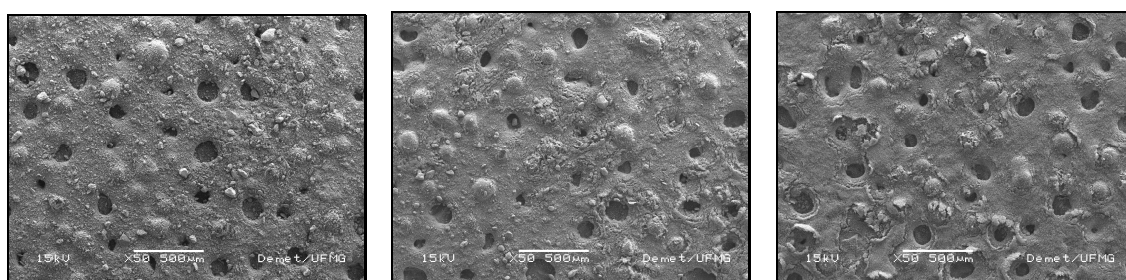


Figura 5.1 – MEV – Ampliação 50X.



Figura 5.2 – MEV – Ampliação 350X.

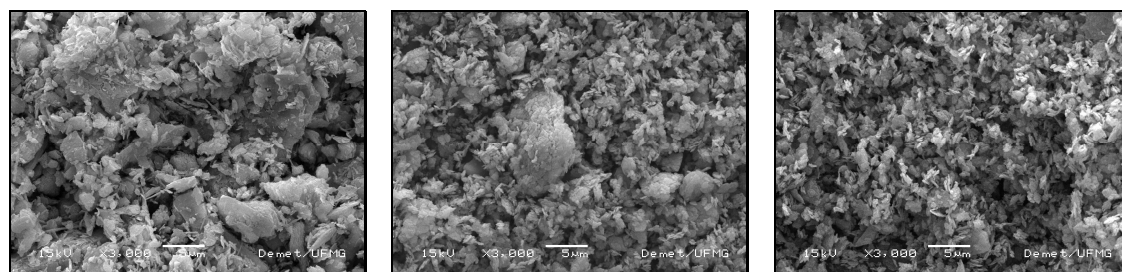


Figura 5.3 – MEV – Ampliação 3.000X.

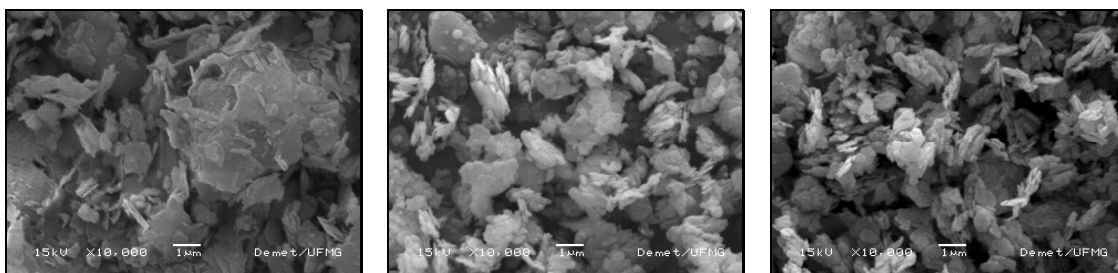


Figura 5.4 – MEV – Ampliação 10.000X.

Observa-se que para ampliações de 50X não é possível fazer qualquer distinção entre os 3 tipos de amostra, nem tão pouco concluir se de fato o material analisado se trata de um Metacaulim.

Para ampliações de 350X ou 3000X, podem-se perceber pequenas diferenças entre as 3 amostras ensaiadas, entretanto, não é possível ainda identificar características marcantes que as classifiquem como Metacaulim. Em geral, em se tratando de Metacaulim de Alta Reatividade, espera-se que as partículas tenham um formato lamelar, ocasionalmente com a presença de partículas tubulares. Estas características passam a se sobressair nas ampliações de 10.000X ou mais, observando-se também partículas aglomeradas, fato esperado devido à utilização de água comum na preparação das amostras, sem o uso de agentes dispersores. Nota-se uma maior aglomeração no Metacaulim MK-1, entretanto não se pode concluir se de fato trata-se de partículas facilmente dispersáveis, fator importante quando se trata do uso do Metacaulim como adição em produtos à base de cimento Portland, tais como concretos e argamassas. Torna-se necessário a análise da granulometria de cada amostra pela difração a laser, tomando-se o cuidado de utilizar um agente dispersor. A análise da finura por peneiramento via úmida também poderá dar subsídio quanto ao nível de aglomeração das partículas.

5.2 Composição química

5.2.1 – Fluorescência de raios X

As amostras submetidas à fluorescência de raios X apresentaram os seguintes elementos em abundância: Si, Al, O; e em baixa ou muito baixa concentração: Fe, K, Ca, Ti, Mg. Uma ou outra amostra apresentava concentrações baixíssimas de Na, F, Ni, ou Cr, irrelevantes a este trabalho. Nota-se, portanto, que as três amostras apresentaram os elementos químicos característicos do Metacaulim: Si, Al, Fe e O. Entretanto, faz-se necessária a realização dos ensaios quantitativos para se determinar com maior precisão o percentual de cada elemento, na forma estável de óxido, que serão vistos nos itens 5.2.2 e 5.2.3.

5.2.2 – Composição química via úmida

Os Metacaulins foram submetidos à análise química via úmida, apresentando os seguintes resultados:

Tabela 5.1 – Composição química via úmida.

Composto	MK-1	MK-2	MK-3
SiO ₂	52,75%	57,76%	53,48%
Al ₂ O ₃	35,66%	34,79%	39,72%
Fe ₂ O ₃	4,09%	2,66%	1,76%
CaO	0,03%	0,02%	0,05%
MgO	0,65%	0,05%	0,05%
K ₂ O	0,94%	0,20%	0,21%
Na ₂ O	0,03%	0,03%	0,18%
TiO ₂	0,87%	3,52%	2,09%
Perda ao Fogo	2,91%	0,73%	2,74%

Observa-se que todas as amostras apresentaram perda ao fogo residual. Para uma melhor comparação da composição química das amostras e a de um Metacaulim teórico,

é mostrada a seguir a Tabela 5.2, onde os percentuais foram recalculados com base na mesma amostra ensaiada, mas considerando 0% de perda ao fogo:

Tabela 5.2 – Composição química via úmida com 0% de perda ao fogo.

Composto	MK-1	MK-2	MK-3	Metacaulim Teórico
SiO ₂	54,3%	58,2%	55,0%	54,1%
Al ₂ O ₃	36,7%	35,0%	40,8%	45,9%
Fe ₂ O ₃	4,2%	2,7%	1,8%	-
CaO	0,0%	0,0%	0,1%	-
MgO	0,7%	0,1%	0,1%	-
K ₂ O	1,0%	0,2%	0,2%	-
Na ₂ O	0,0%	0,0%	0,2%	-
TiO ₂	0,9%	3,5%	2,1%	-
Perda ao Fogo	0%	0%	0%	0%

De fato conclui-se que todas as amostras possuem algum tipo de contaminação, mesmo que em baixa concentração, além da perda ao fogo residual. Acredita-se que a maior contaminação em todas as amostras seja a do quartzo livre, por exemplo, na forma de areia fina, uma vez que o teor de alumina (Al₂O₃) em todos eles está abaixo do percentual teórico, enquanto que o teor de sílica (SiO₂) apresenta-se mais elevado. Entretanto, esta afirmação deve ser estudada com mais critério, uma vez que existem materiais aluminosos além do Metacaulim, tais como a gibsita, que se trata de uma alumina hidratada. A difração de raios X irá mostrar com mais clareza a presença do mineral contaminador mais abundante, se é de fato somente o quartzo ou se também há a presença de gibsita.

Tendo em vista que o Metacaulim teórico possui apenas sílica e alumina, há que se considerar a aplicação do Metacaulim antes de afirmar que o percentual dos outros compostos (contaminantes) está acima do limite máximo aceitável. Por exemplo, para uso na construção civil, como aditivo ao concreto de cimento Portland, o ferro (Fe₂O₃) presente, em percentuais geralmente abaixo de 5%, não representa qualquer prejuízo à

qualidade do produto final, enquanto que para uso na indústria de refratários, onde o produto final seja submetido a altas temperaturas (acima de 1000° C) ou na indústria de tintas, como substituto do óxido de titânio como pigmento branco, este mesmo teor de ferro inviabilizaria o uso do Metacaulim para estas aplicações.

Dos álcalis existentes, foi encontrado apenas a presença de potássio (K), já que o sódio (Na) estava presente em concentrações baixíssimas ou praticamente nulas. O óxido de potássio presente, principalmente na amostra MK-1, deve ser devido à presença de baixas concentrações de feldspato ou muscovita, fato que será elucidado também na difração de raios X mostrada adiante. A preocupação quanto à presença de álcalis é devido à importância que o Metacaulim de Alta Reatividade exerce no combate da reatividade álcali-agregado (explicada no item 3.6.12). O álcali mais nocivo ao concreto é de fato o óxido de sódio, praticamente ausente em todas as amostras. Tanto o óxido de potássio quanto o de sódio, para contribuírem às reações expansivas com alguns tipos de sílicas, silicatos e carbonatos presentes em alguns tipos de areia e pedra utilizadas na confecção de concretos, precisam estar na forma livre e solúvel, em geral não sendo prejudiciais se estiverem associados a outros compostos na forma de um mineral, como é o caso do feldspato ou da muscovita. Para uso como material refratário, o Metacaulim de Alta Reatividade precisa conter baixa concentração de álcalis, mesmo que associado a um mineral, portanto a amostra MK-1 estaria fora de cogitação para este tipo de aplicação.

O óxido de titânio presente, em baixa concentração, não afeta diretamente o uso dos Metacaulins como adição para produtos à base de cimento Portland, entretanto, sabe-se que a indústria cimenteira, de um modo geral, se preocupa com a presença deste óxido, uma vez que pode estar associado a minerais que afetam negativamente as reações de endurecimento da pasta de cimento, diminuindo sua resistência mecânica ou química. De um modo geral, todas as três amostras apresentaram teores abaixo de 4%, principalmente no caso da amostra MK-1, com teor abaixo de 1%. Estudos de desempenho do Metacaulim se faz necessário para determinar se a presença do óxido de titânio afeta negativamente a resistência mecânica da pasta de cimento. Para outras aplicações tais como refratários ou tintas, a presença do óxido de titânio tem menor impacto na qualidade do produto final, mas deve ser considerada também em estudos de desempenho de modo a saber se é nocivo à qualidade dos produtos finais.

5.2.3 – EDS

A determinação da composição química via EDS pode ser realizada de forma geral, considerando-se toda a amostra, ou pontual, escolhendo-se arbitrariamente alguns pontos das figuras obtidas pela microscopia eletrônica de varredura.

As Figuras 5.5 a 5.7 apresentam os espectros obtidos pela análise geral das amostras.

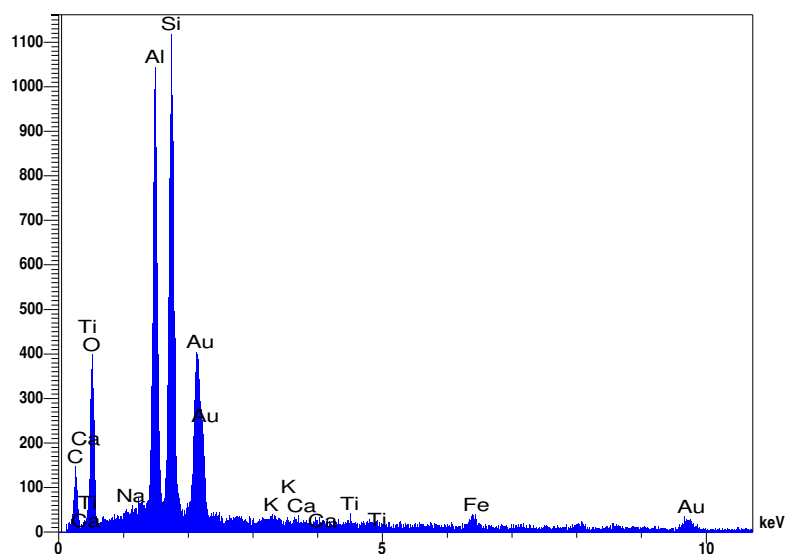


Figura 5.5 – EDS – ampliação 50X – análise geral – amostra MK-1.

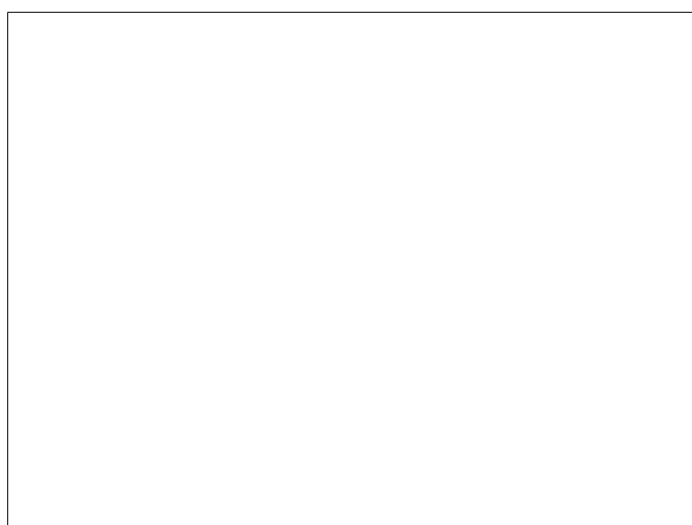


Figura 5.6 – EDS – ampliação 50X – análise geral – amostra MK-2.

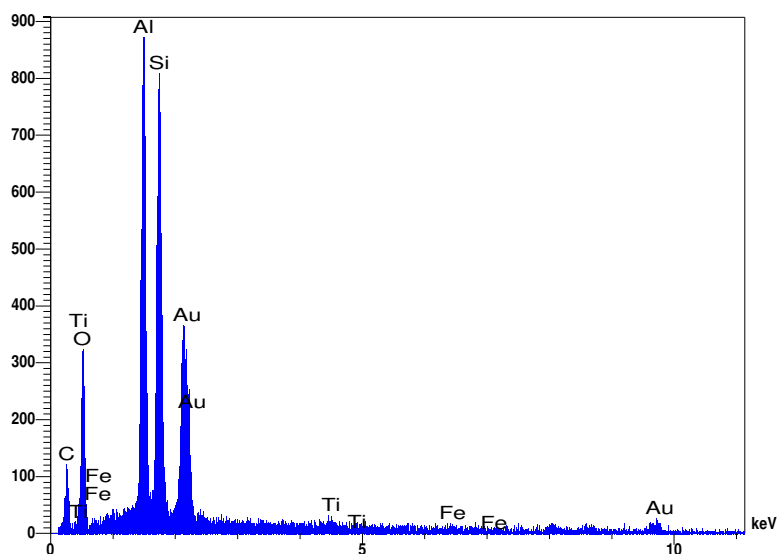


Figura 5.7 – EDS – ampliação 50X – análise geral – amostra MK-3.

A Tabela 5.3 a seguir apresenta os percentuais de cada óxido na forma mais estável:

Tabela 5.3 – Composição química – EDS Geral – Ampliação 50X.

Composto	MK-1	MK-2	MK-3
SiO ₂	55,36%	54,49%	53,79%
Al ₂ O ₃	38,11%	40,66%	42,74%
Fe ₂ O ₃	4,99%	1,29%	1,49%
TiO ₂	0,60%	2,69%	1,14%
MgO	0,00%	0,27%	0,18%
CaO	0,30%	0,18%	0,25%
K ₂ O	0,34%	0,20%	0,15%
Na ₂ O	0,30%	0,22%	0,26%
Total	100,00%	100,00%	100,00%

A seguir, são apresentados os espectros e percentuais obtidas pelas análises pontuais das amostras, com ampliação de 3000X.

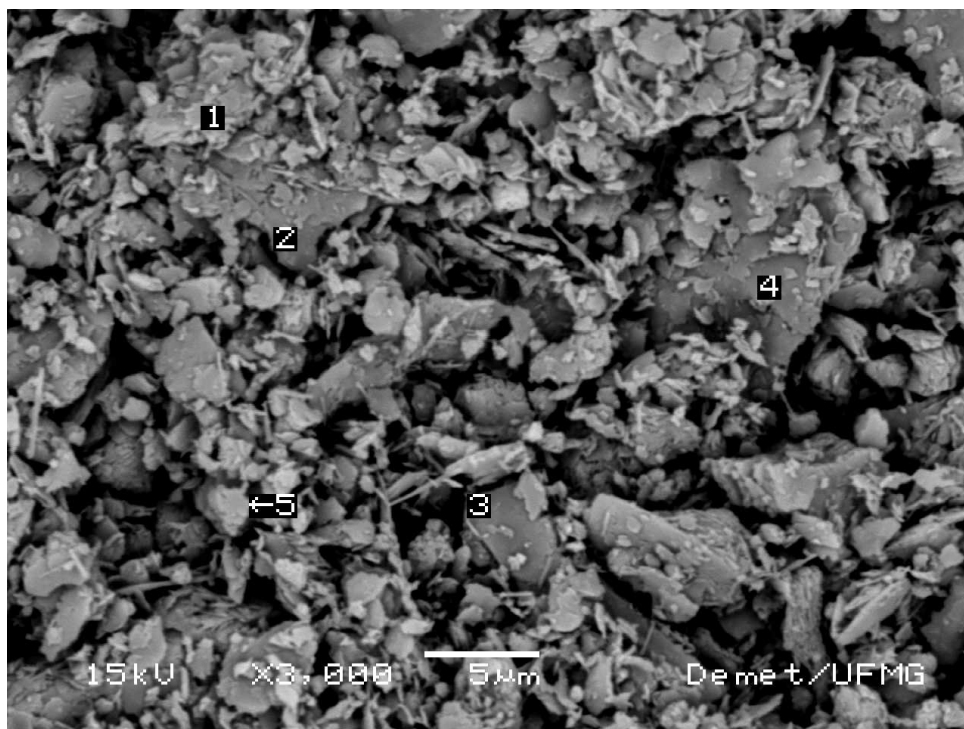


Figura 5.8 – MEV – ampliação 3000X – amostra MK-1.

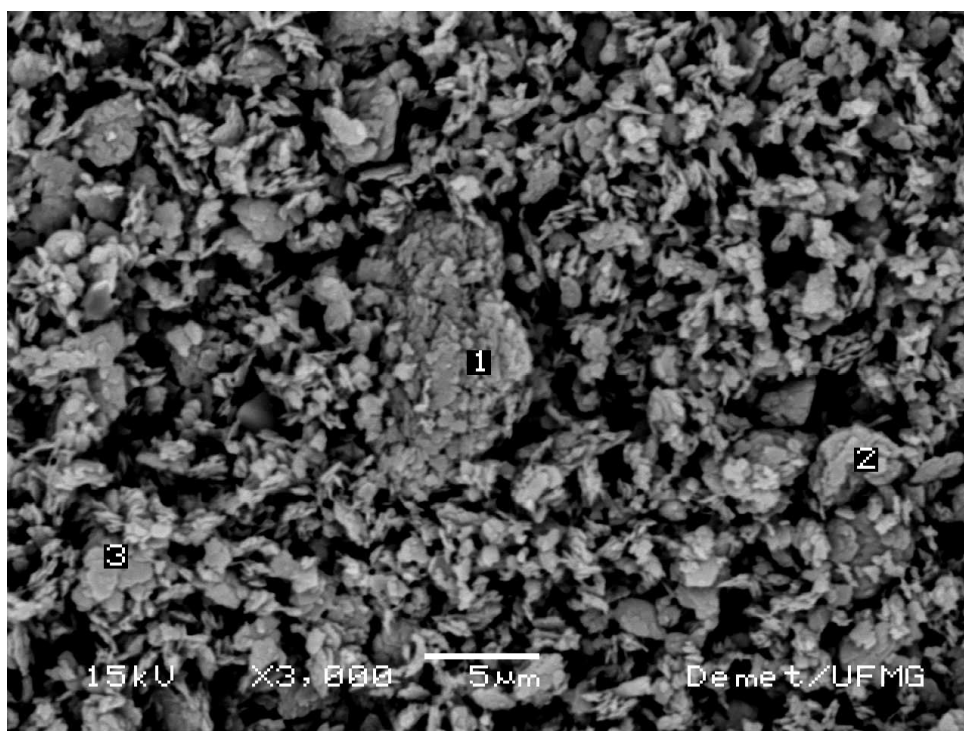


Figura 5.9 – MEV – ampliação 3000X – amostra MK-2.

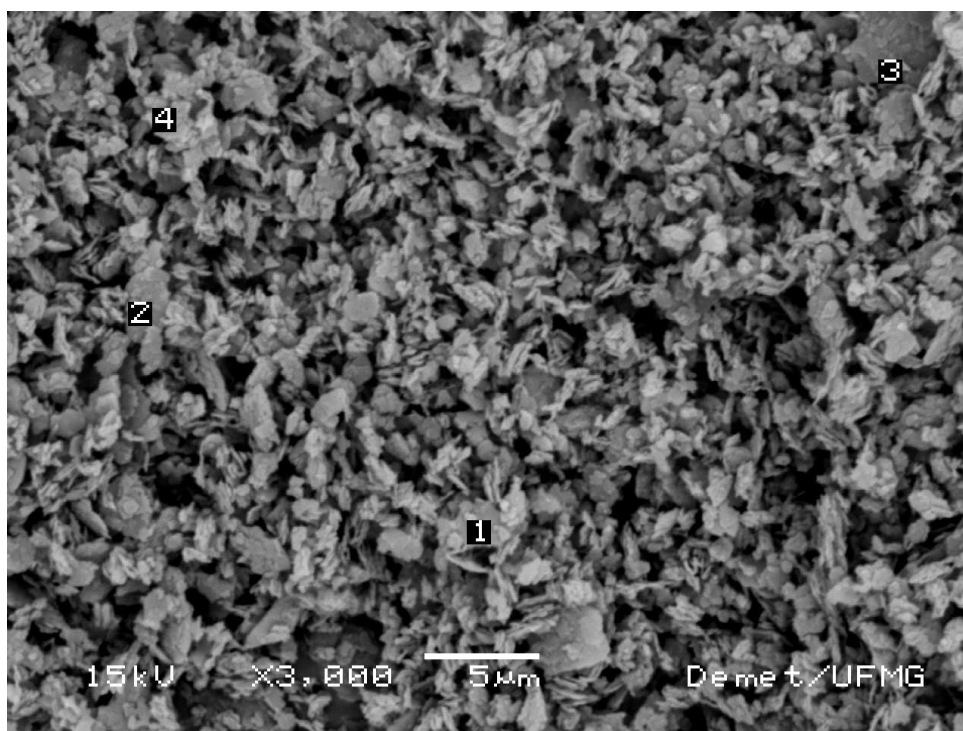


Figura 5.10 – MEV – ampliação 3000X – amostra MK-3.

Cada ponto, identificado nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, gerou um gráfico espectral, como os apresentados nas Figuras 5.4 a 5.6, entretanto achou-se por bem mostrar apenas os valores percentuais encontrados em cada ponto, mostrados a seguir, já que os gráficos são visualmente muito semelhantes entre si. Além disso, as Tabelas 5.4 a 5.6 a seguir apresentam também as médias simples do percentual de cada composto, para servir de comparação aos percentuais obtidas pela análise geral apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.4 – EDS – ampliação 3000X – amostra MK-1 – Pontos 1 a 5.

Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Média
SiO ₂	57,34%	54,06%	50,53%	54,97%	50,67%	53,51%
Al ₂ O ₃	37,15%	38,38%	40,10%	41,21%	44,17%	40,20%
Fe ₂ O ₃	2,43%	4,18%	6,26%	2,40%	3,82%	3,82%
TiO ₂	0,29%	0,33%	1,66%	0,17%	0,48%	0,59%
MgO	1,96%	1,70%	0,69%	0,68%	0,18%	1,04%
CaO	0,43%	0,08%	0,14%	0,10%	0,34%	0,22%
K ₂ O	0,30%	0,94%	0,60%	0,23%	0,34%	0,48%
Na ₂ O	0,10%	0,33%	0,01%	0,25%	0,01%	0,14%
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Tabela 5.5 – EDS – ampliação 3000X – amostra MK-2 – Pontos 1 a 3.

Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Média
SiO ₂	53,74%	55,05%	53,61%	54,13%
Al ₂ O ₃	42,51%	40,63%	42,57%	41,90%
Fe ₂ O ₃	1,40%	1,25%	1,46%	1,37%
TiO ₂	1,83%	1,31%	1,77%	1,64%
MgO	0,22%	0,58%	0,22%	0,34%
CaO	0,11%	0,12%	0,11%	0,11%
K ₂ O	0,19%	0,17%	0,16%	0,17%
Na ₂ O	0,01%	0,90%	0,10%	0,34%
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Tabela 5.6 – EDS – ampliação 3000X – amostra MK-3 – Pontos 1 a 4.

Composto	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Média
SiO ₂	55,48%	54,44%	54,81%	54,55%	54,82%
Al ₂ O ₃	41,44%	42,25%	43,23%	42,49%	42,35%
Fe ₂ O ₃	1,07%	1,06%	0,68%	1,00%	0,95%
TiO ₂	0,88%	1,36%	0,86%	1,03%	1,03%
MgO	0,28%	0,29%	0,15%	0,34%	0,27%
CaO	0,33%	0,29%	0,13%	0,22%	0,24%
K ₂ O	0,16%	0,12%	0,13%	0,17%	0,15%
Na ₂ O	0,36%	0,19%	0,01%	0,19%	0,19%
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

É importante ressaltar que os percentuais obtidos pelo EDS são normalizados para 100%, desconsiderando, portanto, os percentuais de compostos menos expressivos e de baixa concentração, assim como a perda ao fogo. Neste caso, as quantidades de cada óxido estão ligeiramente acima do valor real.

Percebe-se uma semelhança coerente entre as composições químicas médias pontuais (Tabelas 5.4 a 5.6) e daquelas obtidas pelo EDS geral (Tabela 5.3). É considerada normal uma pequena variação percentual entre estas análises, pois a análise pontual se baseia em pontos arbitrários, geralmente possuindo morfologia visualmente diferente dos demais.

O EDS e a composição química via úmida são métodos que produzem resultados semelhantes entre si, se for considerada nula a perda ao fogo em ambos os casos. Percebe-se que, nestas análises, a composição química via úmida subestimou a presença de alumina em todas as amostras, atingindo percentuais de 2% a quase 7% a menos, comparativamente aos percentuais do mesmo óxido encontrados pelo método EDS. Este fato pode ser explicado pelas variações e precisões inerentes a cada tipo de ensaio

(qualidade dos equipamentos, experiência dos operadores, etc.), e à natureza do ensaio propriamente dito.

5.3 Identificação de fases

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostram os difratogramas de raios X das amostras MK-1, MK-2 e MK-3, respectivamente.

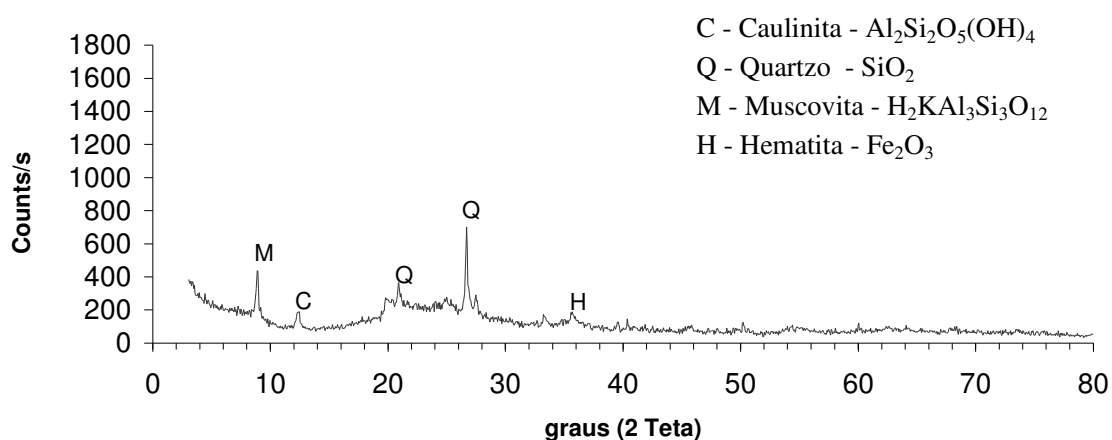


Figura 5.11 – DRX da amostra MK-1

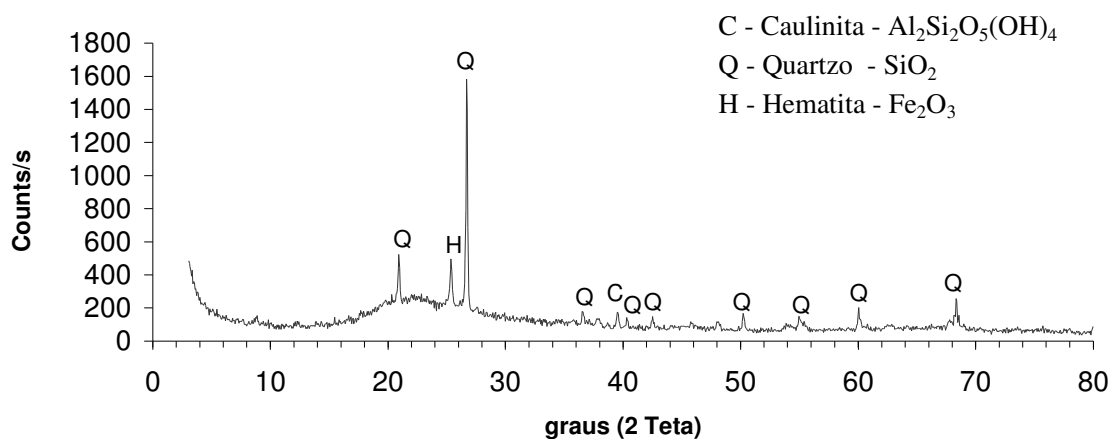


Figura 5.12 – DRX da amostra MK-2

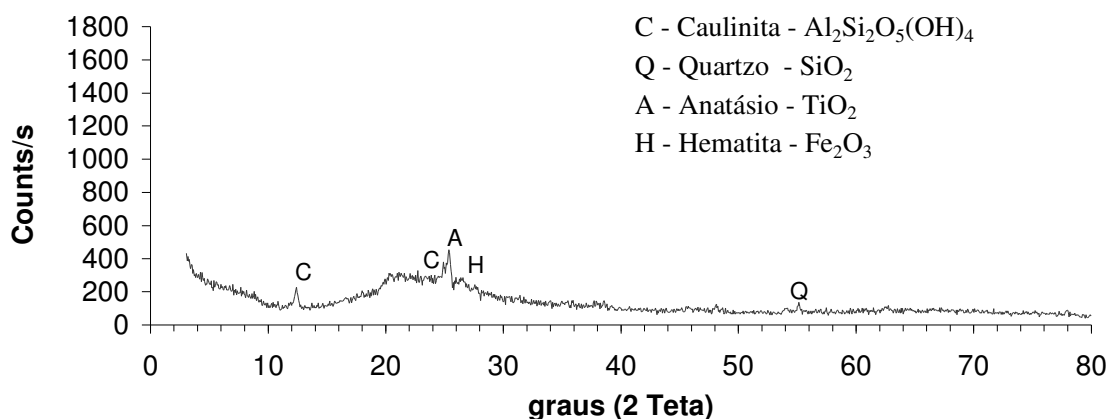


Figura 5.13 – DRX da amostra MK-3

A análise dos difratogramas de raios X do Metacaulim de Alta Reatividade pode se tornar complexa devido à presença de raias coincidentes originadas de múltiplos minerais (mesmo que em baixas concentrações). Nesses difratogramas apresentados, foram identificados apenas os principais minerais de fase cristalina, comparando-se os ângulos 2-Teta dos picos presentes com os padrões JCPDS – sigla para *Joint Committee on Powder Diffraction*, atualmente conhecida por ICDD – *International Centre for Diffraction Data*, entidade que reúne e cataloga os padrões de difração de raios X para todos os compostos cristalinos já encontrados até hoje.

Para uso em produtos à base de cimento Portland, espera-se que o Metacaulim de Alta Reatividade esteja na fase totalmente amorfa, por isso deve apresentar poucos ou nenhum pico bem definido no difratograma, trazendo somente uma curva suave com alto teor de “ruído”. Das três amostras analisadas, o MK-1 e o MK-3 foram as que se comportaram melhor com base no gráfico esperado. Todas as três amostras apresentaram picos facilmente identificáveis, indicando a presença de outros compostos além do Metacaulim propriamente dito. Isto não significa que estes produtos não possam ser utilizados como adição em cimento, mas é indício de que existem pequenos teores de contaminação em todas elas.

As amostras apresentaram um determinado teor de quartzo livre, representado pela letra ‘Q’ nos gráficos, e de fato era de se esperar que isso fosse ocorrer já que todas as análises químicas indicaram menor teor de alumina na suas composições comparativamente ao percentual teórico do Metacaulim com 100% de pureza, que

conteria 45,9% de alumina. Sabendo-se que a relação sílica/alumina do Metacaulim com 100% de pureza é de 1,18 (vide Tabela 5.2), observa-se que todas as amostras levam a uma relação sílica/alumina sempre superior a este valor, justificando assim a presença dos picos de quartzo (sílica livre) apresentados nos difratogramas.

Em todas as amostras nota-se a presença de caulinita, principal composto utilizado na fabricação do Metacaulim. Este fato também é justificado pela perda ao fogo residual encontrada em todas as amostras, uma vez que a sua presença significa que há caulinita insuficientemente calcinada. Este fato é considerado normal tendo-se em vista um processo industrial de larga escala, entretanto faz-se necessário estipular um teor máximo de caulinita não calcinada no Metacaulim, no sentido de garantir a maior qualidade possível. Simplificadamente, a limitação do teor máximo de caulinita poderia estar diretamente ligada à perda ao fogo identificada na composição química, ou seja, faz-se necessário uma limitação no percentual máximo de perda ao fogo.

Os picos correspondentes à Hematita (Fe_2O_3) explicam a presença deste composto identificado nas análises químicas (item 5.2). Compostos tais como CaO, MgO e Na_2O não se mostraram presentes ou associados a nenhum tipo de mineral nos difratogramas. O composto K_2O foi identificado com mais clareza somente na amostra MK-1, que apresentou traços de muscovita ($\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$) na sua composição.

5.4 Análise granulométrica

Foram realizados 3 ensaios com cada Metacaulim; as leituras médias das porcentagens passantes acumuladas foram calculadas e o gráfico é apresentado abaixo, seguido dos diâmetros médios referentes a 10%, 50% e 90% da quantidade total passante.

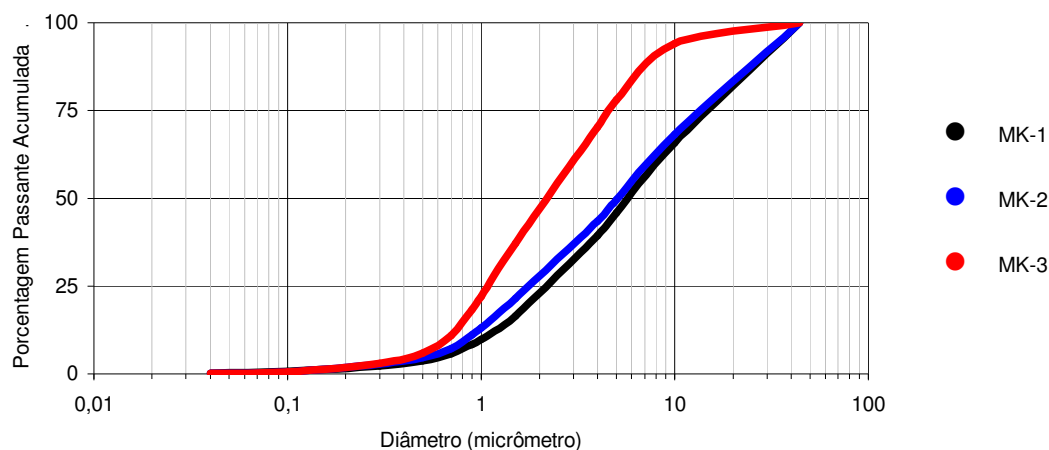


Figura 5.14 – Curvas granulométricas do MK-1, MK-2 e MK-3.

Tabela 5.7 – Diâmetros médios a 10%, 50% e 90% passante

	Diâmetro (μm)											
	MK-1				MK-2				MK-3			
	1	2	3	Média	1	2	3	Média	1	2	3	Média
D10%	1,01	1,02	1,02	1,02	0,86	0,80	0,86	0,84	0,67	0,67	0,66	0,67
D50%	5,58	5,67	5,99	5,75	4,95	5,13	5,15	5,08	2,16	2,16	2,15	2,16
D90%	19,73	19,88	22,62	20,74	18,50	20,35	19,71	19,52	7,99	8,00	7,92	7,97

A amostra MK-1 e MK-2 se mostraram muito parecidas em termos da distribuição granulométrica, esta última aparentemente mais fina e com partículas de diâmetros ligeiramente menores. A MK-3 foi a que apresentou menores diâmetros de partículas, com uma faixa de distribuição mais estreita. Todas elas possuem todas as partículas abaixo de $44 \mu\text{m}$ (equivalente à peneira #325 da série Tyler).

Há coerência entre estes resultados e as microscopias eletrônicas apresentadas no item 5.1, já que o Metacaulim MK-3 mostrou-se visualmente mais fino do que os demais. Entretanto, sabe-se que a difração a laser não é adequada para a determinação da granulometria de pós cujas partículas sejam lamelares ou fibrosas, e por isso há que se ter cautela na interpretação destes resultados.

Outro ponto importante a ser levantado é quanto ao uso de agentes dispersores na preparação das amostras, essencial para garantir a melhor medição possível dos diâmetros das partículas. Neste caso, os três Metacaulins foram dispersados com o

auxílio de hexametáfosfato de sódio, todavia vale salientar que cada tipo de material pode ter um comportamento diferente do outro quanto ao nível de dispersão, não sendo alvo de investigação deste trabalho.

5.5 Área superficial específica

Os três tipos de Metacaulim foram submetidos ao ensaio de determinação da área superficial específica pelo método BET, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.8, juntamente com os valores de diâmetro médio dos poros:

Tabela 5.8 – Resultados obtidos pelo ensaio BET para os três Metacaulins.

Metacaulim	Área Superficial Específica Multi-point BET (m ² / g)	Diâmetro Médio dos Poros (Å)
MK-1	22	126
MK-2	17	145
MK-3	23	109

Os valores encontrados mostram similaridade entre os três tipos de Metacaulim ensaiados, no que diz respeito à área superficial específica. Observou-se, no entanto, uma pequena incoerência entre estes valores e os esperados, com base nas microscopias eletrônicas e distribuição granulométrica.

O Metacaulim MK-1 apresentou um valor de área específica 25% maior do que a do MK-2, o que não condiz com a análise granulométrica destes materiais, já que este último apresentou partículas ligeiramente menores do que as do MK-1. Por outro lado, esperava-se que o MK-3 atingisse um valor de área superficial muito superior às do MK-1 e MK-2, já que sua distribuição granulométrica indicou diâmetros de partículas muito inferiores.

O diâmetro médio dos poros de cada Metacaulim apresenta-se coerente com a área superficial encontrada, respeitando uma relação inversamente proporcional entre os

valores obtidos. Pode-se observar, no entanto, que o MK-3 e o MK-1, com valores de área superficial muito próximos (4% de diferença), apresentaram uma diferença dos diâmetros médios dos poros acima do esperado (próximo a 20% entre si). Este fato pode ser explicado principalmente pela diferença mineralógica das matérias-primas utilizadas, bem como pelas características do processo de fabricação de cada Metacaulim.

Para uso em produtos à base de cimento Portland, espera-se que o Metacaulim de Alta Reatividade possua área superficial específica adequada para proporcionar o desempenho almejado. Não existe ainda um consenso sobre o valor mínimo ou máximo, no entanto sabe-se que cada tipo de aplicação deve requerer Metacaulins com características diferentes. Por exemplo, sabe-se que um Metacaulim com área superficial muito elevada pode aumentar o consumo de água necessária para fazer o concreto atingir a plasticidade necessária à sua utilização, prejudicando assim a durabilidade da peça concretada, já que a água em excesso pode ocasionar o aumento de porosidade e a fissuração do concreto. Além disso, há relatos de efeitos prejudiciais ao concreto decorrentes de utilizações de Metacaulim de Alta Reatividade com área superficial muito elevada (acima de $35 \text{ m}^2/\text{g}$). Em contato com a pasta de cimento, pode haver maior geração de calor durante as reações de endurecimento, levando a uma maior expansão térmica das peças concretadas e conseqüente elevação da probabilidade de ocorrência de fissuras de origem térmica no concreto. Por outro lado, Metacaulim com baixa área superficial pode não ser adequado em aplicações onde se necessite elevadas resistências mecânicas em idades iniciais do concreto, ou ainda quando se quer reduzir sua permeabilidade a fluidos em geral.

Sabe-se que existe uma variação inerente a este tipo de ensaio, uma vez que a determinação da área superficial depende das condições de ensaio, qualidade do equipamento e representatividade da amostra. Porém, pode-se afirmar, com base nos resultados obtidos até o momento, que não existe correlação direta e rígida entre a área superficial específica obtida pelo método BET e a distribuição granulométrica por difração a laser, muito menos entre esses parâmetros e a finura por peneiramento descrita no item 5.7 a seguir.

5.6 Picnometria

A picnometria, como já foi explicada anteriormente, visa à determinação da massa específica real da amostra. Os ensaios foram realizados através da adsorção do gás Hélio, obtendo-se os valores apresentados na Tabela 5.9:

Tabela 5.9 – Finura por peneiramento dos Metacaulins.

Metacaulim	Massa Específica (g / cm³)
MK-1	2,55
MK-2	2,63
MK-3	2,50

As bibliografias indicam valores de massa específica do Metacaulim entre 2,49 e 2,65 g/cm³, portanto todos eles se enquadram dentro da faixa prevista. Em geral, a presença de hematita ou de outros minerais ricos em ferro (Fe) na sua composição tende a elevar o valor da massa específica do Metacaulim, devido ao maior peso atômico deste elemento. Tendo-se em vista o maior teor de hematita do Metacaulim MK-1, nota-se coerência no valor encontrado, sendo ligeiramente superior à do MK-3, embora o resultado do MK-2 tenha sido um pouco acima do esperado, possivelmente devido às variações de amostragem ou do próprio ensaio, já que não há a presença de minerais que justifiquem um aumento desta ordem no valor obtido. Uma explicação para isso pode ser a maior formação de mulita durante o processo de fabricação, também confirmado pela menor área específica BET, possivelmente devido ao início de sinterização do material (excesso de calcinação ou queima a temperatura excessivamente elevada).

Outro fator importante que influencia o valor da massa específica obtida é o próprio método utilizado. Em geral, o mercado utiliza o método de determinação da massa específica por meio aquoso, com base na NBR NM 23/01 (Cimento Portland – Determinação da Massa Específica, ABNT), que pode levar a valores ligeiramente diferentes aos obtidos pelo processo de adsorção do gás hélio, utilizado neste trabalho (diferenças de até 2% a mais ou a menos). Essas pequenas discrepâncias, de um modo geral, não trazem problemas no uso do Metacaulim nas aplicações já mencionadas

anteriormente, salvo quando há grandes quantidades de Metacaulim no produto final (neste caso, pequenos ajustes de sua dosagem no produto final são suficientes para corrigir o problema).

Comparativamente, o cimento Portland possui massa específica entre 2,90 e 3,15, dependendo do teor de pozolana (escória de alto forno ou argila calcinada) na sua composição. Um dos produtos substitutos do Metacaulim, a sílica ativa (também conhecida por “microsílica”), possui massa específica entre 2,19 e 2,26.

5.7 Finura por peneiramento

Foram obtidos resultados de finura de cada amostra, através de peneiramento manual ‘via úmida’ em peneira com abertura nominal de 0,044 mm (Série Tyler #325), mostrados a seguir:

Tabela 5.10 - Percentual retido no peneiramento via úmida em peneira #325.

Amostra	Percentual Retido
MK-1	3,3%
MK-2	1,4%
MK-3	0,3%

Estes resultados mostram-se coerentes com a granulometria a laser apresentada no item 5.4, indicando maior finura (menor percentual retido) para o Metacaulim MK-3, seguido do MK-2 e por fim o MK-1. Vale salientar que a granulometria a laser e a finura por peneiramento apresentam valores discrepantes para a abertura nominal de 44 µm. A granulometria a laser indica que não há qualquer resíduo retido acima do diâmetro de 44 µm, contradizendo os valores encontrados neste item. Esta diferença se deve provavelmente às variações de ambos os ensaios, associadas à amostragem de cada Metacaulim.

A finura por peneiramento manual, mesmo ‘via úmida’, mostrou-se não ser adequada para o Metacaulim, uma vez que este material possui partículas lamelares, dificultando a realização do ensaio mesmo em peneiras convencionais com telas de aço. Mesmo tendo havido pequena quantidade de material retido, aparentemente seria possível fazê-lo passar por completo pela peneira, imprimindo-se maior energia ao peneiramento, mas não tendo sido realizado para evitar danos à peneira.

5.8 Discussão geral

A seguir, são levantados alguns pontos considerados mais relevantes observados nos itens anteriores, em termos da caracterização microestrutural do Metacaulim de Alta Reatividade.

- A microscopia eletrônica indicou maior regularidade e menor diâmetro de partículas nos Metacaulins MK-2 e MK-3; o MK-1 apresentou maior amplitude granulométrica, apesar de também possuir a maior parte das partículas aparentemente muito semelhantes às dos demais Metacaulins.
- A fluorescência de raios X se mostrou eficaz na determinação dos principais elementos químicos presentes, portanto sendo essencial na caracterização dos Metacaulins, embora estes resultados não sejam suficientes para classificar as amostras em termos do seu nível de pureza. A composição química via úmida e o EDS também se mostraram igualmente eficazes, servindo como ensaios complementares da identificação dos compostos químicos presentes nas amostras. Todos esses ensaios apresentam somente os compostos na forma de óxidos mais estáveis.
- Quanto ao DRX, esperava-se obter uma curva suave cheia de “ruídos”, sem picos definidos, já que o Metacaulim de Alta Reatividade é um material teoricamente amorfo (vítreo, não cristalino). Todos os Metacaulins analisados apresentaram curvas com diversos picos, denotando assim a presença de pequenos teores de impurezas, confirmadas pelas análises químicas. Para este trabalho, a DRX foi realizada de forma qualitativa, apenas identificando os minerais presentes, mas não suas quantidades. Com base nestes ensaios, e

associados aos resultados quantitativos obtidos por fluorescência de raios X, composição química via úmida e EDS, é possível também concluir quanto ao nível de pureza do Metacaulim, deixando pequena margem de erro. Este método de ensaio, entretanto, não é conclusivo na determinação das fases presentes no Metacaulim de Alta Reatividade, já que este material apresenta elevado nível de vitrificação, sem apresentar fases cristalinas bem definidas. Com isso, recomenda-se o DRX na determinação das fases presentes na matéria-prima, o caulim, portanto antes de passar pelo processo de produção.

- A análise granulométrica pela difração a laser, bem como a finura por peneiramento, mostraram-se inadequadas na caracterização microestrutural do Metacaulim de Alta Reatividade, já que os resultados obtidos por estes ensaios são incompatíveis com aqueles apresentados pelo ensaio de determinação de área específica utilizando-se o método BET, em se tratando do uso como aditivo para concretos e produtos à base de cimento Portland. Nestas aplicações, a área superficial específica se torna o parâmetro mais importante na estimativa de desempenho do Metacaulim, pois quanto maior for o seu valor, maior será a área de contato com a pasta de cimento, promovendo assim um maior número de sítios de reações entre o Metacaulim e o hidróxido de cálcio presente na pasta.
- O diâmetro médio dos poros obtidos no ensaio de determinação de área superficial específica pelo método BET se mostrou coerente com o valor da área propriamente dita, sendo o menor valor do MK-3, seguido pelo MK-1 e por fim o MK-2, este último apresentando maior diâmetro médio dos poros.

6 – Conclusões

Tomando-se como base os resultados obtidos pelas análises físico-químicas das amostras dos três tipos de Metacaulim, MK-1, MK-2 e MK-3, pode-se tirar as seguintes conclusões:

- De todos os métodos de análise utilizados neste trabalho, e ponderando-se a precisão e a relevância de cada um, conclui-se que a determinação da composição química (via fluorescência de raios X, via úmida ou EDS), identificação de fases via DRX, a determinação da área superficial específica pelo método BET e a determinação da massa específica são considerados os mais importantes.
- A identificação de fases por difração de raios X (DRX) é um método que não pode ser utilizado em separado dos demais, já que o Metacaulim de Alta Reatividade é um material nominalmente amorfo (vítreo ou não-cristalino), e por isso há uma tendência de se obter curvas pouco definidas e repletas de ruídos. Este método seria mais conclusivo se aplicado tanto no Metacaulim como também na matéria-prima utilizada na sua fabricação, sendo possível determinar a quantidade de caulinita presente (utilizando, por exemplo, o método de Rietveld), pois esta ainda se encontra na fase cristalina.
- Todos os três Metacaulins analisados podem ser classificados como sendo de alta reatividade, e são indicados para uso em produtos à base de cimento Portland. Entretanto, torna-se necessária a realização de ensaios de desempenho específicos, tais como índice de atividade pozolânica com cal ou cimento, ou atividade química com hidróxido de cálcio pelo método “Chapelle” (item 3.4.1), não tendo sido escopo deste trabalho.
- Aparentemente o Metacaulim MK-3 se mostrou ligeiramente mais puro e fino do que os demais; o MK-2, apesar de sua finura aparentemente alta em termos granulométricos, apresentou o menor valor de área específica do que os outros dois.

- Apesar de o MK-3 apresentar diâmetro de partículas em média 100% maiores do que as do MK-1, ambos alcançaram valores semelhantes em termos de área superficial específica pelo método BET, reforçando o fato deste último ser o ensaio mais indicado em termos da determinação da finura do Metacaulim. Comparativamente, vale ressaltar que o valor de área específica BET para o cimento Portland geralmente encontra-se entre 1 e 2 m²/g. No caso da sílica ativa (também conhecida por “microssílica”), concorrente mais próximo do Metacaulim de Alta Reatividade, a área específica BET também fica bem próxima, entre 16 e 22 m²/g.
- Para uso como matéria-prima em outras aplicações tais como refratários, tintas, papel e indústria química, seriam necessários mais ensaios de caracterização físico-química no sentido de se determinar a viabilidade do uso das três amostras analisadas, uma vez que estas aplicações necessitam de ensaios específicos tais como determinação do índice de alvura e testes de desempenho.
- Apesar de não ter sido alvo de estudo desta dissertação, há que se analisar o custo-benefício de cada Metacaulim, de acordo com o tipo de aplicação e objetivo almejado. Com base no preço médio de cada Metacaulim ensaiado neste trabalho e informado pelas empresas produtoras de cada Metacaulim, nota-se que há uma diferença significativa entre eles, já que os Metacaulins MK-3 e MK-2 custam em média três vezes mais do que o MK-1, tomando-se como referência a região da cidade de São Paulo.

7 – Referências Bibliográficas

[ABN] Associação Brasileira de Normas Técnicas. Disponível na página da internet www.abnt.org.br.

[ABR] ABREU, A. G. “Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais”. 1998. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre (RS). 142 páginas.

[AGL] ARAÚJO, R. M.; GOGOLA, G. W.; LIMA, A. J. M.; RISTOW, R.; WEBER, S. L. “Avaliação do desempenho de sílica ativa e Metacaulim na composição de concreto de alto desempenho com emprego de agregados da região de Curitiba”. 2002. 45º Congresso Brasileiro do Concreto. 14 páginas.

[ANS] ANDRIOLO, F. R.; SGARBOZA, B. C.; “Inspeção e controle de qualidade do concreto”. 1993. 572 páginas.

[ASR] CCANZ – Cement and Concrete Association of New Zealand. Second Edition. Technical Report 3 (TR3). 90 páginas.

[BAL] BALOGH, A. “High-reactivity Metakaolin”. Engelhard Corporation. 1994. Impresso técnico EC-6780.

[BDM] BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. “Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa”. 2002. 10 páginas.

[CDT] CORDEIRO, G. C.; DÉ SIR, J. M.; TOLÊDO, R. D.; VAILLANT, J. M. M. “Caracterização de resíduo de tijolo cerâmico moído para uso como aditivo mineral em concretos e argamassas”. 2001. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. 13 páginas.

[CGB] CALDARONE, M. A.; GRUBER, K. A.; BURG, R. G. “High-Reactivity Metakaolin: a new generation mineral admixture”. ACI Concrete International, novembro 1994.

[CGR] CALDARONE, M. A.; GRUBER, K. A. “High reactivity Metakaolin – a mineral admixture for High-Performance Concrete”.

[DAV] DAVIDOVITS, J. “The Pyramids – An Enigma Solved”. 1988. 2a Edição Revisada.

[DTF] Especificações do Departamento de Transportes da Florida, EUA. 1998. Seção 929-4.

[DUB] DUBEY, A.; BANTHIA, N. “Influence of High-Reactivity Metakaolin and Silica Fume on the Flexural Toughness of High-Performance Steel Fiber-Reinforced Concrete”. ACI Materials Journal, título 95-M27, maio-junho 1998, p. 284-292.

[ENG] ENGELHARD CORPORATION. “Improving Class F Fly Ash Concrete with Metamax High Reactivity Metakaolin (HRM)”. Impresso técnico C4-E2/97.

[FCE] FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S.A. “Caracterização e estudos de dosagens com o Metacaulim”. 2003. Estudo desenvolvido para a empresa Metacaulim do Brasil.

[FER] FERREIRA, R. B. “Influência das adições minerais nas características do concreto de cobertura e seu efeito na corrosão de armadura induzida por cloretos”. 2003. Dissertação de Mestrado, Goiânia (GO). 244 páginas.

[FIG] FRIZZO, B. F.; ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. “Influência da quantidade e da finura de pozolanas na absorção capilar do concreto em igualdade de resistência à compressão”. 2001. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. 15 páginas.

[FLG] FIGUEIREDO, A. D.; LACERDA, C., GALLO, G.; “Concreto projetado via úmida e via seca com adição de Metacaulim”. 2002. Estudo desenvolvido para a empresa Metacaulim do Brasil.

[GAR] GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS, H. P.; WYPYCH, F.; “Comportamento térmico da caulinita hidratada”. 2001. Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. 6 páginas.

[GRU] GRUBER, K. A.; SARKAR, S. L. “Exploring the pozzolanic activity of high reactivity metakaolin”. World Cement Research and Development, fevereiro 1996.

[HAM] HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; MUNIZ, F. C.; LIDUÁRIO, A. S.; BITTENCOURT, R. M.; PACELLI, W. “Estudo da influência de adições na durabilidade e microestrutura do concreto”. 2001. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. 16 páginas.

[HGB] HOOTON, R. D.; GRUBER, K. A.; BODDY, A. M. “The chloride penetration resistance of concrete containing High-Reactivity Metakaolin”. 20 a 22 de outubro de 1997. Simpósio Internacional do Concreto de Alto Desempenho. New Orleans, Louisiana.

[HLL] HELENE, P.; LACERDA C.; “Estudo da Influência do Metacaulim como adição em concretos de cimento Portland”. 2003. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

[HLM] HELENE, P.; MEDEIROS M.; “Estudo da Influência do Metacaulim como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland”. 2004. Tese de Doutorado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

[HLT] HELENE, P.; TERZIAN, P. “Manual de dosagem e controle do concreto”. 1995. 349 páginas.

[HOL] HOLANDA, F. G. “Uso de Metacaulim em concreto e argamassa – parecer técnico”. 2002. 45º Congresso Brasileiro do Concreto. 10 páginas.

[IHP] WILSON, I.; SANTOS, H.; SANTOS, P. “Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia”. Cerâmica vol. 44 no. 287-288. 1998. 26 páginas.

[KSH] KOSMATKA, S. H. “Cementitious Grouts and Grouting”. 1990. Portland Cement Association. 1990. 59 páginas.

[JNS] JOHN, V. M.; NITA, C.; DIAS, C. M. R.; SAVASTANO, H.; TAKEASHI, M. S. “Effect of Metakaolin on the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement”. 2004. 9th International Inorganic-bonded cement composites. Vancouver, Canadá. 11 páginas.

[JOH] JOHN, V. M. “Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio”. 1995. Tese de doutorado. São Paulo (SP). USP. 199 páginas.

[JTZ] DING, J.; LI, Z. “Effects of Metakaolin and Silica Fume on Properties of Concrete”. 2002. ACI Materials Journal. 99-M39. 6 páginas.

[LAC] Ensaios de caracterização físico-química do Metacaulim. Relatório RT-LAME-1-038-2003-R0. Laboratório de Materiais e Estruturas. Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná. 2003. 23 páginas.

[MAD] MARSH, D. “An alternative to silica fume?”. Concrete Products. Novembro 1994.

[MAE] MARINHO, E. “Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo”. Tese de doutorado de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2004. 164 páginas.

[MAL] MALHOTRA, V.M. “Supplementary Cementing Materials For Concrete”. 1987. 428 páginas.

[MAN] MANSUR, H. “Análise e caracterização de superfície e interfaces”. Anotações e bibliografia de aula. 2001.

[MHM] MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. “Concreto – estrutura, propriedades e materiais”. 1994. Editora PINI.

[NEV] NEVILLE, A. M.; “Propriedades do Concreto”. 1982. 738 páginas.

[NMA] NMAI, C. K. “Durability considerations for reinforced concrete structures in tropical marine environments”. 2002. 45º Congresso Brasileiro do Concreto. 14 páginas.

[NSR] NASCIMENTO, W. N. N.; SILVA, V. A.; RIBEIRO, F. H. M.; TEIXEIRA, L. M. “Adição de cinza de casca de arroz (CCA) no concreto, sob o aspecto da durabilidade”. 2001. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. 17 páginas.

[OSA] OLIVEIRA, P. J.; SALLES, F. M.; ANDRIOLO, F. R. “A evolução da reação álcali-agregado ao longo do tempo: 25 anos de observação”. A partir do site <http://www.cesec.ufpr.br/~wtecnet/raa/t00002.html>.

[PET] PETRUCCI, E. G. R. “Concreto de cimento Portland”. 1970. 13ª edição. 307 páginas.

[RBP] RAVERDY M., BRIVOT F., PAILLIERE A.M., DRON R. “Appréciation de l’activité pouzzolanique des constituants secondaires”. 7e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris – 1980, Vol. III, IV-36/41.

[STT] SILVA, F.J.; THOMAZ, E. C.; DIAS, D. P.; OLIVEIRA, M. C.; THAUMATURGO, C. “Cimento polimérico inorgânico para aplicações civis”. 1999. 50º Congresso Brasileiro de Cimento. 9 páginas.

[SDM] SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. “Verificação da influência do uso de Metacaulim, proveniente de rejeito industrial, na resistência à compressão de concretos”. 2001. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. 16 páginas.

[TGH] THOMAS, M. D. A.; GRUBER, K. A.; HOOTON, R. D. “The use of high reactivity metakaolin in high performance concrete”. 1995. Engelhard Corporation. Pág. 517 a 530.

[VLA] VLACK, L. V. “Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais”. 1984. 4ª ed. Rio de Janeiro. 556 páginas.

[WIL] WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. “Caulins brasileiros – alguns aspectos da geologia e da mineralogia”. Revista Cerâmica. 1998. 26 páginas.

Sites da internet pesquisados:

[WDU] www.ductal-lafarge.com – site oficial da Lafarge, produtor de concretos de pós reativos sob a marca ‘Ductal’.

[WMB] www.metacaulim.com.br – site oficial do produtor do Metacaulim MK-1 utilizado neste trabalho – Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. (Jundiaí, SP, Brasil).

[WMT] www.metakaolin.com – site oficial de um produtor do Metacaulim MK-2 utilizado neste trabalho – ACT (Estados Unidos).

[WEF] www.elfusa.com.br – site oficial da Elfusa, empresa produtora de materiais refratários.

[WEN] www.engelhard.com – site oficial do produtor de Metacaulim MK-3 utilizado neste trabalho – Engelhard (Estados Unidos).

[WEL] www.elkem.com – site oficial de um produtor de sílica ativa, a Elkem, localizado na Noruega, com filiais em diversos países incluindo o Brasil.

[WAB] www.abcp.org.br – site oficial da Associação Brasileira de Cimento Portland.

[WIB] www.ibracon.org.br – site oficial do Instituto Brasileiro do Concreto.