

**ARGILAS CALCINADAS E RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA
CERAMISTA DA REGIÃO OESTE DA BAHIA: POTENCIALIDADE PARA
USO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR**

VICTOR LEONARDO SANTANA PEREIRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**ARGILAS CALCINADAS E RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA
CERAMISTA DA REGIÃO OESTE DA BAHIA: POTENCIALIDADE PARA
USO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR**

VICTOR LEONARDO SANTANA PEREIRA

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, Dsc.

COORIENTADOR: JUAREZ HOPPE FILHO, Dsc.

BRASÍLIA/DF – DEZEMBRO/2024

VICTOR LEONARDO SANTANA PEREIRA

**ARGILAS CALCINADAS E RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA
CERAMISTA DA REGIÃO OESTE DA BAHIA: POTENCIALIDADE PARA
USO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR**

Dissertação de Mestrado submetida ao Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Estruturas e Construção Civil do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil.

APROVADO POR:

Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo (ENC-UnB)
(Orientador)

Profa. Dra. Valdirene Maria Silva Capuzzo (ENC-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Jorge Ivan Tobón (UNAL)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF – DEZEMBRO/2024

FICHA CATALOGRÁFICA

PEREIRA, VICTOR LEONARDO SANTANA. Argilas calcinadas e resíduos provenientes da indústria ceramista da região oeste da Bahia: potencialidade para uso como material cimentício suplementar. 2024., 121p, 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2024). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. I. ENC/FT/UnB II. Título (série)

REFERÊNCIA

PEREIRA, V L S. Argilas calcinadas e resíduos provenientes da indústria ceramista da região oeste da Bahia: potencialidade para uso como material cimentício suplementar. 2024, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 121p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Victor Leonardo Santana Pereira

TÍTULO: Argilas calcinadas e resíduos provenientes da indústria ceramista da região oeste da Bahia: potencialidade para uso como material cimentício suplementar.

GRAU: Mestre

ANO: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Victor Leonardo Santana Pereira

Rua Brilhante, 383, Bela Vista.

CEP 47.811-084 Barreiras/BA, Brasil.

E-mail: victorpereira.eng@gmail.com

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Wilton e Carmem

*Queira, cara, ou não queira
Junte agora, cara, jogue nozes fora
Vida não é brisa, coma pela beira
Brasa mora agora deixa estar, vai passar*

*Ande onde a onda te levar
Se naufragou, faça desse drama sua hora*

*Faça disso a hora de recomeçar
Para a dor também saber passar
Se já passou, dê sorriso à cara e vá embora*

*E ao voltar a caminhar, só então poder ver
Que já dá para levantar voo*

*Quem precisa acreditar no que o olho diz ver
Seja brasa, brisa ou beira
Só vai ser onde quer for*

Compositores: Carlos Belda / Vinicius Calderoni / Luiz Braga Filho

AGRADECIMENTOS

A gratidão é um estado de espírito que nos leva a enxergar as bênçãos em cada momento e a valorizar as pessoas que nos cercam.

- Aos meus pais Wilton e Carmem, pelo incentivo e suporte à minha educação.
- Às minhas irmãs Mariana e Ana Clara, pela grande amizade e gentileza.
- Ao Hugo, pela torcida e apoio às minhas escolhas.
- À Thaysa, pela força e coragem.
- À Letícia, pela perseverança e determinação.
- À Raynnara pela postura e companheirismo.
- Ao professor João Henrique da Silva Rêgo por todo conhecimento compartilhado e dedicação.
- Ao professor Juarez Hoppe Filho, pela disponibilidade, pela competência e por ser inspiração para que esse projeto fosse concluído.
- Aos amigos que conheci no mestrado e com quem compartilhei experiências de laboratório e de vida.
- Aos professores e equipe de funcionários do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC) da Universidade de Brasília.
- À Universidade Federal do Oeste da Bahia, pelo fornecimento do espaço para preparação das amostras e realização de ensaios.
- À Universidade de Brasília pela oportunidade de realizar o mestrado.

RESUMO

ARGILAS CALCINADAS E RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA CERAMISTA DA REGIÃO OESTE DA BAHIA: POTENCIALIDADE PARA USO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

A potencialidade do uso de argila calcinada como material cimentício suplementar (MCS) decorre da disponibilidade global de matérias-primas argilosas. A calcinação desidroxila a caulinita e forma uma matriz amorfa reativa, sendo amplamente discutido que o teor de caulinita nas matérias-primas é um pré-indicador da possível reatividade pós calcinação. No Brasil, a indústria ceramista usualmente aplica um tratamento térmico entre 500 e 800 °C na massa cerâmica, composta predominantemente de argilominerais e quartzo. Os produtos sinterizados descartados nesse setor, denominados resíduo de cerâmica vermelha (RCV), apresentam, após cominuição, capacidade de reagir com cal a depender do teor de caulinita contido na argila *in natura* e do tratamento térmico recebido pelo material. O objetivo desta pesquisa foi avaliar, comparativamente, a potencialidade pozolânica de argilas calcinadas provenientes da matéria-prima da indústria ceramista com a de RCV sinterizado em temperaturas variadas. A metodologia consistiu na comparação de três amostras de argilas calcinadas em condições controladas, provenientes de matérias-primas de diferentes polos ceramistas, com distintos teores de caulinita, com os respectivos RCV. A caracterização foi realizada a partir de difratometria de raios-X, distribuição granulométrica, área superficial específica BET, análise térmica (TG/DTG) e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Os ensaios diretos de avaliação da atividade pozolânica foram o Chapelle modificado, Frattini e teste R³. O ensaio indireto utilizado foi o índice de desempenho (ID), além do acompanhamento da evolução da resistência à compressão até 91 dias. A reatividade foi dependente de uma combinação de fatores, como o teor de caulinita, o teor de amorfos, a área superficial específica BET, a distribuição granulométrica e a composição química. A potencialidade reativa do RCV cominuído se assemelhou àquela da respectiva argila calcinada em condições controladas, o que evidencia a potencialidade de uso do RCV como material cimentício suplementar para a produção de cimento Portland, onde os requisitos normativos são mais brandos em relação àqueles para a classificação como adição pozolânica.

Palavras-chave: Resíduo de cerâmica vermelha. Argila calcinada. Caulinita. Atividade pozolânica

ABSTRACT

CALCINED CLAYS AND RED CERAMIC WASTE FROM THE WEST REGION OF BAHIA: POTENTIAL FOR USE AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIALS

The potential use of calcined clay as a supplementary cementitious material (SCM) arises from the global availability of clayey raw materials. Calcination dehydroxylates kaolinite and forms a reactive amorphous matrix, and it is widely discussed that the kaolinite content in the raw materials is a pre-indicator of possible post-calcination reactivity. In Brazil, the ceramic industry usually applies a heat treatment between 500 and 800 °C to the ceramic mass, composed predominantly of clay minerals and quartz. The sintered products discarded in this sector, called red ceramic waste (RCW), have, after comminution, the capacity to react with lime depending on the kaolinite content contained in the raw clay and the heat treatment received by the material. The objective of this research was to evaluate, comparatively, the pozzolanic potential of calcined clays from the raw material of the ceramic industry with that of RCW sintered at different temperatures. The methodology consisted of comparing three samples of clays calcined under controlled conditions, originating from raw materials from different ceramics centers, with different kaolinite contents, with their respective RCW. The characterization was performed using X-ray diffractometry, particle size distribution, BET specific surface area, thermal analysis (TG/DTG) and X-ray fluorescence spectrometry. The direct tests to evaluate the pozzolanic activity were the modified Chapelle, Frattini and R³ tests. The indirect test used was the performance index (PI), in addition to monitoring the evolution of the compressive strength up to 91 days. The reactivity was dependent on a combination of factors, such as the kaolinite content, the amorphous content, the BET specific surface area, the particle size distribution and the chemical composition. The reactive potential of the comminuted RCW was similar to that of the respective clay calcined under controlled conditions, which highlights the potential use of RCW as a supplementary cementitious material for the production of Portland cement, where the regulatory requirements are more lenient in relation to those for classification as a pozzolanic addition.

Keywords: Red ceramic waste. Calcined clay. Kaolinite. Pozzolanic activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Uso e disponibilidade estimada de possíveis MCS (Fonte: UN Environment et al, 2018).....	9
Figura 2: Estrutura das lamelas (esquerda) e partículas dos argilominerais (direita) (Fonte: adaptado de TOURNASSAT et al., 2015).....	11
Figura 3: Estrutura e fórmula ideal da caulinita (Fonte: adaptado de FERNANDEZ et al., 2011).....	12
Figura 4: Diagrama esquemático ilustrando os diferentes estágios do tratamento térmico de minerais de argila (Fonte: SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).	14
Figura 5: Resultados de ensaios Chapelle (em mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /g amostra) em material calcinado em diversas temperaturas selecionadas. Destaque: faixa de queima mais adequada para obtenção de produtos mais reativos (Fonte: Garcia et al ,2015).....	16
Figura 6: Solubilidade, em solução alcalina, de silício e alumínio de caulinita e ilita ativadas em diferentes temperaturas (Adaptado de He et al. (1994) e He et al. (1995)).	20
Figura 7: Fluxograma conciso do planejamento experimental.....	23
Figura 8: Polos ceramistas analisados no estudo.....	24
Figura 9: Massas argilosas in natura passando pela extrusora (esquerda) e na sequência passando pela etapa de corte (direita).....	25
Figura 10: Fragmentos de blocos extrudados úmidos acondicionados em estufa para secagem.	26
Figura 11: Peças sinterizadas inaptas para a comercialização.....	26
Figura 12: Jarro e moinho de bolas (esquerda) e esferas de alumina de diferentes diâmetros (direita).....	27
Figura 13: Argila in natura sendo peneirada na malha de 150 μm (esquerda) e material após o peneiramento (direita).	27
Figura 14: Amostras calcinadas em recipiente metálico na mufla até atingir a temperatura de 800 °C.	28
Figura 15: Argila calcinada moída e peneirada.	28
Figura 16: Blocos danificados fragmentados (esquerda) e aparelho de abrasão Los Angeles (direita).	29
Figura 17: Equipamento DRX Rigaku – Ultima IV.....	30
Figura 18: equipamento Shimadzu modelo DTG-60.	31

Figura 19: Amostras em Erlenmeyer polimérico sob banho-maria termostatizado com agitação tipo “dubnoff”.	32
Figura 20: Mistura de pastas para o teste R ³ (esquerda) e pastas moldadas em recipientes plásticos na estufa (direita).	34
Figura 21: Discos das pastas a serem ensaiadas no Ensaio R ³	35
Figura 22: Mistura mecânica para preparo de argamassas para o ensaio de índice de desempenho (ID).	37
Figura 23: Determinação do índice de consistência normal.	38
Figura 24: Corpos de prova de argamassas para o ensaio de índice de desempenho (ID).	39
Figura 25: Ruptura à compressão sendo realizada em prensa universal da marca EMIC, modelo DL 30000.	40
Figura 26: Perfis difratométricos da matéria-prima argilosa A e respectivos RCV e argila calcinada.	44
Figura 27: Perfis difratométricos da matéria-prima argilosa B e respectivos RCV e argila calcinada.	45
Figura 28: Perfis difratométricos da matéria-prima argilosa C e respectivos RCV e argila calcinada.	46
Figura 29: Perfil difratométrico do cimento CP II – F - 32.	48
Figura 30: Perfil difratométrico do cimento CP V - ARI.	48
Figura 31: Curva termogravimétrica da argila in natura A	49
Figura 32: Curva termogravimétrica da argila in natura B.	49
Figura 33: Curva termogravimétrica da argila in natura C.	50
Figura 34: Distribuição granulométrica do RCV e argila calcinada A.	52
Figura 35: Distribuição granulométrica do RCV e argila calcinada B.	52
Figura 36: Distribuição granulométrica do RCV e argila calcinada C.	53
Figura 37: Distribuição granulométrica dos RCVs dos três polos ceramistas.	53
Figura 38: Distribuição granulométrica das argilas calcinadas dos três polos ceramistas.	54
Figura 39: Distribuição granulométrica dos cimentos CP II – F – 32 e CP V – ARI.	54
Figura 40: Resultados do ensaio de Chapelle modificado para os RCVs e argilas calcinadas.	59
Figura 41: Resultados do ensaio Frattini do cimento Portland CP V – ARI e das composições contendo 30% de RCV.	61

Figura 42: Resultados do ensaio Frattini do cimento Portland CP V – ARI e das composições contendo 30% de Argilas calcinadas.	62
Figura 43: Redução de íons cálcio pelo ensaio do Frattini.....	64
Figura 44: Resultados de R ³ x Chapelle.	66
Figura 45: Índice de desempenho com cimento Portland CP II – F – 32 aos 28 dias.	67
Figura 46: Índice de desempenho modificado com cimento Portland CP V – ARI aos 28 dias.....	68
Figura 47: Evolução da resistência à compressão axial das argamassas com RCV.....	70
Figura 48: Evolução da Resistência à compressão relativa das argamassas contendo RCV em relação à referência.....	71
Figura 49: Evolução da resistência à compressão axial das argamassas com argilas calcinadas.....	72
Figura 50: Evolução da Resistência à compressão relativa das argamassas contendo argila calcinada em relação à referência.....	72
Figura 51: Evolução da resistência à compressão dos RCVs de acordo com os requisitos mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018).	74
Figura 52: Evolução da resistência à compressão das argilas calcinadas de acordo com os requisitos mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018).	74
Figura 53: Relação das atividades pozolânicas pelo Chapelle modificado com o Teor de caulinita.	76
Figura 54: Relação das atividades pozolânicas pelo Teste R ³ com o Teor de caulinita.	77
Figura 55: Relação das atividades pozolânicas pelo Índice de Desempenho com o Teor de caulinita.....	77
Figura 56: Relação das atividades pozolânicas do Chapelle modificado e do Teste R ³ com a Área Superficial.	78
Figura 57: Relação da Redução de íons cálcio em solução com a Área Superficial.	78
Figura 58: Relação do Índice de Desempenho com a Área Superficial.	78
Figura 59: Relação das atividades pozolânicas do Chapelle modificado e do ID com o Diâmetro médio das partículas.	79
Figura 60: Relação das atividades pozolânicas do Ensaios Frattini com o Diâmetro médio das partículas.	79
Figura 61: Relação das atividades pozolânicas do Teste R ³ com o Diâmetro médio das partículas.....	80

Figura 62: Relação das atividades pozolânicas do Chapelle e do índice de desempenho com a Composição química.....	80
Figura 63: Relação dos resultados do Teste R ³ com a Composição química.....	81
Figura 64: Município de Bom Jesus da Lapa (a) e imagem de satélite da Empresa Cerâmica A (b) (Fonte: Google Earth, 2024).....	92
Figura 65: Argila coletada pela Empresa Cerâmica A depositada a céu aberto.....	92
Figura 66: Material saindo da caixa alimentadora e seguindo por correia transportadora até o desintegrador (a) e material seguindo do desintegrador até o misturador na Empresa A (b).....	93
Figura 67: Ajuste da quantidade de água necessária no misturador na Empresa A.	93
Figura 68: Material seguindo por correia do misturador até o laminador (a) e material passando no laminador na Empresa A (b).....	94
Figura 69: Material passando pela extrusora (a) e material passando pela etapa de corte na Empresa A (b).....	94
Figura 70: Peças fabricadas são mantidas em temperatura ambiente, no interior do galpão, sem incidência de luz solar ou vento para secagem na Empresa A.	94
Figura 71: Fornos tipo abóboda (a) e forno tipo cedan da Empresa Cerâmica A (b).....	95
Figura 72: Blocos secos dentro de uma das câmaras do forno cedan antes do início da queima (a) e painel de controle de temperatura de piso e teto de algumas câmaras do forno cedan da Empresa Cerâmica A (b).....	96
Figura 73: Alimentação de combustível realizada no teto através de lenha em toras (a) e blocos após a queima no forno tipo cedan da Empresa Cerâmica A (b).	96
Figura 74: Município de Riachão das Neves (a) e imagem de satélite da Empresa Cerâmica B (b) (Fonte: Google Earth, 2024).....	97
Figura 75: Material seguindo por correia do misturador até o laminador na Empresa B.	98
Figura 76: Galpão de secagem na Empresa B.	98
Figura 77: Fornos tipo cedan da Empresa Cerâmica B.	99
Figura 78: Município de Angical (a) e imagem de satélite da Empresa Cerâmica C (b) (Fonte: Google Earth, 2021).....	100
Figura 79: Material na caixa alimentadora (a) e seguindo por correia transportadora enquanto são retiradas as raízes presentes no material na Empresa C (b).....	101
Figura 80: Material seguindo para a extrusora na Empresa cerâmica C.	101

Figura 81: Material saindo da extrusora (a) e etapa de corte mecanizado na Empresa B (b).....	101
Figura 82: Peças fabricadas pela Empresa B sendo mantidas em galpão para a secagem.	102
Figura 83: Forno tipo abóboda (a) e porta fechada do forno com detalhe para o indicador de temperatura no piso e no teto na Empresa C (b).....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção de mistura para o teste R ³ para sistema pozolânico considerando um teor de argila calcinada de 30%, em massa.	34
Tabela 2: Proporções de mistura unitárias das argamassas, executadas com CP II – F – 32 e CP V – ARI.	37
Tabela 3: Proporções de mistura unitárias das argamassas.	40
Tabela 4: Composição mineralógica das argilas A, B e C e dos respectivos RCVs e argilas calcinadas.	47
Tabela 5: Teores dos argilominerais obtidos por DRX/Rietveld e estimados pela perda de massa entre intervalos personalizados para cada argila na TG/DTG.	51
Tabela 6: Teores médio para a caulinita considerando os valores obtidos por DRX/Rietveld e estimados pela perda de massa entre intervalos personalizados para cada argila na TG/DTG.	51
Tabela 7: Propriedades físicas dos RCVs, das argilas calcinadas e dos cimentos Portland.	55
Tabela 8: Composição química dos materiais e reatividade dos RCVs e argilas calcinadas.	57
Tabela 9: Composição química média dos 06 materiais calcinados estudados.	57
Tabela 10: composição químico dos cimentos.	58
Tabela 11: Resultados do teste R ³ (Rapid, Relevant and Reliable).	65
Tabela 12: Resumo dos resultados obtidos para análise direta de pozolanicidade no estudo.	65
Tabela 13: Requisitos mecânicos para o Cimento Portland do tipo CP IV – NBR 16697/2018.	73
Tabela 14: Resumo dos resultados obtidos no estudo.	75
Tabela 15: Características dos materiais que mais exerceram influência nos ensaios de atividade pozolânica.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/agl – água/aglomerante

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

B.E.T – Brauner, Emmet, Teller

CaO – Óxido de cálcio

C-A-S-H – Aluminosilicato de Cálcio Hidratado

CO_2 – Dióxido de carbono

CPV – Cimento Portland de alta resistência inicial

DRX – Difração de raios-X

Fe_2O_3 – Óxido de ferro

ID- Índice de desempenho

MCS - materiais cimentícios suplementares

Na_2O – Óxido de sódio

SiO_2 – Óxido de silício

RCV - resíduos de cerâmica vermelha

TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA	1
1.2	MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	3
1.3	OBJETIVOS.....	4
1.3.1	OBJETIVO GERAL.....	4
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2	REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1	UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES	6
2.2	ARGILAS CALCINADAS	9
2.3	A INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA E OS SEUS RESÍDUOS	16
2.4	O POTENCIAL DOS RESÍDUOS DE CERÂMICA VERMELHA COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR.....	18
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	23
3.1	MATERIAIS	24
3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
3.2.1	PRIMEIRA ETAPA: OBTENÇÃO E CARTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS....	25
3.2.1.1	COLETA DAS AMOSTRAS DE ARGILA E RCV	25
3.2.1.2	CALCINAÇÃO DAS ARGILAS	26
3.2.1.3	MOAGEM DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES	28
3.2.1.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	29
3.2.2	SEGUNDA ETAPA: ENSAIOS DA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	32
3.2.2.1	ENSAIO CHAPPELLE MODIFICADO	32
3.2.2.2	POZOLANICIDADE DE CIMENTO PORTLAND POZOLÂNICO – ENSAIO FRATTINI	33
3.2.2.3	TESTE R ³ (RAPID, RELEVANT AND RELIABLE).....	34
3.2.2.4	ÍNDICE DE DESEMPENHO	35
3.2.2.5	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS.....	40
3.2.3	VARIÁVEIS DA PESQUISA.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	43
4.1.1	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS	43
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS	51
4.1.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	56

4.2	ENSAIOS DA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	58
4.2.1	ENSAIO CHAPELLE MODIFICADO	58
4.2.2	DETERMINAÇÃO DE POZOLANICIDADE PELO ENSAIO FRATTINI	60
4.2.3	TESTE R ³ (RAPID, RELEVANT AND RELIABLE)	64
4.2.4	ANÁLISE DOS ENSAIOS DIRETOS DE POZOLANICIDADE	65
4.2.5	ÍNDICE DE DESEMPENHO	67
4.2.6	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS	70
4.3	ANÁLISE CONJUNTA DE RESULTADOS	75
5	CONCLUSÕES	82
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
6	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A – DESCRIÇÃO DAS EMPRESAS CERÂMICAS	92
	APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE O ESTUDO	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O cimento é o material mais utilizado em escala global, sendo sua produção acompanhada por uma demanda significativa de energia e por altas emissões de CO₂ devido aos processos físicos e químicos durante a descarbonatação do calcário para transformar-se no clínquer e da queima de combustíveis no forno de clínquer (KNIGHT *et al*, 2023; BATTAGIN, 2011; SCHNEIDER, 2019, MILLER, 2018;).

O maior potencial de redução na emissão de CO₂ reside na substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS). A redução do fator clínquer pela substituição parcial por MCS pode reduzir as emissões de CO₂ sem causar alterações significativas no desempenho mecânico, aumentando, na maioria dos casos, a durabilidade da matriz hidratada e com redução de custos do material cimentício. Porém, apesar de fatores clínquer mais baixos serem desejáveis e tecnicamente possíveis, a disponibilidade regional de materiais de substituição adequados pode ser o fator limitante (SHAH *et al*, 2022; SUPRIYA *et al*, 2023; SCHNEIDER, 2019; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

No Reino Unido, o Roadmap do Low Carbon Concrete Group visa zero emissões líquidas provenientes da produção de concreto até 2050, com pelo menos uma redução de 50% a ser alcançada até 2030 (LOW CARBON CONCRETE GROUP, 2022).

No caso do Brasil, o Roadmap tecnológico do cimento (SNIC/ABCP, 2019) traça diretrizes para contribuir para a redução da emissão de CO₂ na indústria brasileira do cimento. Este documento objetiva elevar ainda mais o uso de MCS com a redução da razão clínquer/cimento de 67% em 2014 para 52% em 2050, o que levaria a uma redução de 69% em emissões de CO₂ do setor até 2050.

Os MCS usados na indústria cimenteira geralmente compreendem subprodutos industriais, pozolanas e minerais ativados que apresentam propriedades hidráulicas ou pozolânicas. As argilas tratadas termicamente são um exemplo de pozolanas e devido a sua alta disponibilidade geológica global, representa um importante tipo de material disponível em grandes depósitos em todo o mundo. Sua participação em cimentos deverá crescer a longo prazo em regiões sem acesso a MCS tradicionais como cinzas

volantes e escória granulada de alto forno (SUPRIYA *et al.*, 2023; ROCHA *et al.*, 2022; SCHNEIDER, 2019; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

As argilas calcinadas são uma alternativa ecológica e economicamente interessante ao MCS tradicionais. As argilas, como matéria-prima, estão disponíveis em todo o mundo e apresentam menores emissões de CO₂ durante a calcinação devido ao seu menor teor de cal e menor temperatura de tratamento em comparação com o clínquer de cimento (OVERMANN, 2024).

A argila calcinada é tratada pelo aquecimento a cerca de 700 a 850 °C, considerada uma temperatura de calcinação baixa, quando comparada com a produção de clínquer, e com equipamentos que são comumente encontrados no mercado. A reatividade do material é extremamente dependente do conteúdo de caulinita na argila (YU *et al.*, 2023; SCRIVENER *et al.*, 2018).

No Brasil, é aplicado um tratamento térmico entre 500 e 800 °C na massa cerâmica, composta basicamente por argilas, para a fabricação de produtos da indústria de cerâmica vermelha, com ênfase nos tijolos e blocos. Essa queima altera a estrutura mineralógica das argilas através de transformações químicas, formando um material com estrutura amorfa que devidamente fragmentado apresenta caráter pozolânico. Os resíduos desses componentes da construção, moídos em finura adequada, podem se tornar pozolanas ativas se a argila de origem dos produtos cerâmicos e o processo de queima fornecerem as condições necessárias para isso (CASTRO *et al.*, 2017; ARAÚJO *et al.*, 2019).

Os resíduos de cerâmica vermelha (RCV), seja sob a forma de fragmentos de blocos, tijolos, telhas e lajotas e etc, representam atualmente até 7% da produção mundial de materiais cerâmicos, o que implica que mais de 8 milhões de toneladas de argilas já calcinadas sejam descartadas anualmente (ARAÚJO *et al.*, 2019).

As características físicas, químicas e mineralógicas das argilas cruas dependem de sua história geológica e localização, e há uma necessidade crescente de novos estudos relacionados à caracterização de argilas cruas de diferentes locais para produtos cerâmicos tradicionais bem como a influência que o tratamento térmico tem na atividade pozolânica desse material. A utilização de RCVs como materiais cimentícios suplementares tem sido estudada por diversos autores. A principal vantagem desse resíduo é que já passou por um processo de queima (SCHACKOW *et al.*, 2020).

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

As argilas calcinadas são uma das alternativas mais promissoras de materiais cimentícios suplementares. Porém, seu uso padronizado é difícil devido à ampla gama de composições das matérias-primas.

As argilas podem apresentar características distintas em função da história geológica e localização de extração delas, influenciando, conseqüentemente, no potencial pozolânico deste material e sua utilização como MCS. Na última década, aumentou-se o número de estudos que associam diretamente o teor de caulinita ao desempenho das argilas calcinadas utilizadas como MCS ou comparam a influência que o tratamento térmico tem na atividade pozolânica das argilas.

Argilas com uma proporção significativa de caulinita (a partir de 40%) já provaram amplamente ser altamente pozolânicas se calcinadas entre 700 e 850 °C (SCRIVENER et al, 2018). Porém torna-se relevante verificar a potencialidade de matérias primas argilosas consideradas “menos puras”, com baixo teor de minerais argilosos, e com a presença de outros materiais inertes ou pouco reativos, como é o caso do quartzo comumente encontrado.

Argilas caulíníticas de alta qualidade, ou seja, argilas com uma composição a ser útil na indústria cerâmica (louças brancas e refratárias) e na indústria de papel, são caras e sua disponibilidade é limitada. Portanto, pesquisas mais recentes sobre o uso de argilas como MCS têm investigado argilas caulíníticas de baixo teor deste argilomineral (ou seja, argilas caulíníticas que não são procuradas pela indústria cerâmica produtora de artefatos de maior valor agregado, muitas vezes devido a concentrações muito elevadas de elementos secundários e/ou por um teor insuficiente de caulinita) (MSINJILI *et al*, 2021).

Além disso, muitos estudos demonstraram que, para as diferentes fases argilominerais, a temperatura ideal de calcinação pode apresentar variação. Essa variabilidade de constituintes, pode levar a materiais de diferentes reatividades, e trazem questionamentos sobre a adequabilidade desses materiais no uso como MCS.

Pesquisas recentes têm se concentrado no desenvolvimento de argilas calcinadas alternativas de baixo custo, com propriedades pozolânicas, contendo vários minerais de argila e impurezas, permitindo assim o uso de uma gama mais ampla de MCS em

misturas cimentícias. Apesar da abundância generalizada e do baixo custo de produção, elas dificilmente são usadas devido à sua menor reatividade pozolânica, à complexidade da estrutura cristalina do mineral de argila e ao conhecimento existente limitado sobre seu comportamento térmico (GEORGOPOULOS, 2023).

Ao se analisar o número de publicações internacionais nos últimos 10 anos sobre a utilização de RCVs e argilas calcinadas como materiais cimentícios suplementares, percebe-se um crescente interesse sobre o tema. Sobre os temas mais relacionados à utilização destes resíduos, a maior parte das pesquisas internacionais tem focado em propriedades mecânicas, estudos de retrações, durabilidade e análises microestruturais de materiais à base de cimento quando os RCVs ou as argilas calcinadas substituem parcialmente o cimento Portland em pastas, concretos e argamassas.

Como a reatividade das argilas calcinadas é determinada pela composição e tratamento do material, o ideal é que os trabalhos relevantes contenham uma caracterização química e mineralógica quantitativa de matéria-prima e do material calcinado.

Para auxiliar no aprofundamento de estudos sobre as propriedades cimentícias dos RCVs e das argilas calcinadas, o presente trabalho visa obter e caracterizar física, química e mineralogicamente argilas provenientes de diferentes jazidas na região Oeste da Bahia, fazendo análises dos efeitos na pozolanicidade do material de acordo com a composição mineral e demais características dos materiais, observando também os efeitos de condições de queima distintas, sejam em fornos da indústria cerâmica ou em ambientes controlados de laboratório.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo é verificar a potencialidade pozolânica de resíduos de cerâmica vermelha (RCV), provenientes de diferentes polos ceramistas da região oeste da Bahia, sinterizados em diferentes temperaturas, correlacionando suas características físicas, químicas e mineralógicas com as suas reatividades, comparando os resíduos com as suas respectivas matérias-primas argilosas *in natura*, calcinadas em condições controladas em laboratório. A principal contribuição do presente trabalho está na constatação, ou não, da viabilidade técnica do RCV cominuído como MCS.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-química e mineralógica as matérias-primas argilosas provenientes de diferentes jazidas de olarias da região oeste do estado da Bahia para mapeamento dos argilominerais presentes na região, sobretudo o teor de caulinita.
- Averiguar a variação dos teores de caulinita nas matérias-primas argilosas *in natura*, bem como de suas demais fases mineralógicas, entrelaçando com as demais características físico-químicas, para identificação da influência conjunta destas características sobre a reatividade dos materiais pós-calcinação (RCVs e argilas calcinadas).
- Comparar a influência que o tratamento térmico exerce na atividade pozolânica das argilas, seja esse tratamento executado na indústria ceramista, sob condições variadas, ou em condições controladas no laboratório.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão com as informações pertinentes constantes na literatura nacional e internacional, destacando a importância da utilização de materiais cimentícios suplementares.

O capítulo engloba uma ideia geral dos MCS mais utilizados no mundo, algumas características das argilas calcinadas e como estas são ativadas termicamente. Na revisão também consta um panorama geral da indústria de cerâmica vermelha no Brasil, características dos resíduos de cerâmica vermelha e alguns resultados de pesquisas sobre a utilização desses resíduos como MCS.

2.1 UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

O cimento é composto por vários constituintes, incluindo clínquer (responsável por cerca de 65 a 85% da massa de cimento hidráulico global), sulfatos de cálcio, fíler calcário e materiais cimentícios suplementares (MCS). Na produção de clínquer, as matérias-primas são aquecidas a aproximadamente 1.450 °C e o calcário sofre descarbonatação, na qual é liberado o CO₂ derivado do material, de modo que há emissões de Gases de Efeito Estufa (WANG, 2023; KNIGHT *et al*, 2023; MILLER, 2018).

Estima-se que para cada tonelada de clínquer fabricada, é libertada aproximadamente uma tonelada de CO₂, o que equivale a um montante de até 8% de todos os gases do efeito estufa libertados a nível mundial (SAMADI *et al*, 2020).

Conforme consta em um relatório de 2016 das Nações Unidas sobre “Cimentos ecoeficientes”, não existe uma única solução para uma sustentabilidade na produção de cimento. No entanto, a substituição parcial dos clínqueres Portland por MCS representa uma abordagem muito atraente. Continuar a produção de cimento ao ritmo atual pode causar danos irreversíveis aos sistemas ecológicos em todo o mundo, a menos que sejam introduzidos materiais alternativos ao cimento (ROCHA *et al*, 2022; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

Embora fatores de clínquer mais baixos sejam desejáveis e tecnicamente possíveis, a disponibilidade regional de materiais de substituição adequados pode ser o fator

limitante. Em qualquer caso, deve ser assegurada a performance do cimento nos concretos e argamassas, tendo em atenção à sua utilização pretendida e a respectiva exposição ao meio ambiente (GEORGOPOULOS, 2023, SCHNEIDER, 2019).

A incorporação de MCS na produção de cimentos ou concretos com o objetivo de melhorar o desempenho e a durabilidade desses materiais tem aumentado significativamente nos últimos anos, sendo que fatores econômicos e ambientais exercem um papel importante nesse crescimento. Os MCS conferem maior sustentabilidade na cadeia produtiva do cimento, pois possibilitam a reciclagem de subprodutos ou resíduos industriais, reduzem as emissões perigosas lançadas na atmosfera durante a sua fabricação, bem como minimiza o gasto de energia e o consumo de recursos naturais não renováveis (SUPRIYA *et al*, 2023; GARCIA *et al*, 2014).

De acordo com o Comitê ASTM C09.91 (2015), uma pozolana é um material cimentício suplementar silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, exibe pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, mas quando ocorre em forma finamente dividida e na presença de água, pode reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio (CH), em temperaturas ambientes, para formar compostos que possuem propriedades cimentícias. Tais compostos são silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e sílico-aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H).

Os materiais pozolânicos devem ser subprodutos ricos em silício e alumínio, sendo que estes reduzem a permeabilidade e o ataque por sulfato dos materiais cimentícios, além da segregação, e melhoram a resistência e a durabilidade (APRIANTI, 2017).

A substituição do cimento Portland por MCS já é uma prática industrial amplamente adotada, principalmente para calcário, cinzas volantes de combustão de carvão e escórias de alto-forno granuladas, representando os MCS mais utilizados. Além disso, o desenvolvimento e a caracterização desses materiais tem sido uma área de pesquisa ativa pelo menos nas últimas duas décadas (SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

Os cimentos com escória granulada de alto forno moída, um subproduto da produção de ferro-gusa (material de base para a produção de aço), são usados quase desde o início da produção industrial de cimento no século XIX. No entanto, esse material apresenta uma disponibilidade regional limitada, sendo a quantidade de escória disponível em todo o mundo em torno de 5% a 10% da quantidade de cimento produzida (SCHNEIDER, 2019; SCRIVENER *et al*, 2018).

A cinza volante, outro MCS, é obtida pela precipitação eletrostática ou mecânica de partículas semelhantes à poeira dos gases de combustão de fornos alimentados com carvão mineral pulverizado. A quantidade de cinza volante disponível é um pouco maior que 30% em comparação com a quantidade de cimento produzida, mas com qualidade muito variável, com menos de um terço adequado para mistura no cimento (SCHNEIDER, 2019; SCRIVENER *et al*, 2018).

O Roadmap tecnológico do cimento (SNIC/ABCP, 2019) traz que há uma expectativa de redução nacional na disponibilidade de escórias siderúrgicas e cinzas volantes a longo prazo, o que levará o setor a buscar outras soluções, como ampliar o uso de argilas calcinadas. Convém salientar que o parque fabril nacional, a depender da região geográfica, já faz uso de argilas calcinadas para a produção de cimento Portland dos tipos CP II – Z e CP IV. Portanto, o Brasil já possui *know-how* (tecnologia) acerca do uso de argilas calcinadas na produção de cimento Portland, sendo necessário, por imposições ambientais globais, ampliar os teores utilizados, além de viabilizar o uso de argilas mais comuns, com baixos teores de caulinita (< 40%).

Pozolanas calcinadas usadas para cimentos são geralmente argilas termicamente tratadas. O tratamento térmico libera a água ligada e decompõe as estruturas minerais enquanto a sílica e o alumínio reativos são formados. As argilas tratadas termicamente reagem na presença de água à temperatura ambiente com o hidróxido de cálcio dissolvido para a formação de compostos hidratados. O grau de ativação termoquímica necessário depende fortemente da composição mineralógica (SCHNEIDER, 2019).

As argilas *in natura* com possível uso pozolânico caso sejam calcinadas, conforme pode ser observado na Figura 01, são MCS com o potencial maior de utilização (SCRIVENER *et al*, 2018).

As reservas de argila são tão vastas que são efetivamente ilimitadas em comparação com a quantidade de cimento produzida. Por razões de sustentabilidade, deve-se aumentar o uso de materiais locais residuais já calcinados, evitando o transporte de longa distância (UN ENVIRONMENT *et al*, 2018).

No caso das argilas, apesar da disponibilidade geológica global alta, no momento apenas alguns países usam argilas calcinadas em cimentos. Sua participação em cimentos deverá crescer em regiões sem acesso a MCS tradicionais e, a longo prazo,

quando o acesso global às cinzas volantes e à escória torna-se cada vez mais difícil (PEDRAJAS *et al*, 2023; SCHNEIDER, 2019; SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

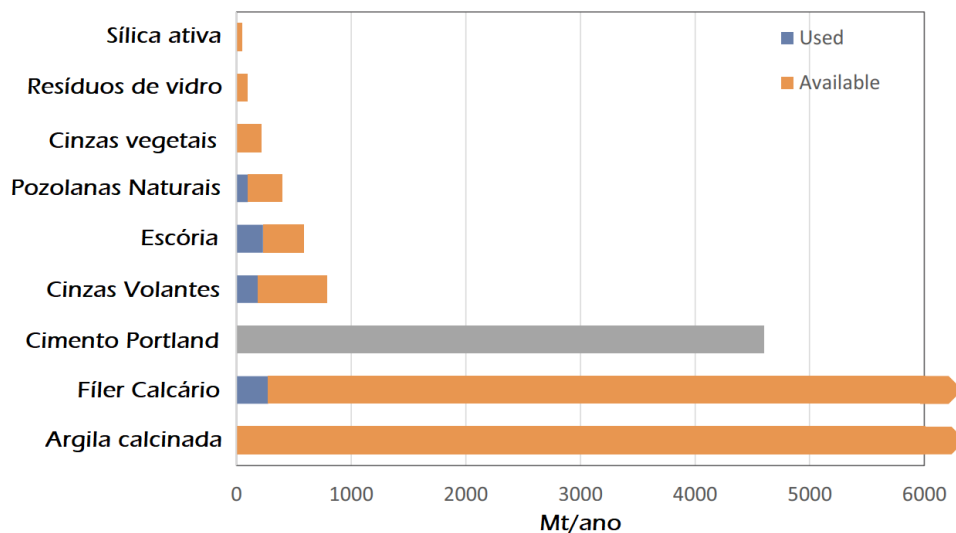


Figura 1: Uso e disponibilidade estimada de possíveis MCS (Fonte: UN Environment *et al*, 2018)

2.2 ARGILAS CALCINADAS

Os argilominerais são abundantes no mundo, baratos e possuem ampla gama de estruturas e propriedades, além de serem ecologicamente corretos e possuírem estabilidade mecânica/calórica. Possuem estruturas complexas compostas por unidades bidimensionais denominadas camadas, separadas ou não por cátions intercalados. Os cristais podem ser delaminados e até esfoliados em camadas únicas e, após modificações químicas adequadas, podem ser utilizados em aplicações mais sofisticadas (WYPYCH e FREITAS, 2022).

As argilas são materiais onipresentes cujo estudo como rochas de granulação fina e componentes do solo é fundamental para a compreensão dos processos sedimentares, biológicos e ambientais globais. Porém, as disciplinas de investigação da argila têm confiado em critérios de tamanho de partículas ao longo dos anos para responder a esta questão, mas sem chegar a qualquer acordo real. Apesar do uso comum de um tamanho de partícula específico como limite superior para diferenciar argilas de siltes, a definição de argila da AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles) afirma que “a plasticidade e a capacidade de endurecer quando secas ou queimadas são as principais características das argilas” (MORENO-MAROTO e ALONSO-AZCÁRATE, 2018).

A prática de substituir parcialmente clínquer por argila calcinada tem sido conhecida há muito tempo como, por exemplo, em 1932 quando foi usada para a construção da ponte Golden Gate em São Francisco, EUA, bem como em muitas das grandes represas. Desde a década de 1970, o Brasil tem uma produção constante de argila calcinada de cerca de 2 Mt anualmente, fazendo com que esse MCS ganhe cada vez mais espaço no mercado brasileiro (SUPRIYA *et al*, 2023; UN ENVIRONMENT *et al*, 2018; GARCIA *et al*, 2014).

A argila é calcinada pelo aquecimento a cerca de 700 - 850 °C. Como a temperatura de calcinação é baixa, em comparação com a produção de clínquer, nenhum equipamento sofisticado é necessário para produzir as argilas calcinadas. A argila pode ser calcinada em fornos rotativos convencionais, unidades de calcinação flash, leito fluidizado, fornos de rolos ou mesmo por calcinação estática em túneis ou fornos vaivém normalmente usados na indústria cerâmica/refratária. equipamentos comumente encontrados no mercado (YU *et al.*, 2023; PEDRAJAS *et al.*, 2023; SCRIVENER *et al.*, 2018).

Atualmente, diversos pesquisadores estudam a possibilidade de utilizar um alto volume de argilas calcinadas para fabricar diversos tipos de cimento e concreto, especificamente, acima de 35% de substituição. Esses níveis de substituição do clínquer são muito benéficos para reduzir as emissões de CO₂ por tonelada de cimento produzido e para reduzir os custos de energia. No entanto, antes de introduzir esses cimentos e concretos no mercado, é necessário avaliar suas influências nas propriedades dos materiais cimentícios (PEDRAJAS *et al*, 2023).

As argilas cruas geralmente têm uma atividade pozolânica moderada ou baixa. Para aumentar a atividade pozolânica, estas precisam ser ativadas. O processo de ativação pode ser realizado por aquecimento a uma temperatura elevada o suficiente para destruir a estrutura dos minerais de argila, mas baixo o suficiente para evitar a recristalização e a formação de fases quimicamente inertes. Como resultado da ativação, os minerais de argila sofrem processos de desidroxilação e amorfização. Esses processos levam, entre outras coisas, maior solubilidade de íons Al e Si e sua maior reatividade, que é um fator básico para a atividade pozolânica por minerais de argila (OVERMANN, 2024; JASKULSKI *et al.*, 2020).

Os minerais de argila mais importantes, que estão sujeitos à ativação por temperatura, são a caulinita e a montmorilonita. Além disso, a illita, sendo uma mica pouco

cristalizada, e a muscovita pertencente à mesma família, pode estar sujeita ao processo de calcinação, embora ambos mostrem baixa atividade pozolânica, mesmo após o tratamento térmico (ROCHA *et al.*, 2022; JASKULSKI *et al.*, 2020).

A muscovita apresenta resultados ambíguos de atividade pozolânica após tratamento térmico. Autores como Ambroise *et al.* (1985) obtiveram baixa eficácia com o tratamento térmico a 750 °C. Scherb *et al.* (2018) mostraram atividade pozolânica da muscovita quando calcinada a 800 °C, embora fosse relativamente baixa em comparação com a illita e a caulinita calcinadas.

Dos diferentes tipos de argilas, as argilas cauliníticas calcinadas geralmente apresentam uma maior reatividade pozolânica em sistemas cimentícios (ou seja, eles reagem mais rápido e em maior extensão com cálcio do clínquer de Portland), em comparação com argilas ilíticas ou esmectíticas calcinadas (SUPRIYA *et al.*, 2023; MSINJILI *et al.*, 2021).

Como a caulinita é comprovadamente o mineral de argila mais reativo após a calcinação, a maioria dos estudos recentes investigou a influência da quantidade e das propriedades da caulinita na reatividade. O teor de caulinita calcinada foi identificado como o principal fator para a reatividade pozolânica em argilas calcinadas. A ordem relativa de reatividade de muscovita < illita < esmectita < caulinita é comumente declarada na literatura (OVERMANN, 2024; MAIER *et al.*, 2021).

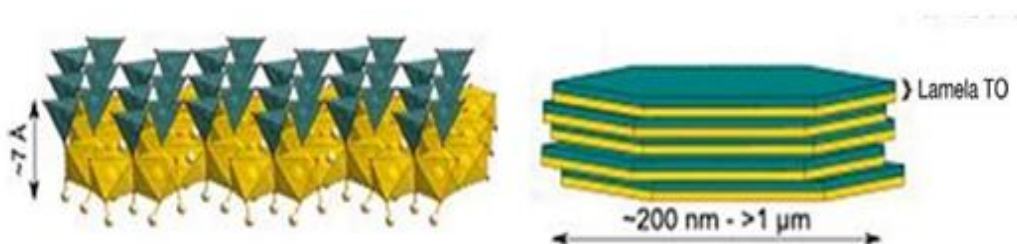


Figura 2: Estrutura das lamelas (esquerda) e partículas dos argilominerais (direita) (Fonte: adaptado de TOURNASSAT *et al.*, 2015).

A razão da diferença de reatividade entre os argilominerais é devido a detalhes do arranjo atômico desses minerais. A caulinita é um filossilicato dioctaédrico 1:1, como demonstrado na Figura 02, é formado pela superposição de folhas tetraédricas de silício (folha verde tipo T) e folhas octaédricas de alumínio (folha amarela tipo O). As

camadas adjacentes são ligadas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. A maioria dos grupos funcionais reativos na caulinita são grupos hidroxila, que são capazes de participar de muitas reações químicas também como processos de troca iônica (CHENG *et al.*, 2012).

A estrutura e fórmula ideal da caulinita é apresentada na Figura 03. Como sua camada é formada apenas por duas folhas, duas superfícies distintas de intercadas coexistem: uma com grupos aluminato e outra com grupos silicato. As camadas adjacentes são ligadas por ligações de hidrogênio envolvendo grupos aluminol (Al–OH) e siloxano (Si–O). A composição química da caulinita, expressa pela fórmula de óxidos, é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A fórmula da cela unitária da caulinita, eletricamente neutra, é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. (FERNANDEZ *et al.*, 2011; COELHO e SANTOS, 2007).

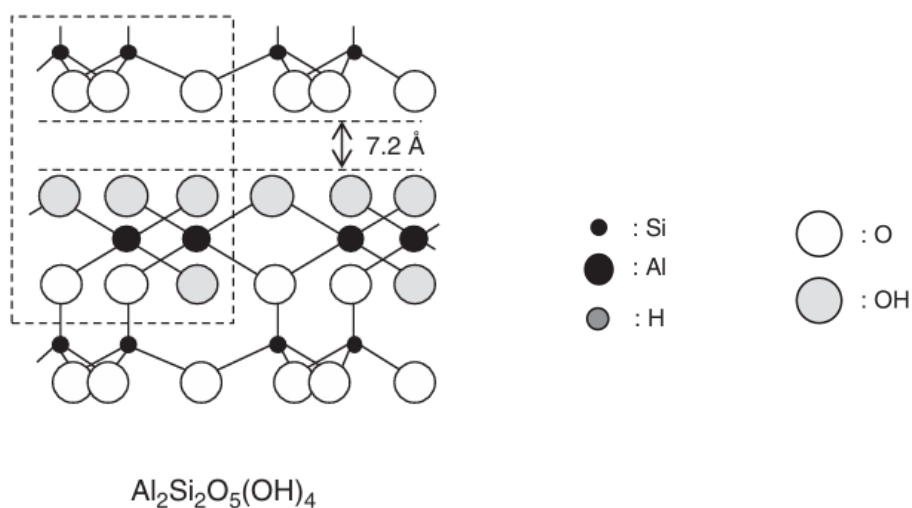


Figura 3: Estrutura e fórmula ideal da caulinita (Fonte: adaptado de FERNANDEZ *et al.*, 2011).

As hidroxilas – ligadas nas folhas octaédricas – ficam expostas entre as camadas (por um espaço de aproximadamente 7,2 Å, exposição esta que facilita a perda desses grupos durante a calcinação e, assim, o evento de desidroxilação é mais intenso, ocorrendo com energias relativamente mais baixas. (TOURNASSAT *et al.*, 2015, SILVA, 2023).

A reatividade da argila calcinada é extremamente dependente do conteúdo de caulinita da argila. Um MCS à base de argila bem conhecido é o metacaulim altamente reativo, que é produzido a partir do caulim, uma pedra argilosa que contém um alto teor de caulinita argilosa-mineral, sendo este material vastamente estudado (SABIR e WILD,

2001; BAKERA e ALEXANDER, 2019; THANKAM e RENGANATHAN, 2020), porém a sua aplicação na indústria cimenteira é atualmente dificultada pelo seu alto valor agregado.

As argilas comuns menos puras e difundidas têm sido o foco de pesquisas há cerca de três décadas com relevância cada vez maior, concluindo-se que, embora a reatividade de cada argila seja muito diferente, as argilas em sua maioria são adequadas como MCS no seu estado ativado (OVERMANN, 2024).

Argilas contendo cerca de 40% de caulinita ou mais fornecem resistências comparáveis ao cimento Portland comum quando substituem até 30% do teor de clínquer. Essas argilas são amplamente distribuídas e, como a argila é muitas vezes uma das matérias-primas para a produção de cimento, pode até mesmo estar disponível em jazidas existentes de fábricas de cimento (SCRIVENER *et al.*, 2018).

A eficácia do processo de ativação térmica e, conseqüentemente, a atividade pozolânica do material obtido, depende de muitos fatores, incluindo temperatura de calcinação, tamanho de partícula e forma, tempo e outros. A maior atenção é dada à análise da influência da temperatura. A exposição da argila a uma temperatura muito baixa ou muito alta pode afetar significativamente o processo de ativação. No primeiro caso, devido à desidroxilação incompleta, no último caso, devido a fusão dos minerais e sua subsequente recristalização levando a formação de fases que não reagem com os produtos de hidratação do cimento e não apresentam qualquer atividade pozolânica (ROCHA *et al.*, 2022; JASKULSKI *et al.*, 2020; BALYKOV *et al.*, 2021).

A sequência de transformação térmica para uma argila natural é mostrada na Figura 04. O tratamento térmico em baixa temperatura resulta em desidratação pela remoção de água das intercamadas. Esta etapa é seguida por um processo de desidroxilação progressiva onde os grupos hidroxila são removidos e as camadas colapsam, formando uma estrutura amorfa. A reatividade pozolânica máxima é esperada após o tratamento térmico nesta fase, enquanto temperaturas mais altas resultarão na recuperação da ordem estrutural, levando à cristalização de novas fases distintas ou à formação de vidro (SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

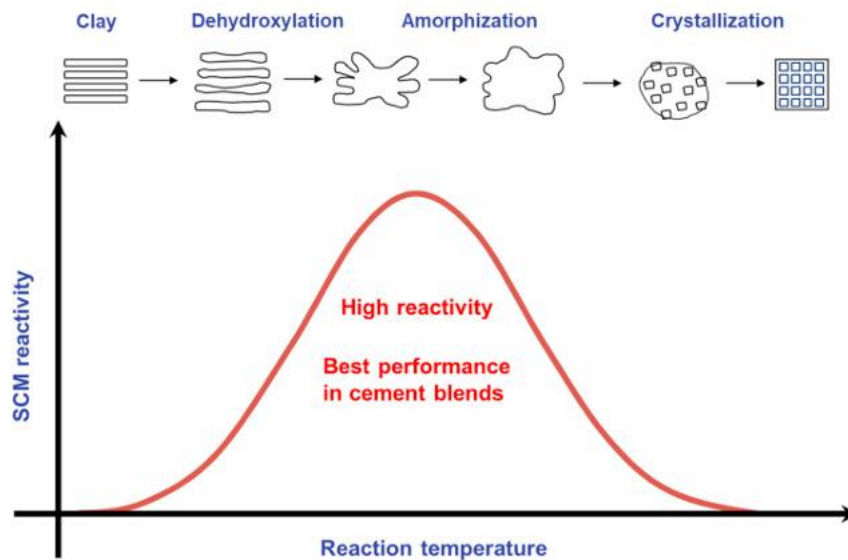


Figura 4: Diagrama esquemático ilustrando os diferentes estágios do tratamento térmico de minerais de argila (Fonte: SKIBSTED e SNELLINGS, 2019).

Ao analisar três variáveis (tempo de calcinação, temperatura de calcinação e a porcentagem da argila calcinada na mistura cimentícia) Chakchouk *et al.* (2009) concluíram que a resistência à compressão de misturas cimentícias eram governadas pela temperatura de calcinação e o teor de substituição por argila calcinada. Os autores demonstraram que os pontos fortes podem ser melhorados aumentando simultaneamente o percentual de incorporação e a temperatura de calcinação da argila. Em temperaturas abaixo de 700 °C, o aumento do tempo de calcinação melhorou a resistência à compressão, enquanto acima de 700 °C, o aumento do tempo de calcinação reduziu a atividade pozolânica, devido ao rearranjo da estrutura do material.

Ao investigar a decomposição de três estruturas argilosas (caulinita, ilita e montmorilonita) quando tratadas termicamente a 600 °C e 800 °C e o efeito desse tratamento na atividade pozolânica em materiais cimentícios, Fernández *et al.*, (2011) apresentaram resultados de análise térmica para os produtos calcinados a fim de mostrar o quão eficaz um determinado tratamento térmico é sobre a desidroxilação da argila (REN *et al.*, 2024).

A temperatura ideal de calcinação para argilas mistas é difícil de definir, pois a ativação dos diferentes argilominerais é baseada em mecanismos diferentes. Há uma necessidade de baixa temperatura de calcinação para caulinita em comparação com ilita e

montmorilonita, isso devido aos íons OH- livremente acessíveis na camada octaédrica (OVERMANN, 2024). A temperatura ideal de calcinação pode ser muito sensível à composição do argilas.

Para a caulinita, a desidroxilação pode ser considerada completa a 600 °C, com uma quantidade de hidroxilas que permanece no material após o tratamento térmico sendo insignificante. A curva para illita a 600 °C mostra que nem todas as hidroxilas foram removidas, sugerindo que a estrutura não está completamente decomposta. Quanto à montmorilonita, o fato de o tamanho do pico ser mantido após um tratamento de 600 °C indica que a maioria da desidroxilação ocorre entre 600 °C e 800 °C (FERNÁNDEZ *et al.*, 2011).

Fernández *et al.* (2011), ao analisar os padrões de difração de raios-X para os minerais de argila, demonstraram que a 600 °C, praticamente todos os picos correspondentes à caulinita desapareceram, indicando uma perda muito significativa de cristalinidade. A calcinação a 800 °C não produziu muitas mudanças na estrutura decomposta. Quanto a illita calcinada a 600 °C e 800 °C, houve poucas mudanças em relação ao material original.

Supõe-se que a maior atividade pozolânica caracteriza a caulinita, que também possui a menor faixa de temperatura de ativação. A calcinação deste mineral pode ser realizada com sucesso mesmo a 450 °C, embora a conclusão total do processo de desidroxilação requer uma temperatura de cerca de 600 °C (JASKULSKI *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2024).).

Outro fator importante é a área superficial específica, que influencia significativamente a reatividade (SKIBSTED e SNELLINGS, 2019). Tal como acontece com todo MCS, a morfologia das partículas e a distribuição do tamanho dos grãos determinam sua eficácia no efeito fíler. Durante a calcinação, a superfície BET diminui e o tamanho das partículas aumenta significativamente para a montmorilonita a partir de 700 °C e para a illita de 700 a 800 °C, enquanto são bastante constantes para a caulinita (TRÜMER, 2019).

A atividade pozolânica das argilas calcinadas pode ser definida pela disponibilidade de Si e Al em ambiente cimentício, sendo que as condições de ligação destes elementos na fase sólida são decisivas. Assim, a fase amorfa observada da difração de raios-X pode ser um primeiro indicador do potencial de reatividade. Porém, o conteúdo amorfo das

argilas mistas calcinadas não está diretamente ligado à reatividade, como para outros MCS com composições menos variáveis. A composição química e a estrutura atômica da fase amorfa são decisivas, sendo evidente que a calcinação de diferentes fases argilosas leva a fases amorfas com diferentes reatividades (OVERMANN, 2024).

Garcia *et al.* (2015) ilustrou a curva de reatividade de determinada massa cerâmica de uma unidade fabril em materiais secos (110 °C) e queimados nas temperaturas de 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C. Na curva, conforme pode ser visto na Figura 05 demonstrou que o patamar máximo de reatividade ocorreu entre as temperaturas de 700 °C e 800 °C, sendo que a partir de 800 °C houve uma perda progressiva da atividade pozzolânica. O intervalo de maior reatividade já corresponde aos patamares de queima normalmente praticados nos polos ceramistas. Os autores descreveram que o aumento da temperatura de queima acima de 800 °C, há a tendência de perda da reatividade da caulinita por recristalização.

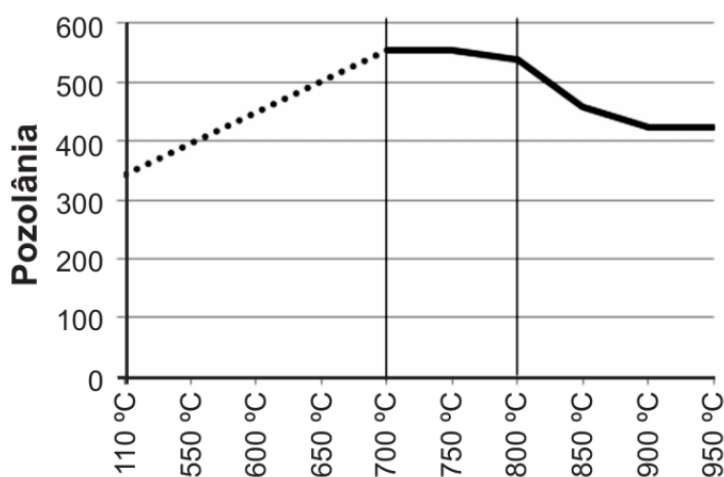


Figura 5: Resultados de ensaios Chapelle (em mg de Ca (OH)2 /g amostra) em material calcinado em diversas temperaturas selecionadas. Destaque: faixa de queima mais adequada para obtenção de produtos mais reativos (Fonte: Garcia et al ,2015).

2.3 A INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA E OS SEUS RESÍDUOS

A indústria cerâmica é fornecedora de componentes essenciais para vários setores produtivos, sendo a indústria da construção civil um dos maiores consumidores. Materiais cerâmicos estão presentes nas construções, sob a forma de blocos, tijolos, lajotas, telhas, placas de revestimento, etc. É uma indústria consumidora considerável de matérias-primas, em sua maioria proveniente de recursos naturais não renováveis,

gerando volumes consideráveis de resíduos decorrentes da quebra dos elementos, seja na etapa da queima, no transporte, na fase de construção e na poluição ambiental provocada por disposição inadequada de resíduos de demolição após o fim da vida útil da construção (SALES e ALFERES FILHO, 2014).

De acordo com dados do ano de 2024 da Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER), a indústria cerâmica vermelha representa 90% das alvenarias e coberturas construídas no Brasil e 4,8% da Indústria da Construção Civil. São produzidos mensalmente cerca de 5,9 bilhões de blocos e tijolos no país e 2,2 bilhões de telhas. A indústria conta com 5.578 fábricas e consome mensalmente 7,8 milhões de toneladas de argila só para a produção de blocos e tijolos e mais 2,5 milhões de toneladas de argila para a produção de telhas (ANICER, 2024).

Dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE) indicam que no Brasil, a maior parte da cerâmica vermelha é produzida por empresas de pequeno e médio portes, sendo que geralmente essas empresas encontram-se distribuídas por todo o país e estão localizadas nas regiões onde há maior disponibilidade de matéria-prima e proximidade dos mercados consumidores. A região com maior número de empresas da indústria de cerâmica vermelha do país é a região Sul com aproximadamente 29% do total, seguida das regiões Sudeste e Nordeste com 26% e 24%, respectivamente, das empresas do setor (SEBRAE, 2023).

Desde o período romano, o pó de tijolo já era frequentemente utilizado na ausência de pozolanas naturais, proporcionando características hidráulicas e, por vezes, propriedades de impermeabilização às argamassas de cal aerada (ARAÚJO *et al.*, 2019). Atualmente, a aplicação de resíduos de cerâmica vermelha como MCS para produção de materiais cimentícios foi considerada em função da composição química do material ser compatível com a composição química de outros materiais suplementares utilizados para a mesma finalidade (CASTRO *et al.*, 2017).

No Brasil, a indústria de cerâmica vermelha gera uma quantidade significativa de tijolos não conformes (não comercializáveis) principalmente devido à falta de homogeneidade de matérias-primas e dificuldades de processamento, que podem resultar em rachaduras e quebras. Tijolos descartados não são reutilizados devido às mudanças conferidas à plasticidade da mistura de argila crua. Os resíduos da indústria de cerâmica vermelha representam atualmente até 7% da produção mundial de materiais cerâmicos, o que

implica que milhões de toneladas de argilas calcinadas sejam descartadas anualmente (SCHACKOW, 2015; SILVA e SILVA, 2017; ARAÚJO *et al.*, 2019; CARVALHO *et al.*, 2020).

O reaproveitamento desses resíduos, por reutilização, em aterros, ou por reciclagem, constitui-se numa alternativa benéfica em vários aspectos. Entre as vantagens, estariam a redução de áreas de deposição dos resíduos e a economia advinda da utilização desses resíduos para compor materiais de construção de menor custo. Os resíduos de cerâmica vermelha, desde que bem armazenados, têm a vantagem, sobre os resíduos de construção e demolição (RCD), de ser mais homogêneos em sua composição (SALES e ALFERES FILHO, 2014).

Para a utilização dos resíduos cerâmicos como MCS devem ser levadas em consideração as alterações nas flutuações de composição e matérias-primas. No entanto, nem todos os produtos cerâmicos têm propriedades pozolânicas. Alguns são queimados em um forno em alta temperatura, mas podem ter um baixo teor de minerais argilosos, possuindo até quartzo na matéria-prima, podendo reduzir a possível reatividade. Assim, os resíduos cerâmicos de diferentes fabricantes que possuem a mesma aparência podem diferir em sua composição dependendo da origem geológica das matérias-primas e do processo térmico utilizado (RAHHAL *et al.*, 2019).

No Brasil, como as temperaturas de queima empregadas no processo de produção dos blocos e telhas cerâmicas usualmente variam entre 700 e 900 °C, os resíduos desses componentes da construção, moídos em finura adequada, podem se tornar pozolanas ativas se a argila de origem e o processo de queima fornecerem as condições necessárias para isso (CASTRO *et al.*, 2017; ARAÚJO *et al.*, 2019; CARVALHO *et al.*, 2020).

2.4 O POTENCIAL DOS RESÍDUOS DE CERÂMICA VERMELHA COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

As matérias-primas argilosas utilizadas nas indústrias de cerâmica vermelha são normalmente constituídas de uma mistura de argilominerais (ilita e caulinita) e quartzo, além de óxido de ferro (hematita) como constituinte minoritário, em teor entre 5 e 8%, responsável pela coloração das peças após a sinterização (RODRIGUES *et al.*, 2023).

Nos principais polos ceramistas do Estado de São Paulo, o teor de caulinita nas matérias-primas argilosas varia entre 21 e 36%, com a presença de óxido de ferro entre 5,7 e 7,7%. O quartzo e a ilita, além de outros constituintes minoritários, completam a composição (GARCIA *et al.*, 2015). Em olaria situada na região Nordeste do Brasil, a matéria-prima argilosa utilizada contém 22% de caulinita, 21% de ilita e 47% de quartzo, complementados por minerais acessórios. O óxido de ferro representa 6,3% da composição química (HOPPE FILHO *et al.*, 2021).

Os baixos teores de caulinita nas matérias-primas aliados aos significativos teores de quartzo e ilita atribuem a estes materiais, após calcinação, reatividade limitada, ou seja, parte significativa do material (quartzo e ilita desidroxilada) atuará como material inerte em sistema cimentício (RODRIGUES *et al.*, 2023).

Teores de caulinita da ordem de 25 a 30% já são capazes de atribuir às argilas calcinadas, avaliadas por meio do ensaio Chapelle modificado, uma capacidade de fixar cal de 436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de material (AVET *et al.*, 2016; GARCIA *et al.*, 2015), valor recomendado por Raverdy *et al.* (1980) para que a variação da resistência à compressão, entre 28 e 180 dias, de sistema cimentício contendo entre 20 e 35% de pozolana seja maior ou, no mínimo, igual à variação observada no sistema de referência.

Convém salientar que há relatos de teores de cal fixados inferiores e superiores ao valor de referência (436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de material) para os mesmos percentuais de caulinita (GARCIA *et al.*, 2015). Diante deste fato fica evidente que o teor de caulinita contido da matéria-prima é um pré-indicador da potencialidade reativa, a qual também é dependente do processo/temperatura de calcinação e das características físico-químicas e mineralógicas do material ativado. A distribuição granulométrica e a área superficial específica são fatores intervenientes na reatividade. A redução do diâmetro das partículas e o aumento da área superficial específica BET (Brunauer, Emmett e Teller) tendem a potencializar a capacidade da argila calcinada em fixar cal (ZHAO *et al.*, 2020). O teor de fração amorfa e a solubilidade de silício e alumínio em solução alcalina são outros fatores importantes e estão condicionados à temperatura de calcinação (CARVALHO *et al.*, 2020).

A caulinita ativada apresenta maior solubilidade em solução alcalina (0,5 N NaOH) quando comparada com a ilita calcinada, conforme observado na Figura 06 (HE *et al.*, 1994; HE *et al.*, 1995). A faixa de temperatura para ativação da caulinita está

compreendida entre 600 e 800°C (FERNANDEZ *et al.*, 2011), porém, neste intervalo, apesar da desidroxilação da ilita, sua reatividade é baixa. A potencialização da reatividade da ilita requer calcinação a 930 °C (HE *et al.*, 1995).

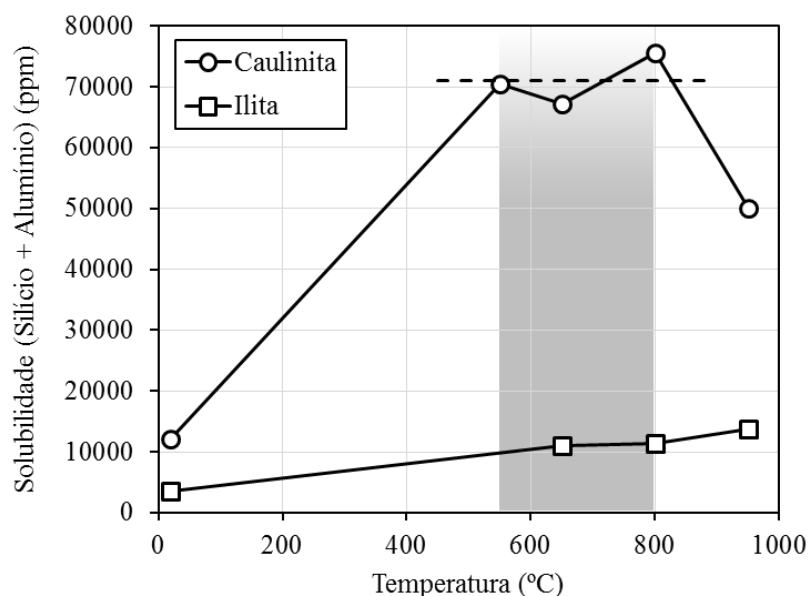


Figura 6: Solubilidade, em solução alcalina, de silício e alumínio de caulinita e ilita ativadas em diferentes temperaturas (Adaptado de He *et al.* (1994) e He *et al.* (1995)).

Nas matérias-primas argilosas contendo caulinita e ilita, além de quartzo e outros minerais minoritários, o processo de calcinação deve priorizar a ativação da caulinita, já que a ilita calcinada pouco contribui com a reatividade global do material ativado. Na faixa de temperatura entre 650 e 800 °C, a solubilidade da ilita calcinada (silício + alumínio) representa, em média, apenas 15% daquela observada na caulinita calcinada (HE *et al.*, 1995).

Na condição de maior reatividade da ilita (930 °C), equivale a 27% decorrente, sobretudo, da redução da solubilização da caulinita em virtude do início da cristalização das fases mineralógicas (HE *et al.*, 1994; HE *et al.*, 1995). A capacidade de fixar cal (Chapelle modificado) de matérias-primas de composição mista de argilominerais (mica e caulinita), além de quartzo e minerais acessórios, reduz gradativamente quando a temperatura de calcinação excede 800 °C, estabilizando entre 900 e 950 °C (GARCIA *et al.*, 2015; CARVALHO *et al.*, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2023).

Avet *et al.* (2016) apontam um teor mínimo de 40% de caulinita na matéria-prima argilosa para que, após a calcinação, seja possível restabelecer a resistência à compressão, aos 7 dias, de sistema cimentício pozolânico, contendo 30% de argila calcinada, àquela observada na referência.

As matérias-primas argilosas comumente utilizadas nas olarias podem possuir baixo teor de caulinita ($\approx 20\%$) associado a teores variados de ilita (HOPPE FILHO *et al.*, 2021b) que, a depender das condições de sinterização, resultam em materiais calcinados de diferentes reatividades. Nos parques fabris, o processo de queima dos blocos cerâmicos varia consideravelmente, a depender da infraestrutura e da tecnologia abarcada na linha de produção. A temperatura de queima, quando controlada, é normalmente aferida nos fornos e não representa a temperatura experimentada pelos blocos dispostos nas mais variadas posições do forno. Portanto, a reatividade de resíduo de cerâmica vermelha (RCV) obtido a partir da cominuição e peneiramento de blocos danificados pode variar significativamente (RODRIGUES *et al.*, 2023).

No Brasil, a indústria de cerâmica vermelha queima (sinteriza) seus produtos na faixa de temperatura entre 700 e 900 °C (GARCIA *et al.*, 2015), o suficiente para a desidroxilação completa da caulinita, a depender da eficiência do processo (tempo de exposição, homogeneidade da temperatura no forno, etc).

A substituição parcial de cimento Portland por RCV, no teor de 30%, reduz a resistência à compressão de argamassas, independentemente da finura do MCS. A redução é mais significativa nas primeiras idades (7 dias), variando entre 22 e 33%. Aos 28 dias, a redução se situa entre 12 e 19%. Nas idades mais avançadas, até 91 dias, a redução varia entre 8 e 15%. O menor diâmetro das partículas e a maior área superficial tendem a aumentar a resistência à compressão, mitigando a diferença em comparação à argamassa de referência (ZHAO *et al.*, 2020). Resultados próximos a estes foram apresentados por Hoppe Filho *et al.* (2021) para um RCV proveniente de argila contendo 22% de caulinita. Os autores ainda evidenciaram que a relação água/ligante (cimento + RCV) utilizada no preparo das argamassas impacta no nível de redução de resistência, sobretudo nas primeiras idades. Menores relações água/ligante tendem a diminuir a diferença de resistência à compressão observada aos 7 dias devido à alteração na porosidade aparente das argamassas. Nas idades precoces (1 e 3 dias), argilas calcinadas

oriundas de matérias-primas contendo entre 20 e 30% de caulinita, apresentam resistências à compressão relativas de 60 e 70%, respectivamente (AVET *et al.*, 2016).

A utilização de RCV como adição mineral pozolânica já foi bastante estudada (GARCIA *et al.*, 2014; MATIAS *et al.*, 2014; IRKI *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2020; SCHACKOW *et al.*, 2020). Atualmente esforços estão sendo realizados para ampliação do conhecimento acerca da potencialidade de uso, após ativação térmica, de argilas contendo baixos teores de caulinita como MCS.

Não havendo diferenças significativas de reatividade é possível atestar a viabilidade de uso de RCV como MCS, sendo necessário somente realizar a fragmentação e moagem (adequação granulométrica), pois o material já está ativado (calcinado). A redução dos custos relacionados à ativação térmica deve ser confrontada com as despesas operacionais de reciclagem para atestar a viabilidade econômica. Essa questão não faz parte do escopo do presente trabalho, o qual se limita na análise comparativa da reatividade de RCV e da argila calcinada em condições controladas, proveniente da matéria-prima utilizada na produção de blocos cerâmicos.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

É apresentado, na Figura 07, um fluxograma conciso do planejamento experimental, com o objetivo de demonstrar, de forma resumida, as etapas realizadas desde a obtenção das amostras de blocos cerâmicos danificados e de matérias-primas argilosas, as quais foram preparadas para a obtenção de RCV (cominuição), matéria-prima argilosa *in natura* e argila calcinada em laboratório (condições controladas) para, posteriormente, serem caracterizadas e, aquelas ativadas termicamente, submetidas aos diferentes ensaios de reatividade e desempenho. O planejamento experimental foi subdividido em duas etapas: (1) Obtenção e caracterização dos materiais e (2) Ensaios de avaliação da atividade pozzolânica.

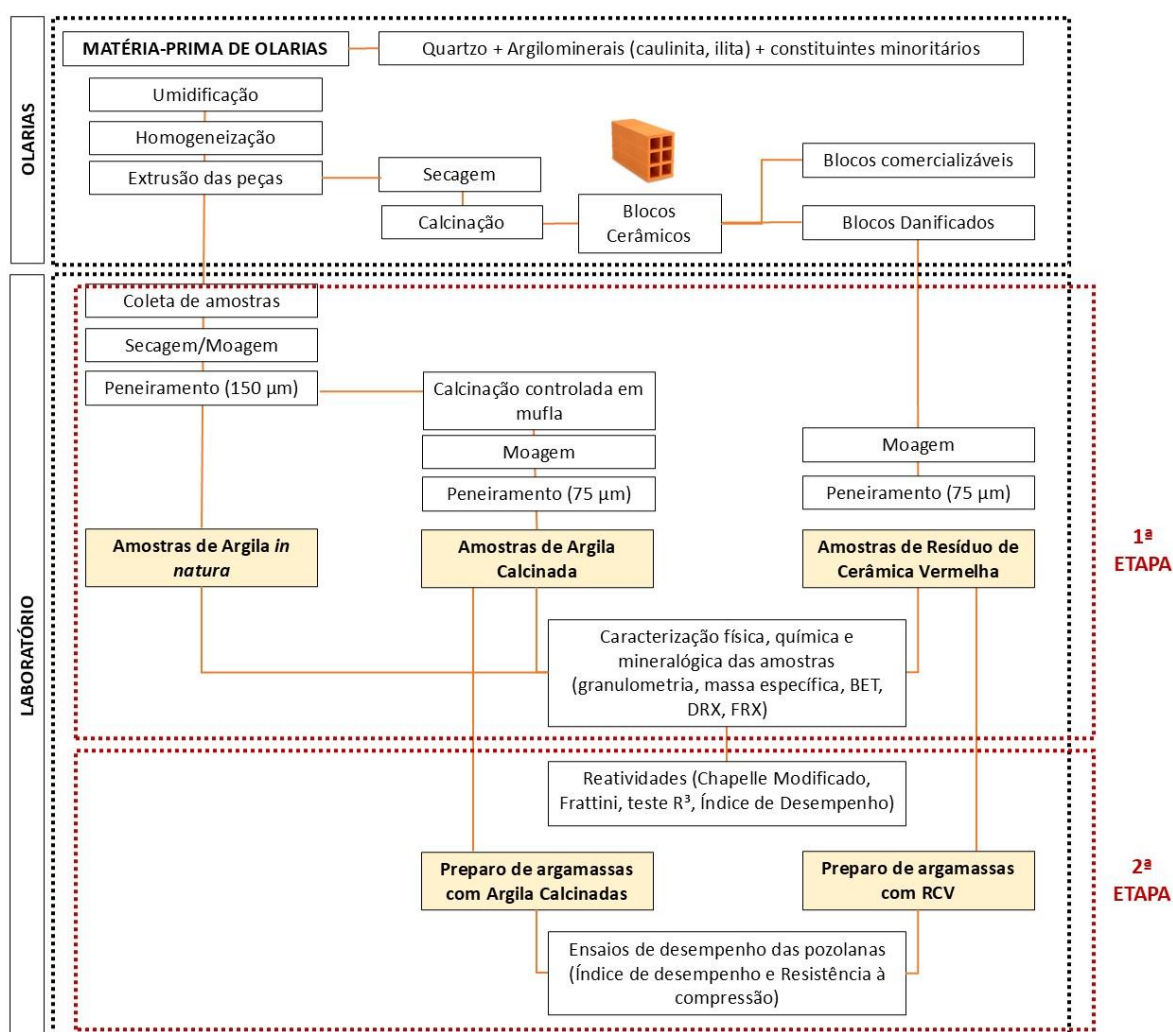


Figura 7: Fluxograma conciso do planejamento experimental.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram matérias-primas argilosas provenientes de três polos ceramistas da região oeste da Bahia, denominados de A, B e C (Figura 8), e blocos cerâmicos danificados e descartados nos respectivos parques fabris.

Polo ceramista A		Coordenada geográfica: 13°13'26.2"S 43°24'06.6"W
Polo ceramista B		coordenada geográfica: 11°45'25.1"S 44°54'39.9"W
Polo ceramista C		coordenada geográfica: 12°00'12.1"S 44°41'56.4"W

Figura 8: Polos ceramistas analisados no estudo.

Os blocos danificados cominuídos constituem as amostras de resíduos de cerâmica vermelha (RCV) a serem utilizados como material cimentício suplementar (MCS). As massas cerâmicas (argilas *in natura*) foram caracterizadas e, posteriormente, submetidas à calcinação controlada, seguida de moagem e peneiramento, para serem utilizadas como MCS de referência, fornecendo parâmetros comparativos com os RCVs.

Os cimentos Portland utilizados foram do tipo CP II – F – 32 e CP V – ARI. O ensaio de índice de desempenho (ID) com cimento Portland aos 28 dias – NBR 5752 (ABNT, 2014) – impõe a utilização do CP II – F – 32 e, portanto, esse ligante foi utilizado. O cimento CP V – ARI também utilizado no mesmo ensaio, passando a ser denominado ID modificado, com o intuito de verificar a influência do tipo de cimento no resultado do ensaio indireto de avaliação de possíveis materiais pozolânicos.

O agregado miúdo utilizado no preparo das argamassas para o ensaio de ID foi a areia normal brasileira, em conformidade com a norma NBR 7214 (ABNT, 2015). No preparo das argamassas para o acompanhamento da evolução da resistência à compressão foi utilizada areia de leito de rio comercializada no município de Barreiras/BA. A massa específica, conforme NBR NM 52, foi de 2,63 g/cm³. A distribuição granulométrica, realizada de acordo com a NBR NM 248, atribuiu módulo de finura de 2,27 ao agregado e dimensão máxima característica de 0,60 mm.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 PRIMEIRA ETAPA: OBTENÇÃO E CARTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE ARGILA E RCV

As massas argilosas *in natura*, denominadas A, B e C, foram coletadas na linha de produção dos blocos, imediatamente após a extrusora, conforme pode ser visto na Figura 9. O motivo da coleta das amostras durante essa fase se deve ao fato que material havia acabado de passar por um processo de umidificação e homogeneização antes da queima, o que garante uma menor variabilidade da composição da massa cerâmica.



Figura 9: Massas argilosas *in natura* passando pela extrusora (esquerda) e na sequência passando pela etapa de corte (direita).

Os blocos extrudados úmidos foram acondicionados em sacos plásticos e, posteriormente, fragmentos desses blocos foram secos em estufa a 105 °C, durante 24 horas, constituindo as amostras das matérias-primas argilosas *in natura* (Figura 10).



Figura 10: Fragmentos de blocos extrudados úmidos acondicionados em estufa para secagem.

Os blocos cerâmicos danificados utilizados para a produção dos RCVs foram coletados nas respectivas olarias, onde havia deposição das peças sinterizadas inaptas para a comercialização (Figura 11).



Figura 11: Peças sinterizadas inaptas para a comercialização.

3.2.1.2 CALCINAÇÃO DAS ARGILAS

As amostras de argilas *in natura*, após a secagem, foram submetidas a uma pré-moagem em moinho de bolas cerâmico (Figura 12). No jarro, com capacidade de 5 litros, foi colocada uma amostra de 1kg e esferas de alumina de diferentes diâmetros (6 esferas de 2” de diâmetro, 13 esferas de 1” de diâmetro e 179 esferas de 3/8” de diâmetro).



Figura 12: Jarro e moinho de bolas (esquerda) e esferas de alumina de diferentes diâmetros (direita).

A moagem foi realizada durante 20 minutos. Posteriormente, o material foi peneirado em abertura de malha de 150 μm (Figura 13). O material retido foi novamente submetido à moagem e peneiramento. Esse processo foi repetido até a completa passagem da amostra pela referida peneira. Essa amostra representa a matéria-prima argilosa *in natura*, utilizada principalmente para a determinação da composição mineralógica, com ênfase no teor de caulinita.



Figura 13: Argila *in natura* sendo peneirada na malha de 150 μm (esquerda) e material após o peneiramento (direita).

Na sequência, as amostras foram calcinadas, utilizando 1 kg de material acondicionado em recipiente metálico de dimensões 10x10x20 cm. A taxa de aquecimento utilizada na mufla foi de 6,5 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até atingir a temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 14). As amostras permaneceram nessa temperatura durante três horas (patamar de estabilização) para, então, sofrerem

resfriamento na própria mufla que fora desligada. Transcorridas 24 horas, as amostras de argila calcinada foram retiradas da mufla e acondicionadas para posterior moagem e peneiramento.



Figura 14: Amostras calcinadas em recipiente metálico na mufla até atingir a temperatura de 800 °C.

3.2.1.3 MOAGEM DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

As amostras de argilas calcinadas foram moídas, durante 20 minutos, em moinho de bolas cerâmico, utilizando uma carga de 1 kg e as esferas de alumina previamente descritas. Na sequência, a argila calcinada moída foi peneirada na abertura de malha de 75 μm . A fração retida foi novamente submetida à moagem e peneiramento. Esse processo foi repetido até a completa passagem da amostra pela referida peneira. As argilas após o processo de moagem e peneiramento ficaram como dispostas na Figura 15.



Figura 15: Argila calcinada moída e peneirada.

Os blocos danificados foram, primeiramente, fragmentados com auxílio de marreta até terem atingido, aproximadamente, 50 mm de dimensão máxima (Figura 16). Na sequência, os fragmentos foram cominuídos em aparelho de abrasão Los Angeles, usando 12 esferas de aço de 47 mm de diâmetro e massa de 445 g, rotacionando a 33 rpm durante 3,5 h. A massa de fragmentos foi de 5 kg. A moagem final do material pulverizado foi executada de forma idêntica à descrita para o preparo das argilas calcinadas.



Figura 16: Blocos danificados fragmentados (esquerda) e aparelho de abrasão Los Angeles (direita).

3.2.1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

I. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) E QUANTIFICAÇÃO POR RIETVELD

As matérias-primas argilosas, os RCVs e as argilas calcinadas foram submetidas à difratometria de raios-X (DRX) para identificação e quantificação, por Rietveld, das fases cristalinas e do teor de amorfos. O equipamento utilizado foi o RIGAKU, modelo ULTIMA IV (Figura 17). O perfil difratométrico foi adquirido entre 5° e $75^\circ 2\theta$, com passo angular de $0,02^\circ 2\theta$ e velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$.



Figura 17: Equipamento DRX Rigaku – Ultima IV.

A análise utilizou tubo com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA. No lado do feixe incidente foram utilizadas uma fenda limitante de divergência de altura (Div. H. L. slit) de 10 mm e uma fenda divergente (Div. slit) de 1°. No lado do feixe difratado foram utilizadas uma fenda de dispersão (Sct. Slit) de 1° e uma fenda receptora (Rec. Slit) de 0,3 mm.

A análise foi realizada no programa X'Pert HighScore Plus. Nas amostras de argilas calcinadas e de RCVs foram utilizados o fluoreto de lítio (LiF) como padrão interno, no teor de 10%, em massa, para a quantificação do teor de amorfos.

A partir do perfil difratométrico e da identificação das fases mineralógicas presentes, foi realizada a quantificação destas pelo método de Rietveld. No refinamento foram utilizadas as estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

II. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica dos cimentos, das argilas calcinadas e dos RCVs foi realizada em equipamento Cilas Particle Size 1180, apropriado para fornecer a distribuição granulométrica de partículas entre 0,04 e 2.500 μm de dimensão.

A distribuição granulométrica dos cimentos foi realizada em álcool isopropílico e, para os materiais argilosos calcinados, em água. Previamente à aquisição dos resultados, as amostras foram submetidas ao ultrassom (60 s) para dispersão das partículas.

III. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET

O ensaio de determinação da área superficial específica BET seguiu todos os procedimentos previstos na C1069-09 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014), empregando o equipamento Nova Station A, com a utilização de nitrogênio, mantendo a temperatura de ensaio em 77,350 K (-195,8 °C).

IV. ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG)

As matérias primas argilosas também foram submetidas à análise térmica (TG/DTG), na qual houve o acompanhamento da perda de massa em função do aumento da temperatura, permitindo, assim, quantificar as fases que contém voláteis na composição (água ou anidrido carbônico) como o auxílio dos respectivos perfis difratométricos. O ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu modelo DTG-60 (Figura 18).



Figura 18: equipamento Shimadzu modelo DTG-60.

Para cada amostra de argila foram colocados 20 mg do material no cadinho de platina, sendo utilizado como atmosfera o gás nitrogênio (N₂), com fluxo de 50 ml/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min entre 35° e 1000°C.

V. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A composição química dos cimentos, das argilas calcinadas e dos RCVs foram obtidas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) em equipamento Bruker S8 Tiger, com gerador de raios-X de 4 kW, fonte de radiação, tubo de Rh e detector WDS. As amostras foram secas ao ar livre antes da realização do ensaio e a perda ao fogo dos materiais foi realizada de acordo com os procedimentos da NM 18 (ABNT, 2012).

3.2.2 SEGUNDA ETAPA: ENSAIOS DA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

3.2.2.1 ENSAIO CHAPELLE MODIFICADO

O ensaio Chapelle modificado quantifica a reatividade de um material silicoso ou sílico-aluminoso, por meio da determinação do teor de óxido de cálcio fixado para a formação de compostos hidratados.

O ensaio foi executado nas amostras de argilas calcinadas e de RCVs, conforme as recomendações da norma NBR 15895 (ABNT, 2010a), no qual consiste, basicamente, em manter em banho-maria termostatzado sob agitação tipo “dubnoff”, por um período de 16 ± 2 horas, à temperatura de $(90 \pm 5) ^\circ\text{C}$, uma mistura de 1,0 (um) grama de adição mineral e 2,0 (dois) gramas de óxido de cálcio (CaO) em 250 mL de água, acondicionada em Erlenmeyer polimérico (Figura 19).



Figura 19: Amostras em Erlenmeyer polimérico sob banho-maria termostatzado com agitação tipo “dubnoff”.

De acordo com Raverdy *et al.* (1980), o material pode ser considerado pozolânico se fixar, no mínimo, 330 mg CaO/g de amostra (equivalente a 436 mg Ca(OH)₂/g de amostra).

3.2.2.2 POZOLANICIDADE DE CIMENTO PORTLAND POZOLÂNICO – ENSAIO FRATTINI

O ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico foi realizado de acordo com as especificações da norma NBR 5753 (ABNT, 2010b). A pozolanicidade foi estimada por comparação entre a concentração de íons cálcio, expressa como óxido de cálcio, presente em solução aquosa em contato com o cimento hidratado, após um período fixado (tempo compreendido entre 8 e 15 dias), e a quantidade de íons cálcio capaz de saturar uma solução de mesma alcalinidade. A composição cimentícia satisfaz o ensaio, ou seja, apresenta resultado positivo, se a concentração de íons cálcio na solução for menor do que a concentração de saturação.

No ensaio com as amostras de argilas calcinadas e RCVs foi utilizado um teor de 30%, em massa, na substituição parcial do cimento Portland do tipo CP V – ARI. O teor adotado está em sintonia com aquele normalmente utilizado na produção do cimento Portland do tipo CP IV e também com o cenário no qual o fator clínquer é da ordem de 59%, conforme previsto para o ano de 2030, segundo o Roadmap Tecnológico do Cimento (SNIC/ABCP, 2019). No cimento CP IV, considerando um teor de material carbonático de 10% e de material pozolânico de 30%, o complemento (60%) é suprido pelo clínquer + sulfatos de cálcio, cumprindo as exigências da norma NBR 16697 (ABNT, 2018).

O ensaio Frattini (ABNT, 2010b) realizado com o cimento CP V – ARI. A escolha do cimento CP V – ARI como referência se fundamenta no maior teor de clínquer + sulfatos de cálcio na composição (mínimo de 90%) e teor máximo de 10% de material carbonático (ABNT, 2018). Dessa forma é possível avaliar a reatividade do MCS sem qualquer interferência de outra adição mineral ativa e, também, ampliar o teor de substituição do cimento Portland, já que esse cimento é, dentre os comerciais, o que produz o maior teor de portlandita durante a hidratação.

3.2.2.3 TESTE R³ (RAPID, RELEVANT AND RELIABLE)

A atividade pozolânica de argilas calcinadas e de RCVs pode ser quantificada por meio do teste rápido, relevante e confiável (rapid, relevant and reliable - R³), desenvolvido por Avet *et al.* (2016) para avaliar a reatividade de argilas calcinadas provenientes de matéria-prima argilosa contendo caulinita em teores até 95%.

As amostras (pastas) foram compostas por água, hidróxido de cálcio p.a., argila calcinada, hidróxido de potássio (KOH) e sulfato de potássio (K₂SO₄), conforme a proporção apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Proporção de mistura para o teste R³ para sistema pozolânico considerando um teor de argila calcinada de 30%, em massa.

Material calcinado (g)	Hidróxido de cálcio (g)	K ₂ SO ₄ (g)	KOH (g)	Água (g)
12,50	37,50	1,47	0,32	60,00

Após a mistura, a pasta foi moldada em recipiente plástico cilíndrico, selada e exposta à temperatura de 40 °C durante 24 horas (Figura 20). Na sequência, a pasta foi cortada para a obtenção de três discos de aproximadamente 3 cm de diâmetro e 4 mm de espessura (conforme Figura 21).



Figura 20: Mistura de pastas para o teste R³ (esquerda) e pastas moldadas em recipientes plásticos na estufa (direita).



Figura 21: Discos das pastas a serem ensaiadas no Ensaio R³.

Os discos, acomodados em cadinhos de alumina, foram submetidos à secagem em estufa a 110 °C até a constância de massa. A secagem foi considerada completa quando a variação de massa dos discos, no intervalo de 1 dia, não exceder 0,5%. Nesse processo a água livre é evaporada, restando nas amostras apenas a água quimicamente combinada. Após a determinação da massa inicial ($m_{110^{\circ}\text{C estabilizada}}$), os discos foram expostos, em mufla, à temperatura de 400 °C durante 2 horas e, na sequência, resfriados até a temperatura de 110 °C, para a determinação da massa final ($m_{110^{\circ}\text{C resfriada}}$). O teor de água quimicamente combinada (AQC) como hidratos, em decorrência da atividade pozolânica do material testado, foi determinado por meio da Equação 1.

$$AQC = 100 \times \frac{m_{110^{\circ}\text{C estabilizada}} - m_{110^{\circ}\text{C resfriada}}}{m_{110^{\circ}\text{C estabilizada}}} \quad \text{Equação 1}$$

Quanto maior o teor de água quimicamente combinada, maior o teor de hidratos formados e, provavelmente, maior o efeito sobre a resistência à compressão do sistema cimentício que contém o material testado.

3.2.2.4 ÍNDICE DE DESEMPENHO

O ensaio de índice de desempenho (ID) seguiu as recomendações da norma NBR 5752 (ABNT, 2014). A constatação indireta da pozolanicidade do material é realizada em argamassa com 25% de substituição, em massa, de cimento Portland do tipo CP II - F pelo MCS a ser testado. A argamassa contendo o possível material pozolânico, conforme o

requisito da norma NBR 12653 (ABNT, 2015) para a classificação como material pozolânico, deve apresentar, aos 28 dias, resistência à compressão no mínimo igual a 90% da resistência à compressão da argamassa de referência (sem substituição). Já a norma NBR 16697 (ABNT, 2018) estabelece que a adição a ser utilizada como material pozolânico para a produção de cimento Portland dos tipos CP II – Z e CP IV deve apresentar um ID mínimo de 75%. Fica evidente que o requisito a ser atendido pelo possível material pozolânico para o uso em concreto, argamassa e pasta é mais restritivo, o que inviabiliza a utilização de MCS de baixa reatividade na elaboração de composição cimentícia nas aplicações correntes. Por outro lado, a exigência quanto à reatividade para a produção de cimento Portland pozolânico é mais branda, o que possibilita a utilização de argilas calcinadas menos reativas, ou seja, provenientes de matérias-primas com menores teores de caulinita. Essa disparidade nas exigências deve ser considerada, sobretudo, quando se trata da redução do fator clínquer no cimento Portland, de tal forma que o material pozolânico utilizado na produção de cimento Portland pelas cimenteiras pode ser menos reativo, desde que o produto final cumpra os requisitos físico-químicos e, principalmente, os requisitos mecânicos apresentados na norma NBR16697 (ABNT, 2018).

O índice de desempenho (ID) é determinado pela Equação 2.

$$ID = \frac{F_{cB}}{F_{cA}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

ID – Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias;

F_{cB} – Resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados com cimento e material pozolânico (argamassa B) (MPa);

F_{cA} – Resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com cimento Portland (argamassa A) (MPa);

A influência do tipo de cimento no resultado do ensaio foi avaliada por meio do uso de cimento Portland do tipo CP V – ARI que, nesse caso, foi denominado ID modificado.

A Tabela 2 apresenta as proporções de mistura unitárias das argamassas que foram moldadas para a realização do ensaio de índice de desempenho (ID).

A mistura mecânica foi realizada de acordo com a rotina apresentada na norma NBR 7215 (ABNT, 2019). A Figura 22 apresenta o aspecto após a mistura de uma das argamassas contendo material argiloso calcinado.

Tabela 2: Proporções de mistura unitárias das argamassas, executadas com CP II – F – 32 e CP V – ARI.

Argamassas	Proporção de materiais (kg)				Teor de aditivo (%) ³	
	Cimento	Material calcinado	Agregado miúdo ¹	Relação água/ligante ²	ID CP II – F -32	ID modificado CP V - ARI
Referência	1,00	-			--	0,2
RCV A	0,75	0,25			0,4	0,7
Argila Calcinada A	0,75	0,25			0,5	1,0
RCV B	0,75	0,25	3,00	0,48	0,5	0,7
Argila Calcinada B	0,75	0,25			0,5	1,0
RCV C	0,75	0,25			0,7	0,7
Argila Calcinada C	0,75	0,25			0,7	0,7

¹ Areia Normal brasileira conforme a ABNT NBR 7214.

² Relação água/ligante: relação entre a quantidade de água na mistura e o total de ligantes (cimento + material calcinado).

³ Teor de aditivo: teor percentual de aditivo em relação à massa de ligantes (cimento + material calcinado). O teor de aditivo superplastificante utilizado foi o necessário para manter o índice de consistência das argamassas com materiais calcinados em ± 10 mm do obtido na argamassa de referência, determinado conforme NBR 7215 (ABNT, 2019). No ID modificado (CP V – ARI) foi necessário o uso de aditivo superplastificante já na argamassa de referência para garantir coesão e fluidez adequadas para a determinação do índice de consistência. O índice de consistência da argamassa de referência misturada com CP II – F foi de 173 mm e com CP V – ARI foi de 185 mm.



Figura 22: Mistura mecânica para preparo de argamassas para o ensaio de índice de desempenho (ID).

Imediatamente após a preparação da argamassa foi realizada a determinação do índice de consistência. Durante a moldagem, manteve-se a forma troncônica, com sua base maior

apoiada na mesa, enquanto, com o auxílio da espátula, colocou-se a argamassa na forma, em três camadas da mesma altura e, com soquete normal, aplicou-se 15, 10 e 5 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos, respectivamente, nas primeira, segunda e terceira camadas. Removeu-se o material que ultrapassar a borda superior e alisou o topo com a régua. Terminado o enchimento, retirou-se imediatamente a forma e, em seguida, a mesa foi movida caindo 30 vezes em aproximadamente 30 s, provocando o abatimento e espalhamento do tronco de cone da argamassa. A medida do diâmetro da base do tronco de cone de argamassa, após o espalhamento, foi realizada com auxílio de uma régua e expressa em milímetros. O índice de consistência da argamassa representa a média aritmética de duas medidas diametrais realizadas ortogonalmente (Figura 23).

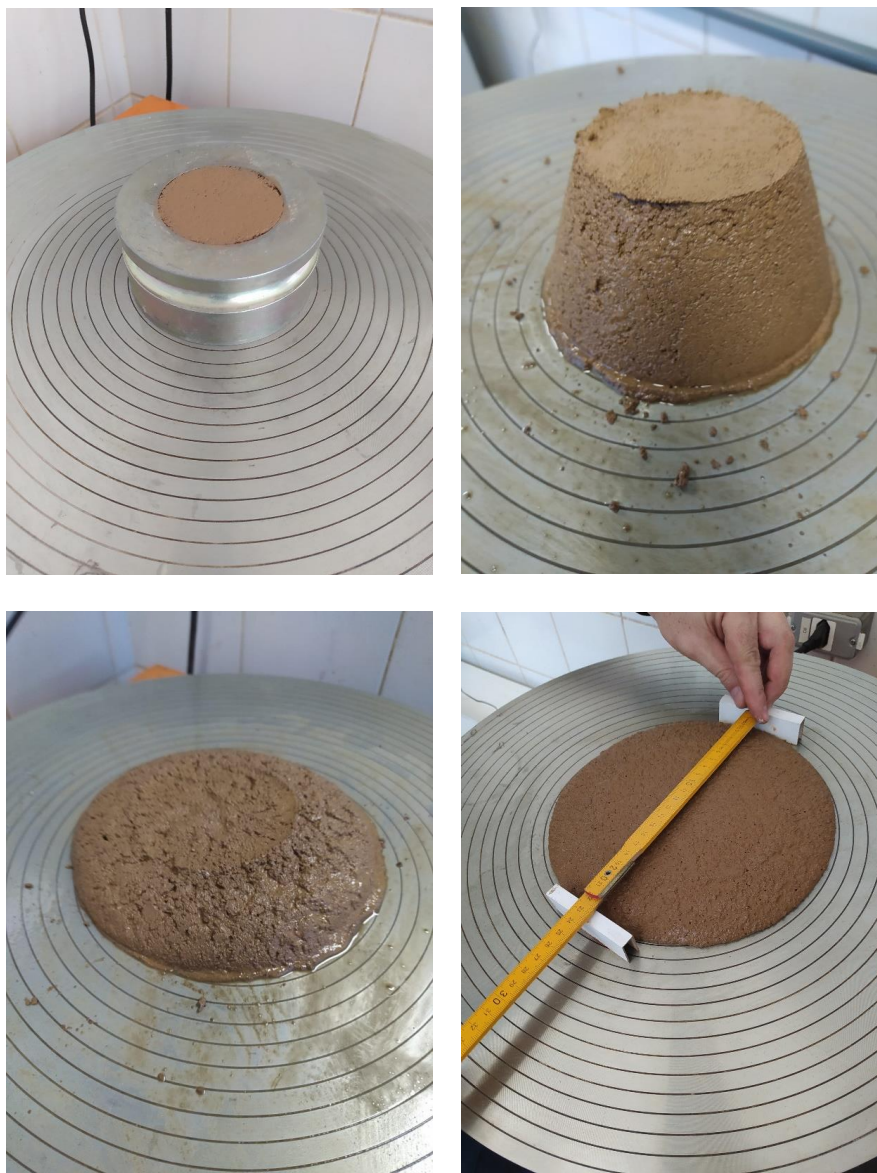


Figura 23: Determinação do índice de consistência normal.

A moldagem dos corpos-de-prova foi realizada imediatamente após o ensaio de consistência e com a maior rapidez possível. A colocação da argamassa na forma foi feita com o auxílio da espátula, em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com o soquete padrão, homogeneamente distribuídos. Esta operação foi terminada com a rasadura do topo dos corpos-de-prova. Sobre corpos de prova, após a moldagem, foram colocadas placas de vidro para evitar a evaporação superficial da água de mistura, conforme apresentado na Figura 24.

Os corpos-de-prova, após 24 horas da moldagem, foram retirados das formas, identificados e imersos, separados entre si em tanque de água (não corrente) saturada com cal para a cura, onde permaneceram até o momento do ensaio (28 dias).



Figura 24: Corpos de prova de argamassas para o ensaio de índice de desempenho (ID).

Para a ruptura à compressão, o corpo-de-prova foi acondicionado entre pratos metálicos que acomodam discos de neoprene de dureza 70 *shore*, responsáveis pela distribuição homogênea da carga sobre a área de carregamento. A máquina universal da marca EMIC, modelo DL 30000, foi utilizada na realização dos ensaios. A Figura 25 apresenta um CP disposto na máquina em momento imediatamente antes do ensaio e, também, um detalhe do CP após a ruptura por compressão. A velocidade de carregamento foi equivalente a $(0,25 \pm 0,05)$ MPa/s.

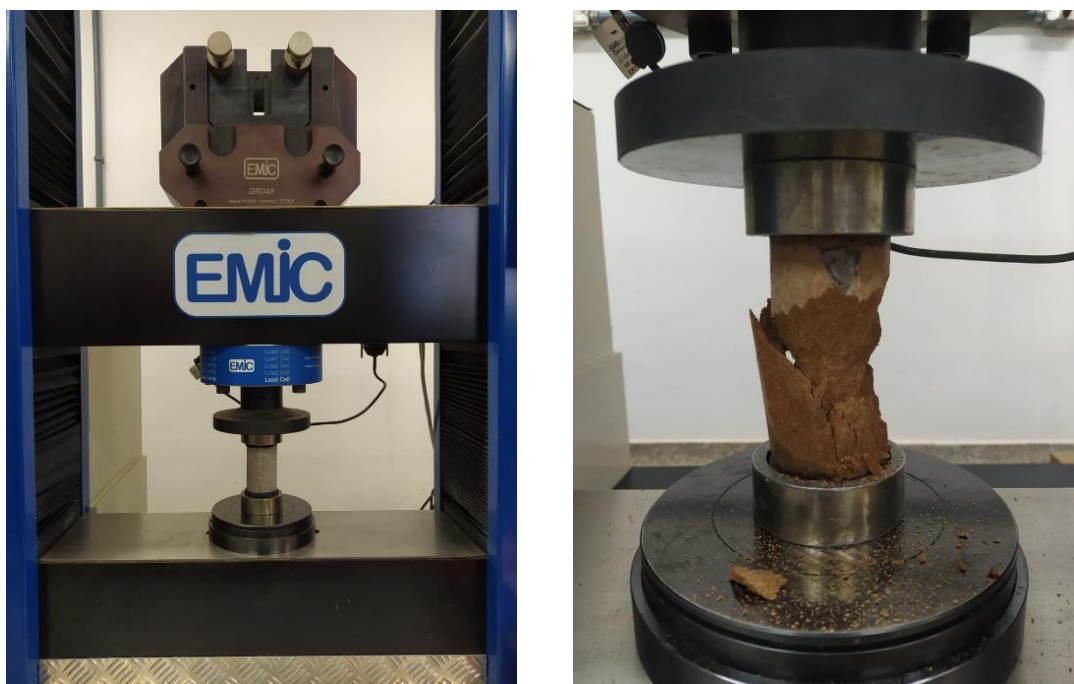


Figura 25: Ruptura à compressão sendo realizada em prensa universal da marca EMIC, modelo DL 30000.

3.2.2.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS

Os efeitos da utilização das amostras de RCV e argilas calcinadas na composição das matrizes cimentícias foram avaliados em argamassas, moldadas em corpos de prova cilíndricos de Ø5 x 10 cm, de acordo com as diretrizes da NBR 7215 (ABNT, 2019), considerando um teor de substituição de 30%, em massa, do cimento Portland do tipo CP V - ARI. A Tabela 3 apresenta as proporções de mistura unitárias das argamassas.

Tabela 3: Proporções de mistura unitárias das argamassas.

Argamassas	Quantidade de materiais (kg)			Relação água/aglomerante*
	Cimento CP V - ARI	MCS	Agregado miúdo	
REF	1,0	---		
Misturas com RCV	0,7	0,3	3,0	0,48
Misturas com argila calcinada	0,7	0,3		

*Relação água/aglomerante: relação entre a quantidade de água na mistura e a quantidade total de aglomerantes (cimento + material calcinado).

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados aos 7, 28, 56 e 91 dias, seguindo as diretrizes da NBR 7215 (ABNT, 2019). As irregularidades das superfícies planas foram mitigadas pela interposição de discos de neoprene, de dureza 70 shore, acomodados em pratos de aço. Em cada idade de ensaio foram rompidos 4 corpos de prova.

3.2.3 VARIÁVEIS DA PESQUISA

As variáveis independentes serão aquelas manipuladas na pesquisa, enquanto as variáveis dependentes serão descobertas. Assim, as análises serão realizadas com manipulação de variáveis independentes e observação de variáveis dependentes. As variáveis independentes e dependentes da Pesquisa estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1: Variáveis independentes e dependentes da Pesquisa.

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES	VARIÁVEIS DEPENDENTES
Difração de Raios-X	- Tipos de argilas <i>in natura</i> de diferentes jazidas (A, B e C) - Tipos de RCVs e argilas calcinadas (A, B e C)	Presença de caulinita ou outras estruturas cristalinas.
Quantificação por Rietveld	Tipos de argilas <i>in natura</i> de diferentes jazidas (A, B e C)	Quantificação dos teores de caulinita.
Análise térmica (TG/DTG)	Tipos de argilas <i>in natura</i> de diferentes jazidas (A, B e C)	Faixa de temperatura que ocorre a desidroxilação das estruturas argilosas.
Distribuição granulométrica	- Tipos de RCVs. (A, B e C) - Tipos de argilas calcinadas em laboratório (A, B e C)	- Distribuição do tamanho de partículas; - Verificar a eficiência do processo de moagem e peneiramento.
Espectroscopia de fluorescência de raios-X	- Tipos de RCVs (A, B e C) - Tipos de argilas calcinadas em laboratório (A, B e C)	Composição química (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃; álcalis totais e perda ao fogo)
Superfície específica BET	- Tipos de RCVs (A, B e C) - Tipos de argilas calcinadas em laboratório (A, B e C)	Determinação da área superficial específica
Método de Chapelle modificado	- Tipos de RCVs (A, B e C) - Tipos de argilas calcinadas em laboratório (A, B e C)	Teor de óxido de cálcio fixado para a formação de compostos hidratados

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES	VARIÁVEIS DEPENDENTES
Ensaio Frattini	▪ Tipos de RCVs (A, B e C) ▪ Tipos de argilas calcinadas em laboratório (A, B e C)	▪ Concentração de íons cálcio, expressa como óxido de cálcio, presente em solução aquosa em contato com o cimento hidratado
Teste R ³	▪ Tipos de RCVs (A, B e C) ▪ Tipos de argilas calcinadas em laboratório (A, B e C)	▪ Determinação do teor de água quimicamente combinada
Índice de desempenho	▪ Tipo de cimento; ▪ Teor de substituição de cimento por material pozzolânico nos traços (RCV e argilas calcinadas A, B e C); ▪ Relação material cimentício/areia; ▪ Relação água/aglomerante.	▪ Relação da resistência à compressão da argamassa com pozolana e da argamassa de referência
Evolução da Resistência à compressão	▪ Tipo de cimento; ▪ Teor de substituição de cimento por material pozzolânico nos traços (RCV e argilas calcinadas A, B e C); ▪ Relação material cimentício/areia; ▪ Relação água/aglomerante.	▪ Resistência à compressão das argamassas

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos segundo o programa experimental proposto são apresentados por etapas de análise: (1) caracterização dos materiais e (2) ensaios da avaliação da atividade pozolânica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

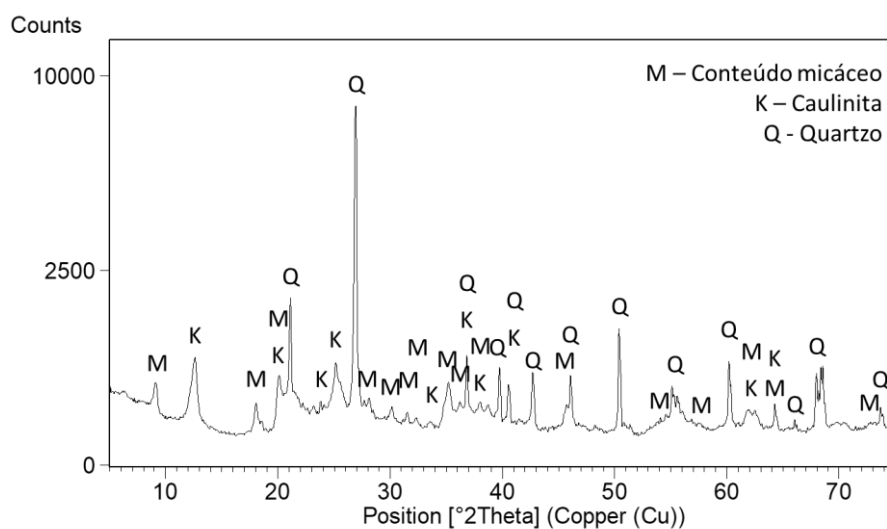
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS

Os perfis difratométricos da matéria-prima argilosa A e seus respectivos RCV e argila calcinada são apresentados na Figura 26. A matéria-prima *in natura* era constituída de caulinita, conteúdo micáceo (provavelmente uma fração de muscovita e uma fração de illita) e quartzo. Após a queima, tanto no RCV quanto na argila calcinada, a caulinita não foi mais identificada, restando picos característicos de quartzo e conteúdo micáceo, além do fluoreto de lítio utilizado como padrão interno.

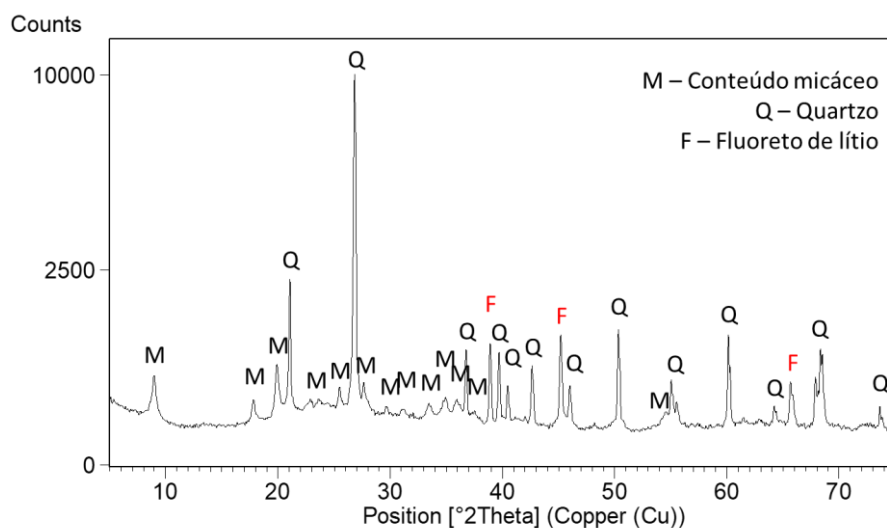
De maneira análoga ao material A, observou-se que a matéria-prima *in natura* B era constituída também de caulinita, conteúdo micáceo e quartzo, não sendo mais identificada a caulinita após a queima, tanto no RCV quanto na argila calcinada, conforme pode ser visto nos perfis difratométricos apresentados na Figura 27.

Para o material C (Figura 28), observou-se a presença também de caulinita, conteúdo micáceo e quartzo na sua matéria-prima, porém no RCV C, diferentemente dos Resíduos A e B, observou-se ainda a presença desses mesmos constituintes, não sendo a caulinita completamente desidroxilada durante a sinterização (queima) dos blocos cerâmicos. O fato do RCV C ainda apresentar caulinita residual pode estar atribuído a uma queima não tão eficiente na Olaria C. Para a argila calcinada C, a caulinita não foi mais identificada, restando picos característicos de quartzo e conteúdo micáceo, além do fluoreto de lítio utilizado como padrão interno.

Argila in natura A



Resíduo de Cerâmica Vermelha A (RCV A)



Argila Calcinada A

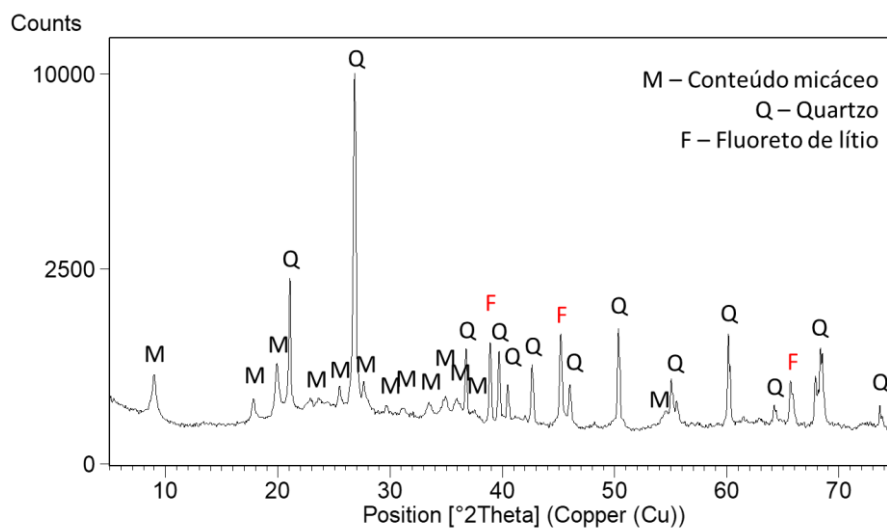
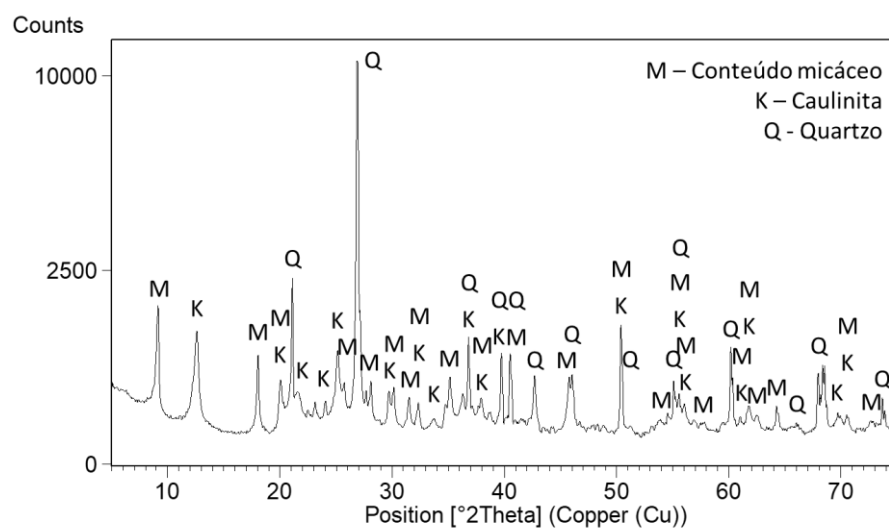
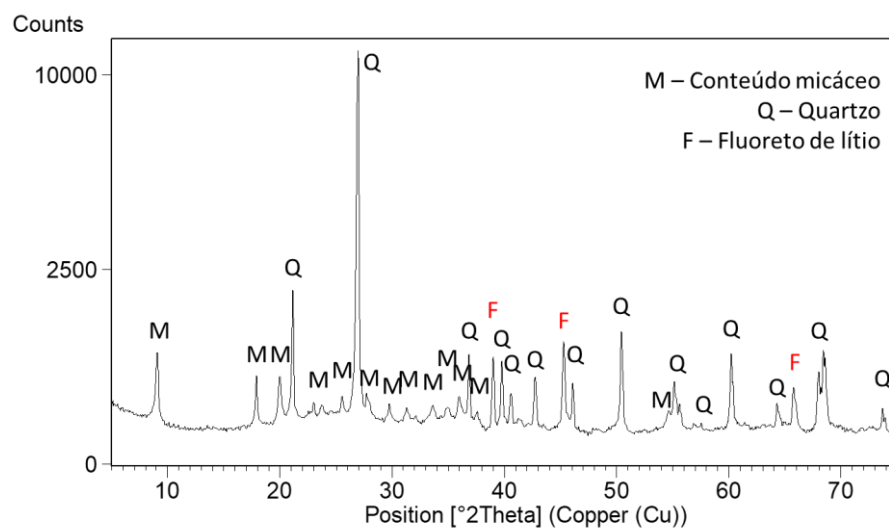


Figura 26: Perfis difratométricos da matéria-prima argilosa A e respectivos RCV e argila calcinada

Argila in natura B



Resíduo de Cerâmica Vermelha B (RCV B)



Argila Calcinada B

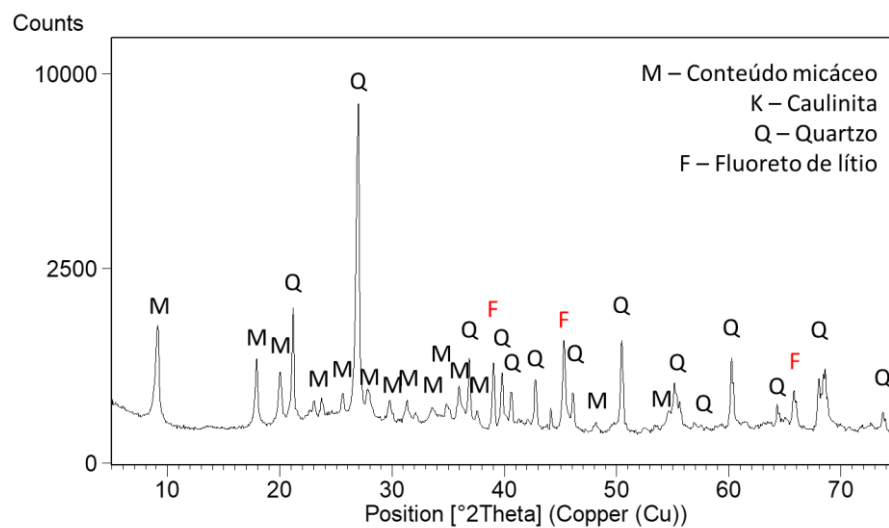
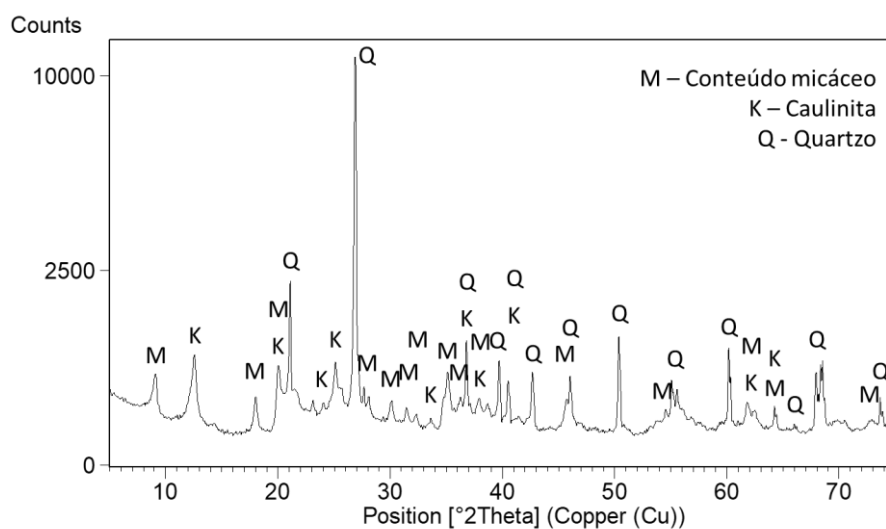
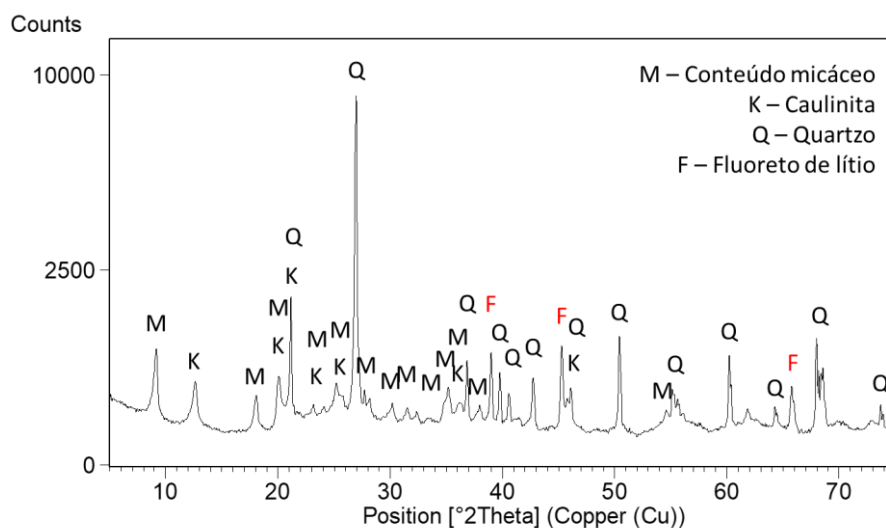


Figura 27: Perfis difratométricos da matéria-prima argilosa B e respectivos RCV e argila calcinada

Argila in natura C



Resíduo de Cerâmica Vermelha C (RCV C)



Argila Calcinada C

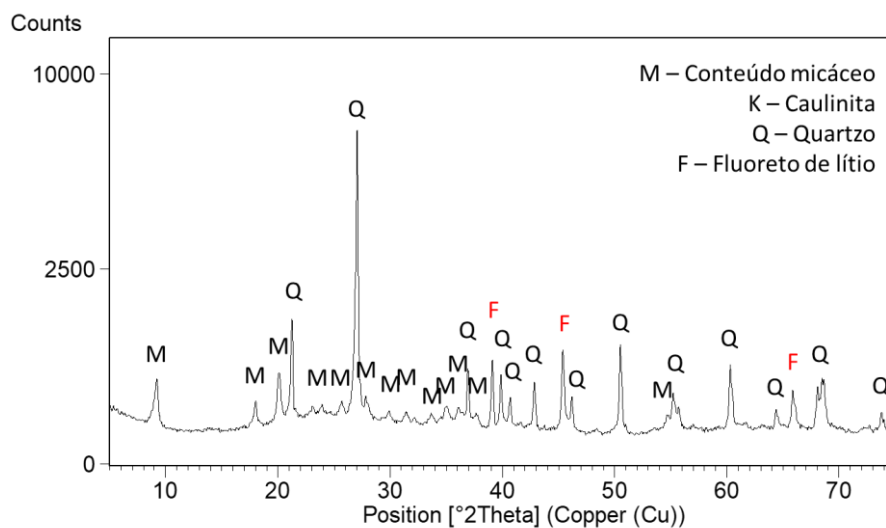


Figura 28: Perfis difratométricos da matéria-prima argilosa C e respectivos RCV e argila calcinada

A Tabela 4 apresenta os teores das fases cristalinas contidos nas argilas *in natura* A, B e C, quantificados por DRX/Rietveld. Nos respectivos RCVs e argilas calcinadas foram quantificados, além das fases cristalinas, os teores de amorfos, em decorrência do uso de padrão interno (fluoreto de lítio).

Tabela 4: Composição mineralógica das argilas A, B e C e dos respectivos RCVs e argilas calcinadas

Amostra	Material	Fases Mineralógicas				Goodness Of Fit*
		Caulinita	Conteúdo Micáceo	Quartzo	Teor de amorfos	
A	Argila <i>in natura</i>	31,9%	29,4%	38,7%	-	1,57
	RCV	-	31,8%	34,8%	33,4%	1,39
	Argila Calcinada	-	27,7%	37,2%	35,1%	1,72
B	Argila <i>in natura</i>	23,1%	32,9%	44,0%	-	2,17
	RCV	-	18,8%	45,6%	35,6%	1,85
	Argila Calcinada	-	26,7%	39,8%	31,7%	1,53
C	Argila <i>in natura</i>	30,6%	26,1%	43,3%	-	3,19
	RCV	13,3%	27,3%	34,7%	24,7%	3,95
	Argila Calcinada	-	29,4%	29,2%	41,5%	2,48

*Goodness of fit: parâmetro estatístico que representa a diferença entre os resultados medidos e os calculados pelo método de Rietveld. Quanto mais próximo à unidade, maior a fidelidade do modelo numérico aos resultados experimentais.

Na argila A havia, inicialmente, 31,9% de caulinita, enquanto na argila B, 23,1% e na argila C tinha 30,6%. Após a queima para fabricação dos artefatos de cerâmica houve total desidroxilação da caulinita para os RCV A e B e ficou ainda um percentual residual de 13,3% de caulinita para o RCV C. Após a calcinação em laboratório, houve total desidroxilação da caulinita em todos os três materiais.

Os teores de amorfos quantificados foram de 33,4% para o RCV A, 35,1% para a argila calcinada A, 35,6% para o RCV B e 31,7% para a argila calcinada B, 24,7% para o RCV C e 41,5% para a argila calcinada C.

Quanto às micas, os valores apresentaram uma pequena variação entre o conteúdo micáceo nas argilas *in natura* em relação a materiais calcinados, o que leva considerar que o material possuía um conteúdo majoritariamente de muscovita (devido à sua menor reatividade) e minoritariamente de illita.

A caracterização mineralógica foi realizada em uma única amostra para cada material (argilas *in natura*, RCVs e argilas calcinadas). Tal situação pode inserir uma variabilidade nas amostras, pois mesmo após um criterioso processo de homogeneização dos materiais, a coleta

de aproximadamente 1,0 grama para a realização do ensaio de DRX pode resultar em uma porção do material com maior concentração de determinadas fases cristalinas.

As figuras 29 e 30 trazem perfis difratométricos dos cimentos Portland utilizados no estudo que foram do tipo CP II – F – 32 e CP V – ARI, sendo na lateral apresentados os teores das fases cristalinas quantificados por Rietveld.

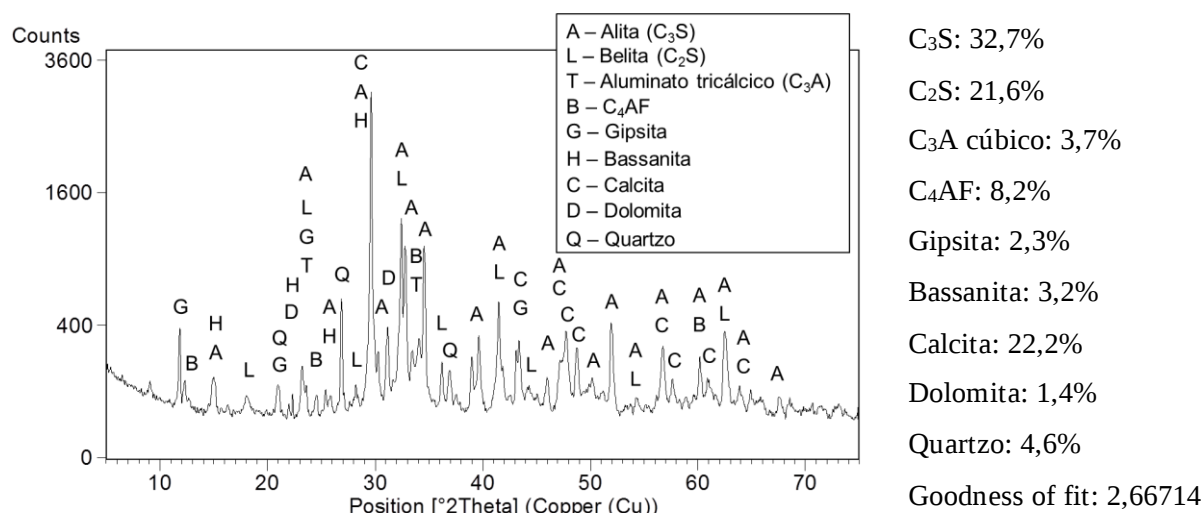


Figura 29: Perfil difratométrico do cimento CP II – F – 32.

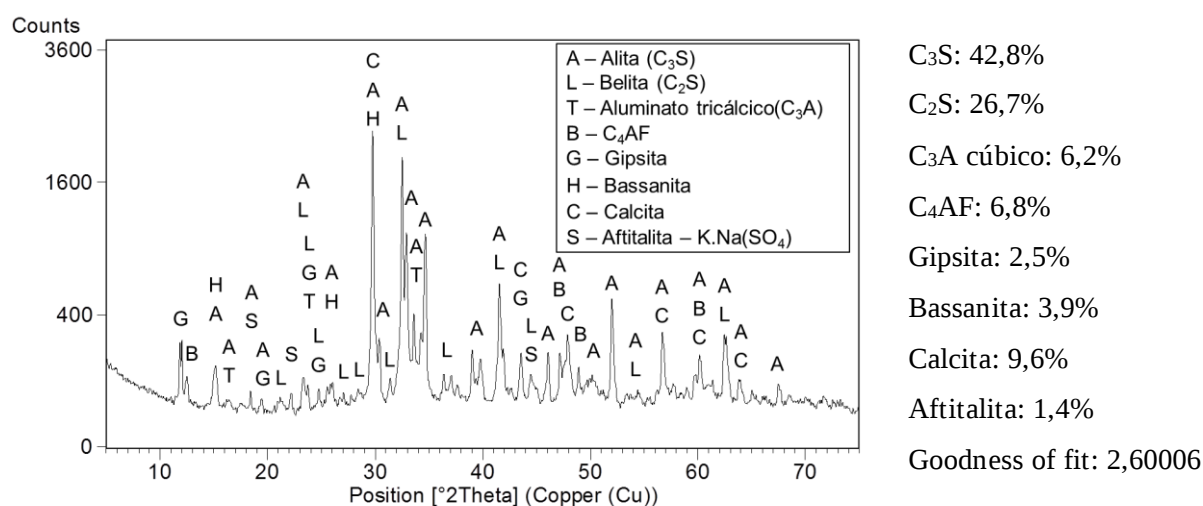


Figura 30: Perfil difratométrico do cimento CP V - ARI.

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam as curvas termogravimétricas das argilas A, B e C, respectivamente. A partir da temperatura ambiente até aproximadamente 200°C, as perdas de massa referem-se à liberação da água fisicamente adsorvida e à decomposição da matéria orgânica residual. Já a perda de massa que ocorre entre 190°C e 850°C para a argila A é

devido à desidroxilação da caulinita e do conteúdo micáceo, sendo a desidroxilação observada entre 175°C e 940° C para a argila B e entre 175°C e 800° C para a argila C.

Nos intervalos observados, perda foi de 6,02% para a argila A (Figura 31), 5,88% para a argila B (Figura 32) e 6,39% para a argila C (Figura 33).

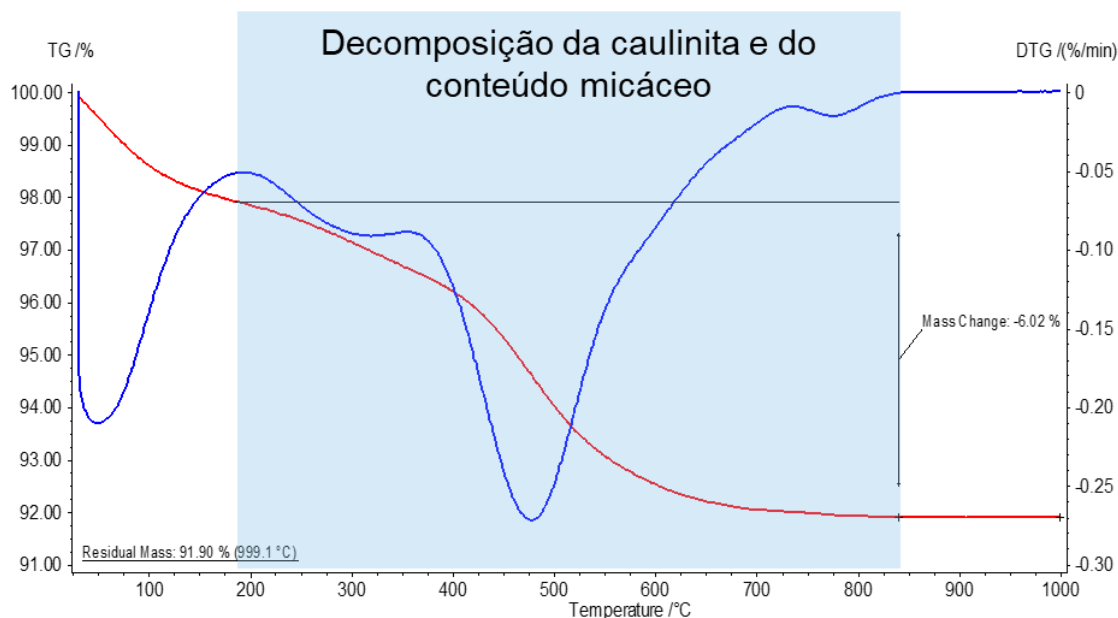


Figura 31: Curva termogravimétrica da argila in natura A

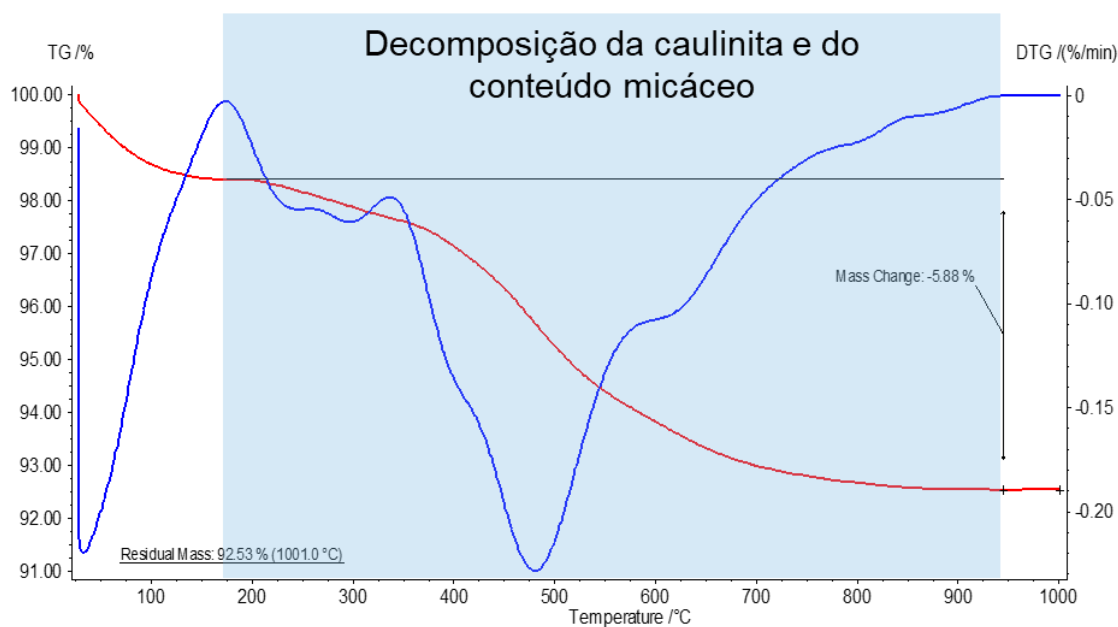


Figura 32: Curva termogravimétrica da argila in natura B.

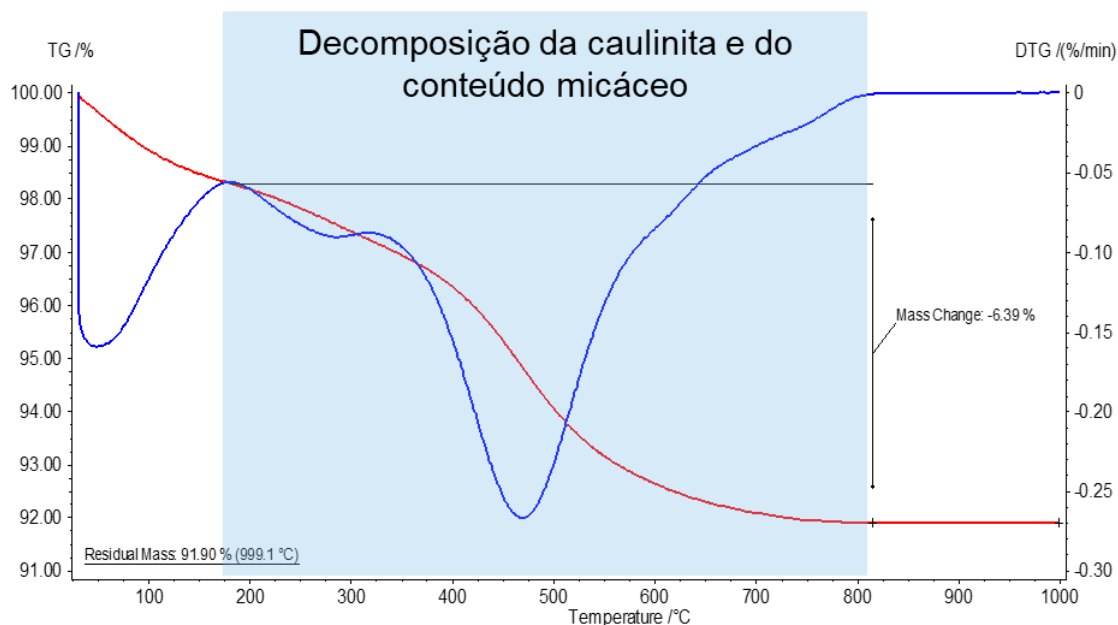


Figura 33: Curva termogravimétrica da argila in natura C.

De acordo com a análise quantitativa realizada pelo método de Rietveld aplicado aos perfis difratométricos das argilas, considerando o somatório de percentual do teor de caulinita e de conteúdo micáceo e a com respectiva equação estequiométrica dessas duas fases, as perdas de massa deveriam ser de 6,45% para a argila A, de 5,46% para a argila B e de 6,04% para a argila C. Ao passo que na análise térmica chegou-se a um valor de 6,02%, 5,88% e 6,39%, respectivamente. Portanto, fica evidente que há divergência entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização (DRX/Rietveld e TG/DTG).

A partir dos resultados quantitativos obtidos por Rietveld, podem-se estimar os teores de água constitutiva de cada um dos argilominerais em análise (caulinita e conteúdo micáceo) e, consequentemente, aplicar esses resultados à perda de massa determinada na análise térmica, com o intuito de inferir os teores de cada um dos argilominerais. A Tabela 5 apresenta os resultados estimados de caulinita e conteúdo micáceo a partir da perda de massa ocorrida entre 190°C e 850°C para a argila A, entre 175°C e 940°C para a argila B e entre 175°C e 800°C para a argila C, tomando como base os teores quantificados por Rietveld.

A divergência nos resultados decorre da variabilidade das amostras de argila que, apesar do rigor no preparo, influenciou na homogeneidade da porção de material utilizada nos ensaios de caracterização.

Tabela 5: Teores dos argilominerais obtidos por DRX/Rietveld e estimados pela perda de massa entre intervalos personalizados para cada argila na TG/DTG.

Amostra	Fases	Difratometria De Raios-X (DRX)				Análise Térmica (TG/DTG)		
		Rietveld		Água (%)		Perda De Massa (%)	Água Constitutiva (%)	Teor (%)
		Teor (%)	Constitutiva	Total	Parcela Relativa			
A	Caulinita	31,9%	4,45%	6,45%	69,1%	6,02%	3,51%	29,8%
	Conteúdo Micáceo	29,4%	2,00%		30,9%		1,58%	27,5%
B	Caulinita	23,1%	3,22%	5,46%	59,1%	5,88%	2,71%	24,9%
	Conteúdo Micáceo	32,9%	2,23%		40,9%		1,87%	35,5%
C	Caulinita	30,6%	4,27%	6,04%	70,7%	6,39%	3,75%	32,4%
	Conteúdo Micáceo	26,1%	1,77%		29,3%		1,55%	27,6%

Considerando os resultados apresentados na Tabela 05, obteve-se uma média entre os valores estimados por DRX/Rietveld e os valores estimados pela perda de massa na TG/DTG de 30,8% de teor de caulinita para a argila A, de 24,0% para a argila B e 31,5% para a argila C (conforme pode ser visto na Tabela 06).

Tabela 6: Teores médio para a caulinita considerando os valores obtidos por DRX/Rietveld e estimados pela perda de massa entre intervalos personalizados para cada argila na TG/DTG.

Amostra	Valor médio para o Teor de caulinita	Desvio padrão	Coefficiente de variação
A	30,8%	1,5%	4,8%
B	24,0%	1,3%	5,3%
C	31,5%	1,2%	4,0%

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

As curvas de distribuição granulométrica dos RCVs e das argilas calcinadas A, B e C são apresentadas nas Figuras 34, 35 e 36. Os materiais calcinados provenientes da mesma argila apresentaram distribuições granulométricas similares nos casos dos materiais A e B, o que permite a análise comparativa dos diversos resultados apresentados no presente trabalho para, sobretudo, evidenciar se há motivação, ou não, para restringir o uso do RCV em relação à argila calcinada produzida em condições controladas.

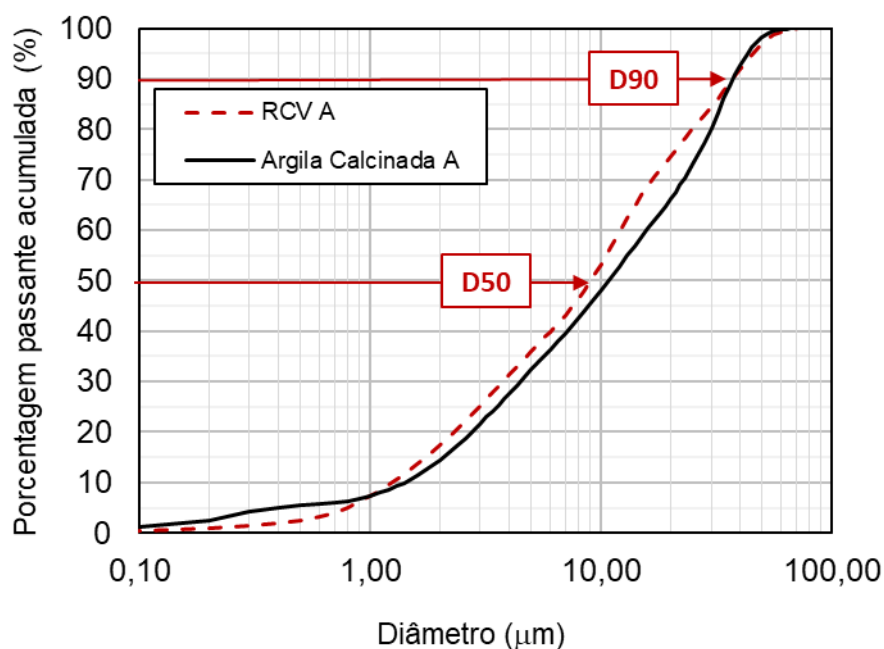


Figura 34: Distribuição granulométrica do RCV e argila calcinada A.

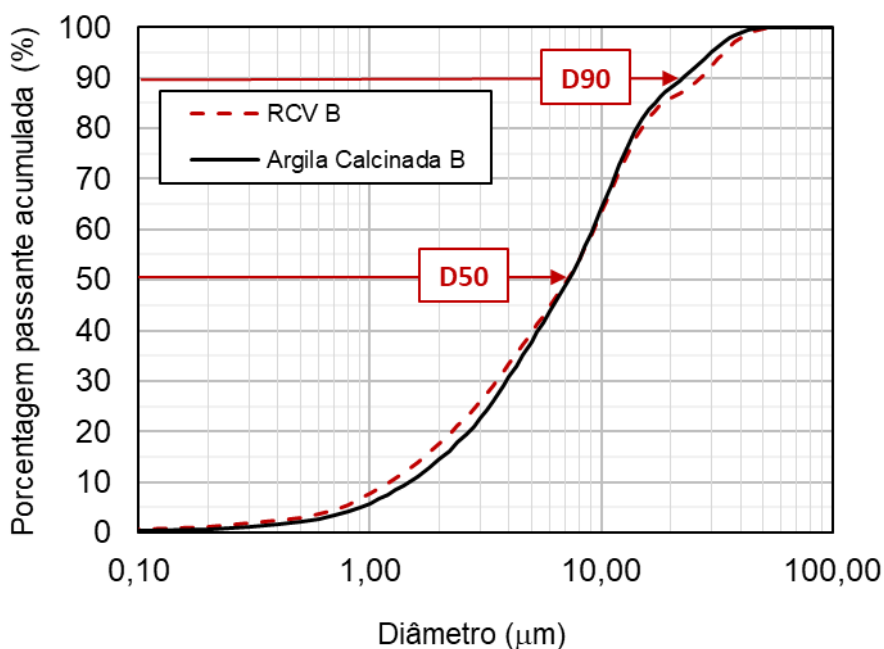


Figura 35: Distribuição granulométrica do RCV e argila calcinada B.

Nota-se pelas distribuições granulométricas que os materiais de procedência da Olaria B (RCV B e argila calcinada B) apresentaram as curvas mais semelhantes entre si. O comportamento mais diferente foi o observado na Olaria C, a distribuição do RCV C foi um pouco diferente da argila calcinada C, conforme pode ser visto na figura 36.

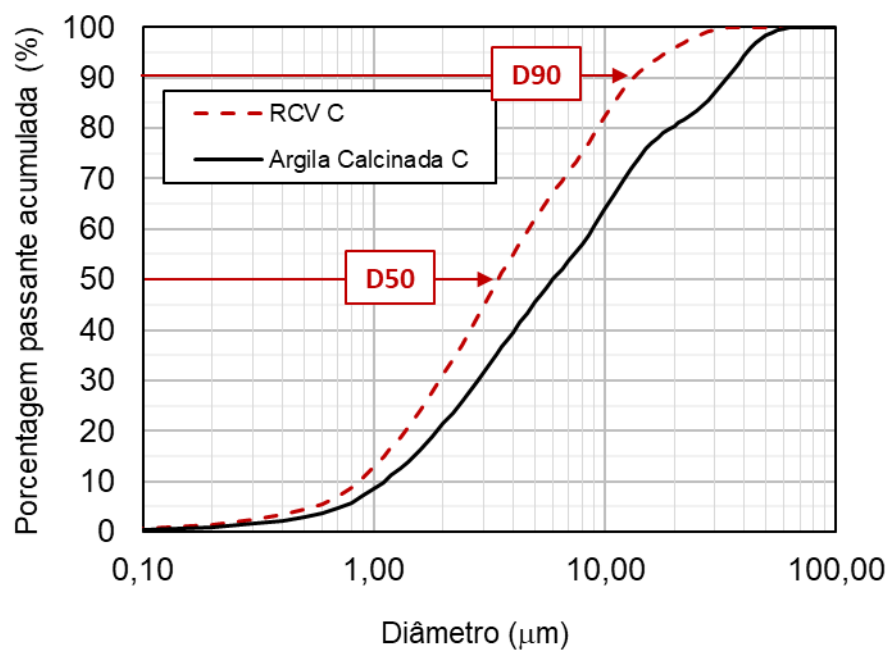


Figura 36: Distribuição granulométrica do RCV e argila calcinada C.

As Figuras 37 e 38 trazem uma comparação entre os RCVs e as argilas calcinadas dos três polos ceramistas e nota-se que as argilas calcinadas possuem distribuições mais semelhantes entre si quando comparamos os três RCVs.

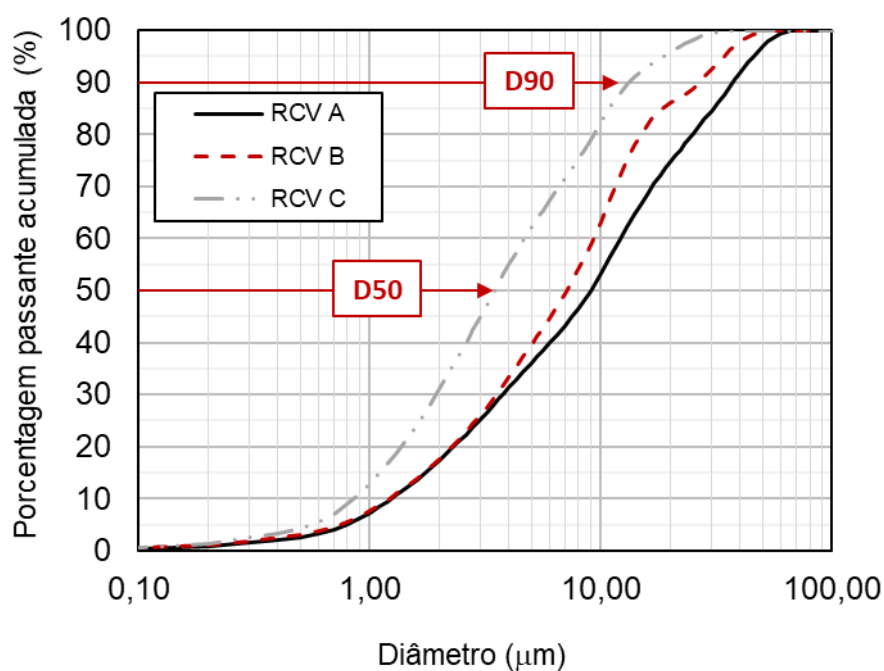


Figura 37: Distribuição granulométrica dos RCVs dos três polos ceramistas.

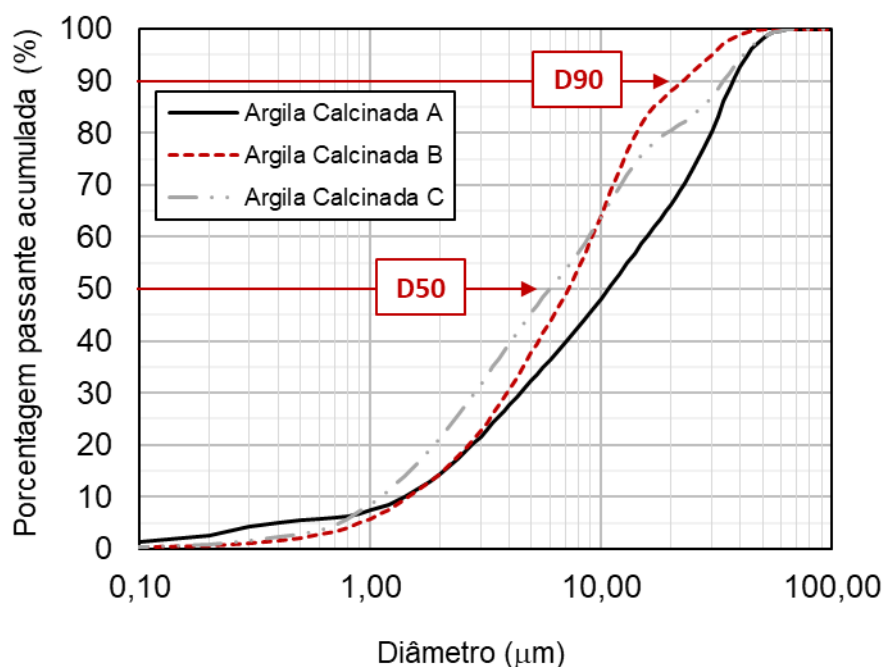


Figura 38: Distribuição granulométrica das argilas calcinadas dos três polos ceramistas.

Na Figura 39 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos cimentos Portland utilizados, o CP II – F – 32 e CP V – ARI.

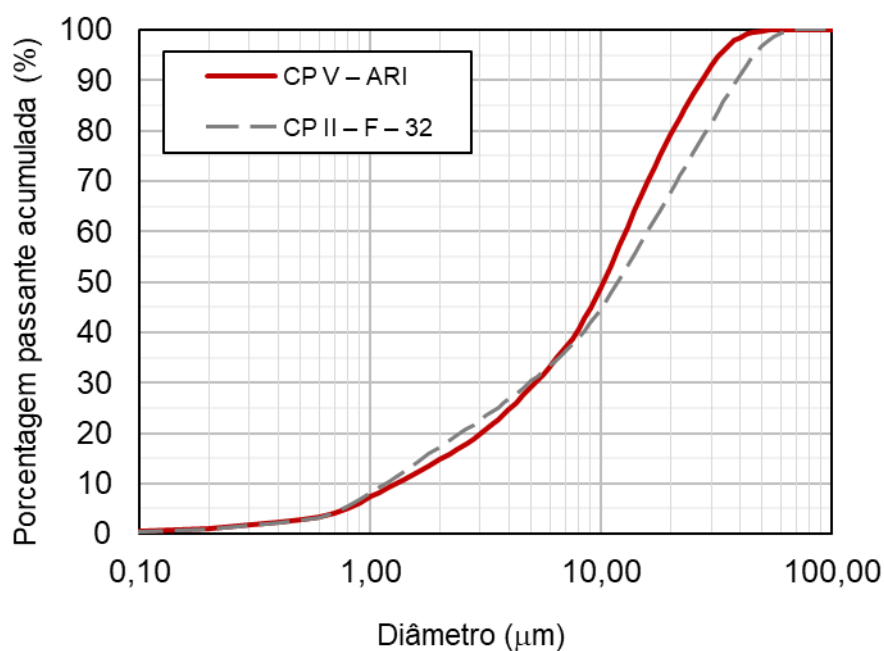


Figura 39: Distribuição granulométrica dos cimentos CP II – F – 32 e CP V – ARI.

A Tabela 7 apresenta as massas específicas e as áreas superficiais específicas BET dos materiais, além dos parâmetros específicos das distribuições granulométricas. As massas

específicas das argilas calcinadas foram ligeiramente superiores às massas específicas dos RCVs e ambas inferiores às dos dois cimentos utilizados. As áreas superficiais específicas BET dos materiais calcinados foram superiores às dos cimentos Portland (no mínimo 3,5 x).

Tabela 7: Propriedades físicas dos RCVs, das argilas calcinadas e dos cimentos Portland.

Amostra	Material	Massa específica (g/cm ³)	Área superficial BET (m ² /g)	Distribuição granulométrica			
				D10% (µm)	D50% (µm)	D90% (µm)	Material retido em #45µm (%)
A	RCV	2,82	18,17	1,25	9,03	37,28	5,20
	Argila Calcinada	2,88	13,74	1,41	10,76	37,26	3,85
B	RCV	2,74	12,51	1,22	7,12	26,63	0,81
	Argila Calcinada	2,86	11,29	1,47	7,21	22,46	0,33
C	RCV	2,72	23,40	0,86	3,47	13,31	0,00
	Argila Calcinada	2,72	12,89	1,11	5,99	33,92	3,21
Cimento Portland	CP II – F – 32	3,08	3,19	1,17	11,84	38,66	5,53
	CP V – ARI	3,12	3,20	1,30	10,24	27,28	0,51

Os parâmetros D10 e D90, estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente.

O parâmetro D50 está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).

Quando comparando os materiais calcinados provenientes das mesmas amostras, os RCVs obtiveram área superficial superior às argilas calcinadas. Dentre os RCVs, a maior área superficial foi do RCV C, que apresentou 23,40 m²/g, e a menor área superficial foi do RCV B, que apresentou uma área de 12,51 m²/g. Dentre as possíveis causas que levaram ao destaque da área superficial do RCV C em relação aos demais materiais, pode-se considerar que a desidroxilação incompleta da caulinita provavelmente permitiu que as fases cristalinas do material levassem a um material com maior área superficial.

Os materiais calcinados em laboratório apresentaram áreas superficiais mais próximas, sendo de 13,74 m²/g para a argila calcinada A, 12,89 m²/g para a argila calcinada C e 11,29 m²/g para a argila calcinada B. A maior proximidade entre as áreas superficiais das argilas calcinadas (mesmo de diferentes procedências) em comparação com os RCVs foi um comportamento semelhante ao observado na distribuição granulométrica (Figuras 37 e 38) e isso pode estar relacionado ao fato que a homogeneidade da queima no forno das olarias não é igual a homogeneidade da queima controlada em mufla no laboratório. Mesmo com demais características diferentes (química e mineralógica) as características físicas sofreram impactado na homogeneidade na queima.

A maior área superficial das argilas calcinadas justifica a demanda por aditivo superplastificante para manter o índice de consistência das argamassas com substituição parcial do cimento em relação às argamassas de referência.

Os materiais decorrentes da argila C apresentaram maior finura quando comparados aos materiais oriundos da argila B e por sua vez menores quando comparados aos materiais da argila A. O D50 médio do RCV C (3,47 μm) e da argila calcinada C (5,99 μm) foi da ordem de 4,73 μm . O D50 médio do RCV B (7,12 μm) e da argila calcinada B (7,21 μm) foi da ordem de 7,15 μm , enquanto os equivalentes da argila A (D50 RCV = 9,03 μm / D50 argila calcinada = 10,76 μm) apresentaram D50 médio próximo a 9,80 μm .

Os percentuais de material retido na peneira com abertura de malha de 45 μm foram menores que 20%, cumprindo o requisito da norma NBR 12653 (ABNT, 2014).

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

Conforme pode ser visto na Tabela 8 que apresenta a composição química dos RCVs e argilas calcinadas, os materiais pozolânicos denominados de argilas calcinadas, classificados como classe N, devem cumprir, de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), os seguintes requisitos químicos: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$, teor de $\text{SO}_3 \leq 4,0\%$, perda ao fogo (LOI) $\leq 10\%$ e álcalis disponíveis, em Na_2O equiv. $\leq 1,5\%$.

As amostras de RCV e de argila calcinada, independentemente da procedência, cumprem os requisitos químicos preconizados na norma. No tocante ao teor de álcalis (Na_2O equiv.), as amostras apresentaram valores entre 1,84 e 2,06%. Estes resultados não expressam os álcalis disponíveis, mas os teores totais de álcalis e, portanto, não podem ser comparados com o requisito da norma.

As composições químicas do RCV e da argila calcinada provenientes de um mesmo local não apresentaram variação significativa, apesar das amostras representarem momentos temporais bastante distintos da produção. Isto evidencia que a matéria-prima argilosa utilizada no polo ceramista possui certa homogeneidade, impactando minimamente na composição química dos produtos sinterizados.

A maior variação de Perda ao fogo (PF) aconteceu para o material C, no qual o RCV teve 4,39% de perda ao fogo, enquanto a argila calcinada teve 0,76%. Essa variação pode estar relacionada a desidroxilação incompleta da caulinita no RCV C.

Tabela 8: Composição química dos materiais e reatividade dos RCVs e argilas calcinadas.

Composição química (%)	Argila A		Argila B		Argila C	
	RCV	Argila Calcinada	RCV	Argila Calcinada	RCV	Argila Calcinada
CaO	0,24	0,19	0,64	0,71	0,26	0,2
SiO ₂	69,07	69,65	70,49	68,82	63,98	67,73
Al ₂ O ₃	19,78	19,59	17,21	17,87	19,98	20,10
Fe ₂ O ₃	5,72	5,73	5,97	6,09	5,53	5,57
SO ₃	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*
MgO	0,77	0,76	0,82	0,87	0,93	0,85
K ₂ O	2,48	2,46	2,63	2,78	3,13	2,81
TiO ₂	1,17	1,17	0,92	0,95	1,07	1,25
MnO	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*	< LQ*
Na ₂ O	0,22	0,22	0,16	0,16	< LQ*	< LQ*
P ₂ O ₅	0,12	0,11	0,13	0,12	0,13	0,13
Perda ao fogo (PF)	1,36	0,68	1,17	0,74	4,39	0,76
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	94,57	94,97	93,67	92,78	89,49	93,40
Na ₂ O _{eq.}	1,85	1,84	1,89	1,99	2,06	1,85
Requisitos químicos						
NBR 16653 (ABNT, 2014)						
Classe N			SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ ≥ 70%			
Argilas calcinadas			SO ₃ ≤ 4,0%			
			PF ≤ 10%			

<LQ = Abaixo do limite quantificável.

Encontram-se dispostos na Tabela 09 as médias, desvio padrão e coeficiente de variação dos 06 materiais calcinados estudados (03 RCVs e 03 argilas calcinadas) e pode-se notar que a variação na composição química entre as amostras não foi muito significativa, sendo a maior variação para o Al₂O₃ (6,44%).

Tabela 9: Composição química média dos 06 materiais calcinados estudados.

Composição química (%)	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
SiO ₂	68,29	2,30	3,37
Al ₂ O ₃	19,09	1,23	6,44
Fe ₂ O ₃	5,77	0,22	3,83
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	93,15	1,96	2,10

O cimento CP II – F – 32 cumpriu, de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), o requisito relacionado à perda ao fogo ($LOI \leq 12,5\%$), porém o teor de anidrido sulfúrico (SO₃) excedeu, minimamente, o limite máximo de 4,5%. O cimento CP V – ARI cumpriu os seguintes requisitos químicos: perda ao fogo ($LOI \leq 6,5\%$), MgO $\leq 6,5\%$ e SO₃ $\leq 4,5\%$, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10: composição químico dos cimentos.

Composição química (%)	Cimentos Portland	
	CP II – F – 32	CP V – ARI
CaO	61,21	62,75
SiO ₂	12,73	17,11
Al ₂ O ₃	3,17	4,94
Fe ₂ O ₃	2,90	2,68
SO ₃	4,69	4,07
MgO	2,55	0,59
K ₂ O	1,39	0,49
TiO ₂	0,20	0,17
MnO	0,04	0,11
Na ₂ O	---	< LQ
P ₂ O ₅	---	0,28
Perda ao fogo (PF)	10,72	5,97
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	18,80	24,73
Na ₂ O _{eq.}	0,91	0,32

4.2 ENSAIOS DA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Estão dispostos a seguir os resultados dos ensaios de avaliação da atividade pozolânica: Chapelle modificado, Índice de Desempenho, Ensaio Frattini, o R³ e evolução da resistência à compressão.

4.2.1 ENSAIO CHAPELLE MODIFICADO

Os teores de cal fixados por atividade pozolânica dos RCVs e das argilas calcinadas são apresentados na Figura 40.

As reatividades dos RCVs e das argilas calcinadas, quantificadas pelo ensaio Chapelle modificado, não atingiram o valor mínimo de 436 mg Ca(OH)₂/g de amostra, proposto por Raverdy *et al.* (1980), para a classificação como material pozolânico. As amostras provenientes da argila A fixaram, em média, 308 mg Ca(OH)₂/g de material, enquanto as amostras advindas da argila B fixaram, em média, 237 mg Ca(OH)₂/g de material e as amostras advindas da argila C fixaram 252,3 mg Ca(OH)₂/g em média.

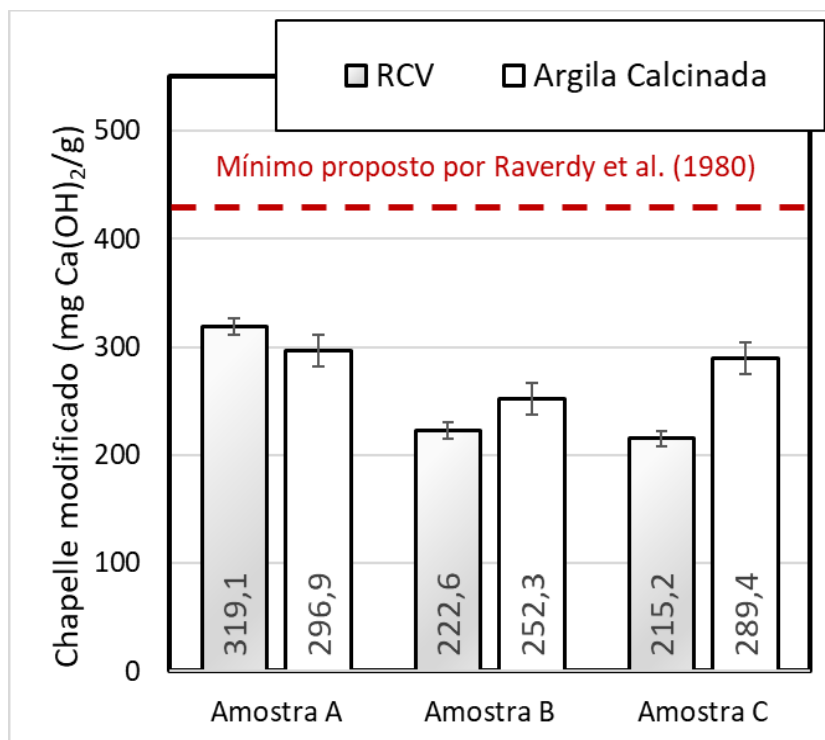


Figura 40: Resultados do ensaio de Chapelle modificado para os RCVs e argilas calcinadas

Para Quarcioni *et al.* (2015) a determinação direta do grau de interação pozolona-óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio constitui a melhor maneira para explicar a composição do cimento hidratado e da microestrutura resultante da interação das adições pozolânicas. Hoppe Filho *et al.* (2017) afirmam ainda que a elevada temperatura do ensaio, maximiza a interação da cal com a adição mineral e garante a solubilização da matriz amorfa da pozolana, promovendo a adequada caracterização da sua reatividade, porém o resultado obtido pode diferir do comportamento observado quando do desenvolvimento da atividade pozolânica em temperaturas normais de aplicação das matrizes cimentícias.

O teor de amorfos do RCV e da argila calcinada proveniente da argila A foi, em média, de 34,3%. Já para o RCV e a argila calcinada obtidos da argila B, o teor médio de amorfos foi de 33,7% e, para a argila C, foi de 33,1%. Neste último caso, foi observada significativa diferença entre o teor de amorfos contido no RCV (24,7%) e na argila calcinada (45,1%). A desidroxilação incompleta da caulinita durante a sinterização dos blocos na olaria C reduziu, significativamente, a fase amorfa contida no RCV, o que impacta na capacidade de fixar cal por atividade pozolânica do material calcinado.

A pequena variação no teor de amorfos não justifica a diferença média de 30% na capacidade de fixar cal entre os extremos que são os materiais provenientes das jazidas A e B. A composição da matriz amorfa parece ter maior influência na reatividade das amostras e, a

partir desse pressuposto, fica evidente que o maior teor de caulinita, convertido em metacaulinita por desidroxilação, aumenta a capacidade de fixar cal dos materiais calcinados. A argila A possuía 31,9% de caulinita na composição, enquanto a argila B, 23,1% e a argila C possuía 30,6%. Quando os materiais foram calcinados em laboratório, e todo esse teor foi desidroxilado, nota-se que as argilas calcinadas tiveram a capacidade de fixar cal proporcional ao teor de caulinita, sendo essa capacidade maior para a argila calcinada A, na sequência para C e por último B. Essa tendência está de acordo com os resultados do ensaio Chapelle apresentados no trabalho de Avet *et al.* (2016).

Quando se analisa o comportamento dos RCVs, nota-se que o RCV C não teve a completa desidroxilação da caulinita, o que afetou a sua capacidade de fixar cal. O RCV A, que possuía o maior teor de caulinita e teve todo o teor desidroxilado, apresentou a maior capacidade de fixar cal, enquanto o RCV B e RCV C tiveram desempenhos similares.

A área superficial específica BET não exerceu influência significativa na reatividade avaliada sob as condições específicas do ensaio Chapelle modificado.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DE POZOLANICIDADE PELO ENSAIO FRATTINI

Os resultados do ensaio Frattini (NBR 5753/2016) são apresentados nas Figuras 41 e 42. Também são apresentadas as curvas teóricas de pH em função da concentração de íons hidroxila para fins de análise do efeito da reatividade dos RCVs e das argilas calcinadas sobre a alcalinidade da solução.

O cimento de referência, de alta resistência inicial, situou-se ligeiramente acima da curva de saturação aos 8 e 15 dias, confirmando ser um material sem a presença de material pozolânico na composição. Para a concentração de íons hidroxila próxima a 49,2 mmol/L, o pH da solução aquosa em contato com a matriz hidratada manteve-se próximo a 12,70.

Ao se analisar as pastas contendo os RCVs (Figura 41), nota-se que para o RCV A e o RCV B, no teor de 30%, os materiais atribuíram pozolanicidade ao cimento Portland em ambas as idades de ensaio, sem a ocorrência de variação significativa dos resultados ao longo do tempo. O RCV A reduziu mais intensamente a concentração de íons cálcio e hidroxila em solução, indicando ser mais reativo que o RCV B.

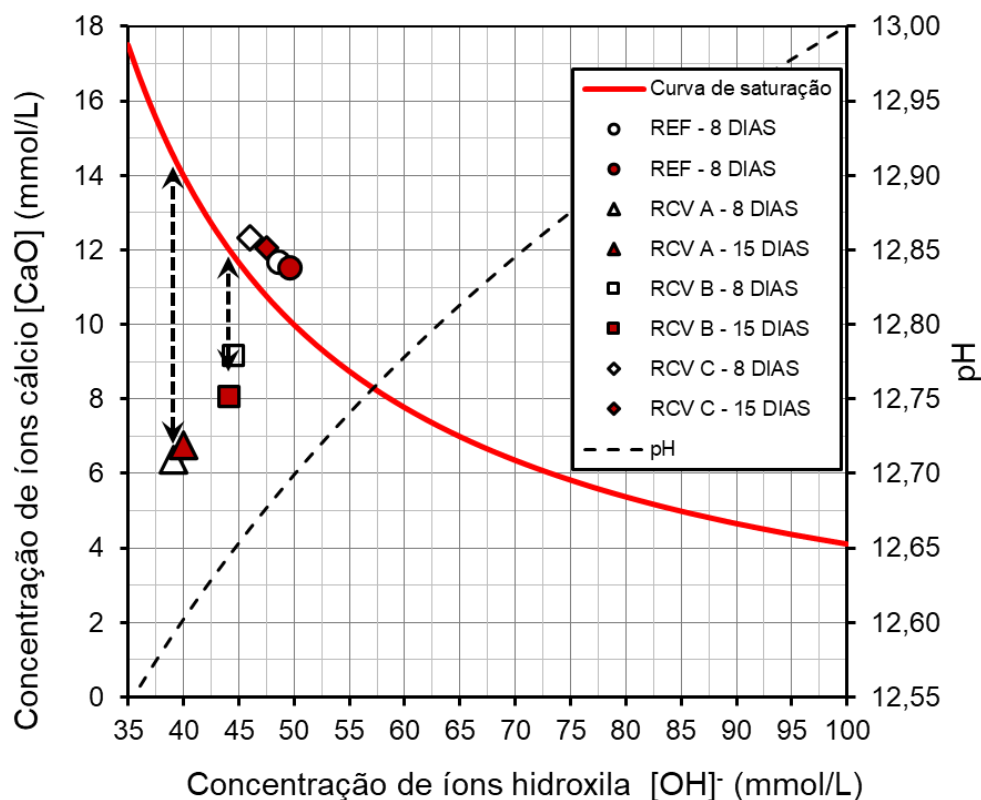


Figura 41: Resultados do ensaio Frattini do cimento Portland CP V – ARI e das composições contendo 30% de RCV.

No caso do RCV C, nota-se que este ficou acima da curva teórica de pH em função da concentração de íons hidroxila, sendo assim, este material não atribuiu pozolanicidade ao cimento Portland em ambas as idades de ensaio.

A partir dos resultados obtidos, analisando somente os RCVs A e B, ficaria evidente que há uma tendência de o maior teor de caulinita presente na matéria-prima argilosa potencializar a reatividade do respectivo RCV. Ao se analisar o RCV C, considerando que este possui um teor de caulinita residual, e considerando que ele ficou acima da curva de saturação, a parcial desidroxilação da caulinita impactou significativamente na capacidade de interagir com a cal na matriz cimentícia, o que não foi observado de forma significativa no ensaio Chapelle. O ensaio Frattini foi mais sensível à desidroxilação incompleta da caulinita, restringindo a interação com a cal.

No caso do RCV A, além do maior teor de caulinita na argila de origem (31,9%), a área superficial específica BET (18,17 m²/g) é 45% maior em relação ao RCV B (12,51 m²/g), oriundo de argila com 23,1% de caulinita. Quando se traz o RCV C para a análise, material

possui a maior área superficial dos três (23,40 m²/g de área superficial específica BET) e com 30,6% de teor de caulinita de origem, mas ainda com 13,3% de caulinita residual.

Porém uma comparação interessante é sobre o teor de amorfos, o RCV A possui um teor de 33,4% de amorfos, ao passo que o RCV B possui 35,6% e o RCV C possui 24,7%, não sendo observada uma relação direta do teor de amorfos com a reatividade observada no Frattini para as pastas com RCVs.

Ambos os RCVs foram preparados a partir de blocos de vedação danificados, produzidos em condições semelhantes, embora não seja possível estabelecer, com precisão, a temperatura experimentada por esses artefatos cerâmicos. Como mencionado na metodologia, as olarias de origem dos blocos mantêm, na linha de produção, sensores de temperatura no piso e no teto dos fornos, de forma a manter um gradiente de temperatura, entre esses pontos, em uma faixa considerada adequada para a sinterização dos produtos cerâmicos. Portanto, diante dos resultados disponíveis, é possível afirmar que o RCV C apresentou menor reatividade que o RCV B e este, menor reatividade comparado com o RCV A.

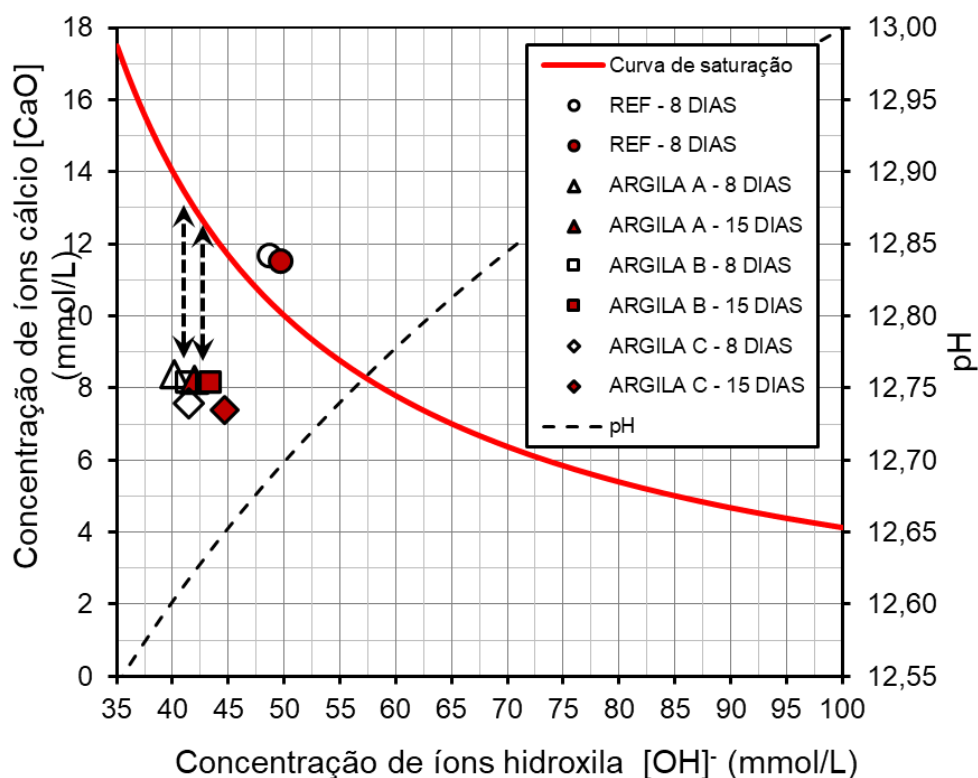


Figura 42: Resultados do ensaio Frattini do cimento Portland CP V – ARI e das composições contendo 30% de Argilas calcinadas.

Quando se analisa as argilas calcinadas (Figura 42), observam-se valores muito próximos das concentrações de íons hidroxila e cálcio, demonstrando que o mesmo tratamento térmico aplicado às três matérias-primas argilosas, de distintas composições mineralógicas, resultou em consumos de íons cálcio similares. Esse resultado está de acordo com aqueles obtidos no ensaio Chapelle modificado, em que todas as argilas calcinadas fixaram valores próximos a 280 mg Ca(OH)_2 /grama.

A calcinação controlada das argilas, a uma temperatura de 800 °C, reduziu a diferença entre as áreas superficiais específicas BET (argila calcinada A = 13,74 m²/g, argila calcinada B = 11,29 m²/g e argila calcinada C = 12,89 m²/g), porém a diferença no teor de metacaulinita se manteve constante. A similaridade no consumo de íons cálcio em solução das argilas calcinadas evidencia que o teor de metacaulinita não é o único fator preponderante para a reatividade. A finura e a área superficial específica BET exercem influência. No caso da argila calcinada A, com área superficial específica BET 22% maior que a observada na argila calcinada B, não foi verificada influência significativa na reatividade, avaliada pelo ensaio Frattini, decorrente do maior teor de metacaulinita.

A análise conjunta dos resultados dos RCVs e das argilas calcinadas evidenciou que o teor de metacaulinita não foi preponderante para a variação da reatividade, ou seja, o ensaio Frattini não foi sensível ao teor de metacaulinita contido nos materiais calcinados. Já a finura apresentou maior influência. Portanto, a metodologia experimental do ensaio Frattini avalia de forma mais criteriosa a variação da finura dos MCS testados, diferentemente do ensaio Chapelle modificado, que foi mais sensível ao teor de caulinita contido na matéria-prima argilosa precursora dos materiais calcinados.

O RCV A atingiu o equilíbrio em uma concentração aproximada de íons hidroxila de 39,6 mmol/L. Nessa concentração, a saturação de íons cálcio é de aproximadamente 14,3 mmol/L, porém o valor residual foi, em média, de 6,6 mmol/L. Logo, a presença do RCV A na composição reduziu em 54% a disponibilidade de íons cálcio em solução. Já o RCV B causou uma redução de 28%, o que representa valor próximo à metade daquele observado no RCV A. No caso da argila calcinada A, esta atingiu o equilíbrio em uma concentração aproximada de íons hidroxila de 41,1 mmol/L. Nessa concentração, a saturação de íons cálcio é de aproximadamente 13,4 mmol/L, porém o valor residual foi, em média, de 8,3 mmol/L. Logo, a presença da argila calcinada A na composição reduziu em 38% a disponibilidade de íons cálcio em solução. Já a argila calcinada B causou uma redução de 35%, e a argila calcinada C

causou uma redução de 40%, sendo os três valores próximos e inferiores à redução da disponibilidade de íons cálcio causada pelo RCV A, conforme pode ser visto na Figura 43.

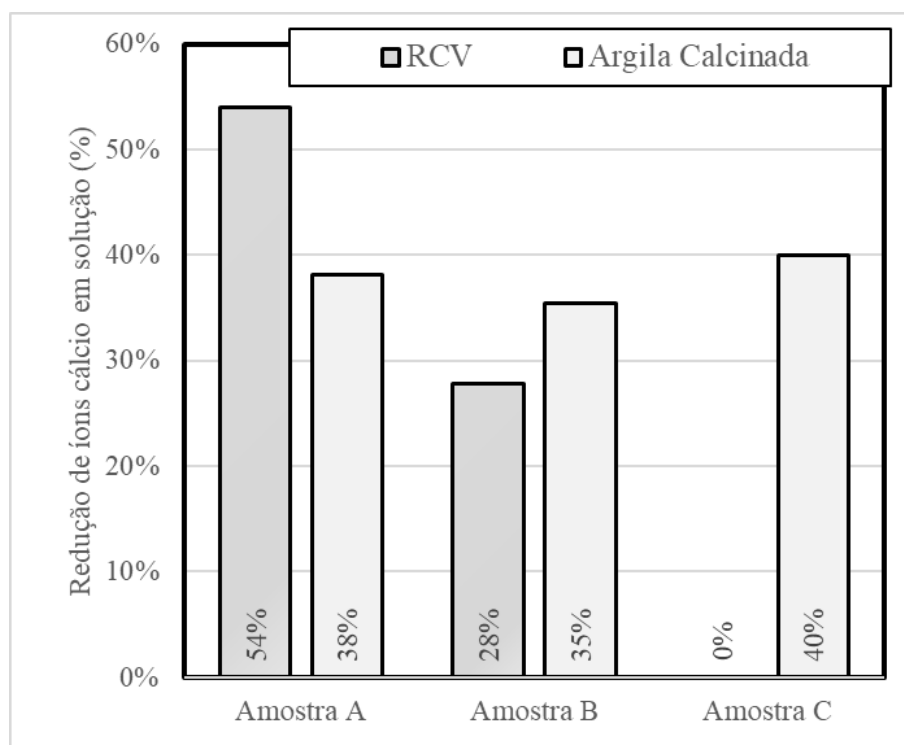


Figura 43: Redução de íons cálcio pelo ensaio do Frattini.

4.2.3 TESTE R³ (RAPID, RELEVANT AND RELIABLE)

Os resultados do teste R³ são apresentados na Tabela 11. Tanto para o RCV quanto para a argila calcinada foram observados maiores valores de água quimicamente combinada (AQC) nas amostras A em relação às amostras B e C. O teor de AQC está relacionado com os produtos hidratados formados, os quais dependem sobremaneira da composição da matriz amorfa. A maior disponibilidade de alumina potencializa o teor de AQC, pois os produtos hidratados formados (AFt e AFm) contém maior teor de água de constituição do que aqueles hidratos decorrentes da reação da sílica. Desta forma, o maior teor de caulinita contido na argila A propiciou maior reatividade aos produtos calcinados.

Ao se analisar separadamente os RCVs, nota-se que os três tiveram uma média de 2,33% de água combinada com desvio padrão de 0,97%, ao passo que as argilas calcinadas tiveram uma média de 2,58% de água combinada com desvio padrão de 0,51%. Notou-se que os valores para o percentual de água combinada das argilas calcinadas estiveram-se mais próximos e

maiores do que para os RCVs, muito ao fato que o RCV C, que apresentou teor de caulinita residual, esteve com a menor média dentre as 6 amostras estudadas.

Tabela 11: Resultados do teste R³ (Rapid, Relevant and Reliable).

Amostra	Material	% Média de Água Combinada	Desvio Padrão
A	RCV	3,16%	0,63%
	Argila Calcinada	3,12%	0,30%
B	RCV	2,55%	0,46%
	Argila Calcinada	2,11%	0,42%
C	RCV	1,27%	0,30%
	Argila Calcinada	2,50%	0,69%

4.2.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS DIRETOS DE POZOLANICIDADE

Ao se analisar os resultados obtidos para os ensaios diretos de reatividade do material, os valores constantes na Tabela 12 mostram que para os 06 materiais estudados (03 RCVs e 03 argilas calcinadas) a maior reatividade foi para o RCV A e a menor reatividade foi para o RCV C. Os materiais provenientes da jazida B, por sua vez foram os que apresentaram resultados mais próximos quando comparamos o RCV com a argila calcinada, que provavelmente pode ser justificada pela queima na olaria B tender a ser semelhante àquela experimentada pela argila in natura calcinada em mufla. Quanto À diferença entre o RCV A e a argila calcinada A, a diferença entre a área BET seja o principal norteador na diferença entre a reatividade dos dois materiais calcinados.

Tabela 12: Resumo dos resultados obtidos para análise direta de pozolanicidade no estudo.

Material	BET (m ² /g)	Chapelle modificado (mg Ca(OH) ₂ /g)	Redução de íons cálcio em solução (Fratini) (%)	R ³ (%)
RCV A	18,17	319,1	54,0	3,16
Argila Calcinada A	13,74	296,9	38,2	3,12
RCV B	12,51	222,6	27,9	2,55
Argila Calcinada B	11,29	252,3	35,4	2,11
RCV C	23,40	215,2	-	1,27
Argila Calcinada C	12,89	289,4	40,0	2,50

A Figura 44 evidencia uma proporcionalidade entre os resultados de água combinada obtidas no R³ e os teores de cal fixados no Chapelle modificado. O gráfico apresenta os resultados

adaptados da publicação de Avet *et al.* (2016), no qual se observou uma tendência de proporcionalidade entre os dois índices de reatividade. Ao sobrepor os resultados encontrados neste estudo (para as RCVs e argilas calcinadas), foram obtidos valores um pouco divergentes da linha de tendência, o que demonstra que para os valores de R^3 obtidos nas argilas e RCVs era esperado um valor ligeiramente maior de Chapelle. A linha vertical apresentada no gráfico representa o limiar para a classificação como material pozolânico, conforme proposto por Raverdy *et al.* (1980). De acordo com a relação apresentada por Avet *et al.* (2016), para um Chapelle de 436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, o teor de água quimicamente combinada mínimo no R^3 deveria ser de 2,67%, valor superado pelas amostras advindas da argila A. Portanto, apesar do não cumprimento do requisito do ensaio Chapelle modificado (436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$), os materiais provenientes da argila A apresentam-se promissores para uso como MCS, sobretudo em decorrência dos resultados satisfatórios obtidos a partir das diferentes metodologias de avaliação da reatividade.

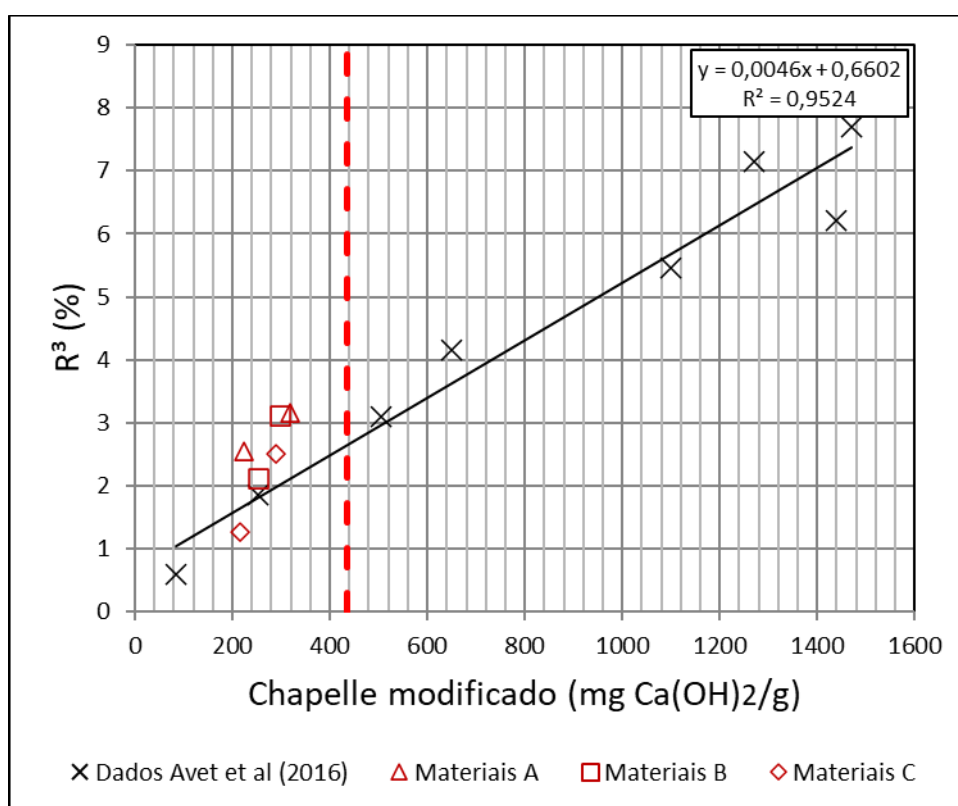


Figura 44: Resultados de R^3 x Chapelle.

4.2.5 ÍNDICE DE DESEMPENHO

O ID se caracteriza por ser um ensaio indireto de avaliação da pozolanicidade de um determinado material e está fundamentado no ensaio de resistência à compressão. A argamassa contendo o possível material pozolânico deve apresentar resistência à compressão, aos 28 dias, no mínimo igual a 90% daquela observada na referência. Para a produção de cimento Portland pozolânico, este índice deve ser, no mínimo, de 75%.

A Figura 45 apresenta os resultados de índices de desempenho (ID) para os RCVs e as argilas calcinadas A, B, e C e a Figura 40 os resultados do ID modificado, utilizando cimento Portland de alta resistência inicial.

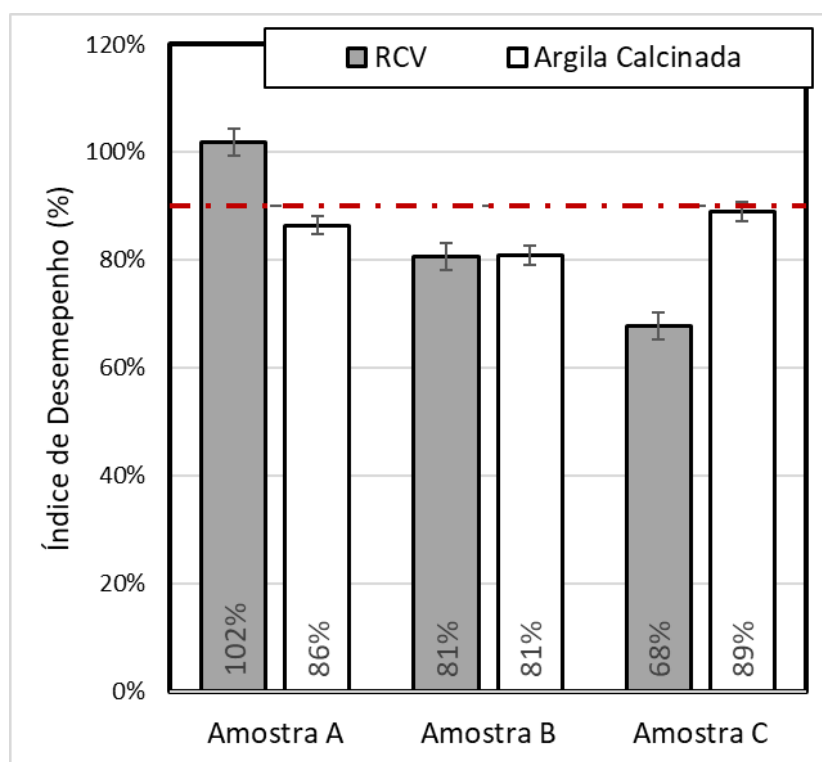


Figura 45: Índice de desempenho com cimento Portland CP II – F – 32 aos 28 dias.

Os resultados de ID de 102% para o RCV A e de 86% para a argila calcinada A evidenciam que apenas o RCV cumpre o requisito mínimo de 90% para a classificação como material pozolânico. Para o RCV B e a argila calcinada B, os resultados de ID foram de 81%, e para o RCV C e para a argila calcinada C os resultados de ID foram de 68% e 89% respectivamente, não classificando esses materiais como pozolânicos. Por outro lado, tanto os RCVs como as argilas calcinadas, exceto RCV C, cumpriram com o percentual de 75%. Portanto, estes materiais cumprem o requisito da norma de cimento Portland (NBR 16697/2018) para a utilização como adição mineral a ser utilizada na produção de cimento pozolânico, seja ele o

CP II – Z ou o CP IV. Sob esta premissa, fica constatada a viabilidade de uso de argilas comuns, de baixo teor de caulinita, quando devidamente ativadas, para o uso na indústria cimenteira. Já o uso na produção de concretos, argamassas e pastas não é possível, em virtude do requisito de aceitação ser mais restritivo (90%).

Cabe aqui uma análise a luz na NBR 16697 (ABNT, 2018) que traz Requisitos para o recebimento de Cimentos Portland na qual um dos requisitos químicos para o material ser considerado Cimento Portland, é que o material pozolânico utilizado como adição tenha atividade mínima de 75% aos 28 dias, determinada conforme a NBR 5752 (ABNT, 2014). Assim sendo, nota-se que apenas o RCV C não atingiu esses 75% aos 28 dias, tornando os demais materiais promissores para a utilização como material pozolânico na produção de Cimento Portland.

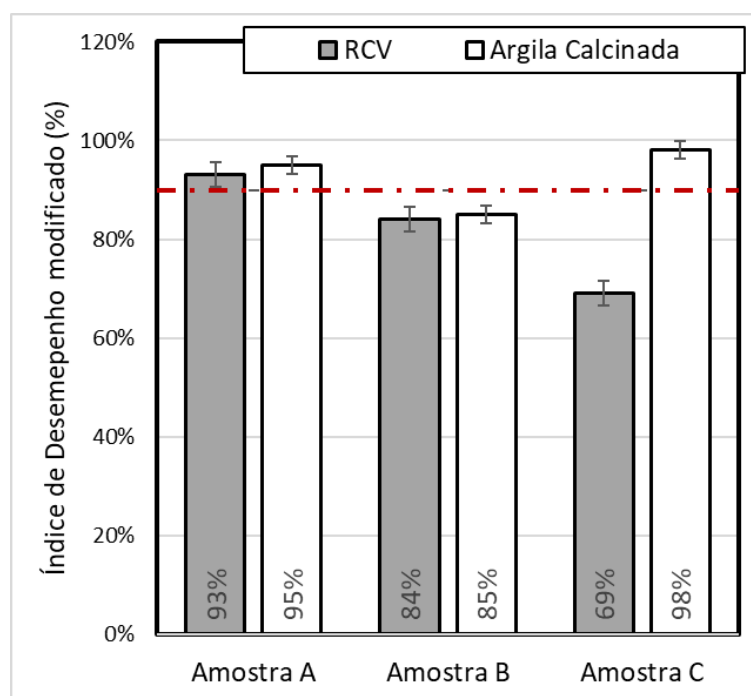


Figura 46: Índice de desempenho modificado com cimento Portland CP V – ARI aos 28 dias.

No ID modificado (Figura 46), tanto o RCV A quanto a argila calcinada A atingiram valores superiores a 90%. Apesar do critério de resistência mínima ser aplicado em sistemas cimentícios executados com CP II – F – 32, os resultados obtidos com o cimento de alta resistência inicial foram promissores, evidenciando a possibilidade de uso destes como MCS. O RCV B e a argila calcinada B apresentarem, respectivamente, ID modificado de 84% e 85%, valores inferiores a 90%. Portanto, a utilização desses materiais na composição do cimento executado pela mistura de materiais em canteiros de obras deve ser vista com

ressalvas. Quanto ao material C, o RCV C apresentou ID modificado de 69%, já a argila calcinada C apresentou ID modificado de 98%, sendo o maior valor dentre os materiais calcinados.

De forma geral, assim como para o Frattini, somente o teor de caulinita contido na composição da matéria-prima argilosa não foi preponderante para a reatividade dos materiais calcinados (RCV e argila calcinada).

Questões importantes precisam ser pontuadas a respeito dessa metodologia para o entendimento das limitações do ensaio. Na argamassa com MCS ocorre a diluição do cimento Portland e o aumento da relação água/cimento efetiva, o que tende a reduzir a resistência à compressão. Essa redução deve ser mitigada, de forma a não exceder 10% em relação à resistência à compressão da referência, por meio dos efeitos físico-químicos propiciados pelas partículas do MCS.

Os efeitos físicos são caracterizados pelo efeito fíler, responsável pelo preenchimento dos interstícios das partículas de cimento pelas finas partículas do MCS, e pela nucleação heterogênea, efeito atribuído à precipitação de hidratos do cimento sobre as partículas do MCS. Esses efeitos aumentam a compacidade da matriz e o grau de hidratação do cimento Portland, contribuindo para a mitigação da redução da resistência à compressão da argamassa. O efeito químico se caracteriza pela reação do MCS com a portlandita (atividade pozolânica) para formar compostos hidratados secundários, com propriedades cimentantes. Os compostos hidratados formados dependem da composição da matriz amorfa do MCS. As consequências da atividade pozolânica se refletem na tortuosidade e na distribuição do tamanho dos poros (refinamento) da microestrutura da matriz hidratada, causando acréscimo de resistência à compressão da argamassa.

Portanto, no ensaio indireto (ID), a resistência à compressão da argamassa contendo MCS depende da magnitude dos efeitos físico-químicos. Os efeitos físicos são potencializados pelo incremento da finura e da área superficial específica BET do MCS. Isso significa que MCS com baixa reatividade, mas com características físicas adequadas, pode ser classificado como pozolânico. A partir dessa contextualização, é sensato quando da avaliação da reatividade de determinado MCS por meio de ensaio indireto realizar, no mínimo, um ensaio direto para confrontação dos resultados e obtenção de uma classificação mais assertiva.

No ID modificado, os valores observados foram superiores ao ID com CP II – F – 32, sendo a média das 6 amostras calcinadas de 87%, trazendo que a substituição de 30% de cimento pelas argilas calcinadas resultou em uma diminuição média de 13% na resistência aos 28 dias,

diminuição essa inferior aos 25% que preconiza a norma NBR 16697 (ABNT, 2018) estabelece que a adição a ser utilizada como material pozolânico para a produção de cimento Portland deve apresentar um ID mínimo de 75%. O único material que não atenderia seria o RCV C que apresentou 69% de ID modificado.

4.2.6 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS

A Figura 47 apresenta os resultados de evolução da resistência à compressão das argamassas com RCV. A argamassa contendo o RCV A apresentou resistências à compressão ligeiramente superiores à argamassa de referência, enquanto as argamassas com o RCV B e com o RCV C apresentaram resistências à compressão um pouco inferiores.

A análise da resistência à compressão relativa, pautada nos valores médios em cada idade de ensaio, é apresentada na Figura 48. Os resultados indicam que a maior reatividade do RCV A, verificada no ensaio Frattini, impactou sobremaneira no restabelecimento da resistência à compressão da argamassa já aos 7 dias de idade. Nas maiores idades houve singela oscilação que, de maneira geral, representou um pequeno aumento médio na resistência à compressão.

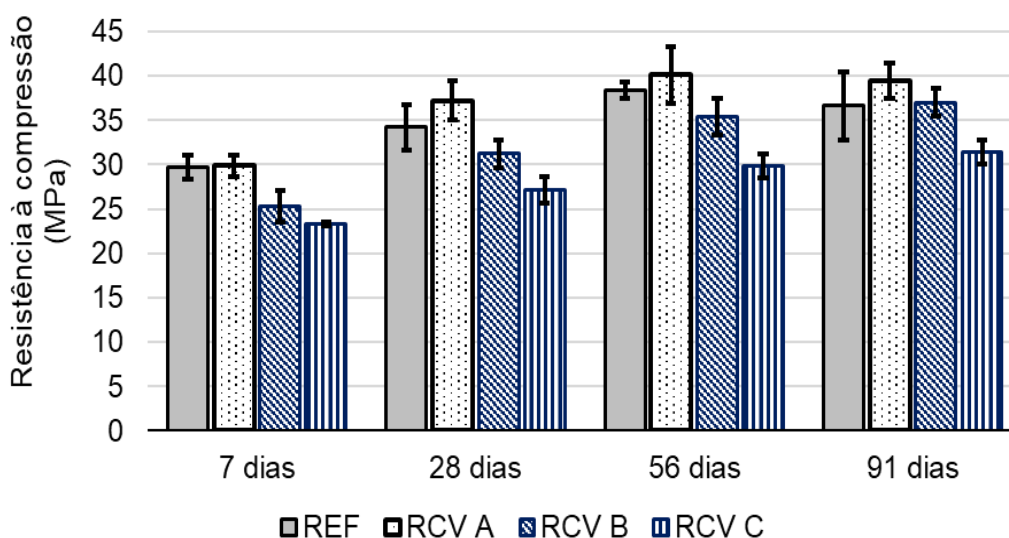


Figura 47: Evolução da resistência à compressão axial das argamassas com RCV.

No caso do RCV B, de reatividade menor que a o RCV A, foi constada uma redução média de 15% na resistência à compressão aos 7 dias, seguido de uma recuperação parcial nas maiores idades, sendo de 9% aos 28 dias, de 8% aos 56 dias e um acréscimo de 1% aos 91 dias.

Para o RCV C, de menor reatividade entre os três RCVs, foi constatada uma redução média de 22% nas resistências à compressão aos 7, 28 e 56 dias. Aos 91 dias houve uma recuperação maior, sendo esse decréscimo de resistência de 14%.

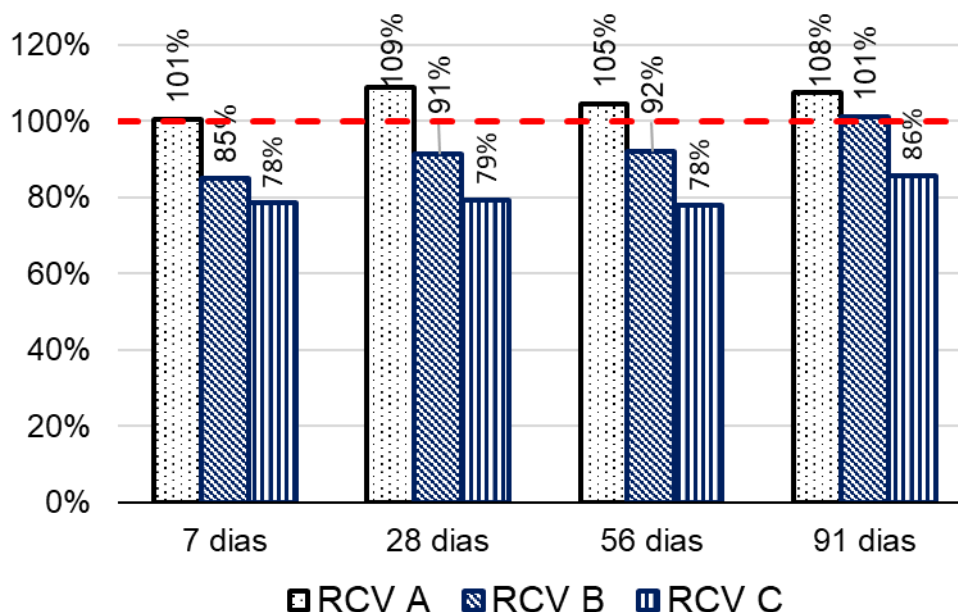


Figura 48: Evolução da Resistência à compressão relativa das argamassas contendo RCV em relação à referência.

Nota-se aqui uma diferença entre os valores obtidos aos 28 dias para o ID modificado e para a evolução da resistência à compressão com RCVs, sendo que o RCV A apresentou um ID modificado de 93% e uma resistência à compressão de 109% aos 28 dias, o RCV B apresentou 84% de ID modificado e 91% de resistência à compressão e o RCV C apresentou 69% de ID modificado e 79% de resistência à compressão. Nos três casos, os valores de ID modificado ficaram em média 11,68% menor que a resistência à compressão aos 28 dias. A diferença básica entre os dois ensaios foi o agregado miúdo utilizado, sendo que no ID foi utilizada a areia normal brasileira e nos ensaios de resistência foi a areia de leito de rio. A Figura 49 apresenta os resultados de resistência à compressão das argamassas com argilas calcinadas ao longo do tempo. Todas as argamassas apresentaram resistências à compressão inferiores à argamassa de referência nas 4 idades ensaiadas.

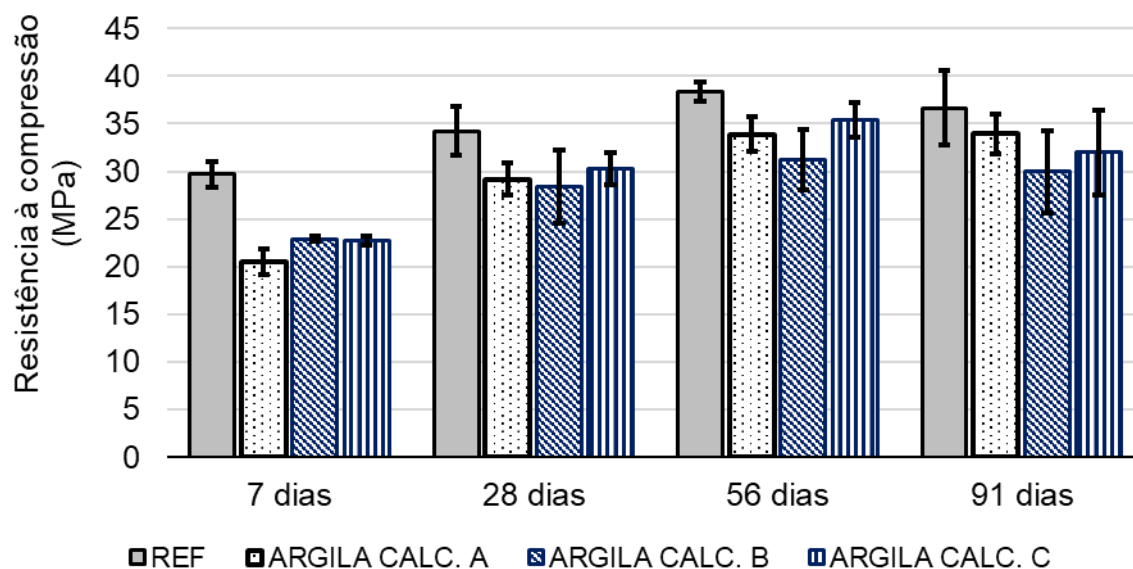


Figura 49: Evolução da resistência à compressão axial das argamassas com argilas calcinadas.

A análise da resistência à compressão relativa, pautada nos valores médios em cada idade de ensaio, é apresentada na Figura 50. Os resultados indicam que a maior recuperação parcial na resistência à compressão é da argila calcina A, sendo que é o material com menor resistência relativa aos sete dias (69%) e aos 91 dias houve uma recuperação maior, sendo esse decréscimo de resistência de 7%.

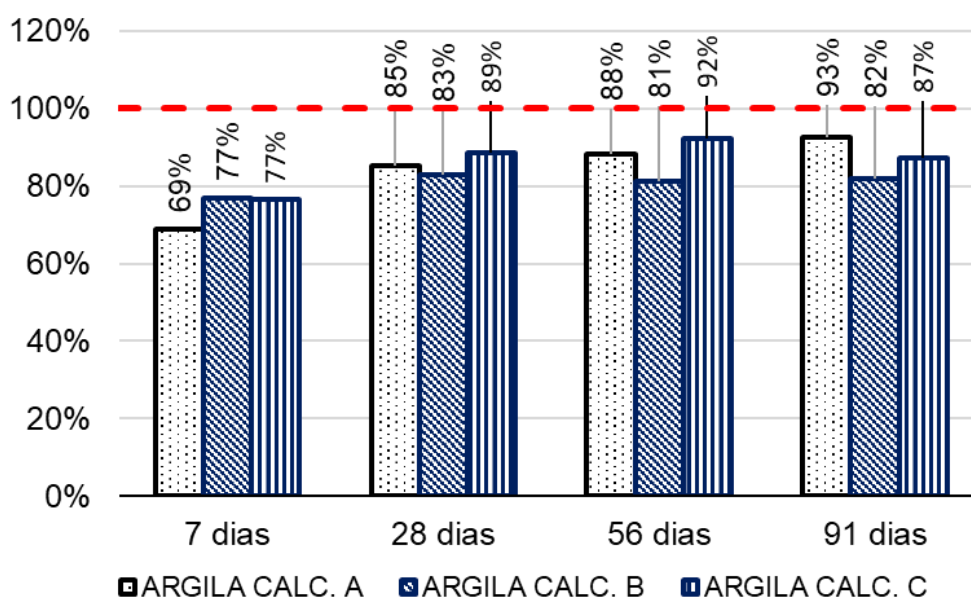


Figura 50: Evolução da Resistência à compressão relativa das argamassas contendo argila calcinada em relação à referência.

No caso da argila calcinada B, este foi o material que apresentou menor oscilação nas 4 idades ensaiadas, sendo sua redução média de 23% na resistência à compressão aos 7 dias, seguido de uma recuperação parcial nas maiores idades, sendo de 17% aos 28 dias, de 19% aos 56 dias e 18% aos 91 dias.

Para a argila calcinada C, foi observado um decréscimo de 23% na resistência à compressão aos 7 dias, decréscimo de 11% aos 28 dias, de 8% aos 56 dias e 13% aos 91 dias.

Assim como aconteceu para os RCVs, no caso das argilas calcinadas notou-se uma diferença entre os valores obtidos aos 28 dias para o ID modificado e para a evolução da resistência à compressão, sendo que a argila calcinada A apresentou um ID modificado de 95% e uma resistência à compressão de 85% aos 28 dias, a argila calcinada B apresentou 85% de ID modificado e 83% de resistência à compressão e a argila calcinada C apresentou 98% de ID modificado e 89% de resistência à compressão. Nos três casos, os valores de ID modificado ficaram em média 8,10% maior que a resistência à compressão aos 28 dias.

Ao se analisar a evolução da resistência à compressão de acordo com os requisitos mecânicos para o material ser considerado Cimento Portland CP IV da NBR 16697 (ABNT, 2018), para recebimento de cimentos Portland o material deve apresentar as resistências à compressão constantes na Tabela 13. A comparação foi realizada como Cimento CP IV pois é o material que permite de 15 a 50% de material pozolânico na sua composição de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018).

Tabela 13: Requisitos mecânicos para o Cimento Portland do tipo CP IV – NBR 16697/2018

Classe	Resistência à compressão (MPa)				
	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias (facultativo)
25	-	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 32,0
32	-	≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0	≥ 40,0
40	-	≥ 12,0	≥ 23,0	≥ 40,0	≥ 48,0

Vale salientar que os resultados aqui apresentados foram provenientes de ensaios em argamassas com areia de leito de rio, ao passo que a norma preconiza ensaios com areia normal brasileira. Sendo esse tópico apenas para fins comparativos.

Para o presente estudo não foram realizados os ensaios de resistência à compressão aos 3 dias, mas analisando os resultados obtidos aos 7, 28 e 91 dias, foram plotados nos gráficos da Figura 51 para os RCVs e da Figura 52 para as argilas calcinadas.

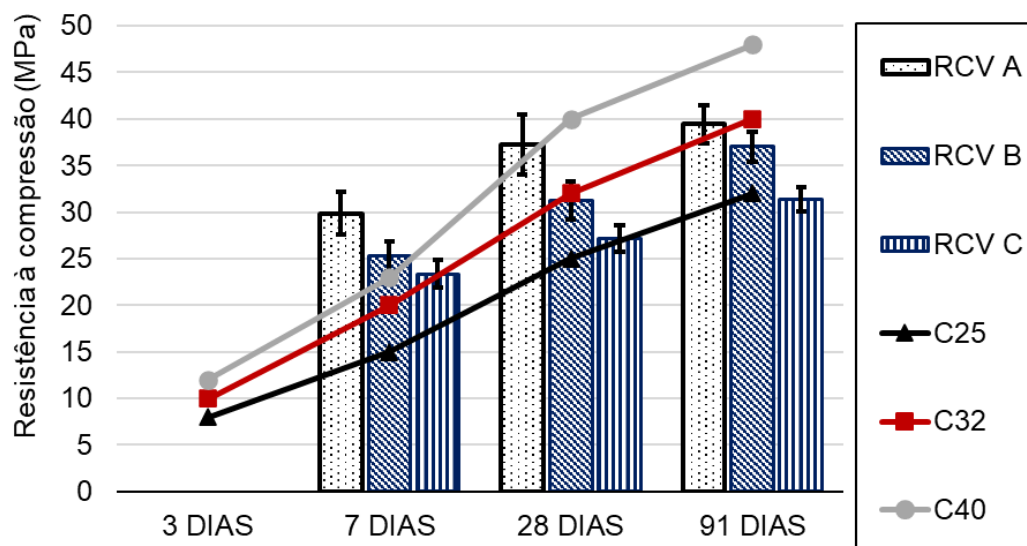


Figura 51: Evolução da resistência à compressão dos RCVs de acordo com os requisitos mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018).

Nota-se que os 3 RCVs cumpriram os requisitos mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018) para a Classe 25, para a Classe 32, apenas o RCV A cumpriu os requisitos até os 28 dias, não cumprindo aos 91 dias, e nenhum dos RCVs cumpriu os requisitos para a Classe 40.

Quanto à análise das argilas calcinadas, nota-se na Figura 47 que as 03 argilas atendem aos requisitos mecânicos da Classe 25, mas nenhuma argila calcinada atende à Classe 32 e Classe 40.

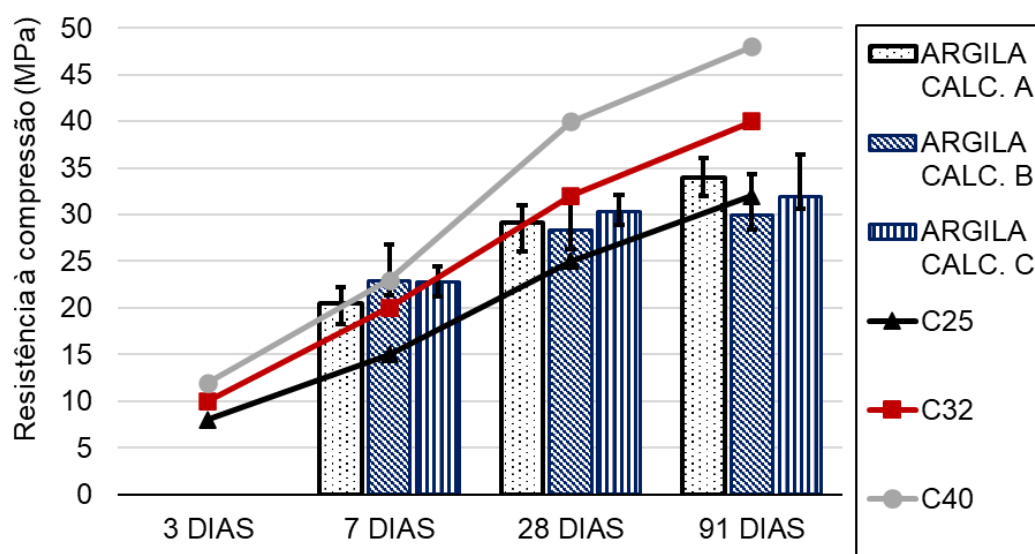


Figura 52: Evolução da resistência à compressão das argilas calcinadas de acordo com os requisitos mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018).

Nota-se que diferentemente dos ensaios diretos de reatividade (Chapelle, Frattini e R³) os ensaios mecânicos demonstraram que os RCVs se apresentaram mais promissores para

utilização em materiais cimentícios quando comparados às argilas calcinadas, com exceção apenas do RCV C que apresentava um teor residual de caulinita.

4.3 ANÁLISE CONJUNTA DE RESULTADOS

A Tabela 14 apresenta um resumo geral dos resultados obtidos no presente estudo. Na comparação das amostras analisadas se observa que os produtos calcinados da argila A apresentaram maior reatividade do que os da argila B e C, analisando o Ensaio de Chapelle modificado, Índice de Desempenho (ID), Ensaio Frattini e o R³.

Assim como descrito por Schackow *et al.* (2020), foi observado que a maior quantidade de caulinita, somados a fatores como morfologia e maior área superficial específica BET dos materiais calcinados provenientes da argila A, resultou em um material com maior capacidade de interagir com a cal quando comparado com aqueles provenientes da argila B e C.

Tabela 14: Resumo dos resultados obtidos no estudo.

Material	Teor de Caulinita da argila original (Rietveld)	Teor de amorfos	Área superficial BET (m ² /g)	D50 (µm)	Chapelle modificado (mg Ca(OH) ₂ /g)	Redução de íons cálcio em solução (Frattini)	R ³	ID 28 dias
RCV A		33,4%	18,17	9,03	319,1	54,0%	3,16%	102%
Argila Calcinada A	31,9%	35,1%	13,74	10,76	296,9	38,2%	3,12%	86%
RCV B		35,6%	12,51	7,12	222,6	27,9%	2,55%	81%
Argila Calcinada B	23,1%	31,7%	11,29	7,21	252,3	35,4%	2,11%	81%
RCV C		24,7%	23,40	3,47	215,2	-	1,27%	68%
Argila Calcinada C	30,6%	41,5%	12,89	5,99	289,4	40,0%	2,50%	89%

As reatividades dos RCVs e das argilas calcinadas, quantificadas pelo ensaio Chapelle modificado, não atingiram o valor mínimo de 436 mg Ca(OH)₂/g de amostra, proposto por Raverdy *et al.* (1980), para a classificação como material pozolânico.

Ao se analisar as pastas contendo os materiais calcinados para o Ensaio Frattini, nota-se que apenas o RCV C, no teor de 30%, não atribuiu pozolanicidade ao cimento Portland em ambas as idades de ensaio, os demais materiais atribuíram pozolanicidade, sem a ocorrência de variação significativa dos resultados ao longo do tempo.

A quantificação da reatividade pelo R³ demonstrou proporcionalidade entre o teor de caulinita e o teor de água quimicamente combinada.

O tipo de cimento Portland exerceu influência do resultado do ID, percebido pelos resultados diferentes quando do uso de CP CP II – F – 32 em relação ao uso do CP V – ARI.

Os 3 RCVs e as 3 argilas calcinadas cumpriram os requisitos mecânicos da NBR 16697 (ABNT, 2018) para a Classe 25, para a Classe 32 apenas o RCV A cumpriu os requisitos, e nenhum dos materiais calcinados cumpriu os requisitos para a Classe 40.

Quando se analisa as propriedades de reatividade em função do teor de caulina (conforme apresentado na Figura 53), o ensaio que apresentou uma relação proporcional de melhor ajuste (de acordo com o coeficiente de determinação R²) foi o Chapelle modificado, sendo que, para os materiais estudados, houve uma tendência de maior reatividade das misturas, à medida que as amostras possuíam um maior teor de caulinita. Vale ressaltar que no caso do RCV C, como este havia uma caulinita residual de 13,3%, considerou-se apenas a parcela que foi desidroxilada (30,6% - 13,3% = 17,3%).

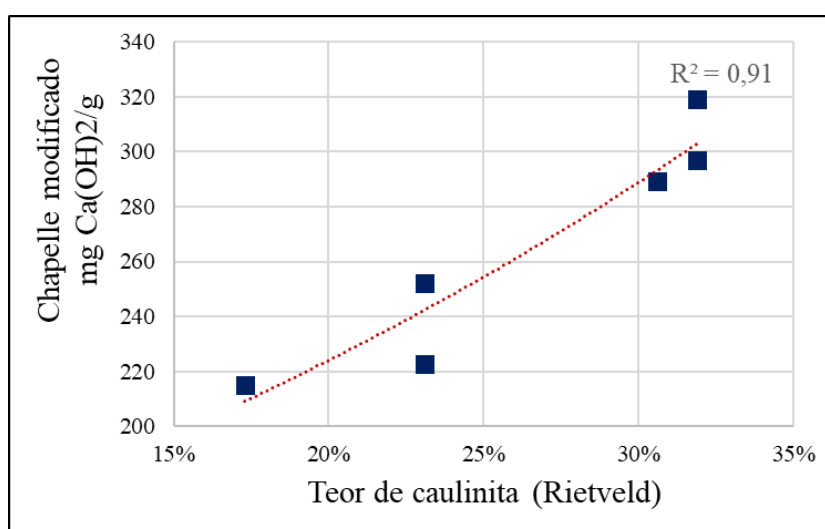


Figura 53: Relação das atividades pozolânicas pelo Chapelle modificado com o Teor de caulinita.

Semelhante à reatividade pelo Chapelle, foi observado também pelo Teste R³ e pelo Índice de Desempenho que, para os materiais estudados, houve uma tendência de maior reatividade das

misturas a medida que as amostras possuíam um maior teor de caulinita, conforme pode ser observado nas Figuras 54 e 55.

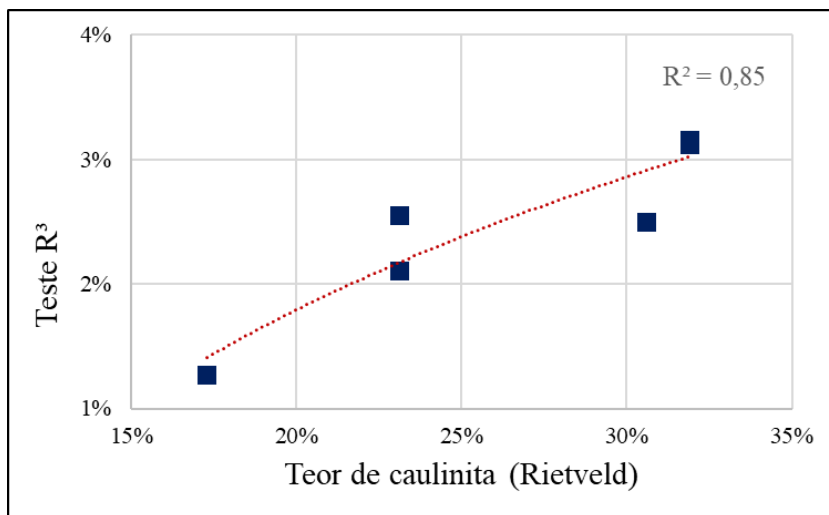


Figura 54: Relação das atividades pozolânicas pelo Teste R³ com o Teor de caulinita.

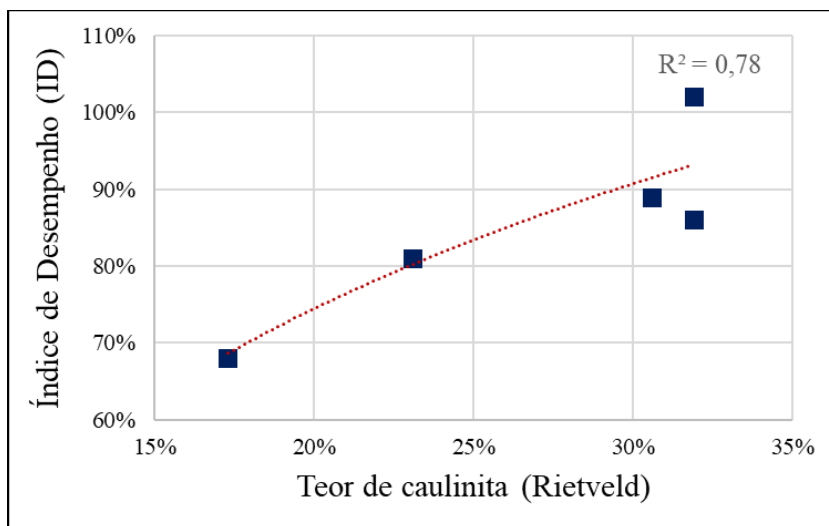


Figura 55: Relação das atividades pozolânicas pelo Índice de Desempenho com o Teor de caulinita.

Considerando a área superficial BET como variável, foram plotados nas Figuras 56, 57 e 58 gráficos das reatividades analisadas e ao se excluir a amostra de RCV C, amostra essa que teve maior área superficial (23,40m²/g), houve uma tendência de aumentar a reatividade na medida que se aumentava a área superficial.

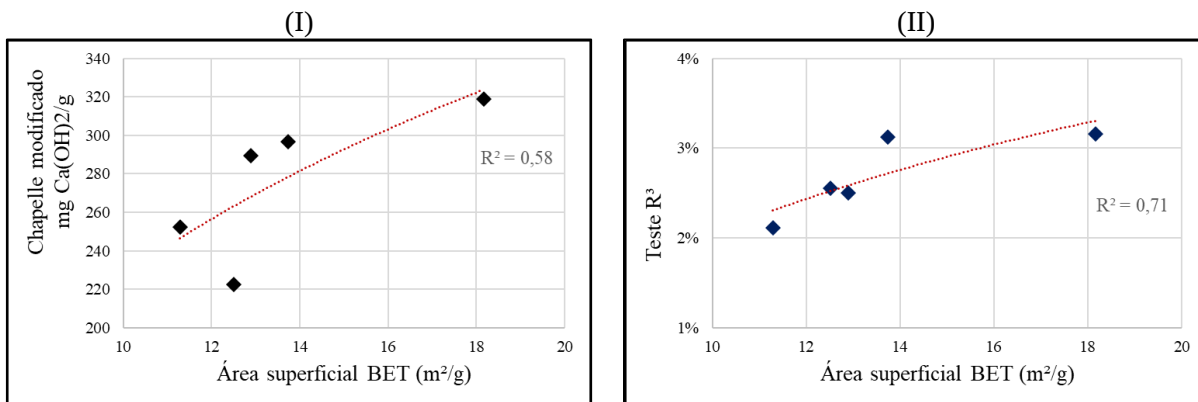


Figura 56: Relação das atividades pozolânicas do Chapelle modificado e do Teste R³ com a Área Superficial.

Dentre os ensaios de reatividade que mais se destacaram na proporção com a área superficial BET estão os reproduzidos pelo ensaio Frattini (Figura 57) e o Índice de Desempenho (Figura 58), sendo esse último com a melhor linha de tendência entre as duas propriedades.

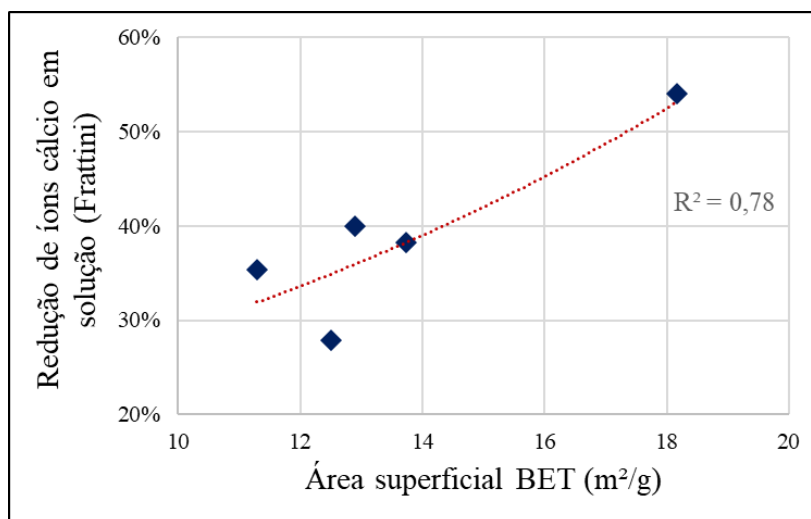


Figura 57: Relação da Redução de íons cálcio em solução com a Área Superficial.

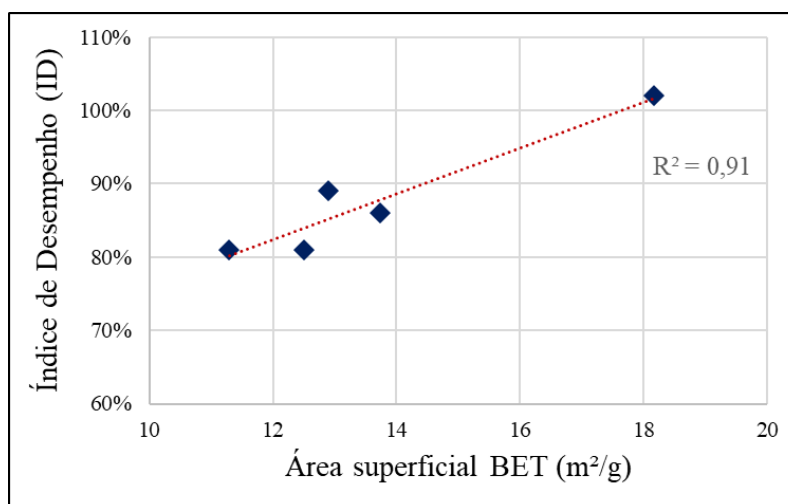


Figura 58: Relação do Índice de Desempenho com a Área Superficial.

Pode-se notar nos gráficos plotados nas Figuras 59, 60 e 61 que a reatividade também teve influência do diâmetro médio das partículas dos MCS estudados. Na medida que as argilas calcinadas possuíam um D50 maior, havia uma tendência em se aumentar as reatividades das misturas, sendo observados esses valores para o Chapelle modificado, Índice de Desempenho, Ensaio Frattini e o R³.

Dentre os ensaios de reatividade, os ensaios de Frattini e o Teste R³ foram os que mais estiveram alinhados com a variação do Diâmetro médio de partícula, conforme pode ser visto nas Figuras 60 e 61.

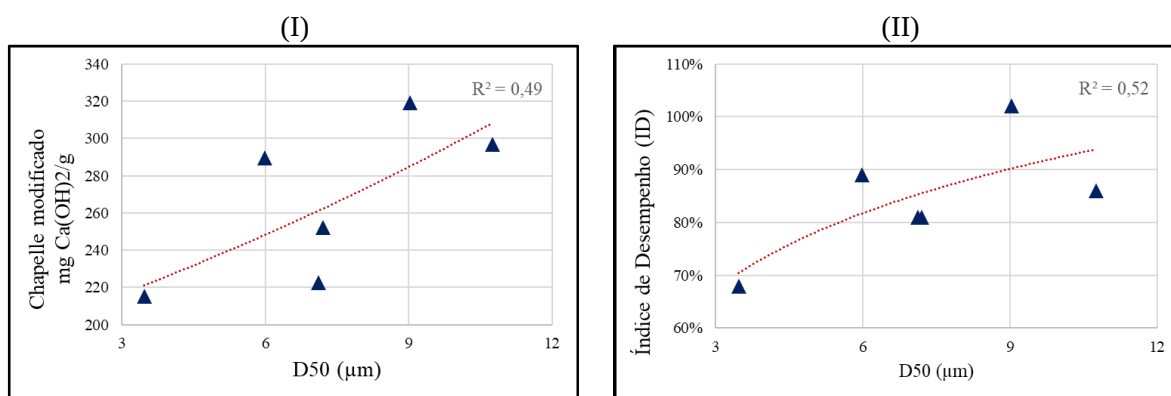


Figura 59: Relação das atividades pozolânicas do Chapelle modificado e do ID com o Diâmetro médio das partículas.

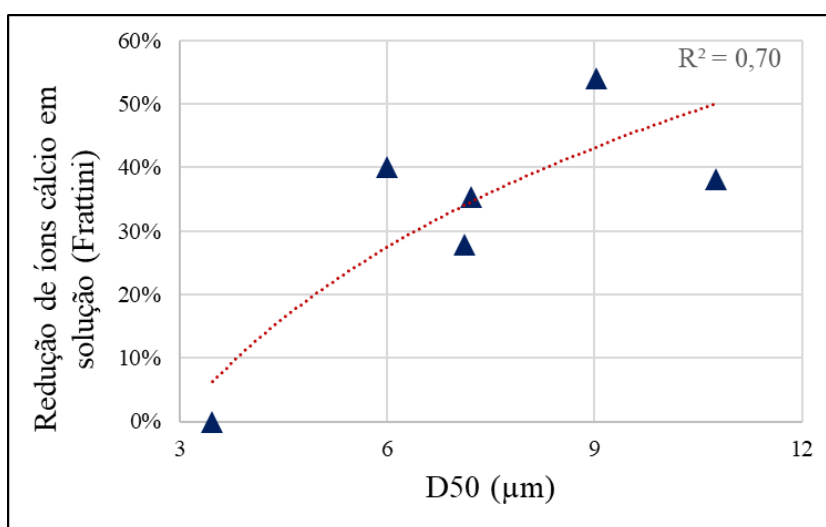


Figura 60: Relação das atividades pozolânicas do Ensaio Frattini com o Diâmetro médio das partículas.

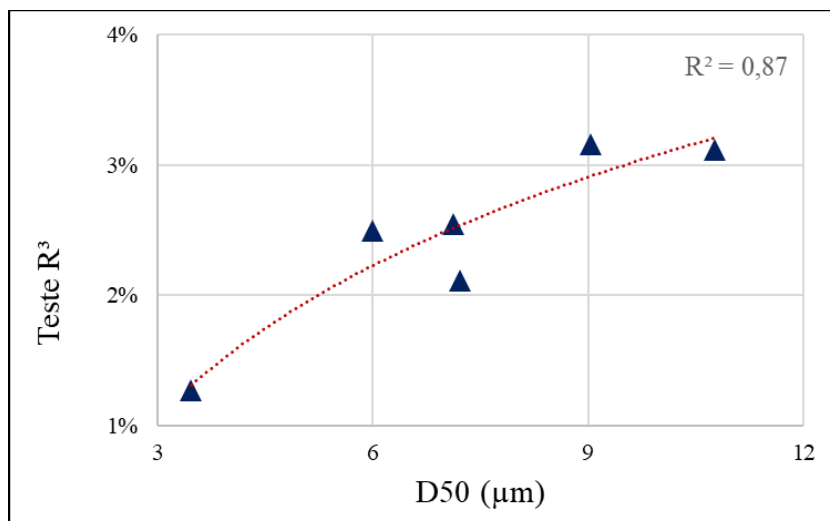


Figura 61: Relação das atividades pozolânicas do Teste R³ com o Diâmetro médio das partículas.

Nas Figuras 62 e 63 pode-se analisar as propriedades de reatividade analisadas em função da variável composição química (eixo x), sendo relevante o atendimento com a NBR 12653 (ABNT, 2014), do requisito químico de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$. Notou-se que um aumento do somatório de silício, alumínio e ferro também estava proporcional a reatividade das misturas.

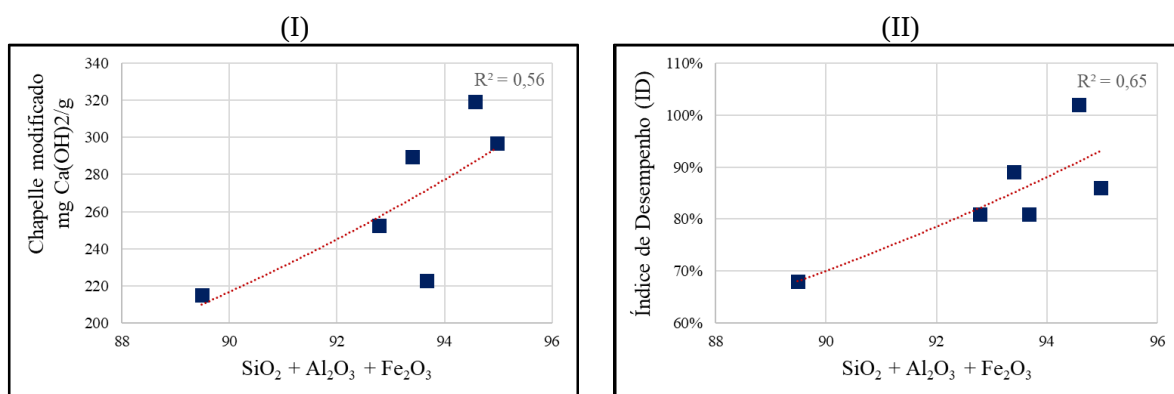


Figura 62: Relação das atividades pozolânicas do Chapelle e do índice de desempenho com a Composição química.

Dentre os ensaios realizados, o Teste R³ foi o que esteve mais alinhado com a composição química, conforme pode ser observado na Figura 63.

Portanto, a reatividade depende de uma combinação de fatores, como o teor de caulinita, o teor de amorfos, a área superficial específica BET, a distribuição granulométrica e composição química.

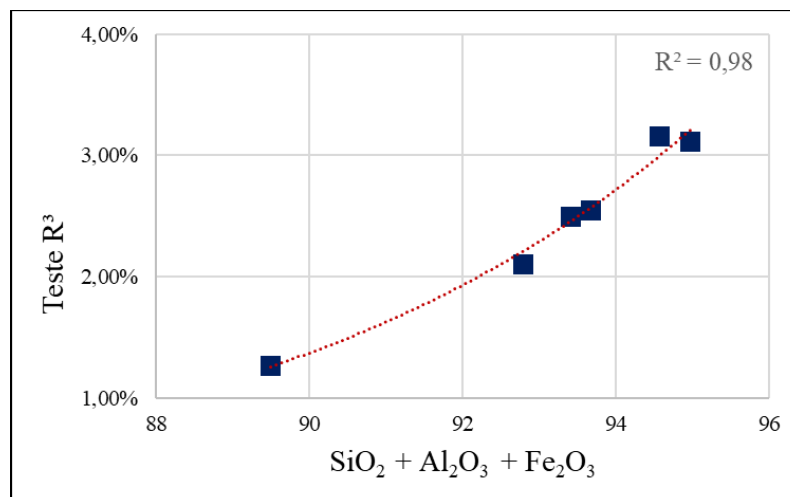


Figura 63: Relação dos resultados do Teste R³ com a Composição química.

Com base nessas análises, a Tabela 15 apresenta os ensaios de reatividade realizados e quais características analisadas trouxeram uma maior influência nos resultados. Nota-se que em dois ensaios a área superficial específica BET teve maior relação com a reatividade, sendo eles o Frattini (quanto maior a área superficial houve uma tendência de maior redução de íons cálcio em solução) e o Índice de Desempenho (maior área superficial específica resultou em um ID maior).

Tabela 15: Características dos materiais que mais exerceram influência nos ensaios de atividade pozolânica.

Ensaio da Atividade Pozolânica	Característica do material que exerceu maior influência
Chapelle modificado	Teor de Caulinita
Redução de íons cálcio em solução (Frattini)	Área superficial BET
Teste R ³	Composição Química
Índice de Desempenho	Área superficial BET

5 CONCLUSÕES

A verificação dos efeitos da utilização das diferentes amostras de RCVs e argilas calcinadas como MCS permite explicar as seguintes conclusões:

- De acordo com a caracterização físico-química e mineralógica dos materiais analisados na região oeste do estado da Bahia, constatou-se a presença de teores médios de caulinita entre 24,0% e 31,5% e a presença de micas (muscovita e illita).
- O teor de caulinita contido na argila crua não é o único fator determinante da reatividade dos produtos calcinados. O teor de amorfos, a área superficial específica BET, a finura e a composição química também exercem influência nas atividades pozolânicas dos materiais estudados.
- Das três indústrias cerâmicas estudadas, a temperatura de sinterização praticada e o tempo de residência dos blocos nos fornos foram suficientes em duas dessas indústrias para a desidroxilação total da caulinita contida nas matérias-primas argilosas, notando-se o fator de impacto na temperatura de sinterização da reatividade dos RCVs. Quando os três materiais distintos foram calcinados em condições iguais, observou-se uma diferença pequena entre as reatividades dos mesmos.
- Considerando a maior restrição para atender os requisitos de uso dos materiais como MCS para composição cimentícia nas aplicações correntes, observou-se que os materiais não atenderam aos requisitos dos ensaios diretos de reatividade, dificultando a utilização destes como MCS. Por outro lado, como a exigência quanto à reatividade para a produção de cimento Portland pozolânico é mais branda, observou-se que a potencialidade do uso dos materiais estudados está na produção de cimento pozolânico.
- Há a necessidade de estudos complementares para acrescentar variáveis que atestem a viabilidade técnica e de uso dos materiais como MCS.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Submeter os materiais que não foram calcinados de maneira adequada nas olarias a uma queima controlada em laboratório e realizar os mesmos ensaios de reatividade.
- Avaliar a pozolanicidade dos materiais calcinados com teores de substituição variados.

- Avaliar através do uso o ensaio de MEV/EDS a morfologia dos materiais antes e após a sua calcinação para verificar as influências nas reatividades das pastas e argamassas.

6 REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12653: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

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

_____. **NBR 16661:** Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16697:** Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 5752:** Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

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

_____. **NBR 7215:** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NM 18:** Cimento Portland – Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

APRIANTI, E. A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production e a review part II. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

ARAÚJO, R. A. **Influência da utilização do resíduo de cerâmica vermelha nas propriedades de argamassas mistas.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Rio Grande do Norte – UFRN, 2017.

ARAÚJO, R. A.; DE MENEZES, A. L. R.; CABRAL, K. C.; NÓBREGA, A. K. C.; MARTINELLI, A. E.; DANTASM, K. G. M. Evaluation of the pozzolanic activity of red ceramic waste using mechanical and physicochemical methods. **Revista Cerâmica**, 2019.

ASTM, American Society For Testing And Materials. C1069 – 09: Specific Surface Area of Alumina or Quartz by Nitrogen Adsorption, 2014.

- AVET, F.; SNELLINGS, R.; DIAZ, A. A.; HAHN, M. B.; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, 2016.
- AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, 2018.
- BAKERA, A.T.; ALEXANDER, M.G. Use of metakaolin as supplementary cementitious material in concrete, with focus on durability properties. **RILEM Tech. Lett.** 2019.
- BALYKOV, A. S.; NIZINA, T. A.; VOLODIN, V. V.; KYASHKIN, V. M. Effects of Calcination Temperature and Time on the Physical-Chemical Efficiency of Thermally Activated Clays in Cement Systems. **Materials Science Forum**, 2021.
- BATTAGIN, A. F. “Cimento Portland”, In: ISAIA, G. C. (ed), **Concreto: ciência e tecnologia**, São Paulo, IBRACON, 2011, pp.185-232.
- CARVALHO, C.M.; BARBOSA, N.P.; BEZERRA, U.T.; SIMAS, T.B. Red ceramic industry residues: Used to produce Portland cement. **Case Studies in Construction Materials**, 2020.
- CASTRO, A. L.; SANTOS, R. F. C.; GONÇALVES, K. M.; QUARCIONI, V. A. Caracterização de cimentos compostos com resíduo da indústria de cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica**, 2017.
- CHAKCHOUK, A.; TRIFI, L.; SAMET, B.; BOUAZIZ, S. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. **Construction and Building Materials**, 2009.
- CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L.; The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review et al. **Thermochimica Acta**, 1– 13, 2012.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**, 30(5), 1282-1294, 2007.
- DA SILVA, R.G.; DA SILVA, V. P. Produção mais limpa: contributos teórico-práticos para a sustentabilidade da cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica**, 2017.
- DHANDAPANI, Y.; MARSH, A. T. M.; RAHMOUN, S.; KANAVARIS, F.; PAPAPOSTOLU, A.; BERNAL, S.A. Suitability of excavated London clay as a supplementary cementitious material: mineralogy and reactivity. **Materials and Structures**, 2023.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L.; The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, 2011.

GARCIA, E., CABRAL JUNIOR, M., QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F. Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico. **Revista Cerâmica Industrial**, 2014.

GARCIA, E., CABRAL JUNIOR, M., QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. **Revista Cerâmica Industrial**, 2015.

GE, Z.; WANG, Y.; SUN, R.; WU, X.; GUAN, Y. Influence of ground waste clay brick on properties of fresh and hardened concrete. **Construction and Building Materials**, 2015.

GEORGOPOULOS, G.; ASPIOTIS, K.; BADOGIANNIS, E.; TSIVILIS, S.; PERRAKI, M. Influence of mineralogy and calcination temperature on the behavior of palygorskite clay as a pozzolanic supplementary cementitious material. **Applied Clay Science**, 2023.

GOBBI, A. **Atividade Pozolânica de Adições Minerais pelas NBR 5.751:2012 e NBR 5.752:2012: uma Análise Crítica a Partir de Métodos Complementares**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil. Curitiba, 2014.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2003.

HE, C.; MAKOVICKY, E.; OSBAECK, B. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin, **Applied Clay Science**, 1994.

HE, C.; MAKOVICKY, E.; OSBAECK, B. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite, **Applied Clay Science**, 1995.

HE, Z.; SHEN, A.; WU, H.; WANG, W.; WANG, L.; YAO, C.; WU, J. Research progress on recycled clay brick waste as an alternative to cement for sustainable construction materials, **Construction and Building Materials**, 2021.

HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., *et al* “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica com cimento cal (IAP), difração de raios-x (DRX) e Chapelle modificado,” *Revista Matéria*, v. 22, n. 3, 2017.

HOPPE FILHO, J.; PIRES, C.A.O.; LEITE, O.D.; GARCEZ, M.R.; MEDEIROS; M.H.F. Red ceramic waste as supplementary cementitious material: Microstructure and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, 2021.

HOPPE FILHO, J.; PIRES, C.A.O.; LEITE, O.D.; GARCEZ, M.R.; MEDEIROS; M.H.F. Characterization of Red Ceramic Waste for Application as Mineral Addition in Portland Cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2021.

INT (Instuto Nacional de Tecnologia). Cerâmica Vermelha – Projeto EELA no Brasil, 2017.

IRKI, I.; DEBIEB, F.; OUZADID, S.; LAROUCI DILMI, H.; SETTARI, C.; BOUKHELKHE, DJ. Effect of Blaine fineness of recycling brick powder replacing cementitious materials in self compacting mortar. **Journal of Adhesion Science and Technology**, 2018.

IRKI, I.; DEBIEB, F.; OUZADID, S.; LAROUCI DILMI, H.; SETTARI, C.; BOUKHELKHE, DJ. Effect of Blaine fineness of recycling brick powder replacing cementitious materials in self compacting mortar. **Journal of Adhesion Science and Technology**, 2018.

JASKULSKI, R.; JÓZWIAK-NIEDZWIEDZKA, D.; YAKYMECHKO, Y. Calcined Clay as Supplementary Cementitious Material. **Materials**, 2020.

KNIGHT, K. A.; CUNNINGHAM, P. R.; MILLER, S; A. Optimizing supplementary cementitious material replacement to minimize the environmental impacts of concret. **Cement and Concrete Composites**, 2023.

LIN, K. E.; CHEN, B. Y.; CHIOU, C. S.; CHENG. A. Waste brick’s potential for use as a pozzolan in blended Portland cement. **Waste Management & Research**, 2010.

LOW CARBON CONCRETE GROUP, The Green Construction Board. **Low carbon concrete routemap: setting the agenda for a path to net zero**. Institute of Civil Engineers, London, 2022.

MA, Z.; TANG, Q.; WU, H.; XU, J.; LIANG, C. Mechanical properties and water absorption of cement composites with various fineness and contents of waste brick powder from C&D waste. **Cement and Concrete Composites**, 2020.

MAIER, M.; BEUNTNER, B.; THIENEL, K-C. Mineralogical characterization and reactivity test of common clays suitable as supplementary cementitious material. **Applied Clay Science**, 2021.

MORENO-MAROTO, J. M.; ALONSO-AZCÁRATE, J. What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. **Applied Clay Science**, 2018.

MATIAS, G.; FARIA, P.; TORRES, I.; Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review. **Construction and Building Materials**, 2014.

MILLER, S. A. Supplementary cementitious materials to mitigate greenhouse gas emissions from concrete: can there be too much of a good thing? **Journal of Cleaner Production**, 2018.

MSINJILI, N. S.; VOGLER, N.; STURM, P.; NEUBERT, M.; SCHÖDER, H.-J.; KÜHNE, H.-C.; HÜNGER, K.-J.; GLUTH, G. J. G. Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars. **Construction and Building Materials**, 2021.

ORTEGA, J. M.; LETELIER, V.; SOLAS, C.; MORICONI, G.; CLIMENT, M. A.; SÁNCHEZ, I.; Long-term effects of waste brick powder addition in the microstructure and service properties of mortars. **Construction and Building Materials**, 2018.

OVERMANN, S.; VOLLPRACHT, A.; MATSCHEI, T. Reactivity of Calcined Clays as SCM - A Review. **Materials**, 2024.

PEDRAJAS, C.; ARAMBURO, C.; TALERO, R. Sulphate durability of low carbon cements with high contents of calcined clay. Reasons for the resistant phenomenon. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

POOJA JAIN; RAJESH GUPTA; SANDEEP CHAUDHARY. A literature review on the effect of using ceramic waste as supplementary cementitious material in cement composites on workability and compressive strength. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

QUARCIONI, V.A.; CHOTOLI, F.F.; COELHO, A.C.V., *et al* “Indirect and direct Chapelle’s methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials.,” *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, v. 8, n. 1, pp. 1–7, 2015.

RAHHAL, V.F.; TREZZA, M.A.; TIRONI, A.; CASTELLANO, C.C.; PAVLÍKOVÁ, M; POKORNÝ, J.; IRASSAR, E.F.; JANKOVSKÝ, O.; PAVLÍK, Z. Complex Characterization and Behavior of Waste Fired Brick Powder-Portland Cement System. **Materials**, 2019.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLIERE, A. M.; DRON, R. Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components. Proc., 7th Int. **CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, Vol. 3, Institut Francais des Sciences et Technologies des Transports, de l’Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR), 1980.

REN, J.; GUO, J.; JIN, Y.; LIU, F.; LIU, B.; YAN, S.; YAN, W.; LU, C.; SHI, S. Enhancing workability of high-volume calcined clay blend cement pastes through optimized addition sequences of PCE superplasticizer. **Case Studies in Construction Materials**. 2024.

ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) e a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), 2019.

ROCHA, J.H.A.; TOLEDO FILHO, R.D.; CAYO-CHILENO N.G. Sustainable alternatives to CO2 reduction in the cement industry: A short review. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

RODRIGUES, G. G. O.; SALAMONI, N.; ROHDEN, A. B.; CARRARA, G.; Physical and mechanical characterization of calcined clays for use as supplementary cementitious material. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, 2023.

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, 2001.

SALES, A. T. C.; ALFERES FILHO, R.S. Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para o concreto. **Revista Ambiente Construído**, 2014.

SAMADI, M., HUSEUEN, G. F.; MOHAMMADHOSSEINI, H.; LEE, H. S.; LIM, N. H. A. S.; TAHIR, M. M.; ALYOUSEF, R. Waste ceramic as low cost and eco-friendly materials in the production of sustainable mortars. **Journal of Cleaner Production**, 2020.

SCHACKOW, A.; CORREIA, S. L.; EFFTING, C. Influence of microstructural and morphological properties of raw natural clays on the reactivity of clay brick wastes in a cementitious blend matrix. **Revista Cerâmica**, 2020.

SCHACKOW, A.; STRINGARI, D.; SENFF, L.; CORREIA, S. L.; SEGADÃES, A. M. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars. **Cement & Concrete Composites**, 2015.

SCHNEIDER, M. The cement industry on the way to a low-carbon future. **Cement and Concrete Research**, 2019.

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOIC, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, 2018.

SHAH, I. H.; MILLER, S.A.; JIANG, D.; MYERS, R.J. Cement substitution with secondary materials can reduce annual. **Materials and Structures**, 2023.

SILVA, K. L. **Viabilidade técnica da argila calcinada como material cimentício complementar**. 2023. 112 f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Londrina. 2023.

SKIBSTED, J.; SNELLINGS, R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. **Cement and Concrete Research**, 2019.

SUPRIYA, CHAUDHURY, R.; SHARMA, U.; THAPLIYAL, P.C.; SINGH; L.P. Low-CO₂ emission strategies to achieve net zero target in cement sector. **Journal of Cleaner Production**, 2023.

THANKAM, G.L.; RENGANATHAN, N.T. Ideal supplementary cementing material—Metakaolin: A review. **International Review of Applied Sciences and Engineering**, 2020.

TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J.P.; AMERICANO, B. B.; FAIRBAIRN, E. M. R. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. **Cement and Concrete Research**, 2007.

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F. Chapter 1: Surface Properties of Clay Minerals in Natural and Engineered Clay Barriers. **Developments in Clay Science** Series Editor: F. Bergaya. Volume 6, Elsevier, Amsterdã, 2015.

TRÜMER, A. Calcinerte Tone als Puzzolane der Zukunft—Von den Rohstoffen bis zur Wirkung im Beton, 2019.

UN ENVIRONMENT; SCRIVENER, K.; JOHN, V, M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, 2018.

WANG, Y.; HONGHONG YI; TANG, X.; WANG, Y.; NA, H.; LIU, J. Historical trend and decarbonization pathway of China's cement industry: A literature review. **Science of the Total Environment**, 2023.

WYPYCH, F.; FREITAS, R. A. Chapter 1 - Clay minerals: Classification, structure, and properties. **Developments in Clay Science**, 2022.

WONG, C. L.; MO, K. H.; YAP, S. P.; ALENGARAM, U. J.; LING, T. C. Potential use of brick waste as alternate concrete-making materials: A review. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

YU, T.; ZHANG, B.; GUO, H.; WANG, Q.; LIU, D.; CHEN, J.; YUAN, P. Calcined nanosized tubular halloysite for the preparation of limestone calcined clay cement (LC³). **Applied Clay Science**, 2023.

ZHAO, Y.; GAO, J.; LIU, C.; CHEN, X.; XU, Z. The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement. **Journal of Cleaner Production**. 2020.

APÊNDICE A – DESCRIÇÃO DAS EMPRESAS CERÂMICAS

I. EMPRESA CERÂMICA A

LOCALIZAÇÃO

A Empresa Cerâmica A está localizada no município de Bom Jesus da Lapa (Figura 64) que tem blocos furados e lajotas cerâmicas como principais produtos cerâmicos. A produção da Empresa A conta com dois modos que podem ser ativados de acordo com a demanda. O primeiro processo é mais automatizado que pode levar a uma produção de 180 milheiros diariamente, enquanto o segundo processo que conta com operação manual chega a uma produção de até 70 milheiros diários.

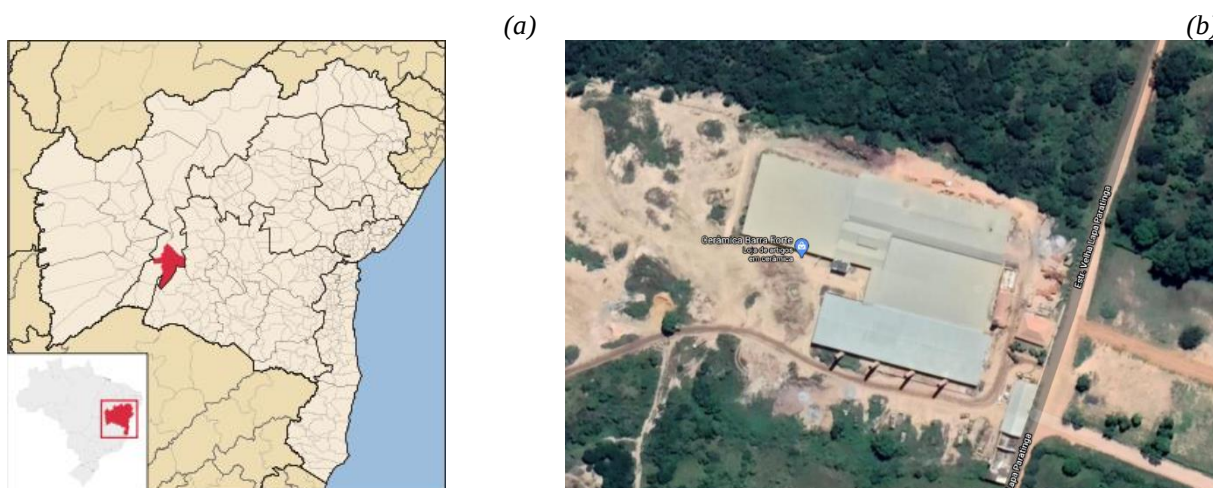


Figura 64: Município de Bom Jesus da Lapa (a) e imagem de satélite da Empresa Cerâmica A (b) (Fonte: Google Earth, 2024).

EXTRAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A argila cerâmica utilizada como matéria-prima pela Empresa A é coletada dentro da propriedade da empresa, estando a jazida a aproximadamente 4 km da olaria. Após a sua coleta, o material é depositado a céu aberto (Figura 65).



Figura 65: Argila coletada pela Empresa Cerâmica A depositada a céu aberto.

PREPARAÇÃO, MISTURA, EXTRUSÃO, CORTE E SECAGEM

O material é transportado do depósito a céu aberto para a caixa alimentadora com o auxílio de retroescavadeiras que posteriormente passa por uma correia transportadora na qual são retiradas, manualmente, as raízes presentes no material. Em seguida o material passa por um desintegrador, cuja finalidade é reduzir os torrões em partes menores, e segue por uma próxima correia transportadora até o misturador, sendo ajustada a quantidade de água necessária (Figuras 66 e 67). O material segue então por uma terceira correia até o laminador para reduzir a argila a lâminas finas, fazendo-a passar entre dois cilindros em aço (Figura 68).



Figura 66: Material saindo da caixa alimentadora e seguindo por correia transportadora até o desintegrador (a) e material seguindo do desintegrador até o misturador na Empresa A (b).



Figura 67: Ajuste da quantidade de água necessária no misturador na Empresa A.

(a)

(b)



Figura 68: Material seguindo por correia do misturador até o laminador (a) e material passando no laminador na Empresa A (b).

O material segue para a maromba, na qual a moldagem dos blocos é realizada por extrusão, e posteriormente a massa extrudada em forma de barra contínua é encaminhada para a etapa de corte realizado por meio de um sistema mecanizado, acoplado na saída da extrusora (Figura 69). Na sequência os blocos seguem para a parte do galpão destinada a secagem, na qual as peças são mantidas a temperatura ambiente por tempo que varia entre 3 e 5 dias (Figura 70).



Figura 69: Material passando pela extrusora (a) e material passando pela etapa de corte na Empresa A (b).



Figura 70: Peças fabricadas são mantidas em temperatura ambiente, no interior do galpão, sem incidência de luz solar ou vento para secagem na Empresa A.

QUEIMA

A empresa conta com 08 fornos tipo abóboda e um forno cedan com 9 câmaras de cada um dos dois lados do forno interligadas lateralmente por passagens abaixo do piso e por passagens internas na parte superior lateral das câmaras (Figura 71).



Figura 71: Fornos tipo abóboda (a) e forno tipo cedan da Empresa Cerâmica A (b).

Os fornos abóboda possuem cerca de 8m de diâmetro e 3m de altura com 4 fornalhas, com capacidade de produção de 18 milheiros por queima a cada 48h.

O controle de temperatura é feito no piso e no teto do forno sendo que o parâmetro no piso é que a temperatura atinja um máximo de 600°C e no teto atinja média de 800 a 900°C, podendo chegar a 1.000°C.

Já cada uma das 18 câmaras dos fornos cedan possui capacidade de queima de 21 milheiros diariamente. O processo da queima dos blocos nos fornos cedan pode ser descrita por um aquecimento inicial do forno com o material dentro e com um incremento de temperatura de 15°C a cada hora, monitorando-se a temperatura horária de piso e de teto da câmara (Figura 72). A alimentação de cada câmara acontece pelo topo do forno com lenha em toras (Figura 73a). Quando a temperatura do teto na câmara atinge 800°C, considera-se nesse tempo o início do processo de queima, começando então o monitoramento do tempo de queima a cada hora. O processo de queima é considerado finalizado quando se chega à temperatura de 700°C no piso ou então atinge-se um limite de 24 horas com temperatura superior a 800°C no teto, tempo contado a partir da hora de início de queima.

Normalmente, os lotes têm seu processo de sinterização finalizado 16 horas após o início da queima, porque, na grande maioria dos casos, 16 horas após o teto ter atingido 800°C o piso atinge uma temperatura superior ou igual a 700°C (Figura 73b).



Figura 72: Blocos secos dentro de uma das câmaras do forno cedan antes do início da queima (a) e painel de controle de temperatura de piso e teto de algumas câmaras do forno cedan da Empresa Cerâmica A (b).

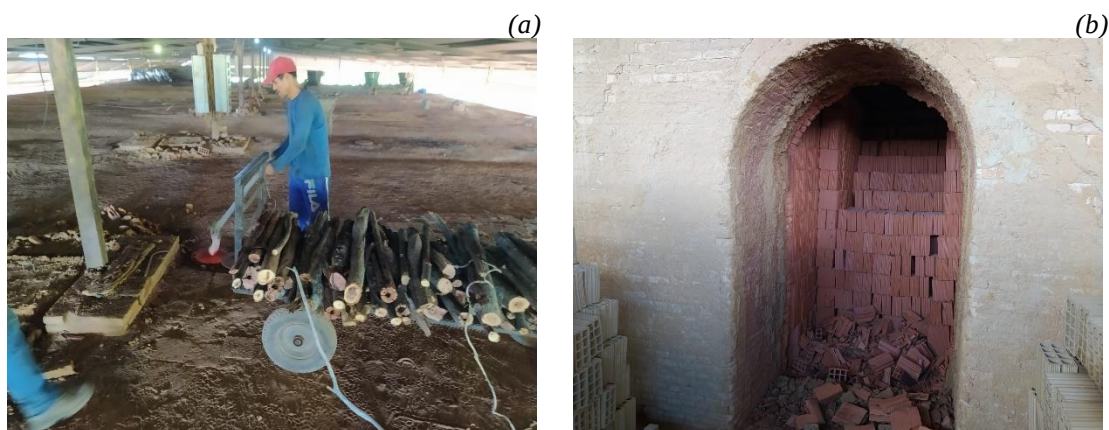


Figura 73: Alimentação de combustível realizada no teto através de lenha em toras (a) e blocos após a queima no forno tipo cedan da Empresa Cerâmica A (b).

II. EMPRESA CERÂMICA B

LOCALIZAÇÃO

A Empresa Cerâmica B está localizada no município de Riachão das Neves (Figura 74) que tem blocos furados e lajotas cerâmicas como principais produtos cerâmicos. A produção da Empresa B conta com uma produção de até 35 milheiros diários.

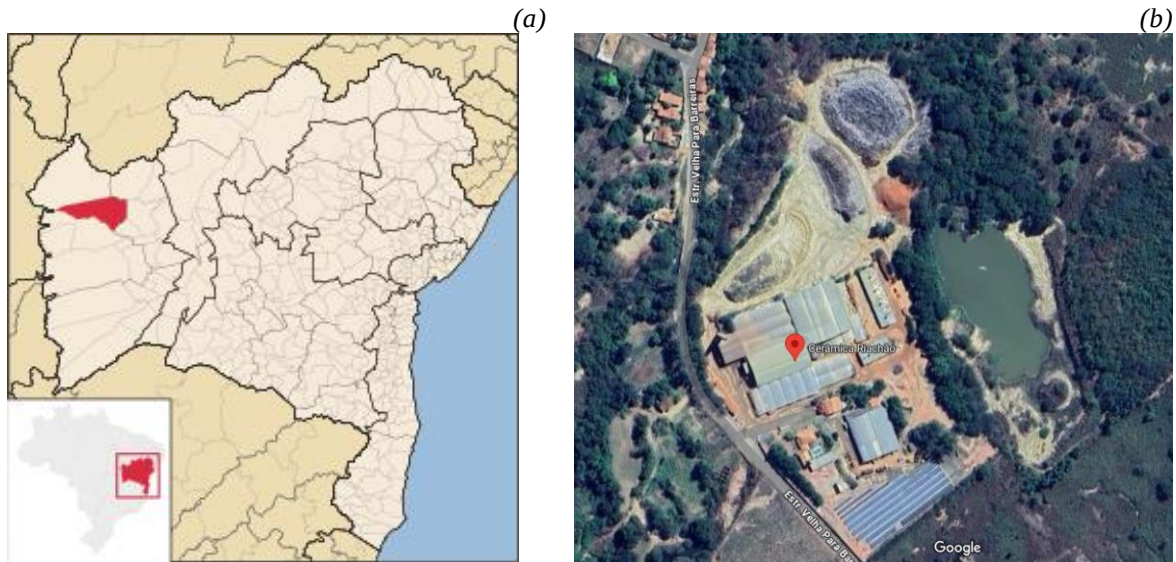


Figura 74: Município de Riachão das Neves (a) e imagem de satélite da Empresa Cerâmica B (b) (Fonte: Google Earth, 2024).

EXTRAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A argila cerâmica utilizada como matéria-prima pela Empresa B é coletada dentro da propriedade da empresa.

PREPARAÇÃO, MISTURA, EXTRUSÃO, CORTE E SECAGEM

O material é transportado do depósito a céu aberto para a caixa alimentadora com o auxílio de retroescavadeiras que posteriormente passa por uma correia transportadora na qual são retiradas, manualmente, as raízes presentes no material. Em seguida o material segue por uma próxima correia transportadora até o misturador, sendo ajustada a quantidade de água necessária e segue até o laminador para reduzir a argila a lâminas finas, fazendo-a passar entre dois cilindros em ferro (Figura 75).



Figura 75: Material seguindo por correia do misturador até o laminador na Empresa B.

O material segue para a maromba, na qual a moldagem dos blocos é realizada por extrusão, e posteriormente a massa extrudada em forma de barra contínua é encaminhada para a etapa de corte realizado por meio de um sistema mecanizado, acoplado na saída da extrusora. Na sequência os blocos seguem para a parte do galpão destinada a secagem, na qual as peças são mantidas a temperatura ambiente por tempo que varia entre 3 e 5 dias (Figura 76).

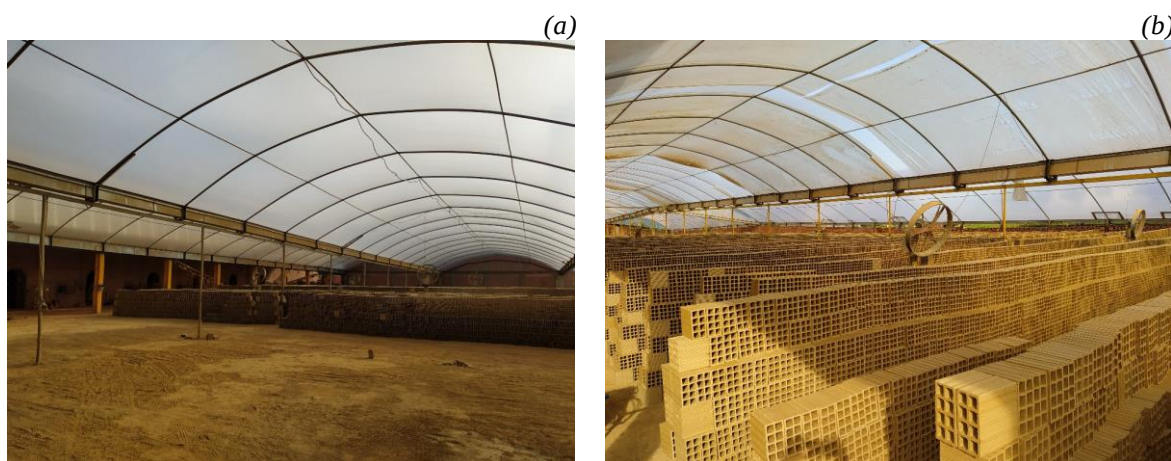


Figura 76: Galpão de secagem na Empresa B.

QUEIMA

A empresa conta com 8 câmaras de cada um dos dois lados do forno interligadas lateralmente por passagens abaixo do piso e por passagens internas na parte superior lateral das câmaras (Figura 77).



Figura 77: Fornos tipo cedan da Empresa Cerâmica B.

Cada uma das 16 câmaras dos fornos cedan possui capacidade de queima de até 18 milheiros diariamente. O processo da queima dos blocos nos fornos cedan da Empresa B pode ser descrita de maneira semelhante ao da Empresa A na qual há um aquecimento inicial do forno com o material dentro e com um incremento de temperatura de 15°C a cada hora, monitorando-se a temperatura horária de piso e de teto da câmara. A alimentação de cada câmara acontece pelo topo do forno com lenha em toras. Quando a temperatura do teto na câmara atinge entre 750°C e 800°C , considera-se nesse tempo o início do processo de queima, começando então o monitoramento do tempo de queima a cada hora. O processo de queima é considerado finalizado quando se chega à temperatura de 650°C no piso ou então atinge-se um limite de 24 horas com temperatura superior a 800°C no teto, tempo contado a partir da hora de início de queima.

III. EMPRESA CERÂMICA C

LOCALIZAÇÃO

A empresa Cerâmica C está localizada no município de Angical (Figura 78) e fabrica exclusivamente blocos cerâmicos furados com uma produção estimada de 10 a 12 milheiros diariamente.

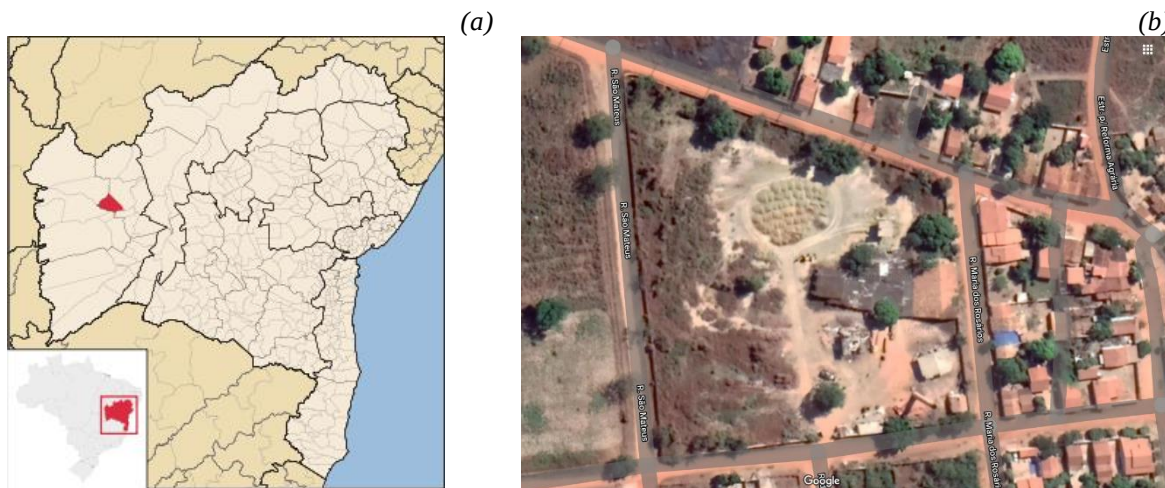


Figura 78: Município de Angical (a) e imagem de satélite da Empresa Cerâmica C (b) (Fonte: Google Earth, 2021).

EXTRAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada pela Empresa C é proveniente de diversas pequenas propriedades nas proximidades da empresa, estando a cerca de 20 km a jazida que mais fornece argila para a olaria.

PREPARAÇÃO, MISTURA, EXTRUSÃO, CORTE E SECAGEM

O material coletado é transportado até uma caixa alimentadora e passa posteriormente por uma correia transportadora sendo removidas as raízes presentes nas argilas (Figura 79). Em seguida o material recebe uma quantidade de água para adequação da umidade e tem seus torrões reduzidos em partes menores, seguindo então por uma próxima correia transportadora até a maromba na qual é realizada a extrusão dos blocos (Figura 80). Na sequência é realizada a etapa de corte mecanizado e os blocos seguem para a secagem em galpão sem incidência de luz solar por tempo que varia entre 3 e 5 dias (Figuras 81 e 82).



Figura 79: Material na caixa alimentadora (a) e seguindo por correia transportadora enquanto são retiradas as raízes presentes no material na Empresa C (b).



Figura 80: Material seguindo para a extrusora na Empresa cerâmica C.



Figura 81: Material saindo da extrusora (a) e etapa de corte mecanizado na Empresa B (b).



Figura 82: Peças fabricadas pela Empresa B sendo mantidas em galpão para a secagem.

QUEIMA

A empresa conta com 02 fornos tipo abóboda com aproximadamente 10m de diâmetro externo e com 4 fornalhas, com capacidade de produção de 22 milheiros por queima com tempo de queima que varia entre 3 a 5 dias, a depender da umidade do bloco quando é introduzido ao forno (Figura 83a).

O controle de temperatura é feito no piso e no teto do forno sendo que o parâmetro de queima é que a temperatura do piso não ultrapasse um máximo de 550°C, sendo que o teto pode ultrapassar os 1000°C (Figura 83b).

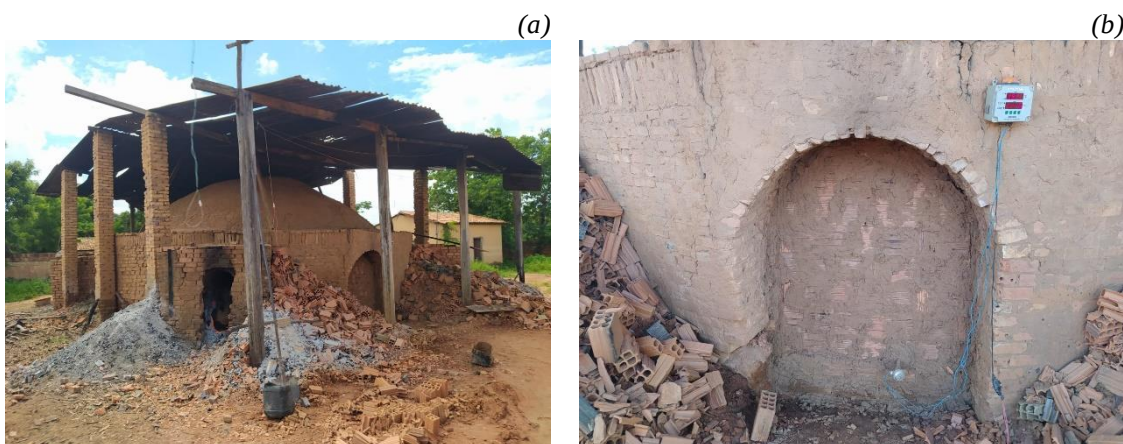


Figura 83: Forno tipo abóboda (a) e porta fechada do forno com detalhe para o indicador de temperatura no piso e no teto na Empresa C (b).

APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS SOBRE O ESTUDO

Até a presente data foram publicados 3 trabalhos sobre os materiais desse estudo:

- I. PEREIRA, V. L. S.; RÊGO, J. H. da S.; HOPPE FILHO, J. Comparação da reatividade de resíduo de cerâmica vermelha cominuído e matéria-prima de olaria calcinada. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 23, n. 4, p. 255-272, 2023.
- II. PEREIRA, V. L. S.; RÊGO, J. H. da S.; HOPPE FILHO, J. Análise de reatividade de matéria-prima argilosa de olaria calcinada e de resíduo de cerâmica vermelha de mesma procedência. **64º Congresso Brasileiro do Concreto**, Florianópolis, 2023.
- III. PEREIRA, V. L. S.; RÊGO, J. H. da S.; HOPPE FILHO, J. Resíduo de cerâmica vermelha como material cimentício suplementar: efeitos na pozolanicidade de cimento Portland e na resistência à compressão e porosidade aparente de argamassas. **4º Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis**, Salvador, 2022.