



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JULIANA SANTA CRUZ SOUZA

A INFLUÊNCIA DO METACAULIM NA CRISTALIZAÇÃO DAS
HIDROGRANADAS NAS PASTAS DE CAL

Recife
2019

JULIANA SANTA CRUZ SOUZA

**A INFLUÊNCIA DO METACAULIM NA CRISTALIZAÇÃO DAS
HIDROGRANADAS NAS PASTAS DE CAL**

Tese submetida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Construção Civil

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro

Coorientadora: Prof. Dr^a Felisbela Maria da Costa Oliveira

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S729i Souza, Juliana Santa Cruz.
A influência do metacaulim na cristalização das hidrogranadas nas pastas de cal / Juliana Santa Cruz Souza. - 2019.
276 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro.
Coorientadora: Profa. Dra. Felisbela Maria da Costa Oliveira.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2020.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Civil. 2. Metacaulim. 3. Cal. 4. Hidrogranadas. 5. Andradita hidratada. 6. Restauro do patrimônio edificado. I. Carneiro, Arnaldo Manoel Pereira (Orientador). II. Oliveira, Felisbela Maria da Costa (Coorientadora). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.) BCTG/2021-1

JULIANA SANTA CRUZ SOUZA

**A INFLUÊNCIA DO METACAULIM NA CRISTALIZAÇÃO DAS
HIDROGRANADAS NAS PASTAS DE CAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil – Construção Civil.

Aprovada em Recife, 30 de agosto de 2019

Orientador - Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro
Universidade Federal de Pernambuco

Coorientadora - Prof.^a Dr.^a Felisbela Maria da Costa Oliveira
Universidade Federal de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro
Universidade Federal de Pernambuco
(orientador)

Dr. Valdecir Ângelo Quarcioni
Instituto de Pesquisas Tecnológicas – SP
(examinador externo)

Prof.^a Dr.^a Karoline Alves de Melo Moraes
Universidade Federal de Alagoas
(examinadora externa)

Prof.^a Dr.^a Yêda Vieira Póvoas
Universidade de Pernambuco
(examinadora externa)

Prof. Dr. Tiago Ancelmo de Carvalho Pires de Oliveira
Universidade Federal Pernambuco
(examinador interno)

Dedico a Deus e ao meu anjo da guarda
E a minha querida professora Felisbela
Por todo incentivo e carinho!

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, ao meu anjo da guarda e a espiritualidade amiga que me deram forças para conseguir concluir o trabalho, pela fé que me sustentou dia após dia. Palavras nunca serão o bastante para mensurar todas as bênçãos que Deus me deu no decorrer deste estudo, mesmo com as grandes dificuldades que surgiram na caminhada.

Ao meu orientador, Prof^o Arnaldo Carneiro, pelo acompanhamento e dedicação na realização desse estudo.

Meus sinceros agradecimentos a minha querida professora Felisbela Maria da Costa Oliveira por toda sua amizade, carinho e respeito comigo, por todo seu empenho e dedicação para que a pesquisa tivesse êxito. Carregarei no coração todas as palavras de incentivo.

Aos laboratórios e aos laboratoristas da UFPE em que tive auxílio no decorrer da pesquisa: ao Laboratório de Solos e ao senhor Gutemberg Francisco da Silva. Ao Laboratório de Recursos hídricos e os laboratoristas Ronaldo M. Fonseca, Iago J. Santos da Silva e Danúbia M. da Silva Freitas. Ao Laboratório de Engenharia dos Alimentos e ao Ronaldo. A Central Analítica no Departamento de Química e aos laboratoristas, Elaine, Conceição e Elias. Ao Laboratório de Minas e ao Marcelo. Ao Departamento de Transportes pelo auxílio no transporte dos materiais, e em especial a Terezinha e aos motoristas desse departamento. Ao Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas e ao professor Elmo Silvano de Araújo e a Tháisis B. Santana de Lima. Ao Ramón pelo auxílio no programa de DRX. Ao LABTAG pelo uso de sua estrutura para estacionar a hidratação das pastas, e a Priscila Bastos solicitude e gentileza. Ao LABISE e ao Anderson. Ao professor Fernando Machado do Departamento de Física. Aos laboratoristas de Engenharia Civil, Cazusa e Quel. Agradeço imensamente ao laboratorista Nadinho pela amizade e auxílio sempre que precisei. Às funcionárias do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Andréa, Claudiana e Cleide pelo auxílio nas demandas burocráticas da pesquisa.

Ao CETENE pela execução dos ensaios de caracterização dos materiais e pela difração de raio-X das amostras, em especial ao Gian Duarte, meus sinceros agradecimentos.

Ao Laboratório de Química do Campos Acadêmico do Agreste pela execução das termogravimetrias e a professora Érika Marinho. Aos químicos Henrique Sérgio Santos de Lira e ao Agilson Nascimento de Souza. A professora Ana Cecília Vieira da Nóbrega pela solicitude. Ao IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas pela caracterização das cales e dos metacaulins no estudo preliminar, em especial ao Professor Valdecir Quarcioni.

Aos professores da UFPE pela disponibilidade e auxílio em dúvidas. Meus sinceros agradecimentos, a professora Lucia Valença do Departamento de Minas, e ao professor Tibério Andrade do Departamento de Engenharia Civil, e ao prof. Braúlio Silva Barros do Departamento de Engenharia dos Materiais. Ao professor Wagner J. M. Ribeiro do IFPE Recife.

Ao Jorge Tinoco e aos professores Tibério Andrade e Angelo Just pelo auxílio na aquisição de materiais. Ao Samir Ahmad Abu Laila pela doação das amostras de metacaulins.

À Mineração Ouro Branco e a Ultra Distribuidora pela doação de materiais para a pesquisa. Muito grata a Patrícia Oliveira Braga de Moraes por toda sua ajuda.

Aos professores Yêda Póvoas, Tiago Ancelmo e Valdecir Quarcioni pelas valorosas pontuações no exame de qualificação e na defesa da pesquisa, assim como agradeço as observações da professora Karoline Melo na defesa de doutoramento.

À CAPES pelo auxílio financeiro de parte do período da pesquisa.

Ao meu querido pai, Antônio de Souza Silva, por todo seu incentivo e auxílio para que eu conseguisse concluir esta pesquisa. Sem o senhor não teria conseguido, minha sincera gratidão por suas palavras nos momentos difíceis que passei. À minha mãe Gleide M. A. Santa Cruz por me acolher e ajudar na conclusão desse trabalho. Minha gratidão pelo empenho e auxílio para que eu galgasse meus sonhos e por seu esforço a minha educação.

Ao meu amado Anderson Santiago, por ser um grande incentivador, um companheiro nas horas difíceis e por todo seu carinho comigo. Minha imensa gratidão por passar esses momentos ao lado de quem se ama! Meus sinceros agradecimentos a família Santiago, a Maria do Socorro, a Fabiana e a Carlos por toda torcida, incentivo e acolhida.

À minha querida Etiene por suas palavras, cuidado, amizade. Nunca poderei mensurar o quão importante foste para mim nesta etapa. Anjos (amigos) chegam às nossas vidas como raios de luz povoando nossos pensamentos de boas energias e bons fluidos. Abençoados são os que cruzam seu caminho minha querida, a jornada torna-se mais leve. À minha amada Marília por todo seu incentivo, amizade em todos os momentos dessa trajetória. Sua amizade é um bálsamo nesta vida! Às minhas queridas e amadas Cláudia e Elaine por toda amizade e torcida. Vocês são a inspiração de lecionar com dedicação e amor! A meu grande amor, Nina, por ter sido minha companhia durante tanto tempo, por ser um amor que nunca sairá de meu peito mesmo com a distância. Amo-te para sempre! Aos amigos Fagner Fernandes e ao Elizário Duarte, minha gratidão pela amizade e ajuda. Aos meus amigos e família que torceram por mim e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o andamento desse trabalho, minha sincera gratidão, que Deus abençoe a jornada do que chamamos de vida!

RESUMO

As argamassas e pastas com cal e metacaulim são uma possibilidade para o restauro de edificações históricas. A formação dos produtos de reação influencia no comportamento mecânico destes materiais, e podem interferir na durabilidade. No sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ há as hidrogranadas, que é determinada por alguns fatores: temperatura, tipo de cura, e proporção metacaulim/cal. Existem lacunas sobre as hidrogranadas nas pastas de cal e metacaulim, tais como: a reatividade do metacaulim e sua composição físico-química como influenciador na cristalização das hidrogranadas, e a sua formação nas temperaturas dos trópicos. O objetivo deste estudo é avaliar a influência da reatividade de diferentes metacaulins na formação das hidrogranadas nas pastas de cal, e a interferência da composição química da pozolana na cristalização das fases cúbicas, com finalidade de contribuir para a utilização do material no restauro do patrimônio edificado. Foram moldadas pastas com três metacaulins e cal. Os metacaulins possuem características distintas de finura, composição físico-química e mineralógica, e de reatividade. O teor de cal foi constante e a pozolânica foi acrescentada nas percentagens de 10, 20, 30, 40 e 50% em relação à massa de cal. A relação água/materiais secos foi 1,1 para todas as pastas. Foram usados dois tipos de cura: 27-28°C e UR de ~ 80%; e cura de 45 – 50°C (estufa). Foram estudadas 15 pastas mantidas em duas curas em sacos selados, totalizando 30 amostras estudadas nas idades 30, 60 e 90 dias. A hidratação foi interrompida com imersão em nitrogênio líquido, seguida da liofilização. A DRX foi utilizada na identificação das fases cristalinas formadas, e a TG/DTG para a quantificação das fases de um grupo restrito de 36 amostras. Essas abrangeram as proporções de todos os metacaulins com adição de 40% e 50% da pozolana mantidas nos dois tipos de cura. Os resultados mostraram que a proporção M/C, a temperatura de cura e as características físico-químicas e de reatividade dos metacaulins influenciam na formação das hidrogranadas. O teor de Fe nos metacaulins influencia na composição dos polimorfos das hidrogranadas, com a cristalização de hidrogranadas com Fe. Os dois metacaulins mais reativos e com altos teores de Fe tiveram a cristalização de dois polimorfos das hidrogranadas, denominadas de andraditas hidratada: $[\text{C}_3\text{F}_{.87}\text{A}_{.13}\text{S}_{1.65}\text{H}_{2.7}]$ e a $[\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4]$. Conclui-se que o metacaulim é um fator influenciador na formação dos polimorfos das hidrogranadas, e que há fatores influenciadores como: proporção M/C e temperatura de cura.

Palavras-chave: Metacaulim. Cal. Hidrogranadas. Andradita hidratada. Restauro do patrimônio edificado.

ABSTRACT

The use of metakaolin in mortars and lime pastes is a possibility for the restoration of coatings and masonry in historic buildings. The formation of reaction products influences the mechanical behavior of these materials, thus interfering in the durability. The crystallization of the hydrogarnet in the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system is determined by some factors, among them: temperature, type of cure, and ratio of metakaolin/lime. There are gaps on important issues in the formation of hydrogarnets in the lime and metakaolin pastes, such as: the reactivity of metakaolin and its physicochemical composition as an influent in the crystallization of the various polymorphs of the hydrogarnets, and analyzes the interference of the chemical composition of the pozzolanic addition in the crystallization of the cubic phases. To achieve the objective pastes with three types of metakaolin and lime were molded. Metakaolin have distinct characteristics of fineness, physicochemical and mineralogical composition, and reactivity. The lime content was kept constant, and the pozzolanic addition was added in the percentages of 10, 20, 30, 40 and 50% the mass of lime. The water/dry materials ratio was 1.1 for all pastes. Two types of curing were studied: at 27-28 °C and ~80% relative humidity; and 45-50 °C curing kept in the oven. Thus, 15 pastes with different proportions were determined and maintained in two types of cure, totaling 30 samples studied at 30, 60 and 90 days. The hydration was stopped with immersion in liquid nitrogen, followed by lyophilization. DRX was used to identify the crystalline phases formed, and TG/DTG for the quantification of these phases of a restricted group of 36 samples. These covered the proportions of all metakaolin with addition of 40% and 50% of pozzolan maintained in both types of cure. The results showed that the M/C ratio, the cure temperature and the physicochemical and reactivity characteristics of the metakaolin influence the formation of the hydrogarnets. The Fe content present in the metakaolin influences the composition of the polymorphs of the hydrogarnets, thus the crystallization hydrogarnets with Fe in the molecule happens. The two most reactive metakaolin and with high levels of iron oxides had the crystallization of two polymorphs of the hydrogarnets containing Fe called hydrated andradite: $[\text{C}_3\text{F}_{.87}\text{A}_{.13}\text{S}_{1.65}\text{H}_{2.7}]$ and $[\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4]$. It is concluded that the metakaolin type acts as an influencing factor in the formation of the polymorphs of the hydrogarnets, and they act according to influencing factors such as: M/C ratio and cure temperature.

Keywords: Metakaolin. Lime. Hydrogarnets. Hydrated Andradite. Restoration of built Heritage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Ruína da Igreja de Nossa Senhora dos Pretos em Vila Velha, Itamaracá – com intervenção rica em cimento Portland para a estabilização da ruína.....	21
Figura 2 –	Esquemas da absorção por capilaridade ascendente quando o revestimento é com (a) aglomerante cal e com (b) cimento Portland	23
Figura 3 –	Ciclo de dissolução/hidratação/cristalização dos sais solúveis gerado pela intervenção de cimento Portland na alvenaria histórica.	25
Figura 4 –	Base da cantaria no interior da Igreja do Carmo reconstituída com cal e metacaulim.....	27
Figura 5 –	Obturações na cantaria de calcário executadas com pastas de cal e metacaulim.....	27
Figura 6 –	(a) Tetraedro SiO_4 isolado e (b) Estrutura de tetraedros dispostos em uma rede hexagonal.....	41
Figura 7 –	(a) Unidade octaédrica isolada e (b) Folhas de unidades octaédricas	42
Figura 8 –	Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita.....	42
Figura 9 –	Estrutura 1:1 da caulinita composta por tetraedros e octaedros.....	43
Figura 10 –	MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) (a) do caulim e (b) do metacaulim.....	46
Figura 11 –	Representação gráfica da hidrogrossular com a substituição da fração X de átomos Si por H.....	66
Figura 12 –	Representação gráfica da hidrogranada com as possíveis substituições de SiO_4^{4-} por 4OH^- e Al^{3+} por Fe^{3+}	68
Figura 13 –	Resistência à tração na flexão do estudo de Aggelakopoulou <i>et al.</i>	78
Figura 14 –	Resistência à compressão do estudo de Aggelakopoulou <i>et al.</i>	79
Figura 15 –	Esquemática do programa experimental.....	82
Figura 16 –	Consistência da pasta com 10% de M1.....	86
Figura 17 –	Consistência da pasta com 50% de M1.....	86
Figura 18 –	Consistência da pasta com 10% de M2.....	86
Figura 19 –	Consistência da pasta com 50% de M2.....	86
Figura 20 –	Consistência da pasta com 10% de M3.....	86
Figura 21 –	Consistência da pasta com 50% de M3.....	86
Figura 22 –	Moldes retangulares com cobertura plástica.....	89
Figura 23 –	Corpos de prova acondicionados em sacos selados.....	89
Figura 24 –	Estufa usada na cura a 45 – 50°C.....	89
Figura 25 –	Amostra retirada.....	89
Figura 26 –	Recipiente de armazenamento do nitrogênio líquido.....	89
Figura 27 –	Amostras congeladas nos tubos de criogenia.....	89

Figura 28 –	Liofilizador.....	90
Figura 29 –	Amostras prontas para o armazenamnto até a data do ensaio.....	90
Figura 30 –	Dessecadores: de armazenamento permanente e o utilizado durante o preparo das amostras.....	90
Figura 31 –	Pistilo e gral em ágata usados para moer as amostras.....	90
Figura 32 –	Armazenamento das amostras em tubos de eppendorf.....	90
Figura 33 –	Armazenamento das amostras para o ensaio para laboratório para a execução dos ensaios.....	90
Figura 34 –	Curva de TG/DTG da cal CN.....	97
Figura 35 –	Difratograma da cal CN.....	98
Figura 36 –	Granulometria da cal CN.....	99
Figura 37 –	Aspecto (coloração) dos três metacaulins da pesquisa.....	104
Figura 38 –	Aspecto do metacaulim M1 – laranja escuro.....	104
Figura 39 –	Aspecto do metacaulim M2 – cor cinza.....	104
Figura 40 –	Aspecto do metacaulim M3 – laranja claro.....	104
Figura 41 –	Curva de TG/DTG do metacaulim M1.....	107
Figura 42 –	Curva de TG/DTG do metacaulim M2.....	108
Figura 43 –	Curva de TG/DTG do metacaulim M3.....	108
Figura 44 –	Difratograma do metacaulim M1.....	110
Figura 45 –	Difratograma do metacaulim M2.....	110
Figura 46 –	Difratograma do metacaulim M3.....	111
Figura 47 –	Difratograma do metacaulim M1.....	112
Figura 48 –	Difratograma do metacaulim M2.....	112
Figura 49 –	Difratograma do metacaulim M3.....	112
Figura 50 –	Curvas granulométricas dos metacaulins estudados.....	114
Figura 51 –	Resistência à compressão das argamassas com hidróxido de cálcio e metacaulins, conforme a NBR 5751 (ABNT, 2015).....	116
Figura 52 –	Difratogramas do primeiro mês de cura em temperatura ambiente das proporções com M1.....	120
Figura 53 –	Difratogramas das amostras com M1 mantidas na cura térmica por um mês.....	121
Figura 54 –	Ampliação da Área 1 na Figura 53 que mostra o pico da andradita hidratada na posição 17,481° (2θ) próximo ao pico da portlandita...	122
Figura 55 –	Difratogramas das amostras com M1 mantidas por 60 dias na cura a temperatura ambiente.....	125
Figura 56 –	Difratogramas das amostras com M1 mantidas na cura térmica por 60 dias.....	126
Figura 57 –	Difratograma da amostra 5MIT2.....	126
Figura 58 –	Detalhamento da Área 1 citada na Figura 56 com o detalhamento da posição dos picos da andradita hidratada e da hidrogranada com teor de ferro [Ca ₃ (AlFeO ₃)SH ₄].....	127

Figura 59 –	Difratogramas das proporções com dois meses de cura com metacaulim M1.....	128
Figura 60 –	Difratogramas das amostras com M1 mantidas por 90 dias na cura a temperatura ambiente.....	130
Figura 61 –	Difratograma da amostra 5M1N3.....	131
Figura 62 –	Pico de identificação da andradita hidratada na 5M1N3 situado na posição 17,591° (2θ).....	131
Figura 63 –	Difratogramas das amostras com M1 mantidas por 90 dias na cura térmica.....	132
Figura 64 –	Difratograma da proporção 5M1T3.....	133
Figura 65 –	Parte do difratograma da amostra 5M1T3 que mostra a formação do pico da andradita hidratada.....	134
Figura 66 –	Proporções mantidas nas curas a temperatura ambiente e na térmica com metacaulim M1 por 90 dias.....	134
Figura 67 –	Proporções mantidas por um mês na cura a temperatura ambiente com M2.....	137
Figura 68 –	Difratogramas das proporções com M2 mantidas na cura térmica por um mês.....	138
Figura 69 –	Difratogramas das proporções com M2 mantidas por dois meses na temperatura ambiente.....	139
Figura 70 –	Difratogramas das proporções com M2 mantidas por dois meses na cura térmica.....	139
Figura 71 –	Difratogramas das proporções com M2 aos dois meses.....	140
Figura 72 –	Difratogramas das proporções com M2 mantidos na cura ambiente aos três meses de cura.....	141
Figura 73 –	Difratogramas das proporções com M2 aos três meses mantidos na cura térmica.....	141
Figura 74 –	Difratogramas das proporções com M2 aos três meses de cura.....	142
Figura 75 –	Difratogramas das proporções com M3 submetidas à temperatura ambiente durante um mês de cura.....	145
Figura 76 –	Difratogramas das proporções com M3 submetidas entre 45-50°C durante um mês de cura.....	146
Figura 77 –	Difratograma da proporção 4M3T1 com a cristalização da andradita hidratada.....	146
Figura 78 –	Difratograma da proporção 5M3T1 com a cristalização da andradita hidratada e da katoita.....	148
Figura 79 –	Difratogramas das proporções com M3 na idade de dois meses mantidas na temperatura ambiente.....	150

Figura 80 –	Difratogramas das proporções com M3 na idade de dois meses mantidas na cura térmica.....	150
Figura 81 –	Difratograma da proporção 4M3T2.....	151
Figura 82 –	Difratograma da proporção 5M3T2.....	152
Figura 83 –	Difratogramas das proporções com M3 aos dois meses de cura.....	154
Figura 84 –	Difratogramas das proporções com M3 na idade de três meses mantidas na temperatura ambiente.....	155
Figura 85 –	Difratogramas das proporções com M3 na idade de três meses mantidas na cura térmica.....	156
Figura 86 –	Difratograma da proporção 4M3T3.....	156
Figura 87 –	Difratograma da proporção 5M3T3.....	158
Figura 88 –	Difratogramas das proporções com M3 aos três meses de cura.....	160
Figura 89 –	TG/DTG da proporção 4M1N1.....	174
Figura 90 –	TG/DTG das proporções com metacaulim M1 com um mês de cura	177
Figura 91 –	TG/DTG da proporção 5M1T1.....	179
Figura 92 –	TG/DTG das proporções com dois meses de cura com metacaulim M1.....	181
Figura 93 –	TG/DTG das proporções com três meses de cura com metacaulim M1.....	182
Figura 94 –	TG/DTG da proporção 5M1T3.....	183
Figura 95 –	TG/DTG das proporções com M2 no primeiro mês de cura.....	187
Figura 96 –	TG/DTG da proporção 4M2N1 com detalhamento do ombro da stratlingita.....	188
Figura 97 –	TG/DTG das proporções com M2 no segundo mês de cura.....	189
Figura 98 –	TG/DTG da proporção 4M2N2.....	190
Figura 99 –	TG/DTG das proporções com metacaulim M2 aos três meses de cura.....	192
Figura 100 –	TG/DTG das proporções com metacaulim M3 com um mês de cura	195
Figura 101 –	TG/DTG da proporção 5M3N1.....	197
Figura 102 –	TG/DTG da proporção 5M3T1.....	197
Figura 103 –	TG/DTG das proporções com metacaulim M3 com dois meses de cura.....	199
Figura 104 –	TG/DTG das proporções com metacaulim M3 com três meses de cura.....	200
Figura 105 –	TG/DTG da proporção 4M3T3.....	201
Figura 106 –	Percentuais e seus respectivos polimorfos das fases cúbicas em cada amostra no decorrer do tempo de estudo.....	209

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 –	Estudos com substituição de cal hidratada por metacaulim.....	28
Quadro 2 –	Estudos em pasta e os respectivos compostos hidratados em temperaturas e período de cura específicos.....	58
Quadro 3 –	Proporções estudadas com metacaulim M1 e suas fases cristalinas identificadas por difração de raio-X.....	167
Quadro 4 –	Proporções estudadas com metacaulim M2 e suas fases cristalinas identificadas por difração de raio-X.....	169
Quadro 5 –	Proporções estudadas com metacaulim M3 e suas fases cristalinas identificadas por difração de raio-X.....	171
Quadro 6 –	Proporções com metacaulim M1 e os eventos térmicos com o quantitativo das espécimes químicas identificadas por termogravimetria.....	185
Quadro 7 –	Proporções com metacaulim M2 e os eventos térmicos com o quantitativo das espécimes químicas identificadas por termogravimetria.....	194
Quadro 8 –	Proporções com metacaulim M3 e os eventos térmicos com o quantitativo das espécimes químicas identificadas por termogravimetria.....	204
Quadro 9 –	Resumo do quantitativo das fases cristalinas por TG/DTG.....	205

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Estudos e suas formas de parar a hidratação para análises de microscopia.....	32
Tabela 2 –	Técnicas para interromper a hidratação para análise de microscopia.....	32
Tabela 3 –	Exigências químicas da cal hidratada para argamassas.....	38
Tabela 4 –	Requisitos físicos da cal hidratada para argamassas.....	40
Tabela 5 –	Exigências químicas, físicas, mecânicas e determinação de dosagem das normas NBR 12653 (1992) e da NBR 15894-1 (2010)	49
Tabela 6 –	Fórmulas dos produtos conforme a química do cimento e suas respectivas nomenclaturas.....	57
Tabela 7 –	Polimorfos das hidrogranadas.....	65
Tabela 8 –	Nomenclatura das hidrogranadas com base no estudo de Dinelsa <i>et al</i> (2014).....	67
Tabela 9 –	Coefficiente de capilaridade das argamassas estudadas por Velosa...	75
Tabela 10 –	Resistências à tração na flexão das argamassas estudadas por Velosa.....	76
Tabela 11 –	Resistências à compressão do estudo de Velosa.....	76
Tabela 12 –	Percentagens dos materiais (em massa) dos traços estudados por Aggelakopoulou <i>et al</i>	77
Tabela 13 –	Resumo da dosagem das pastas.....	84
Tabela 14 –	Fluorescência de Raio-X da cal CN – CHI.....	96
Tabela 15 –	Fatores de conversão das reações químicas dos eventos térmicos das cales.....	97
Tabela 16 –	Resultados das análises de DRX da cal CN.....	99
Tabela 17 –	Características físicas da cal CN.....	101
Tabela 18 –	Características químicas da cal CN.....	102
Tabela 19 –	Resultado global dos ensaios de termogravimetria, DRX e a caracterização física da cal CN.....	103
Tabela 20 –	Nomenclatura dos metacaulins.....	104
Tabela 21 –	Dados da fluorescência de raio-X dos metacaulins.....	106
Tabela 22 –	Evento térmico da formação de metacaulim através da perda de água da caulinita (obtenção do fator de conversão).....	106
Tabela 23 –	Eventos térmicos ocorridos nos metacaulins pela termogravimetria.	109
Tabela 24 –	Fases mineralógicas identificadas nos metacaulins com seus respectivos quantitativos obtidos pelo refinamento do método de Rietveld.....	113

Tabela 25 –	Resultados da caracterização física dos metacaulins.....	115
Tabela 26 –	Resultado global da caracterização química, física, mineralógica e de reatividade dos metacaulins.....	117
Tabela 27 –	Compostos cristalinos formados com um mês com M1.....	119
Tabela 28 –	Compostos cristalinos formados com dois meses de cura com M1...	123
Tabela 29 –	Compostos cristalinos formados com três meses de cura com M1....	129
Tabela 30 –	Compostos cristalinos formados com M2.....	137
Tabela 31 –	Compostos cristalinos formados com um mês de cura com M3.....	148
Tabela 32 –	Compostos cristalinos formados com dois meses de cura com M3...	153
Tabela 33 –	Compostos cristalinos formados com três meses de cura com M3....	159
Tabela 34 –	Síntese das proporções com a formação da stratlingita, gelenita e polimorfos das hidrogranadas no período de cura analisados.....	163
Tabela 35 –	Fatores de conversão das reações químicas dos eventos térmicos.....	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPC	Associação Brasileira dos Produtores de Cal
Al _{0,5}	0,5(C ₄ AH ₁₃) – aluminato de cálcio hidratado
Al ₁	C ₄ AH ₁₃ – aluminato de cálcio hidratado
Ca(OH) ₂	Portlandita
CaCO ₃	Calcita
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CIF	Crystallographic Information File ou Ficha de Informação
C _{1,5} SH	Tipo de C-S-H
C ₂ S ₂ H _{0,5}	Tipo de C-S-H
C ₂ SH	Tipo de C-S-H
C ₄ F ₇	Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅
C ₁₀	CAH ₁₀
C ₁₂ A ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
CF _{2,5} A _{0,5}	CaFe ₅ AlO ₉
CS	Sílicato de cálcio
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄
C ₂ ASH ₈	Stratlingita ou gelenita hidratada
C ₂ A _{1,11} S _{0,78} H _{1,11}	Gelenita
C ₃ S ₂	Silicato de cálcio - Ca ₃ Si ₂ O ₇
C ₃ AS ₂ H ₂	Hibschita
C ₃ ASH ₄	Katoita
C _{2,93} A _{0,99} S _{0,64} H _{4,72}	Katoita
C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄	Andradita hidratada ou hidrogranada com um átomo de Fe
C ₃ F _{0,87} A _{0,13} S _{1,65} H _{2,7}	Andradita hidratada
C ₃ AC ₃ H ₁₁	Monocarboaluminato
DPPC	Diretoria de Preservação do Patrimônio Cultural
FUNDARPE	Fundação do Patrimônio Histórico e Artístico de Pernambuco
G	Gismondina – CAS ₂ H ₄
G _B	Al(OH) ₃
H _A	Andradita hidratada
H _B	Hibschita – C ₃ AS ₂ H ₂
H _F	Hidrogranada com teor de ferro – C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄
H _K	Katoita – C ₃ ASH ₄
IAP	Índice de atividade pozolânica
IPHAN	Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
L	Larnita
M	Monocarboaluminato – C ₃ AC ₃ H ₁₁
PBQP – H	Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat
SiO ₂	Óxido de silício, quartzo, ou cristolalita
T	Tobermorita 14 Å – C ₅ S ₃ H ₉
UR –	Umidade relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA.....	27
1.2	OBJETIVO.....	34
1.2.1	Objetivos específicos.....	35
1.3	HIPÓTESES.....	35
1.4	ESTRUTURA DA TESE.....	35
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
2.1	MATERIAIS CONSTITUINTES DA REAÇÃO POZOLÂNICA – CAL E METACAULIM.....	37
2.1.1	Cal.....	37
2.1.2	Metacaulim.....	40
2.1.2.1	Caulim.....	41
2.1.2.2	Metacaulim.....	47
2.2	REAÇÕES POZOLÂNICAS.....	53
2.2.1	Produtos de reação.....	56
2.2.2	As hidrogranadas.....	63
2.3	ARGAMASSAS DE CAL E METACAULIM.....	69
2.3.1	Estado fresco – água incorporada.....	69
2.3.2	Solidificação das argamassas de cal e das argamassas mistas de cal e metacaulim.....	71
2.3.3	Argamassas de cal e metacaulim.....	73
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	82
3.1	INTRODUÇÃO.....	82
3.2	PLANEJAMENTO DO ESTUDO.....	83
3.2.1	Composição das pastas.....	83
3.2.2	Organização das atividades.....	85
3.3	MÉTODO DE ENSAIO.....	90
3.3.1	Difração de raio-X.....	91
3.3.2	Termogravimetria.....	92
3.4	MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO.....	93
3.4.1	Cal hidratada.....	95
3.4.2	Metacaulim.....	103

4	RESULTADOS E ANÁLISE CONJUNTA DA EVOLUÇÃO DAS FASES PROVENIENTES DAS REAÇÕES POZOLÂNICAS.....	118
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	118
4.1.1	Resultados e análises do metacaulim M1.....	118
4.1.2	Resultados e análises do metacaulim M2.....	136
4.1.3	Resultados e análises do metacaulim M3.....	144
4.1.4	Conclusões parciais sobre os resultados da difração de raio-X.....	160
4.2	TERMOGRAVIMETRIA.....	173
4.2.1	Resultados e análises do metacaulim M1.....	174
4.2.2	Resultados e análises do metacaulim M2.....	186
4.2.3	Resultados e análises do metacaulim M3.....	195
4.3	ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS.....	206
5	CONCLUSÕES.....	210
5.1	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	214
	REFERÊNCIAS.....	215
	APÊNDICE A – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE ESTUDOS COM CAL E METACAILIM.....	226
	APÊNDICE B – ESTUDO PRELIMINAR – CARACTERIZAÇÃO DAS CALES.....	236
	APÊNDICE C – FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X DOS METACAILINS.....	262
	APÊNDICE D – FASES CRISTALINAS IDENTIFICADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X NAS PASTAS.....	263
	APÊNDICE E – ESPECIFICAÇÕES DOS METACAILINS DA REVISÃO DA LITERATURA EM COMPARAÇÃO AOS DESTE ESTUDO.....	276

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, diversas intervenções inapropriadas foram disseminadas no restauro do patrimônio edificado histórico no Brasil; dentre as que mais danificaram as alvenarias foram as que continham argamassas ricas em cimento Portland, pois com o advento do cimento Portland, em 1824, aos poucos, a técnica construtiva da argamassa de cal foi pouco a pouco se perdendo, e o material deixou de ser o ligante principal para ser utilizado basicamente como adição com a finalidade de melhorar a trabalhabilidade das argamassas de cimento.

As argamassas são elementos construtivos chamados de sacrificiais, pois são os primeiros a sofrerem degradação da edificação em decorrência da função protetiva do substrato (VEIGA *et al.*, 2004). Desta forma, a camada de revestimento sofre muitas agressões das intempéries e da ação do tempo (envelhecimento).

Não bastasse este processo agressivo de deterioração natural, uma antiga política de intervenção por parte das entidades reguladoras do patrimônio edificado brasileiro tratou de destruir grande parte do testemunho das técnicas de revestimento em muitas das edificações tombadas.

Tinoco (2007) informa que nos trabalhos de prospecção arquitetônica executados pelo IPHAN, datados da segunda metade da década de 1930 até meados dos anos de 1980, os revestimentos eram removidos totalmente com a finalidade de “fazer o monumento falar”. Princípios de intervenção que tinham a finalidade de identificar as diferenças de materiais e técnicas construtivas.

Os trabalhos de prospecção arquitetônica dirigidos pelo IPHAN seguiam os princípios de intervenção defendidos por Viollet-le Duc, através da retirada total dos rebocos e demais revestimentos da edificação de modo a possibilitar que a “essência” do edifício fosse revelada ao projetista. Essa prática visava identificar os elementos históricos e estéticos que forneciam as diretrizes do projeto arquitetônico de restauração, cuja característica principal era vinculada à restauração estilística (TINOCO, 2007). Entretanto, desqualificava e subjulgava as técnicas de revestimento como parte integrante da importância construtiva das edificações.

Tal prática acarretou na perda dos revestimentos originais de diversas edificações de grande importância histórica graças à política de arqueologia da prospecção arquitetônica direta. Esta forma de intervir foi amplamente difundida e que, com essa postura, perdeu-se os testemunhos históricos das argamassas originais de diversos monumentos em decorrência

destas intervenções, como na Igreja de São João dos Militares em 1943-46 (Olinda), na Igreja de Nossa Senhora dos Remédios em Fernando de Noronha nos anos de 1987-88, Igreja de Santo Antônio em Tracunhaém em 1980, na Igreja do Carmo em Olinda no ano de 2006, na Igreja do Convento de Santo Antônio de Serinhaém em 2007 (TINOCO, 2007).

Assim, além da ação do tempo e a deterioração natural dos revestimentos originais, esses atos impediram estudos em diversas edificações históricas no âmbito dos revestimentos, tais como:

- o quantitativo de camadas que os revestimentos possuíam;
- a constituição granulométrica dos agregados;
- quais os agregados utilizados no traço, procedência e suas características físico-químicas;
- a proporção ligante/agregado;
- visualização dos grãos de cal;
- identificação das percentagens carbonatadas das argamassas;
- as proporções de adições constituintes destas argamassas, como pozolanas;
- compostos químicos produzidos pelas reações dos ligantes que constituíam as argamassas originais;
- parâmetros mecânicos como as resistências mecânicas, porosidade e, absorção de água;
- níveis de aderência contidos entre substrato/argamassa.

Em Olinda e Recife há exemplos de edifícios tombados individualmente em todas as escalas de tombamento seja em nível federal (IPHAN)¹, estadual (FUNDARPE)² e municipal (DPPC)³ com uso de argamassas ricas em cimento Portland, fato que se agrava ainda mais nas edificações que não possuem o tombo pelas entidades responsáveis, visto que, o uso de argamassas de cimento se tornou algo comum. As intervenções são nos revestimentos, e/ou em enxertos em pedra calcária ou arenítica em áreas pétreas que sofreram erosão.

A Figura 1 mostra as ruínas da Capela de Nossa Senhora dos Pretos em Vila Velha, em Itamaracá, que sofreu intervenção em argamassa de cimento Portland para a estabilização da ruína. É perceptível pela coloração e textura da argamassa que é diferente do restante da

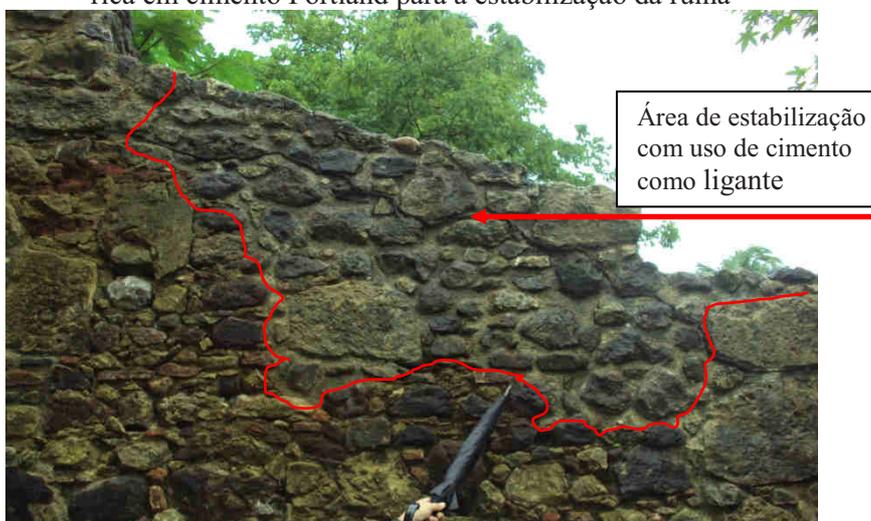
¹ IPHAN – Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional.

² FUNDARPE – Fundação do Patrimônio Histórico e Artístico de Pernambuco.

³ DPPC – Diretoria de Preservação do Patrimônio Cultural.

ruína. A área de intervenção possui cor acinzentada e aparência de densidade maior (revestimento com aspecto de maior coesão e menos porosidade).

Figura 1 – Ruína da Igreja de Nossa Senhora dos Pretos em Vila Velha, Itamaracá – com intervenção rica em cimento Portland para a estabilização da ruína



Fonte: A Autora (2012)

Ferreira (2010) investigou sobre intervenções nas fachadas de edifícios religiosos em Olinda. A autora concluiu que, dos sete templos católicos, três deles haviam sofrido retirada total dos revestimentos das fachadas principais (Igreja do Amparo, Igreja Nossa Senhora da Graça e Igreja do Carmo); dois haviam sofrido reparo dos revestimentos (Igreja de São Bento e Igreja do Monte); e apenas dois se mantinham com as argamassas originais (Igreja de Nossa Senhora das Neves e Igreja da Misericórdia).

Com a perda dos revestimentos originais, surge outra problemática tão ou mais agravante, que são as intervenções com argamassas ricas em cimento Portland, comumente utilizadas nas intervenções de restauro no Brasil. Muitas edificações, além de perderem seus revestimentos, sofreram ações de restauro que as agridem e diminuem sua vida útil com o uso do cimento Portland como ligante. Tal política de intervenção é extremamente danosa.

Sabe-se que, quando se trata de intervenções em revestimentos históricos, deve-se priorizar a compatibilidade dos materiais a serem utilizados na restauração do patrimônio edificado para potencializar a durabilidade e a vida útil da edificação. Desta forma, é importante estudos no âmbito os materiais utilizados nas intervenções.

Veiga e Tavares (2002) afirmam que as paredes dos edifícios antigos, anteriores ao advento do concreto armado, tinham constituição e funcionamento muito diferentes das atuais. Informam ainda que as intervenções de conservação e reabilitação das edificações

históricas devem respeitar os modelos funcionais originais, pois podem provocar manifestações patológicas mais graves que a que se pretende reparar.

Veiga (2003a) informa que as alvenarias antigas eram estruturadas com materiais porosos e deformáveis, onde a capacidade de resistência era assegurada essencialmente pela espessura tanto das alvenarias quanto dos revestimentos. Não havia a necessidade de impedir a capilaridade, visto que a própria estrutura permitia e facilitava a liberação da água por evaporação através do revestimento, evitando a permanência prolongada da umidade excessiva. Assim, a entrada moderada de água no interior das alvenarias era parte do funcionamento normal da estrutura, por ser um sistema construtivo com equilíbrio hídrico satisfatório.

Magalhães, Veiga e Velosa (2007) afirmam que a experiência com argamassas não compatíveis com a alvenaria histórica favorecem a degradação prematura das alvenarias que se encontravam anteriormente em bom estado de conservação.

Ainda de acordo com Veiga (2003a), as argamassas de cimento são revestimentos mais homogêneos, mais impermeáveis, e com maior resistência mecânica. Tais fatores propiciam uma aceleração acentuada da degradação das alvenarias, por não permitirem a liberação da umidade do interior da alvenaria histórica, pois seu equilíbrio hídrico é rompido.

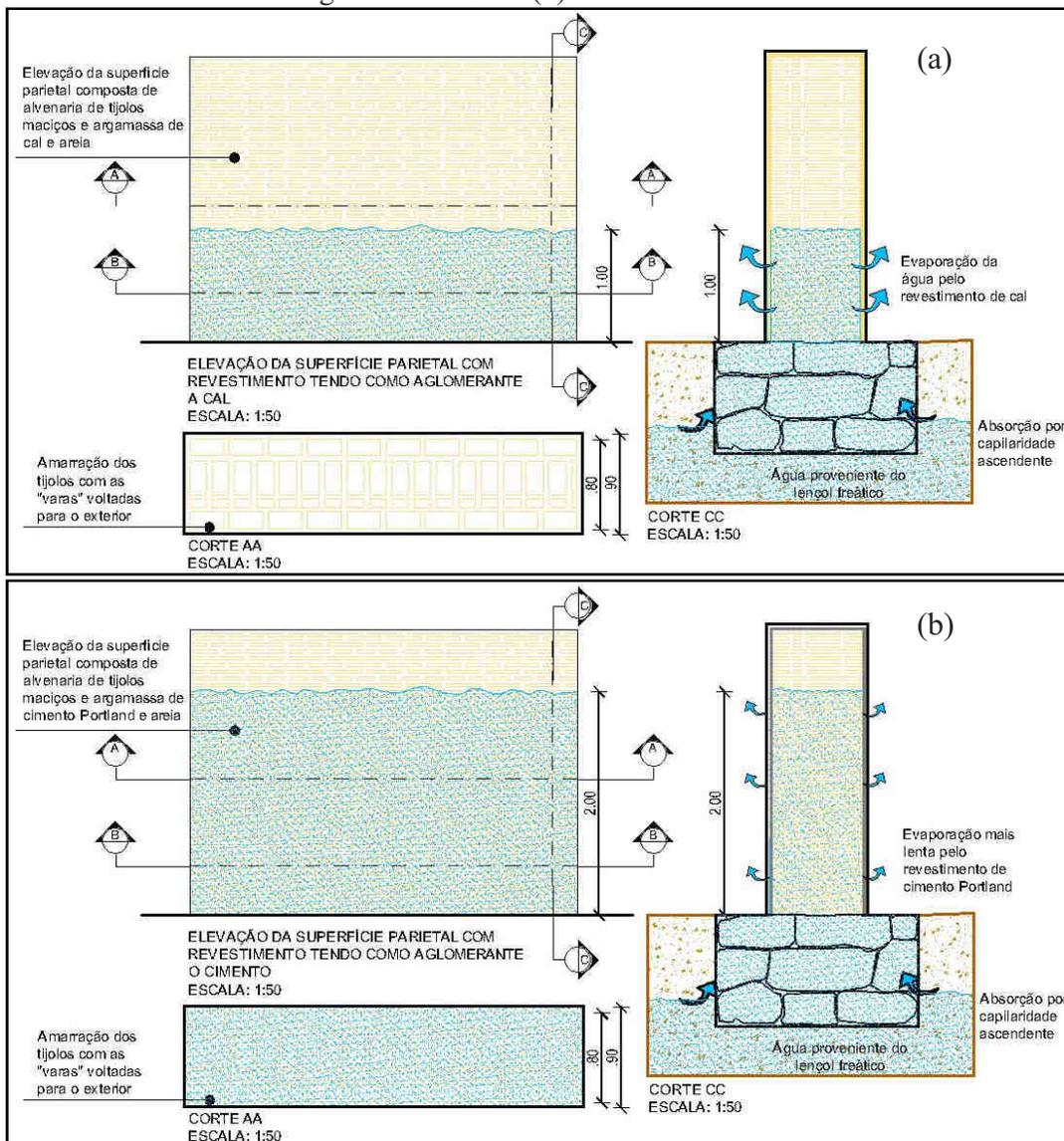
Magalhães (2011) relata que a presença de umidade é condição necessária para a disseminação de outros agentes deteriorantes, tais como gases poluentes e crescimento biológico. Além do que as argamassas de cimento são ricas em sais solúveis que ao serem dissolvidos causam eflorescências e criptoflorescências (SOUZA, 2013).

Souza, Oliveira e Carneiro (2018) descrevem as manifestações patológicas em decorrência do uso de cimento na alvenaria histórica, o quanto são danosas e produzem um ciclo de deterioração que compromete a estabilidade das alvenarias e pode levá-las ao colapso por ter função estrutural. Os autores mencionam que o cimento torna o revestimento mais compacto que o revestimento de cal, o que acarreta a ascensão da água nas alvenarias históricas impedindo assim que a água absorvida por capilaridade seja liberada pelo revestimento.

De acordo com Henriques (2007), a ascensão da água nas paredes está relacionada com a porometria (tamanho dos poros) dos materiais constituintes e quanto menor o diâmetro dos poros, maior a altura teórica que a água pode atingir. Logo, as argamassas de cimento Portland, por terem poros com diâmetros de menor dimensão em relação às de cal, atingem uma altura de absorção de água por capilaridade ascendente superior à da segunda argamassa.

O rompimento do equilíbrio hídrico é altamente danoso à estrutura da edificação histórica, pois faz com que haja uma umidade em excesso no interior do substrato, e a argamassa de assentamento não resiste à umidade excessiva em virtude de ter sido executada com o ligante aéreo (cal hidratada) ou sem o ligante (caso das argamassas de terra) (SOUZA, OLIVEIRA, CARNEIRO, 2018). A Figura 2 demonstra como a intervenção rica em cimento Portland aumenta a umidade no interior da alvenaria histórica, desencadeando diversas manifestações patológicas.

Figura 2 – Esquemas da absorção por capilaridade ascendente quando o revestimento é com (a) a ligante cal e com o (b) cimento Portland



Fonte: Souza (2013)

A alvenaria histórica possui uma robustez natural para a sua estruturação. Segundo Henriques (2007), quanto maior a espessura da alvenaria, maior será o nível de umidade devido à maior capacidade de absorção.

A umidade contida no terreno é absorvida pelas fundações e alvenaria, e não provoca danos desde que não seja uma umidade intermitente (HENRIQUES, 2007). Quando a umidade é intermitente causa a erosão decorrente da cristalização dos sais solúveis presentes no revestimento. A movimentação higroscópica gera a expansão e a retração, que causa a fadiga do material.

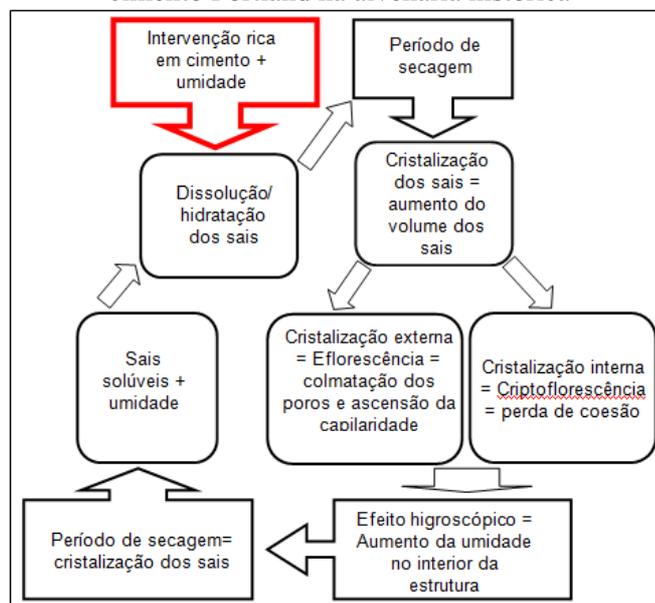
Um dos principais vetores para o desgaste do revestimento pela umidade são os sais solúveis. Estes, na presença da água, são dissolvidos e transportados para a superfície do revestimento, criando uma película e colmatando os poros, reduzindo a permeabilidade do material; com isso, a umidade por capilaridade tende a elevar seu nível na alvenaria para o restabelecimento do equilíbrio hídrico, criando-se um ciclo que gera a elevação do teor de umidade no interior da estrutura. Este fato é agravado por alguns destes sais serem higroscópicos tais como: nitratos, cloretos e nitritos (SOUZA, 2013).

Quando os revestimentos ricos em sais solúveis (com cimento Portland) têm contato com a água no estado líquido ou elevados teores de vapor de água, os sais que têm a característica higroscópica absorvem água, tornando-se uma espécie de depósito de líquidos geradores de anomalias em virtude de facilitar a dissolução de mais sais que ainda não foram hidratados (MAGALHÃES, 2011).

A característica higroscópica faz com que eles absorvam a umidade do ar ou dos materiais e dissolvam-se, e quando há um período de secagem, eles se cristalizam. A cristalização é acompanhada de um aumento de volume destes sais. O ciclo de dissolução/hidratação/cristalização provoca o umedecimento dos materiais pela característica higroscópica, degradação pelo aumento de volume e perda de coesão. Tal ciclo é altamente danoso, pois tende sucessivamente a degradar partes do revestimento e do substrato antes não degradados, como explicado na Figura 3 (SOUZA, 2013).

A presença de umidade é um fator ainda mais importante a ser discutido quando se trata das alvenarias históricas de Recife, visto que o sítio histórico da cidade foi erguido sobre áreas alagadas e seus terrenos são aterros, e mesmo assim, ainda hoje sofrem com alagamentos nos períodos de chuva. Como dito anteriormente, as alvenarias históricas não impedem a absorção de água do solo por capilaridade. As alvenarias históricas de Recife possuem, por natureza, umidade até cerca de 1 metro de altura. Tal umidade degrada o revestimento original que tem como ligante a cal hidratada.

Figura 3 – Ciclo de dissolução/hidratação/cristalização dos sais solúveis gerado pela intervenção de cimento Portland na alvenaria histórica



Fonte: Souza *et al.* (2018)

Contudo, é válido ressaltar que a técnica das argamassas de cal tem sofrido, ao longo dos anos, com a disseminação das argamassas de cimento Portland e com a perda de mão de obra especializada que saiba trabalhar com o ligante aéreo; diversos são os fatores que norteiam a mentalidade dos executores:

- pela dificuldade de compreender que a argamassa de cal leva mais tempo para endurecer em detrimento da produtividade e prazos das obras;
- pelas diversas camadas de argamassa de cal necessárias para formar o revestimento que necessita de mais material para a execução;
- pela mentalidade de que a argamassa de cal é mais fraca do que a composta por cimento. Considera-se a argamassa de cimento com maior durabilidade que a argamassa de cal, por não resistir à ação prolongada da água.

O uso das argamassas à base de cal e adição pozolânica é uma tradição que remonta à antiguidade e está documentada desde a época dos romanos pelos escritos de Vitrúvio (POLLIO, 2007).

Segundo Velosa, Rocha e Veiga (2009), as argamassas à base de cal e pozolana têm características satisfatórias no seu comportamento e nas suas propriedades, em decorrência dos produtos de hidratação que dão durabilidade e resistência à ação prolongada à água.

Ao se tratar de intervenções em edificações históricas, a Carta de Atenas, datada de 1964, uma das cartas patrimoniais que regem e direcionam as intervenções de restauro, diz

que “quando as técnicas tradicionais se revelarem inadequadas, a consolidação do monumento pode ser assegurada com o emprego de todas as técnicas modernas de conservação e construção cuja eficácia seja comprovada por dados científicos e pela experiência” (IPHAN, 2004, p. 91 - 95).

Segundo Kanan (2008, p. 37), as argamassas de reintegração e recuperação não precisam repetir obrigatoriamente a composição original da argamassa antiga, mas devem ser formuladas de modo a compatibilizar-se com a estrutura e se adequar às suas necessidades, bem como apresentar boa resistência aos sais solúveis e outros agentes de degradação.

Diante do exposto, o uso de materiais que sejam compatíveis e que não agridam o original é condizente com uma boa prática de restauro. Propostas de argamassas mistas de cal e metacaulim que tenham baixa resistência à compressão, baixo módulo de elasticidade e resistência à ação prolongada da água satisfaz esta prerrogativa.

Diversos estudos, no âmbito da conservação, têm sido publicados e muitos deles tratam do metacaulim como adição capaz de garantir à argamassa de cal características satisfatórias. Estes trabalhos abordam argamassas de assentamento de azulejos (JAPIASSÚ, 2011), de revestimento (GRILO *et al.*, 2014; GARNEIRO *et al.*, 2012; VELOSA, 2006; SOUZA, 2013), além de diversos trabalhos publicados e desenvolvidos pelo LNEC em Portugal.

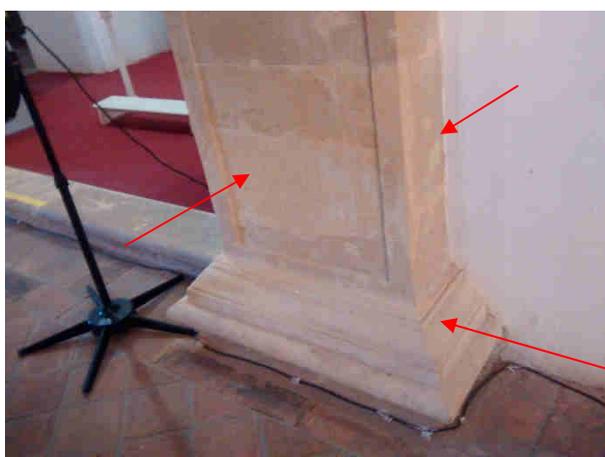
Em meados de 2010, na cidade de Olinda - PE, a Igreja de Nossa Senhora do Carmo foi completamente restaurada utilizando tanto em argamassas com cal e metacaulim nos revestimentos, quanto na utilização de pastas compostas de cal e metacaulim para o restauro das lacunas nas cantarias de calcário (as chamadas obturações). Passados 9 anos, a intervenção está em ótimo estado de conservação, não apresentando fissuras e/ou desprendimento das obturações e dos revestimentos. As Figuras 4 e 5 mostram o restauro. A Figura 4 mostra a falsa colunata em calcário com sua base completamente restaurada em cal e metacaulim. A Figura 5 mostra as obturações executadas na cantaria de calcário da igreja. Dentre os diversos monumentos históricos, a Igreja do Carmo é a única em que foram utilizadas misturas de cal e metacaulim para o restauro das cantarias e revestimentos.

Figura 4 – Base da cantaria no interior da Igreja do Carmo reconstituída com cal e metacaulim



Fonte: A Autora (2019)

Figura 5 – Obturações na cantaria de calcário executadas com pastas de cal e metacaulim



Fonte: A Autora (2019)

1.1 PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA

Diante da viabilidade da utilização do metacaulim no restauro do patrimônio edificado, tem-se algumas lacunas que este estudo abordará, dentre elas a formação de hidrogranadas nas pastas de cal e metacaulim, visto que, como informado a seguir no capítulo 2, as hidrogranadas interferem nas resistências mecânicas. Nas intervenções de restauro este fator não é preponderante em detrimento das necessidades de compatibilidade entre o original e o novo, mas sim a durabilidade dos materiais utilizados nas intervenções de restauro.

Com isso, o estudo da formação de hidrogranadas nas pastas de cal e metacaulim contribui para o melhor entendimento do comportamento mecânico das argamassas e pastas utilizadas com vistas ao restauro do bem edificado.

Grande parte dos estudos em pastas e argamassas com cal hidratada e metacaulim trabalham com a substituição da cal pela adição mineral com percentagem máxima de 20% (Quadro 1) com exceção de Garneiro *et al.* (2012) que estudou pastas com a percentagem de até 50%.

Isto acontece possivelmente por dois motivos: o primeiro, por haver diversos estudos da química do cimento que tratam o metacaulim como adição ao concreto na percentagem máxima de 20%, sendo então este teor utilizado como parâmetro para as argamassas de restauro de cal e metacaulim, fazendo uso de substituição da adição mineral; o segundo, pela possibilidade de Portugal ter forte influência nos estudos de restauro direcionados no Brasil. A influência lusa se deve ao amplo domínio deste país nos estudos sobre as argamassas de reabilitação em monumentos históricos, em virtude de grande parte das edificações lusas serem antigas e pela necessidade constante de utilização destes espaços.

Quadro 1 – Estudos de argamassas com substituição de cal hidratada por metacaulim

Referências	Proporções das argamassas
Grilo <i>et al.</i> (2014) Estudo de argamassa industrializada de Portugal	1:3 – Uso de argamassa industrializada para restauro com substituição de 10% por metacaulim
	1:3 – Uso de argamassa industrializada para restauro com substituição de 20% por metacaulim
	1:3 – Uso de argamassa industrializada para restauro
Souza (2013) Estudo de argamassa	1:3 – sem substituição
	1:3 – com substituição de 5% da massa de cal por metacaulim
	1:3 – com substituição de 10% da massa de cal por metacaulim
	1:3 – com substituição de 15% da massa de cal por metacaulim
Garneiro <i>et al.</i> (2012) Estudo em pasta	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 50% da massa de cal por MK
	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 38% da massa de cal por MK
	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 33% da massa de cal por MK
	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 25% da massa de cal por MK
	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 17% da massa de cal por MK
	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 9% da massa de cal por MK
	Pastas de cal e metacaulim com substituição de 5% da massa de cal por MK
Velosa (2006) Estudo em argamassa	1:3 – com substituição de 10% do metacaulim tipo MCA sobre a massa da cal – em volume
	1:3 – com substituição de 20% do metacaulim tipo MCA sobre a massa da cal – em volume
	1:3 – com substituição de 10% do metacaulim tipo MCI sobre a massa da cal – em volume
	1:3 – com substituição de 20% do metacaulim tipo MCI sobre a massa da cal – em volume

Legenda: MK = metacaulim; MCA = Metacaulim de procedência do Alvarães; MCI = Metacaulim de procedência industrial.

Fonte: A Autora (2019)

Portugal detém conhecimentos experimentais em virtude de diversos estudos na área de reabilitação neste país, inclusive com argamassas mais recentes industrializadas para restauro, além de contar com normas de controle das argamassas para adequação às obras históricas. Ao haver mais controle na fabricação dos materiais possibilita que o metacaulim seria mais reativo e a cal teria mais hidróxido de cálcio disponível para as reações pozolânicas. Então, a retirada da cal por substituição da pozolana não traria danos à função ligante pela escolha da proporção, e a reatividade do metacaulim possibilitaria a pozolanicidade necessária para o uso.

Esta opção de substituir parcialmente a cal por metacaulim tem conduzido a argamassas que atendem a muitas as prerrogativas estabelecidas em diversos estudos (VEIGA, 2006; VEIGA, 2005; VEIGA, 2003a; VEIGA, 2003b; MOROPOULOU *et al.*, 2005) para as argamassas de restauro, tais como: resistência mecânica, aderência e porosidade. Esses estudos que tratam das argamassas com pozolanas são de suma importância para a preservação e conservação das edificações históricas. Entretanto, nem sempre se considera devidamente a reação pozolânica e a necessidade da argamassa de atender ao potencial de hidráulica necessário a uma parcela das edificações localizadas em zonas e ambientes em que a umidade por capilaridade é uma das manifestações patológicas que mais agredem as alvenarias históricas.

Ao diminuir o teor de cal, há uma minoração da capacidade ligante. Porém ao adicionar o metacaulim, tem-se uma argamassa com um grau de hidráulica. Desta forma, em monumentos em que há a necessidade de resistência em relação à umidade absorvida por capilaridade e sem que haja os sais solúveis advindos do cimento Portland, são necessárias propostas de argamassas com maior índice de hidráulica com resistências mecânicas inferiores às do cimento.

Há lacunas a serem estudadas no âmbito dos compostos formados pela reação pozolânica no sistema cal-metacaulim-água, mais precisamente a formação das hidrogranadas relacionados ao teor de ferro dos metacaulins.

Existem divergências quanto a formação do composto. Para Serry *et al.* (1984) só são formadas em altas temperaturas. Entretanto, diversos estudos apresentam uma queda acentuada de resistência mecânica à compressão sem uma explicação diante de estudos referentes à microscopia.

Desta forma, este estudo tem como função verificar a formação da hidrogranada nas pastas de cal e metacaulim, e de que modo o tipo desta pozolana influencia na cristalização

das hidrogranadas, com a finalidade de compreender a dinâmica da formação dos produtos hidratados das reações pozolânicas.

Assim, a maior compreensão da formação dos compostos hidratados pode-se, a posteriori, entender o comportamento mecânico das pastas e argamassas com cal e metacaulim, e com isso procura-se contribuir para a viabilidade da utilização da pozolana em obras de restauro, tanto em argamassas como em pastas, favorecendo a preservação do patrimônio edificado.

Diante da problemática, verificou-se algumas lacunas que este trabalho tem como objetivo estudar. Dentre as lacunas a serem analisadas na formação da hidrogranada estão: a secagem das amostras para interrupção da hidratação, a influência do teor de ferro dos metacaulins na formação da hidrogranada com Fe, e a temperatura que propicia a formação das hidrogranadas.

a.) Lacuna da formação da hidrogranada

Existem diversos estudos que analisam a formação dos produtos de hidratação com cal e metacaulim com a detecção ou não das hidrogranadas. Dentre os que apontaram as fases cristalinas, grande parte desses estudos utilizaram grandes proporções metacaulim/cal e/ou fizeram uso da cura térmica. Contudo, estes trabalhos, em grande parte, se dão na Europa, em temperaturas e umidades típicos do continente europeu, diferentemente das encontradas nas regiões nos trópicos (Nordeste do Brasil) e não existem estudos que relacionem as tipologias de metacaulins à formação da hidrogranada, principalmente no nordeste brasileiro, e de que forma a composição mineralógica dos metacaulins (teor de Fe_2O_3) pode influenciar na formação das hidrogranadas.

b.) Lacuna sobre a influência do teor de ferro dos metacaulins em relação à formação de hidrogranada

Taylor (1997, p. 171) cita que o ferro pode estar presente em polimorfos de hidrogranadas. Contudo, não há estudos que relacionem o teor de ferro contido nos metacaulins na produção das fases cúbicas.

Serry *et al.* (1984) citam que há um decréscimo no teor de hidrogranada quando aumenta o teor de hidróxido de cálcio no meio, e que hidrogranada é um composto que está correlacionado a ferrita ou o C_3A .

Silva e Glasser (1993) informam que as hidrogranadas formadas por cimentos comerciais sofrem a substituição do Al por Fe^{3+} bem como de 4OH^- por SiO_4^{4-} . Desta forma, ao se ter conhecimento da existência de hidrogranadas com Fe, verificou-se que há uma lacuna no estudo da formação de hidrogranadas e seus teores de Fe, influenciados pela composição química dos metacaulins.

c.) Lacuna da secagem das amostras

Serry *et al.* (1984) interromperam a hidratação das pastas de acordo com os estudos de El-Dinamony (1980). Os autores fizeram uso da seguinte metodologia para estacionar a hidratação e assim determinar os compostos através das análises térmicas: pulverização representativa das amostras (10 g); após a pulverização, o material foi colocado em um béquer contendo 20 mL de acetona e 20 mL de metanol; a mistura foi agitada mecanicamente por 1 hora; a evaporação do álcool foi na estufa a 40 – 50°C, e armazenamento em recipiente hermeticamente fechado.

Desde então, diversos estudos, publicados em revistas científicas que tratam de argamassas e/ou pastas com cal e metacaulim, estacionaram a hidratação por meio de estufa com temperaturas que variam de 40 – 60°C, chegando, por vezes, à temperatura maior que 100°C, o que compromete a determinação dos teores de C-S-H.

No trabalho de Rojas e Cabrera (2002), a hidratação é interrompida por secagem na estufa a 105°C por 9 minutos. Contudo, Taylor (1997) afirma que o C-S-H se decompõe acima de 50°C. Rojas e Cabrera (2002) indicam a presença de C-S-H pela curva termogravimétrica, mas não o quantificam em virtude da água de adsorção presente nas amostras. Vale ressaltar que os autores utilizaram período diminuto (nove minutos) para a secagem na estufa acima de 50°C.

Alguns estudos deixam claro que há a presença de água que não é quimicamente combinada, como o estudo de Bakolas *et al.* (2006). O que compromete a exatidão dos percentuais da água quimicamente combinada do C-S-H, da gelenita hidratada, e dos monocarboaluminatos que podem ser detectados por termogravimetria em temperaturas próximas a 550°C.

Muitos trabalhos publicados paralizaram a hidratação apenas utilizando a estufa, como: Grilo *et al.* (2014), Ganeiro *et al.* (2012) e Rojas e Cabrera (2002). Outros não informam como pararam a hidratação, como Aggelakopoulou, Bakolas e Moropoulou (2011).

A Tabela 1 traz a metodologia de alguns trabalhos relacionados ao tema em argamassas e pastas com cal e metacaulim.

Tabela 1 – Estudos e suas formas de estacionar a hidratação para análises de microscopia

Referências	Secagem das amostras
Grilo <i>et al.</i> (2014)	Estufa a 40°C por 24 horas
Garneiro <i>et al.</i> (2012)	Estufa a 40°C (não informam o tempo) seguido de moagem e passou o material na peneira 106 µm de abertura
Aggelakopoulou, Bakolas e Moropoulou (2011)	Não informam
Bakolas <i>et al.</i> (2006)	Estufa a 60°C (não informam o tempo) e armazenadas em dessecador por 2 horas
Rojas e Cabrera (2002)	Estufa a 105°C por 9 minutos
Serry <i>et al.</i> (1984)	Secagem com acetona e metanol, seguido de estufa a 40 – 50°C (não determinam o tempo)

Fonte: A Autora (2019)

Segundo Quarcioni (2008, p. 60), existem algumas técnicas para secar as amostras e estacionar a hidratação, como: imersão em solventes orgânicos e secagem a vácuo; secagem da amostra a 105°C por 1 hora ou 24 horas; moagem em meio cetônico; congelamento em nitrogênio líquido, seguido de liofilização. Os autores que fizeram uso destas técnicas estão detalhados na Tabela 2. Os estudos expostos nesta tabela não abordam argamassas e/ou pastas de cal e metacaulim, mas mostram de forma abrangente as possibilidades de tratamento das amostras.

Ainda segundo o mesmo autor, a utilização do solvente orgânico interfere no resultado da termogravimetria (TAYLOR, 1997 apud QUARCIONI, 2008, p. 60), enquanto que o aquecimento acima de 50°C decompõe parcialmente o C-S-H (HOPPE FILHO; CINCOTTO, 2007 apud QUARCIONI, 2008, p. 60).

Tabela 2 – Técnicas para interromper a hidratação para análises de microscopia.

Referências	Secagem das amostras
Antiohos <i>et al.</i> (2007) Krizan <i>et al.</i> (1997)	Imersão em solventes orgânicos e secagem a vácuo
Singh, Brattacharjee e Shukla (1995)	Secagem na estufa a 105°C por 1 hora
Ye <i>et al.</i> (2007)	Secagem na estufa a 105°C por 24 horas
Yilmaz e Olgun (2007)	Moagem em meio cetônico
Hoppe Filho e Cincotto (2007)	Congelamento em nitrogênio líquido, seguido de liofilização

Fonte: A Autora (2019)

*Elaborada com base nos dados de Quarcioni (2008).

Entretanto, a liofilização é um recurso auxiliar que é difundido na química do cimento hidratado para a determinação dos compostos cimentantes nos ensaios TG/DTG e DRX de microscopia. A liofilização ou *freeze drying* consiste na aplicação de baixa pressão ($0,25 \times 10^{-4}$ torr) a baixa temperatura ($- 60^{\circ}\text{C}$), seguido do aumento gradual de temperatura durante 24 horas até 20°C , o qual proporciona a secagem completa da amostra por meio da sublimação da água. Este método garante que, durante a secagem, a água presente na amostra não passará para o estado líquido antes de evaporar, ou seja, a amostra não irá hidratar durante a secagem, estabelecendo o controle e uniformização do grau de hidratação de todas as amostras (NETO, 2008).

Outra vantagem citada por Neto (2008), conforme Taylor (1997), o uso da técnica de liofilização é para proporcionar a secagem das amostras e ao mesmo tempo estabelecer atmosfera com umidade relativa inferior a 11%, condição na qual é liberada a água interlamelar da estrutura do C-S-H (TAYLOR, 1997 apud NETO, 2008).

Assim, a técnica do congelamento por nitrogênio líquido seguido de liofilização permite quantificar apenas a água quimicamente combinada dos produtos hidratados de C-S-H durante a termogravimetria; permite aferir com maior precisão os teores de carbonatados e o consumo de hidróxido de cálcio, assim como o teor de água quimicamente combinado do C-S-H desidroxilado, gelenita hidratada, e hidrogranada na termogravimetria, correlacionando estes percentuais com as espécimes encontradas em DRX.

Grande parte dos estudos consultados apenas identifica os compostos de hidratação das reações pozolânicas, e monitoram o percentual de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio como fatores de relação a uma maior ou menor reatividade da adição pozolânica, tais como: Aggelakopoulou *et al.* (2011), Azerêdo (2012), Garneiro *et al.* (2012), Grilo *et al.* (2014), Silva *et al.* (2014). Um dos poucos trabalhos que quantificaram o teor de água e o relacionaram com o quantitativo das espécimes químicas das reações pozolânicas foi Bakolas *et al.* (2006).

d.) *Lacuna da temperatura e umidade*

Geralmente os estudos usam a umidade em torno de 100% para dificultar a carbonatação dos materiais; são trabalhos feitos em geral na Europa, onde a normatização indica que a umidade deve estar nesta percentagem.

Um dos poucos estudos que trata da formação dos produtos hidratados entre a cal e o resíduo de caulim à temperatura de $(27 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ é o de Azerêdo (2012), visto que grande parte

dos estudos publicados em revistas são executados no continente europeu, e analisam pastas e/ou argamassas com temperaturas e umidades muito distintas das encontradas no Nordeste Brasileiro.

Apesar do fator temperatura ser importante, não há estudos publicados que relacionem as temperaturas dos trópicos com a formação de produtos hidratados de cal-metacaulim em meio ambiente típico com a umidade em torno de 80%. Então, para preencher essa lacuna, é necessário estudar a formação dos produtos hidratados na temperatura ambiente e na umidade de Recife, onde muitas obras históricas estão inseridas.

Cizer *et al.* (2010) teceram considerações importantes relativas à temperatura e à formação de produtos hidratados. Para os autores, nas argamassas de cal com metacaulim pouco reativo, submetidas à temperatura ambiente, há competição entre a carbonatação e as reações cimentícias, o que não favorece ao desenvolvimento de resistência suficiente devido às modificações de fase. O grau e a ordem em que ocorrem as reações de hidratação e carbonatação são fortemente influenciadas pelo teor de umidade. Assim, o progresso das reações pozolânicas requer umidade para o desenvolvimento das reações pozolânicas; a cura seca (20°C, 60% UR) não as favorecem, retardando-as e favorecendo a carbonatação. Portanto, as argamassas mistas (cal-pozolana) devem ser tratadas com cura úmida (20°C, ~ 93% UR) durante as fases iniciais para favorecer as reações de hidratação. As reações pozolânicas prevalecem em 14 dias sob condições de cura seca, e em 28 dias sob cura úmida; a carbonatação prevalece depois deste período (CIZER *et al.*, 2010). Tais parâmetros foram levados em conta neste trabalho com a finalidade de reduzir a carbonatação para o favorecimento das reações pozolânicas.

Diante das lacunas apresentadas, o APÊNDICE A mostra uma tabela com o levantamento bibliográfico com as nuances apontadas nos estudos, assim como as características dos metacaulins utilizados.

1.2 OBJETIVO

Avaliar a influência da reatividade de diferentes metacaulins na formação de diferentes polimorfos das hidrogranadas nas pastas de cal, e a interferência da composição química da adição pozolânica na cristalização das hidrogranadas. Tal estudo tem como finalidade contribuir para a ampliação de conhecimento desses materiais que podem ser utilizados na restauração do patrimônio edificado, contribuindo para a preservação dos nossos bens culturais.

1.2.1 Objetivos específicos

Para a obtenção do objetivo principal de estudo, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar os materiais quanto às propriedades físicas, químicas e mineralógicas;
- identificar a evolução na formação dos compostos cimentantes nas pastas com diferentes proporções de metacaulim em decorrência do tempo e do tipo de cura;
- identificar os polimorfos das hidrogranadas nas pastas com os diferentes tipos de metacaulim.

1.3 HIPÓTESES

A partir dos objetivos, as seguintes hipóteses são apresentadas:

- espera-se que a reatividade e as composições mineralógicas dos metacaulins influenciem na cristalização dos produtos hidratados, assim como na formação das hidrogranadas;
- espera-se que a proporção de metacaulim influencie na formação das hidrogranadas, e que haja uma maior formação das fases cúbicas nas proporções com maiores teores de adição pozolânica;
- espera-se que o teor de Fe_2O_3 presente nas espécimes mineralógicas influencie na formação de hidrogranadas que possuam na sua composição molecular Fe;
- espera-se que a cura térmica favoreça a formação de hidrogranadas;
- pressupõe-se que a cura propicie a retenção de umidade dos corpos de prova, e interfira positivamente nas reações pozolânicas em detrimento da carbonatação.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

O trabalho foi dividido em 5 capítulos, além da revisão bibliográfica e dos apêndices. O **Capítulo 1** – Introdução – Aborda o contexto, e a problemática e justificativa. Nestes foram realizados o embasamento contextualizado para justificar a temática do estudo. O capítulo contém ainda o objetivo geral e os específicos, além das hipóteses da tese referentes ao tema.

O **Capítulo 2** – Fundamentação teórica – Aborda os materiais constituintes da reação pozolânica, que são a cal e o metacaulim. Explica as reações pozolânicas e seus produtos,

dentre os quais, um item compreende as hidrogranadas. Por fim, um outro item aborda estudos referentes às argamassas mistas de cal e metacaulim.

O **Capítulo 3** – Programa experimental – Aborda o planejamento do estudo e trata da organização das atividades realizadas no programa experimental. Um subitem aborda a caracterização dos materiais e a seguir os métodos de ensaios utilizados na pesquisa.

O **Capítulo 4** – Resultados e análise conjunta da evolução das fases provenientes das reações pozolânicas – Trata da análise dos resultados obtidos pela difração de raio-X e pela termogravimetria e das discussões desses resultados, de forma a atingir o objetivo geral e os objetivos específicos.

No **Capítulo 5** – Considerações finais – São apresentadas as conclusões obtidas na tese e as sugestões para pesquisas futuras, no intuito de haver continuação do estudo do tema. Após este capítulo são apresentadas as referências utilizadas no estudo, seguida dos apêndices.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este tópico do trabalho traz a fundamentação teórica que explana primeiramente os materiais constituintes da pesquisa, a cal e o metacaulim. A seguir aborda as reações pozolânicas e os produtos de hidratação advindos desta, em especial as hidrogranadas. Por fim, aborda as características mecânicas das argamassas de cal e metacaulim.

2.1 MATERIAIS CONSTITUINTES DA REAÇÃO POZOLÂNICA – CAL E METACAULIM

O item aborda os materiais constituintes da reação pozolânica, a cal e a o metacaulim. Com isso, visa elucidar as características físico-químicas e mineralógicas destes materiais.

2.1.1 Cal

A qualidade dos materiais é determinada por normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e por associações, como a Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC). Esta última fiscalizava a padronização das cales produzidas no Brasil, entretanto foi extinta. Atuava no âmbito de um programa de qualidade de produtos brasileiros, o chamado PBQP-H.

O governo brasileiro criou o Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat (PBQP-H) que tem como função desenvolver e implementar um sistema de qualificação dos materiais para a redução dos custos sem afetar a qualidade dos materiais construtivos. O PBQP-H depende da articulação dos agentes públicos e privados para elevar, progressivamente, o desenvolvimento tecnológico e os níveis de conformidade dos produtos. Tal programa informa e classifica as marcas de materiais construtivos em Programas Setoriais de Qualidade, sendo que a extinta ABPC era a entidade responsável pela implementação, gerenciamento e manutenção do Programa Setorial da Qualidade das cales, e representante do percentual expressivo da produção nacional do setor.

Com a extinção da Associação Brasileira de Produtores das Cales, as cales produzidas no Brasil deixaram de ser analisadas sistematicamente no tocante à sua qualidade, o que gerou um grande problema de desempenho do material. Encontra-se cales com pouca qualidade que não atendem aos parâmetros normativos e são vendidas como se as tivessem.

A norma que estipula as propriedades físico-químicas das cales é a NBR 7175 (ABNT, 2003) e as classifica em cales CH-I, CH-II, e CH-III. Entretanto, com a massificação do uso do cimento Portland, a cal tem cada vez mais assumindo um papel de adição nas argamassas para proporcionar a plasticidade. Contudo, quando se trata de argamassas de intervenção, este ligante deve ser utilizado e para isso é preciso que seja de qualidade.

Em relação às exigências químicas das cales, Souza (2013) descreve:

- a pureza das cales hidratadas é aferida de acordo com o teor de anidrido carbônico, onde a CH-I detém a maior pureza, seguida da CH-II e por fim a CH-III. As propriedades da cal hidratada têm relação com a porcentagem na composição química dos óxidos totais, resíduo solúvel, óxidos de cálcio e magnésio não hidratados, anidrido carbônico (ou dióxido de carbono) e água combinada;
- o teor de óxidos totais está relacionado à pureza da matéria-prima, ou seja, o teor de óxidos de cálcio e de magnésio. Quanto maior o teor de óxidos totais maior é a pureza do material ligante;
- o resíduo insolúvel está relacionado às impurezas ou materiais de adição, tais como areia (material inerte). O resíduo insolúvel esta presente na cal hidratada devido a pureza da matéria-prima. Desta forma, quanto maior o teor de material insolúvel, menor é a reatividade da cal, pois o teor de tal material reduz a reatividade da cal hidratada;
- o teor de óxidos não hidratados representa o grau de hidratação da cal na fabricação, então quanto menor este teor, melhor será a qualidade da cal hidratada. O teor de anidrido carbônico está intrinsecamente ligado ao grau de calcinação da matéria-prima. Desta forma, se o teor de anidrido carbônico estiver elevado, significa que a cal (carbonato de cálcio) não foi calcinada corretamente;
- a água combinada tem relação direta com o grau de hidratação da cal. Se houver um teor baixo, significa que não houve a hidratação correta. Os óxidos livres estão relacionados com a hidratação e a supercalcinação da matéria-prima.

Tabela 3 – Exigências químicas da cal hidratada para argamassas

Requisitos		Critérios limites		
		CH – I	CH – II	CH – III
Anidrido carbônico	Na fábrica	≤ 5%	≤ 5%	≤ 13%
	No depósito	≤ 7%	≤ 7%	≤ 15%
Óxidos de cálcio e magnésio não hidratado calculado (CaO + MgO)		≤ 10%	≤ 15%	≤ 15%
Óxidos totais na base de não-voláteis (CaO + MgO)		≥ 90%	≥ 88%	≥ 88%

Fonte: NBR 7175 (ABNT, 2003)

Em relação às propriedades físicas das cales, a norma determina os teores limites para a percentagem retida nas peneiras 0,600 mm e 0,075 mm, retenção de água, incorporação de areia, estabilidade e plasticidade.

A percentagem de cal retida na peneira 0,600 mm é delimitada igualmente para as três tipologias das cales, menor ou igual a 0,5%. Em relação à percentagem retida na peneira 0,075 mm, quanto menor o teor retido, melhor será a qualidade da cal, em virtude de o material abaixo dessa peneira ser de partículas finas e de mais fácil hidratação dos grãos e do processamento das reações. A norma NBR 9289 (ABNT, 2000) descreve o procedimento para a determinação de finura da cal.

A maior retenção de água da cal está intrinsecamente relacionada à perda de água da argamassa ao substrato, possibilitando o maior tempo de plasticidade da argamassa e a produtividade de seu executor. A cal possui a capacidade de reter água em torno das suas partículas. Desta forma, quanto maior a retenção de água da cal, maior será sua capacidade de desempenho. A norma NBR 9290 (ABNT, 1996) prescreve o método utilizado para o ensaio de retenção de água da cal hidratada para argamassas, através do funil de Buchner modificado.

A incorporação de areia está relacionada à facilidade da pasta de cal hidratada envolver os grãos do agregado miúdo, unindo-os. Quanto maior for o teor de incorporação de areia, maior será a plasticidade da argamassa no estado fresco. As partículas da cal hidratada são muito finas e funcionam como lubrificante, reduzindo o atrito entre os grãos de areia presentes na argamassa, proporcionando maior trabalhabilidade e boa aderência ao substrato.

A determinação do procedimento de ensaio da capacidade de incorporação de areia no plastômetro de Voss é dada pela NBR 9207 (ABNT, 2000), onde o equipamento permite determinar a quantidade máxima de areia-padrão que pode ser misturada a uma cal hidratada sem que haja prejuízo nas características de trabalho da mistura resultante.

A estabilidade da cal pressupõe a ausência de cavidades e protuberâncias no revestimento, e tem ligação com o teor de óxidos não hidratados, visto que sua presença causa "pipocamentos" ou vesículas na argamassa, conforme comentado anteriormente. O ensaio para a determinação de estabilidade é prescrito na NBR 9205 (ABNT, 2001) e consiste numa observação visual.

Para que haja uma maior produtividade na execução do revestimento todas as cales foram igualmente definidas pela NBR 7175 (ABNT, 2003) com o mesmo critério limite de maior ou igual a 110. A descrição do ensaio para a determinação da plasticidade da cal hidratada é definida pela NBR 9206 (ABNT, 2016), com o uso do plasticímetro de Emley.

Tabela 4 – Requisitos físicos da cal hidratada para argamassas

Requisitos		Critérios limites		
		CH – I	CH – II	CH – III
Finura (% retida acumulada)	Peneira 0,600 mm	≤ 0,5%	≤ 0,5%	≤ 0,5%
	Peneira 0,075 mm	≤ 10%	≤ 15%	≤ 15%
Retenção de água		≥ 75%	≥ 75%	≥ 70%
Incorporação de areia		≥ 3,0	≥ 2,5	≥ 2,2
Estabilidade		Ausência de cavidade ou protuberância		
Plasticidade		≥ 110	≥ 110	≥ 110

Fonte: NBR 7175 (ABNT, 2003)

Rago e Cincotto (1999) informam que a argamassa com cal hidratada possui a finalidade de melhorar a retenção de água no estado fresco, melhorar a plasticidade, minimizar as retrações durante o endurecimento e melhorar a extensão da aderência sobre a superfície do substrato.

As autoras mencionam ainda, que no estado endurecido a cal possibilita absorção das deformações devido ao seu baixo módulo de deformação. Tal propriedade é de extrema importância no desempenho da argamassa, possibilitando-a acompanhar a movimentação da estrutura e diminuição da retração, gerando menor variação dimensional do revestimento.

Selmo (1989 apud TRISTÃO, 1995, p. 26), em seu estudo sobre dosagens de materiais e sua interferência na resistência mecânica dos revestimentos, considera que a adição da cal nas argamassas aumenta a capacidade de deformação, minorando os efeitos das cargas de impacto devido à melhor absorção destas.

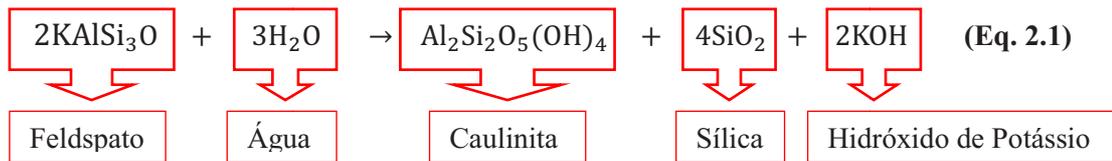
Entretanto, é sabido que o endurecimento da argamassa de cal é lento, o que faz com que haja sérios entraves na execução de revestimentos com este material (SOUZA, 2013). Em seus estudos, Freitas e Gonçalves (2008) relataram que há casos extremos em que o endurecimento da argamassa de cal é superior a um ano.

2.1.2 Metacaulim

A primeira parte deste tópico do trabalho aborda a matéria-prima do metacaulim, a caulinita. É preciso compreender como é a estrutura cristalina do mineral e como suas características interferem na qualidade da pozolana, ou seja, como o processo de obtenção para a fabricação do metacaulim interfere nas características físico-químicas e nos parâmetros de pozolanidade adotados para o metacaulim. A segunda parte abrange as características físico-químicas do metacaulim e os ensaios de caracterização do material.

2.1.2.1 Caulim

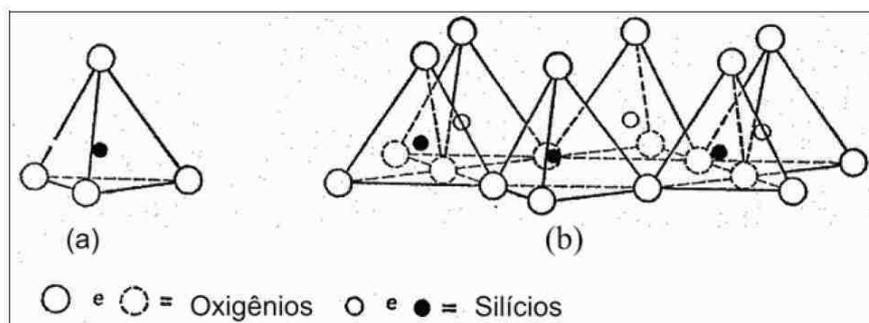
O caulim é uma argila composta basicamente pelo argilomineral caulinita que geralmente possui as tonalidades branca, bege, marrom, laranja ou rosa. Tem origem nas rochas sedimentares, composto principalmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). A argila caulinitica é formada pela decomposição de feldspato por meio de processos geológicos (SOUZA, 2013), representada na equação 2.1.



A caulinita tem sua forma estrutural definida como $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, composta por cerca de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , e 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidade como ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio (GIESE JR., 1988 apud PAIVA; MONTE; FALCÃO, 2005). Souza (2013, p. 54) relata que na caulinita há impurezas, tais como: quartzo, hematita, anatásio, muscovita e feldspato.

Para Riker (2005, p.4), os argilominerais são constituídos por duas unidades estruturais fundamentais: a primeira pelos tetraedros SiO_4 , que consistem em quatro átomos de oxigênio ocupando o vértice do tetraedro, tendo no centro, um átomo de silício. Os tetraedros se ligam entre si, compartilhando os átomos de oxigênio, formando uma estrutura disposta em arranjo hexagonal contínuo (Figura 6).

Figura 6 – (a) Tetraedro SiO_4 isolado e (b) Estrutura de tetraedros dispostos em uma rede hexagonal

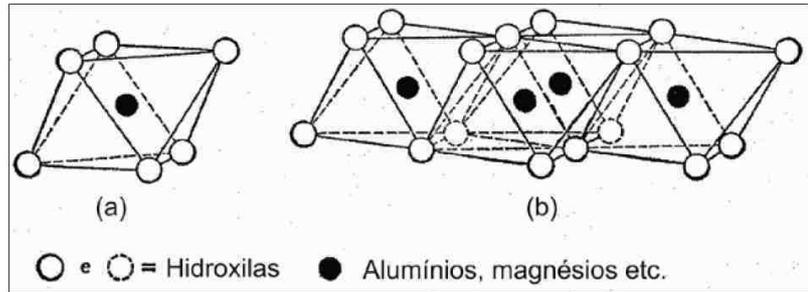


Fonte: (GRIM, 1953,1962,1968 apud RIKER, 2005, p. 4)

A segunda unidade estrutural, ainda segundo Riker (2005, p. 4), constitui-se de octaedros formados por seis átomos de oxigênio ou de hidroxila. Estes ocupam os vértices dos

octaedros que têm no centro um átomo de alumínio. Desta forma, os octaedros ligam-se entre si, compartilhando átomos de oxigênio ou hidroxila, formando estruturas de folhas octaédricas (Figura 7).

Figura 7 – (a) Unidade octaédrica isolada e (b) Folhas de unidades octaédricas

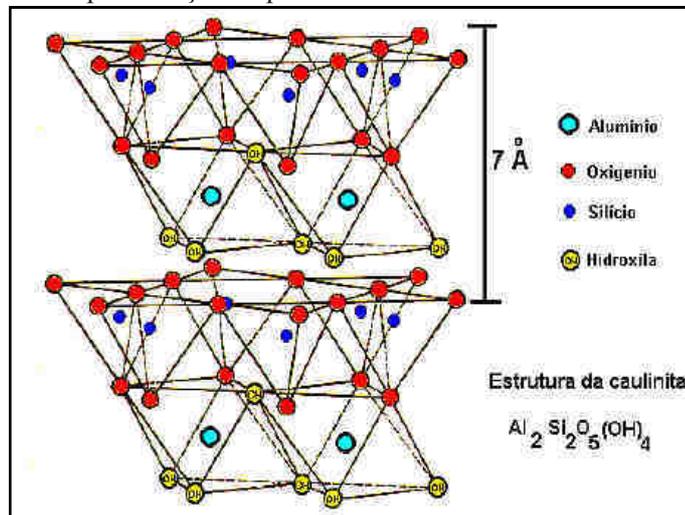


Fonte: (GRIM, 1953, 1962, 1968 apud RIKER, 2005, p. 4)

A caulinita faz parte dos minerais de estrutura cristalina 1:1. As estruturas cristalinas 1:1 dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica.

Paiva, Monte e Falcão (2005) descrevem a estrutura molecular da caulinita como uma folha de sílica tetraédrica (quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo de silício) ligada a uma camada de alumina octaédrica (oito átomos de oxigênio ligados a um átomo de alumínio) (Figura 8).

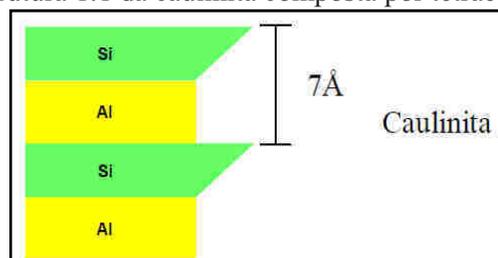
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita



Fonte: Com base na ilustração de Paiva, Monte e Falcão (2005)

A estrutura cristalina formada pelo arranjo periódico e repetitivo dos átomos resulta em folhas de tetraedros e de octaedros que se empilham, dando origem a uma camada formada por duas folhas. No empilhamento das folhas, as ligações são feitas pelos oxigênios dos vértices dos tetraedros (PUC, 2011). A Figura 9 ilustra o empilhamento de lâminas de tetraedros (Si) e de lâminas de octaedros (Al) que compõem a estrutura 1:1 da caulinita.

Figura 9 – Estrutura 1:1 da caulinita composta por tetraedros e octaedros



Fonte: PUC (2011)

Entretanto, essa estrutura cristalina confere uma baixa reatividade dos argilominerais cauliniticos. Essa condição, contudo, pode ser alterada pelo rompimento do arranjo atômico dado por meio de processos específicos, como calcinação e moagem. Assim, o material passa a possuir uma estrutura amorfa, sendo conhecido, portanto, como metacaulim.

Para a produção do metacaulim: dá-se a prospecção da argila caulinitica, seguida do beneficiamento (moagem e separação das partículas finas) e eliminação de suas impurezas por lavagem, secagem do material e calcinação. Após estes processos, o material é moído visando à diminuição da granulometria em partículas inferiores a 5 μm , e ocorre a micronização (seleção da granulometria para o produto) e ensacamento (SOUZA, 2013).

Souza (2013) descreve o caulim e sua transformação em metacaulim da seguinte maneira: o caulim é essencialmente um composto de silicato de alumínio hidratado $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ que, após a calcinação a temperaturas adequadas, perde a maioria dos radicais OH^- e passa a ser um silicato de alumínio no estado amorfo, que é quimicamente instável e altamente reativo com o hidróxido de cálcio.

De acordo com Velosa (2006, p. 15), para obtenção da reatividade no metacaulim, é necessário efetuar a calcinação a uma temperatura adequada (500 – 600) $^\circ\text{C}$ que destrua a regularidade das ligações químicas e a estrutura cristalina, produzindo um material reativo. Entretanto, ao ultrapassar a temperatura de 1000 $^\circ\text{C}$ provoca formação de novas fases cristalinas.

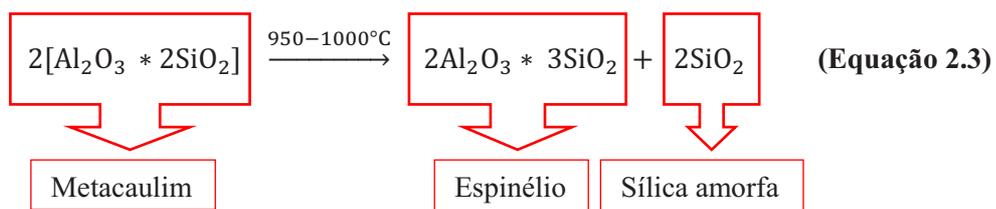
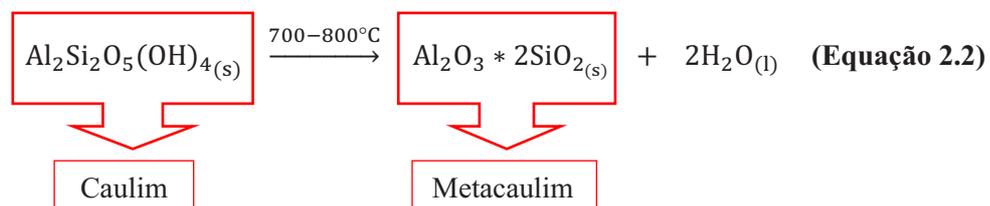
Diversos estudos (SHVARZMAN *et al.*, 2003; SPERINCK *et al.*, 2011; COUTINHO, 1958 apud VELOSA, 2006, p. 43; LEA, 1970 apud VELOSA, 2006, p. 43; TEUTONICO *et*

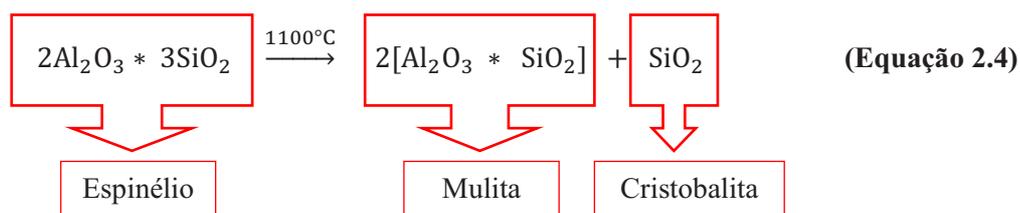
al., 1994) tratam a temperatura de calcinação como um fator fundamental para garantir a reatividade da pozolana artificial. Este fator está interligado com o teor de sílica amorfa contido no produto (VELOSA, 2006, p. 45).

As transformações térmicas da caulinita têm sido objeto de um grande número de investigações, e denotam que os parâmetros de tratamento térmicos podem influenciar significativamente no processo de desidroxilação da caulinita, tais como: temperatura, taxa de aquecimento, tempo, e de resfriamento no final do ciclo da produção (SHVARZMAN *et al.*, 2003).

Shvarzman *et al.* (2003) esclarecem que, para a obtenção do metacaulim, a caulinita deve passar por um tratamento térmico cuidadosamente controlado entre (700 – 900)°C, em que ocorre a desidroxilação da estrutura cristalina, formando uma fase de transição amorfa - com alta reatividade. Os autores informam ainda que o metacaulim não é um subproduto, ao - contrário do que ocorre com as demais adições minerais, como sílica ativa e as cinzas volantes.

Bragança e Bergmann (2010, p. 626) relatam que no aquecimento da argila caulinita ocorre a liberação da água adsorvida a partir de 100°C e a decomposição das substâncias orgânicas, até cerca de 400°C. Aproximadamente a 550°C ocorre a primeira transformação importante, que é a desidroxilação da caulinita formando o metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (Equação 2.2), em uma reação endotérmica. O metacaulim se transforma em espinélio ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$), liberando a sílica amorfa entre (950 – 1100)°C (Equação 2.3). Acima de 1100°C ocorre a formação por reação exotérmica da mulita [$2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 5\text{SiO}_2$] advinda do espinélio (BRAGANÇA; BERGMANN, 2010, p.626).





O estudo de Shavarzman *et al.* (2003) analisou que a caulinita pura, ao sofrer aquecimento na termogravimetria, possuiu um pico de desidroxilação entre 450 – 700°C, com perda de massa de 13,76%. Na faixa de temperatura entre 80 – 150°C houve perda de massa em decorrência da água de adsorção contida no material. Entre 900 – 1100°C constatou-se reações exotérmicas na formação das fases cristalinas espinélio e mulita, com perda de massa insignificante na curva de TG.

Com isto, Shavarzman *et al.* (2003) definem um critério quantitativo para desempenho do tratamento térmico da caulinita, calculada a partir da perda de massa proveniente da desidroxilação do material na termogravimetria (DTG), descrita na equação 2.5.

$$D_{\text{TG}} = 1 - \left(\frac{M}{M_{\text{Max}}} \right) \quad \text{(Equação 2.5)}$$

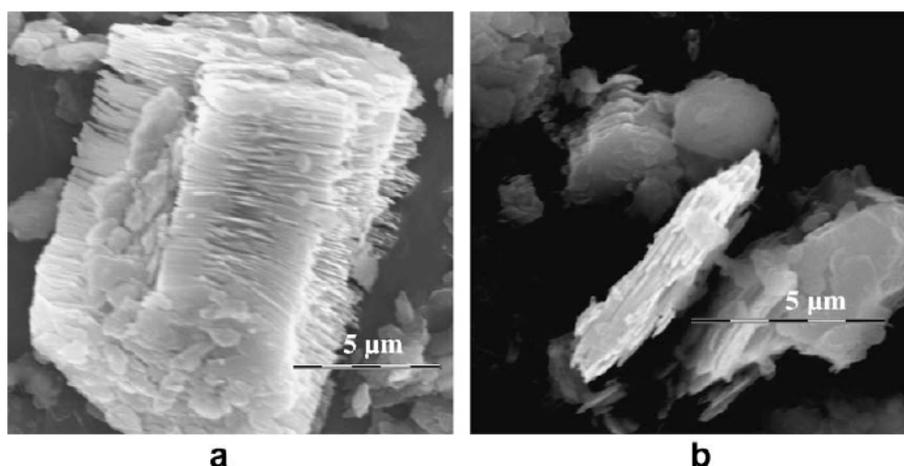
Onde:

- M = massa proveniente da perda de massa de água residual durante o ensaio de TG (g);
- M_{Max} = perda de massa máxima teórica para um caulim 100% puro com total desidroxilação (g).

O grau de desidroxilação (D_{TG}) é um indicador da quantidade de caulim residual que ainda poderia sofrer desidroxilação para a formação de metacaulim. Entretanto, Nita e John (2007) questionam o indicativo em termos práticos, pelo fato de não levar em consideração possíveis impurezas que podem ser estimadas pela técnica e que podem influenciar o valor da perda de massa, devido à água residual.

Durante a calcinação, as camadas octaédricas sofrem distorções. A perda de cristalinidade é governada pela perda das hidroxilas que provocam a migração do alumínio na estrutura. A migração dos átomos de alumínio ocasiona a distorção das camadas octaédricas. Entretanto, as camadas de silício parecem relativamente semelhantes, com pouca desordem. Isso confirma que a transformação estrutural da caulinita em metacaulim é impulsionada pela migração e reorganização do alumínio na estrutura do argilomineral. Esta migração provoca a flambagem das camadas. Com o contínuo aumento da temperatura há o colapso das camadas tetraédricas, e assim, a estrutura torna-se amorfa (SPERINCK *et al.*, 2011). A Figura 10 mostra a imagem por microscopia eletrônica de varredura do caulim e do metacaulim.

Figura 10 – MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) (a) do caulim e (b) do metacaulim



Fonte: Konan *et al.* (2009, p. 105)

Há uma interferência na maneira como a estrutura das moléculas do caulim se ordenam na obtenção do metacaulim. Kakali *et al.* (2001) afirmam que uma caulinita bem ordenada transforma-se em uma metacaulinita menos reativa. A estrutura das moléculas da matéria-prima interfere nas características físicas da argila calcinada, metacaulinita. Barata e Angélica (2012) concluíram que a quantidade de defeitos na estrutura cristalina deve ser um parâmetro importante para a escolha da matéria-prima para a produção do metacaulim, visto que as caulinitas com maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina, ou mal cristalizadas, quando calcinadas apresentam maiores taxas de desidroxilação em relação às caulinitas com menor grau de defeitos (bem cristalizadas). Ao ter mais defeitos na estrutura cristalina, permite a produção de pozolanas com alta reatividade em temperaturas menores, reduzindo os custos na produção do material.

Ainda segundo Barata e Angélica (2012), a caulinita consiste de cristais tabulares, pseudo-hexagonais, euédricos e subédricos, estes últimos em razão de partículas com formas irregulares. A granulometria das partículas é extremamente fina e altamente heterogênea, com populações granulométricas distintas, nas quais se observam, na grande maioria, cristais bem individualizados, com tamanhos inferiores a 1 µm e a presença de agrupamentos maiores de cristais, com diâmetros diversos, variando entre 3 µm e 40 µm.

Desta forma, é importante a identificação das características do caulim e explanação da obtenção do metacaulim através da matéria-prima, e quais as características interferem na pozolana. O próximo tópico abordará as características químicas e físicas do metacaulim.

2.1.2.2 Metacaulim

O metacaulim é produto da calcinação e da moagem dos argilominerais caulíníticos. Constitui um tipo de pozolana formada essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina (NBR 15894-1, 2010).

A norma NBR 12653 (ABNT, 2014) define os materiais pozolânicos como “materiais silicosos ou silicoaluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades ligantes.”

O metacaulim é um material predominantemente amorfo, um aluminossilicato de estrutura desordenada que não possui propriedades aglomerantes, que reage com o hidróxido de cálcio e produz compostos com características hidráulicas e insolúveis em água. Constituído basicamente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), além de pequenos teores de Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O e outros (SOUZA, 2013).

Rocha (2005, p. 17) descreve a composição química teórica do metacaulim de alta reatividade com um percentual de 54,1% de sílica e 45,9% de alumina. Para Nita e John (2007), o metacaulim possui na sua composição química de 40% de alumina (Al_2O_3) e 52% de sílica (SiO_2), preferencialmente no estado vítreo, totalizando 92% do material. O percentual de impurezas é em torno de 8% que pode ser composto de quartzo, outros argilominerais, mica, feldspato, gipsita, componentes de ferro e materiais orgânicos.

Rocha (2005, p. 16) ainda informa que o nível de pureza do metacaulim pode ser identificado pelos ensaios de fluorescência de raio-X, difração de raio-X e EDS, e os demais parâmetros como a área superficial específica e perda ao fogo. Tais informações determinam a qualidade do metacaulim que pode ser de baixa, média ou alta reatividade, não existindo norma que especifique a classificação.

A variação na tonalidade dos metacaulins disponíveis no mercado é devido à presença dos óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_2O_2 , FeO) que determinam a coloração alaranjada, vermelha, amarela ou marrom. Este material pode apresentar coloração acinzentada em virtude da presença de óxido de titânio (TiO_2) (ROCHA, 2005, p.11).

O tamanho das partículas do metacaulim varia de 0,2 a 0,15 μm (DOMONE, 2001 apud NITA; JOHN, 2007). A área específica possui valores maiores que 12 m^2/g (KHATIB;WILD, 1996 apud NITA; JOHN, 2007).

Sims e Brown (1988, p. 992) descrevem o metacaulim como um material pozolânico cujo uso remonta a 1962, quando foi incorporado ao concreto na barragem de Jupiá, no Mato

Grosso do Sul no Brasil. Os autores descrevem as potencialidades do metacaulim no uso ao concreto, e relatam que é uma pozolana muito reativa com o hidróxido de cálcio.

A norma que definia os teores dos materiais pozolânicos de 1992 a 2010, foi a versão da NBR 12653 (ABNT, 1992) que caracterizava as argilas calcinadas como classe N. Sendo assim, o metacaulim situava-se na classe N. Esta classe compreendia as pozolanas naturais e artificiais que obedeciam aos requisitos aplicáveis à norma, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.

Entretanto, a norma não atendia as especificidades das pozolanas, inclusive do metacaulim. Nita e John (2007) relatam que, de acordo com as exigências químicas da NBR 12653 (ABNT, 1992), o somatório de sílica, alumina e óxido de ferro deve ser no mínimo 70%. Contudo, os autores fazem uma ressalva que a norma não fixa os respectivos valores máximos individuais. Desta forma, se um material for constituído predominantemente de Fe_2O_3 e tiver um somatório de 70%, mesmo assim atenderia a norma, mas não teria função de pozolana.

Contudo, em 2010, houve uma mudança normativa e a NBR 15894 (ABNT, 2010) composta por três partes, determinam as características dos metacaulins. Mais tarde, em 2014, a NBR 12653 (ABNT, 2014) seria reformulada informando que os requisitos estipulados não se aplicavam a sílica ativa e ao metacaulim.

A primeira parte da NBR 15894 (ABNT, 2010) define os requisitos químicos e físicos da pozolana, nomeada de *“Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos – NBR 15894-1”*.

A segunda parte determina o índice de desempenho, intitulada de *“Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias – NBR 15894-2”*.

A terceira determina a finura, denominada de *“Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 μm – NBR 15894-3”*. A Tabela 5 expõe a diferença entre os requisitos químicos e físicos das normas de 1992 e 2010.

Tabela 5 – Exigências químicas, físicas, mecânicas e determinação de dosagem das normas NBR 12653 (1992) e da NBR 15894-1 (2010)

Exigências determinadas pelas normas	NBR 12653 (1992)	NBR 15894-1 (2010)
Exigências químicas		
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % mín	70	----
Óxido de enxofre (SO ₃) (% máx.)	4,0	≤ 1,0
Teor de umidade (% máx.)	3,0	≤ 2,0
Perda ao fogo (% máx.)	10,0	≤ 4,0
Álcalis disponíveis em Na ₂ O (% máx.)	1,5	≤ 0,5
Dióxido de silício (SiO ₂)	----	≥ 44,0 e ≤ 65,0
Óxido de alumina (Al ₂ O ₃)	----	≥ 32,0 e ≤ 46,0
CaO + MgO	----	≤ 1,5
Exigências físicas		
Área específica B.E.T (m ² ·g ⁻¹)	----	≥ 15
Massa específica	----	----
Material retido na peneira 45 µm	34 (% máx.)	≤ 10,0
Propriedades mecânicas		
Índice de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias, em relação ao controle (% mín.)	75	----
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	----	≥ 105
Índice de atividade pozolânica com o cal aos 7 dias (em MPa)	6,0	≥ 6,0*
Índice de atividade pozolânica Chapelle Mg Ca(OH) ₂ /g material – (opcional)	----	≥ 750
Determinação de dosagem		
Água requerida (% máx.)	115	----

* - Valor determinado pela NBR 12653 (2014) e método de ensaio estabelecido pela NBR 5751 (2015)

Fonte: A Autora (2019) com base nas determinações das normas citadas

Em relação às exigências químicas, a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) determina teores individuais do dióxido de silício e do óxido de alumina. Adiciona como parâmetro o somatório dos teores de óxido de cálcio e de magnésio. Diminui os percentuais: de umidade para ≤ 2%, do óxido de enxofre para ≤ 1%, e da perda ao fogo para ≤ 4%.

Quanto aos requisitos físicos, a NBR 15894-1 (ABNT, 2010) adicionou a área específica por B.E.T. e reduziu o teor retido na peneira de abertura de malha de 45µm para ≤ 10%. Em relação à determinação da pozolanicidade, alterou a idade do ensaio de desempenho com cimento de 28 dias para 7 dias, e aumentou a resistência mecânica de ≥ 90% para ≥ 105%. Adicionou como opcional o índice de desempenho pelo método de Chapelle.

O conjunto de normas elaboradas em 2010 (as NBR 15894 - 1, 2, 3) para determinar as características físico-química do metacaulim trazem uma maior gama de especificações necessárias para identificar a qualidade do material. Entretanto, existem outras técnicas que

não foram especificadas pela norma, mas que podem avaliar as características de composição e a reatividade do material, tais como: a difração de raio-X, a termogravimetria, a fluorescência de raio-X e a granulometria a laser.

A difração de raio-X é conhecida por determinar os compostos químicos cristalinos dos materiais. Contudo, o metacaulim é um material amorfo, e pelo difratograma é possível verificar uma banda difusa ou halo característico na posição 2θ , entre os ângulos de $15 - 30^\circ$ passível de atividade pozolânica (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

No caso do metacaulim, a difração de raio-X possibilita a identificação com compostos ainda presentes que possuem estrutura cristalina, tais como: caulim não calcinado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, Flogopita $[KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2]$, Hematita (Fe_2O_3), Ilmenita ($FeTiO_3$) e Sílica livre (ROCHA, 2005, p. 23).

Entretanto, existe uma gama de compostos do metacaulim que podem ser encontrados por DRX. Grilo *et al.* (2014) detectaram a muscovita, o quartzo e a anatásio (dióxido de titânio). Hoppe Filho *et al.* (2017) identificaram caulinita, muscovita e quartzo. Nita (2006, p. 37) constatou a presença de quartzo, montmorilonita, caulim, ilita, hematita e haloisita. Rocha (2005) constatou na DRX de três metacaulins: caulinita, quartzo, muscovita, hematita e anatásio (TiO_2). A presença de compostos é bem diversificada e em concordância com a pureza da matéria-prima e da coloração do metacaulim.

Por termogravimetria (TG/DTG) pode-se verificar o percentual de caulim que não sofreu amorfização durante a calcinação na fabricação. De acordo com o estudo de Shavarman *et al.* (2003), através da termogravimetria é possível determinar o teor de caulinita remanescente pela desidroxilação que ocorre entre as temperaturas de $450 - 700^\circ C$, como citado anteriormente. Os autores Bragança e Bergmann (2010, p. 626) encontraram o pico de desidroxilação situado em $550^\circ C$.

Através da fluorescência de raio-X pode-se definir os percentuais semi-quantitativos dos óxidos que geralmente constituem as argilas calcinadas, tais como: óxido de alumínio (Al_2O_3), dióxido de silício (SiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO).

A granulometria a laser permite quantificar a finura do material, fator que influencia diretamente no consumo de água para a hidratação das partículas e na reatividade do metacaulim. A finura da adição mineral está relacionada à reatividade do material, que são diretamente proporcionais. Quanto maior a finura, maior é a reatividade.

Em contrapartida, o excesso de finura ocasiona uma maior viscosidade no estado fresco das argamassas, e a necessidade de um maior teor de água no sistema, o que pode

acarretar em retrações durante a secagem do material, ou até diminuição de resistência do sistema em detrimento a outro material com finura inferior, mas com reatividade satisfatória.

A distribuição granulométrica influencia no empacotamento do sistema e nas partículas que reagem com o hidróxido de cálcio livre. Desta forma, a fração que não reagiu com a portlandita preenche os vazios intersticiais, atuando como função filler (GOLDMAN; BENTUR, 1992 apud NITA, JOHN, 2007).

Em relação às propriedades mecânicas para aferição da atividade pozolânica, há métodos diretos e indiretos. Os diretos são o método de Chapelle, a difração de raio-X e a termogravimetria (NITA; JOHN, 2007; HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

As técnicas de DRX, TG e Chapelle devem ser utilizadas em conjunto quando se deseja identificar e aferir a velocidade do consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica (NITA, JOHN, 2007).

A DRX permite identificar os compostos cristalinos formados com a hidratação, e a termogravimetria quantifica o teor de portlandita consumido pelas reações pozolânicas e o teor de carbonato de cálcio da carbonatação. Tais teores permitem a aferição do teor de hidróxido de cálcio consumido pelas reações pozolânicas.

O método de Chapelle modificado determina a capacidade da adição pozolânica em fixar a cal para formação de compostos hidratados que, apesar de mais criterioso em comparação com os métodos indiretos, é de realização restrita a centros especializados (HOPPE FILHO *et al.*, 2017). Contudo, é uma técnica simples de ser incorporada em laboratórios de indústrias, por exemplo.

O método indireto verifica o desenvolvimento da resistência mecânica ao longo do tempo com determinação do índice de atividade pozolânica aos 7 dias, que pode ser pela NBR 15894-2 (ABNT, 2010) com cimento, ou pela NBR 5751 (ABNT, 2015) com cal. A norma NBR 12653 (ABNT, 2014) determina resistência à compressão com cal aos sete dias deve ser maior ou igual a 6 MPa.

Contudo, de acordo com Nita e John (2007), o método indireto tem sua desvantagem, pois não possibilita distinguir se o ganho de resistência mecânica é devido ao efeito químico ou ao efeito físico da pozolana. Entretanto, a verificação da evolução da resistência mecânica favorece a obtenção de uma estimativa do teor ótimo de pozolana em função da máxima resistência à compressão para uma determinada condição.

A utilização de ensaios mecânicos para avaliar a reatividade das pozolanas se baseia no pressuposto que os produtos formados a partir da reação pozolânica conferem o aumento da resistência mecânica. Desta forma, é possível identificar o nível de capacidade de reação de

um dado material pozolânico com a cal através da comparação das resistências mecânicas em ensaios laboratoriais (VELOSA, 2006, p. 41).

Segundo Hoppe Filho *et al.* (2017), a determinação do índice de atividade pozolânica com cal, conforme a NBR 5751 (ABNT, 2015), não é adequada para a hierarquização de adições minerais pozolânicas de alta resistência, haja vista a probabilidade de esgotamento da cal durante o período de ensaio. Com o esgotamento de portlandita, subestima-se o potencial reativo da adição mineral, apesar de atender ao critério estabelecido na NBR 12653 (ABNT, 2014) para classificação como pozolana.

Constata-se também a necessidade de maior teor de água no ensaio da NBR 5751 (ABNT, 2015). A norma determina o dobro do teor de metacaulim em relação à de hidróxido de cálcio P.A., subjugando a reatividade da pozolana, visto que é necessário um teor de portlandita residual ao fim do ensaio para definir o nível de reatividade entre as adições minerais. Além do que é necessário maior teor de água, e consequente maior espalhamento da argamassa para que haja umidade suficiente durante a cura térmica para o desenvolvimento das reações pozolânicas.

Para a correção da problemática e melhor aferição da reatividade da adição mineral, Hoppe Filho *et al.* (2017) propõem que a proporção volumétrica de materiais particularmente indicada na NBR 5751 (ABNT, 2015) deve ser alterada, quando da caracterização de adições minerais de alta reatividade, para reduzir a relação adição mineral/portlandita, de forma a manter disponível o teor residual de cal ao término do ensaio e a utilização de aditivo dispersante para manter constante a relação água/ligantes das argamassas.

Os autores declaram a importância do teor residual de portlandita para que outros fatores possam ser abordados para a melhoria da metodologia de avaliação do IAP (índice de atividade pozolânica) com cal, como a influência da área específica das adições minerais, e a cinética de reação em função da composição mineralógica do material caracterizado.

Diante do exposto, dos ensaios de caracterização do metacaulim e suas especificidades, o próximo item do trabalho aborda a reação pozolânica e seus fatores influenciadores.

2.2 REAÇÕES POZOLÂNICAS

Este subitem trata primeiramente a denominação do que significa a reação pozolânica, os fatores influenciadores da reatividade e os compostos formados pela reação de hidratação.

A reação pozolânica é uma reação química entre o material pozolânico e o hidróxido de cálcio, na presença de água, formando compostos hidráulicos. Através desta reação pode-se determinar o grau de reatividade da pozolana (VELOSA, 2006, p. 29).

Para Vittori e Cereseto (1935 apud MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 487), o sistema cal-pozolana-água é, em qualquer caso, mais simples que o sistema de clínquer-pozolana-água. Portanto, sua investigação colabora para a interpretação correta do comportamento e das propriedades dos cimentos contendo pozolana. Para acompanhar o desenvolvimento da evolução das fases ativas da pozolana durante o fenômeno de hidratação, avalia-se a diminuição do teor de cal disponível.

O termo atividade pozolânica inclui dois parâmetros: a quantidade máxima de cal que a pozolana pode combinar e a taxa na qual essa combinação ocorre. Ambos os fatores dependem da natureza da pozolana e, mais precisamente, da quantidade e da qualidade de fases ativas para que ocorra a reação pozolânica (MASSAZZA¹, 1988, cap. 10, p. 488).

Entretanto, a heterogeneidade da família das pozolanas, bem como os fenômenos complexos que ocorrem durante a hidratação, não permite a definição de um modelo de atividade pozolânica, apenas que tendências gerais sejam identificadas (MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 488).

Contudo, segundo Massazza (1988, 488-489), há um consenso geral dos fatores que influenciam essencialmente nas reações que ocorrem entre a cal e a pozolana, tais como:

- a natureza das fases ativas (amorfas ou vítreas);
- o conteúdo das fases ativas na pozolana;
- o teor de SiO₂;
- a relação cal/pozolana na mistura;
- duração da cura;
- a área da superfície específica (B.E.T) da pozolana;
- relação água/sólido na mistura;
- temperatura.

¹ Apesar de ter sido publicado há mais de três décadas, Massazza (1988) ainda é atual referente às reações pozolânicas, sendo citado em diversos estudos, tais como: (SILVA; GLASSER, 1993), (NITA; JOHN, 2007), (GARNEIRO *et al.*, 2012).

Em relação a cada um dos fatores acima citados, o autor faz as seguintes pontuações:

a.) Em relação às fases amorfas

As fases vítreas de diferentes pozolanas têm diferentes capacidades de reagir com o hidróxido de cálcio. Porém, é evidente que, se as outras propriedades forem iguais, quanto maior o teor de cal combinada, maior é o teor de fases ativas da pozolana, e menor o teor de fases inertes ou cristalinas da pozolana (quartzo, sanidina, mulita, magnetita) (MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 489).

b.) Em relação ao teor de sílica

Uma pozolana pode ter menor teor de sílica que outra, e mesmo assim reagir mais com a cal, visto que, além do teor de sílica amorfa, outros fatores químicos e estruturais desempenham importante papel na determinação da atividade pozolânica (MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 490). Dentre eles, está o teor de alumina e a finura da pozolana.

c.) Em relação à proporção cal/pozolana e o tempo de cura

Dentro de certos limites, a quantidade de cal combinada aumenta à medida que a relação pozolana/cal aumenta. A cal combinada depende também do tempo de cura, mas a taxa de combinação varia muito entre uma pozolana e outra (TAKEMOTO; UCHIKAWA, 1980 apud MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 490).

d.) Em relação à área da superfície específica

Nas idades iniciais, a atividade pozolânica depende essencialmente da área da superfície específica (B.E.T.) da pozolana, enquanto que nas idades mais avançadas depende da composição química e mineralógica da pozolana. A taxa de reação dos materiais pozolânicos é proporcional ao quadrado da área da superfície específica (TAKEMOTO; UCHIKAWA, 1980 apud MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 490 e 491).

e.) Em relação ao teor de água

Quanto maior o teor de água da mistura, maior será a taxa de combinação da cal. Desta forma, a reação pozolânica é mais rápida numa dispersão (com mais teor de água) do que em uma pasta (menor teor de água) (MASSAZZA, 1988, p. 491, grifo nosso).

f.) Em relação à temperatura

A taxa da reação pozolânica aumenta com a temperatura. Acima de 70°C, o teor de cal combinada tende a parar de aumentar e passa a diminuir, o que pode ser explicado pela variação na composição das fases hidratadas (BUTTLER; WALKER, s.d apud MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 491).

As considerações feitas pelos estudos acima são muito pertinentes e ainda hoje estão em concordância com diversos estudos. Nita e John (2007) concordam com as considerações no tocante à área da superfície específica e temperatura x velocidade da reação.

Hoppe Filho *et al.* (2017) afirmam que a atividade pozolânica é influenciada por inúmeros fatores, tais como: relação portlandita/ pozolana, pH do meio, teor de fase amorfa contido na adição mineral e composição da matriz amorfa (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011 apud HOPPE FILHO *et al.*, 2017), estando em concordância com MASSAZZA (1988) e adicionando o pH como fator influenciador.

Em relação ao pH e à taxa de reatividade entre a cal-pozolana, Nita e John (2007) apontam que as reações pozolânicas são lentas, principalmente para baixas relações água/materiais sólidos. Contudo, segundo os estudos de Shi e Day (2000 apud NITA, JOHN, 2007), com a adição de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e de cloreto de cálcio (CaCl₂) há aceleração da velocidade da reação principalmente nas primeiras idades. Ao adicionar tais substâncias há uma mudança no pH.

Quando o aditivo Na₂SO₄ combina com o hidróxido de cálcio e a água, ocorre a precipitação da gipsita e formação do hidróxido de sódio, e conseqüente aumento do pH (Equação 2.6). Quanto maior for o valor do pH da solução, maior será a facilidade da pozolana em se dissolver em meio aquoso, principalmente para valores maiores que 12,5 (SHI; DAY, 2000 apud NITA; JOHN, 2007).



Diferentemente do sulfato de sódio (Na₂SO₄), o cloreto de cálcio (CaCl₂), ao ser adicionado juntamente com a cal e água, provoca a diminuição do pH, mas tem o mesmo objetivo de aceleração da reação pozolânica.

Nita e John (2007) remontam ao trabalho de Silva e Glasser (1992) para explanar a reação. A adição do CaCl₂ consiste na aceleração da dissolução do CH, tendo como

consequência o aumento da disponibilidade de hidróxido de cálcio para a atividade pozolânica.

Ambos os aditivos, segundo Nita e John (2007), aceleram a reação pozolânica e podem ser mensurados pelo ganho de resistência mecânica à compressão das pastas se comparadas com uma amostra padrão sem aditivo. Os autores esclarecem que, o ganho de resistência com CaCl_2 é maior do que no Na_2SO_4 (SHI; DAY, 2000 apud NITA, JOHN, 2007).

Para a aferição da reação pozolânica deve-se determinar o índice de atividade pozolânica (IAP), que pode ser realizado diretamente pelo ensaio de Chapelle modificado (NBR 15.895 – (ABNT, 2010)), ou indiretamente por meio do ensaio de resistência à compressão de argamassas com cal (NBR 5751 – (ABNT, 2015)), (HOPPE FILHO *et al.*, 2017). A identificação dos compostos formados e a evolução do consumo de portlandita podem ser monitorados pelos ensaios de termogravimetria e difração de raio-X.

Entretanto, Hoppe Filho *et al.* (2017) apontam para a problemática da subestimação dos métodos normatizados para avaliação do potencial reativo de adições minerais que podem esgotar a reserva alcalina do meio, e sobretudo em condições de cura térmica, que provoca a aceleração da reatividade das super pozolanas, como no caso da sílica de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim. A alta reatividade destas pozolanas é decorrente do alto teor de amorfos e elevada superfície específica que conduz ao elevado consumo do teor de portlandita.

Para Massazza (1976), a determinação da cal combinada é uma ferramenta útil para explicar o fenômeno de endurecimento das argamassas (MASSAZZA, 1976 apud MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 496 e 499).

Outra importante característica a ser determinada com a reação pozolânica são os compostos formados durante a hidratação. O item a seguir os descreve e tece considerações de trabalhos sobre a temática.

2.2.1 Produtos de reação

A reação pozolânica entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio gera produtos de hidratação característicos, que podem ser alterados em quantidade diante dos fatores relatados no item anterior deste trabalho.

Este tópico do estudo tem como função tecer informações no âmbito dos produtos de reação de acordo com estudos publicados sobre o assunto, explanando os fatores que influenciaram os compostos diante da peculiaridade de cada estudo.

Rojas e Cabrera (2002) informam que as principais fases da reação pozolânica entre o metacaulim e a cal em temperatura ambiente são: o C-S-H, gelenita hidratada (C_2ASH_8) e o C_4AH_{13} . Para os autores, diferentes fatores podem influenciar a cinética da reação e as quantidades das fases hidratadas produzidas [(MURAT, 1983), (TAHA; SERRY; EL-DIDAMONY, 1985), (SILVA; GLASSER, 1990), (ROJAS; CABRERA, 2002)]. Entre eles, a temperatura de cura é o mais importante fator porque influencia na estabilidade e na transformação dos hidratos.

Diversos estudos tratam dos produtos formados pelas reações pozolânicas, entretanto não há divergências no tocante à presença da hidrogranada. A Tabela 6 esclarece sobre a nomenclatura dos produtos hidratados e o Quadro 2 mostra os produtos de reação encontrados em alguns trabalhos, e o Apêndice A apresenta estes trabalhos com maiores detalhes.

Tabela 6 – Fórmulas dos produtos hidratados conforme a química do cimento e suas respectivas nomenclaturas

Fórmulas dos produtos hidratados de acordo com a química do cimento	Nomenclatura dos compostos hidratados
C-S-H	Gel de silicato de cálcio hidratado
C_2ASH_8	Sílico-aluminato de cálcio hidratado Stratlingita Gelenita hidratada
C_3ASH_6	Hidrogranada
C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado
$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato

Fonte: A Autora (2019)

Quadro 2 – Estudos em pasta e os respectivos compostos hidratados em temperaturas e período de cura específicos

Autores	Produtos de hidratação	Temperatura	Período de cura
Serry <i>et al.</i> (1984)	C_2ASH_8 C_3AH_6	2h – 800°C e após temp. ambiente e UR de 100%	28 dias
Silva e Glasser (1993)	C_2ASH_8 C_4AH_{13} $C-S-H$ $Ca(OH)_2$ $C_3AS_{0.3}H_{5.4}$ $C_3AS_{0.5}H_5$ C_3AH_6 C_3ASH_4 $C_3A_{(0.86-1)}S_{(0.26-0.34)}H_x$ $C_3A_{(0.9-0.98)}S_{(0.48-0.9)}H_x$	55°C	180 dias
Massazza (1988)	$C-S-H$ C_2ASH_8 C_4AH_{13}	----	----
Rojas e Cabrera (2002)	$C-S-H$ C_2ASH_8 C_4AH_{13} C_3ASH_6	Comparativo entre banho-maria a 60°C por 123 dias, e outras amostras submetidas a 20°C e umidade relativa (UR) de 100% por 180 dias	
Rojas (2006)	$C-S-H$ C_2ASH_8 C_4AH_{13} $C_4A_2S_4H_{12}$ (Vertumnita) C_3ASH_4 C_3AH_6	Amostras em banho maria mantidas a 60°C.	60 meses
Garneiro <i>et al.</i> (2012)	C_2ASH_8 C_4AH_{13} Monocarboaluminato	23°C e UR > 95%	180 dias

Fonte: A Autora (2019)

Segundo Massazza (1988), os produtos hidratados entre o caulim calcinado e a cal são principalmente o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), gellenita hidratada (C_2ASH_8) e pequenas quantidades de aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) (MALQUORI; SASSO, 1937; MALQUORI; CIRILLI, 1943; MURAT, 1983 apud MASSAZZA, 1988, cap. 10, p. 496).

Serry *et al.* (1984) analisaram pastas de metacaulim e hidróxido de cálcio puro nas proporções de 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50. As pastas foram ativadas por duas horas a 800°C, em seguida submetidas à temperatura ambiente e a umidade de 100% até os 28 dias. As amostras foram cobertas com algodão umedecido para minimizar os efeitos da carbonatação. Os produtos hidratados foram analisados por DRX e TG/DTG. Os autores teceram algumas considerações no estudo:

- a gellenita hidratada aparece como fase predominante. O conteúdo desta fase aumenta com o teor de cal, ou seja, nas pastas com maior teor como 50:50 (metacaulim:cal) do que na 80:20. Tal fato pode ser explicado pela primeira proporção favorecer a ocorrência de mais produtos hidratados, por haver percentagens de materiais que contribuíssem para as reações pozolânicas;
- o carbonato de cálcio foi detectado e aumentou com o teor de Ca(OH)_2 ;
- a mistura de 80:20 mostrou picos predominantes da fase C_3AH_6 (hidrogranada), e decresce com o aumento do teor de Ca(OH)_2 nas pastas. Este composto não aparece nas misturas ricas em cal, como por exemplo, nas pastas de proporção 60:40 e 50:50. Estes resultados estão de acordo com o Wall e De Wet (1972);
- a proporção 80:20 teve o hidróxido de cálcio consumido totalmente em 3 dias. Entretanto a pasta com 50:50 só teve o consumo completo aos 28 dias. As misturas com proporções de 60:40 e 70:30 tiveram, após sete dias, todo hidróxido de cálcio consumido;
- no início da reação do sistema quaternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, composto por metacaulim-hidróxido de cálcio-água na mistura com 80:20, os autores descrevem a ordem de hidratação dos compostos para esta mistura: os íons de Ca^{2+} fazem com que haja o aumento de pH à medida que as reações prosseguem. Os íons de Al^{3+} têm a tendência de se dissolverem em valores baixos de pH em comparação com os requeridos pelo SiO_4^{4-} . Os íons de Al^{3+} começam a combinar-se com os íons que estão disponíveis de Ca^{2+} , formando fases metaestáveis de C_3AH_6 (hidrogranada). Quando a hidratação se prolonga, os íons de Ca^{2+} são quase totalmente consumidos com o incremento do C_3AH_6 . O teor de cal disponível eleva o pH, e assim os íons de SiO_4^{4-} formam a gellenita hidratada (C_2ASH_8).

Desta forma, para Serry *et al.* (1984), quando o teor de hidróxido de cálcio era maior, havia o desenvolvimento da gellenita hidratada. Quando o teor de hidróxido de cálcio era restrito, formava-se primeiramente a hidrogranada (C_3AH_6), e depois se transforma em gellenita hidratada. Desta forma, pode-se concluir que, para o estudo, o teor de portlandita determinava a sequência de produtos hidratados formados.

Silva e Glasser (1993) identificaram a presença de polimorfos das hidrogranadas com variações nos quantitativos de Si e de H_2O nas moléculas. Os autores estudaram cinco traços de pastas com relações molares metacaulim/cal e as seguintes nomenclaturas: 1:6 (A), 1:3 (B), 1:1,5 (C), 1:1,75 (D), e 1:0,4 (E). As pastas foram submetidas à cura a 20, 55 e 85°C. As

pastas curadas a 55°C tiveram a formação das hidrogranadas. A proporção A teve a cristalização da $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ e C_3AH_6 , e as pastas B e C a cristalização da $C_3AS_{0,5}H_5$. Há a menção da hidrogranada C_3ASH_4 . Os autores detectaram por MEV aos 90 dias na cura a 55°C outros polimorfos, na proporção A – $C_3A_{(0,86-1)}S_{(0,26-0,34)}H_x$ e na mistura C – $C_3A_{(0,9-0,98)}S_{(0,48-0,9)}H_x$. O teor de Si disponível no sistema foi incorporado à cristalização das hidrogranadas proporcionando a formação de polimorfos distintos a depender das misturas.

Rojas e Cabrera (2002) estudaram a influencia da cura e da umidade na reação entre o metacaulim e a cal. Para isso, analisaram pasta de cal e metacaulim na proporção de 1:1, com relação água/ aglomerante de 2,37. As pastas foram armazenadas em sacos hermeticamente fechados em dois tipos de cura. Uma parte em banho-maria a 60°C por 123 dias, e a outra em um ambiente com temperatura a 20°C e umidade relativa (UR) de 100%, por 180 dias. Nas análises do consumo de portlandita e detecção dos compostos cristalinos formados na hidratação foram utilizadas as técnicas de TG/DTG e difração de raio-X. Os autores tiveram algumas conclusões:

- a temperatura desempenha um papel importante na taxa de formação de fases hidratadas, bem como nas quantidades produzidas;
- nas idades iniciais das reações, o C-S-H é a principal fase formada em todas as temperaturas. Logo após aparece a gelenita hidratada (C_2ASH_8) e C_4AH_{13} e finalmente a hidrogranada (C_3ASH_6);
- a hidrogranada é uma fase presente predominante tão somente nas amostras curadas a 60°C. Não houve formação de hidrogranada nas amostras curadas a 20°C;
- no estudo não houve evidências de possibilidade de decréscimo das quantidades de hidratados hexagonais (C_2ASH_8 e C_4AH_{13}) para a formação de fase cúbica (C_3ASH_6) nas amostras curadas a 60°C;
- aos 60 dias, na cura aos 20°C, 75% do teor de cal hidratada foi transformada em produtos hidratados, e aos 90 dias, toda a cal havia sido consumida.

Rojas e Cabrera (2002) afirmam que a hidrogranada é um produto da reação pozolânica entre a cal e o metacaulim quando a temperatura de cura é elevada a 60°C, não sendo um composto formado a partir da instabilidade da gelenita e de C_4AH_{13} .

Entretanto, tal afirmação em relação à formação da hidrogranada não é convergente. Serry *et al.* (1984) concluem que a gelenita hidratada e o C_4AH_{13} são fases instáveis e se transformam em hidrogranada em temperaturas de cura mais altas e em idades mais

avançadas; diferentemente dos estudos de Rojas e Cabrera (2002), Silva e Glasser (1993) e de Carlson (1956 apud GARNEIRO *et al.*, 2012) que não verificaram a conversão da gelenita hidratada em hidrogranada.

Vale ressaltar que estudos de Serry *et al.* (1984), Silva e Glasser (1993), Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006) são pesquisas referentes à formação dos compostos cristalinos nas pastas de cal e metacaulim e não se enquadram no âmbito das pesquisas sobre as possibilidades de argamassas e/ou pastas para utilização em obras de restauro do patrimônio edificado, pois não foi objetivo destes estudos. Contudo, são amplamente citados por estes últimos em razão do aprofundamento referente à formação dos produtos cristalinos. Desta forma, foram utilizados por esta pesquisa como parâmetro. Os dados resumidos destes estudos estão no APÊNDICE A.

Em 1998, Klimesch e Ray (1998 apud NITA, JOHN, 2007) informam que a hidrogranada é uma das primeiras fases a se formar em adições com metacaulim, e seu teor se eleva com o aumento do percentual de Al_2O_3 na composição.

Vale ressaltar que a presença da hidrogranada nas argamassas de cal e metacaulim propicia a diminuição da resistência mecânica (GARNEIRO *et al.*, 2012). Este fator é importante, mas a durabilidade e a compatibilidade dos materiais originais com os novos (de intervenção) são de suma importância quando se trata de argamassas e/ou pastas (para obturações em rochas, por exemplo) para utilização em restauro (SOUZA, 2013).

Garneiro *et al.* (2012) analisaram a pasta de cal/metacaulim com substituição de cal por metacaulim nas proporções 50%MK², 38%MK, 33%MK, 25%MK, 17%MK, 9%MK e 5%MK. Usaram a proporção 1:1 de água/materiais secos. As pastas foram armazenadas em sacos selados e submetidos à temperatura de $(23 \pm 2)^\circ C$ e UR > 95%. As condições de cura foram escolhidas por favorecerem as reações de hidratação e considerando em segundo plano a reação de carbonatação, de acordo com o estudo de Cizer (2009). As pastas foram submetidas à termogravimetria e à difração de raio-X nas idades de 1, 3, 7, 14, 28, 56, 90 e 180 dias.

Ao estudar os produtos de hidratação de pastas de cal-metacaulim à temperatura ambiente, Garneiro *et al.* (2012) chegaram às seguintes conclusões:

- as principais fases cristalinas encontradas por DRX foram: stratlingita (ou gelenita hidratada (C_2ASH_8)), aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}), monocarboaluminato, portlandita e calcita nas idades mais avançadas;

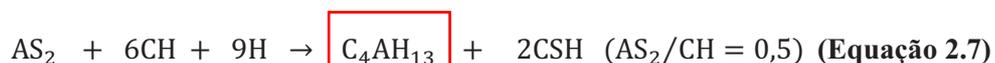
² MK = metacaulim.

- o aluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$) é detectado por DRX, e sua formação ocorre em paralelo à decomposição C_4AH_{13} ;
- o monocarboaluminato diminui com o passar do tempo;
- a pasta com 50% em substituição de metacaulim mostrou os melhores resultados de reação pozolânica até 180 dias;
- o aumento do teor de metacaulim é proporcional à reação pozolânica $50\text{MK} > 38\text{MK} > 33\text{MK} > 25\text{MK} > 17\text{MK} > 9\text{MK} > 5\text{MK}$. O conteúdo de portlandita livre é inversamente proporcional ao teor de metacaulim das pastas na ordem de $50\text{MK} < 38\text{MK} < 33\text{MK} < 25\text{MK} < 17\text{MK} < 9\text{MK} < 5\text{MK}$;
- a presença de gelenita hidratada é maior nas maiores idades de cura e na pasta de maior teor de MK (na pasta com 50MK);
- a hidrogranada (C_3AH_6) não foi detectada até 180 dias de cura, que é responsável por uma acentuada diminuição da resistência mecânica de pastas e argamassas com metacaulim. Contudo, foram detectados vestígios de katoita (um tipo de hidrogranada) em algumas pastas (38MK, 33MK e 25MK) em idades mais avançadas, especialmente em pastas com alta substituição de MK, o que demonstra que quanto maior o teor de MK, maior a presença de katoita;
- a gelenita hidratada é o composto que contribuiu para o aumento de resistência mecânica, e apresentou maiores teores nas pastas com maior percentagem de metacaulim.

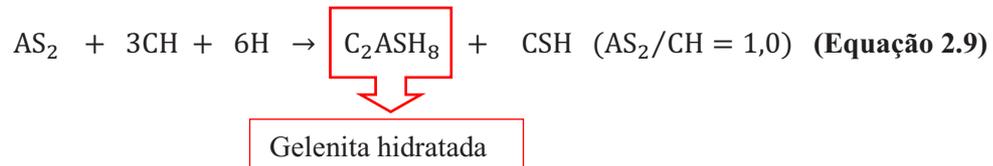
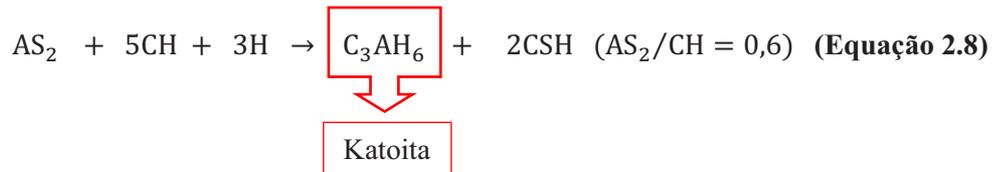
Desta forma, o estudo de Carneiro *et al.* (2012) mostrou que quanto maior o teor de metacaulim, maior o teor de gelenita hidratada, sendo tal composto responsável pelas características mecânicas e hidráulicas das argamassas. Diante da análise, a substituição de metacaulim a 50% sobre a cal mostrou ter bons resultados no âmbito dos compostos verificados nas amostras.

Para uma relação de cal/pozolana de até 0,6, a cal combinada aumenta progressivamente. Além disso, a área da superfície específica também aumenta. Entretanto, ao atingir um valor de pico, às vezes decresce drasticamente (MASSAZZA, 1988, p. 496).

Murat (1983, apud NITA, JOHN, 2007) relata que em temperatura ambiente, os produtos de hidratação têm como variável a relação metacaulim/hidróxido de cálcio (AS_2/CH em massa) para a formação de produtos hidratados (Equação 2.7, 2.8, e 2.9).



Aluminato de cálcio hidratado



A equação 2.7 mostra que quanto maior o teor de hidróxido de cálcio disponível, menor a relação AS_2/CH , e quando o valor atinge a razão de 0,5, os produtos hidratados são o aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) e o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Quando a razão é 0,6 (Equação 2.8), os produtos formados são a katoita e o C-S-H. Quando a relação aumenta para 1, forma-se a gelenita hidratada (C_2ASH_8) e o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Esclarecidos os principais compostos das reações cal-metacaulim, o próximo tópico do trabalho abordará as hidrogranadas, para a posteriori abordar o estudo das argamassas compostas por cal e metacaulim.

2.2.2 As hidrogranadas

Este subitem tem como função esclarecer a respeito das peculiaridades da fase cristalina cúbica, a hidrogranada, tais como: formação, cristalização e nomenclatura com a finalidade do melhor entendimento da importância do composto nas pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim.

As hidrogranadas estão presentes em alguns estudos relacionados ao sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, onde os materiais utilizados são a cal e o metacaulim. As fases cúbicas são citadas por Taylor (1997).

O autor descreve as fases das hidrogranadas como estruturas relacionadas com as de grossular ou granada ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). A granada tem estrutura cúbica, onde cada oxigênio é ligado a um átomo de silício, um alumínio e dois átomos de cálcio. As hidrogranadas são polimorfos das granadas, onde a estrutura citada é modificada pela omissão de alguns ou todos os átomos de silícios, sendo a carga equilibrada, pela substituição de cada um dos átomos de oxigênios por um hidroxila. O Al^{3+} pode ser parcialmente ou totalmente substituído

pelo Fe^{3+} . A completa substituição de Si^{4+} por 4H^+ ocasiona na transformação da grossular em hidrogranada, portanto se tem a formação da $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ ou C_3AH_6 . Desta forma podem ocorrer outras formações ou polimorfos da granada, tais como: C_3AH_6 , C_3FH_6 , C_3AS_3 e C_3FS_3 (TAYLOR, 1997, p. 171).

A recente nomenclatura da mineralogia, as fases da série C_3AH_6 e C_3AS_3 são denominadas de hidrogrossular, e possuem os nomes de katoita e hibschita, respectivamente. A katoita possui relação molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor que 1.5, e a hibschita possui valor maior que 1.5 (TAYLOR, 1997, p. 170).

Taylor menciona ainda os percentuais das fases cúbicas. Para ele, a C_3AH_6 é a única fase ternária no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ a temperaturas normais, mas nem esta fase, nem qualquer outra fase de hidrogranada é um dos principais produtos de hidratação típicos do cimento Portland nestas condições.

Apesar de não ser o sistema deste estudo, a hidrogranada também não é o principal produto de hidratação do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Contudo, as hidrogranadas causam modificações no comportamento das pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim, por isso a importância de estudá-las.

O autor menciona ainda que quantidades maiores da fase cristalina foram identificadas em alguns cimentos Portland em idades mais avançadas, e também estão entre os produtos de hidratação do cimento autoclavado.

As fases cristalinas das hidrogranadas se cristalizam em várias formas cúbicas. Estudos mostram que é improvável que todas as composições das hidrogranadas possam ser obtidas a qualquer temperatura e pressão (TAYLOR, 1997, p. 170).

Em relação às hidrogranadas com átomos de Fe na composição, Taylor (1997, p. 170) afirma que, ao contrário de muitos pareceres anteriores, o C_3FH_6 pode cristalizar na ausência de SiO_2 , embora seja metaestável e facilmente decomposto a temperaturas normais.

Taylor (1997, p. 171) afirma ainda que equações relacionadas ao parâmetro celular e às coordenadas dos átomos de oxigênio nas composições (polimorfos) nas hidrogranadas têm sido propostas, contudo há uma concordância com o parâmetro celular da C_3AH_6 . A fórmula para determinação dos parâmetros celulares das hidrogranadas contendo Fe são determinadas segundo a equação 2.10:

$$a = 1.171 + 0.016 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.014 \text{H}_2\text{O} \quad \text{(Equação 2.10)}$$

Onde a é o parâmetro da célula em nm e Fe_2O_3 e H_2O são os valores de x e y , respectivamente, na fórmula $\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{S}_{3-y/2}\text{H}$. Estes estudos são para determinar a composição das fases para o padrão de difração de raio-X. Taylor (1997, p. 171) menciona o estudo de Zur Strassen (1958), em que as razões das intensidades dos picos 022 e 116 ($d=0.4445$ nm e 0.2040 nm, respectivamente, para C_3AH_6) foram adequadas (STRASSEN, 1958 apud TAYLOR, 1997, p. 171).

Com isso, o autor quis informar que os estudos relacionados aos parâmetros celulares foram definidos para os polimorfos com átomos de Fe, assim sendo, tais polimorfos podem ser identificados por difração de raio-X.

O autor menciona três equações que tem valores de substituição “ x ” (que vão de 1, 0,5, e 0) e de acordo com os valores de “ x ”, há a determinação dos parâmetros celulares e assim, a determinação das fórmulas das fases cristalinas com substituição total ou não dos átomos de Al por Fe, e da presença ou não de Si nos polimorfos. Com base nos dados emitidos por Taylor (1997) foi confeccionada a Tabela 7 que mostra as fórmulas moleculares dos polimorfos de acordo com os valores de “ x ”.

Tabela 7 – Polimorfos das hidrogranadas

	Valores de “ x ”	Fórmula química	Fórmula da química do cimento
$\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{H}_6$	1	$3(\text{CaO}) (\text{Fe}_2\text{O}_3) 6(\text{H}_2\text{O})$	C_3FH_6
	0,5	$3(\text{CaO}) (\text{AlFeO}_3) 6(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{H}_6$
	0	$3(\text{CaO}) (\text{Al}_2\text{O}_3) 6(\text{H}_2\text{O})$	C_3AH_6
$\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{SH}_4$	1	$3(\text{CaO}) (\text{Fe}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2) 4(\text{H}_2\text{O})$	C_3FSH_4
	0,5	$3(\text{CaO}) 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3) 0,5(\text{Fe}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2) 4(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4$
	0	$3(\text{CaO}) (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2) 4(\text{H}_2\text{O})$	C_3ASH_4
$\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{S}_2\text{H}_2$	1	$3(\text{CaO}) (\text{Fe}_2\text{O}_3) 2(\text{SiO}_2) 2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_3\text{FS}_2\text{H}_2$
	0,5	$3(\text{CaO}) 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3) 0,5(\text{Fe}_2\text{O}_3) 2(\text{SiO}_2) 2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{S}_2\text{H}_2$
	0	$3(\text{CaO}) (\text{Al}_2\text{O}_3) 2(\text{SiO}_2) 2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$

Fonte: A Autora (2019) com base nos dados de Taylor (1997, p. 171)

Sobre o polimorfo da hibschita sintetizada $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]$, Passaglia e Rinaldi (1984) informam que a sua decomposição em DTG ocorre com a maior perda de massa entre $250 - 310$ °C, e que uma perda adicional de massa ocorre entre $450 - 550$ °C. Para os autores, a perda de massa da katoita (C_2AH_6) se dá entre $200-400$ °C.

Armbruster e Lager (1989) informam que Basso *et al.*(1983) usaram o termo “plazoilita” para o mineral com composição $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.52}(\text{O}_4\text{H}_4)_{1.48}$, e cita outra

hidrogranada, a $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,64}(\text{O}_4\text{H}_4)_{2,36}$, estudada pelos autores. Um ano após, segundo o autor, foi determinada a nomenclatura das hidrogranadas por Passaglia e Rinaldi (1984).

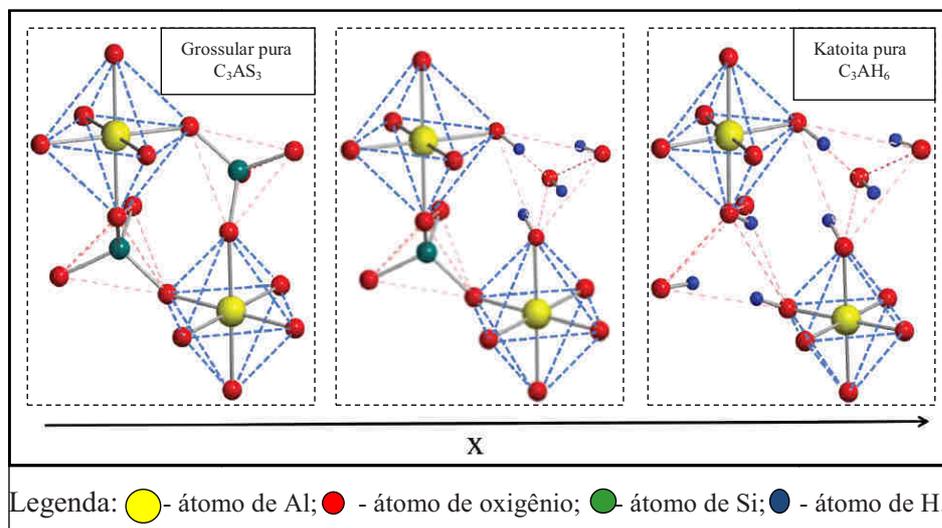
Armbruster e Lager (1989) estudaram a posição do oxigênio nas granadas e hidrogranadas, e quais as influências nos parâmetros célula, e na detecção da difração de raio-X. Armbruster (1995) determina os parâmetros de célula da hidrogranada, a andradita hidratada com fórmula molecular de $3(\text{CaO})_{2,7}(\text{H}_2\text{O})_{1,65}(\text{SiO}_2)_{0,87}(\text{F}_2\text{O}_3)_{0,13}(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Passaglia e Rinaldi possuem diversos estudos referentes aos parâmetros de célula das hidrogranadas, dentre eles o que aborda a hibschita (RINALDI; PASSAGLIA, 1989).

Lacivita *et al.* (2015) informam que as hidrogranadas que ocorrem frequentemente na literatura são as hidrogrossulares, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$, e são reportadas desde o início de 1900. Os autores informam da importância de estudos referentes à hidrogrossular pela importância científica e pela implicação tecnológica, e que a katoita é um produto de materiais da engenharia. Os autores mostram como ocorre na estrutura molecular da grossular pura a substituição de átomos de Si por H para a formação da katoita pura.

A Figura 11 mostra a representação gráfica de uma porção da estrutura da hidrogrossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{HO})_x$ em função da fração “x” na substituição de átomos de Si por átomos de H: à esquerda, a grossular pura ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ou C_3AS_3); à direita, katoita pura livre de Si, ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ou C_3AH_6). A Figura 11 mostra ainda os octaedros de AlO_6 e os tetraedros de SiO_4 da grossular, e H_4O_4 para katoita. As subunidades são destacadas em linhas tracejadas em azul claro e vermelho, respectivamente. Os átomos de oxigênio estão em vermelho, os átomos de Si em verde, os átomos Al em amarelo, e os átomos de H em azul. Os átomos de Ca não são mostrados.

Figura 11 – Representação gráfica da hidrogrossular com a substituição da fração X de átomos de Si por H



Fonte: (LACIVITA *et al.* (2015), com alterações da Autora (2019)

Dilnesa *et al.* (2014) informam que em temperatura ambiente poucas quantidades de hidrogranadas com Si são observadas. A formação de hidrogranadas é reportada na hidratação do cimento a altas temperaturas ou na presença excessiva de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Neste caso, a formação de hidrogranadas com Al, Fe e Si são reportadas $[\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}]$.

Os autores estudaram as sintetizações das diferentes composições das hidrogranadas $[(\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)})]$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 3$], dentre elas as que contêm variações na quantidade de alumínio, ferro, OH^- e SiO_4^{4-} , e explanam as nomenclaturas dos diversos polimorfos das hidrogranadas determinados por Passaglia e Rinaldi (1984), desta forma:

- polimorfos anidros (grossular) - $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$, C_3AS_3 ;
- polimorfo anidro - andradita - C_3FS_3 ;
- hidrogranadas - $\text{Ca}_3(\text{AlFe})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ - $0 < y < 3$;
- as hidrogranadas com Al que incluem as hidrogrossulares $\text{Ca}_3(\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)})$ - $0 < y < 3$;
- as hidrogranadas com Fe são chamadas de hidroandradita ou andradita hidratada $\text{Ca}_3(\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)})$, $0 < y < 3$;
- Fe - Katoita = C_3FH_6 .

A Tabela 8 traz de forma mais ampla os desdobramentos dos polimorfos das hidrogranadas e sua respectiva nomenclatura.

Tabela 8 – Nomenclatura das hidrogranadas com base no estudo de Dilnesa *et al.* (2014)

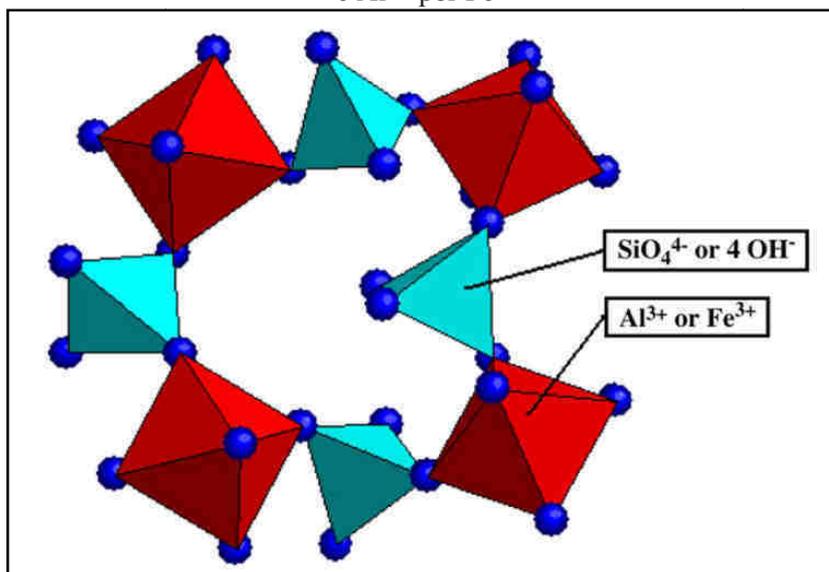
	Nomenclatura	Fórmulas	Especificações
Polimorfos anidros	Grossular	$\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$	---
		$\text{Ca}_3(\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ou C_3AS_3	---
	Andradita	C_3FS_3	$x=0$, $y=3$
Polimorfos hidratados	Katoita	$\text{C}_3\text{AS}_y\text{H}_{2(3-y)}$	$1.5 > y \geq 0$
	Al- katoita	C_3AH_6	---
	Fe-Katoita	C_3FH_6	---
	Katoita com Al e Fe	$\text{C}_3(\text{AF})\text{H}_6$	---
	Hidrogrossular	C_3ASH_4	
		$\text{C}_3\text{AS}_y\text{H}_{2(3-y)}$	$x = 1$
	Hibschita	$\text{C}_3\text{AS}_y\text{H}_{2(3-y)}$	$(3 > y \geq 1.5)$
	Hidroandradita	$\text{C}_3\text{FS}_y\text{H}_{2(3-y)}$	$x = 0$
	Hidrogranada siliciosa	$\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	---
	Katoita livre de Si – ou hidrogranada livre de Si	$\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{OH})_{12}$	---

As especificações devem ser usadas nesta equação: $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$
Onde - $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 3$.

Fonte: A Autora (2019) com base nos dados de Dilnesa *et al.* (2014)

Dilnesa *et al.*(2014) informam que durante a sintetização, os resultados indicaram que a presença de Fe estabiliza as hidrogrossulares e hidrogranadas, o que indica que há membros com alumínio e ferro; e também que o Fe estabiliza a hidrogrossular em duas temperaturas até 20°C e até 50°C. A Figura 12 mostra a estrutura molecular da hidrogranada com suas possíveis substituições.

Figura 12 – Representação gráfica da hidrogranada com as possíveis substituições de SiO_4^{4-} por 4OH^- e Al^{3+} por Fe^{3+}



Fonte: Dilnesa *et al.* (2014)

Passaglia e Rinaldi (1984), ao se referir à nomenclatura do grupo das hidrogranadas, descrevem-as de acordo com suas características. Os autores esclarecem sobre as diversas nomenclaturas a respeito dos polimorfos. Elucidam que a fórmula $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ é a primeira ocorrência natural do termo com a hidrogranada. As denominadas de grossular [$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] são as que não possuem moléculas de água em sua composição, e as hidrogrossulares possuem. A hibschita é a fase com quatro moléculas de água. Há uma gama de polimorfos em razão das substituições. Existe ainda a fase sintetizada que tem a fórmula $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$.

Em relação à identificação das fases cristalinas por difração de raio-X, Passaglia e Rinaldi (1984) afirmam que: a identificação dos picos das hidrogranadas são de baixa intensidade quando há o incremento de teor de Si na composição da molécula, onde o efeito é confirmado pelo gradual decréscimo da intensidade do ângulo de reflexão com o incremento de Si na fase cristalina (PABST, 1937, 1942 apud PASSAGLIA; RINALDI, 1984).

Vale ressaltar que nem todas as hidrogranadas são encontradas na química do cimento. A mais usual a ser detectada nos estudos é a katoita C_3AH_6 , que foi detectada por diversos estudos, tais como: Serry *et al.* (1984), Rojas (2006), Silva e Glasser (1993). Rojas e Cabrera (2002) informam que as hidrogranadas mais comuns de serem encontradas no sistema com cal e metacaulim é a C_3ASH_6 . Fato que pode ser explicado pelo teor de Si presente no metacaulim e/ou cal.

Desta forma, percebe-se que há uma gama de polimorfos das hidrogranadas, e de acordo com o sistema e as possibilidades, as mesmas são formadas.

2.3 ARGAMASSAS DE CAL E METACAILIM

Esta parte do trabalho será dividida em três partes a fim de melhor esclarecer sobre alguns tópicos relacionados às argamassas de cal e metacaulim. A primeira parte aborda os aspectos no estado fresco, fazendo uma breve descrição sobre a água incorporada a mistura, e suas influências durante a evaporação da água e porosidade.

A segunda parte aborda como se processa o endurecimento da argamassa tão somente de cal, para a posteriori, tecer considerações sobre o endurecimento das argamassas de cal e metacaulim. A terceira e última parte descreve os estudos no âmbito das argamassas de cal e metacaulim.

2.3.1 Estado fresco – água incorporada

Nas argamassas de cal hidratada, segundo Paiva *et al.* (2010), é possível considerar que há dois tipos de água: (1) água capilar e (2) água de adsorção presente nas superfícies das partículas.

Em relação à água que é incorporada nas argamassas hidráulicas (com cimento), existe uma diferença na forma com que se estabelece a ligação da água com as partículas. De acordo com Feldman e Sereda (1968), há quatro tipos de água incorporada nas argamassas hidráulicas: (1) água quimicamente combinada; (2) água interlamelar; (3) água de adsorção; e (4) água capilar ou água livre.

A água combinada seria a água que é consumida pela hidratação dos grãos e necessária à formação dos produtos hidratados, inclusive o silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

A água interlamelar é composta por água da molécula existente entre as camadas de C-S-H, e tem uma ligação de hidrogênio que é caracterizada por ser uma ligação forte. A água interlamelar é perdida apenas na secagem.

As moléculas da água de adsorção são fisicamente absorvidas pela superfície dos sólidos hidratados. A água capilar está presente nos vazios e nos vazios dos poros maiores com cerca de 50 Å até 1 a 10 µm. Esta água livre não influencia as forças atrativas exercidas pela superfície das partículas sólidas, e sua remoção não resulta em significativas retrações do material, mas a sua retirada cria poros capilares.

De acordo com Paiva *et al.* (2010), os autores descrevem como está disposta a água das argamassas hidráulicas com vistas ao uso em obras de restauro (PAIVA *et al.*, 2010 apud MEHTA; MONTEIRO, 2008, p. 34).

A água quimicamente combinada integra parte da microestrutura dos produtos hidratados. Essa água não se perde na secagem; sendo liberada quando os produtos são decompostos por aquecimento.

A água interlamelar é associada com a estrutura do C-S-H. Localiza-se em uma camada de água monomolecular entre as camadas de C-S-H e fortemente ligada por pontes de hidrogênio. Este tipo de água só é perdida quando ocorre forte secagem de umidade relativa abaixo de 11%, desta forma, a estrutura do C-S-H se retrai consideravelmente.

Em relação à água de adsorção, os autores informam que é a água que se encontra na superfície do sólido e está sob as forças físicas de superfície, onde as moléculas são fisicamente adsorvidas na superfície dos sólidos. Entretanto, as energias de ligação das moléculas individuais da água diminuem com a distância da superfície dos sólidos. Desta maneira, uma porção maior de água de adsorção pode ser perdida por secagem a uma umidade relativa de 30%, e com isso ocorre a retração da pasta.

Quanto à água capilar, Paiva *et al.* (2010) relatam a mesma descrição utilizada por Feldam e Sereda (1968). Pode-se perceber que as definições de Feldam e Sereda (1968) e de Mehta e Monteiro (2008 apud Paiva *et al.*, 2010) se complementam e convergem.

O estudo da água das pastas do material analisado pode identificar o tamanho dos poros do material, e definir as ligações químicas estabelecidas pelos compostos e a água de amassamento. Desta forma, identificando a porosidade do material que tem relação direta com a resistência mecânica.

Assim, estudos no âmbito da porosidade, relacionadas com a água das pastas e das argamassas, podem antecipar resultados mecânicos, e de como a cura e a água de amassamento podem interferir na formação de produtos hidratados.

2.3.2 Solidificação das argamassas de cal e das argamassas mistas de cal e metacaulim

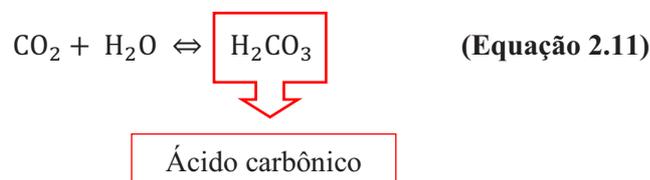
As argamassas tão somente compostas de cal e as argamassas de cal e metacaulim possuem diferenças, tanto na hidratação dos compostos, na água disposta na mistura, quanto no endurecimento. Este tópico do trabalho abordará as diferenças e peculiaridades do endurecimento/solidificação destas argamassas.

O endurecimento da argamassa de cal acontece pela carbonatação. Entretanto, a presença de água é essencial para que a carbonatação ocorra, uma vez que a carbonatação ocorre quando o CO_2 se dissolve em água e reage com o hidróxido de cálcio dissolvido (CULTRONE; SEBASTIÁN; HURTEGAS, 2005).

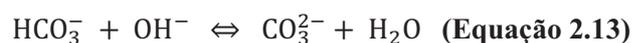
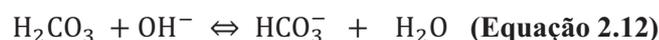
Diversos estudos relatam a dificuldade de endurecimento das argamassas tão somente de cal. Para Beall (1987, p. 26, 91-3 apud RAGO; CINCOTTO, 1999), a carbonatação dos hidróxidos é lenta e tampona as eventuais fissuras ocorridas nas argamassas mistas no estado endurecido. Almeida *et al.* (2007) afirmam que o endurecimento da argamassa de cal é extremamente lento, o que faz com que haja sérios entraves na execução de revestimentos com este material. Freitas e Gonçalves (2008) relatam que há casos em que o endurecimento da argamassa de cal é superior a um ano.

No estudo de Lawrence *et al.* (2007), os autores tecem considerações indicando cinco fases da carbonatação: (1) difusão dos gases de CO_2 através dos poros das argamassas; (2) dissolução do CO_2 da água do poro; (3) dissolução da portlandita na água do poro; (4) reação em solução entre o hidróxido de cálcio e o CO_2 e; (5) precipitação do sólido de CaCO_3 .

Pauletti (2009, p. 35) descreve que o mecanismo do processo de carbonatação é essencialmente difusão do CO_2 na fase gasosa dos poros e posterior dissolução na água dos poros, formando ácido carbônico (Equação 2.11).



O ácido carbônico na água se comporta como um diácido fraco, e a dissolução ocorre em duas fases, como descrito nas equações 2.12 e 2.13.



Ainda segundo a autora, a passagem do CO₂ em solução (equações 2.11, 2.12 e 2.13) provoca a queda da concentração de íons OH⁻ na solução intersticial dos poros, o que faz o pH diminuir. Para restabelecer a alcalinidade do meio, ocorre a dissolução do Ca(OH)₂ na água dos poros (equação 2.14) e difusão do Ca(OH)₂ dissolvido nas regiões de maior alcalinidade para as de menor alcalinidade.



Então, após a difusão do hidróxido de cálcio, ocorre a reação entre o CO₂ dissolvido com o Ca(OH)₂ dissolvido e a precipitação do carbonato de cálcio (Equação 2.15).



Balen (2005) assinala que a carbonatação é controlada por dois mecanismos:

1. a difusão do dióxido de carbono com o ar através dos poros capilares até a frente da reação (começo da reação), onde a difusão do dióxido de carbono nos poros capilares depende do diâmetro da estrutura dos poros e da presença de água nos poros;
2. a reação do dióxido de carbono com o hidróxido de cálcio. O fator de controle pode ser a dissolução da portlandita e a água de adsorção da superfície, onde a maior taxa de reação é proporcional à superfície específica da cal.

Balen (2005) informa ainda que a maior taxa de carbonatação é alcançada quando há um mínimo de água capilar nos poros. Entretanto, a presença de água de adsorção na superfície das partículas de cal é necessária para promover a carbonatação. De acordo com o autor, a umidade relativa interna deve ser muito maior que 30%, mas sem alcançar a saturação, nível no qual a difusão do CO₂ é novamente impedida.

Desta forma, o comportamento de endurecimento da cal é dificultado devido à necessidade da penetração do dióxido de carbono na estrutura dos poros para que ocorra a carbonatação e conseqüente consolidação do estado sólido.

A solidificação das argamassas hidráulicas possui duas fases. Sequeira, Frade e Gonçalves (2007) informam que a sílica e a alumina se ligam à cal através de forças intermoleculares formando os compostos hidratados. A pega (solidificação) da cal hidráulica ocorre em duas fases:

1. Fase predominantemente hidráulica com a hidratação dos aluminatos tricálcicos e silicatos bicálcicos;
2. Fase aérea onde ocorre a reação do hidróxido de cálcio com o dióxido de carbono atmosférico, que se dá do exterior do revestimento para o seu interior.

Apesar das argamassas de cal e metacaulim terem uma solidificação mais lenta, em comparação com a argamassa de cimento Portland, as primeiras argamassas possuem uma solidificação mais rápida que a argamassa tão somente de cal.

Desta forma, entende-se que os compostos formados pela reação cal-metacaulim interferem no estado fresco, e na forma como o teor de água é absorvido pelos compostos e se processam as reações pozolânicas. Este processo de hidratação reflete na pega (solidificação) das argamassas garantindo uma pega mais rápida que a argamassa de cal.

2.3.3 Argamassas de cal e metacaulim

As argamassas de cal e metacaulim são utilizadas em larga escala nos países europeus, de forma industrializada, com usos de aditivos e adições minerais. Entretanto, estas argamassas encontram pouco espaço no mercado brasileiro, mas são, por diversos estudos descritos à seguir, compatíveis com o uso em revestimentos históricos.

É de suma importância entender o funcionamento das argamassas de cal hidratada, e suas nuances quando se adiciona o metacaulim para torná-la uma argamassa hidráulica. Para isso, se fará a análise das propriedades descritas por autores da cal hidratada nas argamassas, e logo a seguir, sobre as argamassas mistas de cal e metacaulim.

Segundo Rago e Cincotto (1999), a cal hidratada possui a finalidade de melhorar a retenção de água no estado fresco, melhorar a plasticidade, minimizar as retrações durante o endurecimento e melhorar a extensão da aderência sobre a superfície do substrato.

A retenção de água tem correlação com a hidratação dos compostos e está intrinsecamente relacionada à perda de água da argamassa ao substrato. Ao reter a água, a cal possibilita maior tempo de plasticidade da argamassa e a produtividade do executor (SOUZA, 2013).

Rago e Cincotto (1999) mencionam que no estado endurecido a cal possibilita absorção das deformações, devido ao seu baixo módulo de deformação. Tal propriedade é de extrema importância no desempenho da argamassa, possibilitando-a acompanhar a

movimentação da estrutura e a diminuição da retração, gerando menor variação dimensional do revestimento.

Selmo (1989 apud TRISTÃO, 1995, p. 26) considera que a adição de cal nas argamassas aumenta a capacidade de deformação, minorando os efeitos das cargas de impacto devido a melhor absorção destas.

Entretanto, alguns estudos [(VEIGA; VELOSA; MAGALHÃES, 2009), (MLEZA; HAJJAJI, 2012), (VELOSA, 2011)] relatam que as argamassas tão somente de cal, em intervenções em obras históricas, possuem menor durabilidade em relação às argamassas que possuem pozolana na constituição.

Esta pontuação dos autores é discutível, visto que o problema da durabilidade das argamassas de cal está relacionado à perda da técnica e certas peculiaridades, pois requer mão de obra especializada, tempo necessário para a cura das diversas camadas que compõem as argamassas de cal, que notoriamente possuíam grande espessura e diversas camadas de composição, sendo inegável a existência de diversas argamassas tão somente de cal que resistiram ao longo dos séculos, e são mostras da durabilidade destas argamassas. Entretanto, é sabido que a argamassa de cal não tem resistência à ação prolongada à água, o que restringem o seu uso.

No âmbito do comportamento das argamassas com cal e pozolanas, espera-se que elas, além de se enquadrarem no campo das necessidades restritas da conservação patrimonial, revelem-se com durabilidade superior às argamassas só de cal (VELOSA, 2011). Para tanto, a cal hidráulica possui a união dos comportamentos da ductilidade e da resistência à ação prolongada à água [(SEQUEIRA; FRADE; GONÇALVES, 2007), (VEIGA; VELOSA; MAGALHÃES, 2009)].

Sequeira, Frade e Gonçalves (2007) apontam vantagens no uso da cal hidráulica nas intervenções históricas pela maior plasticidade, redução da fissuração decorrente da boa aderência ao substrato e da baixa retração. Além do maior tempo de trabalhabilidade operacional, decorrente do maior espaçamento de tempo entre o início e o fim de pega.

Para Veiga (2003b), são requisitos de uma boa intervenção no revestimento: critérios de compatibilidade, de funcionalidade, de aspecto, e de comportamento no futuro. O comportamento futuro está atrelado aos materiais preexistentes, e deve-se evitar a aceleração da degradação das paredes e também do surgimento de fenômenos de envelhecimento diferencial entre os novos e os velhos revestimentos.

Para a autora, a durabilidade dos novos revestimentos está assegurada pela boa resistência mecânica a choques, boa coesão interna, boa aderência ao suporte e entre camadas,

e que tenha uma absorção relativamente lenta e facilidade de secagem. Permita a reversibilidade, ou seja, sua retirada sem que haja danos ao substrato (VEIGA, 2003 b).

Diversos estudos [(MAGALHÃES *et al.*, 2007; CARDOSO *et al.*, 2013; GRILO *et al.*, 2014)] das autoras Velosa e Veiga, comprovam que o uso de argamassa de cal e metacaulim é compatível com os substratos e as argamassas originais históricas, e que possui maior durabilidade que as argamassas de cal hidratada e não possui as características de resistência mecânica e presença acentuada de sais solúveis das argamassas com cimento Portland.

Em diversos trabalhos, Veiga [(VEIGA, 2003 a), (VEIGA, 2005), (MAGALHÃES *et al.*, 2007)] afirma que as argamassas com pozolanas possuem propriedades intermediárias entre as argamassas compostas somente de cal ou somente de cimento, e melhoram algumas características das argamassas sem ocasionar manifestações patológicas.

No âmbito dos trabalhos relacionados às argamassas de cal e metacaulim, tem-se o estudo de Velosa (2006). A autora utilizou a adição de 10% e 20% de dois tipos de metacaulins sobre a massa da cal, com traço 1:3 em volume. Um dos metacaulins era industrial e o outro de procedência de Alvarães, totalizando quatro traços com metacaulim e um traço sem a adição.

Em relação ao coeficiente de capilaridade das argamassas do estudo de Velosa (2006), tem-se que: as argamassas com menor teor de metacaulim apresentaram um coeficiente de capilaridade mais baixo. Pode-se concluir que o teor de adição mineral elevou o coeficiente de capilaridade das argamassas e aumentou a porosidade (Tabela 9). Tal fato também foi observado no estudo de Souza (2013).

Tabela 9 – Coeficiente de capilaridade das argamassas estudadas por Velosa

Traço	Coeficiente de capilaridade (kg/m ² ·h ^½)		
	28 dias	90 dias	6 meses
1:3	10,81	17,21	15,47
1:3 Alv. 10%	22,89	20,79	18,89
1:3 Alv. 20%	20,09	24,27	22,08
1:3 Ind. 10%	19,82	20,50	16,17
1:3 Ind. 20%	22,53	21,4	24,79

Fonte: Velosa (2006)

Com relação à resistência à tração na flexão nas argamassas estudadas por Velosa (2006), a adição de metacaulim não proporcionou variação dos resultados muito diferente da

argamassa de cal, havendo valores baixos e similares aos das argamassas de cal aérea até os 90 dias (Tabela 10).

Tabela 10 – Resistências à tração na flexão das argamassas estudadas por Velosa

Traço	Resistência à flexão					
	28 dias (MPa)	D.P.	90 dias (MPa)	D.P.	6 meses (MPa)	D.P.
1:3	0,27	0,04	0,26	0,06	0,58	0,03
1:3 Alv. 10%	0,24	0,03	0,37	0,03	0,16	0,03
1:3 Alv. 20%	0,20	0,04	0,26	0,02	0,11	0,01
1:3 Ind. 10%	0,19	0,04	0,22	0,04	0,18	0,02
1:3 Ind. 20%	0,27	0,03	0,21	0,05	0,11	0,01

*D.P. = desvio padrão

Fonte: Velosa (2006)

No âmbito das resistências mecânicas à compressão, o estudo verificou que não houve uma grande disparidade dos valores com traços contendo metacaulim, com resultados inferiores a 1MPa. Contudo, o traço com metacaulim industrial com 20% teve valores superiores aos demais traços com a adição (Tabela 11).

Tabela 11 – Resistências à compressão do estudo de Velosa

Traço	Resistência à compressão (MPa)					
	28 dias (MPa)	D.P.	90 dias (MPa)	D.P.	6 meses (MPa)	D.P.
1:3	0,50	0,02	0,84	0,03	2,46	0,15
1:3 Alv. 10%	0,42	0,04	0,50	0,01	0,38	0,02
1:3 Alv. 20%	0,62	0,10	0,62	0,02	0,36	0,02
1:3 Ind. 10%	0,48	0,02	0,43	0,13	0,38	0,04
1:3 Ind. 20%	0,76	0,04	0,98	0,26	0,92	0,06

Fonte: Velosa (2006)

Para Velosa (2006) é notória a influência da adição no comportamento à ação da água sob as argamassas e uma pequena influência na resistência mecânica. As argamassas de cal tiveram valores superiores aos das que continham metacaulim. Estas tiveram resultados insuficientes em relação aos ciclos de envelhecimento acelerado e sofreram degradação.

A autora conclui que não foi utilizada a quantidade suficiente de adição mineral para as reações pozolânicas torná-las mais resistentes, visto que a caracterização por difração de raio-X do metacaulim apresentava um halo mais amorfo, em detrimento aos demais materiais, demonstrando uma maior reatividade. Informa que deveria ter utilizado a proporção 1:1,

entretanto relata a necessidade de mais estudos, visto que a adição de material pozolânico pode resultar na minoração da resistência mecânica.

Coelho, Jalali e Torgal (2010) estudaram argamassas com diferentes cales e adição de metacaulim, em contraponto com argamassa industrializada para restauro, comumente fabricada em Portugal. Foram estudadas quatro argamassas com relação aglomerante/agregado 1:4 constante, e variava-se a proporção cal e metacaulim: a argamassa (a) tinha 25% de cal e 75% de metacaulim; a argamassa (b) tinha 50% de cal e 50% de metacaulim; a argamassa (c) tinha 25% de cal hidrófoba em pasta e 75% de metacaulim; a argamassa (d) industrializada. A cura das argamassas foi a 20°C e umidade de 60%.

No estado endurecido, os ensaios executados foram: resistência à tração na flexão e à compressão, aderência, absorção de água por capilaridade, permeabilidade ao vapor de água, e perda de água.

Os autores concluíram que as argamassas dosadas à base de cal aérea e metacaulim apresentam um desempenho melhor que a argamassa industrializada. A argamassa com 25% de cal e 75% de metacaulim foi a única que conseguiu valores aceitáveis em todos os ensaios realizados.

Contudo, ressaltam a necessidade de novas investigações destinadas a aperfeiçoar a proporção entre cal e metacaulim, como estudar o desempenho destas argamassas aplicadas em revestimentos de alvenaria de pedra.

Aggelakopoulou, Bakolas e Moropoulou (2011) investigaram argamassas contendo cal hidratada e metacaulim. O estudo utilizou as seguintes proporções cal/metacaulim: 1:1 (MK1), 2:1 (MK0.5), 5:1 (MK5) e 6:1 (MK2.5) e quantidade constante de agregado miúdo (Tabela 12). A cal utilizada possuía 89% de Ca(OH)_2 e 6% de CaCO_3 aferidos por TG/DTG.

Tabela 12 – Percentagens dos materiais (em massa) dos traços estudados por Aggelakopoulou *et al*

Traços	Cal hidratada	Metacaulim	Agregado miúdo
MK1	15	15	70
MK0.5	20	10	70
MK5	25	5	70
MK2.5	27,5	2,5	70

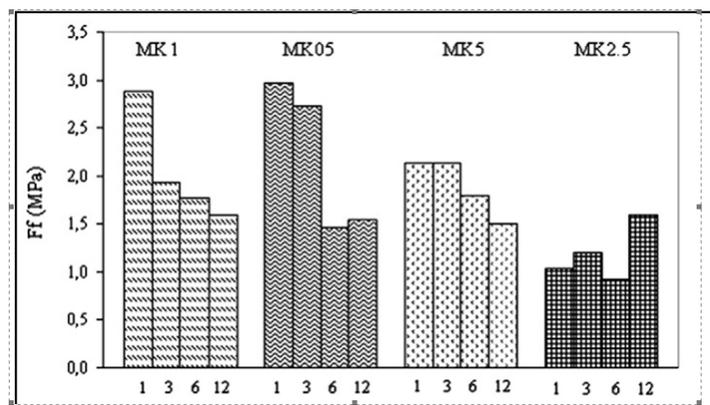
Fonte: Aggelakopoulou *et al.* (2011)

As amostras foram curadas nos três primeiros dias aos $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ e a uma umidade de $(95 \pm 5)\%$. Após esse período foram curadas na mesma temperatura e com umidade de $(65 \pm 5)\%$ até a execução dos ensaios com um mês, dois meses, 3 meses, 6 meses e 1 ano.

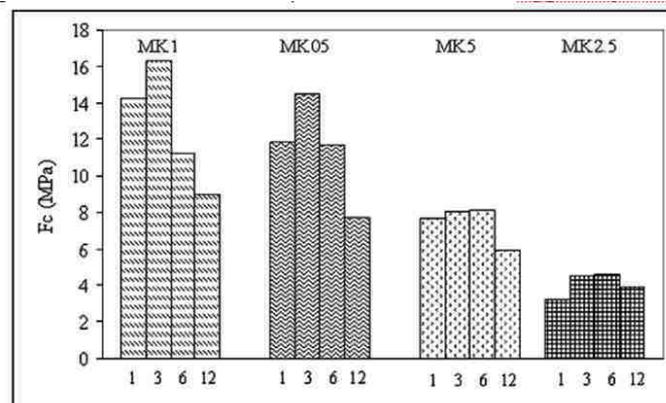
As argamassas denominadas de MK1 e MK05 foram desmoldadas com três dias. As argamassas MK5 e MK2.5 tiveram o desmolde em 7 dias. Tal fato se deve ao teor de metacaulim contribuir para o endurecimento das argamassas que possuíam maior proporção deste material. Aggelakopoulou, Bakolas e Moropoulou (2011) teceram algumas considerações:

- a argamassa MK1 apresentou picos com maior intensidade relacionados às reações pozolânicas nas curvas de DTA. Pode-se concluir que a proporção da argamassa 1:1 (cal/metacaulim) favoreceu as reações pozolânicas, por isso a MK1 apresentou picos com maior intensidade relacionados às reações pozolânicas nas curvas de DTA;
- houve um decréscimo das resistências mecânicas à tração na flexão (Figura 13) em todas as argamassas do 1º mês até os 12 meses, exceto o MK2.5;
- o estudo constatou que as resistências das argamassas à compressão aumentaram com a proporção de cal/MK;
- nos resultados de compressão (Figura 14), houve uma queda das resistências com o passar do tempo, fato que também foi verificado por Velosa, Rocha e Veiga (2009) e Chiaverini (2004). As razões da queda de resistência não têm causas claras, porém foram atribuídas por Velosa, Rocha e Veiga (2009) às microfissuras de retração decorrentes do alto teor de cal.

Figura 13 – Resistência à tração na flexão do estudo de Aggelakopoulou *et al*



Fonte: Aggelakopoulou *et al.* (2011)

Figura 14 – Resistência à compressão do estudo de Aggelakopoulou *et al*

Fonte: Aggelakopoulou *et al.* (2011)

Entretanto, deve-se fazer algumas ressalvas no tocante às conclusões de Aggelakopoulou, Bakolas e Moropolou (2011) em relação à queda das resistências mecânicas à compressão com o passar do tempo. Diante das diversas análises dos estudos sobre os produtos de hidratação formados pelas reações pozolânicas, é bem provável que houve alterações nos percentuais dos produtos hidratados em detrimento à diminuição da gellenita hidratada (C_2ASH_8), provocando nas idades mais avançadas, queda acentuada das resistências mecânicas à compressão.

Segundo os autores, há poucos estudos referentes aos aspectos físicos, mecânicos e químicos das argamassas com uso de metacaulim e cal hidratada, e os que existem foram executados com diferentes proporções, materiais e condições de cura, o que inviabiliza a comparação dos resultados obtidos (AGGELAKOPOULOU; BAKOLAS; MOROPOULOU, 2011).

Em seus estudos, Japiassú (2011) caracterizou argamassas de restauro de Portugal e propôs argamassas de reabilitação para aderência de azulejo. Para isso, analisou argamassas de cal e metacaulim com a proporção 1:3 (cal/metacaulim: areia), onde os teores de metacaulim foram substituídos por cal em volume nas percentagens de 0%, 5%, 10% e 15%. As argamassas tinham como finalidade a aplicação de azulejos históricos de Portugal.

A autora concluiu que a argamassa com 15% de adição de metacaulim obteve aos 90 dias um valor de resistência de aderência próximo ao encontrado nos revestimentos históricos analisados. Considerando os aspectos avaliados, nenhuma argamassa conseguiu satisfazer todos eles, mesmo assim, pode-se considerar que a argamassa com teor de 10% de adição de metacaulim foi a que apresentou mais características próximas aos de referência para argamassas históricas.

Vale ressaltar que os resultados da autora são mediante os parâmetros das argamassas de revestimento encontrados em Portugal, diferentes das encontradas nos trópicos, visto que as condições climáticas e as necessidades locais tornam-se imprescindíveis ao se propor argamassas de reabilitação.

Grilo *et al.* (2014) analisaram a cal hidráulica natural comercializada em Portugal para restauro com substituição de 0%, 10% e 20% de metacaulim. Os autores informam que uma revisão recente das normas europeias definiram as propriedades das cales hidráulicas de acordo com o teor de material e a presença ou não de adição. Classificando-as em: natural hidráulica (NHL), formulada (FL) e hidráulica (HL).

Segundo os autores, a condição de cura úmida ou seca propicia o desenvolvimento de diferentes configurações e reações de endurecimento, que influenciam na porosidade das argamassas e nas propriedades microestruturais. A cura úmida favorece as reações de hidratação, enquanto a cura seca favorece a carbonatação.

Desta forma, o objetivo do estudo era apresentar a caracterização de uma cal NHL 3,5 com diferentes teores de metacaulim e diferentes condições de cura. A proporção de cal e agregado foi de 1:3. O agregado miúdo usado era proveniente de rio, silicioso, bem graduado, e lavado.

As condições de cura utilizadas incluem a exposição à costa oeste (no Oceano Atlântico) em Portugal (cura úmida com nevoa salina), a fim de comparar com as condições controladas em laboratório em duas diferentes umidades relativas (65% e 95%) e na mesma temperatura (20° C).

Em relação à resistência à tração na flexão (RF), as argamassas em condições de cura úmida mostraram maiores valores. Entretanto, não apresentaram um padrão regular com o passar do tempo, exceto pela argamassa sem metacaulim que mostrou um aumento do valor dos 28 aos 180 dias.

Em relação à resistência à compressão (RC), as argamassas com cura marinha e úmida apresentaram os valores mais altos. Estas observações, segundo os autores, decorrem pela condição de cura com alta umidade que promove as reações de hidratação. Em geral, há um decréscimo dos 90 aos 180 dias da resistência em decorrência da instabilidade do aluminato de cálcio hidratado composto das reações pozolânicas. As condições de cura marinha e úmida apresentaram maiores valores de (RC) e geralmente também de valores de (RF), independentemente da idade do ensaio.

Em relação aos produtos cristalinos detectados por DRX:

- em todas as condições de cura, a principal fase cristalina é a calcita, indicando que a carbonatação foi a fase predominante;
- outras fases também foram detectadas: portlandita, larnita (C_2S), etringita, monocarboaluminato ($C_4A\bar{C}H_{13}$), aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}), e vaterita ($CaCO_3$);
- com exceção da portlandita e da etringita, as outras fases hidratadas são detectadas principalmente pela reação pozolânica entre a cal NHL e o MK;
- uma das principais diferenças entre as argamassas com ou sem MK é a presença de vaterita nas argamassas com MK. A vaterita é um polimorfo de $CaCO_3$, que se forma pela dissolução-precipitação dos carbonatos. (Nehrke, Van Cappellen e Van Der Weijden, 2006) referem-se à vaterita como uma precursora da formação de calcita, que é dificultada sua conversão para calcita devido à baixa difusão do CO_2 nas argamassas com metacaulim;
- contrariando a expectativa da cura marinha, os cloretos livres ou combinados não foram detectados. Tal fato, segundo os autores, pode ser decorrência da lavagem pela chuva;
- o desenvolvimento da reação de carbonatação ao longo do tempo é confirmado pelas proporções de calcita e portlandita.

Pela termogravimetria os autores constataram que:

- a carbonatação aumenta com o tempo de cura e é quase totalmente concluída aos 180 dias, e sua taxa é maior na cura padrão com 60% de umidade;
- até os 90 dias, a portlandita é consumida pela reação pozolânica nas argamassas com metacaulim nas curas úmida e marinha, tendo menor taxa de carbonatação.

Tais estudos, pela sua diversidade de materiais, tipos de cura, e proporções, auxiliam para entender de que forma os produtos hidratados interferem na resistência mecânica das argamassas, assim como nos outros aspectos mecânicos. Colaboram para a compreensão da interferência da cura nas propriedades físico-químicas das argamassas e/ou pastas de cal e metacaulim. Através da análise da literatura no âmbito das propostas de argamassas de restauro, diversifica-se o olhar sobre novas propostas de intervenção com as peculiaridades do local e do clima, e dos materiais utilizados para conduzir novas perspectivas de estudo.

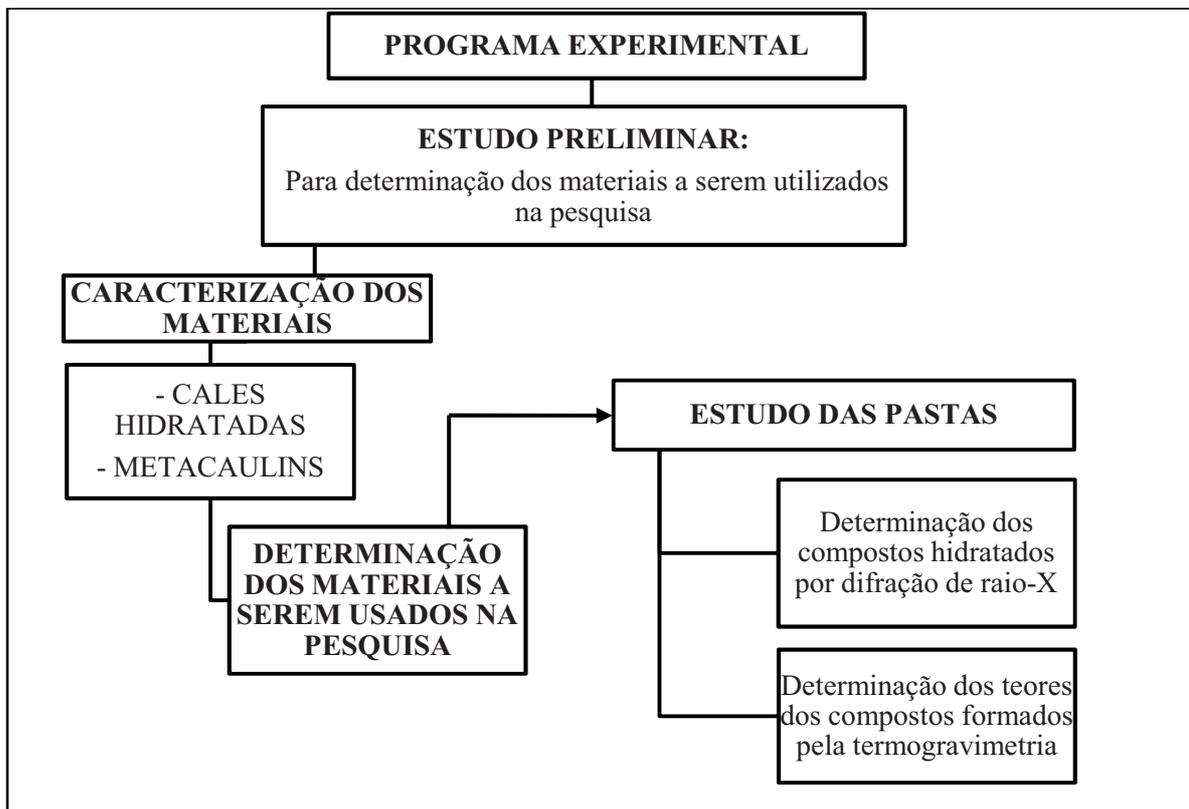
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo aborda primeiramente o planejamento do estudo que compreende a composição das pastas utilizadas e a organização das atividades.

3.1 INTRODUÇÃO

Em estudo preliminar os materiais foram escolhidos para a continuação da pesquisa. Esta fase foi importante para a determinação de qual cal hidratada seria utilizada na tese. Assim, a caracterização dos materiais compreende uma cal hidratada e três tipos de metacaulins. A posteriori da definição dos materiais, e com a finalidade de atender ao objetivo desta pesquisa, foi definido o programa experimental para a identificação das fases cristalinas do grupo das hidrogranadas ao longo do período analisado. Desta forma, o programa compreende os resultados e análises das pastas no âmbito da identificação dos compostos cristalinos formados pelas reações pozolânicas entre a cal hidratada e o metacaulim. A Figura 15 mostra o fluxograma do programa experimental.

Figura 15 – Esquematização do programa experimental



3.2 PLANEJAMENTO DO ESTUDO

Para o estudo dos compostos hidratados das reações pozolânicas entre a cal e o metacaulim foi necessário primeiramente determinar uma gama de materiais que foram caracterizados em um estudo preliminar. Com base na revisão da literatura foram definidos quais destes seriam utilizados na pesquisa. Foram analisadas quatro tipologias de cales, dentre estas, uma foi selecionada para a pesquisa. Tal fato ocorreu pelas suas características físico-químicas e mineralógicas que favorecem as reações pozolânicas. A caracterização das cales do estudo preliminar se encontra no APÊNDICE B. Foram analisados também três tipos de metacaulins. Estes possuíam características físico-químicas, mineralógicas e de reatividade distintas. Diante deste fato, todos foram selecionados para o estudo.

3.2.1 Composição das pastas

Este estudo confrontou pastas de cal com diferentes teores de metacaulins. Utilizou-se três tipos de metacaulins com características distintas de reatividade e composição mineralógica. Foi mantido constante o teor de cal hidratada para todas as pastas, com a finalidade de verificar o consumo da portlandita.

A adição mineral não foi incorporada nas pastas por substituição, visto que este trabalho tem a finalidade de investigar as reações pozolânicas e a cristalização das hidrogranadas. Para que haja a potencialização da reação de hidratação e análise da reatividade dos metacaulins, optou-se por manter o teor de cal hidratada constante para todas as proporções e adicionar o teor de metacaulim sobre a massa de cal CN, além de ser uma das lacunas apresentadas. A adição de metacaulim foi utilizada nas seguintes porcentagens: 10%, 20%, 30%, 40%, e 50%. A Tabela 13 mostra as proporções e as porcentagens adicionadas de cada tipo de metacaulim.

As dosagens das pastas foram determinadas da seguinte maneira: para cada um quilo de cal hidratada foi adicionado o metacaulim na porcentagem em que corresponda ao volume de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% da cal. A Equação 3.1 mostra como foi a obtenção dos valores em massa das porcentagens dos metacaulins.

$$m = \frac{(\text{porcentagem de metacaulim}) \times \delta_{poz}}{\delta_{cal}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

- As percentagens de metacaulim correspondem a 10%, 20%, 30%, 40% e 50% a depender da proporção da pasta;
- δ_{poz} = Massa específica do metacaulim. As massas específicas dos metacaulins serão abordadas no item 3.4.2, mas para facilitar o entendimento os valores são os seguintes: $\delta_{M1} = 2,53 \text{ g/m}^3$, $\delta_{M2} = 2,53 \text{ g/m}^3$, $\delta_{M3} = 2,50 \text{ g/m}^3$;
- δ_{cal} = Massa específica da cal hidratada CN = $2,23 \text{ g/m}^3$. O detalhamento da obtenção da massa específica da cal será abordado no item 3.4.1.

Tabela 13 – Resumo da dosagem e nomenclatura das pastas

Amostra da pastas	Materiais das pastas em massa (g)		Relação M/C
	Cal CN	Teor de Metacaulim	
1M1N*	1000	113	0,11
2M1N*	1000	227	0,27
3M1N*	1000	340	0,34
4M1N*	1000	454	0,45
5M1N*	1000	567	0,57
1M1T*	1000	113	0,11
2M1T*	1000	227	0,27
3M1T*	1000	340	0,34
4M1T*	1000	454	0,45
5M1T*	1000	567	0,57
1M2N*	1000	113	0,11
2M2N*	1000	226	0,27
3M2N*	1000	339	0,34
4M2N*	1000	452	0,45
5M2N*	1000	565	0,57
1M2T*	1000	113	0,11
2M2T*	1000	226	0,27
3M2T*	1000	339	0,34
4M2T*	1000	452	0,45
5M2T*	1000	565	0,57
1M3N*	1000	112	0,11
2M3N*	1000	224	0,22
3M3N*	1000	336	0,34
4M3N*	1000	448	0,45
5M3N*	1000	560	0,56
1M3T*	1000	112	0,11
2M3T*	1000	224	0,22
3M3T*	1000	336	0,34
4M3T*	1000	448	0,45
5M3T*	1000	560	0,56

Legenda: 1M1T* → * - idade de cura em que foi estacionada a hidratação.

M1, M2 e M3 são os metacaulins descritos no item 3.4.2

1 M1 N 2 → idade de cura, 1 – para um mês; 2 – dois meses; 3 – três meses.

↓ Tipo de cura: N – para a cura a 27 – 28°C; T – para cura a 45 – 50°C.

↓ Tipo de metacaulim

Percentagem adição de metacaulim (M) → 1 = 10%; 2 = 20%; 3 = 30%; 4 = 40%; 5 = 50%.

Fonte: A Autora (2019)

3.2.2 Organização das atividades

Esta parte do trabalho aborda quais os procedimentos utilizados na pesquisa. Ao estruturar o programa foram eleitos alguns parâmetros constantes e outros variáveis com o objetivo de conduzir a potencialização das análises do programa experimental.

As variáveis do estudo são os tipos de metacaulins, as percentagens de adição mineral nas pastas, e o tipo de cura.

Em relação aos metacaulins e as percentagens deste material nas pastas, tem-se que:

- os três metacaulins analisados no estudo preliminar mostraram ter níveis de amorfização diferentes, características distintas e teores diferentes de SiO_2 , FeO , e de Al_2O_3 . Tais fatores possibilitam o estudo da hipótese de uma maior diversidade na formação de compostos cristalinos no grupo das hidrogranadas em detrimento das características dos metacaulins;
- para cada tipo de metacaulim houve uma gradativa adição da pozolana, obtendo proporções metacaulim/cal de até 0,57 em massa. As dosagens foram escolhidas por propiciar diferentes níveis de reações pozolânicas para cada tipo de metacaulim com a finalidade de visualizar a formação dos compostos hidratados ao longo do tempo de cura, em especial as hidrogranadas.

O teor de água das pastas foi determinado através do mini cone e mantido constante para todas as pastas. Para a determinação do teor de água foi feito um estudo prévio para que todas as pastas tivessem, no mínimo, a trabalhabilidade que permitisse o desmolde do mini cone, chegando ao teor água/ligantes de 1,1 para todas as pastas. A pesquisa utilizou água destilada.

A trabalhabilidade das pastas está correlacionada com a finura do material. A caracterização dos metacaulins está descrita no item 3.4.2. Para a compreensão das trabalhabilidades das pastas neste tópico, adiante-se que o metacaulim M1 é mais fino com área superficial de $20,50 \text{ m}^2/\text{g}$, o metacaulim M3 tem granulometria intermediária e área superficial de $19,95 \text{ m}^2/\text{g}$, e o metacaulim M2 possui maiores percentagens retidas de partículas com diâmetros maiores e área superficial de $19,66 \text{ m}^2/\text{g}$.

O parâmetro de análise utilizado para explicar a trabalhabilidade das pastas foi a área superficial. Quanto maior for a área superficial, maior será o teor de água para a hidratação dos grãos para a mesma trabalhabilidade. Desta forma, as pastas com o metacaulim M1 tiveram uma consistência menos plástica que as com metacaulim M2, e a consistência das pastas com M3 teve comportamento intermediário às do metacaulim M1 e M2.

Contudo, como dito anteriormente, procurou-se determinar um teor de água em que todas as pastas do estudo tivessem a consistência que permitisse o desmolde do mini cone. As Figuras 16, 17, 18, 19, 20, 21 mostram as consistências das pastas com M1 com 10% e 50%, com M2 com 10% e 50%, e M3 com 10% e 50%, respectivamente.

Figura 16 – Consistência da pasta com 10% de M1



Fonte: A Autora (2019)

Figura 17 – Consistência da pasta com 50% de M1



Fonte: A Autora (2019)

Figura 18 – Consistência da pasta com 10% de M2



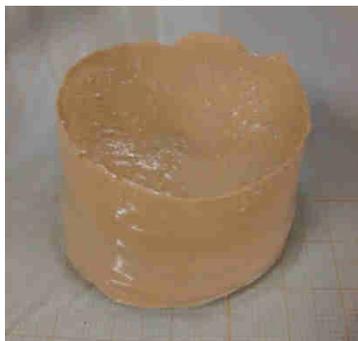
Fonte: A Autora (2019)

Figura 19 – Consistência da pasta com 50% de M2



Fonte: A Autora (2019)

Figura 20 – Consistência da pasta com 10% de M3



Fonte: A Autora (2019)

Figura 21 – Consistência da pasta com 50% de M3



Fonte: A Autora (2019)

Optou-se por seguir o procedimento padrão na moldagem das pastas: o uso do mesmo provedor de água destilada, mesma sequência de colocação dos materiais na mistura (parte da cal, metacaulim, restante da cal, água), tempo de preparo da moldagem das pastas sempre em 3 minutos na argamassadeira com capacidade de 5 litros na velocidade baixa, moldagem em temperatura ambiente de 26 – 27°C e umidade relativa em torno de 80% na moldagem, uso dos mesmos equipamentos, mesmo executor das bateladas. Tais procedimentos tiveram a finalidade de minimizar as alterações possíveis entre as moldagens das pastas.

A moldagem foi em formas retangulares 4 x 4 x 16 cm revestidas por papel contato (Figura 22) e não foi utilizado desmoldante. A deposição da pasta no molde ocorreu em duas camadas, e cada uma delas a pasta recebeu 20 golpes com soquete. Após o preenchimento, a superfície foi nivelada com espátula.

Optou-se por manter as pastas nos moldes por 72 horas, cobertas com plástico filme e placa de vidro para minimizar a carbonatação e potencializar as reações pozolânicas. Após o desmolde, as pastas foram submetidas aos dois tipos de cura.

O estudo optou por dois tipos de cura: a primeira a temperatura de 27 – 28°C com UR a 80%, pelo fato de ser uma das lacunas na formação das reações pozolânicas, logo também da formação das hidrogranadas nas pastas de cal e metacaulim; a segunda temperatura de cura foi realizada a 45 – 50°C em estufa (Figura 23), pois estudos mostram que a cura térmica favorece a formação das hidrogranadas. Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006) identificaram a formação de hidrogranada aos 60°C. A temperatura foi abaixo de 55°C para evitar a decomposição de alguns polimorfos de C-S-H.

Para que houvesse a preponderância das reações pozolânicas sobre a de carbonatação, as pastas foram mantidas em sacos selados até a retirada de parte da amostra nas idades de 30, 60 e 90 dias (Figura 24). As idades foram definidas por haver uma instabilidade de comportamento das argamassas compostas de cal e metacaulim verificadas em alguns estudos, tais como: Velosa (2006) e Souza (2013).

Nas idades de ensaio estipuladas, as amostras foram coletadas do mesmo corpo de prova. A coleta seguia o mesmo procedimento: os lacres dos sacos de armazenamento das amostras eram rompidos, a amostra era posta sobre uma placa de vidro, e parte do corpo de prova (Figura 25) era retirada por meio de uma serra. Após a retirada da amostra, o resíduo da serra na amostra era removido com uma espátula de aço. O acondicionamento era feito em tubos de criogenia. Após este processo, as amostras passavam pelo procedimento para paralisar a hidratação.

O procedimento escolhido para parar a hidratação das pastas foi o resfriamento com nitrogênio líquido por três minutos (Figura 26 e 27), armazenamento em freezer em temperatura de -30°C até a liofilização. As amostras passavam 24 horas no liofilizador para retirada da água não combinada por sublimação (Figura 28).

O procedimento de liofilização consistiu na aplicação de baixa pressão ($0,25 \times 10^{-4}$ torr) a baixa temperatura (-60°C), seguido do aumento gradual de temperatura durante 24 horas até 20°C , o que proporciona a secagem da amostra por meio da sublimação da água (NETO, 2008).

Tal método de secagem foi utilizado para que a água presente na amostra não passasse para o estado líquido antes de evaporar, padronizando e uniformizando o grau de hidratação de todas as amostras do estudo.

O liofilizador usado foi o modelo L101 da Liotop. Após a liofilização as amostras foram armazenadas em dessecador à vácuo até liberação da marcação dos ensaios. O armazenamento em dessecador à vácuo continha sílica em gel para absorver a umidade, e cal sodada para absorver o gás carbônico no interior do dessecador (Figuras 29 e 30). Os tubos de criogenia foram lacrados com parafilm. Foram utilizados dois dessecadores, um para o armazenamento permanente das amostras, e outro para o manuseio durante o preparo das amostras para a difração de raio-X e para a termogravimetria.

Este estudo optou pela difração de raio-X para a identificação das fases cristalinas (principalmente das fases das hidrogranadas) e da termogravimetria para a quantificação das fases pela volatilização com a perda de água e/ou liberação do CO_2 .

Foram 90 amostras ensaiadas por difração de raio-X. As de termogravimetria tiveram uma redução, foram ensaiadas 36 amostras. O universo destas foi compreendido com as percentagens de adições com valores de 40% e 50% em todos os metacaulins estudados.

A preparação das amostras para a execução da difração de raio-X e da termogravimetria seguiu o mesmo procedimento: as pastas foram moídas com gral e pistilo de ágata, passadas na peneira #200 (0,075 mm) (Figura 31). O material passante foi homogeneizado, e colocado em tubos de eppendorf (Figura 32) que eram lacrados com parafilm, e o armazenamento das amostras foi em recipiente hermeticamente fechado com cal sodada e sílica em gel e enviados aos laboratórios de análise (Figura 33).

Figura 22 – Moldes retangulares com cobertura plástica



Fonte: A Autora (2019)

Figura 24 – Corpos de prova acondicionados em sacos selados



Fonte: A Autora (2019)

Figura 26 – Recipiente de armazenamento do nitrogênio líquido



Fonte: A Autora (2019)

Figura 23 – Estufa usada na cura a 45 – 50°C



Fonte: A Autora (2019)

Figura 25 – Amostra retirada



Fonte: A Autora (2019)

Figura 27 – Amostras congeladas nos tubos de criogênia



Fonte: A Autora (2019)

Figura 28 – Liofilizador



Fonte: A Autora (2019)

Figura 29 – Amostras prontas para o armazenamento até a data do ensaio



Fonte: A Autora (2019)

Figura 30 – Dessecadores: de armazenamento permanente e o utilizado durante o preparo das amostras



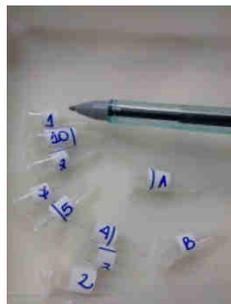
Fonte: A Autora (2019)

Figura 31 – Pistilo e gral em ágata usados para moer as amostras



Fonte: A Autora (2019)

Figura 32 – Armazenamento das amostras em tubos de eppendorf



Fonte: A Autora (2019)

Figura 33 – Armazenamento das amostras para a execução dos ensaios



Fonte: A Autora (2019)

3.3 MÉTODOS DE ENSAIO

Para que seja alcançado o objetivo desta pesquisa de avaliar as reações pozolânicas com diferentes teores de metacaulins em pastas de cal, foi definido o programa experimental que investigue as cristalizações das fases cristalinas e que as quantifique, com a finalidade de assim observar a cristalização das hidrogranadas.

3.3.1 Difração de raio-X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raio-X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais. A técnica é utilizada para se obter informações sobre a estrutura, composição e estado dos materiais policristalinos. No caso de materiais laminares, os difratogramas de raio-X permitem determinar a distância interplanar. Dentre as vantagens da técnica para a caracterização de fases, destacam-se: a simplicidade, rapidez do método, e a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, e assim há a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e análise quantitativa dessas fases (ALBERT *et al.*, 2002 apud MOLIN, 2010, p. 415-416).

O princípio da técnica está na descrição a seguir: na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir em um cristal, um feixe de raios X interage com átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raio-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 3.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que se originaram, que são característicos para cada fase cristalina (FORMOSO *et al.*, 1984 apud MOLIN, 2010, p. 416)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Onde:

- n: número inteiro;
- λ : comprimento de onda dos raios X incidentes;
- d: distância interplanar;
- θ : ângulo de difração.

A distância interplanar depende somente da dimensão da célula unitária do cristal, enquanto a intensidade dos raios difratados está em função da localização dos átomos na célula unitária. Então, o padrão do difratograma de raio-X de uma substância cristalina pode ser associado à uma “impressão digital”, pois cada material cristalino possui, dentro de certos limites, um único padrão de difração (MOLIN, 2010, p. 416). Através da DRX se pode identificar as fases cristalinas presentes das calças e metacaulins, assim como os compostos cristalinos das reações pozolânicas.

Os ensaios das 90 amostras foram executados no CETENE, em difratômetro de raio-X da marca Bruker, modelo D8 Advance. As coletas de dados ocorreram entre 3° e 70°, com tipo de análise de 2 θ , com passo de 0,05°, com velocidade de rotação de 15°/min da amostra,

empregando-se tubo de Cu K(alfa) 40 kv e 40mA, e filtro de níquel, e com fenda divergente de 0,2 mm.

Após a execução do difratograma pelo Origin, as espécimes químicas foram identificadas por um programa específico para análise dos espectros de difração. A escolha das fichas de identificação dos materiais cristalinos foi de acordo com a posição angular dos picos e a intensidade dos mesmos, em concordância com as do espectro de difração do material estudado. Tentou-se selecionar apenas as fichas cristalográficas (CIF – Crystallographic Information File ou Arquivo de Informação Cristalográfica) que possuíam código no banco de dados de ICSD – JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Entretanto, muitas das fichas da química do cimento não possuem o código.

3.3.2 Termogravimetria

A análise térmica é definida pelo conjunto de técnicas pelas quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reativo são medidas como funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer sequência destes programas, revelando mudanças na estrutura e outras propriedades importantes do material de análise. Pode haver três tipos de análise térmica: a termogravimetria, a análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial (MOLIN, 2010, p. 411 - 412). Dentre estas técnicas, optou-se pelo uso da termogravimetria.

A termogravimetria (TG) é utilizada para determinarem-se mudanças na massa de uma mesma amostra, como função da temperatura ou do tempo, quando aquecida lentamente em um forno, em uma atmosfera controlada. As mudanças de massa podem resultar de transformações químicas ou físicas (TURI, KHANNA, TAYLOR, 1988 apud MOLIN, 2010, p. 412).

Segundo Molin (2010, p. 412), a técnica é útil para o estudo de reações de decomposição térmica de substâncias ou materiais, como na determinação do teor de umidade. A partir da curva de TG de um composto é possível descrever a estequiometria de desidratação do hidrato.

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

balança, o que permite a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento (QUARCIONI, 2008, p. 36).

Com os dados do ensaio obtêm-se as curvas de variação contínua de massa versus temperatura ou gráfico de TG, podendo-se inferir sobre a composição e a estabilidade do material. Da derivada da primeira da curva de TG obtém-se a curva da derivada DTG, que permite indicar com clareza os picos relativos aos eventos térmicos devido ao aquecimento da amostra, e cujas áreas representam a variação de massa específica ocorrida durante os fenômenos térmicos (RAMACHANDRAN, 1969 apud QUARCIONI, 2008, p. 37).

Para Quarcioni (2008), uma informação importante que se pode obter das curvas de TG/DTG são os parâmetros da composição química do material, e que se pode a partir dos valores de perda de massa, considerar as equações químicas vinculadas aos fenômenos térmicos. Calcular-se a composição dos aglomerantes (QUARCIONI, 2008, p. 40). Para isso, usa-se a estequiometria¹.

Em detrimento ao quantitativo de amostras a serem analisadas, e diante dos resultados obtidos nas amostras na difração de raio-X, o universo de análises na termogravimetria foi reduzido para 36 amostras do universo de 90. Foram selecionadas as amostras com 40% e 50% de adição pozolânica dos três metacaulins analisados nas idades de 30, 60 e 90 dias.

O equipamento usado foi da marca Netzsch modelo STA 2500 Regulus pertencente ao Laboratório de Química do Campos Acadêmico do Agreste da UFPE. A termogravimetria foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma temperatura inicial de 30° C e temperatura final de 1200°C. Um fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min foi aplicado para a manutenção da atmosfera inerte, e um cadinho de alumina sem tampa vazio foi utilizado como referência para a perda de massa. A escolha do cadinho de alumina foi por suportar uma temperatura de até 1700°C.

3.4 MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais foi fundamental para a determinação de quais iriam ser utilizados na pesquisa. Com base na revisão da literatura foram selecionados os materiais para um estudo preliminar, e neste, definidos quais iriam participar do andamento do trabalho. Este

¹ Refere-se ao cálculo das reações mensuráveis quantitativas de reagentes e produtos em reações químicas, prescritas por equações químicas. A estequiometria baseia-se na lei da conservação das massas, na lei das proporções definidas e na lei das proporções múltiplas, quando então as reações químicas combinam, proporções definidas de reagentes e geram proporções definidas de produtos. (BASSETT *et al.*, 1981 apud QUARCIONI, 2008, p. 22 e 23).

item abrange a caracterização dos materiais que foram selecionados para o estudo. Para isto, o subitem foi dividido em duas partes, e cada uma destas está relacionada a um material, sendo o primeiro relacionado a cal, e o segundo aos metacaulins.

Após a análise em um estudo preliminar sobre as características físico-químicas e mineralógicas de três tipologias de metacaulins e quatro cales, foi definido que todos os metacaulins seriam utilizados na pesquisa e que tão somente uma cal faria parte da pesquisa. Desta forma, este capítulo tem apenas os dados de caracterização da cal CN. As análises da caracterização do conjunto de cales utilizadas no estudo preliminar se encontram no APÊNDICE B.

Os materiais utilizados neste estudo foram a cal hidratada CH-I e três tipos de metacaulins. Para a explanação prévia da caracterização dos materiais tem-se que:

a.) Caracterização química

- Fluorescência de raio-X → cal e metacaulins
- Caracterização química pela NBR 6473 (ABNT, 2003) → cal

b.) Análise termogravimétrica

- TG/DTG → cal e metacaulins

c.) Caracterização mineralógica

- Difração de raio-X → cal e metacaulins

d.) Caracterização física

- Granulometria a laser → cal e metacaulins (três repetições por amostra)
- Área superficial (BET) → cal e metacaulins (três repetições por amostra)
- Massa específica pela NBR 16605 (ABNT, 2017) → cal e metacaulins (duas repetições por amostra)
- Massa unitária pela NBR NM 45 (ABNT, 2006) → cal e metacaulins
- Ensaio de finura pela NBR 9289 (ABNT, 9289) → cal
- Ensaio de plasticidade pela NBR 9206 (ABNT, 2016) → cal
- Ensaio de retenção de água pela 9290 (ABNT, 1996) → cal
- Ensaio de capacidade de incorporação de areia pela NBR 9207 (ABNT, 2000) → cal
- Ensaio de estabilidade pela NBR 9205 (ABNT, 2001) → cal

- Rendimento (Não normatizado) → cal
- Consistência (Não normatizado) → cal

e.) Determinação da atividade pozolânica

- Método de Chapelle Modificado pela NBR 15895 (ABNT, 2010) → metacaulins
- Pela NBR 5751 (ABNT, 2015) → metacaulins

3.4.1 Cal hidratada

Para a determinação da escolha da cal para o andamento do trabalho, foi necessário analisar as cales CH-I disponíveis no mercado que apresentavam melhor desempenho estabelecido pela norma NBR 7175 (ABNT, 2003). Para tais análises, as cales foram caracterizadas para a verificação dos parâmetros normatizados das propriedades físicas e químicas, segundo a NBR 7175 (ABNT, 2003) para cales hidratadas do tipo CH-I. Outros ensaios foram determinados, em concordância com estudos recorrentes ao tema [(CINCOTTO; QUARCIONI; JOHN, 2010, p. 695-726), (PAIVA *et al.*, 2010), (RAGO; CINCOTTO, 1999), (PRIORE JÚNIOR; BRENNAND; COSTA E SILVA, 2006), (PAIVA; GOMES; OLIVEIRA, 2007), (KANAN, 2008), (QUARCIONI, 2008, p. 24-28), (SANTIAGO, 2007)].

A NBR 7175 (ABNT, 2003) determina os parâmetros químicos estipulados a cada um dos três tipos de cales CH-I, CH-II e CH-III; e pela norma NBR 6473 (ABNT, 2003) são descritos as formas de execução dos ensaios. Entretanto, existem também técnicas modernas e precisas que podem ser utilizadas em conjunto para averiguação das principais espécies químicas presentes nas cales, como a termogravimetria, fluorescência de raio-X e difração de raio-X. Estes ensaios foram utilizados no estudo em conjunto aos determinados pela NBR 6473(ABNT, 2003) para a determinação da cal a ser utilizada na pesquisa.

Na preparação para a execução da granulometria a laser, difração de raio-X, área superficial, termogravimetria e fluorescência de raio-X foram seguidas as etapas: as amostras foram passadas na peneira de abertura 75 µm com objetivo de homogeneizá-las. O material passante foi colocado em tubos de eppendorf, lacrados com parafilm e enviados para análise.

O ensaio de fluorescência de raio-X foi realizado no Laboratório Núcleo de Estudos Geoquímicos (LABISE). Cada amostra de cal foi passada na peneira #200 (0,075 mm), o

material passante foi acondicionado em 3 microtubos de eppendorf de 2 ml e enviados para análise.

O ensaio seguiu a seguinte metodologia: uma porção da amostra foi seca em estufa a 110°C. Uma porção de amostra seca foi pesada e levada a uma mufla a 1000°C por 2 horas para determinação de perda ao fogo. Uma outra porção de amostra seca foi prensada em cápsulas de alumínio com 30 toneladas de força. As pastilhas prensadas foram analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores.

Os resultados da varredura semi-quantitativa foram recalculados para 100% após a incorporação do valor da perda ao fogo. Nd = não detectado; tr = traços. O ensaio determina a composição semi-quantitativas dos compostos. O resultado expresso em % massa encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Fluorescência de Raio-X da cal CN – CHI

Cales	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O _{3t}	SrO	P.F.	Total
CN	0,04	0,55	0,60	0,79	0,01	0,17	0,05	70,06	Nd	0,02	0,34	0,02	27,35	100,0

Fonte: A Autora (2019)

A termogravimetria foi executada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). O equipamento foi da marca TA Instruments SDT 2960, empregando-se material passante em peneira ABNT n.º 200 (0,075mm). A termogravimetria foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma temperatura inicial de 30° C e temperatura final de 1100°C. Um fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min foi aplicado para a manutenção da atmosfera inerte, e um cadinho de alumina sem tampa vazio foi utilizado como referência para a perda de massa. A escolha do cadinho de alumina foi por suportar uma temperatura de até 1700°C.

A técnica foi selecionada por permitir a quantificação dos teores umidade, água de adsorção, portlandita [Ca(OH)₂], calcita (CaCO₃), brucita [Mg(OH)₂]. Tais teores dos compostos são de fundamental importância para a definição das cales de boa qualidade.

Os valores de perda de massa são multiplicados por um fator de conversão que é a relação entre as massas molares dos compostos, e acha-se o valor do percentual de massa de cada composto que foi decomposto com o aumento da temperatura nas curvas de termogravimetria. O fator de conversão é referente à cada reação química decomposta, como

visto nas principais equações (Equações 3.2, 3.3 e 3.4), referentes aos eventos térmicos ocorridos na cal e seus respectivos fatores de conversão (Tabela 15).

Tabela 15 – Fatores de conversão das reações químicas dos eventos térmicos das cales

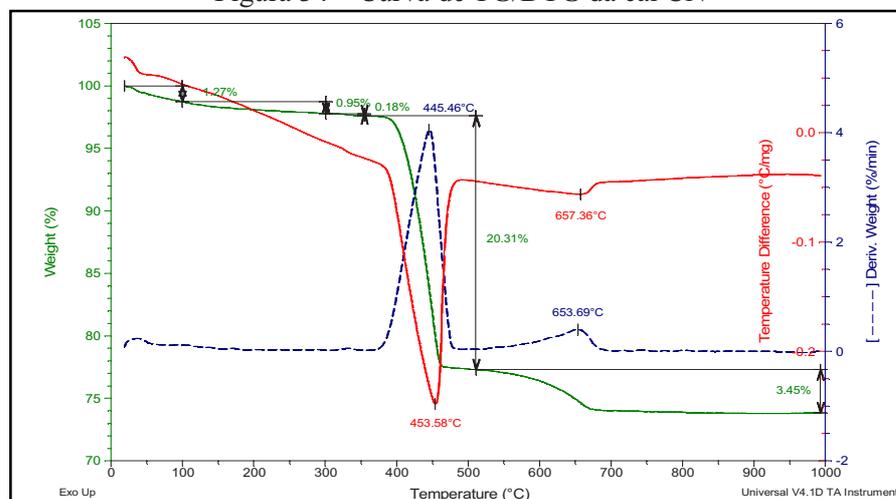
Equações	Relação molar	Fator de conversão
$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ (Eq. 3.2)	$\frac{CaCO_3}{CO_2} = \frac{100,086 \text{ MM}}{44,009 \text{ MM}}$	2,27
$Mg(OH)_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} MgO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ (Eq. 3.3)	$\frac{Mg(OH)_2}{H_2O} = \frac{58,319 \text{ MM}}{18,015 \text{ MM}}$	3,14
$Ca(OH)_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ (Eq. 3.4)	$\frac{Ca(OH)_2}{H_2O} = \frac{74,092 \text{ MM}}{18,015 \text{ MM}}$	4,11

*MM = massa molar

Fonte: A Autora (2019)

A perda de massa da cal CN apresentou dois picos acentuados, um correspondente à espécie química da portlandita, e outro da calcita. A amplitude no início do aquecimento da amostra na termobalança (até 100°C) é atribuída à umidade, com decréscimo de massa de 1,27%. De 100 – 300°C ocorre evaporação da água de adsorção, que foi de 0,95%. O percentual atribuído à brucita teve perda de massa de 0,18%. Entre 355-515°C ocorre à volatilização da água do hidróxido de cálcio, com a percentagem de 20,3%. A dissociação do dióxido de carbono da calcita ($CaCO_3$) foi na faixa de temperatura entre 515-1000°C, com valor de 3,45%. A Figura 34 mostra a curva da perda de massa (TG%) e da derivada da curva de perda de massa (DTG) da cal CN.

Figura 34 – Curva de TG/DTG da cal CN



Legenda: — Curva de DTG da cal CN (%/min.) Fonte: (IPT, 2018)
 — Perda de massa da cal CN (%)

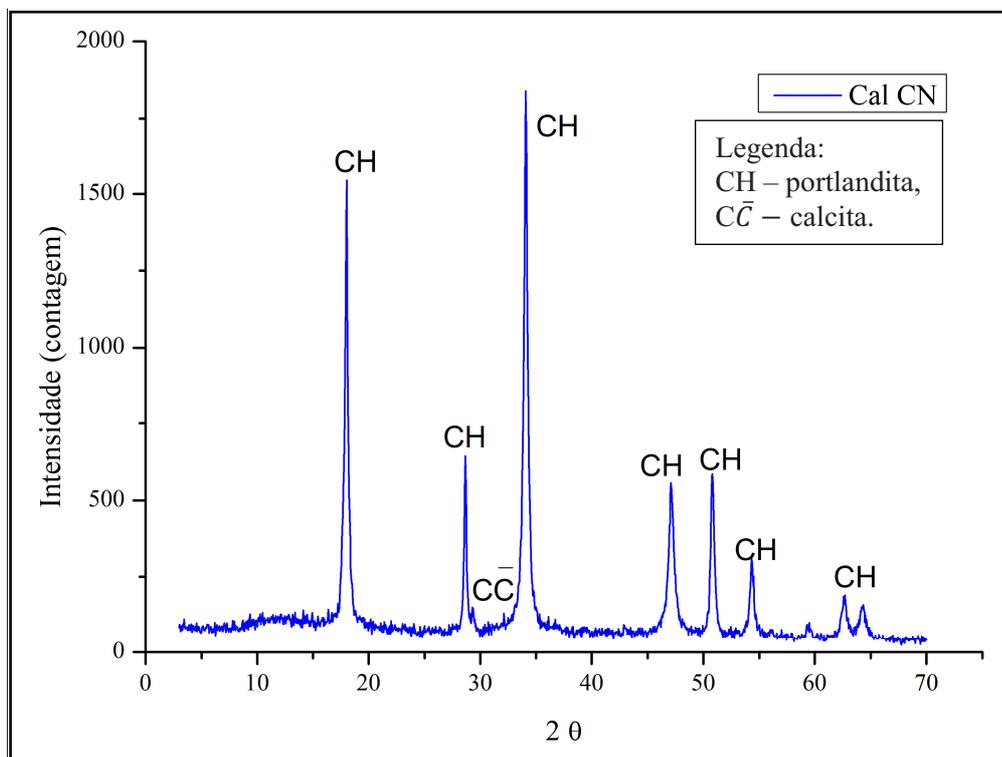
Desta forma, ao se calcular as proporções de portlandita, calcita e brucita da cal CN através das relações molares tem-se os valores de 83,44%, 7,83%, e 0,56, respectivamente.

A difração de raio-X da cal foi realizada no IPT em difratômetro de raio-X da marca Panalytical, modelo EMPYREAN. As coletas de dados ocorreram entre 3° e 70°, operando na radiação K(alfa) do cobre com 45 kv e 40mA, e varredura de 2°/min.

A identificação dos compostos foi executada por meio do software X-pert HighScore da Panalytical e padrões difratométricos e de estruturas fornecidos pelo banco de dados gratuito do COD (Crystallography Open Database) e, eventualmente, padrões difratométricos e de estruturas do ICDD (International Center for Diffraction Data) e ICSD (International Center for Structure Data), respectivamente.

A difração de raio-X da cal CN mostrou picos de maior intensidade de portlandita (Figura 35). Tal fato faz com que se torne difícil a visualização na imagem do difratograma das demais fases cristalinas. Entretanto, foram identificadas: a calcita, o quartzo e a larnita. É possível observar o pico da calcita em torno de 29,406° na posição (2 θ). O resultado da difração de raio-X condiz com os resultados apresentados na termogravimetria, que apontou para o percentual de CaCO₃. A Tabela 16 mostra a numeração das fichas das estruturas com suas respectivas fases mineralógicas.

Figura 35 – Difratograma da cal CN



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 16 – Resultados das análises de DRX da cal CN

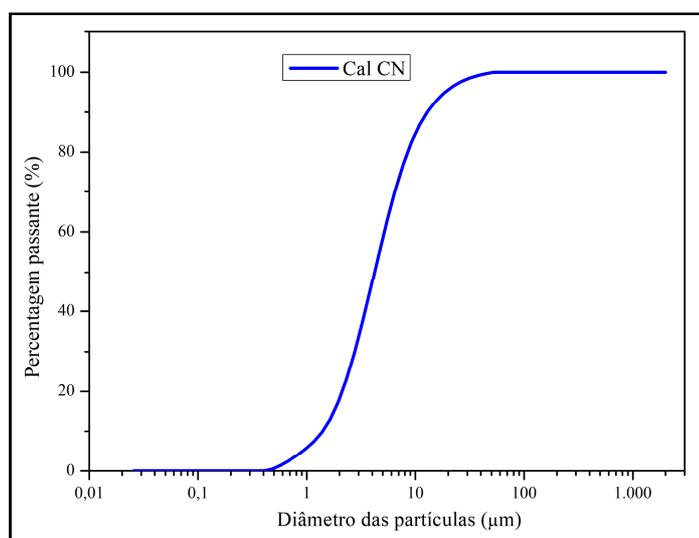
Fórmula química	Fichas das estruturas cristalinas (Código)	Compostos ou fases mineralógicas
Ca(OH) ₂	98-006-4951	Portlandita
CaCO ₃	96-900-9669	Calcita
Ca ₂ SiO ₄	98-007-9551	Larnita
SiO ₂	96-101-1173	Quartzo

Fonte: A Autora (2019)

A granulometria a laser permite verificar a distribuição da granulometria e a frequência dos diâmetros existentes na cal CN. A distribuição granulométrica do ligante está correlacionada com a demanda de água necessária para hidratação e molhagem das partículas, influenciando nas propriedades das argamassas no estado fresco, bem como nas suas características e propriedades no estado endurecido (SOUZA, 2013).

A realização do ensaio foi no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE). O Equipamento utilizado na granulometria a laser foi o Analisador de Tamanho de Partículas Microtac S3500, com comprimento de onda do laser de 780 nm, modelo de difração Fraunhofer, com faixa de determinação de tamanho de partícula por via úmida de 0,02 - 2000 μm . O ensaio seguiu a norma ISO 13320-1 (1999). O solvente usado para varrimento da amostra no equipamento foi o álcool etílico absoluto P.A. A percentagem passante nos diâmetros de partículas 10 μm , 50 μm , e 90 μm foram 84%, 98% e 100%, respectivamente. A Figura 36 mostra o gráfico com das curvas granulométricas da cal hidratada.

Figura 36 – Granulometria da cal CN



Fonte: A Autora (2018)

O equipamento utilizado na área superficial (BET) foi o Analisador de superfície e de tamanho de poros ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) 2420 da Micrometrics. A área superficial da cal CN é 13,08 m²/g.

O ensaio da massa específica foi executado no Laboratório de Engenharia Civil da UFPE, seguindo a norma NBR 16605 (ABNT, 2017) e utilizou o querosene como solvente². O ensaio foi reproduzido por duas vezes até que os resultados não deferiram de 0,01 g/cm². Para cada amostragem foi usada de 50g por ensaio. Durante o ensaio foi aferida a temperatura ambiente que variou de (26 – 27)°C, e a umidade relativa (79 – 85)%. A massa específica da cal CN é 2,23 g/m³.

A massa unitária da cal CN é 0,408, e foi ensaiada em conformidade com a NBR NM 45 (ABNT, 2006), determinada pelo método "C", para o material em estado solto e anidro.

Parte dos ensaios de caracterização física indicados pela NBR 7175 (ABNT, 2003) da cal foi executado no IPT, a Tabela 17 explana os resultados da cal que estão em conformidade com os limites estipulados pela norma NBR 7175 (ABNT, 2003). A análise química foi determinada pela NBR 6473 (ABNT, 2003) e os ensaios executados no IPT. A Tabela 18 apresenta os resultados de análise química da cal e os limites determinados pela NBR 7175 (ABNT, 2003). A cal CN apresentou resultados de caracterização química em concordância com as especificações da norma. A Tabela 19 traz um apanhado global dos ensaios de termogravimetria, DRX e caracterização física da cal.

² Para o manuseio com querosene, é necessário proteção de luvas e máscaras apropriadas, devido ao material ser tóxico. Ao ser inalado por muito tempo, pode provocar reações alérgicas ou intoxicação. Além de ser absorvido pelo contato da pele.

Tabela 17 – Características físicas da cal CN

Caracterização física da cal CN				
Granulometria a laser				
	D10	D50	D90	
Percentagem passante (%)	84	98	100	
Ensaio	Norma	Especificação da norma	Resultados da cal CN	
Área superficial	---	---	13,08 m ² /g	
Massa específica	NBR 16605 (ABNT, 2017)	---	2,23 g/m ³	
Massa unitária	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	---	0,408	
Caracterização física da cal CN indicada pela NBR 7175 (ABNT, 2003)				
Finura - NBR 9289 (ABNT, 2000)				
Material retido acumulado (%)	Resultados da cal CN (%)	Limite estipulado pela NBR 7175		
		CH-I (%)	CH-II e III (%)	
Peneira n° 30 (0,600 mm)	0,0	≤ 0,5	≤ 0,5	
Peneira n° 200 (0,075 mm)	0,1	≤ 10	≤ 15	
Plasticidade - NBR 9206 (ABNT, 2016)				
Plasticidade	Resultados da cal CN	Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		
		CH-I, II e III		
Fator água/cal (%)	110	---		
Consistência obtida (mm)	20	---		
Leitura final	100	---		
Tempo (s)	631	---		
Plasticidade	145	≥ 110		
Retenção de água - NBR 9290 (ABNT, 1996)				
Retenção de água	Resultados da cal CN	Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		
		CH-I e CH-II	CH-III	
Fator água/cal (%)	93	---	---	
Consistência obtida (mm)	208	---	---	
Retenção de água (%)	92	≥ 75%	≥ 75%	
Incorporação de areia - NBR 9207 (ABNT, 2000)				
Capacidade de incorporação de areia	Resultados da cal CN	Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		
		CH-I	CH-II	CH-III
Relação cal: areia, em massa	5,5	≥ 3%	≥ 2,5%	≥ 2,2%
Fator água/cal (%)	139	---	---	---
Consistência obtida (mm)	245	---	---	---
Argamassa não extrudada (mm)	36	---	---	---
Estabilidade - NBR 9205 (ABNT, 2001)				
Estabilidade	Resultados da cal CN	Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		
		CH-I, II e III		
Fator água/cal (%)	134	---		
Consistência (mm)	276	---		
Cavidades e/ou protuberâncias	Ausência	Ausência		

Fonte: A Autora (2019)

Tabela 18 – Características químicas da cal CN

Determinações	Resultados da cal CN (%)	Limites da NBR 7175 (2003)		
		CH-I	CH-II	CH-III
Umidade	0,86	---	---	---
Perda ao fogo	25,1	---	---	---
Resíduo Insolúvel (SiO ₂ +RI)	1,38	---	---	---
Óxidos de ferro e alumínio (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	1,31	---	---	---
Óxido de cálcio (CaO)	71,0	---	---	---
Óxido de magnésio (MgO)	0,99	---	---	---
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	0,18	---	---	---
Anidrido carbônico (CO ₂)	1,09	≤5%* ≤7%**	≤5%* ≤7%**	≤13%* ≤15%**
Na base do material original				
- Óxidos não hidratados (CaO+MgO)	< 0,01	≤10%	≤15%	≤15%
Na base de não voláteis				
- Óxidos totais (CaO+MgO)	96,1	≥90%	≥88%	≥88%

Fonte: A Autora (2019)

Tabela 19 – Resultado global dos ensaios de termogravimetria, DRX e a caracterização física da cal CN

		CAL CN	Atende aos requisitos da norma
Termogravimetria			
Mg(OH) ₂ (%)		0,56	---
Ca(OH) ₂ (%)		83,34	---
CaCO ₃ (%)		7,83	---
Difração de raio-X			
Especímenes identificadas		Portlandita	---
		Calcita	---
		Quartzo	---
		Larnita	---
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS			
Granulometria a laser			
Finura		++++	---
D10 (%)		84	---
D50 (%)		98	---
D 90 (%)		100	---
Área superficial (m²/g)		13,08	---
Massa unitária		0,408	---
Massa específica (g/m³)		2,23	---
Finura			
NBR 7175 ≤ 0,5%	600 μm	0,0	Sim
NBR 7175 ≤ 10%	75 μm	0,1	Sim
Plasticidade			
≥ 110		145	Sim
Retenção de água			
≥ 75%		92	Sim
Incorporação de areia			
≥ 3% para CH-I		5,5	Sim
Estabilidade			
Ausência de cavidade e/ou protuberância		Ausência	Sim

Fonte: A Autora (2019)

3.4.2 Metacaulim

A nomenclatura utilizada neste trabalho para designar os três metacaulins está na Tabela 20, e a visualização do aspecto dos metacaulins está nas Figuras 37, 38, 39 e 40.

Tabela 20 – Nomenclatura dos metacaulins

Origem dos metacaulins	Sigla da nomenclatura
Metacaulim do fabricante “A”	M1
Metacaulim do fabricante “B”	M2
Metacaulim de alta reatividade	M3

Fonte: A autora (2019)

Figura 37 – Aspecto (coloração) dos três metacaulins da pesquisa



Fonte: A Autora (2018)

Figura 38 – Aspecto do metacaulim M1 – laranja escuro



Fonte: A Autora (2018)

Figura 39 – Aspecto do metacaulim M2 – cor cinza



Fonte: A Autora (2018)

Figura 40 – Aspecto do metacaulim M3 – laranja claro



Fonte: A Autora (2018)

Ao considerar que a composição química dos metacaulins é um dos fatores determinantes para a reatividade do material com o hidróxido de cálcio, o ensaio de fluorescência de raio-X tem como função determinar os teores semi-quantitativos dos óxidos dos materiais, tais como Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO e MgO . Os elementos característicos do metacaulim são o Si, Al, Fe e O.

Para a execução do ensaio o metacaulim foi passado na peneira #200 (0,075 mm), colocado em microtubo de eppendorf de 2 ml, identificado e enviado ao LABISE. O equipamento e o método foram detalhados na caracterização da cal. O resultado do ensaio

encontra-se na Tabela 21 e foram comparados com as exigências da norma NBR 15894-1 (ABNT, 2010). No Apêndice D estão todos os dados do ensaio.

Os teores de dióxido de silício dos metacaulins estão em concordância com as exigências estipuladas pela norma, apresentando valor crescente: $M2 > M1 > M3$. Este percentual é importante, pois dentro dele contém o percentual de sílica amorfa que está diretamente relacionada com a reatividade do material, que pode ser observado pela DRX.

Em relação aos teores de óxido de alumínio, todos os metacaulins atendem a norma. Este percentual tem sua importância por contribuir com produtos hidratados (aluminatos). O metacaulim M3 teve o maior percentual, seguido do M2 e do M1.

A coloração dos metacaulins tem relação com o teor de óxido de ferro. O metacaulim M1 apresentou o maior valor de 4,95%, o que condiz com a sua coloração laranja escuro. O metacaulim M3 apresentou valor intermediário, tendo em vista que possui coloração laranja claro. O metacaulim M2 apresentou um teor de 1,97%, e de dióxido de titânio mais elevado dentre os metacaulins analisados, com percentual de 1,57% (APÊNDICE C). O dióxido de titânio é responsável pela elevação dos tons claros nos materiais.

Em relação aos teores de óxido de cálcio e de magnésio, a norma não estipula teores individuais dos compostos. A ordem crescente para o teor de óxido de cálcio foi de $M1 > M2 > M3$. O teor de óxido de magnésio teve a seguinte ordem crescente $M2 > M1 > M3$.

Contudo, a norma NBR 15894-1 (ABNT, 2010) estipula que o somatório dos $CaO + MgO$ seja $\leq 1,0\%$. O M1 teve um valor de 1,28%, o M2 de 0,95%, e o M3 de 0,46%. Assim, o M1 não atendeu a este requisito.

A norma preconiza que o teor de óxido de enxofre seja $\leq 1,0\%$ e o teor de óxido de sódio (Na_2O) seja $\leq 0,5\%$, todos os metacaulins atenderam a este requisito. Em relação à perda ao fogo, a norma determina um valor abaixo ou igual a 4,0%, os metacaulins M2 e M3 não atenderam a este requisito.

Tabela 21 – Dados da fluorescência de raio-X dos metacaulins

Propriedades químicas (%)		M1	M2	M3	Exigências da NBR 15894-1 (ABNT, 2010)
Dióxido de silício (SiO ₂)		51,06	51,88	48,65	≥ 44,0 e ≤ 65,0
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		37,60	35,77	41,13	≥ 32,0 e ≤ 46,0
Óxido de ferro (Fe ₂ O _{3t})		4,95	1,97	3,44	---
Óxido de cálcio (CaO)		0,87	0,30	0,27	---
Óxido de magnésio (MgO)		0,41	0,65	0,19	---
Óxido de enxofre (SO ₃)		0,05	0,04	0,11	≤ 1,0
Alcalis totais	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,86	2,28	0,20	---
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,15	0,05	0,06	≤ 0,5
Perda ao fogo (P.F.)		2,88	5,36	4,79	≤ 4,0

Fonte: A Autora (2019)

Para a execução do ensaio de termogravimetria foi seguido o mesmo procedimento para a preparação das amostras, e o ensaio também foi executado no CETENE como no item da cal, seguindo os mesmos parâmetros utilizados na cal CN na termogravimetria.

A técnica foi utilizada por permitir identificar os teores de água livre dos materiais, e por determinar o teor de caulinita remanescente através da desidroxilação do composto que ocorre entre 400 – 700°C (SHVARMAN *et al.*, 2003), com o pico de desidroxilação situado em 550°C. (BRAGANÇA, BERGMANN, 2010, p. 626).

O teor para a desidroxilação de uma caulinita pura é de 13,76% de perda de massa que ocorre entre 450 – 700°C (SHVARMAN *et al.*, 2003). Neste estudo, para a determinação na TG/DTG do percentual de caulinita residual dos metacaulins é necessário o fator de conversão pela relação molar da caulinita com a água liberada para a formação de metacaulim. A reação e o fator de conversão estão presentes na Tabela 22.

Tabela 22 – Evento térmico da formação de metacaulim através da perda de água da caulinita (obtenção do fator de conversão)

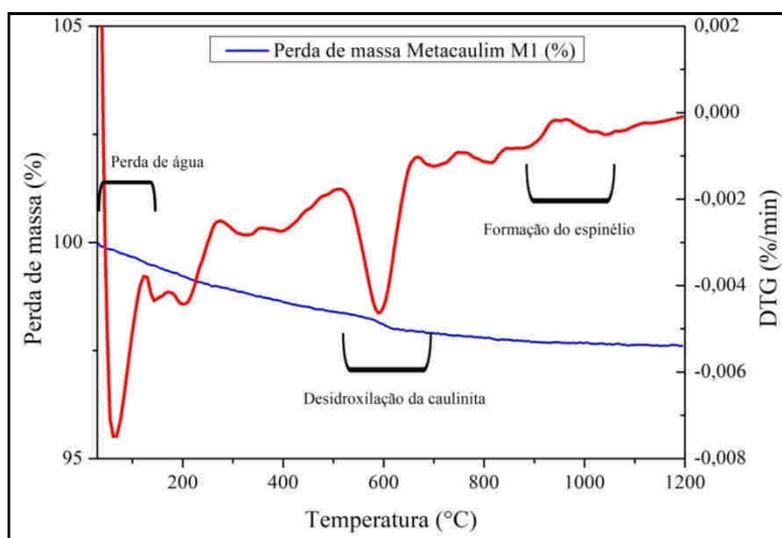
Equação	Relação molar	Fator de conversão
$\underbrace{Al_2O_3 * 2SiO_3 * 2H_2O_{(s)}}_{\text{Caulinita}} \xrightarrow{500-700^\circ C} \underbrace{Al_2O_3 * 2SiO_3}_{\text{Metacaulim}} + 2H_2O_{(g)}$ <p style="text-align: center;">(Eq. 3.5)</p>	$\frac{\text{Caulinita}}{\text{Água}} = \frac{290,155 \text{ MM}}{36,03 \text{ MM}}$	8,053

Fonte: A Autora (2019)

Na curva de DTG do metacaulim M1 as temperaturas de (30 – 150)°C estão relacionadas com a perda de água livre do material que foi de 0,70% (Figura 41). Entre as

temperaturas de (500 – 640)°C ocorre a perda de massa de 0,43% pela liberação de água, e está relacionada com o teor de caulinita remanescente, que é 3,46%. É possível identificar pelo evento térmico ocorrido entre (900 – 1000)°C, a formação de espinélio com 0,05% de perda de massa com a liberação da sílica amorfa pelo metacaulim, através de reações exotérmicas. O percentual de compostos voláteis totais foi de 2,4%, e de massa residual de 97,60%. Na Tabela 23 constam os dados dos eventos térmicos ocorridos no M1 e nos demais metacaulins do estudo.

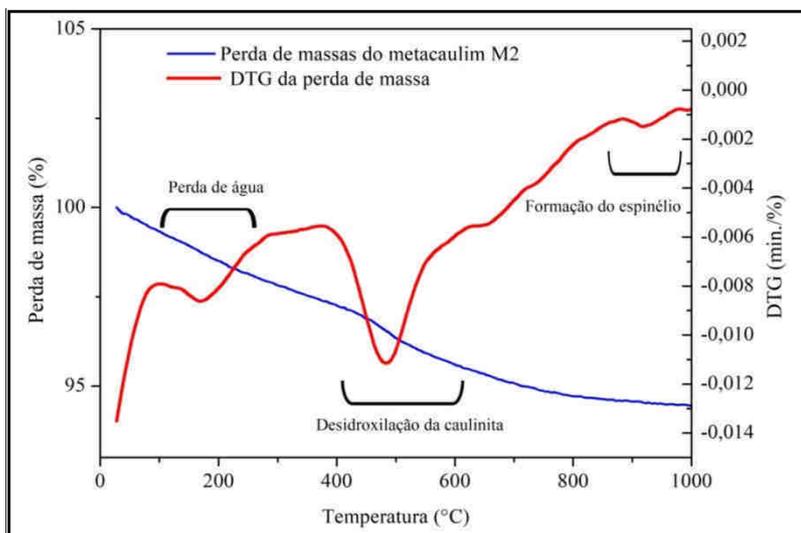
Figura 41 – Curva de TG/DTG do metacaulim M1



Fonte: A Autora (2019)

Na curva de DTG do metacaulim M2 (Figura 42), entre as temperaturas de (30 – 200)°C houve perda de água livre do material que foi de 1,50%. Entre as temperaturas de (400 – 580)°C ocorre a perda de massa de 1,52% de água relacionada com o teor de caulinita remanescente que é 12,24%. Entre (950 – 1020)°C, a formação de espinélio com perda de massa de 0,07%. O percentual de compostos voláteis totais foi de 5,54%, e de massa residual de 94,46%.

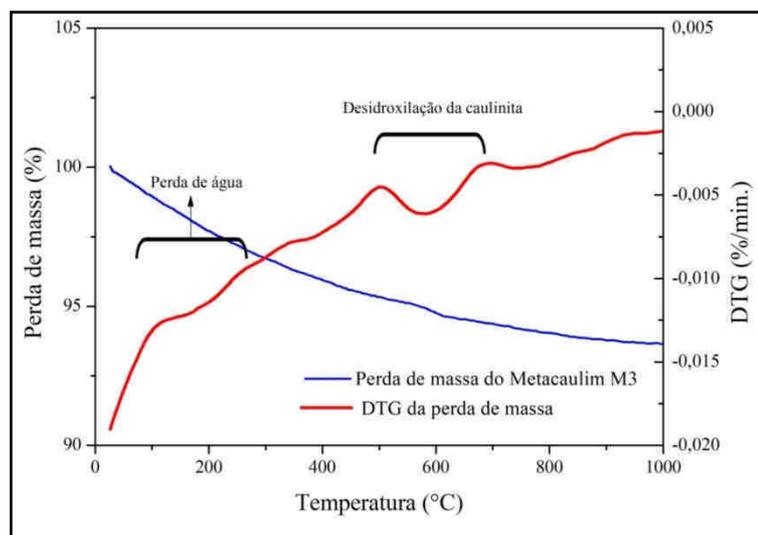
Figura 42 – Curva de TG/DTG do metacaulim M2



Fonte: A Autora (2019)

O metacaulim M3 apresentou um percentual de perda de água livre de 1,08% (Figura 43). A desidroxilação da caulinita ocorreu entre (500 – 700)°C com perda de massa de 0,96%, que totaliza 7,73% de caulinita residual no metacaulim. O pico da DTG da reação exotérmica entre (900 – 1070)°C ocorre a transformação do metacaulim em espinélio com perda de massa de 0,23%. A massa residual do M3 na TG foi de 93,34%, e a perda de massa com os compostos voláteis foi de 6,06%.

Figura 43 – Curva de TG/DTG do metacaulim M3



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 23 – Eventos térmicos ocorridos nos metacaulins pela termogravimetria

	Umidade (%)	Caulinita residual		Formação de Espinélio	Massa residual (%)	Voláteis (%)	
		2H ₂ O	Al ₂ O ₃ * 2SiO ₂ * 2H ₂ O	2Al ₂ O ₃ * 3SiO ₂ + SiO ₂			
M1	°C	30 – 150	500 – 640		900 – 1000	97,60	2,4
	%	0,70	0,43	3,46	0,05		
M2	°C	30 – 200	400 – 580		900 – 1020	94,46	5,54
	%	1,5	1,52	12,24	0,07		
M3	°C	30 – 100	500 – 700		900 – 1070	93,34	6,06
	%	1,08	0,96	7,73	0,23		

Fonte: A Autora (2019)

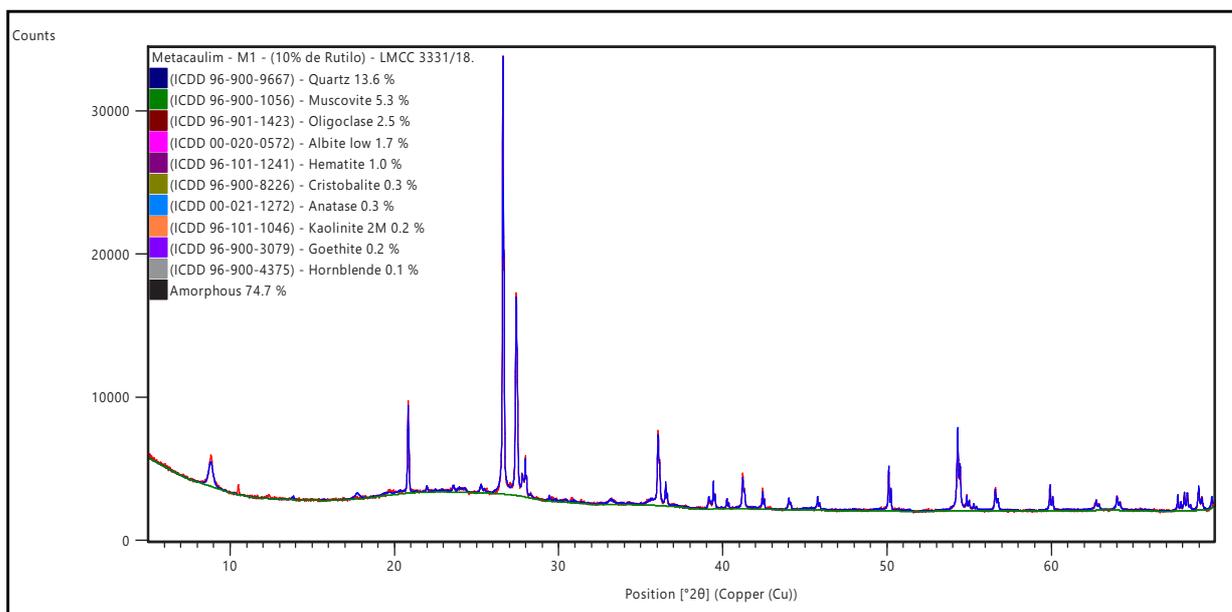
A caulinita residual no metacaulim configura que não houve calcinação completa do material, contudo significa também que há uma pureza maior da matéria-prima utilizada na fabricação do material. Segundo Shvarzman *et al.* (2003), a desidroxilação de caulinita pura resulta na perda de massa de 13,76%. Medina (2011) encontrou percentuais de perda de massa de 1,53%, que equivale a 12,32% de caulinita residual.

Desta forma, o maior teor de caulinita residual pode ter duas denotações, que a matéria-prima do material tem uma pureza maior e/ou que a calcinação não foi completa. O metacaulim M2 foi que apresentou o maior teor de 12,24% de caulinita, seguido do metacaulim M3 com 7,23%, e o M1 com 3,46%.

O ensaio de difração de raio-X dos metacaulins foram executadas no IPT e equipamento usado foi o Panalytical modelo EMPYREAN com detector Pixel3D. As coletas de dados ocorreram entre 3° e 70°, operando na radiação K(alfa) do cobre com 45 kv e 40mA, e varredura de 1°/min. Foram detectados os quantitativos das fases cristalinas fazendo o uso do refinamento por método de Rietveld, e definindo os quantitativos de material amorfo dos metacaulins.

No metacaulim M1 foram encontradas diversas fases mineralógicas em detrimento às encontradas nos demais metacaulins, dentre elas algumas ricas em Fe, o que explica o alto teor de óxidos de ferro presente nos resultados de fluorescência de raio-X. Foi encontrado um alto teor de SiO₂, com valor de 13,6% para o quartzo e 0,3% para a cristobalita (Figura 44). As fases cristalinas com teores de Fe na sua composição são: muscovita (5,3%), hematita (1%), goetita (0,2%), hornblenda (0,1%). A percentagem de material amorfo contido no metacaulim M1 é de 74,7%.

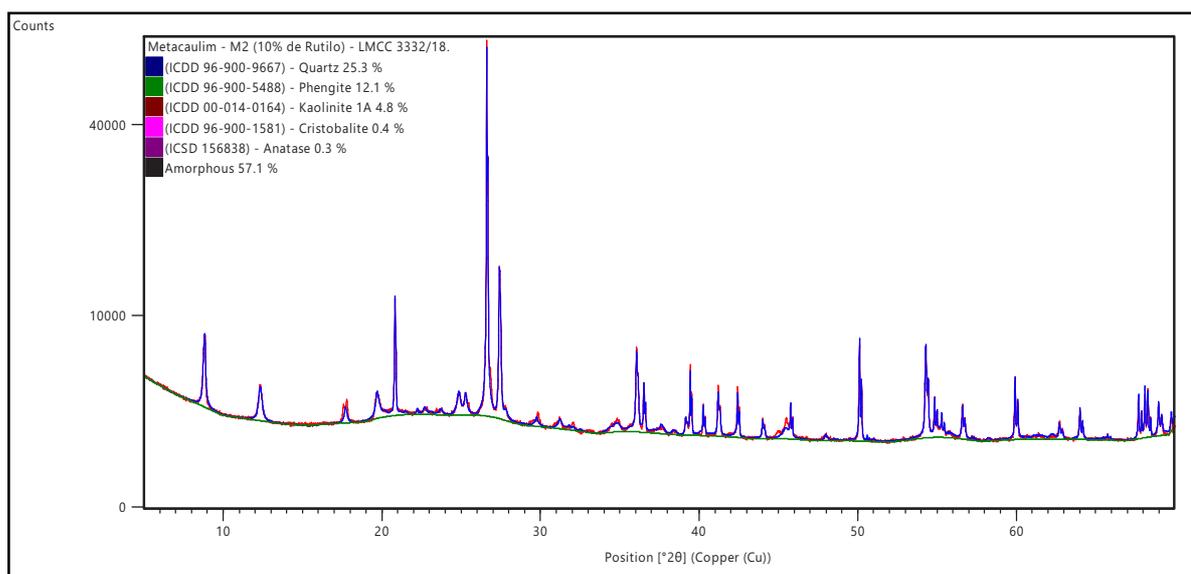
Figura 44 – Difratoograma do metacaulim M1



Fonte: (IPT, 2018)

O difratograma do metacaulim M2 mostrou a presença elevada de teor de quartzo que corresponde ao valor de 25,3%. As demais fases cristalinas identificadas foram: phengita (12,1%), caulinita (4,8%), cristobalita (0,4%), e anatásio com 0,3%. O percentual de amorfização do metacaulim M2 foi de 57,1%. A Figura 45 mostra o difratograma com as fases mineralógicas que foram identificadas.

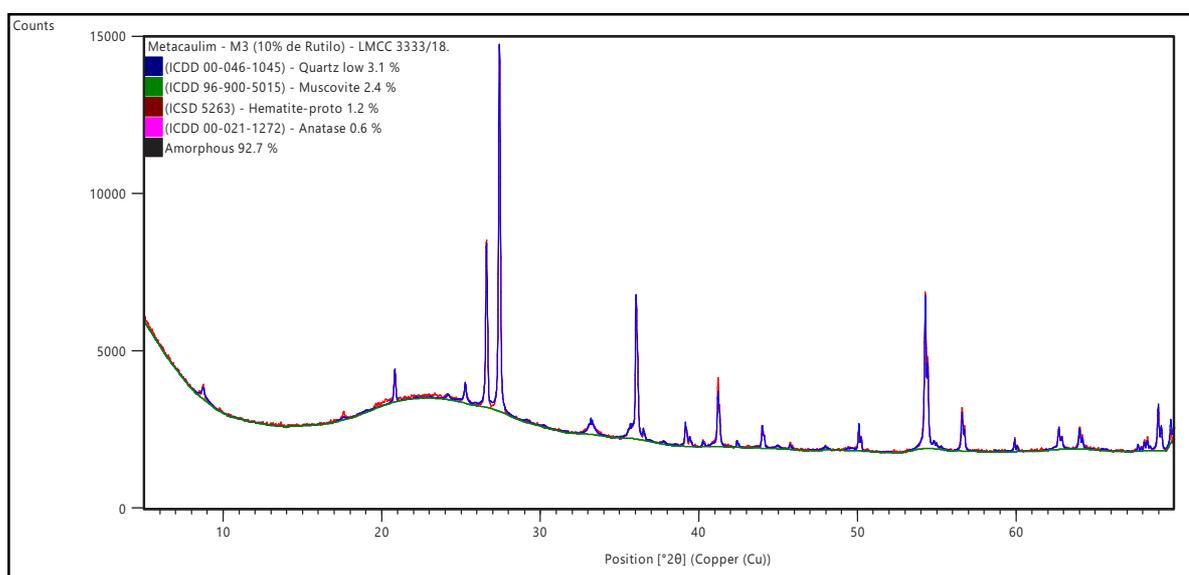
Figura 45 – Difratoograma do metacaulim M2



Fonte: (IPT, 2018)

Os resultados das análises do metacaulim M3 na difração de raio-X mostraram que ele é o mais reativo dentre os metacaulims estudados com teor de amorfização de 92,7%. As espécies químicas identificadas e seus respectivos percentuais são: quartzo (3,1%), muscovita (2,7%), hematita (1,2%) e o anatásio (0,6%). Dentre estes, tanto a hematita como a muscovita são ricos em Fe, o que concorda com os resultados obtidos por fluorescência de raio-X, onde o metacaulim M3 teve um percentual de óxido de ferro de 3,44%. A Figura 46 mostra o difratograma do metacaulim M3.

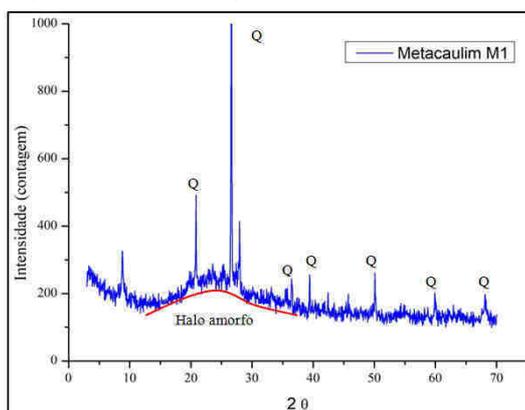
Figura 46 – Difratograma do metacaulim M3



Fonte: (IPT, 2018)

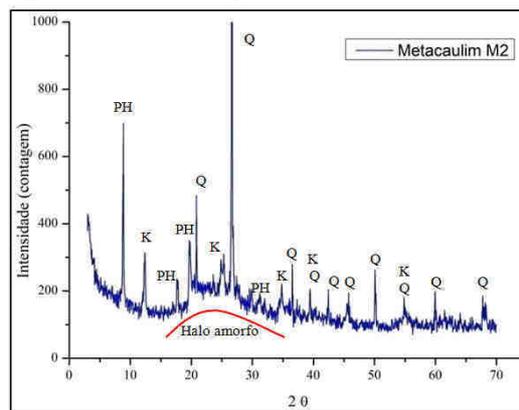
Para a melhor visualização do halo amorfo as Figuras 47, 48, e 49 mostram de maneira mais clara, redimensionando as imagens anteriores, o amorfismo dos metacaulims estudados.

Figura 47 – Difratoograma do metacaulim M1



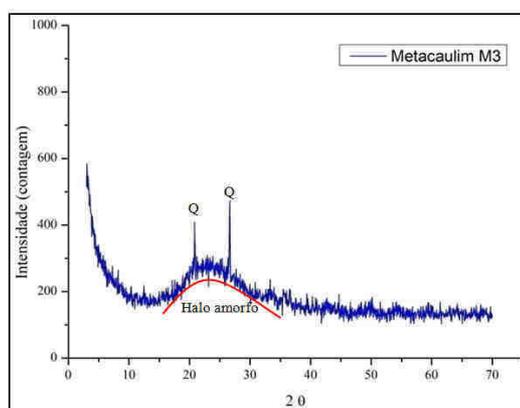
Fonte: A Autora (2019)

Figura 48 – Difratoograma do metacaulim M2



Fonte: A Autora (2019)

Figura 49 – Difratoograma do metacaulim M3



Fonte: A Autora (2019)

Legenda :
 Q – quartzo
 K – caulinita
 PH – phengita

Segundo a análise dos difratogramas dos metacaulins estudados, o metacaulim mais reativo é o M3, seguido do metacaulim M1 e pelo M2. O metacaulim M1 possui mais espécimes cristalinas identificadas por DRX e um halo com maior intensidade que o metacaulim M2. A Tabela 24 possui as fases mineralógicas e os resultados quantitativos destas pelo refinamento pelo método de Rietveld.

Tabela 24 – Fases mineralógicas identificadas nos metacaulins com seus respectivos quantitativos obtidos pelo refinamento do método de Rietveld

METACaulim M1			
Compostos ou fases mineralógicas	Fórmula molecular	Fichas de estruturas (código)	Resultados (%)
Quartzo	SiO ₂	ICDD 96-900-9667	13,6
Muscovita	K _{3,72} Na _{0,28} Al _{10,92} Fe _{0,64} Si _{12,40} O _{47,32} F _{0,68}	ICDD 96-900-1056	5,3
Oligoclásio	Na _{1,64} Ca _{0,36} Al _{2,36} Si _{5,64} O _{16,00}	ICDD 96-901-1423	2,5
Albita	AlNaSi ₃ O ₈	ICDD 00-020-0572	1,7
Hematita	Fe ₂ O ₃	ICDD 96-101-1241	1,0
Cristobalita	SiO ₂	ICDD 96-900-8226	0,3
Anatásio	TiO ₂	ICDD 00-021-1272	0,3
Caulinita	Al _{8,00} Si _{8,00} O _{36,00}	ICDD 96-101-1046	0,2
Goetita	FeO ₂	ICDD 96-900-3079	0,2
Hornblenda	Si _{12,34} Al _{5,02} Mg _{6,86} Fe _{2,06} Ti _{0,08} Ca _{3,64} Na _{1,55} K _{0,01} H _{4,00} O _{48,00}	ICDD 96-900-4375	0,1
Amorfo			74,7
METACaulim M2			
Quartzo	SiO ₂	ICDD 96-900-9667	25,3
Phengita	K _{1,90} Na _{0,10} Al _{9,12} Mg _{0,80} Fe _{1,12} Si _{12,96}	ICDD 96-900-5488	12,1
Caulinita	H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂	ICDD 00-014-0164	4,8
Cristobalita	SiO ₂	ICDD 96-900-1581	0,4
Anatásio	TiO ₂	ICSD 156838	0,3
Amorfo			57,1
METACaulim M3			
Quartzo	SiO ₂	ICDD 00-046-1045	3,1
Muscovita	K _{3,52} Na _{0,44} Al _{11,36} Fe _{0,24} Mg _{0,08} Si _{12,32} O ₄₈	ICDD 96-900-5015	2,4
Hematita	H _{0,01053} Fe _{1,00035} O _{1,053}	ICSD 5263	1,2
Anatásio	TiO ₂	ICSD 156838	0,6
Amorfo			92,7

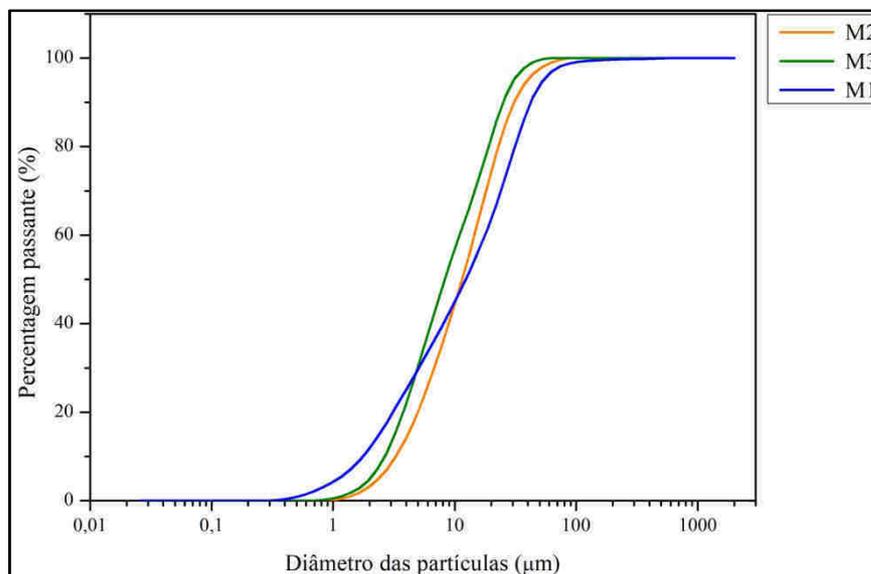
Fonte: A Autora (2019)

O ensaio de granulometria a laser tem a função de identificar como se comporta a distribuição das partículas do material. Sabe-se que quanto mais fino for o material, tem-se um maior consumo de água para hidratação das partículas, e maior a probabilidade de sua reatividade, pois a reatividade está intimamente correlacionada à área superficial das suas partículas.

O ensaio foi realizado no CETENE com o mesmo equipamento do item 3.4.1. O procedimento de preparação das amostras foi o mesmo das cales, cada amostra foi passada na peneira #200 (0,075 mm), o material passante foi acondicionado em 3 microtubos de eppendorf de 2 ml e enviados para análise. O solvente usado para varrimento foi o álcool

etílico absoluto P.A. A Figura 50 mostra as curvas granulométricas dos metacaulins estudados.

Figura 50 – Curvas granulométricas dos metacaulins estudados



Fonte: A Autora (2018)

As curvas granulométricas dos metacaulins M2 e M3 têm o mesmo comportamento, entretanto o M3 possui maiores percentuais de partículas com menores diâmetros, o que denota ser mais fino que o metacaulim M2. O metacaulim M1 possui maiores teores nas partículas mais finas que os metacaulins M3 e M2, e menores percentagens retidas de partículas de maiores dimensões que os metacaulins M3 e M2. De acordo com as curvas granulométricas dos metacaulins temos a seguinte ordem de partículas com menores diâmetros: M1 > M3 > M2.

Os ensaios da área superficial, massa específica, e massa unitária dos metacaulins foram executados com os mesmos procedimentos ditos no item anterior para a cal hidratada. Em relação à área superficial, tem-se que: de acordo com a norma e com a literatura, o melhor método de análise para a determinação da área superficial do metacaulim é o B.E.T, devido o material ser lamelar e com porosidade. A norma NBR 15894-1 (ABNT, 2010) determina que a área específica por B.E.T deve ser maior ou igual a $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

O método BET tem essa nomenclatura devido às letras serem as iniciais dos nomes dos seus pesquisadores, Brunauer, Emmett e Teller, desenvolvida no início do século XX. O BET utiliza a medição de nitrogênio introduzida na amostra e na área ocupada pelas moléculas de N_2 . É um método que utiliza equipamento de alto custo e de difícil execução.

Por ser um método mais preciso que o Blaine para materiais lamelares, o valor da área específica do BET é superior ao valor obtido pelo Blaine, pois o BET detecta com maior exatidão os poros superficiais abertos das partículas (SOUZA, 2013).

O equipamento utilizado na superfície específica (BET) dos metacaulins foi o mesmo da cal, o Analisador de superfície e de tamanho de poros ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) 2420 da Micrometrics. A preparação da amostra foi idêntica da granulometria a laser relatado no item anterior da cal.

Todos os metacaulins tiveram valor superior ao definido pela norma. De acordo com os resultados da área superficial das partículas dos metacaulins, pode-se perceber que o M1 possui maior área, seguido do M3 e do M2 que tem menor área superficial de suas partículas. Os resultados estão contidos na Tabela 25.

Tabela 25 – Resultados da caracterização física dos metacaulins

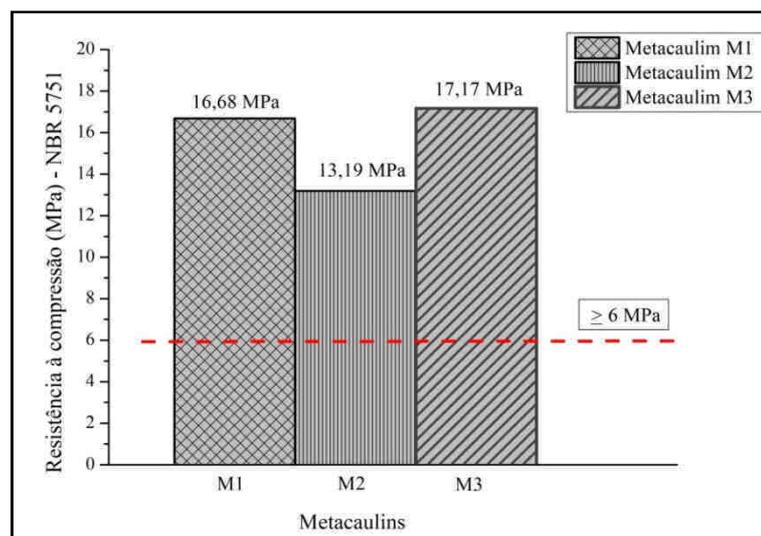
Caracterização física dos metacaulins				
	M1	M2	M3	Exigências NBR 15894-1 (ABNT, 2010)
Área superficial (m ² /g)	20,50	19,66	19,95	≥15
Massa específica (g/m ³)	2,53	2,52	2,50	---
Massa unitária	0,463	0,533	0,660	---

Fonte: A Autora (2019)

A norma NBR 12653 (ABNT, 2014) determina, dentre os requisitos físicos, a aferição da atividade pozolânica com cal aos sete dias que deve ser maior ou igual a 6 MPa através da norma NBR 5751 (ABNT, 2015).

Neste trabalho, utilizou-se plástico filme para vedação da parte superior dos moldes, e uma placa de vidro sobre os moldes durante todo o período de cura. A placa de vidro possuía dimensões de 10 cm x 10 cm x 6 mm. Após o período de cura descrito, os corpos de prova cilíndricos (10 cm x 5 cm) foram capeados para o nivelamento da superfície com enxofre com espessura máxima de 2 mm, conforme norma NBR 7215 (ABNT, 1996). A prensa hidráulica utilizada no ensaio foi manual com capacidade para 20 toneladas forças com indicador digital de força sensível a um quilo da marca Solotest. A resistência final foi calculada pelas médias aritméticas das resistências individuais de três corpos de prova por metacaulim. Os resultados das resistências à compressão estão na Figura 51.

Figura 51 – Resistência à compressão das argamassas com hidróxido de cálcio e metacaulins, conforme a NBR 5751 (ABNT, 2015)



Fonte: A Autora (2019)

Os resultados do ensaio demonstraram que os metacaulins possuem alto teor de reatividade, tendo em vista que a menor resistência mecânica foi 219% maior que a determinada pela norma NBR 12653 (ABNT, 2014), que é de $\geq 6,0$ MPa. Todos os metacaulins tiveram ótimo desempenho, contudo vale ressaltar que a norma possui incongruências que fazem com que os resultados de resistência à compressão não sejam potencializados demonstrando a verdadeira reatividade pozolânica dos metacaulins. O ensaio de resistência à compressão com cal (hidróxido de cálcio P.A.) denotou o potencial reativo dos metacaulins do estudo, onde tiveram a seguinte ordem crescente: $M2 < M1 < M3$.

O ensaio de atividade pozolânica obtido pelo método de Chapelle modificado é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico. A norma de execução do ensaio é NBR 15.894 -1 (ABNT, 2010). O ensaio foi executado no IPT. Os resultados apontaram que o metacaulim M1 consumiu um pouco mais o hidróxido de cálcio que o metacaulim M3, e o metacaulim M2 teve um consumo bem baixo dos demais com valor de 823 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Os valores consumidos de hidróxido de cálcio pelo metacaulim M1 e M2 foram 1372 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ e 1304 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, respectivamente. O resultado é semelhante ao detectado pela difração de raio-X e o índice de atividade pozolânica da norma NBR 5751 (ABNT, 2015); mas nestes dois últimos, o metacaulim M3 foi conferido como sendo mais reativo dentre os do estudo. Os resultados dos metacaulins estão em conformidade com a norma que pede que o índice de atividade pozolânica por Chapelle seja ≥ 750 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. A Tabela 26 possui um resumo de todas as caracterizações dos metacaulins.

Admitindo-se que as pozolanas têm diferentes composições e percentagens distintas de material reativo (dependendo da sua superfície específica, tamanho do grão, percentagem do material amorfo), que reage com a cal hidratada, e diante das diferentes características encontradas pelos três metacaulins do estudo, mediante a variação do potencial reativo, este trabalho os adotou como objeto de investigação da formação das hidrogranadas nas pastas de cal e metacaulim.

Tabela 26 – Resultado global da caracterização química, física, mineralógica e de reatividade dos metacaulins

Propriedades químicas dos metacaulins					
Propriedades químicas (%)	M1	M2	M3	Exigências de normas da NBR 15894-1 (ABNT, 2010)	
Dióxido de silício (SiO ₂)	51,06	51,88	48,65	≥ 44,0 e ≤ 65,0	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	37,60	35,77	41,13	≥ 32,0 e ≤ 46,0	
Óxido de ferro (Fe ₂ O _{3i})	4,95	1,97	3,44	---	
Óxido de cálcio (CaO)	0,87	0,30	0,27	---	
Óxido de magnésio (MgO)	0,41	0,65	0,19	---	
Óxido de enxofre (SO ₃)	0,05	0,04	0,11	≤ 1,0	
Alcalis totais	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,86	2,28	0,20	---
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,15	0,05	0,06	≤ 0,5
Perda ao fogo (P.F.)	2,88	5,36	4,79	≤ 4,0	
Caracterização mineralógica dos metacaulins					
Difração de raio-X					
	M1	M2	M3	Exigência das normas NBR 15894-1 (ABNT, 2010)	
Percentagem de amorfo (%)	74,7	57,1	92,7	---	
Fases cristalinas com Fe (%)	6,6	12,1	3,6	---	
Teor de hepatita (Fe ₂ O ₃) (%)	0,2	---	---	---	
Teor de goetita (FeO ₂) (%)	0,2	---	---	---	
Teor de hematita (%)	---	---	1,2	---	
Teor de quartzo (%)	13,6	25,3	3,1	≥ 44,0 e ≤ 65,0 (SiO ₂)	
Caracterização física dos metacaulins					
	M1	M2	M3	Exigências NBR 15894-1 (ABNT, 2010)	
Finura	++++	++	+++	---	
Área superficial (m²/g)	20,50	19,66	19,95	≥ 15	
Massa específica (g/m³)	2,53	2,52	2,50	---	
Massa unitária	0,463	0,533	0,660	---	
Reatividade dos metacaulins					
	M1	M2	M3	Exigências das normas	
Resistência à compressão pela norma NBR 5751 (MPa)	16,68	13,19	17,17	NBR 12653 (ABNT, 2015) ≥ 6,0 Mpa	
Método de Chapelle NBR 15895 mg Ca(OH) ₂ /g material)	1.372	823	1.304	NBR 15894-1 (ABNT, 2010) ≥ 750 mg Ca(OH) ₂ /g material)	

Fonte: A Autora (2019)

4 RESULTADOS E ANÁLISE CONJUNTA DA EVOLUÇÃO DAS FASES PROVENIENTES DAS REAÇÕES POZOLÂNICAS

Este capítulo aborda os resultados do programa experimental e análise conjunta dos mesmos com a função de esclarecer como evoluiu às reações de hidratação das pastas de cal e metacaulins analisadas neste estudo, com a finalidade de identificar as fases das hidrogranadas e suas possíveis relações com as características físico-químicas e de reatividade dos metacaulins estudados.

A primeira parte do capítulo esclarece sobre os resultados obtidos pela difração de raio-X e em seguida os da termogravimetria. Por fim, faz uma análise conjunta dos resultados e suas possíveis correlações.

Para o melhor entendimento da evolução da formação das hidrogranadas e dos compostos de hidratação, este estudo abordará os resultados por cada metacaulim analisado durante o período de cura, de forma a explicar cada uma das famílias compreendidas pelos três metacaulins de forma separada.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Esta parte do capítulo aborda os resultados das pastas no ensaio de DRX, onde foram identificadas as fases cristalinas nas pastas de cal e metacaulim.

4.1.1 Resultados e análises do metacaulim M1

Os difratogramas das pastas do metacaulim M1 mostraram a cristalização dos compostos no decorrer do primeiro mês, havendo variações em relação ao tipo de cura. A exceção foi verificada na amostra 5M1T1 que será explanado a seguir.

A proporção com 10% de metacaulim em temperatura ambiente não cristalizou o aluminato de cálcio hidratado, e a mesma proporção mantida a 45-50°C teve traços do C_4AH_{13} e da tobermorita 14 nm. Nota-se que a cura térmica acelerou o processo de hidratação das reações pozolânicas. Entretanto, o diminuto percentual de metacaulim fez com que houvesse um alto teor de calcita identificado pela intensidade dos picos e na análise semi-quantitativa da difração de raio-X.

Percebe-se que nas pastas com maiores teores de metacaulim M1 houve uma diminuição dos picos de portlandita e de calcita, seguido de um incremento no pico de maior

intensidade do monocarboaluminato e do aumento semi-quantitativo da cristalização da gismondina. Desta forma, as cristalizações desses compostos indicam a evolução da hidratação das pastas de M1 no primeiro mês de cura, juntamente com a presença do C-S-H tipo tobermorita nas pastas mantidas na cura térmica.

Tal critério adotado em relação à cristalização do monocarboaluminato está embasado na literatura. Azerêdo (2012) e Cinzer (2009) informam que o monocarboaluminato é um indicador das reações pozolânicas quando não há formação de stratlingita, sendo o primeiro a fase dominante das pastas de cal e metacaulim na ausência do segundo. Bakolas *et al.* (2006) concluem em seu estudo que o $C_3AC\bar{C}H_{11}$ foi cristalizado devido a reação com o $CaCO_3$ presente na cal. Fato que também procede neste estudo, visto que a calcita presente na cal ao reagir durante o período de cura, cristaliza na fase monocarboaluminato. A Tabela 27 mostra cada formação cristalina de cada proporção estudada.

Tabela 27 – Compostos cristalinos formados com um mês de cura com M1

Proporções	Compostos cristalinos
1M1N1	P, C, M, G
2M1N1	P, C, M, $Al_{0,5}$, Al_1 , G, CaO
3M1N1	P, C, M, S, $Al_{0,5}$, G
4M1N1	P, C, M, S, $Al_{0,5}$, G, C-S-H
5M1N1	P, C, M, S, $Al_{0,5}$, G, C-S-H
1M1T1	P, C, M, S, Al_1 (Traços), T (Traços)
2M1T1	P, C, M, S, $Al_{0,5}$, G, T, L
3M1T1	P, C, M, S, $Al_{0,5}$, G, T, L, $Ca_2Fe_9O_{11}$
4M1T1	P, C, M, S, $Al_{0,5}$, T, G, $Ca_4Fe_{14}O_{25}$
5M1T1	C, M, S, $Al_{0,5}$, G, T, H_A , H_F (traços)

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – $C_3AC\bar{C}H_{11}$, G - CAS_2H_4 , $Al_{0,5}$ - 0,5 (C_4AH_{13}), Al_1 - C_4AH_{13} , S – SiO_2 , T – $C_3S_3H_9$, L – larnita, H_A – Andradita hidratada, H_F – $C_3(AlFeO_3)SH_4$.

Fonte: A Autora (2019)

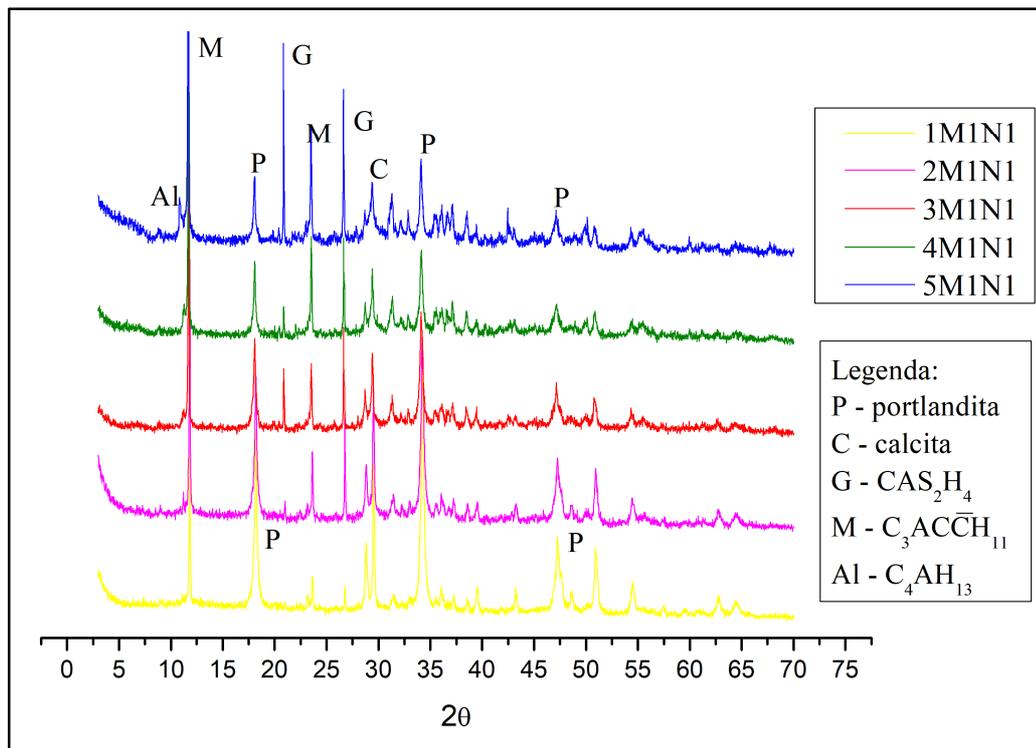
Nas pastas ricas em metacaulim ocorreu a diminuição das intensidades dos picos 18° e 47° na posição (2θ) que são característicos da portlandita. Quanto maior foi o teor de metacaulim na pasta, menor foi a intensidade dos picos da portlandita. Tal fato denota o consumo do hidróxido de cálcio principalmente pela reação pozolânica (Figura 52).

O mesmo comportamento de incremento na intensidade dos picos $11,668^\circ$ e $23,492^\circ$ (2θ) que são característicos do monocarboaluminato foi verificado nas amostras com maiores teores de metacaulim. O contrário acontece com o pico situado a $29,404^\circ$ (2θ) que indica a calcita. A intensidade dos picos da calcita tende a diminuir nas amostras com maior teor de metacaulim, dando indícios de que a reação pozolânica consumiu primeiro o hidróxido de

cálcio disponível. Fato que é justificado pelo armazenamento durante o período de cura que tentou reduzir a exposição dos corpos de prova ao ar, minimizando a carbonatação e privilegiando as reações pozolânicas. Além do que a cristalização do monocarboaluminato sintetiza a calcita para a formação da fase.

As proporções curadas a temperatura ambiente com maior relação metacaulim/cal tiveram maior intensidade no pico relacionado a C_4AH_{13} que situa-se em $10,982^\circ$ (2θ).

Figura 52 – Difratogramas do primeiro mês de cura em temperatura ambiente das proporções com M1



Fonte: A Autora (2019)

As amostras mantidas em cura térmica tiveram picos com maiores intensidades relacionados às reações de hidratação que as mantidas em cura ambiente.

Ao comparar o comportamento dos difratogramas das amostras mantidas na cura térmica, verifica-se que: os picos de calcita tiveram um incremento na intensidade na amostra 5M1T1, contrariando a tendência de quanto maior o teor de metacaulim, menor a intensidade dos picos da calcita. Tal fato pode estar associado ao manuseio das amostras durante o preparo no estado fresco das pastas, e/ou na retirada das amostras para preparação do ensaio de difração, que em contato com o CO_2 propicia a carbonatação da portlandita. Além de o fato poder estar associado ao teor de carbonato de cálcio presente na cal CN. Tais fatores

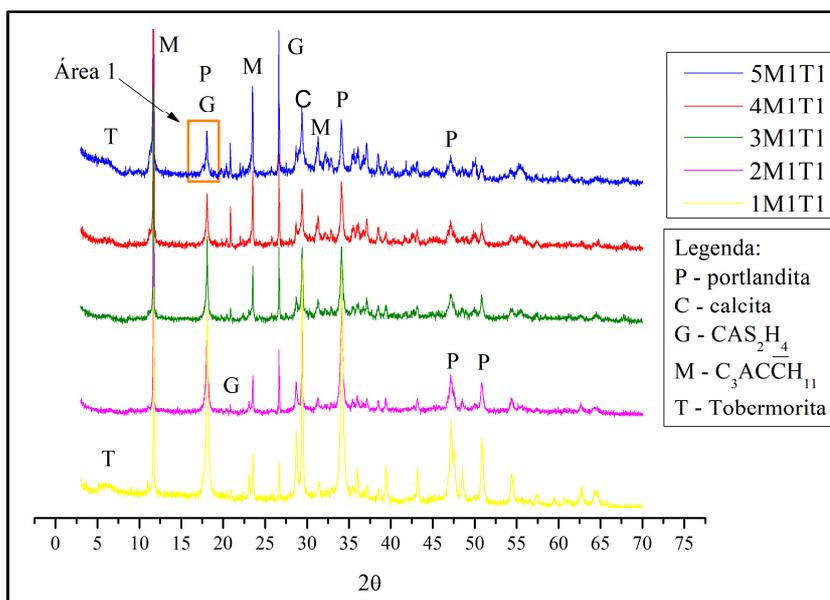
poderiam ter colaborado para o aumento dos picos na amostra. Pode também estar associado à decomposição do monocarboaluminato.

O pico relacionado à tobermorita 14 nm situado a $6,308^\circ$ (2θ) teve um leve acréscimo de intensidade nas pastas com maiores teores de metacaulim M1. O monocarboaluminato e a gismondina tiveram também o mesmo comportamento de incremento. Tanto o monocarboaluminato quanto a gismondina apresentaram maiores intensidades dos picos nas amostras com maiores teores de metacaulim M1. Estas fases cristalinas denotam que houve reações pozolânicas nas pastas (Figura 53).

O monocarboaluminato está presente em diversos estudos sobre pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim com vistas ao restauro de bens culturais edificados, dentre eles estão: Aggelakopoulou *et al.* (2011), Garneiro *et al.* (2012), Cardoso *et al.* (2013), Grilo *et al.* (2014), e Silva *et al.* (2014). Entretanto, a gismondina é só identificada como uma fase de produto das reações pozolânicas no estudo de Silva e Glasser (1993). O estudo de Andrejkovičová *et al.* (2014) traz um tipo de zeolita como adição mineral para argamassas de cal e metacaulim, fazendo a análise das propriedades mecânicas destas. Assim, o tipo de zeolita encontrada neste estudo não foi produto de hidratação como no primeiro.

A caracterização dos metacaulins estudados não identificou a gismondina como mineral presente na composição destes. Contudo, todos os metacaulins tiveram pastas com a cristalização da gismondina, o que indica que neste estudo a gismondina é produto de hidratação das pastas.

Figura 53 – Difratomogramas das amostras com M1 mantidas na cura térmica por um mês

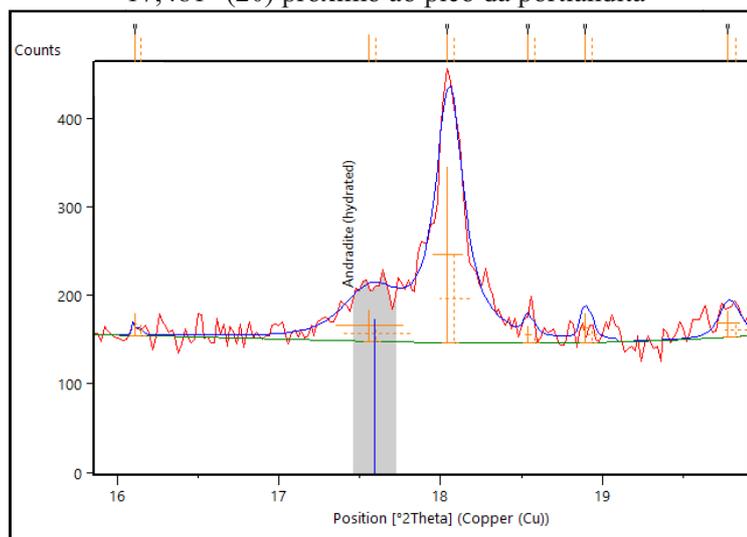


Fonte: A Autora (2019)

A proporção 5M1T1 apresentou próximo ao pico 18° (2θ) da portlandita, um ombro que é a formação do pico característico da andradita hidratada [$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$] e de traços de outro polimorfo de fase cúbica. O pico 17° (2θ) também foi tomando como indicador da formação da katoita no trabalho de Rojas (2006), possivelmente por não apresentar sobreposição com outros compostos.

A fase da andradita hidratada identificada na amostra 5M1T1 possui em sua composição teor de ferro. Além disso, a proporção 5M1T1 tem traços da formação de outro tipo de hidrogranada com teor de ferro [$C_3(AlFeO_3)SH_4$] (que também é denominada de andradita hidratada, mas que neste trabalho é indicada pela sua fórmula da química do cimento) que foi citada por Taylor (1997, p. 171). A Figura 53 mostra o trecho que foi ampliado na Figura 54 para melhor visualização da fase cristalina cúbica da andradita hidratada.

Figura 54 – Ampliação da Área 1 na Figura 53 que mostra o pico de andradita hidratada na posição $17,481^\circ$ (2θ) próximo ao pico da portlandita



Fonte: A Autora (2019)

Neste trabalho considerou-se que esta fase cristalina [$C_3(AlFeO_3)SH_4$] como traços em virtude do aceite da ficha pelo programa HighScore Plus como fase presente no difratograma da proporção 5M1T1. Contudo por haver a sobreposição de picos, achou-se prudente indicar como traços a fase cristalina.

Taylor (1997, p. 171) informa os polimorfos da hidrogranada com teor de ferro, dentre eles, quando $x=0,5$ na fórmula $C_3A_{1-x}F_xSH_4$, ocorre a hidrogranada [$C_3(AlFeO_3)SH_4$]. O metacaulim M1 possui em sua composição cerca de 3,44% de Fe_2O_3 e pela formação da

hidrogranada com teor de ferro em substituição de um átomo de alumínio, constata-se que o ferro disponível colaborou para a formação de hidrogranadas.

No primeiro mês de cura, os difratogramas das proporções com metacaulim M1 mostraram a seguinte formação dos compostos cristalinos provenientes das reações pozolânicas:

- silicatos de cálcio hidratados;
- aluminatos de cálcio hidratados $[0,5(C_4AH_{13})]$ e C_4AH_{13} ;
- sílico-aluminato de cálcio hidratado ou gismondina ($CASH_4$);
- carbo-aluminato de cálcio hidratado ou monocarboaluminato $C_3AC\bar{C}H_{11}$,
- hidrogranada na amostra 5M1T1.

Desta maneira, não houve grande diferença nos compostos formados nas proporções com M1 no primeiro mês de cura. Contudo, as intensidades dos picos de portlandita, monocarboaluminato, gismondina e de calcita indicaram a evolução das reações pozolânicas. Em relação às hidrogranadas, a fase cúbica com teor de ferro foi verificada tão somente na proporção 5M1T1.

Aos dois meses, as proporções com metacaulim M1 tiveram os seguintes compostos identificados na difração de raio-X (Tabela 28):

Tabela 28 – Compostos cristalinos formados com dois meses de cura com M1

Proporções	Compostos cristalinos
1M1N2	P, C, M, Al ₁ , G, L
2M1N2	P, C, M, Al _{0,5} , Al ₁ , G, L, C-S-H
3M1N2	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, C-S-H
4M1N2	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, L, C-S-H
5M1N2	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, L, C-S-H
1M1T2	P, C, M, S, Al ₁
2M1T2	P, C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , G, CS
3M1T2	P, C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , G, G _B , T
4M1T2	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, T, C ₁₀
5M1T2	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, T, H _A , H _F

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – $C_3AC\bar{C}H_{11}$, G - CAS_2H_4 , Al_{0,5} - 0,5 (C_4AH_{13}), Al₁ - C_4AH_{13} , S – SiO_2 , T – $C_5S_3H_9$, L – larnita, CS – silicato de cálcio, C₁₀ – CAH_{10} , G_B – $Al(OH)_3$, H_A – Andradita hidratada, H_F – $C_3(AlFeO_3)SH_4$.

Fonte: A Autora (2019)

Aos dois meses, a fase do aluminato de cálcio hidratado foi identificada na amostra 1M1N2, assim como a larnita. Esta última fase foi identificada em diversas proporções ao

longo deste estudo, sendo muito provável proveniente da cal hidratada CN, visto que a fase foi identificada na caracterização da cal.

Alguns tipos de C-S-H foram identificados nos difratogramas das proporções com teores acima de 20% de metacaulim M1 mantidos em cura a temperatura ambiente. É sabido que muitos dos polimorfos do C-S-H são amorfos e não detectáveis por difração de raio-X (BAKOLAS *et al.* 2006). Entretanto, algumas espécies foram identificadas, tais como: $C_{1.5}SH_x$, $C_2S_2H_{0.5}$, e C_2SH . No APÊNDICE D estão contidas todas as fichas e a listagem de cada uma das fases cristalinas identificadas nas proporções deste estudo nos metacaulins M1 e M3.

É provável que haja a cristalização de outras fases de C-S-H nas amostras, contudo devido às características amorfas, não há uma organização em que os átomos estejam posicionados em um arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas. Desta forma, não havendo uma estrutura cristalina, não é possível a identificação dos parâmetros de rede [(relações axiais \rightarrow a, b, c), (ângulos entre eixos \rightarrow α , β , γ)]. Logo não é possível a identificação dos planos cristalográficos. Estes últimos são identificados pelas coordenadas dos pontos da célula unitária que são os chamados picos no difratograma. Assim, devido à amorfização ou baixa cristalinidade de muitos polimorfos de C-S-H, estes não podem ser identificados pela difração de raio-X.

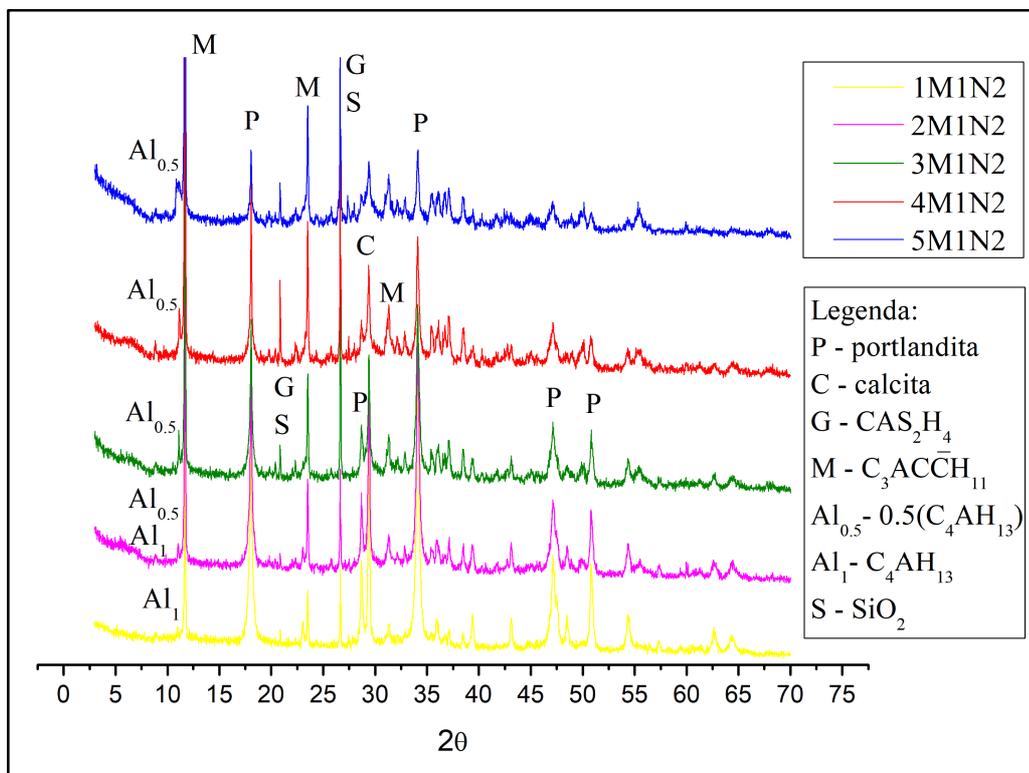
As Figuras 55 e 56 mostram os picos referentes às fases cristalinas das proporções submetidas à temperatura ambiente e cura térmica curadas por dois meses, respectivamente. Nas amostras submetidas à cura térmica, a 5M1T2 foi a única proporção com hidrogranadas. Foram detectadas duas tipologias de hidrogranadas próximas ao pico 17° (2 Theta), a $C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$ e a $[C_3(AlFeO_3)SH_4]$. A Figura 57 mostra o difratograma da proporção 5M1T2 e a Figura 58 apresenta a posição dos picos das hidrogranadas próximo ao pico da portlandita.

Em relação aos parâmetros de rede das andraditas hidratadas, tem-se que: de acordo com os dados da ficha 00-032-0147, a geometria da célula unitária é cúbica na $C_3(AlFeO_3)SH_4$ [(Relações axiais \rightarrow $a=b=c$), (Ângulos entre os eixos \rightarrow $\alpha=\beta=\gamma$) \rightarrow ($a=b=c=12,42\text{\AA}$), ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)]. A ficha de numeração 01-087-1971 da DRX informa que a andradita hidratada possui também geometria da célula unitária cúbica ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$ \rightarrow $a=b=c=12,34\text{\AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Percebe-se que a célula unitária da $C_3(AlFeO_3)SH_4$ possui incremento de ferro (Fe), alumínio (Al), e hidrogênio (H) e decréscimo do silício (Si) em relação a $C_3A_{.13}F_{.87}S_{1.65}H_{2.7}$. A célula unitária da primeira fase cúbica tem um aumento do parâmetro de célula de 0.08\AA em relação à segunda fase cristalina. Pode-se concluir que o

incremento dos átomos ou porções destes que ocorreram na $C_3(AlFeO_3)SH_4$ favoreceram ao aumento das relações axiais (a, b, c).

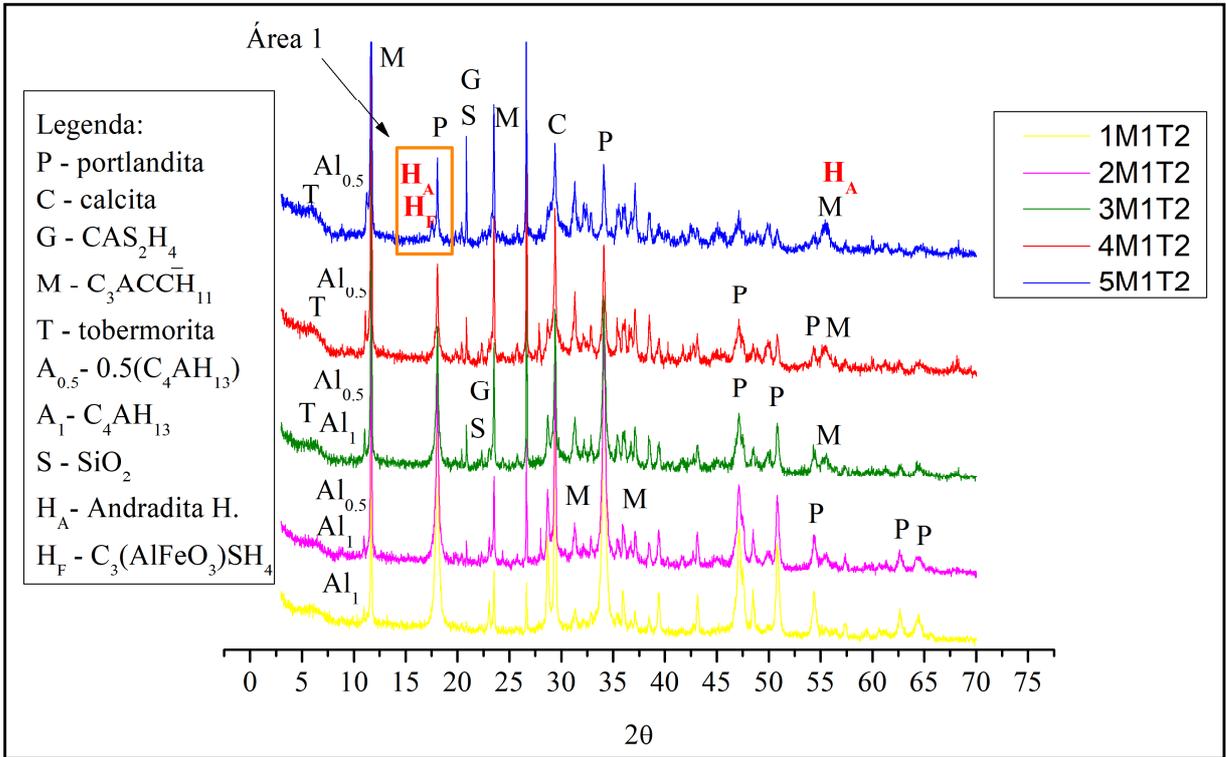
Silva e Glasser (1993) informam segundo o estudo de Sacerdoti e Passaglia (1985) sobre a substituição por silício que provoca alterações nos parâmetros de célula das hidrogranadas, onde a célula unitária decresce linearmente com o incremento do teor de silício, com $12,57\text{\AA}$ para o polimorfo C_3AH_6 e $11,85\text{\AA}$ para a C_3AS_3 (SACERDOTI; PASSAGLIA, 1985).

Figura 55 – Difratomogramas das amostras com M1 mantidas por 60 dias na cura a temperatura ambiente



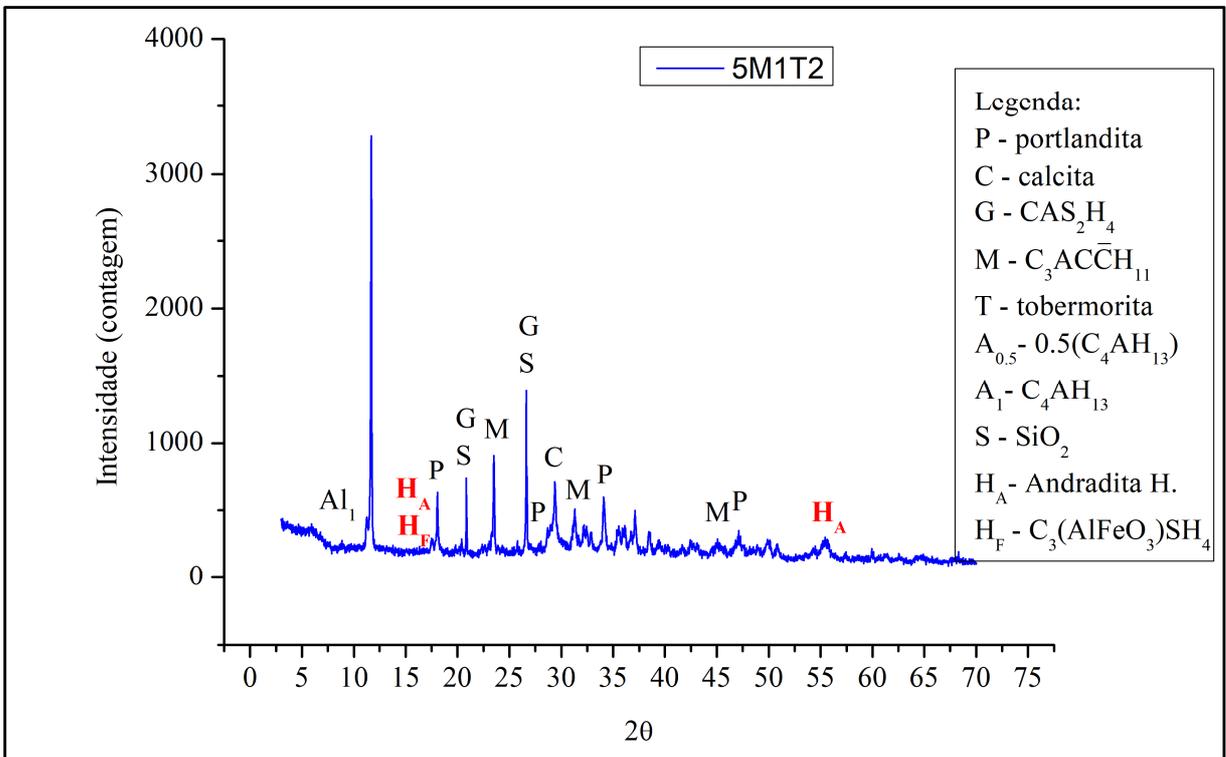
Fonte: A Autora (2019)

Figura 56 – Difratogramas das amostras com M1 mantidas por 60 dias na cura térmica



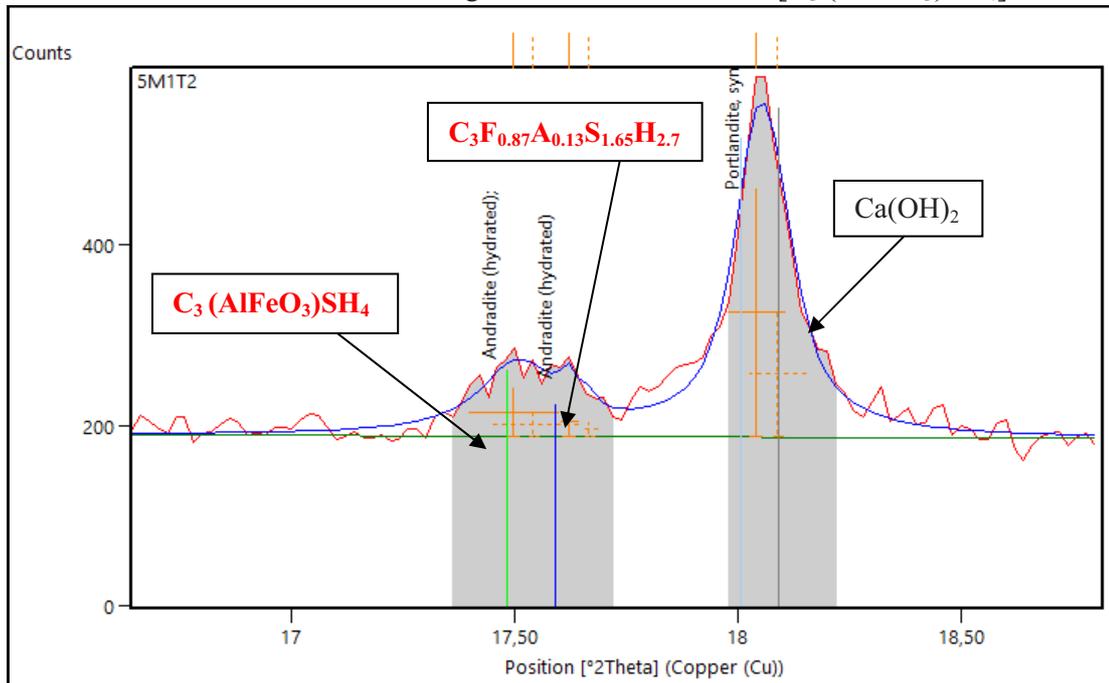
Fonte: A Autora (2019)

Figura 57 – Difratograma da amostra 5M1T2



Fonte: A Autora (2019)

Figura 58 – Detalhamento da Área 1 citada na Figura 56 com o detalhamento da posição dos picos de andradita hidratada e da hidrogranada com teor de ferro [$C_3(AlFeO_3)SH_4$]

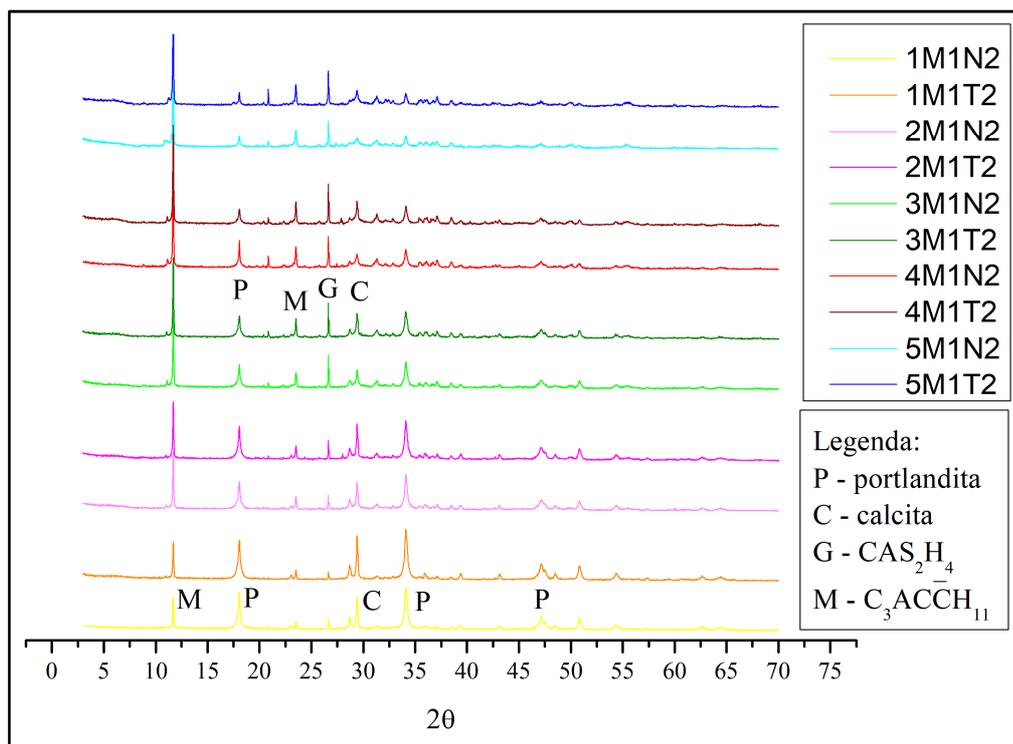


Fonte: A Autora (2019)

Desta forma, é possível observar que a proporção com 50% de adição de metacaulim M1 teve duas tipologias de hidrogranadas, e ambas com adição de ferro nas suas moléculas.

Aos dois meses, a cura térmica favoreceu as reações pozolânicas com a formação de monocarboaluminato e de gismondina, com decréscimo dos picos de portlandita e de calcita. É notável que os picos da fase da gismondina obtiveram um incremento com o maior teor de metacaulim, podendo-se afirmar que é uma das principais fases da reação pozolânica aos dois meses com metacaulim M1. É possível observar em conjunto todas as proporções com dois meses de cura com metacaulim M1 na Figura 59.

Figura 59 – Difratogramas das proporções com dois meses de cura com metacaulim M1



Fonte: A Autora (2019)

Aos três meses, é perceptível na 1M1N3 o aumento no teor semi-quantitativo da gismondina (CAS₂H₄); a presença de um tipo de C-S-H, o C_{1,5}SH_x; e ausência da fase C₄AH₁₃. Tal comportamento apontado na literatura, em que a fase C₄AH₁₃ é metaestável e que propicia a formação de compostos no decorrer do tempo, como descrito nos estudos de Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006).

Nos difratogramas das amostras 1M1T3 e 2M1N3 é possível observar as mesmas fases cristalinas identificadas aos dois meses. Entretanto, a 2M1N3 foi identificada a fase cristalina de C-S-H (C_{1,5}SH_x).

A larnita contida em alguns difratogramas ao longo do estudo pode ser em decorrência da cal, visto que foi detectada na difração de raio-X na caracterização do material. Segundo Taylor (1997, p.19), a larnita é um polimorfo do silicato de cálcio, chamado de β - C₂S que ocorre naturalmente.

A presença de óxidos com teor de Fe, como o CaFe₅AlO₉, mostra que o alto teor de Fe disponível no metacaulim M1 fez parte da cristalização de compostos, dando indícios de que o teor de ferro disponível estaria também na formação de compostos hidratados, como nas hidrogranadas com Fe na composição. A Tabela 29 mostra todas as fases cristalinas identificadas com três meses de cura nas pastas com o metacaulim M1.

Tabela 29 – Compostos cristalinos formados com três meses de cura com M1

Proporções	Compostos cristalinos
1M1N3	P, C, M, S, G, C-S-H
2M1N3	P, C, M, S, Al ₁ , G, C-S-H
3M1N3	P, C, M, S, Al _{0.5} , Al ₁ , G, C ₂ S, CF _{2.5} A _{0.5} , C-S-H (II)
4M1N3	P, C, M, S, Al _{0.5} , G, C-S-H, G, L, CF _{2.5} A _{0.5}
5M1N3	P, C, M, S, Al _{0.5} , Al ₁ , G, Cristobalita, C ₄ F ₇ , C ₂ S ₂ , C-S-H, H _B
1M1T3	P, C, M, S, Al ₁ , G, T
2M1T3	P, C, M, S, Al ₁ , G, C-S-H
3M1T3	P, C, M, S, Al _{0.5} , G, T
4M1T3	P, C, M, S, Al _{0.5} , G, T, L
5M1T3	P, C, M, S, Al _{0.5} , G, L, T (traços), C ₃ S ₂ , C ₁₂ A ₇ , H _A , H _F , H _K

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – C₃AC \bar{C} H₁₁, G - CAS₂H₄, Al_{0.5} - 0,5 (C₄AH₁₃), Al₁ - C₄AH₁₃, S – SiO₂, T – C₅S₃H₉, L – larnita, C₂S – Ca₂SiO₄, C₃S₂ – Ca₃Si₂O₇, C₁₂A₇ – Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CF_{2.5}A_{0.5} – CaFe₅AlO₉, C₄F₇ – Ca₄Fe₁₄O₂₅, C₂S₂ – silicato de cálcio, H_F – C₃(AlFeO₃)SH₄, H_B – CAS₂H₂ (Hibschita), H_A – Andradita hidratada, H_K – CAS₂H₄ (Katoita).

Fonte: A Autora (2019)

Não houve a identificação da fase cristalina do aluminato de cálcio hidratado (C₂A_{1.5}H_{6.5}) na amostra 2M1T3, contudo a fase C₄AH₁₃ foi constatada. A fase C₂A₅H_{6.5} está presente aos dois meses de cura, o que indica a metaestabilidade do composto e a possível formação na fase C₄AH₁₃. Taylor (1997, p. 158) ao tratar das fases dos aluminatos hidratados, relata que para o surgimento da cristalização da fase C₄AH₁₃ é necessário uma umidade do ar (UR) de 80%.

Dentre os diversos estudos que reportam aos produtos de hidratação das argamassas e pastas de cal com metacaulim, apenas os estudos de Garneiro *et al.* (2012), Azerêdo (2012) e Silva *et al.* (2014) identificaram a fase C₂A₅H_{6.5}. Os autores reportam ao aluminato de cálcio hidratado como polimorfo do C₄AH₁₃. Garneiro *et al.* (2012) informam que a formação do C₂A₅H_{6.5} ocorre em paralelo a decomposição do C₄AH₁₃.

A proporção 1M1N3 não possui mais a fase cristalizada do aluminato de cálcio hidratado, o C₄AH₁₃. A amostra foi a única dentre as percentagens com metacaulins com 10% que teve a formação de C-S-H com 90 dias de cura (Figura 60).

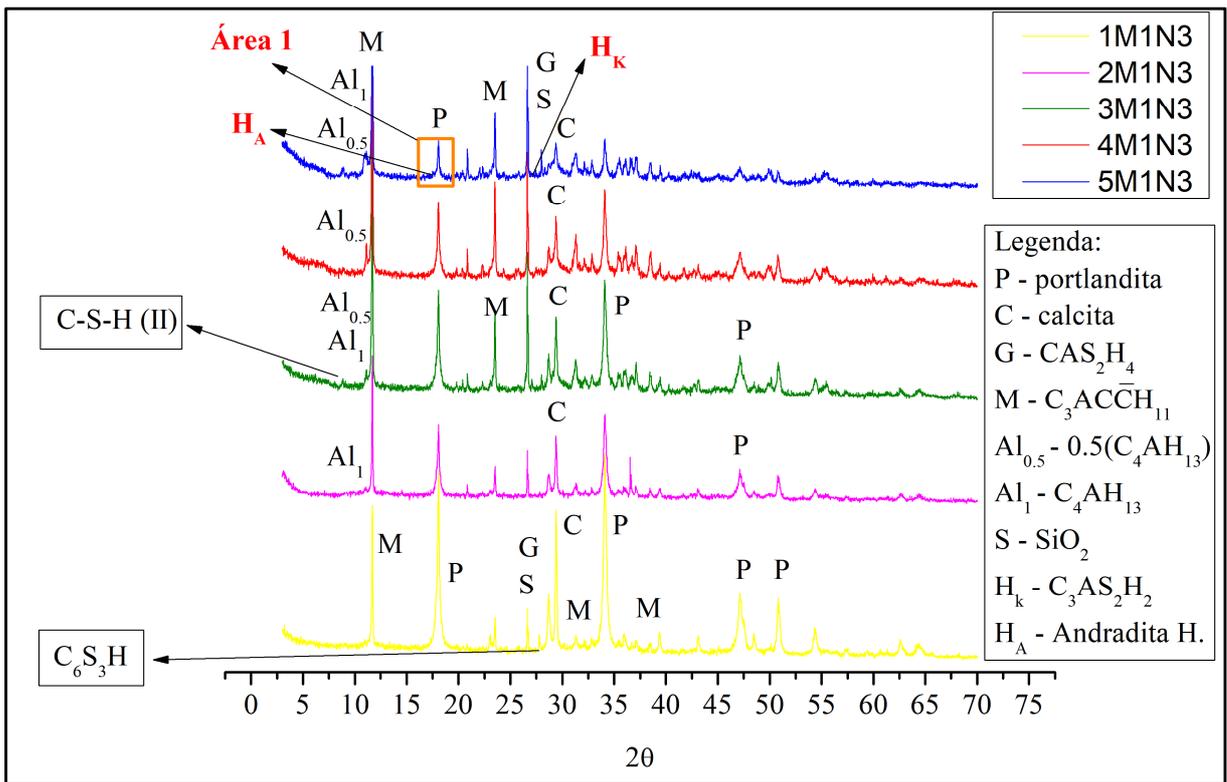
Apesar de haver um consumo maior da portlandita na 2M1N3 que na 3M1N3, os produtos hidratados formados pelas reações pozolânicas identificadas na proporção 3M1N3 demonstram que houve um maior quantitativo de produtos hidratados com picos característicos com menor intensidade, tais como: o C-S-H, gismondina e do monocarboaluminato, que tiveram picos mais intensos que na amostra 2M1N3 (Figura 60).

A cristalização do C-S-H (II) foi detectada na amostra 3M1N3. O composto é formado pela hidratação da alita (C₃S) ou do polimorfo da belita (β-C₂S). Este tipo de C-S-H é

característico das reações de hidratação prolongada a temperatura ambiente (Taylor, 1997, p. 133 e 134).

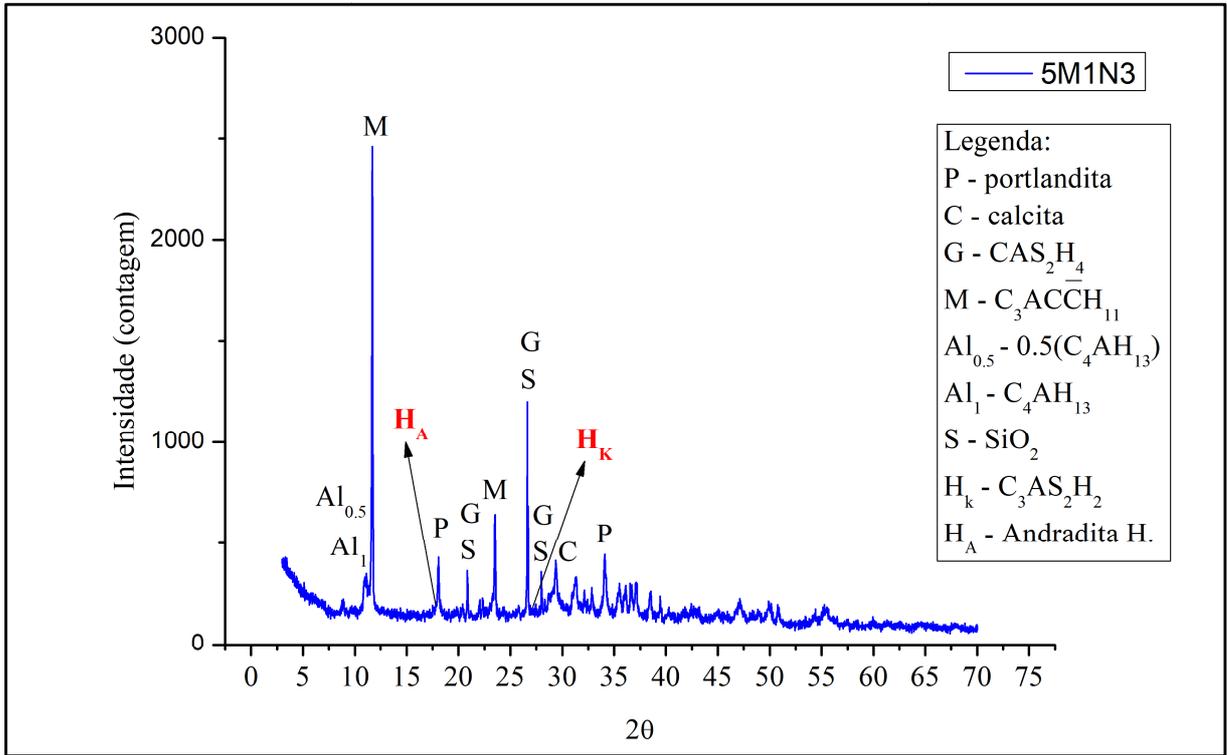
A proporção 5M1N3 cristalizou andradita hidratada e a hibschita ($C_3AS_2H_2$), ambas com sistema cristalino cúbico (Figura 61). O pico que identificou a presença da hibschita situa-se na $27,47^\circ$ (2θ), onde não havia a sobreposição de picos com outros compostos. A andradita hidratada foi identificada pelo pico $17,591^\circ$ (2θ). Outros compostos foram também identificados no difratograma da 5M1N3, tais como: monocarboaluminato ($C_3AC\bar{C}H_{11}$), os aluminatos de cálcio hidratados [$0,5(C_4AH_{13})$ e C_4AH_{13}], a gismondina (CAS_2H_4), calcita, C-S-H, larnita e cristobalita. Esta última proveniente do metacaulim que possuía esta fase cristalina. A Figura 62 mostra o pico utilizado neste estudo para a identificação da andradita hidratada.

Figura 60 – Difratogramas das amostras com M1 mantidas por 90 dias na cura a temperatura ambiente



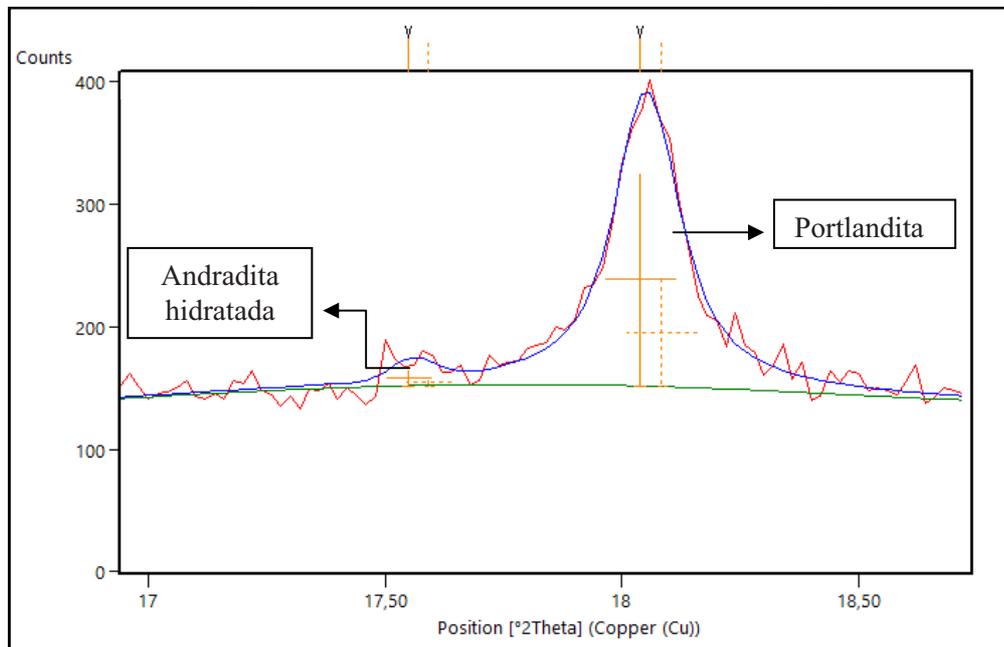
Fonte: A Autora (2019)

Figura 61 – Difratograma da amostra 5M1N3



Fonte: A Autora (2019)

Figura 62 – Pico de identificação da andradita hidratada na 5M1N3 situado na 17,591° (2θ)

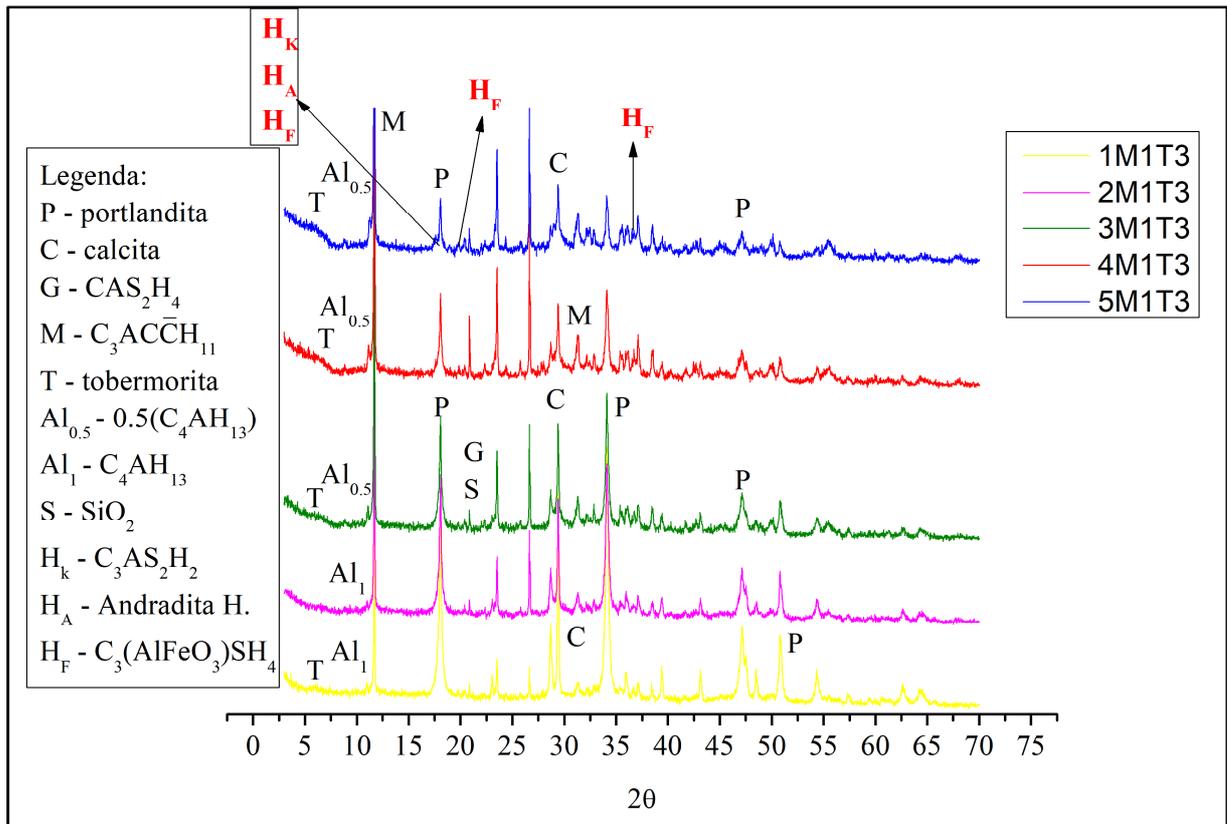


Fonte: A Autora (2019)

A cura térmica propiciou a formação da tobermorita nas proporções, assim como houve o consumo do hidróxido de cálcio em detrimento da cristalização da calcita nas

amostras com maiores teores de metacaulim. A formação de produtos hidratados mostra que a cura térmica, como nos meses seguintes, continuou a propiciar o aceleramento das reações pozolânicas. Em relação às hidrogranadas, só a proporção com 50% de metacaulim teve a formação das fases cúbicas. Entretanto, foram três fases identificadas. A Figura 63 mostra as proporções submetidas à cura térmica.

Figura 63 – Difratogramas das amostras com M1 mantidas por 90 dias na cura térmica

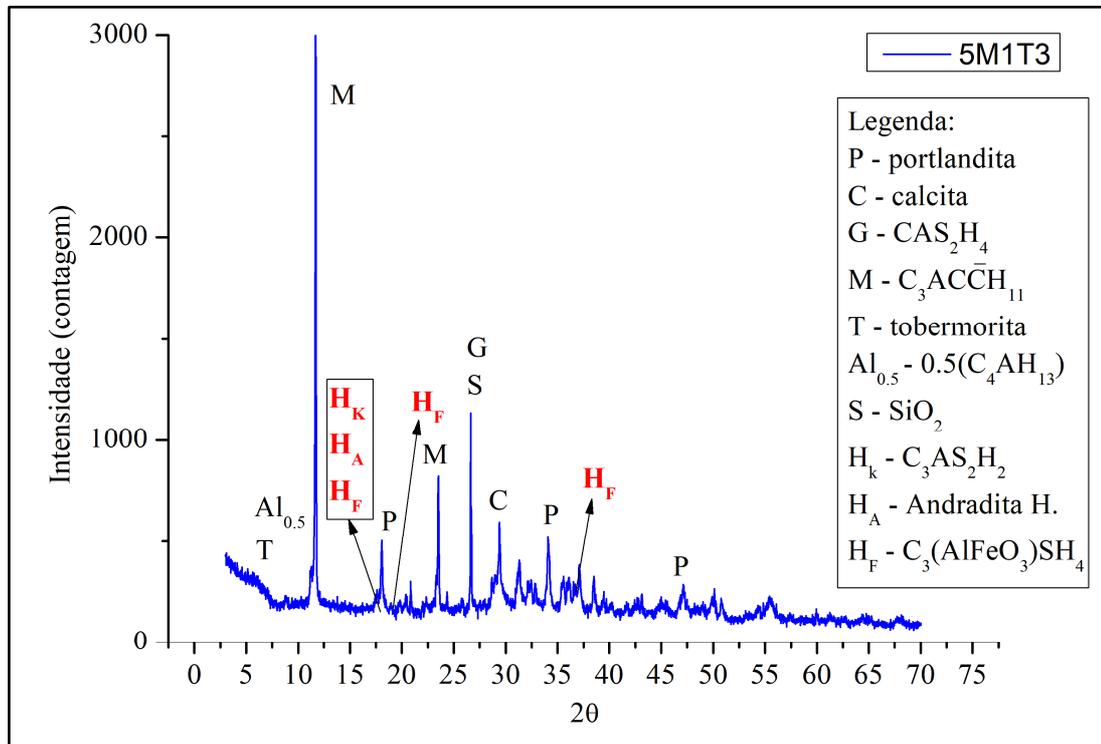


Fonte: A Autora (2019)

O difratograma da 5M1T3 (Figura 64) indicou a existência de três tipologias de hidrogranadas, dentre elas: a andradita hidratada [C₃F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}], a [C₃(AlFeO₃)SH₄] e a katoita [C₃ASH₄]. Como ambas as fases estão situadas próximas ao pico 17° (2θ). Adotou-se a metodologia de aceite da ficha com o maior quantitativo de picos coincidentes no difratograma da proporção 5M1T3. Sendo aceita a ficha da andradita hidratada [C₃F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}], fase que já havia sido identificada nos meses anteriores na proporção com 50% de metacaulim mantida na cura térmica. A fase da hidrogranada com Fe foi aceita em virtude de ter dois picos dos quais não há sobreposição (e/ou coincidência) dos mesmos em relação a nenhuma outra fase aceita no programa HighScore Plus. Os picos em que não existe a sobreposição de nenhuma fase são os situados na posição: 20,221° (54) e 39,728° (61) na 2θ.

A terceira fase, a katoita (polimorfo da katoita com quatro moléculas de água) foi determinada como traços em virtude da sobreposição dos picos em relação às demais fases cristalinas identificadas na proporção.

Figura 64 – Difratoograma da proporção 5M1T3

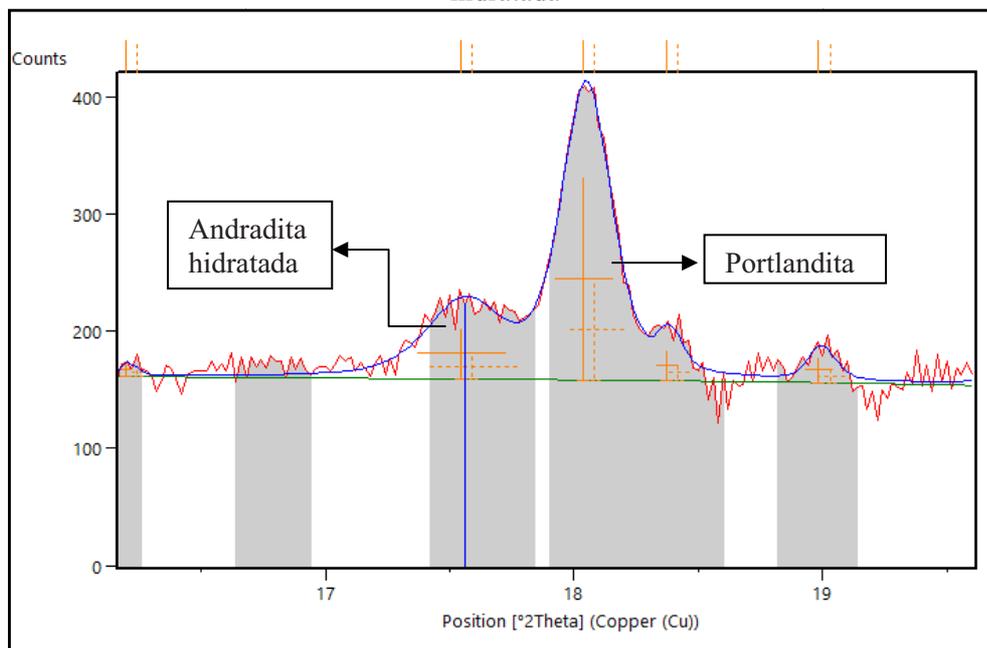


Fonte: A Autora (2019)

A Figura 65 mostra parte do difratograma em que aparece o pico na posição $17,591^\circ$ (2θ) da proporção 5M1T3. Tal pico caracterizou a andradita hidratada. Percebe-se que o pico possui uma maior intensidade em relação à mesma proporção metacaulim/cal de 0,56 mantido na cura a temperatura ambiente. Desta forma, a cura térmica mostrou ser um fator para o provável aumento da cristalização da fase cúbica da hidrogranada.

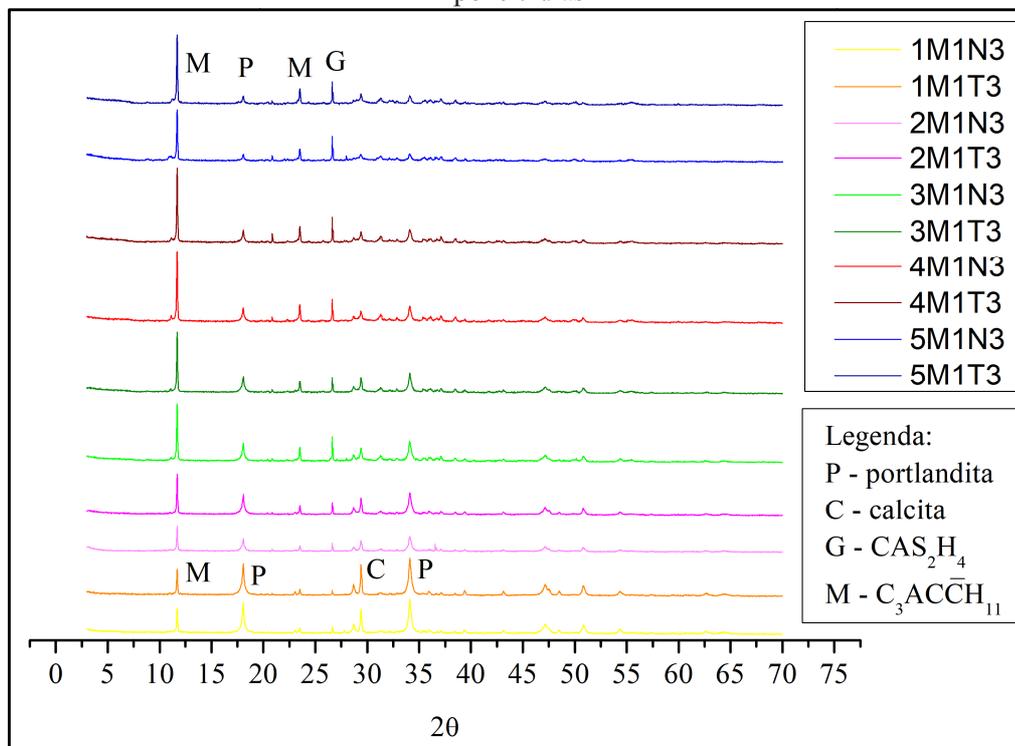
Aos 90 dias de cura, houve um incremento nas intensidades dos picos do monocarboaluminato e da gismondina em relação aos 60 dias de cura. Isso demonstra que até a data estudada nas proporções com maiores teores de metacaulim M1 ainda há hidróxido de cálcio disponível para as reações pozolânicas e material amorfo para propiciar a ativação da reação. Fato que é comprovado pela identificação dos picos de portlandita nas amostras com maior teor de metacaulim (Figura 66).

Figura 65 – Parte do difratograma da amostra 5M1T3 que mostra a formação do pico de andradita hidratada



Fonte: A Autora (2019)

Figura 66 – Proporções mantidas nas curas a temperatura ambiente e na térmica com metacaulim M1 por 90 dias



Fonte: A Autora (2019)

Dentre os estudos pesquisados, não há menção de identificação da formação de hidrogranadas com teor de ferro nas pastas e/ou argamassas com metacaulim e cal. Alguns

estudos questionam a possibilidade de reversão da stratlingita e do aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) em katoita, como o caso dos estudos de Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006). Esses estudos mencionam que não há evidências de conversão de fases hexagonais metaestáveis (C_2ASH_8 e C_4AH_{13}) em fase cúbica (hidrogranadas com variáveis combinações, $C_3AS_zH_{6-2z}$). Entretanto, Serry *et al.* (1984) disseminaram este pensamento.

Neste trabalho não foi possível também observar esta conversão da stratlingita em hidrogranada, mas percebeu-se que houve um decréscimo da fase do aluminato de cálcio nas amostras em que houve a cristalização das hidrogranadas.

Em relação à formação de hidrogranadas com teor de Fe, Taylor (1997, p. 170) afirma que o Al^{3+} pode ser parcialmente substituído pelo Fe^{3+} . Em relação ao Si, pode haver a completa substituição de Si^{4+} por $4H^+$, dando origem a polimorfos, tais como: C_3AH_6 , C_3FH_6 , C_3AS_3 , C_3FS_3 .

Passaglia e Rinaldi (1984) também relatam a substituição da Si por 4H, mas os autores não tratam neste trabalho das hidrogranadas com teor de Fe. Contudo, informam que há um gradual decréscimo nas intensidades dos ângulos de reflexão com o incremento da Si.

Tal afirmação dos autores, pode explicar a dificuldade de identificação das hidrogranadas na difração de raio-X por terem picos com baixa intensidade e assim necessitem de utilização de fendas divergentes menores para haver uma maior ampliação dos dados nos espectros de raio-X, assim como recursos no software para identificar picos de menor amplitude.

Dilnesa *et al.* (2014) descrevem as possíveis tipologias ou polimorfos das hidrogranadas, dentre elas as com teor de Fe em substituição ao Al. Entretanto, os autores estudaram as hidrogranadas sintetizadas e não a possibilidade formação destes compostos no sistema $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

Assim como dito anteriormente na Introdução deste estudo, há uma lacuna sobre a formação de hidrogranadas com teor de Fe, principalmente relacionadas como produto de hidratação do metacaulim e a cal. Fato que compromete o entendimento sobre a durabilidade e as características mecânicas das intervenções com o material que tem começado a ser utilizado em obras de restauro em patrimônio edificado no Brasil.

4.1.2 Resultados e análises do metacaulim M2

Esta etapa do trabalho compreende os resultados das pastas do M2 ao longo do tempo de cura, analisando cada composto formado com este metacaulim a cada mês.

A proporção 1M2N1 teve a menor intensidade nos picos do monocarboaluminato dentre todos os metacaulins estudados nas proporções com 10%, o que é justificado pela reatividade do metacaulim M2 que possui apenas 57,1% de material amorfo para reagir com a portlandita.

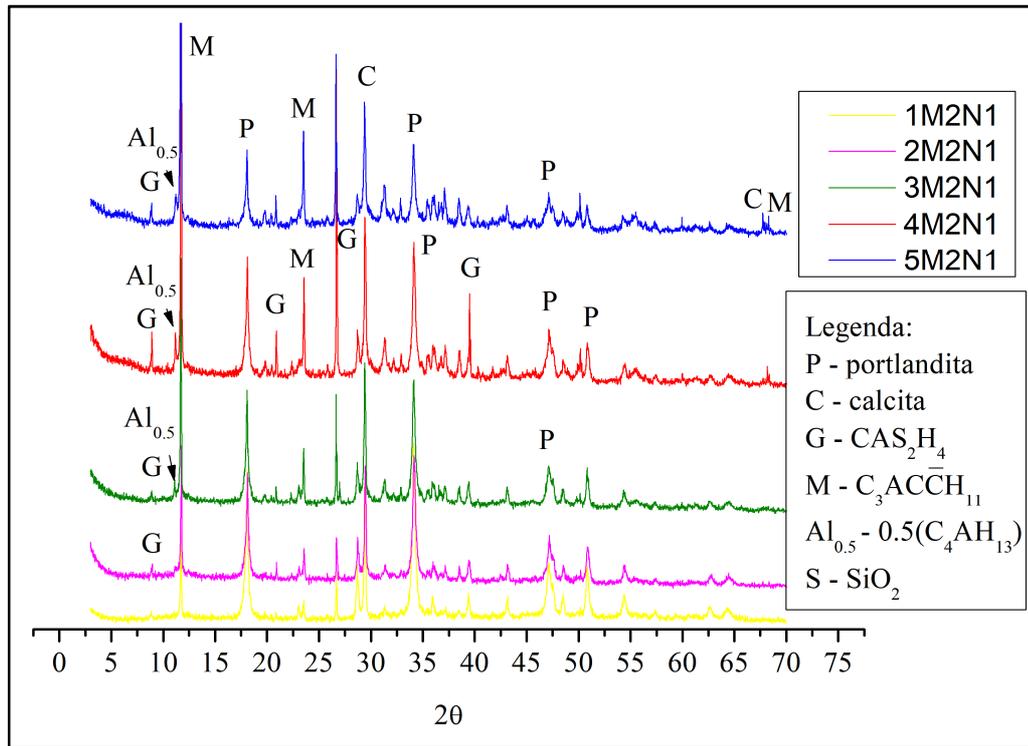
O C_4AH_{13} e seus polimorfos não foram identificados na amostra 1M2N1 durante o período de cura de três meses. Dentre as amostras com 10% de metacaulim M2, a fase do aluminato de cálcio hidratado só cristalizou na proporção 1M2T3.

Na proporção com 20% de metacaulim, o aluminato de cálcio hidratado [$0,5(C_4AH_{13})$ ou $C_2A_{0,5}H_{6,5}$] só cristalizou após o segundo mês de cura na amostra 2M2N2. O óxido de cálcio e alumínio (CA_7) foi detectado na amostra 2M2T1, e a larnita nas amostras com dois e três meses. A Tabela 30 mostra todas as fases cristalinas identificadas ao longo do estudo nas pastas com o metacaulim M2.

No primeiro mês de cura, o aumento na intensidade dos picos de gismondina ocorreu até quando houve adição de 40% de metacaulim, visto que na amostra 5M2N1 houve o aumento da intensidade do monocarboaluminato em detrimento da gismondina. A hipótese é condizente ao consumo de calcita na amostra, que tem correlação com a cristalização do monocarboaluminato (Figura 67).

É possível observar a presença de C-S-H, o polimorfo tobermorita 14 nm na amostra com 50% de adição de metacaulim M2, a 5M2T1. Entretanto, como aponta a literatura, a difração de raio- X muitas vezes não é uma técnica eficaz para a identificação das fases de C-S-H, visto que muitos dos polimorfos do C-S-H são amorfos e não possuem os planos cristalográficos repetitivos e definidos. Logo pode haver a cristalização de C-S-H nas pastas estudadas e não terem sido detectadas pela técnica.

Figura 67 – Proporções mantidas por um mês na cura a temperatura ambiente com M2



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 30 – Compostos cristalinos formados com M2

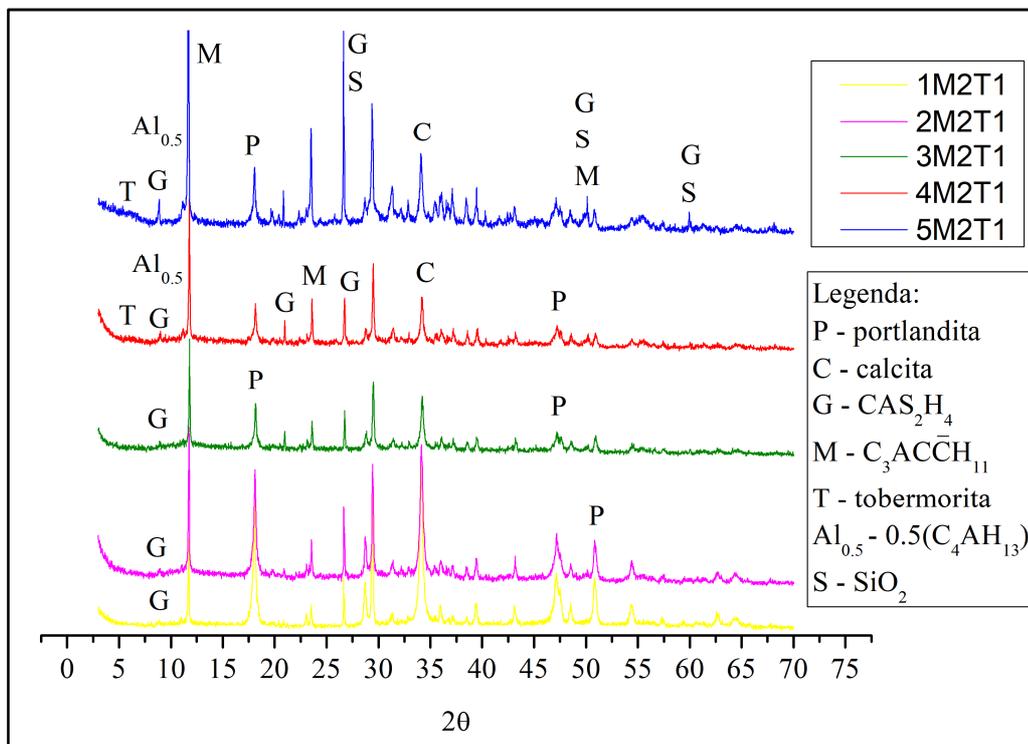
	1M2N1	2M2N1	3M2N1	4M2N1	5M2N1	1M2T1	2M2T1	3M2T1	4M2T1	5M2T1	1M2N2	2M2N2	3M2N2	4M2N2	5M2N2	1M2T2	2M2T2	3M2T2	4M2T2	5M2T2	1M2N3	2M2N3	3M2N3	4M2N3	5M2N3	1M2T3	2M2T3	3M2T3	4M2T3	5M2T3
P	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
G	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
S		X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
T										X									X	X									X	X
Al _{0.5}			X	X	X				X	X		X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X			X	X	X
Al ₁																										X				
L											X						X											X		
CA ₂							X														X									
CF ₂													X																	
C ₂ S			X																									X		
C ₃ S													X																	
C ₃ AFe ₂			X																					X						

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – C₃ACCH₁₁, G - CAS₂H₄, Al_{0.5} - 0,5 (C₄AH₁₃), Al₁ - C₄AH₁₃, S – SiO₂, T – C₅S₃H₉, L – larnita, C₃S – Ca₃SiO₅, C₂S – Ca₂SiO₄, CF₂ – CaFe₄O₇, CA₂ – CaAl₄O₇, C₃AFe₂ – Ca₃(Al,Fe)₂O₆.

Fonte: A Autora (2019)

No primeiro mês, a cura térmica favoreceu a formação de tobermorita 14 nm nas amostras 4M2T1 e 5M2T1. Houve também um acréscimo gradual nas fases da gismondina e do monocarboaluminato com o aumento do teor de metacaulim (Figura 68).

Figura 68 – Difratomogramas das proporções com M2 mantidas na cura térmica por um mês



Fonte: A Autora (2019)

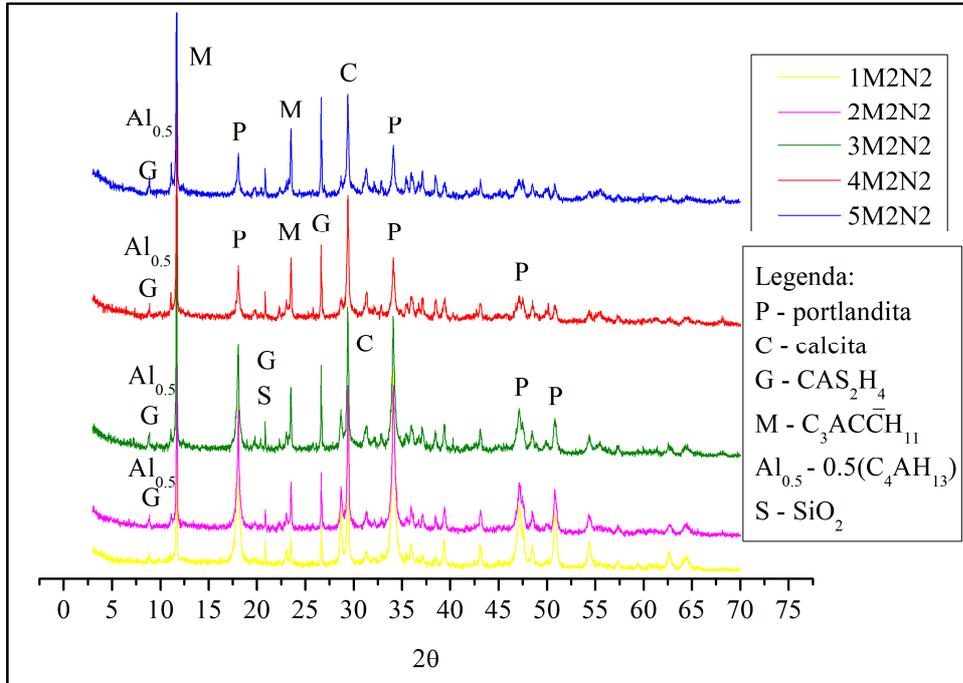
Aos dois meses, as amostras submetidas à temperatura ambiente continuaram a ter decréscimo nas intensidades dos picos da calcita e portlandita. A Figura 69 mostra que houve a cristalização da gismondina, monocarboaluminato e do aluminato de cálcio hidratado [$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$] nas amostras.

Ao comparar todas as amostras aos dois meses de cura (Figura 71), percebe-se que a cura térmica propiciou o aumento na intensidade dos picos do monocarboaluminato, fato atrelado a diminuição dos picos de portlandita. Quanto maior o teor de metacaulim na pasta, maior foi o consumo da portlandita e incremento dos picos do monocarboaluminato.

Aos dois meses, a fase preponderante das pastas foi o monocarboaluminato. Houve uma diminuição graduação dos picos de calcita nas amostras com até 40% de metacaulim, que pode ser explicado pelo consumo primeiramente da portlandita pelas reações pozolânicas. Entretanto, houve um aumento dos picos de calcita nas amostras com 4M2T2 e 5M2T2 (Figura 70), que tanto pode ser proveniente da carbonatação quanto pela preparação das

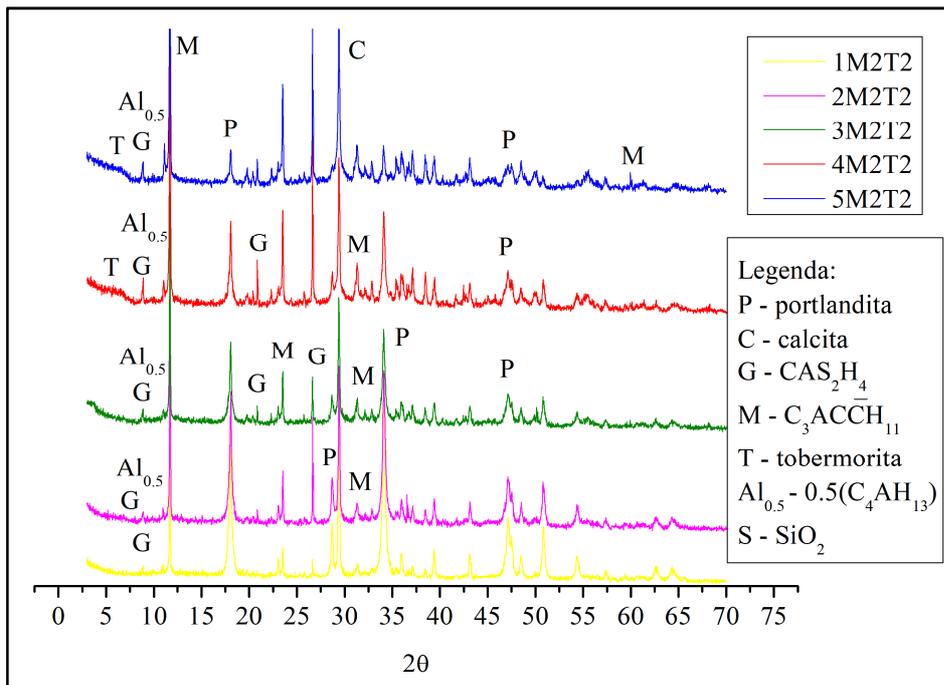
amostras, visto que houve também nestas amostras um aumento da intensidade dos picos de gismondina.

Figura 69 – Difratogramas das proporções com M2 mantidas por dois meses na temperatura ambiente



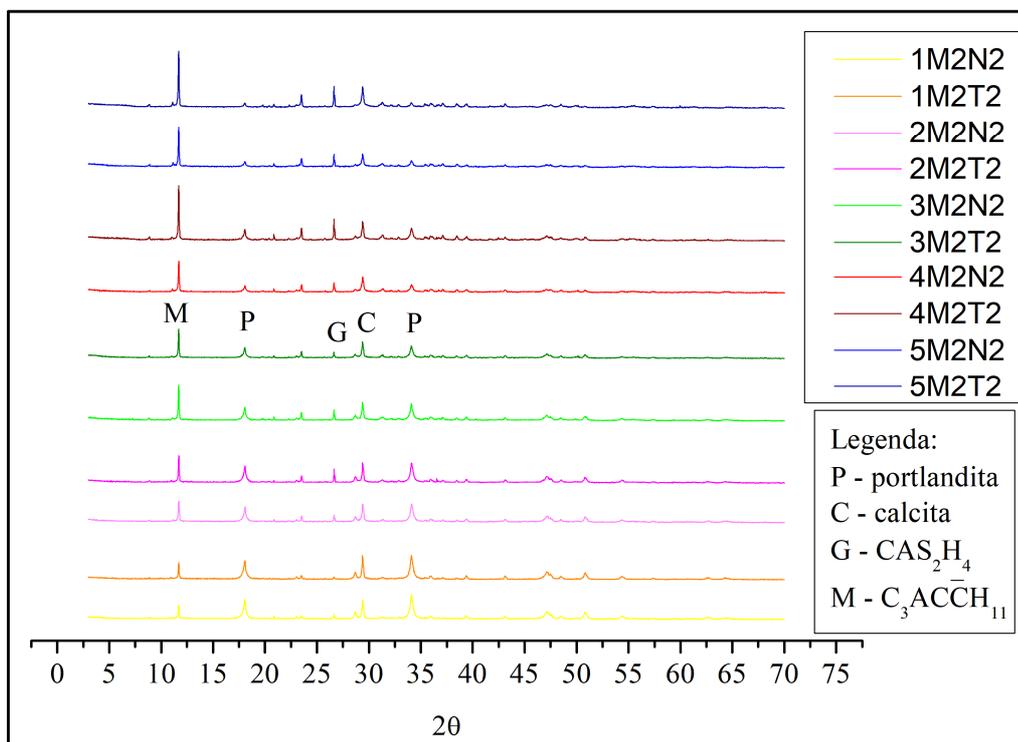
Fonte: A Autora (2019)

Figura 70 – Difratogramas das proporções com M2 mantidas por dois meses na cura térmica



Fonte: A Autora (2019)

Figura 71 – Difratoformas das proporções com M2 aos dois meses



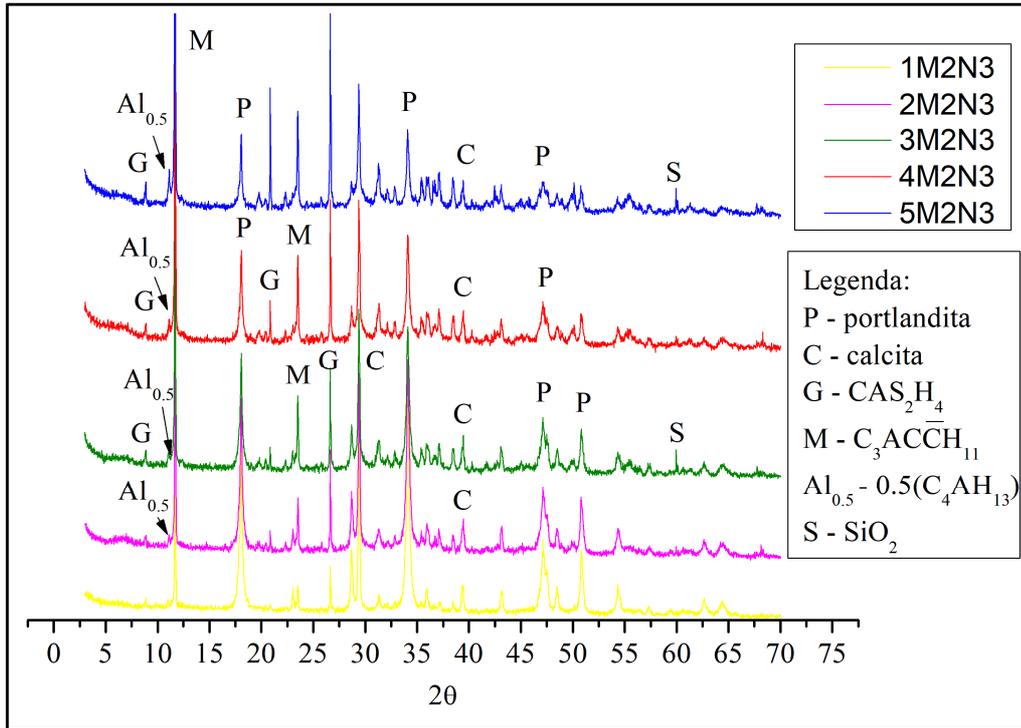
Fonte: A Autora (2019)

Aos três meses, é possível ver um leve decréscimo dos picos da calcita. Este comportamento se deve ao consumo do carbonato de cálcio na formação do monocarboaluminato, visto que esta última fase teve um acréscimo na intensidade de seus picos. A Figura 72 mostra também a cristalização da gismondina nas proporções.

A cura térmica favoreceu a cristalização da gismondina, demonstrado pelo aumento na intensidade de seus picos. Esta fase cristalina teve picos mais intensos nas proporções com maiores teores de metacaulim (Figura 73).

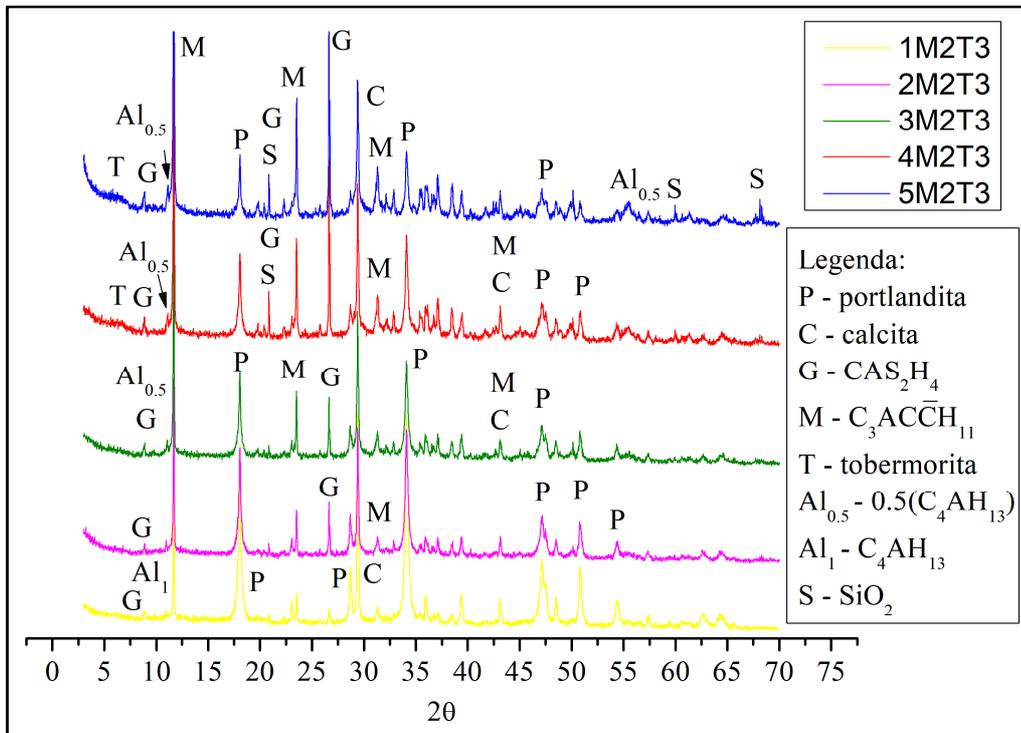
As amostras com metacaulim M2 apresentaram a mesma formação de compostos com o decorrer das idades estudadas (Tabela 30), havendo pequenas variações. Uma das características das pastas com metacaulim M2, foi o aumento na intensidade dos picos do monocarboaluminato e da gismondina, seguidos dos decréscimos dos picos da portlandita e da calcita ao longo do tempo (Figura 74).

Figura 72 – Difratomogramas das proporções com M2 aos três meses mantidos na temperatura ambiente



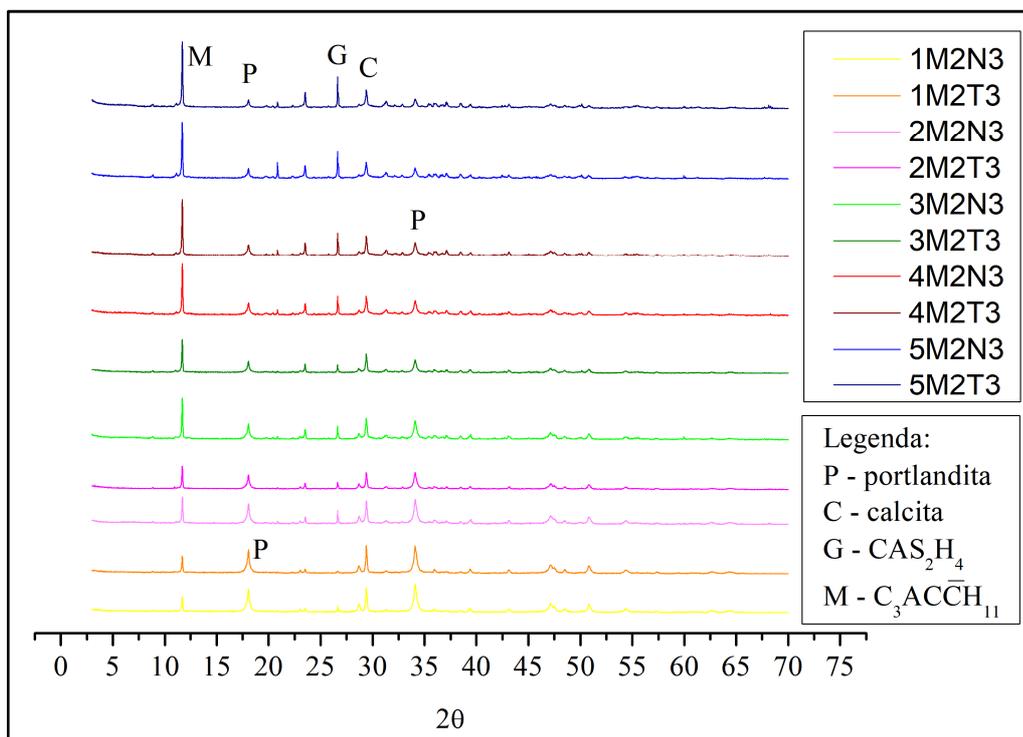
Fonte: A Autora (2019)

Figura 73 – Difratomogramas das proporções com M2 aos três meses mantidos na cura térmica



Fonte: A Autora (2019)

Figura 74 – Difratoogramas das proporções com M2 aos três meses de cura



Fonte: A Autora (2019)

O aumento nas intensidades dos picos está relacionada com a maior cristalinidade das fases e também pelo teor semi-quantitativo das fases cristalinas, estes dados são apresentados pelo programa HighScore Plus. A gradativa diminuição na intensidade dos picos de portlandita no decorrer do estudo aponta para o consumo pelas reações pozolânicas e pela carbonatação, dando origem ao aumento da calcita.

Aos três meses de cura é possível notar um leve decréscimo dos picos da calcita nas amostras com maiores teores de metacaulim em relação às amostras com menores teores da pozolana. Combinadamente a este fator, há um maior consumo de portlandita nas amostras com maiores teores de metacaulim do que as proporções com menores teores, o que se pode concluir que o hidróxido de cálcio disponível foi consumido primeiramente pelas reações pozolânicas do que pela reação da carbonatação.

A carbonatação foi minimizada pelo armazenamento durante o período de cura para que as reações pozolânicas fossem favorecidas. Entretanto, a principal fase deste estudo com metacaulim M2 foi monocarboaluminato, que é proveniente da reação com carbonato de cálcio, e que pode estar presente tanto na cal hidratada contendo um teor carbonato de cálcio, como produzido durante o período de cura e/ou preparação da amostra para ensaio. O

monocarboaluminato é a fase cristalina que possuiu o maior teor semi-quantitativo nas amostras com M2 aos três meses.

As proporções com 50% de metacaulim M2 tiveram um acréscimo gradual nas intensidades dos picos da gismondina, que teve as intensidades desta fase mais elevadas que as demais proporções com metacaulim M2. O incremento da intensidade dos picos da gismondina teve variações a depender da cura, sendo um pouco mais intenso na cura térmica. Entretanto, este incremento de intensidade não superou as dos picos do monocarboaluminato.

O aluminato de cálcio hidratado, nas primeiras idades e nas proporções com menores teores de metacaulim M2, não foi detectado nos difratogramas. Contudo, aos três meses de cura, a fase cristalina é identificada e percebe-se um aumento da intensidade dos picos, principalmente nas proporções com 50% de metacaulim M2. O composto é importante, pois é metaestável e colabora para a formação de outros, como as das hidrogranadas. Entretanto, não foram identificadas as fases desta última nas pastas até o período de cura estudado.

Dilnesa *et al.* (2014) afirmam que C_4AH_X é metaestável, e que esta fase OH-AFm precipita-se na fase inicial, em geral transforma-se em C_3AH_6 . A C_3AH_6 é uma Al-katoita proveniente do sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$ em diferentes temperaturas, e que é termodinamicamente estável de 25° a 250°C.

Desta forma, a presença e incremento das fases de aluminatos de cálcio hidratado nas pastas com metacaulim M2 pode ser um indício de hidrogranadas em idades mais avançadas.

Contudo, como explanado anteriormente, as principais fases cristalizadas identificadas nos difratogramas ao longo do período de cura com o metacaulim M2 foram:

- monocarboaluminato;
- gismondina;
- aluminatos de cálcio hidratados;
- calcita;
- portlandita;
- tobermorita 14 nm (cura térmica).

Os resultados das fases cristalinas ao longo do período estudado estão em acordo com Garneiro *et al.* (2012) e Aggelakopoulou *et al.* (2011), exceto pela ausência da cristalização da stratlingita e pela presença da gismondina.

O reduzido potencial reativo do metacaulim M2 mostrou ao longo do tempo de cura que influenciou na formação das fases cristalinas, assim como na formação de hidrogranadas. Diante dos resultados, presença da fase dos aluminatos de cálcio hidratados pode ser o

prejuízo em idades mais avançadas que haja a formação de stratlingita e/ou hidrogranadas devido a metaestabilidade dos compostos formados pelo sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Contudo, diante dos resultados, o metacaulim M2 possui uma homogeneidade na formação das fases cristalinas até 3 meses de cura nas temperaturas estudadas, e não houve a identificação dos picos de stratlingita e da hidrogranada na difração de raio-X em nenhuma das amostras.

4.1.3 Resultados e análises do metacaulim M3

No primeiro mês, as amostras com teor de metacaulim M3 apresentaram formação dos aluminatos de cálcio hidratados $[0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13}); (\text{C}_4\text{AH}_{13})]$, monocarboaluminato ($\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$), stratlingita, andradita hidratada, gismondina, calcita, portlandita e a formação de C-S-H nas primeiras idades.

Em todas as amostras com percentagem igual e acima de 30% de metacaulim, independentemente do tipo de cura, formaram o C-S-H no primeiro mês. Houve cristalização da gismondina nas amostras com cura térmica até os 30% de adição de metacaulim.

Os difratogramas das amostras com um mês de cura, que foram submetidas à temperatura ambiente, mostram a presença de portlandita e de calcita. Esta última pode ser em decorrência da preparação das amostras e/ou derivadas da instabilidade do monocarboaluminato como citado anteriormente. A exceção é a amostra 5M3N1, em que não foi possível identificar os picos referentes à portlandita, o consumo pelas reações pozolânicas desta última fase propiciou a formação da gellenita hidratada.

Na amostra 5M3N1 é possível observar a presença dos dois picos característicos da gellenita hidratada ou stratlingita que são $7,066^\circ$ (2θ) e $14,114^\circ$ (2θ) com a intensidade de 329,54(cts) e 92,83 (cts), respectivamente (Figura 75).

A stratlingita é descrita na literatura como composto metaestável, que em idades mais avançadas transforma-se em hidrogranada (Serry *et al.*, 1984). Contudo, neste estudo não foi possível fazer tal afirmação. Diversas pesquisas [Serry *et al.* (1984), Bakolas *et al.* (2006), Carneiro *et al.* (2012)] apontam a stratlingita como fase principal da reação entre a cal e o metacaulim. Entretanto no primeiro mês de cura com o metacaulim M3, a fase cristalina só esteve presente nas amostras ricas em metacaulim na proporção metacaulim/cal de 0,56 submetida à temperatura em torno de 27-28°C.

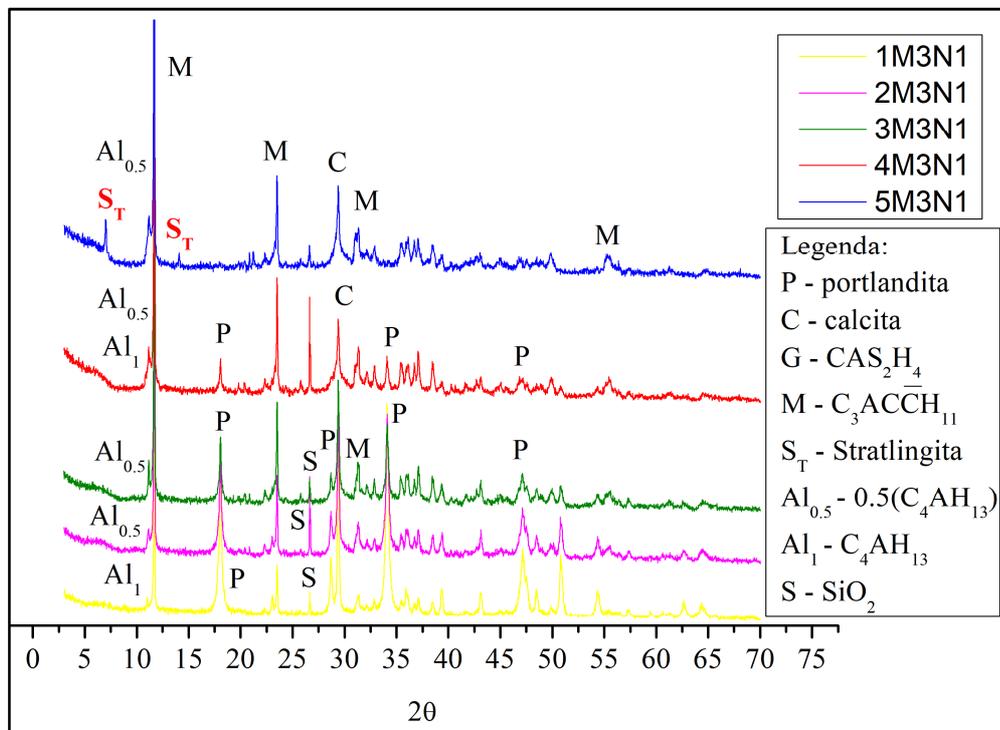
Contudo, tanto o estudo de Serry *et al.* (1984) quanto o de Bakolas *et al.* (2006) utilizam a proporção com teores de cal muito baixos. Bakolas *et al.* (2006) usaram a

proporção mínima de metacaulim/cal de 0,5. Serry *et al.* (1984) usaram a proporção 50:50 como sendo a com maior teor de cal, as demais o teor de metacaulim superava o quantitativo de cal.

Azerêdo (2012) informa que a stratlingita só aparece em misturas submetidas à cura úmida e com baixíssimo teor de CO_2 no ambiente. Quando isso não ocorre, a fase dominante é o monocarboaluminato.

Entretanto, neste estudo verificou-se que o teor de cal na mistura, atrelado a reatividade do metacaulim, somado a temperatura de cura são favoráveis ou não a formação da stratlingita. Constatando que a proporção metacaulim/cal é um dos principais fatores na formação da stratlingita, atrelado a minimização da carbonatação das amostras durante o período de cura. A Figura 75 mostra os difratogramas nas proporções com M3 no primeiro mês de cura submetidos à temperatura ambiente. Silva e Glasser (1992) informam da incompatibilidade entre a portlandita e a gelenita hidratada. Então, a presença da stratlingita quando o consumo de portlandita é acentuado procede.

Figura 75 – Difratogramas das proporções com M3 submetidos à temperatura ambiente durante um mês de cura

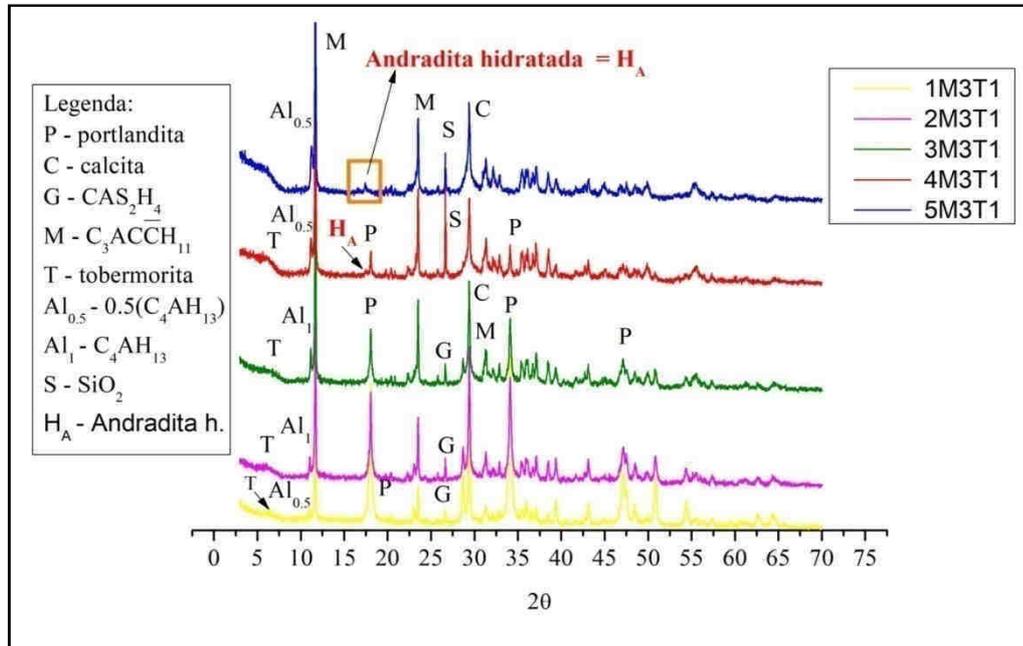


Fonte: A Autora (2019)

A cura térmica favoreceu a formação do monocarboaluminato, gismondina e da tobermorita nas amostras até 30% de adição de metacaulim (Figura 76). A andradita hidratada

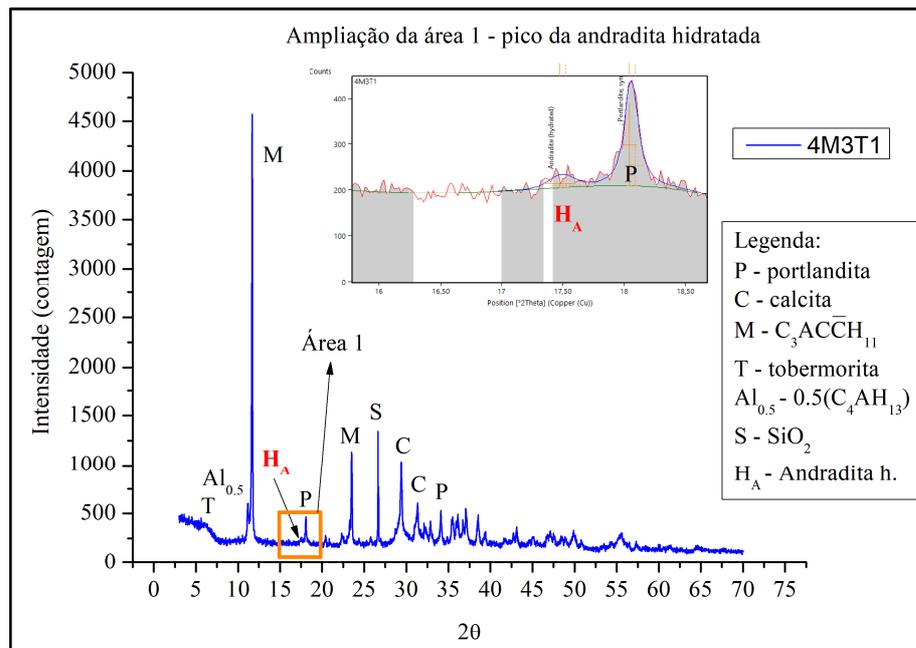
crystalizou na proporção de metacaulim/cal igual ou acima de 0,45 submetidas à cura entre as temperaturas de 45 – 50°C (Figura 77).

Figura 76 – Difratomogramas das proporções com M3 submetidas entre 45 – 50°C durante um mês de cura



Fonte: A Autora (2019)

Figura 77 – Difrátograma da proporção 4M3T1 com cristalização da andradita hidratada.



Fonte: A Autora (2019)

Dentre a revisão da literatura feita por este estudo, não há estudos em argamassas e/ou pastas de metacaulim e cal que tratem da formação de polimorfos de hidrogranada com átomos de Fe. Sabe-se que, conforme Dilnesa *et al.* (2014), as hidrogranadas que contém Fe são chamadas de hidroandradita ou andradita hidratada, e que sua nomenclatura está contida nos estudos de Plassaglia e Rinaldi (1984).

Sabe-se que, conforme Dilnesa *et al.* (2014) e Taylor (1997), os átomos de Si, Fe e o Mg disponíveis podem propiciar trocas, e que podem ocorrer trocas entre os átomos de Al por de Fe. Assim como nas grossulares podem ocorrer trocas de Si^{4+} por 4H^+ , formando C_3AH_6 .

As trocas de elétrons entre o Al e o Fe são explicadas pela quantidade de elétrons na camada de valência destes átomos. O Al tem três elétrons na última camada ou a camada mais externa (camada de valência) $[3s^2 3p^1]$, o Fe tem dois elétrons na última camada $[4s^2]$ (camada de valência). O átomo de Al liga-se ao O, o oxigênio tem na sua camada de valência 6 elétrons $[2s^2 2p^4]$, tendo mais estabilidade dos seus elétrons na camada de valência que o Al. Em busca de um arranjo altamente estável com 8 elétrons na camada de valência, átomos de valência baixa (igual ou inferior a 3), tendem a perder elétrons na camada de valência.

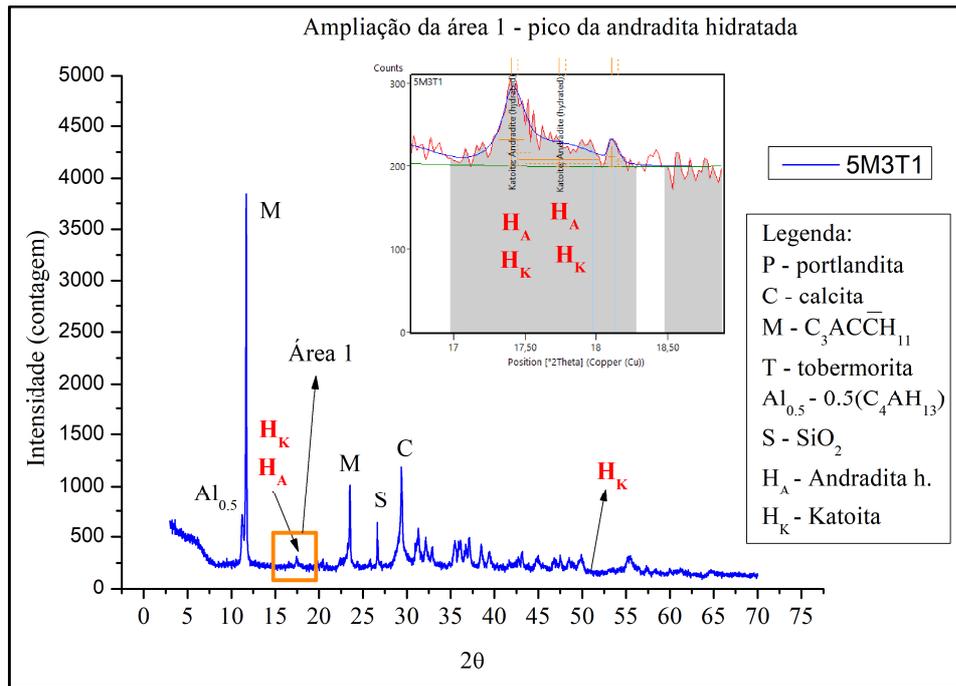
Segundo Callister (2008, p. 17), os elétrons pertencentes à camada de valência são de extrema importância, pois participam da ligação entre os átomos para formar agregados atômicos, e moleculares. Além disso, muitas propriedades físicas e químicas dos sólidos são baseadas nesses elétrons de valência.

Desta forma, há uma grande probabilidade de trocas iônicas entre os átomos de alumínio e ferro com o oxigênio. Havendo percentual de ferro disponível no sistema, as trocas são facilitadas pelas camadas de valência baixas do Al e do Fe, e logo havendo a possibilidade, há a formação de compostos como Fe-hidrogranada. Assim, é explicada a formação de hidrogranadas com átomos de Fe em sua composição em substituição ao átomo de Al.

A pasta 5M3T1 não apresentou picos referentes à portlandita e a tobermorita 14 nm, como as demais proporções, mas cristalizou uma tipologia de C-S-H, o $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$. Não há a cristalização da portlandita na 5M3T1. Foi identificado o pico em torno de 17° (2θ) dos polimorfos da hidrogranada, a andradita hidratada $[(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2 (\text{SiO}_4)_{1.65} (\text{OH})_{5.4})]$ e da katoita $(\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{1.97}(\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56})(\text{OH})_{9.44})$ no difratograma. Como as hidrogranadas identificadas possuem uma proximidade na posição dos picos e uma coincidência de picos grande, adotou-se a seguinte metodologia: foi aceita a ficha com maior probabilidade segundo o programa, que foi a andradita hidratada; a segunda fase foi identificada por um pico na

posição de $51,072^\circ$ (2θ) no difratograma que não tem coincidência de picos com a andradita hidratada e outras fases cristalinas, constatando-se a presença do polimorfo da katoita. A Figura 78 mostra o pico na posição em torno de 17° (2θ) e sua ampliação para a visualização dos picos de identificação da andradita hidratada e da katoita na posição $\sim 17^\circ$ (2θ).

Figura 78 – Difratograma da proporção 5M3T1 com a cristalização da andradita hidratada e da katoita



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 31 – Compostos cristalinos formados com um mês de cura com M3

Proporções	Compostos cristalinos
1M3N1	P, C, M, S, Al ₁
2M3N1	P, C, M, S, Al _{0,5}
3M3N1	P, C, M, S, Al _{0,5} , C-S-H
4M3N1	P, C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , C-S-H
5M3N1	C, M, S, Al _{0,5} , C-S-H, S _T
1M3T1	P, C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , T, G
2M3T1	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, T, C ₃ AFe ₂
3M3T1	P, C, M, S, Al _{0,5} , G, T
4M3T1	P, C, M, S, Al _{0,5} , H _A , C-S-H
5M3T1	C, M, S, Al _{0,5} , C-S-H, H _A , H _K

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – $C_3AC\bar{C}H_{11}$, G - CAS_2H_4 , Al_{0,5} - 0,5 (C_4AH_{13}), Al₁ - C_4AH_{13} , C_3AFe_2 – $Ca_3(Al,Fe)_2O_6$, S – SiO_2 , T – $C_5S_3H_9$, H_A – Andradita hidratada, H_K – katoita, S_T – stratlingita.

Fonte: A Autora (2019)

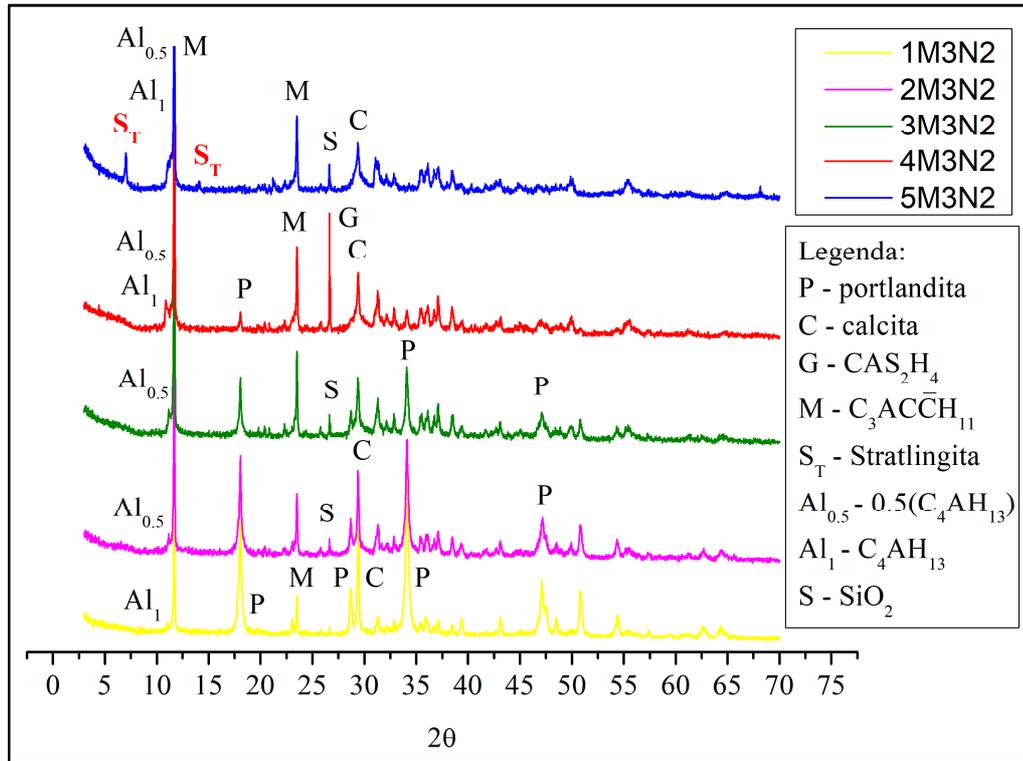
Desta forma, os compostos formados ao primeiro mês de cura até os 40 % de acréscimo de metacaulim M3 são: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , 0,5 (C_4AH_{13}), C_4AH_{13} , $\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, CAS_2H_4 , C-S-H. A tobermorita 14 nm aparece como fase cristalina nas amostras curadas na temperatura de 45 – 50°C. Nas amostras com 50% de adição de metacaulim, na cura aos 28°C, houve a cristalização da stratlingita; e na cura térmica, a formação da andradita hidratada e da katoita. Entretanto, a adição de 40% na cura térmica favoreceu a formação da andradita hidratada.

Aos 60 dias de idade, o difratograma da proporção 1M3N2 continua a apresentar os mesmos compostos cristalinos formados no mês anterior com o acréscimo da gismondina (Figura 79). A proporção 1M3T2 não possui o pico característico da fase cristalina 0,5 (C_4AH_{13}), mas sim a formação da fase cristalina de pico característico na posição 10,982° (2 θ) do aluminato de cálcio hidratado C_4AH_{13} . Há uma variação das proporções que detinham o 0,5 (C_4AH_{13}) e as que cristalizaram o C_4AH_{13} . Até 20% (independentemente da cura) houve a cristalização do C_4AH_{13} . As proporções com 30% cristalizaram a 0,5 (C_4AH_{13}). As proporções com 40% e 50% de metacaulim tiveram comportamentos distintos, as com cura a temperatura ambiente cristalizaram os dois compostos, as com cura térmica tão somente a formação do C_4AH_{13} . Tal fato se deve a estas fases terem um comportamento instável no decorrer do tempo, como apontado pelos autores Silva *et al.* (2014). As Figuras 79 e 80 mostram as proporções com M3 mantidas nas temperaturas ambiente e na cura térmica por dois meses, respectivamente.

Nas proporções com 30% de metacaulim, a 3M3N2 e 3M3T2 tiveram a fase cristalina de SiO_2 com pico característico situado a 2,675° (2 θ). Fato que ocorreu também na amostra 4M3T2. O comportamento se deve provavelmente a presença de sílica advinda do metacaulim, como fora detectado na difração do material na caracterização. Assim como a presença de larnita (C_2S) na proporção 4M3T2 provavelmente é decorrente da cal hidratada que contém o material. A fase cúbica da andradita hidratada foi detectada mais uma vez na amostra com 40% de metacaulim submetida à cura térmica (Figura 81).

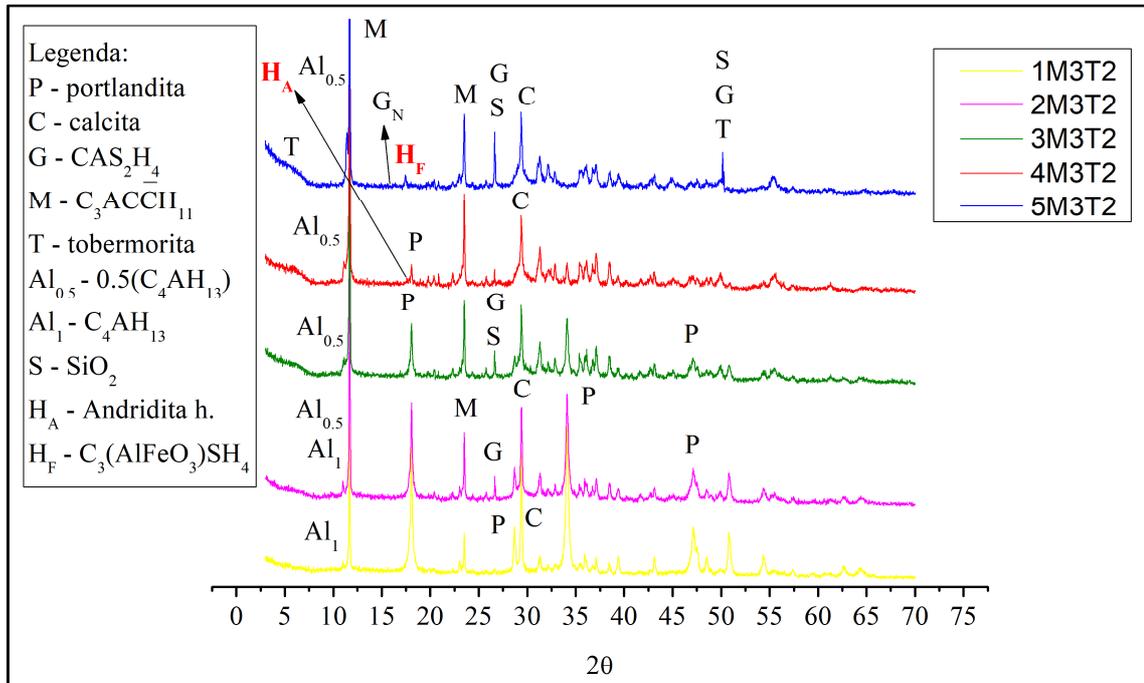
Não foi detectado a tobermorita 14 nm nas amostras com cura térmica como fora visto nos difratogramas aos 30 dias. Contudo, outros compostos cristalinos foram observados. As amostras acima de 20% de adição de metacaulim mantidas na cura a temperatura ambiente ocorreram a presença de $\text{C}_{1,5}\text{SH}_x$. A detecção do C-S-H no difratograma nem sempre é possível, pois o composto em grande parte assume a característica amorfa, como citado por Taylor (1997, p. 128).

Figura 79 – Difratomogramas das proporções com M3 na idade de dois meses mantidas na temperatura ambiente



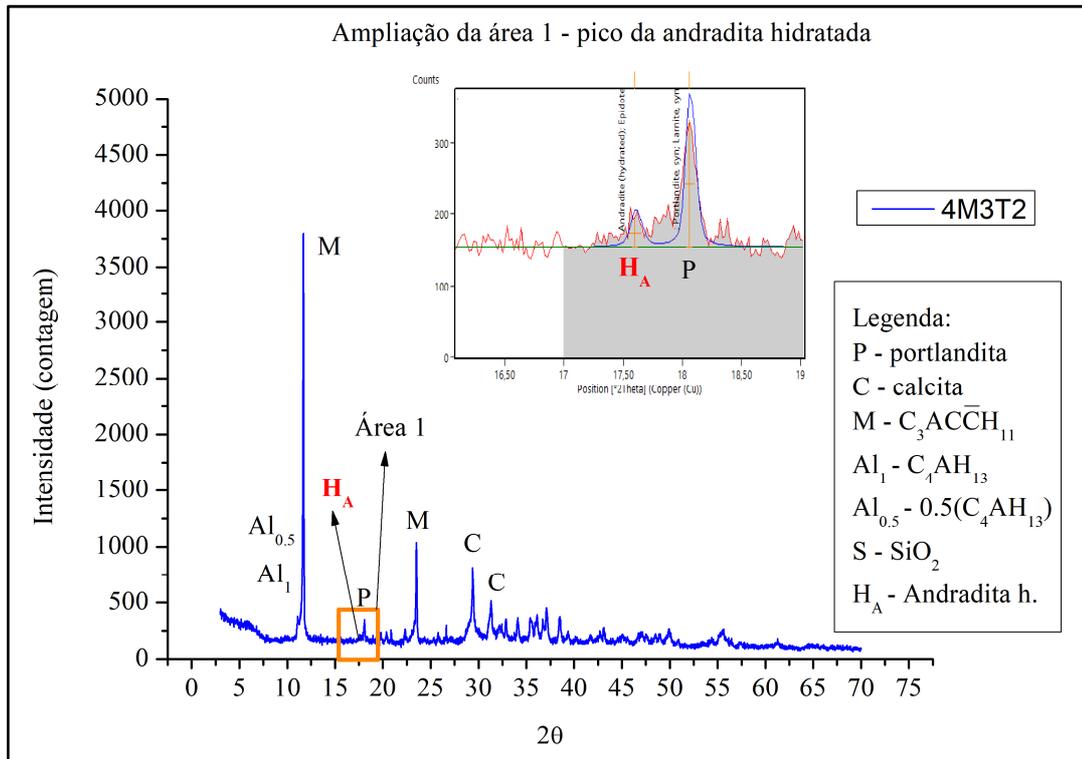
Fonte: A Autora (2019)

Figura 80 – Difratomogramas das proporções com M3 na idade de dois meses mantidas na cura térmica



Fonte: A Autora (2019)

Figura 81 – Difratoograma da proporção 4M3T2



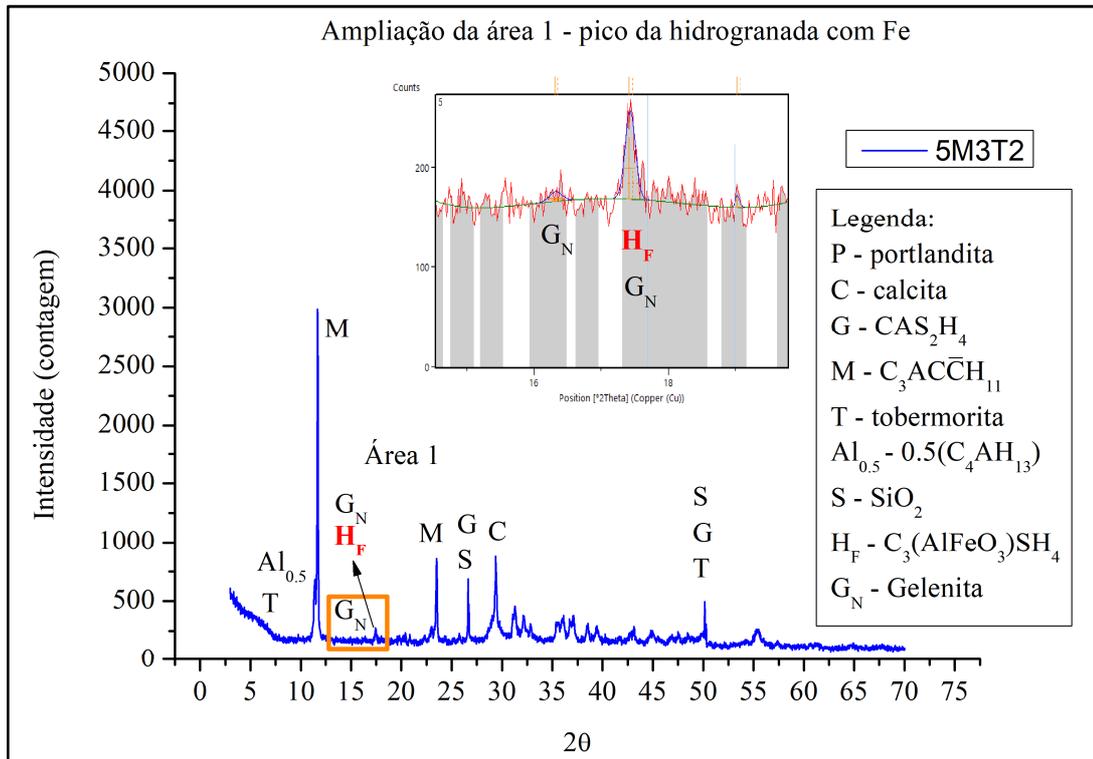
Fonte: A Autora (2019)

Não foi possível observar os picos característicos da portlandita nas proporções 5M3N2 e 5M3T2, o que denota o consumo de hidróxido de cálcio nas pastas. A cura a temperatura ambiente proporcionou a formação da gelenita hidratada na proporção com 50% em adição metacaulim (5M3N2). Contudo, a mesma proporção na cura térmica (5M3T2) favoreceu a formação de hidrogranada com Fe e a cristalização da gelenita ($C_2A_{1.11}S_{.78}H_{.11}$) (Figura 82).

A gelenita, polimorfo anidro da stratlingita, tem o pico situado em $17,492^\circ$ que se sobrepõe ao da hidrogranada identificada pelo pico $17,481^\circ$. Entretanto, o pico que caracterizou a gelenita foi o $16,306^\circ$ (2θ) de intensidade de 5,7, sendo o pico $17,492^\circ$ de intensidade muito inferior apresentado na difração da amostra, com intensidade de 3,0, e o programa aceitou a ficha da hidrogranada com ranking maior que a ficha da tetragonal. Diante disso, foram aceitas ambas as fichas.

Há a possibilidade da andradita hidratada [$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$] ser um polimorfo que se transforma com o tempo na $C_3(AlFeO_3)SH_4$, tendo em vista os resultados deste estudo, indicam que a primeira fase é um polimorfo intermediário, onde as trocas dos átomos estão acontecendo para a formação da hidrogranada com Fe, $C_3(AlFeO_3)SH_4$. Assim como acontece com os aluminatos de cálcio hidratados C_4AH_{13} e $0,5(C_4AH_{13})$.

Figura 82 – Difratoograma da proporção 5M3T2



Fonte: A Autora (2019)

É válido ressaltar que o sistema cristalino da gelenita é tetragonal ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma \rightarrow 7,6817\text{\AA}$, $7,6817\text{\AA}$, $5,0660\text{\AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)¹ diferentemente da stratlingita ou gelenita hidratada que é hexagonal ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ \rightarrow 5,7470\text{\AA}$, $5,7470\text{\AA}$, $37,6400\text{\AA}$; $90^\circ=90^\circ$, 120°)². A fase da hidrogranada com Fe é cúbica³. A gelenita apresenta 0.22 de molécula de H₂O em sua composição, e a stratlingita ou gelenita hidratada possui oito moléculas de água em sua composição. Além do que a gelenita apresenta diferenças no quantitativo de Al, Si, e O em relação à stratlingita.

Taylor (1997, p. 282) afirma que a stratlingita foi a primeira sintetização da reação do hidróxido de cálcio e o metacaulim, conforme Strassem e Strätling (1940). O autor menciona que dependendo das composições e das condições, reações similares acontecem com as pozolanas naturais produzindo C-S-H, stratlingita, hidrogranadas e C₄AH_x. Contudo, mesmo não sendo uma pozolana natural, diversos estudos apontam para a formação de stratlingita nas

¹ Dados obtidos pela ficha da difração de raio-X da gelenita, código – 01-089-6888.

² Dados obtidos pela ficha da difração de raio-X da stratlingita, código – 00-029-0285.

³ C₃(AlFeO₃)SH₄ – geometria da célula unitária é cúbica ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \rightarrow a=b=c=12,42\text{\AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), dados da ficha 00-032-0147. A andradita hidratada possui também geometria da célula unitária cúbica ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \rightarrow a=b=c=12,34\text{\AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

pastas de cal e metacaulim em temperatura ambiente, como nos estudos de Aggelakopoulou *et al.* (2011), Garneiro *et al.* (2012), e Azerêdo (2012).

O metacaulim M3 é o mais reativo dentre os analisados neste estudo, isso influenciou na cristalização da stratlingita desde o primeiro mês de cura a temperatura ambiente. Azerêdo (2012) afirma que a stratlingita só aparece na cura úmida e com baixíssimo teor de CO₂ no ambiente. Entretanto, todas as pastas neste estudo se mantiveram armazenadas em sacos selados durante o período de cura seja ela a temperatura ambiente seja a temperatura entre 45 – 50°C, o que minimizou a carbonatação das mesmas. Só houve cristalização da stratlingita com a relação de massa metacaulim/cal de 0,56, o que se pode concluir que três fatores culminaram na cristalização: a maior reatividade, o teor de pozolana e a temperatura de cura.

Tabela 32 – Compostos cristalinos formados com dois meses de cura com M3

Proporções	Compostos cristalinos
1M3N2	P, C, M, S, Al ₁ ,
2M3N2	P, C, M, S, Al _{0,5}
3M3N2	P, C, M, S, Al _{0,5} , C-S-H
4M3N2	P, C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , C-S-H
5M3N2	C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , C-S-H, S _T , CS
1M3T2	P, C, M, S, Al ₁ , G
2M3T2	P, C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , G, T
3M3T2	P, C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , G, T
4M3T2	P, C, M, S, Al _{0,5} , T, C-S-H, H _A , L, C _{3X}
5M3T2	C, M, S, Al _{0,5} , G, T, H _F , G _N

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – C₃AC \bar{C} H₁₁, G - CAS₂H₄, Al_{0,5} - 0,5 (C₄AH₁₃), Al₁ - C₄AH₁₃, S – SiO₂, T – C₅S₃H₉, H_A – Andradita hidratada, H_F – C₃(AlFeO₃)SH₄, S_T – stratlingita, L – larnita, CS – silicato de cálcio, C_{3X} – C₃AH_X, G_N – C₂A_{1,11}S_{0,78}H₁₁.

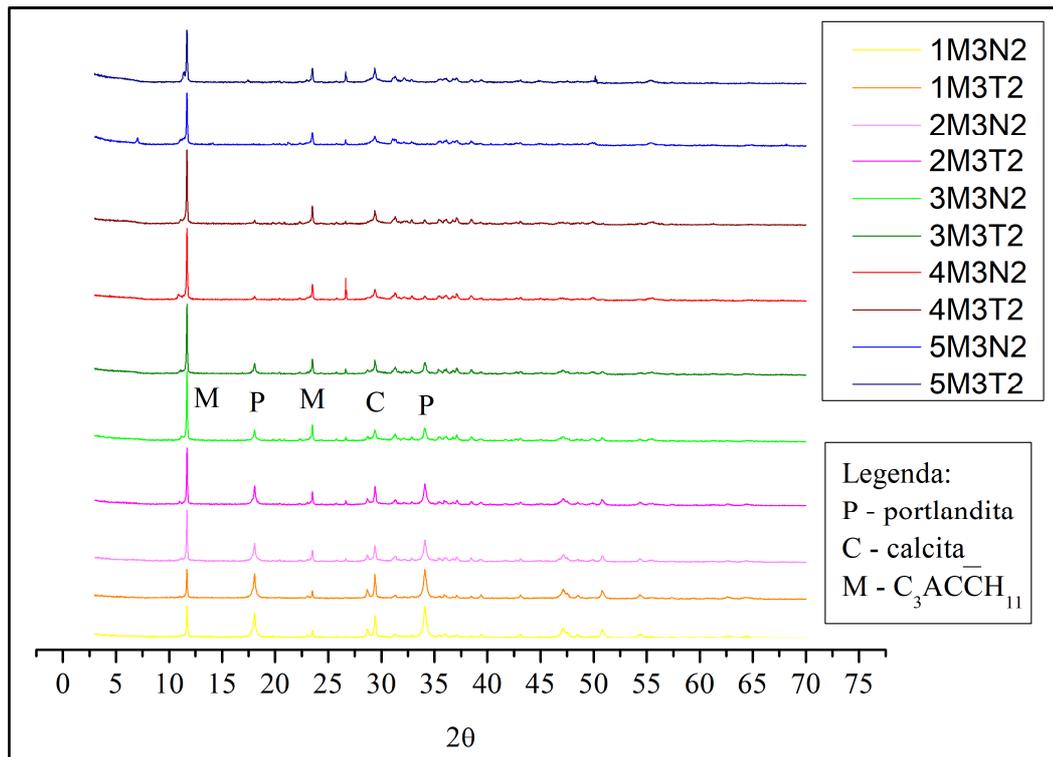
Fonte: A Autora (2019)

Aos dois meses de cura, pode-se concluir através dos resultados das amostras com metacaulim M3 que:

- até 20% de adição na cura ambiente, os compostos formados foram: a portlandita, a calcita, o monocarboaluminato (C₃AC \bar{C} H₁₁) e os aluminatos de cálcios hidratados [0,5 (C₄AH₁₃) e (C₄AH₁₃)];
- a adição de 50% do M3 e a cura a temperatura ambiente favoreceram a cristalização da stratlingita;
- a mesma adição de 50%, submetida cura térmica de 45-50°C, favoreceu a formação de compostos do grupo das hidrogranadas com a cristalização da katoita, andradita hidratada, e hidrogranada com Fe. Além da cristalização da gelenita;

- a gismondina não foi uma das fases principais formadas com o M3, e em algumas proporções a fase não cristalizou;
- o monocarboaluminato foi a fase preponderante até a proporção com 0,45 metacaulim/cal, independentemente do tipo de cura (Figura 83);
- a stratlingita foi a fase preponderante na proporção com 0,56 a temperatura ambiente.

Figura 83 – Difratomogramas das proporções com M3 aos dois meses de cura



Fonte: A Autora (2019)

Aos 90 dias de idade, a amostra 1M3T3 teve um pico de pouca intensidade de tobermorita 14 nm, diferentemente da amostra com mesmo teor de metacaulim, mas sem a cura térmica. De acordo com Meller *et al.* (2005), este tipo de C-S-H propicia o ganho de resistência mecânica aos materiais. O composto também se formou nas proporções 2M3T3, 3M3T3 e 4M3T3.

Aos três meses é possível identificar nas proporções em até 40%, o aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) como também traços de $(0,5(C_4AH_{13}))$. Indicando a metaestabilidade do composto com o passar do tempo. Conforme Taylor (1997, p. 170), a katoita (C_3AH_6) é um “produto de conversão” dos aluminatos de cálcio hidratados.

As amostras com proporção metacaulim/cal de 0,11 até 0,45, mantidas a temperatura ambiente e térmica, tiveram basicamente a mesma formação de compostos hidratados:

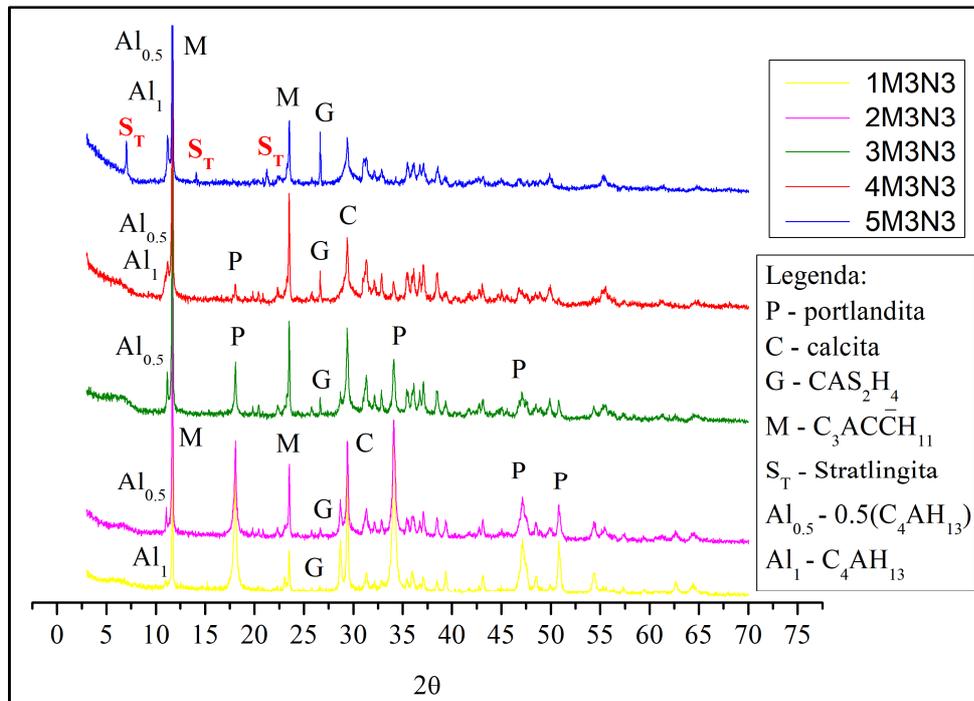
monocarboaluminato ($C_3AC\bar{C}H_{11}$), aluminatos de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) e traços de ($0,5(C_4AH_{13})$), calcita e gismondina (CAS_2H_4), além da presença da portlandita e de sílica livre, esta última proveniente do metacaulim (Figura 84 e Figura 85).

No difratograma da amostra 4M3T3 foi perceptível o pico na posição $17,533^\circ$ (2θ) referente a andradita hidratada e cristalização da katoita (C_3ASH_4). Há uma sobreposição do pico em torno de 17° (2θ), mas a andradita hidratada foi identificada pelo pico $53,505^\circ$ em que não há sobreposição de outros compostos, e a hidrogranada identificada pelo pico $27,140^\circ$ (Figura 86).

A katoita identificada na amostra 4M3T3 foi reportada por Taylor (1997, p. 170 e 171). O autor menciona os polimorfos da katoita formados com a substituição dos átomos por Fe, dentre eles esta $X=0$ na equação $C_3A_{1-x}F_xSH_4$, que propicia a formação da C_3ASH_4 . A fase é cúbica, assim como os demais polimorfos encontrados neste estudo.

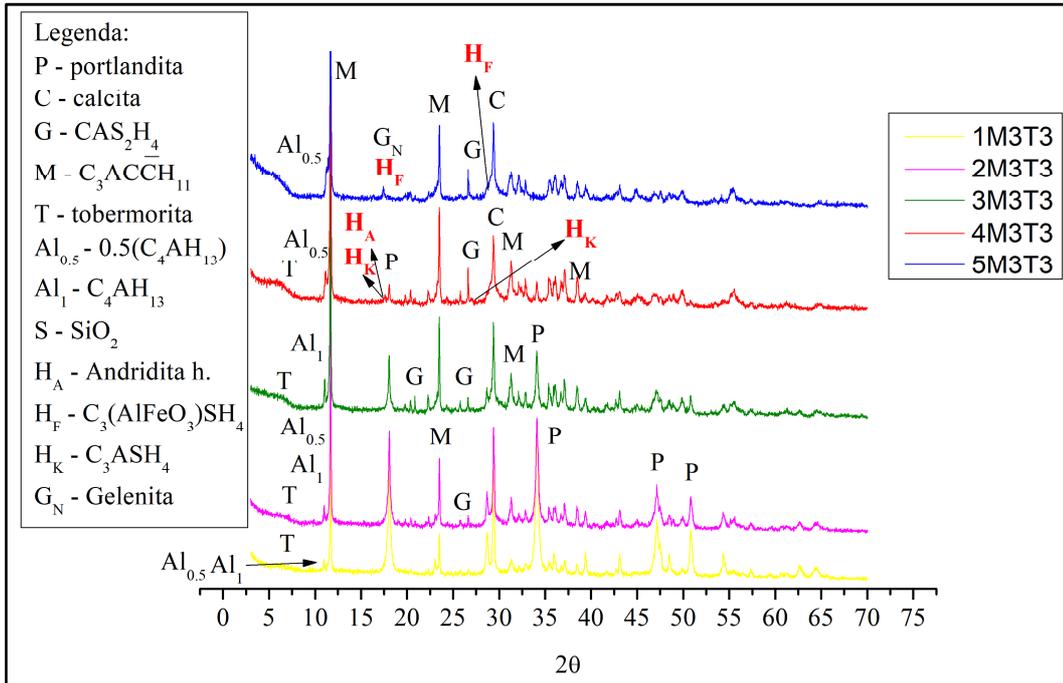
Aos três meses, a 5M3N3 continuou a apresentar os picos $7,066^\circ$ (2θ) e $14,114^\circ$ (2θ) que caracterizam a presença de stratlingita. Os difratogramas mostraram que houve o consumo total de portlandita nas amostras com 50% de metacaulim que ocorreu desde o primeiro mês na 5M3T1 e aos 60 dias na 5M3N2.

Figura 84 – Difratogramas das proporções com M3 na idade de três meses mantidas na temperatura ambiente



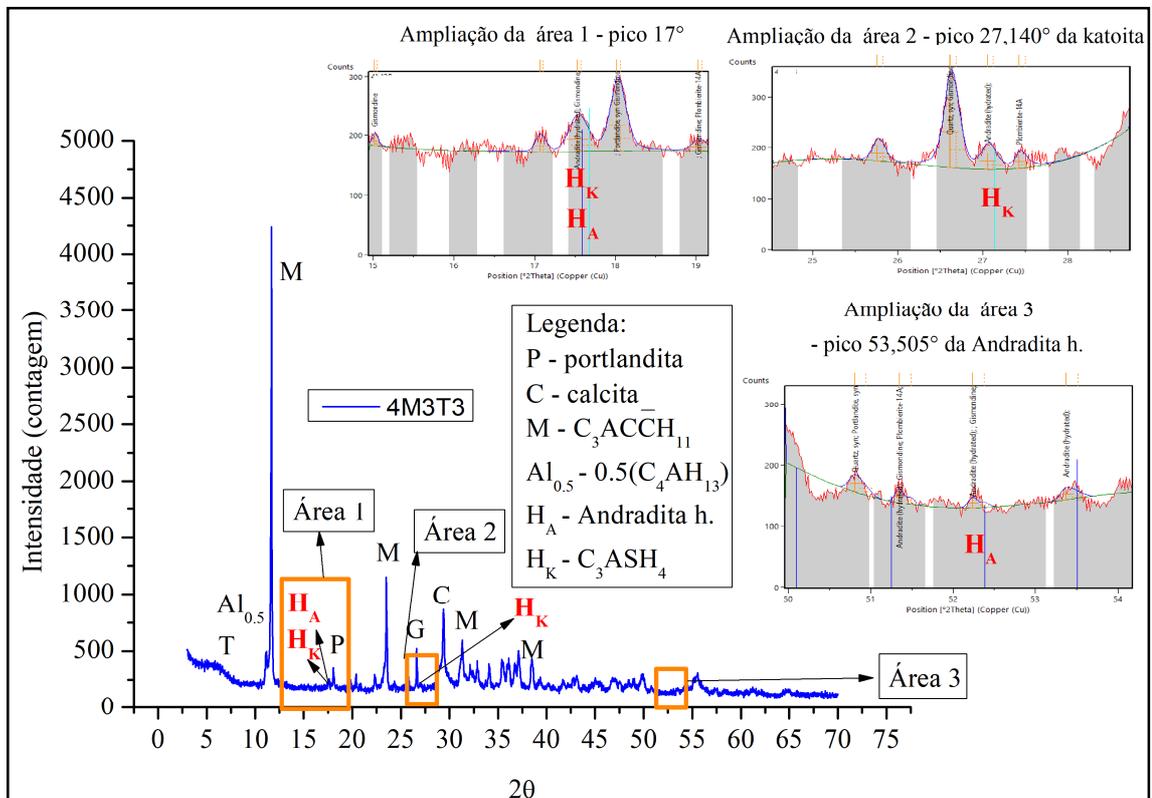
Fonte: A Autora (2019)

Figura 85 – Difratomogramas das proporções com M3 na idade de três meses mantidas na cura térmica



Fonte: A Autora (2019)

Figura 86 – Difrátograma da proporção 4M3T3



Fonte: A Autora (2019)

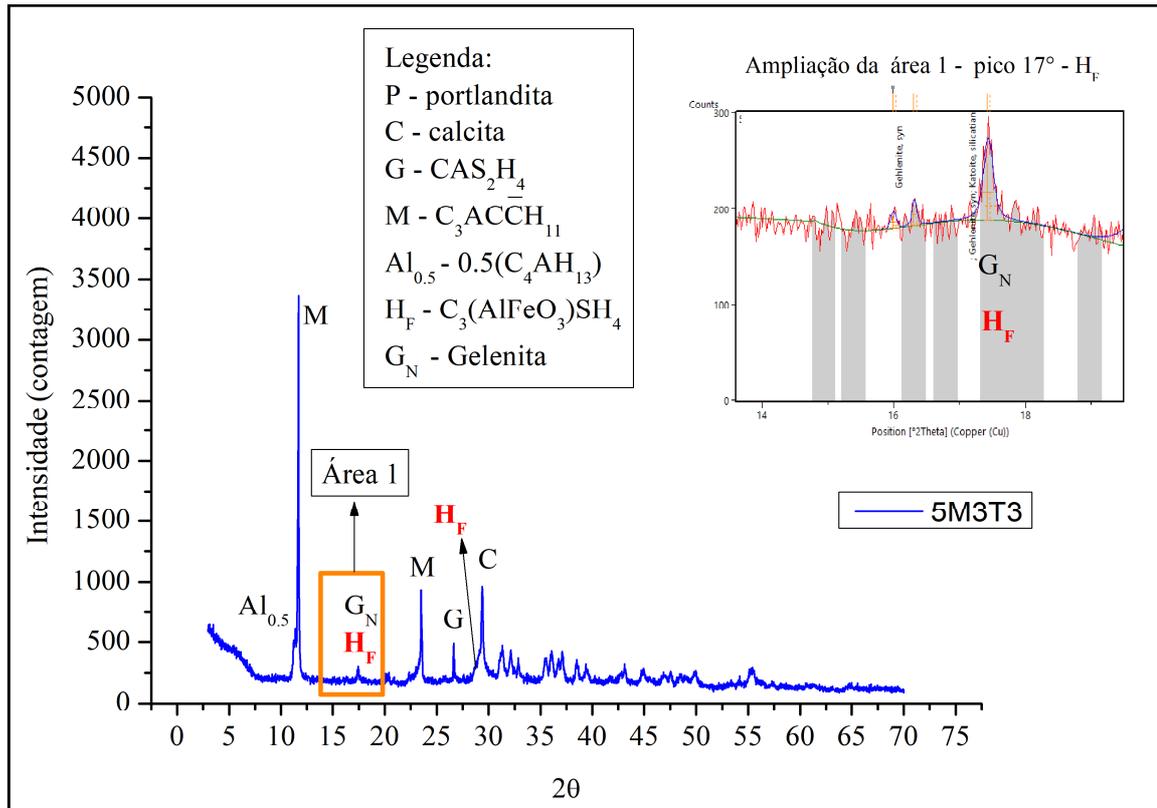
A amostra com 50% de metacaulim M3 com cura térmica (5M3T3) cristalizou a fase de hidrogranada com Fe na composição - $C_3(AlFeO_3)SH_4$. A cristalização desta fase, como já dito anteriormente, é mencionada por Taylor (1997, p. 171) e tem como fórmula molecular $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$.

A 5M3T3 apresentou picos da gelenita e de hidrogranada com Fe. Ocorreu no pico em torno de 17° (2θ) a sobreposição dos picos da gelenita e da hidrogranada, mas a verificação da confirmação da ficha da fase cúbica (hidrogranada com Fe) se deu pelo pico situado a $28,738^\circ$ (2θ) sem que houvesse sobreposição de picos com outra fase. Desta forma, tem-se tanto a fase tetragonal e a cúbica na amostra 5M3T3 (Figura 87). Tal fato pode ser o indício de que a stratlingita ou gelenita hidratada pode coexistir juntamente com a fase cúbica, contudo neste estudo, houve a coexistência do polimorfo anidro da gelenita e o polimorfo da hidrogranada com Fe. Desta forma, o tempo de cura não propiciou esta averiguação. A Tabela 33 e a Figura 88 mostram as proporções e suas fases cristalinas no terceiro mês de cura com o metacaulim M3.

Rojas e Cabrera (2002) constataram que a hidrogranada não é produto de transformação da gelenita hidratada e C_4AH_{13} , mas sim produto resultante da reação pozolânica do metacaulim com a cal. Os autores identificaram as hidrogranadas em amostras tão somente submetidas à cura aos $60^\circ C$, e não as identificaram nas submetidas aos $20^\circ C$.

Este estudo encontrou indícios de que a formação das hidrogranadas está associada à conversão dos aluminatos de cálcio hidratados, mas não constatou a conversão da stratlingita em hidrogranada. Em relação à temperatura de cura, os resultados estão em concordância com os de Rojas e Cabrera (2002).

Figura 87 – Difratoograma da proporção 5M3T3



Fonte: A Autora (2019)

Desta forma, as proporções com teores acima de 40% de metacaulim M3 submetidas à cura térmica demonstraram ser suscetíveis a formação de hidrogranadas aos 60 e 90 dias. Diversos fatores colaboraram para a formação dos polimorfos da hidrogranada, tais como: o metacaulim M3 possuir em sua composição sílica livre e óxido de ferro (Fe_2O_3), somados a condição da temperatura de 45-50°C, e a presença de aluminatos de cálcio hidratado nas pastas de cal e metacaulim desde as primeiras idades.

Contudo, as amostras com 50% e submetidas à cura ambiente foram favoráveis a formação de stratlingita ou gelenita hidratada. Desde o primeiro mês de cura, o metacaulim M3 apresentou a cristalização da stratlingita (na cura a temperatura ambiente) e hidrogranada (cura térmica). Fato que não ocorreu nos demais metacaulins analisados, o que é explicado pela reatividade dos metacaulins estudados. O M3 apresentou maior reatividade tanto no refinamento pelo método de Rietveld, quanto pela reatividade com o hidróxido de cálcio P.A, bem como também pelo Método de Chapelle. Desta forma, a maior reatividade favoreceu a formação mais rápida dos produtos hidratados, formando tanto stratlingita aos 30 dias na cura a temperatura ambiente, quanto aos polimorfos de hidrogranada na cura a 45-50°C.

Tabela 33 – Compostos cristalinos formados com três meses de cura com M3

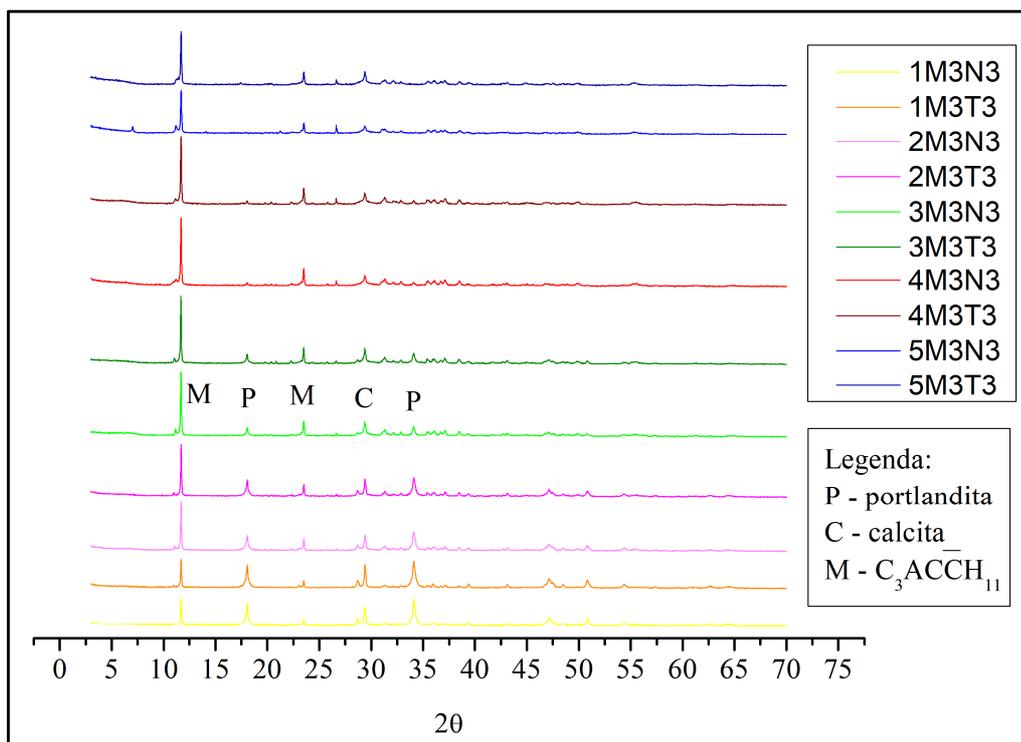
Proporções	Compostos cristalinos
1M3N3	P, C, M, S, Al ₁ , G, L
2M3N3	P, C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , G, L
3M3N3	P, C, M, S, Al _{0,5} , C-S-H, G, L
4M3N3	P, C, M, S, Al _{0,5} , Al ₁ , C-S-H, G, L
5M3N3	C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , S _T , G
1M3T3	P, C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , G, T, L
2M3T3	P, C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , G, T, L
3M3T3	P, C, M, S, Al ₁ , Al _{0,5} , G, T, L
4M3T3	P, C, M, S, Al _{0,5} , T, G, H _A , H _K , C ₄ F ₇
5M3T3	C, M, S, Al _{0,5} , G, H _F , G _N , CS

Legenda: P – Portlandita, C – calcita, M – $C_3AC\bar{C}H_{11}$, G - CAS_2H_4 , Al_{0,5} - 0,5 (C_4AH_{13}), Al₁ - C_4AH_{13} , S – SiO_2 , T – $C_5S_3H_9$, L – larnita, C₄F₇ – $Ca_4Fe_{14}O_{25}$, CS – silicato de cálcio, G_N – $C_2A_{1.11}S_{.78}H_{.11}$, H_F – $C_3(AlFeO_3)SH_4$, H_A – Andradita hidratada, S_T – stratlingita.

Fonte: A Autora (2019)

Na Figura 88 é possível observar o crescente incremento dos picos do monocarboaluminato e decrescimento gradual dos picos de portlandita principalmente até a proporção 0,45. Houve a redução das intensidades dos picos de calcita, por esta fase ser um produto de conversão para a cristalização do monocarboaluminato. As proporções 0,56 tiveram redução na intensidade dos picos de monocarboaluminato em virtude da formação da stratlingita na cura a temperatura ambiente, e da cristalização da hidrogranada com Fe na cura térmica. Não é possível observar os picos destas duas últimas fases na Figura 88 em virtude da escala do gráfico, mas é possível observar a formação dos compostos nas Figuras 84, 85, 86 e 87.

Figura 88 – Difratomogramas das proporções com M3 aos três meses de cura



Fonte: A Autora (2019)

4.1.4 Conclusões parciais sobre os resultados da difração de raio-X

A reatividade dos metacaulins influenciou na formação dos produtos hidratados. As proporções estudadas com o metacaulim M2 (de menor reatividade e com menor finura) não obtiveram a cristalização da stratlingita e hidrogranada, e tiveram como as fases principais das reações pozolânicas o monocarboaluminato e a gismondina.

A gismondina (CAS_2H_4) é um aluminato de cálcio hidratado, que foi mencionado por Silva e Glasser (1993). Contudo, os autores só identificaram a fase cristalina na temperatura de 85°C. Neste trabalho, independentemente do tipo de metacaulim e temperatura de cura houve a cristalização da gismondina, tal fato é incomum diante dos resultados apresentados nos estudos.

O fato do M2 não ter as fases de aluminatos de cálcio hidratados desde as primeiras idades nas proporções com menores teores de metacaulim é um indício de que as reações pozolânicas foram mais lentas em relação aos demais metacaulins estudados. A cristalização dos aluminatos de cálcio hidratados está intimamente correlacionada com a formação das hidrogranadas, como aponta a literatura. Aos 90 dias, houve ainda a cristalização da

portlandita das proporções com maiores teores de metacaulins, fato que não ocorreu no metacaulim M3 que é o mais reativo dentre os metacaulins estudados.

O metacaulim M1, com reatividade intermediária dentre os metacaulins estudados, teve a cristalização das fases das hidrogranadas com as proporções metacaulim/cal de 0,57 aos 30 dias. Entretanto no terceiro mês, houve a cristalização de fases das hidrogranadas na proporção 0,57 de metacaulim/cal em temperatura ambiente, fato que não ocorreu em nenhuma amostra estudada submetida à cura ambiente, o que demonstra que nesta amostra a proporção de metacaulim/cal influenciou na formação das fases cúbicas.

As relações metacaulim M1/cal em até 0,34 tiveram como principais produtos de hidratação independentemente do tipo de cura: o monocarboaluminato, a gismondina e os aluminatos de cálcio hidratados. Isto indica que o teor de metacaulim influencia na formação de produtos de hidratação.

O metacaulim M3, o mais reativo dentre os analisados neste estudo, teve a cristalização da stratlingita na proporção 0,56 metacaulim/cal submetida à temperatura de 27-28°C desde o primeiro mês de cura. A cristalização se confirmou nos meses seguintes na proporção. Desde o primeiro mês, nas proporções com 0,45 e 0,56 submetidas à cura térmica houve a cristalização de polimorfos de hidrogranadas.

Os metacaulins M1 e M3, ricos em Fe_2O_3 , possuem o percentual de óxido de ferro de 4,95% e 3,44%, respectivamente. Com relação à cristalização das hidrogranadas com Fe, ambos os metacaulim citados tiveram a cristalização de polimorfos de hidrogranadas-Fe, o que indica que o teor de ferro contido nos metacaulins contribuiu para a formação de hidrogranadas com átomos de Fe em substituição ao átomo de Al, como no caso da cristalização da $\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4$ e a $\text{C}_3\text{F}_{0.87}\text{A}_{0.13}\text{S}_{1.65}\text{H}_{2.7}$. Desta forma, a composição mineralógica dos metacaulins influenciou na formação dos polimorfos das hidrogranadas, as chamadas andraditas hidratadas.

Desde o primeiro mês a proporção M1/C de 0,57 submetida à cura térmica teve a formação da hidrogranada com átomo de Fe [$\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4$] e da andradita hidratada $\text{C}_3\text{F}_{0.87}\text{A}_{0.13}\text{S}_{1.65}\text{H}_{2.7}$], o que foi confirmado nos meses seguintes. Aos três meses, a mesma proporção com cura a temperatura ambiente teve a cristalização das hidrogranadas, uma com Fe [$\text{C}_3\text{F}_{0.87}\text{A}_{0.13}\text{S}_{1.65}\text{H}_{2.7}$] e a hibschita $\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$. A presença destas hidrogranadas, aos três meses na amostra, demonstra que a formação da fase cúbica sofre influência do tempo de cura e da proporção metacaulim/cal.

Como dito anteriormente no decorrer da análise, existe a possibilidade da andradita hidratada [$(\text{C}_3\text{F}_{0.87}\text{A}_{0.13}\text{S}_{1.65}\text{H}_{2.7})$ ou $(\text{Ca}_3\text{Fe}_{1.74}\text{Al}_{0.26}\text{Si}_{1.65}\text{H}_{5.4})$] ser um polimorfo que se

transforma com o tempo em outro polimorfo da hidrogranada com Fe $[C_3(AlFeO_3)SH_4]$. Os resultados deste estudo indicam que a andradita hidratada é um polimorfo intermediário, onde as trocas dos átomos estão acontecendo para a formação da hidrogranada com um átomo de Fe – $[C_3(AlFeO_3)SH_4]$. Assim como acontece com os aluminatos de cálcio hidratados C_4AH_{13} e $0,5(C_4AH_{13})$, onde a segunda fase é um polimorfo da primeira. Tal afirmativa foi intuída neste estudo através do estudo de Lacvita *et al.* (2015) sobre as trocas dos átomos nas hidrogranadas.

As condições de cura como temperatura, umidade, presença de CO_2 são fatores que devem ser levados em consideração para a formação dos produtos hidratados, bem como a proporção entre o metacaulim/cal. Contudo, os resultados das difrações de raio-X nas 90 amostras demonstraram que a reatividade da pozolana e a sua composição mineralógica interferem na formação dos compostos, em especial das hidrogranadas, sob as condições de temperatura analisadas e no período de cura. Desta forma, os resultados apresentados estão em conformidade com Silva e Glasser (1993), que afirmam que as altas temperaturas ($55^\circ C$) aceleram a cinética das reações de hidratação.

A Tabela 34 traz uma síntese das proporções com os metacaulins estudados que tiveram a cristalização da stratlingita, gelenita, e das fases cúbicas das hidrogranadas. Os Quadros 3, 4 e 5 trazem todas as proporções estudadas com suas respectivas fases cristalinas identificadas pela difração de raio-X ao longo do estudo.

Tabela 34 – Síntese das proporções com formação da stratlingita, gelenita e polimorfos das hidrogranadas no período de cura analisados

Proporções	Fórmula dos produtos hidratados de acordo com a química do cimento	Nomenclatura dos compostos	Sistema cristalino	Posição dos picos (2θ) de identificação nas fichas de DRX
5M1T1	$C_3(AlFeO_3)SH_4$	Hidrogranada com Fe	Cúbica	Traços
	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°
5M1T2	$C_3(AlFeO_3)SH_4$	Hidrogranada com Fe	Cúbica	17,481°
	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°
5M1T3	$C_3(AlFeO_3)SH_4$	Hidrogranada com Fe	Cúbica	20,221°/39,728°
	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°
	C_3ASH_4	Katoita	Cúbica	Traços
5M1N3	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°
	$C_3AS_2H_2$	Hibschita	Cúbica	27,468°
5M3N1	C_2ASH_8	Stratlingita	Hexagonal	7,066°/ 14,114°
5M3N2	C_2ASH_8	Stratlingita	Hexagonal	7,066°/14,114°
5M3N3	C_2ASH_8	Stratlingita	Hexagonal	7,066°/ 14,114°
4M3T1	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°
4M3T2	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°/32,421°
4M3T3	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	53,505°
	C_3ASH_4	Katoita	Cúbica	27,140°
5M3T1	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	Cúbica	17,591°
	$C_{2.93}A_{.99}S_{.64}H_{4.72}$	Katoita	Cúbica	51,072°
5M3T2	$C_2A_{1.11}S_{.78}H_{.11}$	Gelenita	Tetragonal	16,306°
	$C_3(AlFeO_3)SH_4$	Hidrogranada com Fe	Cúbica	17,481°
5M3T3	$C_2A_{1.11}S_{.78}H_{.11}$	Gelenita	Tetragonal	16,306°
	$C_3(AlFeO_3)SH_4$	Hidrogranada com Fe	Cúbica	17,481°/28,738°

Fonte: A Autora (2019)

Outros estudos encontraram polimorfos distintos das hidrogranadas com variações no teor de água e de Si, mas não com Fe na cristalização. A depender da composição dos metacaulins e das pastas (relação água/materiais secos) houve a formação das hidrogranadas. O APÊNDICE E contém as características dos metacaulins dos estudos de Serry *et al.* (1984), Silva e Glasser (1993), Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006) que tiveram a cristalização da hidrogranada nas pastas de cal e metacaulim.

Silva e Glasser (1993) identificaram a presença de polimorfos das hidrogranadas com Si, onde os teores de Si disponíveis no sistema foram incorporados a cristalização das hidrogranadas proporcionando a formação de polimorfos distintos a depender das misturas, tais como: $C_3AS_{0.3}H_{5.4}$, $C_3AS_{0.5}H_5$ e C_3ASH_4 . O teor de SiO_2 do metacaulim utilizado por Silva e Glasser (1993) era de 55,23%, valor superior aos dos metacaulins desse estudo, onde o M1 possui 51,06%, o M2 51,88%, e o M3 48,65%. O teor de SiO_2 disponível no sistema

metacaulim-cal-água foi incorporado na cristalização das hidrogranadas no estudo dos autores, assim como participou de alguns polimorfos cúbicos neste trabalho.

O polimorfo identificado por Serry *et al.* (1984) não possuía silício, mas possuía seis moléculas de água (C_3AH_6). Fato que se deve provavelmente ao baixo teor de silício livre para a cristalização da hidrogranada, visto que o metacaulim possuía teor relativamente baixo de SiO_2 com 38,78% em comparação aos metacaulins deste estudo.

Rojas e Cabrera (2002) detectaram a hidrogranada katoita C_3ASH_6 . Tal fato se deve ao alto teor de SiO_2 de 51,5%, valor superior a dois metacaulins desse estudo. O teor de água da katoita é superior as encontradas por Silva e Glasser (1993), o que é explicado pela alta relação água/materiais secos de 2,37. Ambos os fatores colaboraram para a composição em que se formou a hidrogranada. Os estudos foram realizados até a idade de 180 dias.

Rojas (2006) detectou a formação de duas tipologias das hidrogranadas com variações no teor de Si, a C_3ASH_4 e a C_3AH_6 . Ao perceber que há a possibilidade de uma diversidade na cristalização das hidrogranadas, o autor informa que seria realizado um estudo mais aprofundado a fim de conhecer a evolução da katoita e a formação de outras fases das hidrogranadas. O estudo de Rojas foi executado na idade de 60 meses (cinco anos).

Percebesse que os estudos de Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006) possuem semelhanças nas características dos metacaulins, e as mesmas proporções e relações água/materiais secos, além de um dos autores participou de ambos os estudos, o que pode indicar que se tratou da continuação do mesmo estudo. Levando em consideração isto, percebe-se ao se comparar as pesquisas que houve modificações na cristalização das hidrogranadas com a perda de duas moléculas de água (C_3ASH_6), dos 123 dias para os cinco anos, com a formação da C_3ASH_4 e da dissociação do Si da katoita (C_3AH_6), o que intrigou Rojas (2006), demonstrado pelo interesse do autor em estudar os possíveis polimorfos das hidrogranadas.

Em relação aos teores de Fe_2O_3 dos metacaulins dos estudos acima citados, observou-se que o metacaulim do estudo de Serry *et al.* (1984) possuía um valor muito baixo de 0,45%, inviabilizando a possibilidade de formação das andraditas hidratadas. Contudo, nos estudos de Rojas e Cabrera (2002) e Rojas (2006), os teores de Fe_2O_3 são bem semelhantes aos desse estudo, com valor de 4,64% em ambos os trabalhos. Intrigante o resultado das hidrogranadas, tendo em vista o alto teor de Fe disponível, não houve a incorporação do Fe na cristalização das hidrogranadas.

Ao comparar os resultados dos estudos acima citados com os obtidos neste estudo, percebe-se que o teor de SiO_2 quando é alto e as condições são favoráveis (temperatura,

proporção M/C), o Si é incorporado as hidrogranadas. Em relação ao Fe, foi possível observar uma lacuna na formação das andraditas hidratadas.

Silva e Glasser (1992) informam que nem sempre é possível aplicar a difração de raio-X para a identificação das hidrogranadas que ocorrem em cimentos comerciais, devido a substituição de Al por Fe^{3+} como também de 4OH^- por SiO_4^{4-} . Os autores afirmam ainda que o ferro é essencialmente ausente nas composições de metacaulim e cal, assim a determinação de raio-X é um método aplicável. Ao relatar tal problemática, os autores desconhecem os estudos de Passaglia e Rinaldi, que na década de 80 mostravam os parâmetros de rede para a caracterização de alguns polimorfos das hidrogranadas por difração de raio-X. Dois anos após o estudo de Silva e Glasser (1993), Armbruster (1995) esclarece sobre o refinamento da estrutura das andraditas hidratadas.

Vale ressaltar que os quatro estudos acima citados são pesquisas referentes à formação dos compostos cristalinos das pastas de cal e metacaulim, e fazem uso de grandes percentagens de adição pozolânica, exceto Silva e Glasser (1993), e não se enquadram no âmbito das pesquisas sobre as possibilidades de argamassas e/ou pastas para utilização em obras de restauro do patrimônio edificado. Contudo, como explanado no capítulo 2, são amplamente citados por estes últimos em razão do aprofundamento referente à formação dos produtos cristalinos. Desta forma, foram utilizados por esta pesquisa como parâmetro.

Observou-se que os estudos acima citados, possuem a formação de hidrogranadas com a presença de Si na composição da molécula, exceto o de Serry *et al.* (1984). Contudo, não detectam a presença das hidrogranadas com Fe, o que dificultou a ampliação do debate a cerca das andraditas hidratadas nas pastas de metacaulim e cal deste estudo.

Os resultados mostram que houve a cristalização de polimorfos das hidrogranadas com teor de silício (assim como nas andraditas hidratadas) na molécula nas proporções com metacaulim M1 e M3, tais como: a hibschita ($\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$) na 5M1N3, a katoita (C_3ASH_4) na proporção 5M1T3, a katoita ($\text{C}_{2,93}\text{A}_{,99}\text{S}_{,64}\text{H}_{4,72}$) na 5M3T1 e a katoita (C_3ASH_4) na 4M3T3.

Dentre as hidrogranadas citadas acima com teor de Si, a katoita (C_3ASH_4) cristalizou em Rojas (2006) e Silva e Glasser (1993). O teor de SiO_2 do metacaulim utilizado por Rojas (2006) era 51,6% e o de Silva e Glasser (1993) 55,23%. O percentual de SiO_2 do metacaulim utilizado por Rojas (2006) é semelhante aos encontrados neste estudo; onde os metacaulins M1 e M3 possuem 51,06% e 48,65%, respectivamente.

Silva e Glasser (1993) indagam sobre a substituição máxima de silício na hidrogranada observada em seu estudo, e que segundo os autores, um átomo de silício por molécula de hidrogranada, é altamente suficiente para reduzir enormemente o potencial de outras fases

crystalinas, dadas as restrições de composição imposta pela natureza dos produtos de reação. Assim, os autores indicam que a formação da hidrogranada compromete a formação de outras fases cristalinas que dependem do silício para a sua cristalização.

Segundo Sabir *et al.* (2001), a atividade pozolânica depende de uma série de fatores, dentre os quais os mais significativos são: a composição química e mineralógica, o teor de fase amorfa, o grau de calcinação, área superficial, e o teor de Ca(OH)_2 contido na pasta, e a proporção da mistura e relação água/material seco (SABIR *et al.* 2001, apud BAKOLAS *et al.*, 2006).

Assim, os autores afirmam que a composição química e mineralógica dos metacaulins interfere na formação dos produtos hidratados, bem como a reatividade e as características físicas influenciam na velocidade das reações de hidratação.

Desta forma, o teor de silício livre no sistema participou da cristalização das hidrogranadas nos estudos acima citados como também neste trabalho. Tendo em vista que os teores de hidróxido de cálcio e água/material seco foram constantes neste trabalho para todas as pastas, pode-se concluir com base nos resultados apresentados pela difração de raio-X que as proporções metacaulim/cal e as características físico-químicas e mineralógicas dos metacaulins e a reatividade influenciaram na formação e de produtos hidratados, assim como na formação das hidrogranadas.

4.2 TERMOGRAVIMETRIA

Esta parte do trabalho tem como objetivo explicar os resultados da termogravimetria, e assim quantificar os eventos térmicos das fases cristalinas nas curvas de TG/DTG oriundas das reações pozolânicas. Bem como, identificar e quantificar as hidrogranadas presentes nestas proporções. Desta forma, a organização dos resultados das termogravimetrias se deu da seguinte maneira: a primeira parte compreende os resultados do metacaulim M1, a seguir os resultados do M2, e por fim os do M3.

Como dito anteriormente no capítulo 3, a termogravimetria compreendeu um menor universo de amostras com a análise das proporções com 40% e 50% dos metacaulins analisados. Para a determinação dos quantitativos dos eventos térmicos, o trabalho fez uso das relações molares das fases cristalinas. A Tabela 35 mostra as relações molares utilizadas neste estudo.

Tabela 35 – Fatores de conversão das reações químicas dos eventos térmicos

Espécimes químicas	Relação molar	Fator de conversão
Calcita	$\frac{CaCO_3}{CO_2} = \frac{100,086 \text{ MM}}{44,009 \text{ MM}}$	2,27
Brucita	$\frac{Mg(OH)_2}{H_2O} = \frac{58,319 \text{ MM}}{18,015 \text{ MM}}$	3,14
Portlandita	$\frac{Ca(OH)_2}{H_2O} = \frac{74,092 \text{ MM}}{18,015 \text{ MM}}$	4,11
C ₄ AH ₁₃	$\frac{C_4AH_{13}}{13(H_2O)} = \frac{560,464 \text{ MM}}{13(18,015) \text{ MM}}$	2,39
0,5 (C ₄ AH ₁₃)	$\frac{0,5(C_4AH_{13})}{6,5(H_2O)} = \frac{280,232 \text{ MM}}{6,5(18,015) \text{ MM}}$	2,39
C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	$\frac{C_3AC\bar{C}H_{11}}{11(H_2O)} = \frac{568,443 \text{ MM}}{11(18,015) \text{ MM}}$	2,87
Gismondina (CAS ₂ H ₄)	$\frac{CAS_2H_4}{4(H_2O)} = \frac{355,264 \text{ MM}}{4(18,015) \text{ MM}}$	4,93
Stratlingita (C ₂ ASH ₈)	$\frac{C_2ASH_8}{8(H_2O)} = \frac{418,318 \text{ MM}}{8(18,015) \text{ MM}}$	2,9
Katoita (C ₃ ASH ₄)	$\frac{C_3ASH_4}{4(H_2O)} = \frac{402,335 \text{ MM}}{4(18,015) \text{ MM}}$	5,58
Andradita hidratada	$\frac{Andradita \text{ h.}}{2.7(H_2O)} = \frac{468,190 \text{ MM}}{2.7(18,015) \text{ MM}}$	9,63
C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄	$\frac{C_3(AlFeO_3)SH_4}{4(H_2O)} = \frac{431,198 \text{ MM}}{4(18,015) \text{ MM}}$	5,98
Katoita (C _{2,93} A _{0,99} S _{0,64} H _{4,72})	$\frac{Katoita}{4.72(H_2O)} = \frac{390,061 \text{ MM}}{4.72(18,015) \text{ MM}}$	4,59

*MM = massa molar

Fonte: A Autora (2019)

4.2.1 Resultados e análises do metacaulim M1

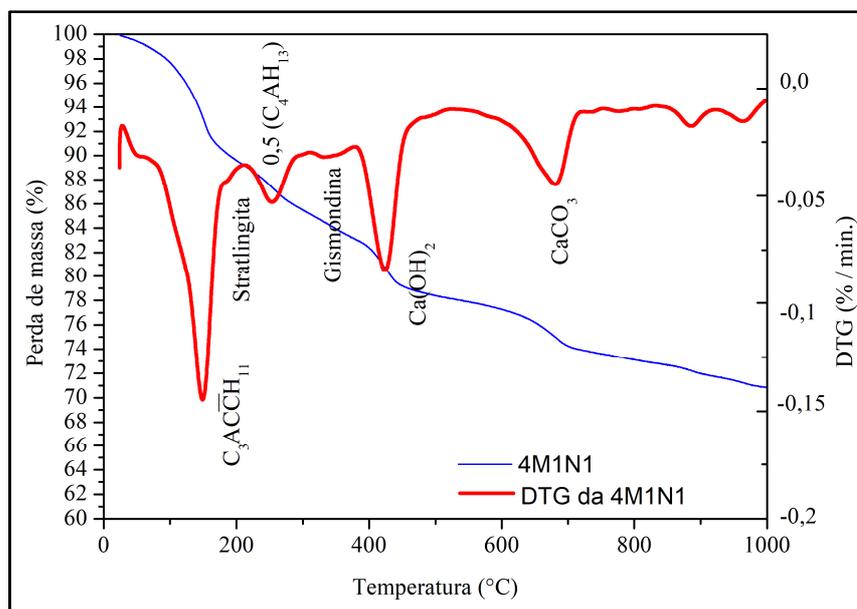
Os resultados da termogravimetria estão dispostos em quatro gráficos que correspondem às proporções analisadas com relação M/C de 0,45 e 0,57 submetidas à cura a 27-28°C e a 45-50°C. Os quatro gráficos foram reunidos em uma única imagem a cada idade analisada (30, 60 e 90 dias) com a finalidade de facilitar o entendimento do consumo da portlandita e o comparar a amplitude dos picos de perda de massa das DTGs das proporções a cada idade ensaiada.

A proporção 4M1N1 possui um pico entre 175 – 210°C que de acordo com diversos autores a perda de massa na DTG entre 150 – 220°C corresponde a desidroxilação da stratlingita, dentre eles:

- Serry *et al.* (1984) → 150 – 220°C;
- Bakolas *et al.* (2006) → 180 – 200°C;
- Garneiro *et al.* (2012) → (~ 200°C);
- Aguilar *et al.* (2013) → 150 – 220°C;
- Silva *et al.* (2014) → (~ 200°C).

No difratograma da amostra 4M1N1 não foram identificados os picos característicos da stratlingita, tal fato pode ser explicado pela pequena quantidade da fase cristalina presente na amostra. É possível observar em todas as amostras com metacaulim M1 no primeiro mês de cura uma pequena perda de massa referente à stratlingita (Figura 89).

Figura 89 – TG/DTG da proporção 4M1N1



Fonte: A Autora (2019)

As amostras com 50% de metacaulim M1 consumiram mais hidróxido de cálcio que as amostras com 40% da pozolana, como se era esperado, o maior quantitativo de material amorfo favoreceu o maior consumo da portlandita pelas reações pozolânicas. Os resultados estão em conformidade com os trabalhos de Grilo *et al.* (2014) e Bakolas *et al.* (2006) que observaram o aumento do consumo de portlandita com o incremento do teor de metacaulim.

Contudo, de acordo com os resultados de TG/DTG do estudo de Grilo *et al.* (2014), a portlandita foi consumida principalmente pela carbonatação em virtude dos tipos de cura a que foram submetidas as argamassas. Foram determinados três tipos de cura: a marinha (submetida à salinidade do oceano Atlântico), e duas umidades relativas 65% e 95% a 20°C. Diferentemente deste trabalho que através do tipo de cura (sacos selados) privilegiou as reações pozolânicas.

As faixas de temperaturas encontradas na termogravimetria com M1 condizem com as fases cristalinas encontradas na difração de raio-X, dentre elas: monocarboaluminato, aluminato de cálcio hidratado e a gismondina.

Em relação ao monocarboaluminato, a literatura aponta as faixas de perda de massa, dentre as referências utilizadas estão:

- Bakolas *et al.* (2006) → ~200°C;
- Carneiro *et al.* (2012) → ~200°C;
- Silva *et al.* (2014) → ~200°C.

Dentre os estudos que tratam de pastas e/ou argamassa de cal e metacaulim, apenas o de Silva *et al.* (2014), Carneiro *et al.* (2012) e Azerêdo (2012) identificaram a fase cristalina dos aluminatos de cálcio hidratado $C_2A_{0,5}H_{6,5}$ ou $0,5(C_4AH_{13})$. Os autores não mencionaram o evento térmico de perda de massa do aluminato de cálcio hidratado. O trabalho de Aguilar *et al.* (2013) foi tomado como referência para a perda de massa dos aluminatos de cálcio hidratados (270 – 310°C).

Houve uma dificuldade em determinar a perda de massa na TG/DTG da gismondina neste estudo. Dentre os estudos com metacaulim, apenas o de Silva e Glasser (1993) mencionam a cristalização da gismondina a 85°C, mas não há a discriminação do evento de perda de massa por termogravimetria da fase cristalina.

O trabalho de Araújo (2013, p. 52) tratou da caracterização das zeólitas sintetizadas, dentre elas, a gismondina. O autor informa que a perda de massa da gismondina pura ocorre a 280°C.

Araújo (2017) relata a influência do resíduo da cerâmica vermelha nas argamassas, e encontrou também a gismondina, e a descreve como responsável parcial pela compactação da pasta.

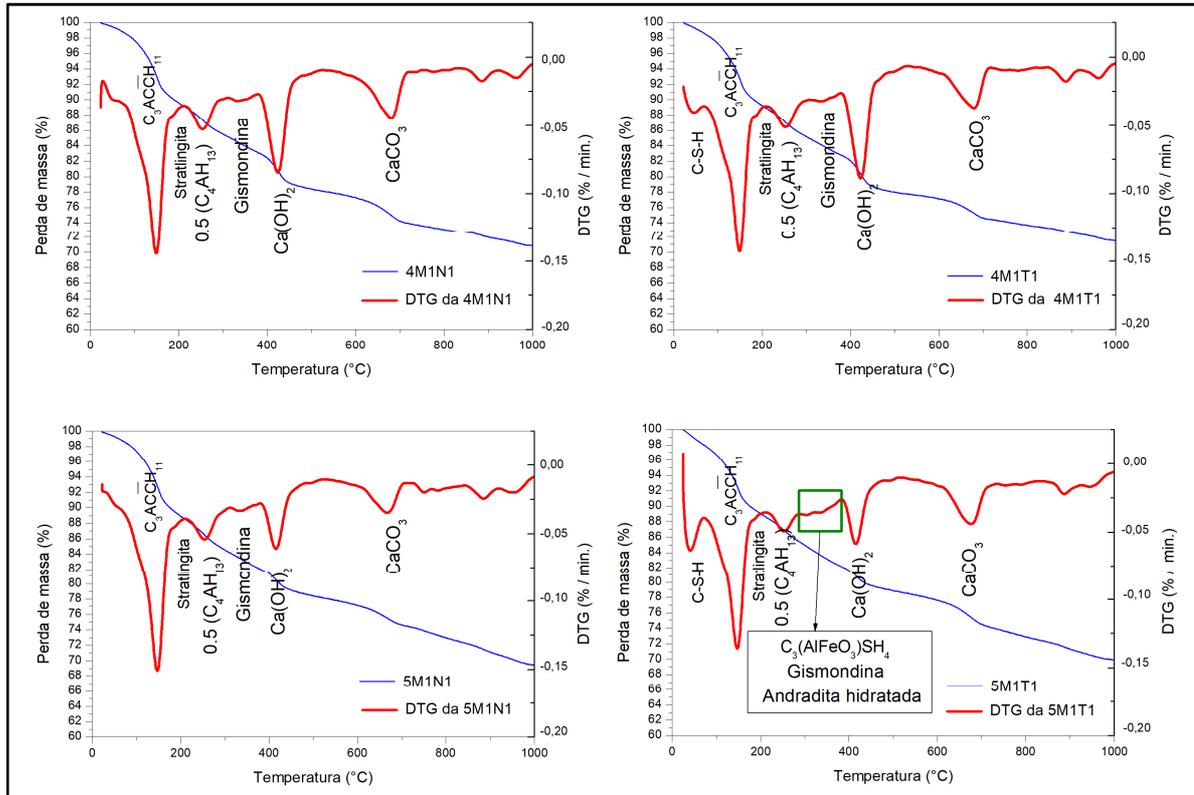
Tang *et al.* (2016) encontraram também a gismondina no estudo sobre a cinza volante nas pastas de cimento. Os autores informam que a gismondina é um tipo de produto de hidratação termodinamicamente estável que é proveniente das reações de hidratação à temperatura ambiente a partir da reação de C_2S ou C-S-H com a liberação de AH_3 ou de outro aluminato de cálcio. Os autores encontraram na termogravimetria o evento térmico de perda de massa da gismondina entre 415 – 430°C e afirmam que a fase é parcialmente responsável pela compactação da pasta com cinza volante.

Contudo, no presente trabalho de acordo com os resultados dos metacaulins, a temperatura encontrada pela volatilização da gismondina ficou entre 310 – 390°C, com algumas variações e exceções.

A proporção 5M1N1 teve uma perda de massa de 9% referente ao pico do monocarboaluminato, que através da relação molar (massa molar do monocarboaluminato/massa molar da perda de água do monocarboaluminato) tem-se um percentual da fase cristalina de 25,83%. A proporção foi a que obteve maior quantitativo de monocarboaluminato das proporções com metacaulim M1 no primeiro mês de cura (Figura 90).

A Figura 90 mostra as termogravimetrias do metacaulim M1 no primeiro mês de cura, onde estão dispostos os quatro gráficos das proporções analisadas com relação M/C de 0,45 e 0,57 submetidas à cura a 27-28°C e a 45-50°C.

Figura 90 – TG/DTG das proporções M1 com um mês de cura



Fonte: A Autora (2019)

É possível observar $\sim 950^{\circ}\text{C}$ em todas as curvas de TG/DTG deste estudo, em todos os metacaulins analisados, um pico exotérmico que é atribuído à formação de sílica amorfa ou espinélio, como encontrado também nos estudos de Bakolas *et al.* (2006) e Garneiro *et al.* (2012). Fato que também ocorreu em outras amostras ao longo de estudo com todos os metacaulins.

O difratograma da proporção 5M1T1 apresentou as fases cristalinas das hidrogranadas, que foram confirmadas pelas perdas de massa em determinadas faixas de temperatura na termogravimetria. Foram identificados três eventos térmicos entre $285 - 385^{\circ}\text{C}$, com pequenos picos que indicam a desidroxilação da hidrogranada com Fe ($285 - 320^{\circ}\text{C}$), gismondina ($320 - 355^{\circ}\text{C}$), e andradita hidratada ($355 - 380^{\circ}\text{C}$).

O pico referente à hidrogranada com Fe [$\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4$] foi determinado conforme o estudo de Dilnesa *et al.* (2014) que informam que a hidroandradita ou andradita hidratada [$\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$] tem perda de massa em torno do pico 275°C .

A andradita hidratada teve como referência os trabalhos que informam a perda de massa de $220 - 300^{\circ}\text{C}$ das hidrogranadas, tais como: Dilnesa *et al.* (2014) e Serry *et al.* (1984), por não haver um trabalho em específico que fale do polimorfo andradita hidratada

nas pastas de cal e metacaulim, e conforme foram estabelecidos os eventos térmicos nas pastas e que foram identificadas por difração de raio-X a fase cristalina cúbica.

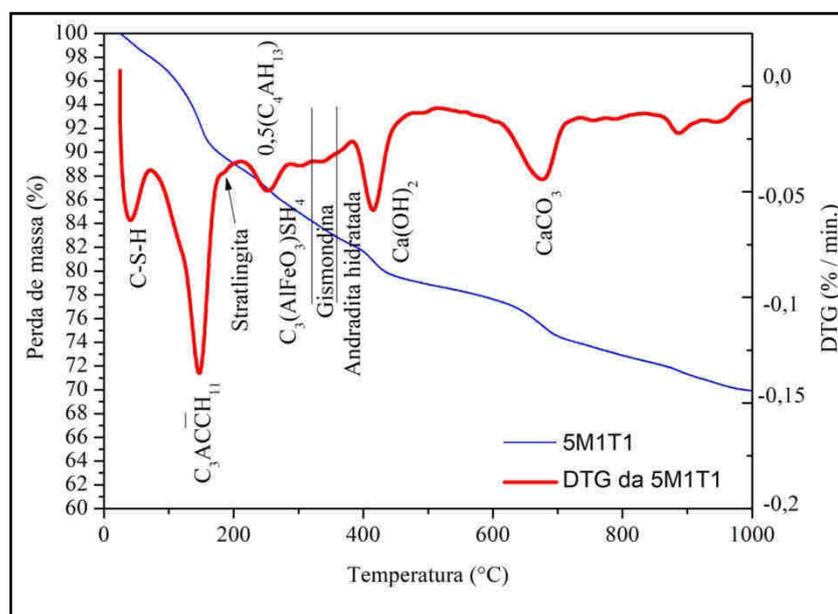
A perda de massa da $C_3(AlFeO_3)SH_4$ foi de 1,4% e ao ser multiplicado pelo fator de conversão da relação molar que é de 5,98, tem-se o quantitativo de 8,37%. A andradita hidratada teve um percentual de perda de massa de 0,8%, com quantitativo de 7,7%. Apesar da andradita hidratada ter um percentual de perda de massa inferior a $C_3(AlFeO_3)SH_4$, por deter menor teor de água na molécula faz com que seu quantitativo seja superior a primeira fase cúbica.

Percebe-se que houve uma diminuição do teor do aluminato de cálcio hidratado na 5M1T1 em virtude da formação das hidrogranadas. Houve também um decréscimo do quantitativo de monocarboaluminato em relação às demais proporções com metacaulim M1 com um mês de cura (Figura 90), o que denota que as reações de produção das hidrogranadas tiveram interferência na formação da primeira fase cristalina na proporção 5M1T1. O resultado aponta para o consumo da portlandita primeiramente para a formação da fase cúbica em detrimento da formação do monocarboaluminato.

A cura térmica e a relação metacaulim/cal de 0,57 favoreceram o surgimento de C-S-H na proporção 5M1T1 com evento térmico abaixo de 100°C, o mesmo fato ocorreu no estudo de Rojas *et al.* (2002), onde o evento térmico em até ~100°C de perda de massa referente ao C-S-H. Taylor (1997, p. 132) informa que a desidroxilação da tobermorita 14 nm ocorre entre 70 – 90°C. A Figura 91 mostra os eventos térmicos da proporção 5M1T1.

Em detrimento aos diversos polimorfos de C-S-H relatados por Taylor (1997, p.129), com 30 polimorfos de C-S-H, e dentre eles haver os amorfos, não detectáveis por difração de raio-X, este estudo preferiu apenas determinar o percentual de perda de água combinada dos eventos térmicos. Entretanto, em virtude das diversidades de C-S-H e do teor de água combinada deles, o quantitativo torna-se apenas um parâmetro comparativo, não um determinante do teor de C-S-H das proporções.

Figura 91 – TG/DTG da proporção 5M1T1



Fonte: A Autora (2019)

Aos dois meses, a relação com 0,45 de metacaulim/cal submetida à cura a temperatura ambiente continuou a apresentar um discreto ombro referente à stratlingita com percentual de 2,03%, este valor tendeu a diminuir e o ombro desaparecer aos três meses de cura. As demais proporções com dois meses apresentaram ainda o discreto ombro da stratlingita, exceto a amostra 5M1N2. A amostra 5M1N2 teve um leve acréscimo do quantitativo da gismondina e diminuição do aluminato de cálcio hidratado. A Figura 92 mostra as quatro termogravimetrias das proporções com M1 aos dois meses de cura.

O decréscimo do pico referente à stratlingita está relacionado à incompatibilidade com o hidróxido de cálcio, tendo em vista que aos dois meses ainda há portlandita, com isso houve o decréscimo da fase hexagonal das amostras.

Houve a cristalização das andraditas hidratadas e da stratlingita quando a relação metacaulim/cal é de 0,57 e a temperatura de cura é de 45-50°C (5M1T2). Silva e Glasser (1993) pontuaram que a gelenita hidratada e as hidrogranadas são compatíveis. Assim, o resultado apresentado na 5M1T2 na DTG está de acordo com o apontamento de Silva e Glasser (1993).

As fases das hidrogranadas presentes nas proporções 5M1T1 e 5M1T2 possuem Fe na sua estrutura da molécula, o que denota que o teor de ferro presente no metacaulim M1 teve influencia na formação das hidrogranadas. Os picos diminutos das hidrogranadas são explicados pelo fato do pequeno percentual as fases cúbicas como relatado por Taylor (1997).

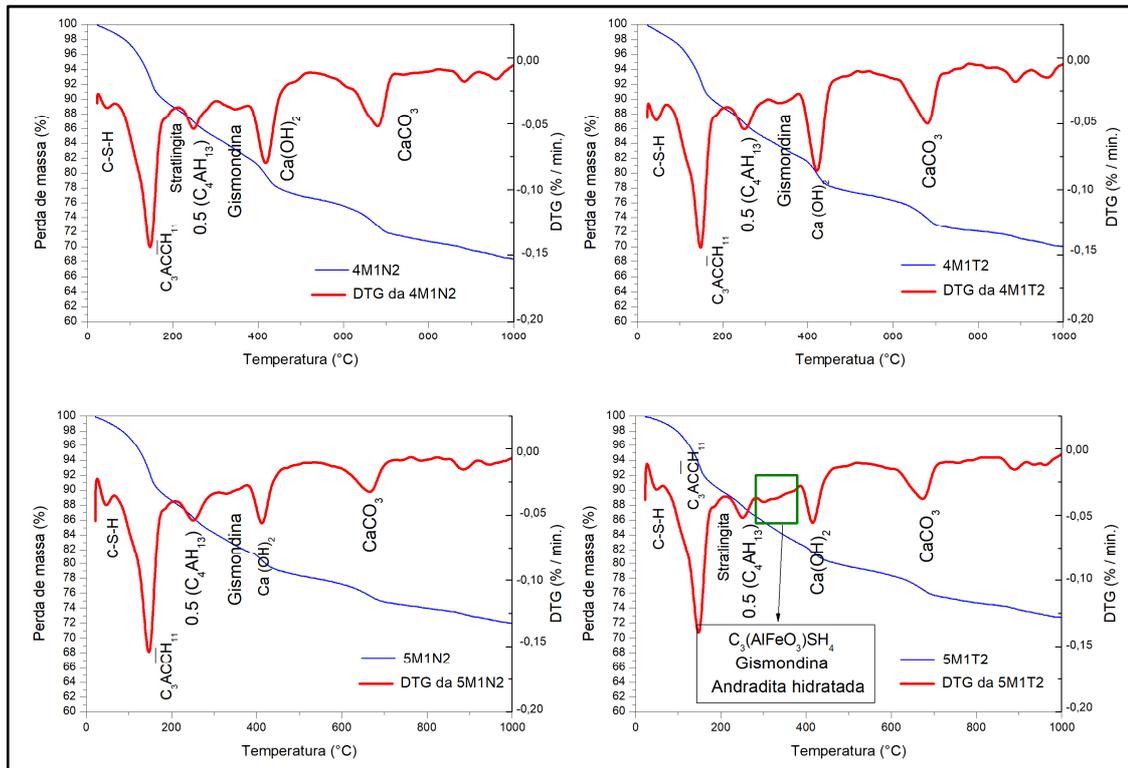
Dentre os estudos analisados na revisão bibliográfica não há apontamentos referentes ao quantitativo de hidrogranada. Taylor (1997, p. 171) cita que a C_3AH_6 é a única fase ternária do sistema $CaO-Al_2O_3-H_2O$ em temperaturas normais.

Entretanto, é sabido que não procede no sistema estudado com cal e metacaulim, onde tem-se o SiO_2 no sistema, mas Taylor (1997, p. 171) esclarece que nem a C_3AH_6 nem qualquer outra fase de hidrogranada é formada como um dos principais produtos de hidratação típicos do cimento Portland nestas condições. Fato que também é observado no sistema $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, onde a hidrogranada não é a fase preponderante. Desta forma, pode ser explicada a dificuldade de encontrar estudos que a identifiquem, e ainda mais raros os que quantifiquem por termogravimetria ou outra técnica.

A stratlingita teve um decréscimo do seu discreto ombro aos dois meses na amostra 5M1T2 que correspondeu a perda de massa de 1,4% que multiplicado pelo fator de conversão, mostra um quantitativo de 4,06% da fase cristalina. A curva de DTG da 5M1T2 continuou a ter os mesmo eventos térmicos do mês anterior, com decréscimo no teor do $0,5(C_4AH_{13})$ e manteve o do monocarboaluminato. A proporção continuou a ter os picos referentes à andradita hidratada e da hidrogranada com Fe. O decréscimo da fase do aluminato de cálcio hidratado está correlacionado com a formação de hidrogranadas. Para Dilnesa *et al.* (2014), o $0,5(C_4AH_{13})$ transforma-se em hidrogranada.

Do primeiro para o segundo mês de cura houve os seguintes comportamentos retratados pelos eventos térmicos na DTG: incremento dos percentuais de monocarboaluminato em todas as amostras analisadas; o aluminato de cálcio hidratado [$0,5(C_4AH_{13})$] teve decréscimo em todas as amostras, exceto na proporção M1/C 0,45 submetida à cura ambiente; as proporções mantidas a temperatura de 27-28°C tiveram incrementos nos percentuais da gismondina; a proporção M1/C de 0,57 mantida a 45-50°C teve também acréscimo do percentual da gismondina de 4,93% no primeiro mês para 6,62%, mas os quantitativos foram inferiores aos da mesma proporção submetida à cura a 27-28°C que foi 10,35% e 11,83% no primeiro e no segundo mês de cura, respectivamente. A diminuição dos percentuais se deve a cristalização das andraditas hidratadas nas proporções 5M1T1 e 5M1T2, o que está em concordância com Silva e Glasser (1993) que relataram que a cristalização das hidrogranadas comprometia o desenvolvimento de outras fases que possuíam silício na composição.

Figura 92 – TG/DTG das proporções com dois meses de cura com metacaulim M1



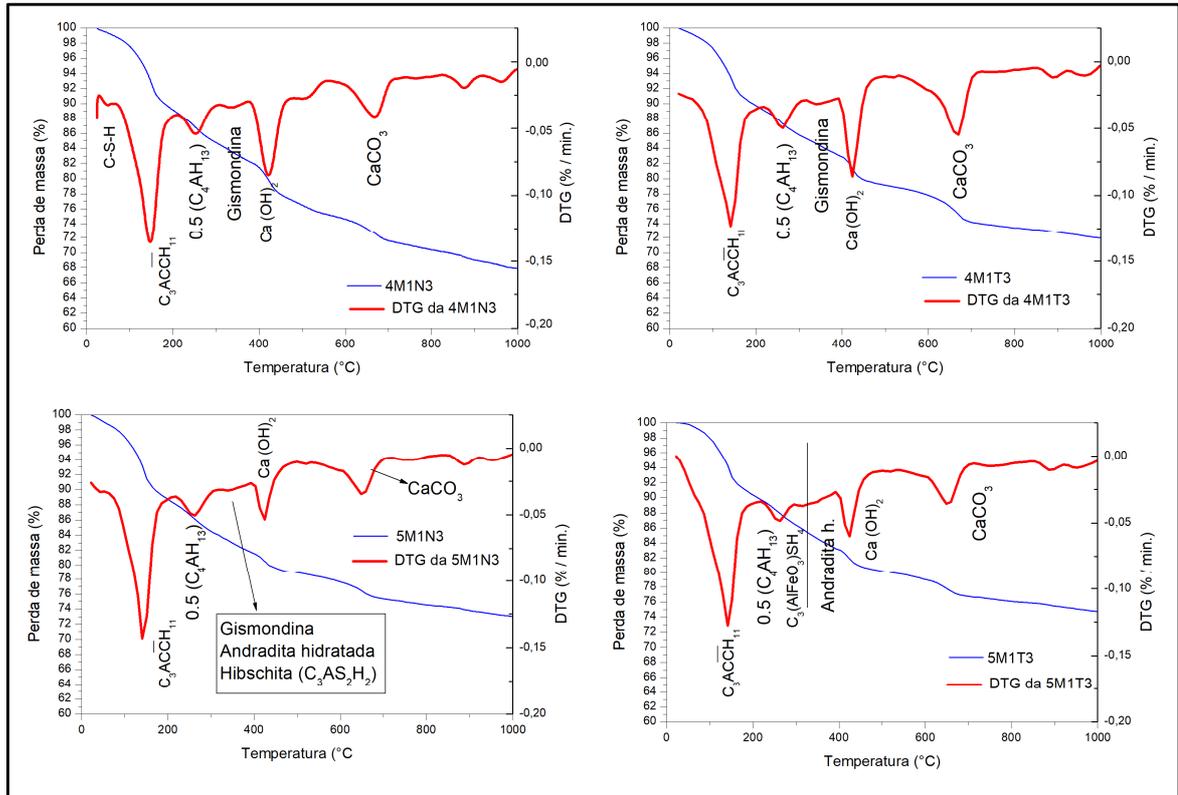
Fonte: A Autora (2019)

Aos três meses de cura, os eventos térmicos na TG/DTG da amostra 4M1N3 informam que o monocarboaluminato continuou a ter o aumento de seu percentual. Os seus percentuais foram obtidos pela multiplicação da perda de massa (por liberação da água) pelo fator de conversão. O monocarboaluminato teve um quantitativo de 27,98%, a gismondina de 12,07% e o $0,5(C_4AH_{13})$ de 10,16%. A portlandita ainda está presente na amostra com teor de 20,96%, fato que demonstra que ainda há potencial para as possíveis reações pozolânicas em idades futuras.

As proporções com relação em massa de metacaulim/cal de 0,45 tiveram diferencial no quantitativo de produtos hidratados. A cura térmica favoreceu para que a amostra tivesse maior teor de monocarboaluminato que a submetida à temperatura de 27-28°C, onde a 4M1N3 teve o percentual de 27,98% e a 4M1T3 28,99%. O mesmo comportamento ocorreu com o $0,5(C_4AH_{13})$ que teve um percentual na 4M1N3 de 10,16% e na 4M1T3 de 17,75%. O consumo de portlandita foi maior na amostra submetida à cura térmica. A Figura 93 mostra os gráficos das termogravimetrias das proporções com M1 aos três meses de cura.

Os resultados acima descritos estão em conformidade com Rojas e Cabrera (2002), onde segundo os autores, a temperatura desempenha um importante papel na taxa de formação das fases hidratadas, bem como nas quantidades produzidas.

Figura 93 – TG/DTG das proporções com três meses de cura com metacaulim M1

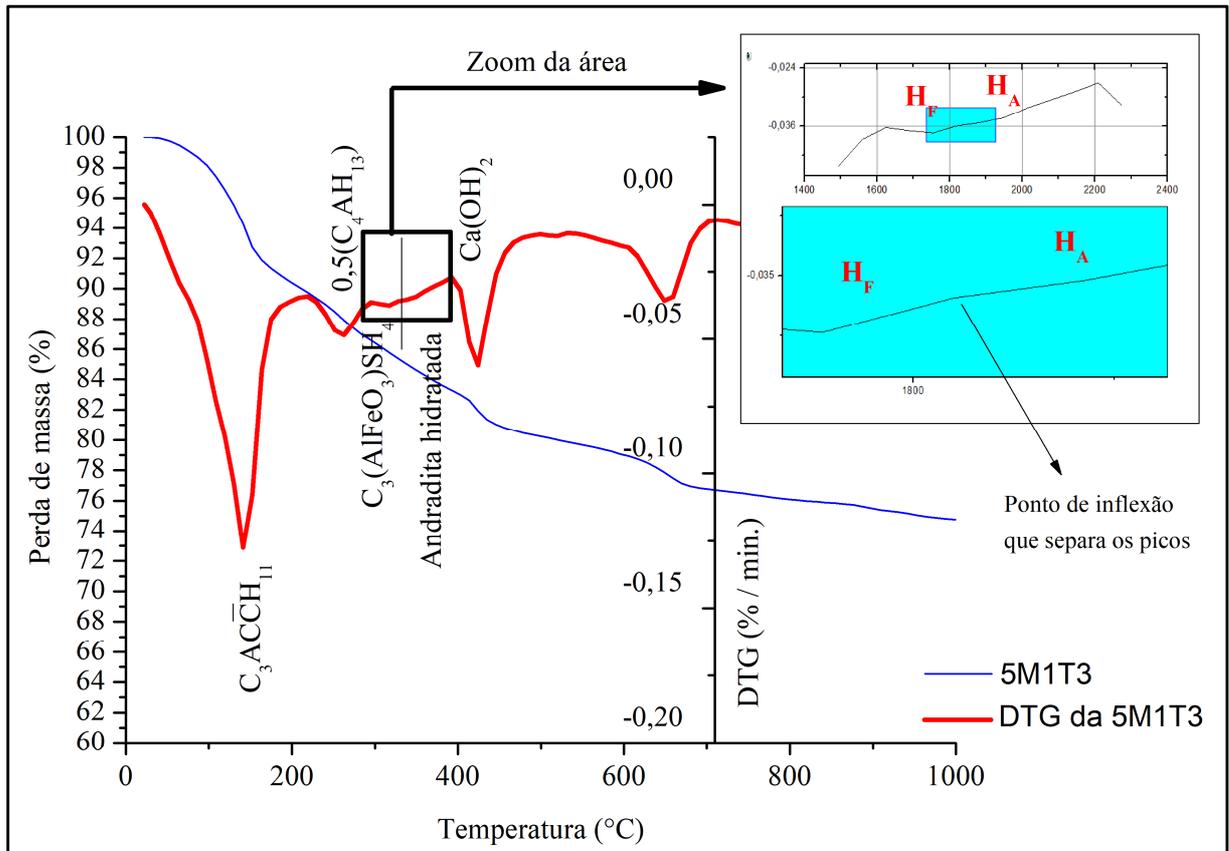


Fonte: A Autora (2019)

A andradita hidratada e a hibschita ($C_3AS_2H_2$) identificadas na difração de raio-X na amostra 5M1N3 não tiveram picos bem definidos em termogravimetria, visto que os eventos térmicos coincidem entre 315 – 390°C com a gismondina, que também foi identificada na difração. Desta forma, nesta amostra não foi possível quantificar as fases cúbicas.

O difratograma da amostra 5M1T3 apresentou picos referentes à andradita hidratada, a hidrogranada com Fe [$C_3(AlFeO_3)SH_4$] e traços da katoita (C_3ASH_4), mas não mostrou os da gismondina. A TG/DTG confirmou a formação das fases cúbicas com dois eventos térmicos que indicam as desidroxilações da andradita hidratada e da hidrogranada com Fe (Figura 94).

Figura 94 – TG/DTG da proporção 5M1T3



Fonte: A Autora (2019)

O percentual de aluminato de cálcio hidratado na 5M1T3 diminuiu, o que confirmou a narrativa de que a fase cristalina é “produto de conversão” das hidrogranadas. O quantitativo foi de 8,84% no primeiro mês, caindo para 7,17% no terceiro mês. O teor de andradita hidratada teve um incremento, passando de 7,7% no primeiro mês para 21,67% no terceiro mês. Entretanto, o percentual da hidrogranada com Fe $[C_3(AlFeO_3)SH_4]$ teve um decréscimo do segundo para o terceiro mês, com valores de 7,78% e 5,98%, respectivamente.

As TG/DTG das proporções com 40% e 50% de metacaulim M1 confirmaram através de seus eventos térmicos a presença de fases cristalinas identificadas pela difração de raio-X. Além disso, mostraram pequenos eventos térmicos que indicam a presença de stratlingita nas amostras. Contudo, a fase cristalina não teve incremento, mas sim uma perda gradual no seu quantitativo até a sua completa extinção pela não verificação através dos picos de perda de massa.

É sabido que alguns estudos apontam para a transformação de stratlingita em hidrogranada [(Serry *et al.* (1984) e Silva *et al.* (2014)]. Contudo, Silva e Glasser (1993) informam que a stratlingita e os aluminatos não são estáveis, mas não concordam com a

transformação da gellenita hidratada em hidrogranada. Para Rojas e Cabrera (2002) não há evidências na transformação da gellenita hidratada e do C_4AH_{13} em hidrogranadas. Rojas (2006) afirma que a metaestabilidade da stratlingita e do C_4AH_{13} coexiste com a estabilidade da fase cúbica (hidrogranada) na ausência da portlandita.

Contudo para Silva *et al.* (2014), há um decréscimo da stratlingita que parece ser incompatível com a katoita (C_3ASH_4). Entretanto, tal afirmação é contraditória a diversos estudos, tais como Taylor (1997), Silva e Glasser (1993), e Rojas (2006) que afirmam a compatibilidade da fase cúbica com a hexagonal. Assim, não há uma concordância universal sobre o assunto.

Diante de poucas evidências encontradas, o presente trabalho também não tem conclusões sobre a transformação, havendo a necessidade de aprofundamento das reações ao longo do tempo, e não sendo a temática central do escopo deste estudo. Entretanto, diante dos resultados em que as amostras 5M1T1 e 5M1T2 tiveram a presença de ambas as fases, este estudo concorda que stratlingita e a hidrogranada são fases compatíveis.

Os resultados da termogravimetria confirmaram que a proporção metacaulim/cal de 0,57 submetida à cura entre 45-50°C formou hidrogranadas com Fe em sua composição desde o primeiro mês de cura. Os eventos térmicos indicam que há um aumento da andradita hidratada do segundo para o terceiro mês de cura.

A proporção com relação metacaulim/cal de 0,45 mantida na temperatura ambiente teve um gradual aumento do monocarboaluminato com o passar do tempo e o consumo gradual da calcita para a formação da primeira fase cristalina. A mesma proporção citada anteriormente mantida em cura térmica teve o crescimento gradativo do aluminato de cálcio hidratado.

O monocarboaluminato teve um crescimento gradual na proporção com relação metacaulim/cal de 0,57 mantida em temperatura ambiente até os dois meses de cura. A proporção com relação M/C de 0,57 mantida na cura térmica favoreceu a cristalização das hidrogranadas com Fe na composição da molécula. Dos dois meses para os três meses houve um crescimento acentuado da andradita hidratada.

Conforme a literatura aponta o monocarboaluminato propicia ganho de resistência mecânica nas pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim (Silva *et al.*, 2014). Desta forma, o aumento do quantitativo da fase cristalina favorece as características mecânicas das pastas.

O Quadro 6 mostra as proporções com M1 no decorrer do tempo de cura, com seus respectivos eventos térmicos e as perdas de massa, e o quantitativo em % calculado pela multiplicação do fator de conversão com a perda de massa.

Quadro 6 – Proporções com metacaulim M1 e os eventos térmicos com o quantitativo das espécimes químicas identificadas por termogravimetria.

	C-S-H (%)		C ₃ AC \bar{C} H ₁₁ (%)		0,5(C ₄ AH ₁₃) (%)		Gismondina (%)		Andradita h. (%)		C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄ (%)		Stratlingita (%)		Ca(OH) ₂ (%)		Ca CO ₃ (%)	
	°C	H ₂ O↑	H ₂ O↑	M	H ₂ O↑	A _{0,5}	H ₂ O↑	G	H ₂ O↑	H _A	H ₂ O↑	H _F	H ₂ O↑	S _T	H ₂ O↑	P	CO ₂ ↑	C
4M1N1	°C	75	75 - 175		210 - 315		315 - 385		---		---		175 - 210		385 - 515		515 - 725	
	%	1,25	---	8,15	23,39	4,1	9,8	2	9,86				1,5	4,35	4,9	20,14	4,35	9,87
4M1N2	°C	70	70 - 180		195 - 310		310 - 380		---		---		180 - 195		380 - 520		520 - 730	
	%	1,3	---	8,85	25,40	5,55	13,26	2,45	12,08				0,7	2,03	5,15	21,17	5,3	12,03
4M1N3	°C	65	65 - 195		195 - 295		295 - 370		---		---		---		370 - 470		550 - 720	
	%	1,25	---	9,75	27,98	4,25	10,16	2,45	12,07						5,1	20,96	4,15	9,42
4MIT1	°C	75	75 - 185		205 - 300		300 - 380		---		---		185 - 205		380 - 530		530 - 720	
	%	1,9		8,5	24,4	3,75	8,96	2,4	11,83				1,1	3,19	5	20,55	3,2	7,26
4MIT2	°C	70	70 - 215		215 - 310		310 - 380		---		---		---		380 - 510		565 - 750	
	%	1,7	---	9,85	28,27	4,25	10,16	2,3	11,34						4,75	19,52	4,25	9,65
4MIT3	°C	60	60 - 225		225 - 315		315 - 395		---		---		---		395 - 530		530 - 715	
	%	1		9,1	26,11	3,6	17,75	2,35	11,58						4,25	17,47	4,7	10,67
5M1N1	°C	75	75 - 180		215 - 325		352 - 375		---		---		180 - 205		525 - 715		525 - 715	
	%	1,4		9	25,83	4,15	9,92	2,1	10,35				1,15	3,34	3,9	16,03	3,55	8,06
5M1N2	°C	65	65 - 210		210 - 300		300 - 355		---		---		---		355 - 500		500 - 725	
	%	1,3		10,6	30,42	4,1	9,8	2,4	11,83						3,6	14,8	3,8	8,63
5M1N3	°C	55	55 - 220		220 - 315		315 - 390		315 - 390		---		---		390 - 525		525 - 705	
	%	1,2		11	31,57		*		**		**				3,5	14,39	3,2	7,27
5MIT1	°C	70	70 - 180		195 - 285		320 - 355		355 - 385		285 - 320		180 - 195		385 - 510		510 - 735	
	%	2,1	---	8,05	23,1	3,7	8,84	1	4,93	0,8	7,70	1,4	8,37	0,85	2,47	3,6	14,8	4,8
5MIT2	°C	70	70 - 180		215 - 287		320 - 355		355 - 390		287 - 320		180 - 215		390 - 525		525 - 725	
	%	1,1		8,05	23,1	3,35	8,0	1,35	6,62	0,8	7,70	1,25	7,48	1,4	4,06	3,4	13,97	3,9
5MIT3	°C	---	220		220 - 295		---		320 - 350		295 - 330		---		390 - 470		535 - 705	
	%			10,7	30,70	3	7,17			2,25	21,67	1	5,98			2,75	11,3	3,3

Legenda:

* - a amostra teve duas tipologias de aluminatos de cálcio hidratados com somatório de perda de massa 4%;

** - a amostra teve um pico que corresponde ao somatório da gismondina, andradita hidratada e hibschita, não sendo possível quantificá-las em separado.

Fonte: A Autora (2019)

4.2.2 Resultados e análises do metacaulim M2

As termogravimetrias das proporções com M2 no primeiro mês de cura se mostraram em concordância com os resultados da difração de raio-X, exceto pela identificação de um diminuto ombro entre as temperaturas 170 – 200°C que segundo a literatura corresponde a volatilização da stratlingita. A não detecção da stratlingita na difração de raio-X ocorreu pelo diminuto percentual da fase cristalina, o que pode ter dificultado a presença na face da amostra durante a preparação para o ensaio, e não tendo a fase cristalina na face, não foi possível ser detectada pelo feixe de raio-X.

Os eventos térmicos do primeiro mês de cura mostraram a presença de C-S-H, monocarboaluminato, aluminatos de cálcio hidratados, gismondina, stratlingita, calcita e portlandita.

Ao primeiro mês é possível observar que as proporções com relação metacaulim/cal (M/C) 0,57 tiveram o maior consumo de portlandita que as com relação M2/C de 0,45.

A cura na temperatura ambiente favoreceu a maior amplitude dos picos do monocarboaluminato e da gismondina nas pastas com 0,45 e 0,57 de M2/C. As proporções também apresentaram ombros entre 170 – 200°C que conforme apontado pela literatura corresponde a stratlingita, as percentagens da fase cristalina (obtida pela perda de massa multiplicada pelo fator de conversão) detiveram os valores de 1,74% e 3,05%, respectivamente para a razão M2/C 0,45 e 0,57. Indicando que o maior quantitativo de material pozolânico induziu a uma maior produção da stratlingita na cura a temperatura ambiente. Contudo, vale ressaltar que a perda de massa obtida pelo ombro é diminuto em relação aos demais produtos hidratados das proporções.

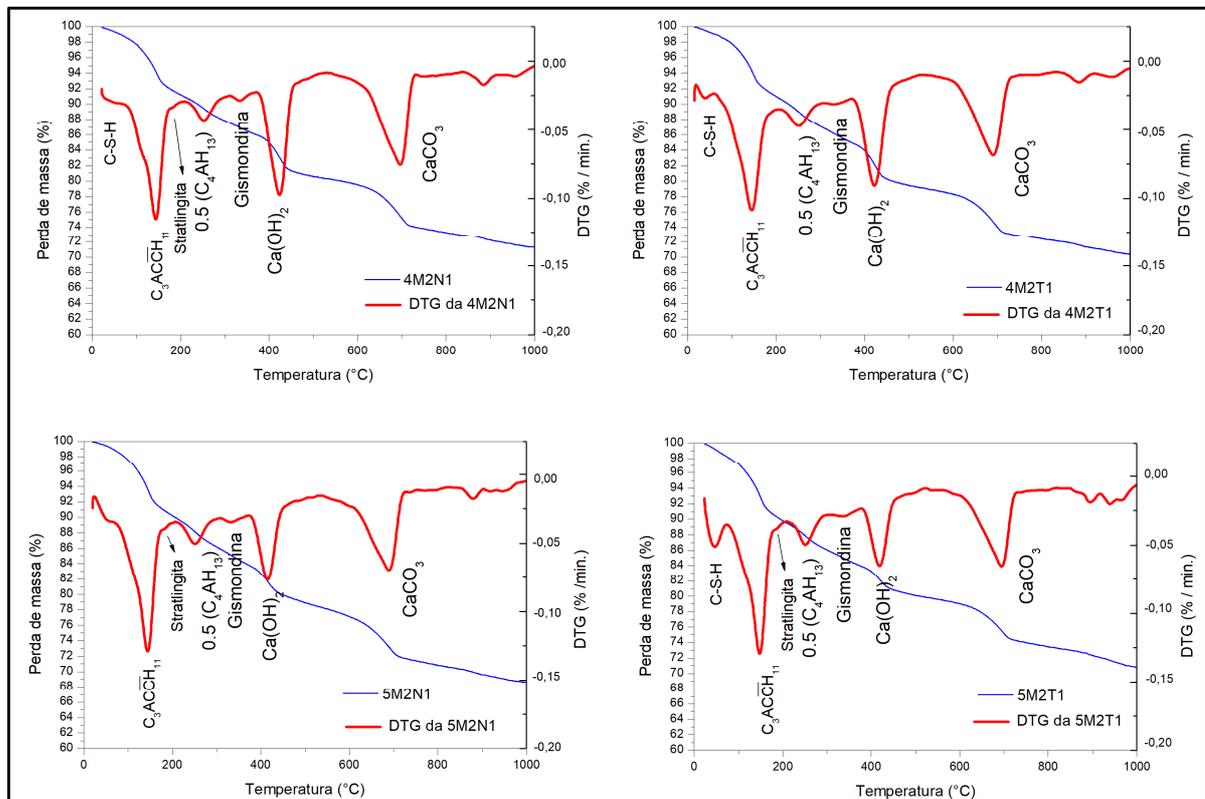
Murat (1983, apud NITA, JOHN, 2007) afirma que para a formação de stratlingita é necessária a relação em massa de AS_2/CH de 1.

Os percentuais dos produtos de hidratação da 4M2N1 e da 5M2N1 condizem com a proporção de metacaulim de cada amostra. A proporção com relação 0,45 teve menor quantitativo de produtos hidratados em detrimento a com relação 0,57. Enquanto a 4M1N1 teve um percentual de monocarboaluminato de 19,52%, a 5M2N1 teve o valor de 24,97%. O mesmo comportamento ocorreu com a gismondina e o aluminato de cálcio hidratado. O percentual da gismondina na relação M2/C 0,45 foi de 9,6%, e a relação M2/C 0,57 deteve um valor de 11,59%. Os percentuais dos aluminatos nas proporções foram de 8,6% e 10,04% para a proporção 4M2N1 e 5M2N1, respectivamente.

A amostra 4M2T1 não possui o ombro referente à stratlingita, mas as proporções 5M2T1 e 5M2N1 tiveram um ombro diminuto referente à fase hexagonal. Tal fato pode indicar que a stratlingita, no primeiro mês de cura, teve como ambiente mais favorável a sua formação a temperatura ambiente.

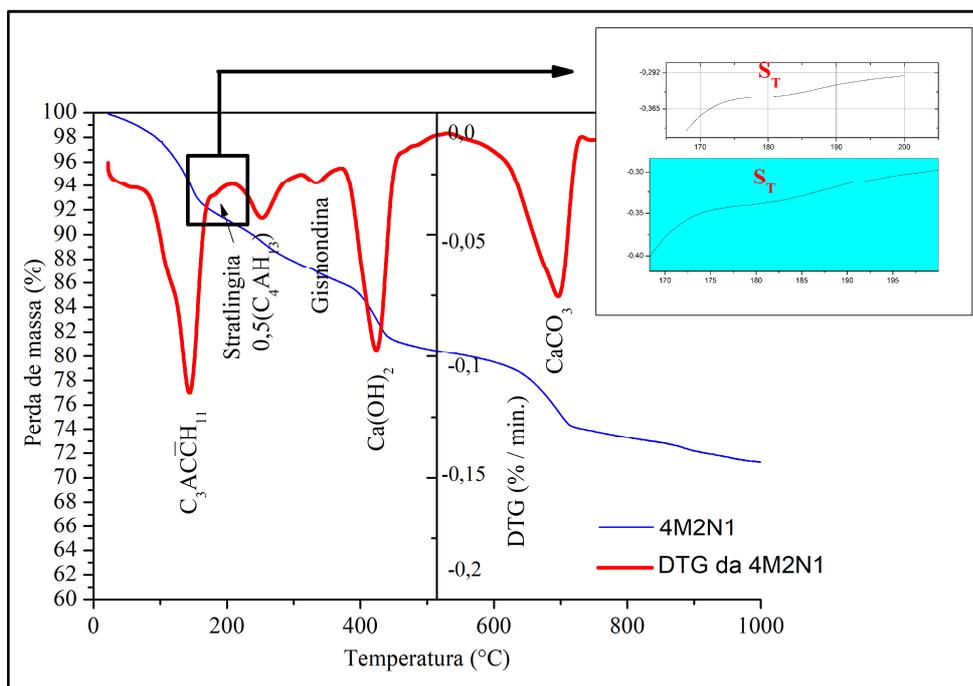
As proporções com relação M2/C 0,57 tiveram comportamentos intrigantes. Os eventos térmicos de perda de massa dos produtos de hidratação da 5M2N1 tiveram uma sutil amplitude em relação à da proporção 5M2T1. A Figura 95 mostra as TG/DTG das proporções com metacaulim M2 com um mês de cura. A visualização do ombro que indica a presença da stratlingita nas proporções está representada pela proporção 4M2N1 na Figura 96.

Figura 95 – TG/DTG das proporções com M2 no primeiro mês de cura



Fonte: A Autora (2019)

Figura 96 – TG/DTG da proporção 4M2N1 com o detalhamento do ombro da stratlingita



Fonte: A Autora (2019)

Aos dois meses de cura, as TG/DTG mostraram que houve um gradual consumo da portlandita para a formação de produtos de hidratação, onde a cura térmica favoreceu as reações pozolânicas como se era esperado. Segundo Rojas e Cabrera (2002), o aumento da temperatura proporciona o consumo mais rápido do hidróxido de cálcio pelas reações de hidratação entre a cal e o metacaulim.

A termogravimetria mostrou que dentre as proporções estudadas mantidas na temperatura ambiente apenas a proporção 4M2N2 manteve o discreto ombro referente à perda de massa da volatilização da stratlingita, o que também ocorreu na proporção 5M2T2.

Os quantitativos referentes à stratlingita tenderam a diminuir no segundo mês na proporção com relação M2/C mantida na cura térmica de 0,57, no primeiro mês (5M2T1) teve 2,9%, e no segundo mês (5M2T2) caiu para 1,16%. O percentual 1,74% da proporção com relação M2/C de 0,45 (4M2N1) manteve-se constante até o segundo mês de cura (4M2N2). A Figura 97 mostra as termogravimetrias das proporções com dois meses de cura, e a Figura 98 corresponde a TG/DTG da proporção 4M2N2.

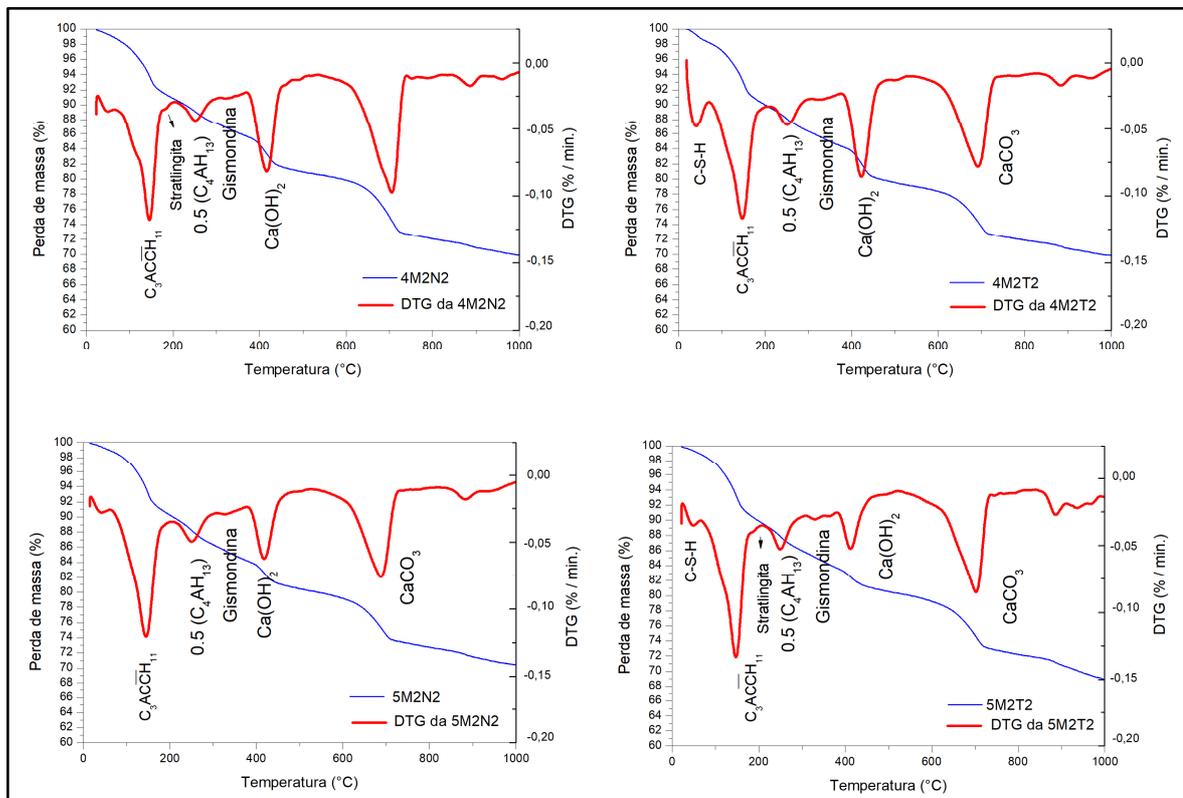
Para Serry *et al.* (1984), a presença do pico endotérmico da gelenita hidratada na TG/DTG e a não detecção no padrão de raio-X da fase cristalina é causada pela baixa cristalinidade.

A queda do percentual de stratlingita está de acordo com os estudos de Silva e Glasser (1993), que informam misturas contendo gelenita hidratada e hidróxido de cálcio são conhecidas por serem incompatíveis, logo a presença contínua de portlandita e da stratlingita não são favoráveis. Então, neste estudo havendo ainda grandes quantidades de portlandita, o percentual de stratlingita tendeu a se reduzir.

Rojas e Cabrera (2002) observaram a instabilidade da stratlingita na cura aos 60°C, e que a amplitude do pico de DTG tendeu a diminuir até a extinção aos 34 dias. Os autores informam ainda que a stratlingita é metaestável. Desta forma, pode-se explicar a sua instabilidade neste estudo.

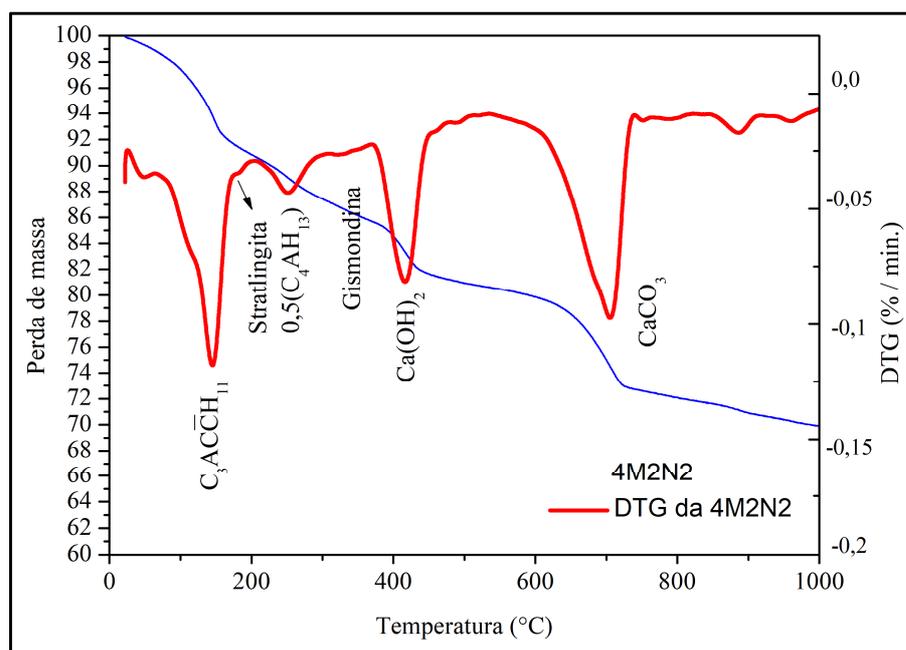
Desta forma, a presença acentuada de hidróxido de cálcio nas amostras e a incompatibilidade entre a stratlingita e a portlandita, são fatores para que não houvesse o favorecimento do aumento da fase cristalina nas amostras deste estudo. Diante do pouco quantitativo destas fases cristalinas e da baixa cristalinidade, não foi possível a detecção na difração de raio-X.

Figura 97 – TG/DTG das proporções com M2 no segundo mês de cura



Fonte: A Autora (2019)

Figura 98 – TG/DTG da proporção 4M2N2



Fonte: A Autora (2019)

Aos dois meses é possível observar certa instabilidade no comportamento das perdas de massa dos produtos hidratados com o metacaulim M2. Dentre os estudos verificados na revisão bibliográfica, o de Bakolas *et al.* (2006) analisaram o percentual de perda de água da volatilização de alguns produtos hidratados encontrados neste trabalho. O estudo utilizou relações M/C elevadas de 1, 2 e 0,5, onde foram identificadas a stratlingita, monocarboaluminato, e C-S-H na termogravimetria. Os autores apontam que a formação de monocarboaluminato está associada à formação de C-S-H, conforme a Equação 4.1.



Contudo, o trabalho de Bakolas *et al.* (2006) não identificou a gismondina e não atribuíram valores dos percentuais através das relações molares dos compostos. Entretanto, ao analisar as perdas da água estrutural dos compostos, tais como a stratlingita e o monocarboaluminato, verifica-se a instabilidade no quantitativo das fases cristalinas, a mesma identificada em algumas amostras no presente estudo.

Vale ressaltar que a formação conjunta dos compostos encontrados neste estudo (gismondina, stratlingita, monocarboaluminato, aluminato de cálcio hidratado, C-S-H) não foram identificadas em conjunto em diversos estudos, tais como: Bakolas *et al.* (2006), Azerêdo (2012), e Serry *et al.* (1984).

O trabalho de Silva *et al.* (2014) foi o mais completo em relação a identificação simultânea de diversas fases cristalinas nas pastas de cal e metacaulim mantidas em temperatura $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $95 \pm 5\%$. O estudo encontrou os aluminatos de cálcio hidratados [$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$ e C_4AH_{13}], monocarboaluminato, e a katoita (C_3ASH_4). Analisou a reação pozolânica pelo consumo de portlandita, a cal consumida, e a portlandita livre nas pastas.

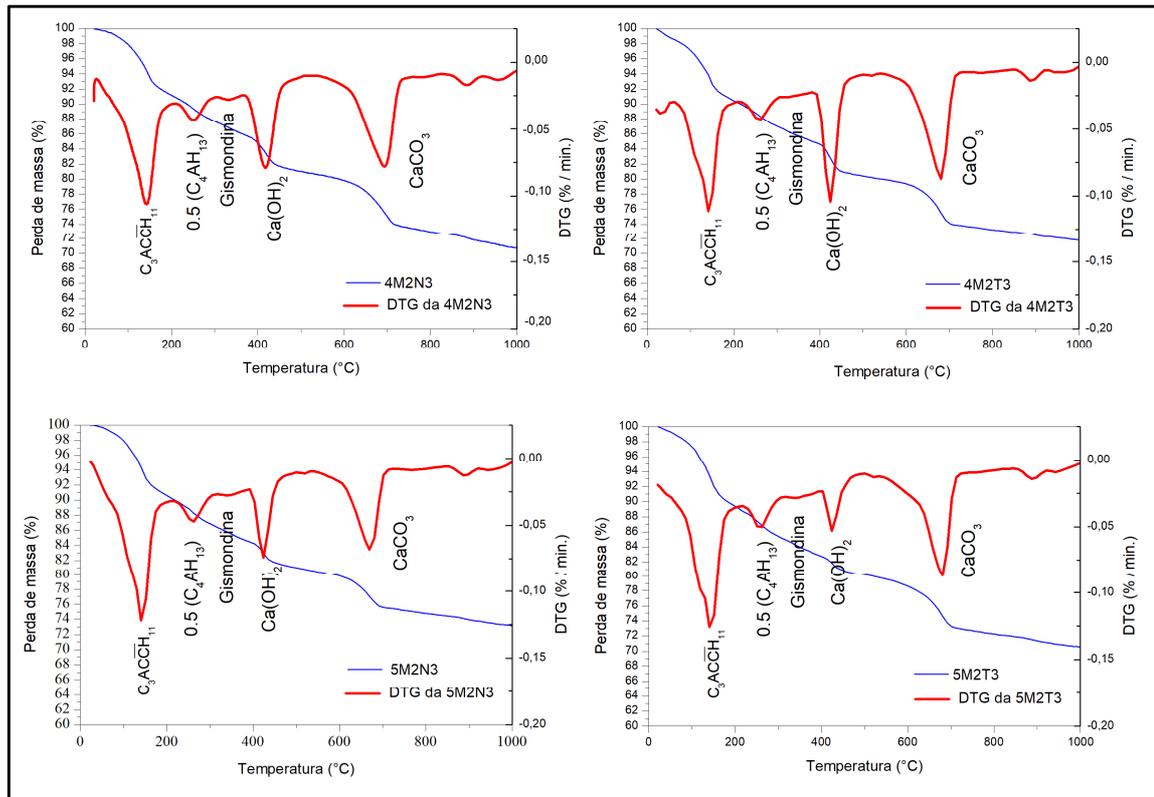
O metacaulim M2 é o que apresentou em suas proporções M/C 0,57 e 0,45, independente do tipo de cura, altos teores de portlandita em relação aos demais metacaulins estudados. O comportamento é explicado pela sua reatividade, bem inferior aos demais metacaulins do estudo. Aos três meses é possível observar picos de grande amplitude relacionados à desidroxilação da portlandita. A Figura 99 compreende as TG/DTG das proporções com metacaulim M2, onde é possível observar os picos da volatilização da portlandita.

Aos três meses não é mais possível observar os ombros nas DTG que indicavam a perda de massa pela volatilização da stratlingita. É possível que a forma com que as amostras foram coletadas todos os meses tenham interferido na formação dos compostos. Uma amostra de cada proporção era retirada de um mesmo corpo de prova, o que o fazia entrar em contato com o ar, e como apontado por Azerêdo (2012), o monocarboaluminato é preponderante a stratlingita quando as pastas estão em contato com o ar (CO_2). O fato de não estarem permanentemente vedadas podem ter influenciado na formação do monocarboaluminato em detrimento a stratlingita no presente estudo. O monocarboaluminato assim como a stratlingita favorecem a resistência mecânica das pastas de cal e metacaulim.

Contudo, diversos estudos que identificaram a stratlingita tinham relação metacaulim/cal muito elevadas (a) e/ou idades mais avançadas (b), o que favorecem a formação da fase cristalina. Dentre estes estudos estão: Serry *et al.* (1984)(a), Rojas (2006) (b), Rojas e Cabrera (2002) (a). O estudo de Garneiro *et al.* (2012) identificou a stratlingita nas amostras tão somente que detinham maior teor de metacaulim em substituição a cal.

Desta forma, o percentual de material pozolânico deve ter maior influência na formação da stratlingita, contudo o contato esporádico com o ar pode ter contribuído o aumento do carbonato de cálcio nas amostras, logo a produção de monocarboaluminato em detrimento da stratlingita. Como dito anteriormente a stratlingita é metaestável, então ao invés de incremento da fase, houve a redução até a sua extinção nas amostras.

Figura 99 – TG/DTG das proporções com metacaulim M2 aos três meses de cura

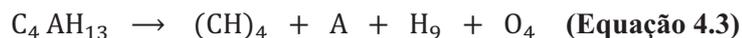
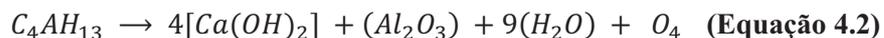


Fonte: A Autora (2019)

Não foi possível a detecção das hidrogranadas no metacaulim M2. Contudo para Serry *et al.* (1984), a formação da fase cúbica estava associada a idades mais avançadas, o que pode sugerir que nas idades longínquas, o metacaulim M2 possa ter a formação das hidrogranadas por ser menos reativo dentre os metacaulins analisados. A presença de portlandita nas amostras indica que não houve o total consumo, e que pode haver ainda reações de hidratação em idades futuras. A stratlingita mesmo sendo formada nas primeiras idades no metacaulim M2, ao haver a presença da portlandita nas amostras, se mostrou instável, e desaparecendo com o passar das idades.

Em relação ao monocarboaluminato, houve um comportamento de acréscimo das percentagens com o passar do tempo, exceto na amostra 4M2T3 que teve um decréscimo em relação ao mês anterior. Tanto a gismondina quanto o aluminato de cálcio $[0,5(C_4AH_{13})]$ tiveram comportamento instável durante o período de cura analisado. A portlandita foi consumida gradualmente no decorrer do tempo de cura nas amostras, exceto na amostra 4M2N3 que teve um acréscimo em relação ao mês anterior. Fato que é explicado no estudo de Silva *et al.* (2014) que informa que a instabilidade dos aluminatos de cálcio hidratados gera sua decomposição, e esta por sua vez, gera a produção de hidróxido de cálcio.

Para exemplificação da decomposição dos aluminatos de cálcio hidratados, este estudo usou o C_4AH_{13} para demonstrar a formação de quatro moléculas de portlandita com a decomposição (Equação 4.2). A Equação 4.3 mostra as fases conforme a nomenclatura da química do cimento.



As amostras com metacaulim M2 tiveram incremento dos picos do monocarboaluminato na difração de raio-X. Na termogravimetria, a fase cristalina mostrou o mesmo comportamento com aumento gradual de sua intensidade com o passar do tempo, demonstrando ser a fase preponderante nas amostras analisadas na TG/DTG. Segundo Silva e Glasser (2014), o monocarboaluminato influencia positivamente as características mecânicas das argamassas de cal e metacaulim com o passar do tempo.

A reatividade do metacaulim M2 se mostrou preponderante na formação dos compostos e na velocidade das reações de hidratação. Por ser menos reativo, houve um consumo mais lento da portlandita e decréscimo da stratlingita.

O Quadro 7 mostra as proporções com M2 no decorrer do tempo de cura, com seus respectivos eventos térmicos e as perdas de massa, e o quantitativo em % calculado pela multiplicação do fator de conversão com a perda de massa.

Quadro 7 – Proporções com metacaulim M2 e os eventos térmicos com o quantitativo das espécies químicas identificadas por termogravimetria.

		C-S-H (%)		C ₃ ACCH ₁₁ (%)		0,5(C ₄ AH ₁₃) (%)		Gismondina (%)		Andradita h. (%)		C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄ (%)		Stratlingita (%)		Ca(OH) ₂ (%)		Ca CO ₃ (%)	
		H ₂ O↑		H ₂ O↑	M	H ₂ O↑	A _{0,5}	H ₂ O↑	G	H ₂ O↑	H _A	H ₂ O↑	H _F	H ₂ O↑	S _T	H ₂ O↑	P	CO ₂ ↑	C
4M2N1	°C	80		80 – 170		195 – 300		300 – 373		---		---	170 – 195		373 – 535		535 – 735		
	%	1,3		6,8	19,52	3,6	8,6	1,95	9,61				0,6	1,74	5,75	23,63	6,15	13,96	
4M2N2	°C	70		70 – 180		200 – 310		310 – 375		---		---	180 – 200		375 – 480		535 – 740		
	%	1,25		7,3	20,95	3,75	8,96	1,8	8,87				0,6	1,71	4,3	17,67	8	18,16	
4M2N3	°C	55		55 – 175		195 – 300		300 – 365		---		---	175 – 195		365 – 475		490 – 725		
	%	0,5		7,5*		3,4	8,13	1,85	9,12				0,9	2,61	4,95	20,35	7,2	16,35	
4M2T1	°C	65		65 – 210		210 – 300		300 – 375		---		---	---		375 – 535		535 – 740		
	%	1,1		8,5	24,4	3,5	8,37	1,3	6,4						6,65	27,33	6,2	14,07	
4M2T2	°C	70		70 – 210		210 – 300		300 – 380		---		---	---		380 – 530		530 – 745		
	%	2		8,6	24,68	3,3	7,9	2	9,86						5,1	20,96	7	15,89	
4M2T3	°C	70		70 – 210		210 – 310		310 – 385		---		---	---		385 – 525		525 – 730		
	%	1,8		8,2	23,53	3,15	7,53	1,8	8,87						4,75	19,52	6,25	14,19	
5M2N1	°C	75		75 – 175		195 – 300		300 – 373		---		---	175 – 195		373 – 495		585 – 735		
	%	1,15		8,7	24,97	4,2	10,04	2,35	11,59				1,05	3,05	4,7	19,32	5,6	12,71	
5M2N2	°C	70		70 – 205		205 – 300		300 – 380		---		---	---		380 – 525		525 – 740		
	%	1,25		8,75	25,11	3,9	9,32	2,1	10,35						4,1	16,85	6,9	15,66	
5M2N3	°C			Até 210		210 – 310		310 – 390		---		---	---		390 – 525		525 – 720		
	%	**		9,9**		3,7	8,84	2,25	11,09						3,65	15	5,35	12,14	
5M2T1	°C	75		75 – 175		205 – 295		295 – 370		---		---	175 – 205		370 – 525		525 – 740		
	%	1,9		7,7	175	3,5	8,37	2,2	10,85				1	2,9	4	16,44	5,8	7,40	
5M2T2	°C	70		70 – 185		205 – 305		305 – 375		---		---	185 – 205		375 – 515		515 – 740		
	%	1,2		8,7	24,97	3,85	9,20	2,05	10,11				0,4	1,16	3,65	15	7,45	16,91	
5M2T3	°C			Até 220		220 – 310		310 – 390		---		---	---		390 – 520		520 – 730		
	%	***		11,5***		3,5	8,37	2,15	10,6						2,95	12,12	7,05	16	

Legenda:

* - o pico possui um ombro que pode ser de C-S-H, valor de pico na amostra 4M2N3 foi de 7,5% de perda de massa.

** - a amostra não mostrou mais nitidamente o C-S-H e o monocarboaluminato, mas sim um pico único com perda de massa de 9,9%.

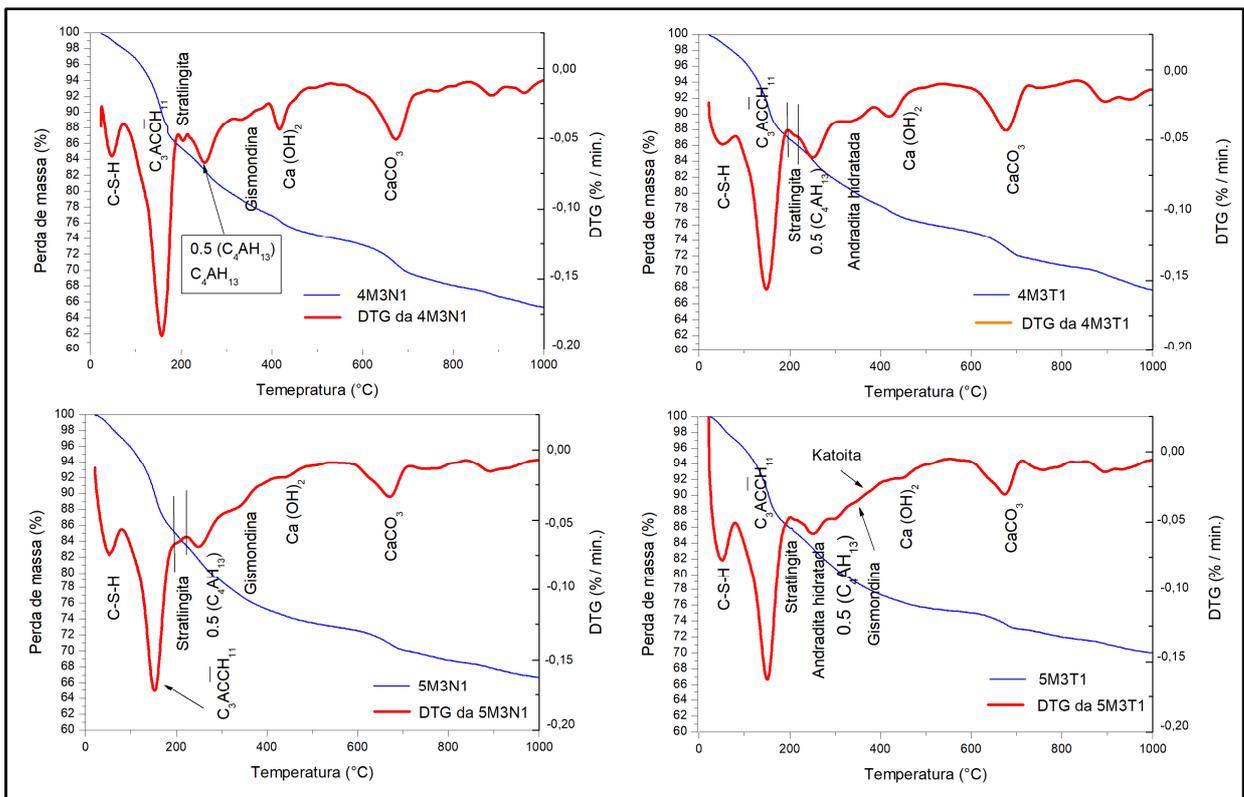
*** - a amostra 5M2T3 possuiu apenas o pico único, sem apresentar a separação dos picos do C-S-H com o monocarboaluminato, mas possui um ombro neste pico, o que pode ser o indício de que a perda de massa é tanto do C-S-H quanto do monocarboaluminato.

Fonte: A Autora (2019)

4.2.3 Resultados e análises do metacaulim M3

A amostra com 40% de metacaulim submetida à cura a temperatura ambiente teve um leve acréscimo na intensidade do pico referente à desidroxilação do C-S-H dos 30 dias para os 60 dias, entretanto houve um decréscimo aos 90 dias (Ver as Figuras 100, 103 e 104). O decréscimo da fase do C-S-H também foi identificada no estudo de Bakolas *et al.* (2006).

Figura 100 – TG/DTG das proporções com metacaulim M3 com um mês de cura



Fonte: A Autora (2019)

Diversos estudos apontam para a instabilidade das resistências mecânicas das argamassas de cal e metacaulim, tais como: Velosa (2006), e Aggelakopoulou *et al.* (2011), Grilo *et al.* (2014), e Souza (2013). Este comportamento é devido à metaestabilidade dos compostos formados ao longo do tempo, dentre eles o C-S-H.

O monocarboaluminato e o aluminato de cálcio hidratado têm incrementos dos seus percentuais na amostra com 40% de metacaulim M3 submetida à temperatura ambiente, juntamente com o decréscimo gradual da portlandita com o passar o tempo, o que denota a formação de compostos hidratados da reação pozolânica. Há um pequeno ombro que pode ser

a presença de gismondina não detectada por difração de raio-X, mas a fase foi cristalizada nas demais datas estudadas na proporção.

Foi possível observar o pico referente à perda de massa da desidroxilação da andradita hidratada na amostra 4M3T1, assim como no mês seguinte. Também foi possível visualizar um ombro na DTG da stratlingita na amostra 5M3N1 que foi identificada na difração de raio-X. Nas idades seguintes o pico referente à decomposição da gelenita hidratada tendeu a aumentar.

Não foi possível neste estudo constatar a afirmação de Serry *et al.* (1984) que a gelenita hidratada transforma-se com o passar do tempo em hidrogranadas. Tal fato se deve ao teor de metacaulim utilizado pelos autores, que utilizaram a proporção mínima de 1:1 de metacaulim/cal. Os autores em 28 dias conseguiram o feito provavelmente devido ao percentual altíssimo de pozolana adicionado, e a ativação térmica por duas horas a 800°C. Serry *et al.* (1984) utilizaram as proporções de metacaulim/cal de 80/20, 70/30, 60/40, e 50/50. Devido aos altos teores e da cura térmica, as reações de hidratação se processaram de forma mais rápida em menor espaço de tempo.

Desta forma, devido as percentagens deste estudo serem bem inferiores as utilizadas por Serry *et al.* (1984) não foi possível observar a transformação da gelenita hidratada em hidrogranadas. Contudo, como dito há controvérsias sobre este fato.

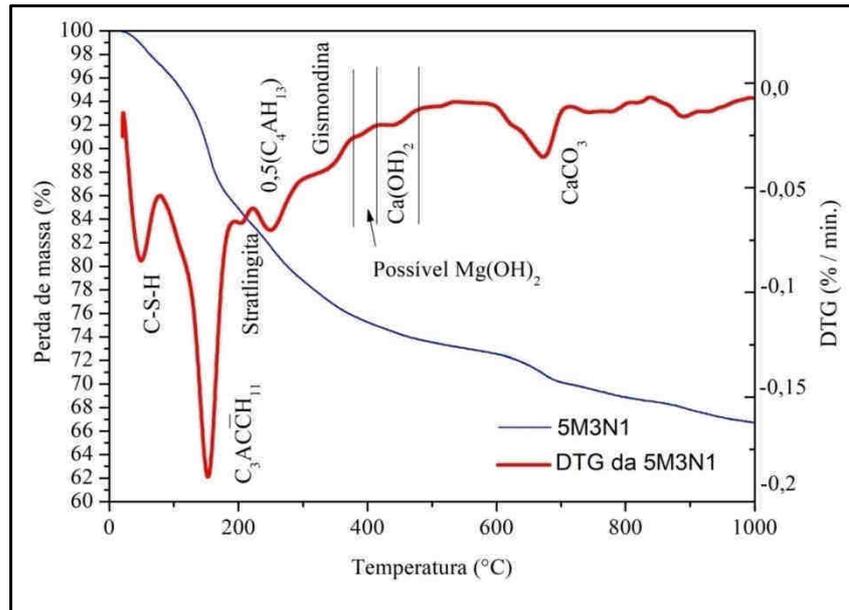
O polimorfo da gelenita foi detectado na difração de raio-X nas amostras 5M3T2, 4M3N3 e 5M3T3. Entretanto, não foi possível visualizar por termogravimetria a volatilização da gelenita por ter cerca de 0,11 da molécula de água, o que dificultou a identificação pela técnica.

A 5M3N1 apresentou um pico entre 300 – 380°C que foi atribuída neste estudo como sendo da desidroxilação da gismondina (Figura 101), mas a fase não foi detectada por difração de raio-X. Na amostra foi ainda constatado o decréscimo de monocarboaluminato dos 60 para os 90 dias. A metaestabilidade do monocarboaluminato na amostra 5M3N3 proporcionou um aumento da calcita, que é produto da instabilidade da primeira fase. Carneiro *et al.* (2012) também observaram em seu estudo que a fase cristalina diminui com o passar do tempo. Entretanto, os autores não mencionam a causa. Para Grilo *et al.* (2014), a instabilidade do monocarboaluminato e do C_4AH_{13} é atribuída a portlandita livre no sistema.

A amostra 5M3T1 (Figura 102) apresentou o pico entre 310 – 400°C que foi detectado como sendo da hidrogranada, conforme o estudo de Aguilar *et al.* (2013) que detectaram a hidrogranada de 310 – 400°C. O polimorfo encontrado neste trabalho, $Ca_3Al_2(SiO_4)_{0,64}(O_4H_4)_{2,36}$ foi citada por Basso *et al.* (BASSO *et al.*, 1983 apud

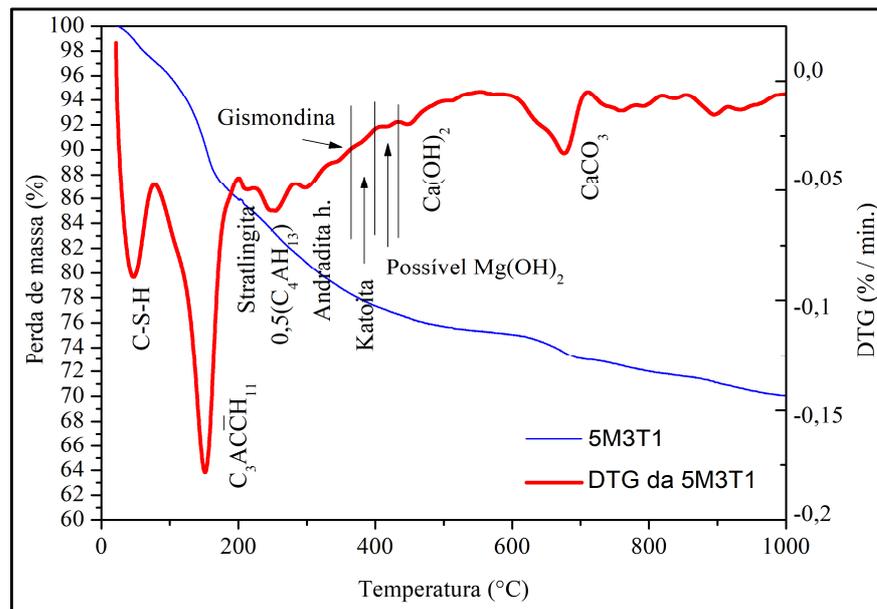
ARMBRUSTER; LAGER, 1989). O quantitativo do polimorfo foi de 4,59%. A difração de raio-X também informou a cristalização da fase cúbica da andradita hidratada na mesma amostra. Houve ainda o aumento do pico da desidroxilação do C-S-H, que coincide com o resultado da difração de raio-X que apontou para a cristalização da fase de C_6S_3H . Contudo nos meses seguintes, o pico de C-S-H na DTG foi cada vez mais diminuto.

Figura 101 – TG/DTG da proporção 5M3N1



Fonte: A Autora (2019)

Figura 102 – TG/DTG da proporção 5M3T1



Fonte: A Autora (2019)

Aos dois meses, ao se comparar os resultados obtidos nas amostras com 40% e 50% de metacaulim M3 com tipos de curas distintas, tem-se uma redução do C-S-H nas amostras mantidas na cura térmica.

Contudo, como se sabe algumas fases de C-S-H tem sua desidroxilação em temperaturas mais altas. Segundo Fusari (2009), ao ultrapassar a temperatura de 150°C, a tobermorita transforma-se em xonotlita [$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$] e gyrolita [$\text{Ca}_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_4 \sim 6\text{H}_2\text{O}$]. O C-S-H pode ter tido sua desidroxilação em temperatura que coincide com o pico do monocarboaluminato em algumas amostras dificultando sua identificação.

No estudo de Bakolas *et al.* (2006), é possível observar nas curvas de termogravimetria um decréscimo da intensidade do pico de DTG da fase de C-S-H referente as idades de 28 dias e 90 dias. Fato que também foi observado neste estudo, o aumento do teor de metacaulim aos dois meses proporcionou um decréscimo atribuído ao teor de C-S-H.

A diminuição do teor de C-S-H nas amostras mantidas em cura térmica pode estar associado à formação de hidrogranadas nas amostras 4M3T2 e 5M3T2. A literatura aponta para a incompatibilidade das duas fases, e que a hidrogranada acarreta na perda de resistência mecânica (JING *et al.* (2007), e desta forma, os resultados estariam compatíveis

A fase de aluminato de cálcio hidratado teve um decréscimo na 4M3T2, muito provavelmente pela cristalização da andradita hidratada e por haver traços de hibschita/katoita na amostra detectadas na difração de raio-X (Figura 103).

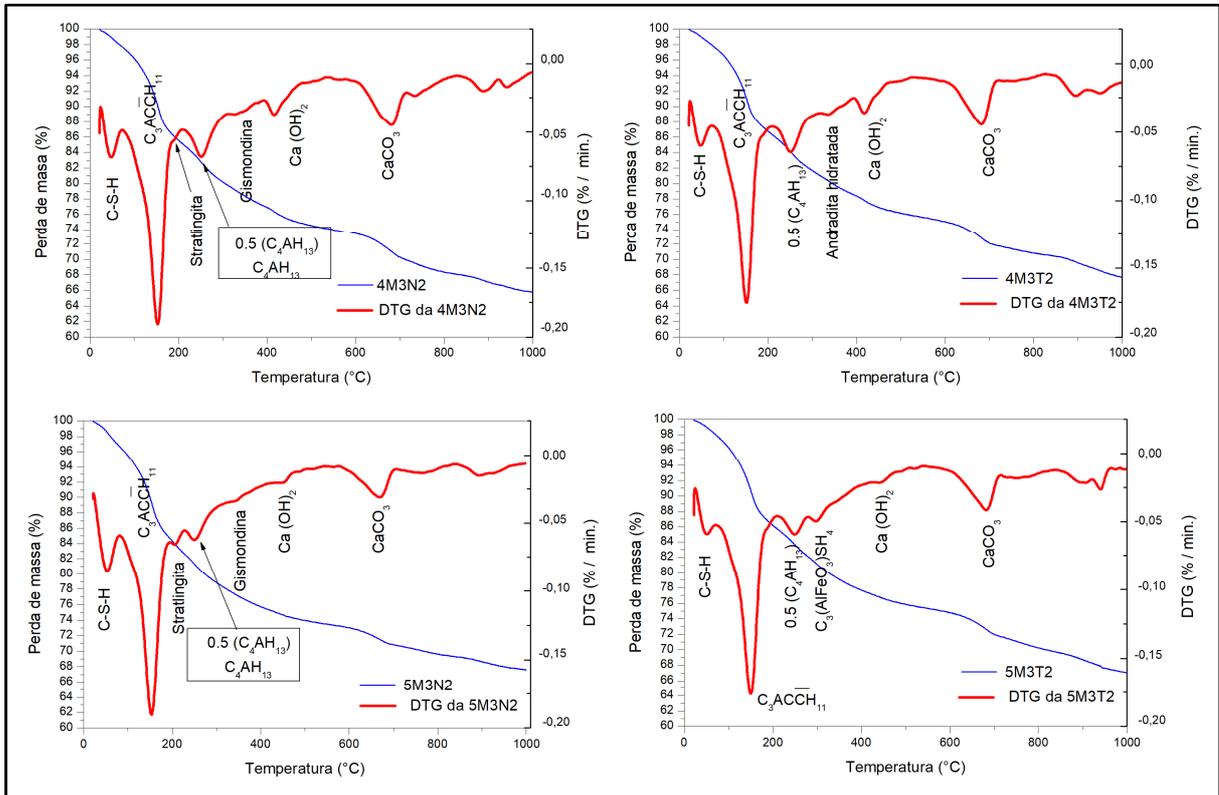
A amostra com cura a temperatura ambiente com relação M3/C de 0,45 obteve incremento nos picos de C-S-H que passou de 2,1% (4M3N1) para 2,3% (4M3N2) do primeiro para o segundo mês, respectivamente. No mês seguinte, a 4M3N3 houve um incremento da fase de monocarboaluminato na DTG. Segundo Bakolas *et al.* (2006), o C-S-H está atrelado a formação do monocarboaluminato, e condiciona a formação do $\text{C}_4\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ a formação de duas moléculas de C-S-H, com isso ocorre o ganho de resistência mecânica das pastas pelo monocarboaluminato. Contudo, percebe-se que houve um decréscimo do monocarboaluminato do primeiro para o segundo mês, o resultado desta amostra se mostrou incoerente.

Tal explanação de Bakolas *et al.* (2006) condiz com os resultados da amostra 5M3N2, pois houve o incremento do C-S-H de 2,85% para 3,3% do primeiro para o segundo mês, com o aumento também do monocarboaluminato 33,44% para 34%. A calcita e a portlandita também foram consumidas neste período demonstrando a formação de produtos hidratados.

Assim, a 5M3N2 teve um acréscimo do pico de decomposição do C-S-H ampliado, juntamente com a ampliação do monocarboaluminato, e constatação do pico referente à perda

de massa da stratlingita ou gelenita hidratada em torno de 195 – 230°C em conformidade ao referido pelos estudos de Bakolas *et al.* (2006), Aggelakopoulou *et al.* (2011) e Garneiro *et al.* (2012).

Figura 103 – TG/DTG das proporções com metacaulim M3 com dois meses de cura

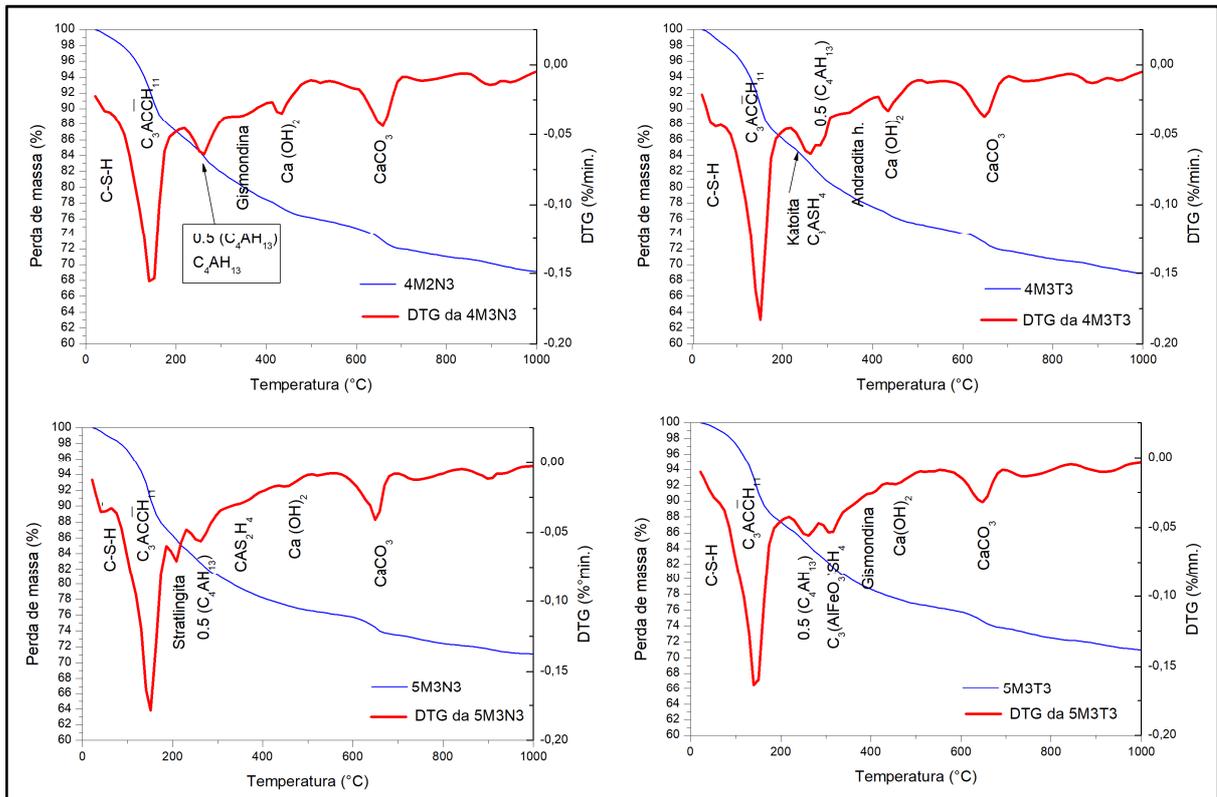


Fonte: A Autora (2019)

Os resultados estão em concordância com o que aponta Taylor (1997, p. 180). O autor informa que estudos mostram que a stratlingita não coexiste na presença da portlandita, mas que a hidrogranada coexiste com a portlandita ou com a stratlingita. Entretanto, neste estudo não foi possível a detecção de hidrogranadas e stratlingita na mesma amostra, mas sim do polimorfo no estado anidro da gelenita. O aumento da stratlingita na proporção com 50% de metacaulim M3 na cura ambiente ocorreu quando o teor de portlandita era em torno de 5,96%, e com o decréscimo de portlandita nos meses seguintes, ocorreu o acréscimo da stratlingita nesta amostra.

A DTG da 5M3T2 apresentou o pico de volatilização da hidrogranada [C₃(AlFeO₃)SH₄] que foi identificada por difração de raio-X. Houve a ampliação do teor do aluminato de cálcio hidratado, e em contrapartida houve o decréscimo da intensidade do pico de C-S-H na amostra em relação ao mês anterior (Figura 104).

Figura 104 – TG/DTG das proporções com metacaulim M3 com três meses de cura



Fonte: A Autora (2019)

O metacaulim M3 é dentre os analisados o mais reativo, desta forma como esperado o consumo de portlandita aos três meses quase foi completo nas proporções com 40% e 50% de adição da pozolana.

Ao se comparar a proporção 4M3N3 com a mesma mantida na cura térmica, percebe-se a primeira cura favoreceu o quantitativo de monocarboaluminato. Fato curioso foi que, apesar de ter maior intensidade o pico do monocarboaluminato na amostra 4M3T3, tem menor amplitude na perda de massa, o que gera a falsa distorção que a cura térmica teve maior valor de monocarboaluminato.

A proporção com relação de 0,45 mantida em cura térmica teve, ao longo do tempo de cura, um progressivo incremento do monocarboaluminato, e perda gradual dos teores de portlandita e de calcita.

As demais amostras com M3 se comportaram de maneira instável, não havendo um padrão para o quantitativo de produtos hidratados, isso é explicado pela metaestabilidade dos compostos da reação cal-metacaulim, fato que explica a oscilação das resistências mecânicas à compressão feitas no levantamento da literatura. Ao contrário do que supunha Velosa (2006), a queda de resistência à compressão, deve ser por esta instabilidade e não pela

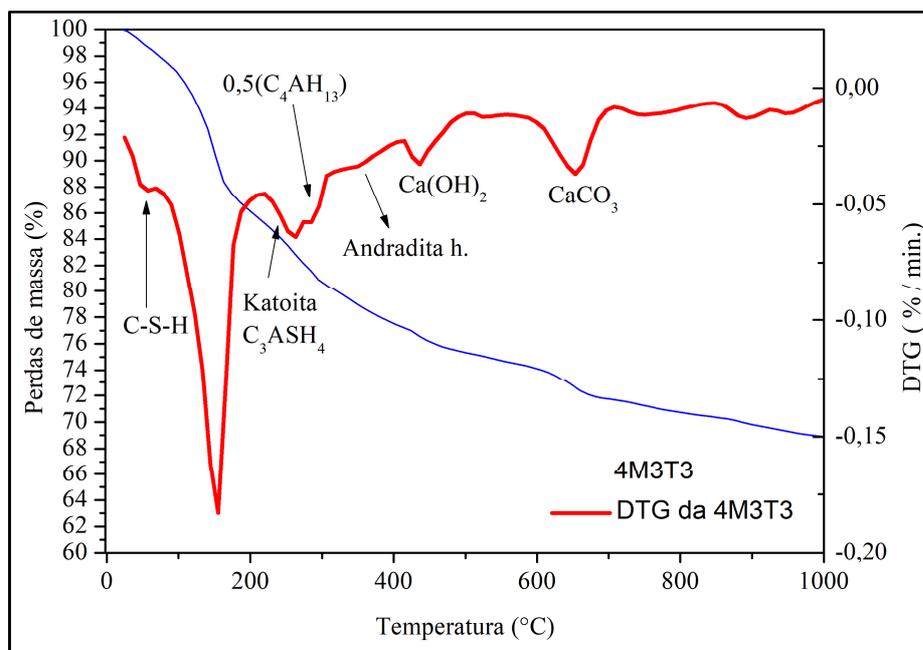
carbonatação. Tendo em vista que caso isso procedesse, a amostra com tão somente de cal teria menor resistência mecânica, o que não ocorreu.

Segundo Grilo *et al.* (2014), a reação pozolânica é o principal fator influenciador nas resistências mecânicas. Ainda segundo os autores, a diminuição dos resultados mecânicos nas argamassas de cal e metacaulim, com o passar do tempo, se deve a instabilidade dos aluminatos de cálcio hidratados. Além disso, os compostos hidráulicos formados entre a cal e o metacaulim melhoraram a resistência á ação a água.

Silva *et al.* (2014) apontam que a instabilidade dos aluminatos de cálcio hidratados influencia no comportamento dos materiais à base de cal e metacaulim, causando o decréscimo das resistências mecânicas. Ao contrário do monocarboaluminato que influencia positivamente as características mecânicas.

Quase houve uma sobreposição de picos entre a katoita e o aluminato de cálcio hidratado na amostra 4M3T3 (Figura 105). A difração de raio-X detectou a presença de katoita C_3ASH_4 e de andradita hidratada, ambos os picos foram visualizados na DTG. O pico da andradita hidratada se situou entre $310 - 415^\circ C$, e da katoita entre $275 - 310^\circ C$. A posição do pico da katoita na DTG está em conformidade com o estudo de Serry *et al.* (1984) que aponta para a perda de água da hidrogranada entre $220 - 300^\circ C$.

Figura 105 – TG/DTG da proporção 4M3T3



Fonte: A Autora (2019)

Na amostra 5M3T3 é possível observar a diminuição do quantitativo de C-S-H em relação à amostra 5M3N3, e somado ao fato da cristalização da hidrogranada na 5M3T3, o pode indicar que nesta amostra a resistências mecânica seria inferior a proporção 5M3N3.

Segundo Jing *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2014), a queda das resistências mecânicas está associada a formação das hidrogranadas.

O pico do quantitativo da stratlingita na 5M3N3 foi identificado nas temperaturas de 190 – 235°C que está de acordo com Bakolas *et al.* (2006). O percentual de perda de massa foi de 2,6% e o quantitativo pela relação molar foi de 7,54%.

A cristalização da stratlingita na amostra 5M3N3 está de acordo com os apontamentos do estudo de Silva e Glasser (1993) que afirmaram que a portlandita e a stratlingita são incompatíveis, e que em idades mais avançadas espera-se que as hidrogranadas sejam formadas. Condizente, em parte, com a citação de Taylor (1997, p. 180) que informa sobre a incompatibilidade entre a stratlingita e a portlandita.

Neste estudo desde o primeiro mês de cura, foi possível identificar na proporção 5M3N3 (com relação metacaulim M3/cal de 0,56) a stratlingita. Não sendo identificado na difração de raio-X os picos da portlandita, o que é condizente com os apontamentos de Silva e Glasser (1993) e Taylor (1997).

Aos três meses de cura, a portlandita teve a diminuição do seu quantitativo nas amostras com 40% e 50% de metacaulim M3, que se deve principalmente pelas reações pozolânicas, em detrimento a de carbonatação. Segundo Grilo *et al.* (2014) e Bakolas *et al.* (2006), há um decréscimo no teor de portlandita com o incremento do teor de metacaulim, que é causado pelo consumo da portlandita pelas reações pozolânicas. Desta forma, os resultados deste estudo se adequam a tal afirmativa.

O aluminato de cálcio hidratado [0,5 (C₄AH₁₃)] teve uma diminuição no seu quantitativo detectado pela termogravimetria. Conforme Dilnesa *et al.* (2014), o aluminato se transforma em hidrogranada, o que explica o decréscimo do quantitativo da fase cristalina em detrimento das fases cúbicas de hidrogranadas.

Além disso, diversos estudos [(Garneiro *et al.*, 2012), Grilo *et al.*, 2014), (Silva *et al.*, 2014)] fazem menção ao comportamento instável dos aluminatos de cálcio hidratados [(C₄AH₁₃), (0,5(C₄AH₁₃))].

O pico referente à hidrogranada [C₃(AlFeO₃)SH₄] foi visualizado na DTG da 5M3T3. Vale ressaltar, como dito anteriormente, que há uma escassez de estudos que falem da perda de massa da desidroxilação das hidrogranadas com teor de ferro, mas no estudo de Dilnesa *et al.* (2014), os autores identificam a perda de massa em DTG aos 275°C de uma hidroandradita

semelhante a identificada neste estudo, com composição $\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. Desta forma, este estudo tomou como base dos dados de Dilnesa *et al.* (2014) para hidrogranada com átomo de Fe.

O metacaulim M3 é o mais reativo dentre os metacaulins estudados. Aos três meses, valores muito baixos de portlandita foram detectados em torno de 5 – 8% nas amostras com relação metacaulim/cal de 0,56, e o percentual de portlandita esteve entre 7 – 11% nas amostras com relação metacaulim/cal de 0,45. Estes percentuais são bem inferiores aos encontrados no metacaulim M2 com reatividade bem inferior ao metacaulim M3.

Além do consumo da portlandita desde o primeiro mês, a formação da stratlingita na amostra com relação metacaulim/cal de 0,56 (mantida em cura a temperatura ambiente) mostra que a reatividade teve um papel importante na cristalização dos produtos hidratados. A cura térmica foi favorável a formação de hidrogranadas na mesma proporção, e o teor de Fe disponível como apontado pela literatura, foi incorporação a molécula da fase cúbica por reações de trocas iônicas.

Conclui-se que o metacaulim M3 teve tanto a reatividade como a sua composição mineralógica a favor da produção de hidrogranadas com Fe quando mantidas na cura térmica, e quando a relação metacaulim/cal é $\geq 0,45$. A cura a temperatura de 27 – 28°C favoreceu a cristalização da stratlingita com a mesma proporção. Desta forma, a cura foi um fator preponderante na formação dos produtos hidratados, que foram convergentes com o tipo de metacaulim e suas características físico-químicas, mineralógicas e de reatividade.

O Quadro 8 mostra as proporções com M3 no decorrer do tempo de cura, com seus respectivos eventos térmicos e as perdas de massa, e o quantitativo em % calculado pela multiplicação do fator de conversão com a perda de massa.

Quadro 8 – Proporções com metacaulim M3 e os eventos térmicos com o quantitativo das espécimes químicas identificadas por termogravimetria.

		C-S-H (%)		C ₃ AC \bar{C} H ₁₁ (%)		0,5(C ₄ AH ₁₃) (%)		Gismondina (%)		Andradita h. (%)		C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄ (%)		Katoita 1		Katoita C ₃ ASH ₄		Stratlingita (%)		Ca(OH) ₂ (%)		Ca CO ₃ (%)	
		H ₂ O↑		H ₂ O↑	M	H ₂ O↑	A _{0.5}	H ₂ O↑	G	H ₂ O↑	HÁ	H ₂ O↑	H _F					H ₂ O↑	S _T	H ₂ O↑	P	CO ₂ ↑	C
4M3N1	°C	75		75 – 190		215 – 315		315 – 355		---		---		---		---		190 – 215		395 – 530		530 – 740	
	%	2,1		11,9	34,15	5,05*		2	9,86									1,25	3,63	2,9	11,92	5,1	11,58
4M3N2	°C	80		80 – 190		210 – 310		310 – 370		---		---		---		---		190 – 210		395 – 540		540 – 725	
	%	2,3		11,55	33,15	5,5*		2	9,86									0,95	2,75	2,9	11,92	4,3	9,76
4M3N3	°C	60		60 – 225		225 – 320		320 – 405		---		---		---		---		---		405 – 520		545 – 710	
	%	1		13	37,31	5,1*		2,85	14,05											2,3	9,45	3,55	8,06
4M3T1	°C	85		85 – 195		220 – 305		---		305 – 385		---		---		---		195 – 220		385 – 525		525 – 727	
	%	2,7		10,3	29,56	4,5	10,76			2,65	25,52							1	2,9	3,15	12,95	4,25	9,65
4M3T2	°C	80		80 – 205		205 – 305		---		305 – 397		---		---		---		---		397 – 525		525 – 725	
	%	2,15		11,7	33,58	4,85	11,59			3,1	29,85									2,45	10,07	4,4	9,99
4M3T3	°C	70		70 – 220		220 – 275		---		310 – 415		---		---		275 – 310		---		415 – 530		530 – 710	
	%	2		12,95	37,17	3,1	7,4			3,6	34,67				1,5	8,37			2	7,6	3,35	7,6	
5M3N1	°C	80		80 – 190		225 – 315		315 – 380		---		---		---		---		190 – 225		415 – 505		560 – 717	
	%	2,85		11,65	33,44	5,05*	12,07	2,35	11,59									2,35	6,82	1,45	5,96	2,9	6,59
5M3N2	°C	85		85 – 195		230 – 317		317 – 365		---		---		---		---		195 – 230		415 – 495		575 – 710	
	%	3,3		11,85	34	4,3*		1,6	7,89									2,45	7,1	1,25	5,15	2,5	5,7
5M3N3	°C	70		70- 190		235 – 320		320 – 420		---		---		---		---		190 – 235		420 – 525		525 – 705	
	%	1,3		11,8	33,87	4,1*		2,5	12,33									2,6	7,54	1,4	5,75	3	6,81
5M3T1	°C	80		80 – 200		225 – 280		330 – 370		280 – 330		---		370 – 405		---		200 – 225		430 – 500		500 – 715	
	%	3		11,25	32,29	2,85	6,81	1,3	6,4	2,3	22,15			1	4,59			1,3	3,77	1,05	4,32	2,4	4,32
5M3T2	°C	75		75 – 205		205 – 280		325 – 400		---		280 – 325		---		---		---		400 – 510		535 – 725	
	%	2,15		12,15	34,87	3,8	9,08	2,5	12,33			1,9	11,36							1,85	7,6	3,75	8,51
5M3T3	°C	70		70 – 220		220 – 285		343 – 393		---		285 – 343		---		---		---		430 – 520		550 – 695	
	%	1		12,7	36,45	3,4	8,13	1,5	7,4			2,7	16,15							1,4	5,75	2,65	6,02

Legenda:

* - o pico referente aos aluminatos (0,5(C₄AH₁₃)) e C₄AH₁₃.

** - não houve um pico acentuado de massa

Algumas amostras apresentaram picos entre 395 – 430°C que podem ser tanto pequenas percentagens de katoita, ou de brucita. Sendo está última a mais provável pela presença na cal hidratada de pequenos percentuais. (4M3N1, 5M3N1, 5M3T1, 5M3T2, 5M3T3)

Katoita 1 - Ca₃Al₂(SiO₄)_{0,64}(O₄H₄)_{2,36}.

Fonte: A Autora (2019)

O Quadro 9 traz um resumo de todos os quantitativos das fases cristalinas identificadas nas termogravimetrias nos três metacaulins estudados.

Quadro 9 – Resumo do quantitativo das fases cristalinas por TG/DTG

METACAULIM M1								
	A. C.	$C_3AC\bar{C}H_{13}$	S_T	Hidrog.	$0,5(C_4AH_{13})$	G	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
5M1N1	17,8	25,83	3,34	---	9,92	10,35	16,03	8,06
5M1N2	18,4	30,42	---	---	9,8	11,83	14,8	8,63
5M1N3	18,3	31,57	---	H_A, H^*	9,56	*	14,39	7,27
5M1T1	17,9	23,10	2,47	$H_A=7,7$ $H_F=8,37$	8,84	4,93	14,80	10,90
5M1T2	17,3	23,10	4,06	$H_A=7,7$ $H_F=7,48$	8	6,62	13,97	8,85
5M1T3	16,95	30,71	---	$H_A=21,67$ $H_F=5,98$	7,17	---	11,3	7,49
4M1N1	17	23,39	4,35	---	9,8	9,86	20,14	9,87
4M1N2	18,85	25,40	2,03	---	13,26	12,08	21,17	12,03
4M1N3	17,7	27,98	---	---	10,16	12,07	20,96	9,42
4M1T1	17,65	24,4	3,19	---	8,96	11,83	20,55	7,26
4M1T2	18,05	**	4,5	---	**	10,85	19,11	10,56
4M1T3	17,05	28,99	---	---	17,75	11,59	17,47	10,67
Legenda do M1:								
* - Não foi possível o cálculo, coincidência de picos com a hidrogranada.								
** - $C_3AC\bar{C}H_{13} + CAH_{10}$ e $0,5(C_4AH_{13}) + CAH_{10}$. Coincidência dos picos do CAH_{10} . Não foi possível o cálculo.								
METACAULIM M2								
	A. C.	$C_3AC\bar{C}H_{13}$	S_T	Hidrog.	$0,5(C_4AH_{13})$	G	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
5M2N1	17,25	24,97	3,05	---	10,04	11,59	19,32	12,71
5M2N2	16	25,11	---	---	9,32	10,35	16,85	15,66
5M2N3	15,85	©	---	---	8,84	11,09	15	12,14
5M2T1	16,3	22,1	2,9	---	8,37	10,85	16,44	13,17
5M2T2	16,2	24,97	1,16	---	9,2	10,11	15	16,91
5M2T3	17,15	©	---	---	8,37	10,6	12,12	16
4M2N1	14,25	19,52	1,74	---	8,6	9,6	23,63	13,98
4M2N2	14,7	20,95	1,74	---	8,96	8,87	17,67	18,16
4M2N3	14,15	©	2,61	---	8,13	9,12	20,35	16,35
4M2T1	14,4	24,4	---	---	8,37	6,4	27,33	14,07
4M2T2	15,9	24,68	---	---	7,9	9,86	20,96	15,89
4M2T3	14,95	23,53	---	---	7,53	8,87	19,52	14,19
Legenda do M2:								
© - provavelmente picos sobrepostos de C-S-H e $C_3AC\bar{C}H_{13}$.								
METACAULIM M3								
	A. C.	$C_3AC\bar{C}H_{13}$	S_T	Hidrog.	$0,5(C_4AH_{13})$	G	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
5M3N1	24,25	33,44	6,68	---	12,07	11,59	2,67	5,96
5M3N2	23,5	34	7,1	---	4,3	7,89	5,14	5,7
5M3N3	22,3	33,87	7,54	---	4,1*	12,33	5,75	6,81
5M3T1	23	32,29	5,1	$H_A=22,15$ $k=4,59$	6,81*	6,4	4,32	5,45
5M3T2	22,5	34,87	---	$H_F=11,36$	9,08	---	7,6	8,51
5M3T3	21,3	36,45	---	$H_F=16,15$	3,4	---	5,75	6,02
4M3N1	22,3	34,15	3,63	---	5,05*	9,86	11,92	11,58
4M3N2	22,3	33,15	2,75	---	5,5*	9,86	11,92	9,76
4M3N3	21,95	37,31	---	---	5,1*	14,05	9,45	8,06
4M3T1	21,15	29,56	2,9	$H_A=25,52$	10,76	---	12,95	9,65
4M3T2	21,8	33,58	---	$H_A=29,85$	11,59	---	10,07	9,99
4M3T3	23,15	37,17	---	$H_K=8,37$ $H_A=34,67$	7,4	---	8,22	7,6
Legenda do M3:								
* - Picos sobrepostos dos aluminatos de cálcio hidratados.								
$H_K = C_3ASH_4$, $k = Ca_3Al_2(SiO_4)_{0,64}(O_4H_4)_{2,36}$.								
Legenda geral: S_T = Stralingtonita / G = Gismondina / H_A = Andradita hidratada / H_K = Katoita= C_3ASH_4 / k = Katoita= $Ca_3Al_2(SiO_4)_{0,64}(O_4H_4)_{2,36}$ / $H_F = C_3(AlFeO_3)SH_4$ / $H = C_3AS_2H_2$ (Hisbschita)								

4.3 ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS

Os resultados da difração de raio-X e da termogravimetria se mostraram congruentes quando há percentagens dos compostos acima de 3%. Produtos hidratados com pequenos percentuais foram detectados por termogravimetria, através dos picos de DTG, assim como ocorreu com a gismondina e a stratlingita em algumas amostras.

O tipo de metacaulim e a percentagem de pozolana contida na pasta ao serem associados ao tipo de cura determinaram os produtos hidratados, principalmente no que diz respeito à cristalização das hidrogranadas.

O metacaulim M1, com reatividade intermediária a do M3, teve como predominância a cristalização das hidrogranadas denominadas de andradita hidratada, a $[C_3F_{.87}A_{.13}S_{1.65}H_{2.7}]$ e a $C_3(AlFeO_3)SH_4$, quando as amostras foram submetidas à cura térmica. Contudo houve a cristalização de duas tipologias (andradita hidratada e hibschita) de fases cúbicas no terceiro mês na cura ambiente com relação M1/C de 0,57, tal fato não ocorreu em nenhuma outra amostra neste estudo. A relação 0,57 de metacaulim/cal foi a que propiciou a formação das hidrogranadas em cura térmica desde o primeiro mês de cura.

Em relação ao percentual de ferro que influenciou a formação da hidrogranada com Fe na molécula, tem-se que: o teor de óxido de ferro identificado pela fluorescência de raio-X teve o percentual de 4,95% e a caracterização mineralógica por difração de raio-X mostrou que o metacaulim possui alto teor de ferro em relação principalmente ao metacaulim M2, e relativamente superior ao M3. O metacaulim M3 teve um percentual também alto de 3,44% e o M2 com valor de 1,97%.

As fases mineralógicas que contém ferro no metacaulim M1 detectadas por difração de raio-X são: muscovita (5,3%), hematita (1%), goetita (0,2%) e hornblenda (0,1%) que perfazem um total de 6,6%.

Desta forma, o teor de Fe disponível na mistura através do metacaulim M1 fez trocas iônicas com o Al e assim, formaram-se os polimorfos das hidrogranadas, assim como aconteceu com o metacaulim M3. O teor de Si disponível de 13,6% de quartzo e outros minerais ricos em Si fizeram com que houvesse a incorporação do Si na cristalização das hidrogranadas. O metacaulim M3 possui as seguintes espécies químicas ricas em Fe: muscovita (2,4%) e hematita (1,2%). O metacaulim M2 possui a phengita.

Em relação à finura, o metacaulim M1 possui a maior finura dentre os metacaulins estudados, o que é um fator que propicia uma maior velocidade das reações de hidratação,

mas deve-se levar em consideração o percentual de material amorfo disponível para as reações com o hidróxido de cálcio.

No tocante a reatividade pelo método de Chappelle modificado, o metacaulim M1 teve valor quase que equivalente ao M3, superando-o com valor 1,372 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ em detrimento de 1,304 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ para o M3. Contudo, o ensaio de IAP (índice de atividade pozolânica) demonstrou que o M1 é um pouco menos reativo que M3, com respectivos valores de resistência mecânica à compressão, 16,68 MPa e 17,17 MPa. Fato que foi comprovado pelo percentual de material amorfo detectados pelo refinamento pelo método de Rietveld. O metacaulim M1 possui 74,7% de material amorfo, o metacaulim M2 com 57,1%, e o metacaulim M3 com 92,7%. Tais fatores favoreceram as reações pozolânicas e a formação dos produtos hidratados nos metacaulins M1 e M3. Desta forma, os metacaulins M1 e M3 tiveram uma maior diversidade de produtos hidratados em relação ao metacaulim M2.

Ao analisar os resultados obtidos entre os metacaulins, é notável que a reatividade foi um fator impulsionador para a cristalização das fases cristalinas. Quando o teor de amorfo da pozolana foi de 92,7% houve desde o primeiro mês a formação de stratlingita e andradita hidratada entre as amostras estudadas com a pozolana. Evento que não ocorreu em nenhum dos outros dois metacaulins estudados. Por sua vez, o metacaulim com menor reatividade só teve fases identificadas de C-S-H nas amostras com mais de 40% de material pozolânico e nas curas térmicas aos dois meses de idade. Entretanto, fases de C-S-H foram detectadas no primeiro mês nas amostras com mais de 30% de adição do metacaulim com teor de amorfo de 74,7%. A portlandita disponível, aos três meses de cura, no metacaulim M2 comprova que a reatividade influenciou na formação dos produtos hidratados.

As fases predominantes no metacaulim M2 foram o monocarboaluminato e a gismondina. Enquanto que o metacaulim M1 teve além destas fases cristalinas, as fases cúbicas das hidrogranadas que foram tanto detectadas por difração de raio-X como por termogravimetria.

A cristalização da stratlingita foi detectada pela DTG em amostras de metacaulim M2. Contudo com o passar das idades, o pico deve o decréscimo progressivo até sua extinção no gráfico de DTG, e não foram detectadas pela difração de raio-X. O fato se deve ao diminuto percentual da stratlingita nas pastas com M2 e o alto teor de hidróxido de cálcio disponível nas amostras, visto que a portlandita e a stratlingita são incompatíveis, como dito anteriormente.

O metacaulim M3 é o mais reativo dentre os estudados e com o teor de Fe intermediário entre o M1 e o M2. Tal reatividade favoreceu a formação da stratlingita desde o

primeiro mês de cura na pasta com relação M3/C de 0,56, o que persistiu nos meses seguintes. A cura térmica, assim como no metacaulim M1, favoreceu a formação das hidrogranadas com Fe na sua composição, em destaque a andradita hidratada e a $C_3(AlFeO_3)SH_4$. Contudo, devido à maior reatividade, a relação M3/C com 0,45, mantida na cura a 45 – 50°C, também teve a cristalização da hidrogranada no primeiro mês de cura.

Desta forma, como demonstrado neste estudo e também na literatura, diversos fatores favorecem a produção da hidrogranada nas pastas de cal e metacaulim, mas a principal é sem dúvida a proporção dos materiais, sem ela as demais se tornam irrelevantes para a formação das hidrogranadas.

Em detrimento da extensa gama de misturas e o foco do trabalho, dar-se-á a análise tão somente às misturas em que houve a cristalização da hidrogranada com seus respectivos quantitativos.

As amostras com metacaulim M1 tiveram do primeiro para o segundo mês um decréscimo dos percentuais das hidrogranadas. Foram determinadas duas tipologias das hidrogranadas, dentre as identificadas por difração de raio-X e também encontrados os picos de volatilização por DTG, que são a andradita hidratada $[C_3F_{.87}A_{.13}S_{1.65}H_{2.7}]$ e a $C_3(AlFeO_3)SH_4$. O teor da segunda tendeu a diminuir progressivamente, e o da primeira tendeu a aumentar progressivamente até os três meses de cura.

Não é sabido se há a conversão entre as andraditas hidratadas, em que a $[C_3F_{.87}A_{.13}S_{1.65}H_{2.7}]$ se transforma com o tempo em $C_3(AlFeO_3)SH_4$. Contudo nos meses deste estudo, o teor de andradita hidratada tendeu a aumentar progressivamente.

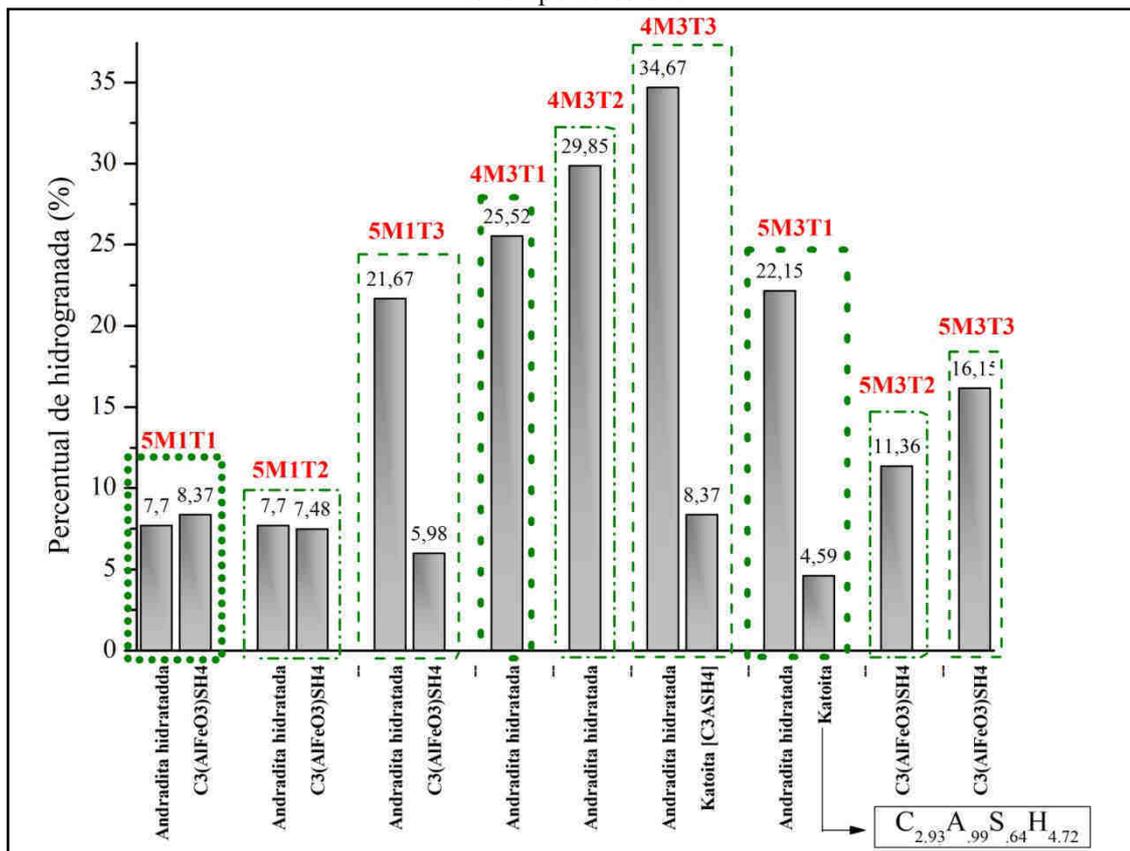
Os resultados apresentados com o metacaulim M3, que possui maior reatividade, mostraram na relação M3/C de 0,45 a formação das hidrogranadas desde o primeiro mês de cura, e mostram indícios desta “conversão”. As amostras com a relação M/C de 0,45 tiveram aumento progressivo da fase cúbica da andradita hidratada até os três meses com o quantitativo de 34,67%. Aos três meses foi identificada a cristalização da fase da katoita $[C_3ASH_4]$ na 4M3T3 por difração de raio-X e quantificada por DTG com 8,37%.

No primeiro mês com o metacaulim M3 e com a relação M/C de 0,56 houve a formação da andradita hidratada com 22,15% e a katoita $[C_{2.93}A_{.99}S_{.64}H_{4.72}]$ com 4,59%. Aos dois e aos três meses, foram detectados o quantitativo de $C_3(AlFeO_3)SH_4$ de 11,36% e 16,15%, respectivamente. Tal fato pode indicar que por ser mais reativo, as reações se processaram de maneira mais rápida e a conversão aconteceu aos dois meses (Figura 106).

Os resultados da difração de raio-X e da termogravimetria mostraram que quando submetidos a temperatura de 45-50°C, a proporção M3/C de 0,56 tem a formação da

$C_3(AlFeO_3)SH_4$ aos dois meses. Quando a relação M3/C é de 0,45, forma-se a andradita hidratada como fase dominante das hidrogranadas até os três meses e ocorre a cristalização da katoita com Si [C_3ASH_4]. Quando o metacaulim é menos reativo, a andradita hidratada assume como fase preponderante das hidrogranadas e a $C_3(AlFeO_3)SH_4$ não tem seus percentuais acrescidos até o terceiro mês.

Figura 106 – Percentuais e seus respectivos polimorfos das fases cúbicas em cada amostra no decorrer do tempo de estudo



Fonte: A Autora (2019)

Desta forma, diante dos resultados é perceptível que o teor de ferro presente nos metacaulins participou da cristalização das hidrogranadas denominadas de andraditas hidratadas, assim como o fator reatividade influenciou a velocidade das reações. Além de que a proporção da relação M/C se torna imprescindível para que haja a formação das hidrogranadas nos metacaulins estudados na cura entre 45-50°C.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foram realizadas as considerações referentes aos resultados e às condições de estudo determinadas pelo programa experimental. Desta forma, são apresentadas as conclusões da pesquisa de acordo com o objetivo proposto, e em seguida são indicadas algumas sugestões para pesquisas futuras.

Os resultados obtidos apontam para conclusões relacionadas aos seguintes fatores: a reatividade na velocidade das reações pozolânicas; à relação entre reatividade, temperatura e proporção M/C na formação das hidrogranadas; a metaestabilidade das fases cristalinas e a influência na resistência mecânica; a conversão dos aluminatos de cálcio hidratados em hidrogranadas; as características químicas e a composição mineralógica na formação das hidrogranadas; a quantificação das hidrogranadas e outras fases cristalinas e a conversão da $[C_3F_{0.87}A_{1.13}S_{1.65}H_{2.7}]$ em $C_3(AlFeO_3)SH_4$. Estas conclusões são explanadas a seguir:

a.) Quanto ao fator reatividade na velocidade das reações pozolânicas

O fator reatividade atua na velocidade da reação pozolânica. Houve a influência do índice de atividade pozolânica e da percentagem de material amorfo dos metacaulins na evolução e velocidade das reações de hidratação, e como agente influenciador na formação das hidrogranadas. Desta forma, conclui-se que o monitoramento do consumo de portlandita indica a velocidade das reações pozolânicas, onde o metacaulim menos reativo apresentou, aos três meses de cura, percentuais de portlandita altos em relação ao metacaulim mais reativo.

Concluiu-se também que além do consumo de portlandita, os produtos hidratados indicam a influência da pozolana como fator desencadeador de sua formação e que o fator reatividade influencia na formação da stratlingita.

b.) Quanto à relação entre reatividade, temperatura e proporção M/C na formação das hidrogranadas

Em relação à reatividade, temperatura e proporção M/C e a formação das hidrogranadas conclui-se que:

- O teor de amorfo influencia no quantitativo da cristalização dos produtos de hidratação. Quando o metacaulim possui 74,7% de material amorfo ocorre a

cristalização da stratlingita, monocarboaluminato, aluminatos de cálcio hidratados, gismondina, portlandita e calcita e C-S-H. Além destes produtos de hidratação, quando a proporção M/C é de 0,57 e submetidas a temperatura de 45 – 50°C, ocorre também a cristalização dos polimorfos das hidrogranadas em diferentes idades. Neste estudo foi possível observar sob estas condições a formação das andraditas hidratadas [(C₃F_{0.87}A_{1.13}S_{1.65}H_{2.7}) e (C₃(AlFeO₃)SH₄)], hibchita [C₃AS₂H₂], e katoita [C₃ASH₄];

- O metacaulim mais reativo (com 92,7% de material amorfo) favorece a formação da stratlingita quando a relação M/C é 0,56 e a pasta é submetida à temperatura ambiente. Quando as pastas com a mesma proporção e na proporção 0,45 são submetidas à cura térmica, as hidrogranadas são formadas. Desta forma, a temperatura entre 45 – 50°C favorece a formação das hidrogranadas;
- O teor de metacaulim nas pastas influenciou na formação das hidrogranadas, e houve uma maior formação das fases cúbicas nas proporções com maiores teores de adição pozolânica;
- O tipo de cura em sacos selados interferiu positivamente para que houvesse a preponderância das reações pozolânicas em detrimento a de carbonatação;

c.) Quanto à metaestabilidade das fases cristalinas e a influência na resistência mecânica

É sabido que as hidrogranadas causam diminuição das resistências mecânicas. Contudo, alta resistência mecânica nas argamassas não é uma das premissas das quando se trata de intervenção em obras históricas, mas sim a durabilidade e a compatibilidade dos materiais.

Diante das pontuações descritas acima, conclui-se que a hidrogranada forma-se em determinadas proporções M/C, condição de cura, e que o tipo de metacaulim influencia na sua cristalização. É necessário que haja estas condições para a formação das fases cúbicas. Diante da pequena parcela (10 pastas no total de 90) das pastas estudadas nesta pesquisa que formaram hidrogranadas, e diante dos diversos estudos citados no decorrer da pesquisa que utilizaram baixas relações M/C e condições de cura desfavoráveis à formação das hidrogranadas, e apresentaram comportamento instável em relação à resistência mecânica à compressão; pode-se concluir que a instabilidade nas resistências mecânicas faz parte do

comportamento destes materiais em virtude da metaestabilidade dos compostos formados entre a cal e o metacaulim. Este comportamento não afeta a compatibilidade destes materiais com a alvenaria histórica, pois a alta resistência mecânica não é uma premissa quando se fala de intervenção em obras históricas.

d.) Quanto à conversão dos aluminatos de cálcio hidratados em hidrogranadas

Como apontado pela literatura, a presença dos aluminatos de cálcio hidratados é uma condição necessária para que haja a conversão em hidrogranadas, o que foi verificado neste estudo. Desta forma, conclui-se que para o monitoramento da formação das hidrogranadas pode-se utilizar o monitoramento do quantitativo dos aluminatos de cálcio hidratados. Este estudo comprovou que há a diminuição dos aluminatos de cálcio hidratados em detrimento do aumento dos percentuais de hidrogranadas nas pastas.

e.) Quanto às características químicas e a composição mineralógica na formação das hidrogranadas

Os teores altos de Fe_2O_3 foram detectados pela fluorescência de raio-X e também foram detectadas nas espécimes minerais pela difração de raio-X com ferro nos metacaulins M1 e M3. Estes altos teores de Fe_2O_3 faz com que haja no sistema átomos de Fe disponíveis e que participam da cristalização das hidrogranadas.

Conclui-se que a diversidade de espécimes ricas em óxidos de ferro disponibilizaram Fe no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, e por trocas iônicas ocorre a troca de Al por Fe, formando as chamadas andraditas hidratadas nas pastas de cal e metacaulim. Comprovando que o teor de ferro do metacaulim participa da formação das hidrogranadas no sistema cal-metacaulim-água.

Os metacaulins desse estudo também possuem altos teores de SiO_2 , e quando as condições foram favoráveis a cristalização das hidrogranadas, o teor de silício disponível do sistema participou da cristalização das hidrogranadas.

Diante do exposto nos tópicos acima, conclui-se que a reatividade e a as composições mineralógicas dos metacaulins influenciam na cristalização dos produtos hidratados, assim como na formação das hidrogranadas.

f.) Quanto à quantificação das hidrogranadas e outras fases cristalinas

A técnica usada para paralisar a hidratação e a TG/DTG permitiu que o estudo quantificasse as fases cristalinas identificadas por difração de raio-X. Diante dos resultados, conclui-se que há instabilidade na formação de grande parte dos compostos que proporciona a variação no comportamento mecânico mostrado em diversos estudos que utilizaram a cal e o metacaulim. Assim, constatou-se que a metaestabilidade das fases cristalinas (C-S-H, monocarboaluminato, aluminatos de cálcio hidratado, stratlingita, e gismondina) gera a variação nas percentagens destes compostos nas pastas, que por sua vez, proporciona a variação no comportamento mecânico das pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim, sem que necessariamente haja a formação das hidrogranadas.

Assim pode-se concluir que a queda da resistência mecânica nas pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim é um comportamento natural destes materiais mesmo que não haja a formação das hidrogranadas nas primeiras idades em proporções M/C abaixo de 0,45, visto que este estudo comprovou que a proporção M/C é um fator importante para a formação das hidrogranadas.

Desta forma, conclui-se que a quantificação das fases cristalinas deste estudo explica o comportamento decorrido em diversos estudos em que há uma variação das resistências mecânicas com o passar do tempo sem que haja necessariamente a formação das hidrogranadas em virtude da temperatura de cura e da proporção utilizada de metacaulim.

Assim, constata-se que a hidrogranada ocasiona queda da resistência mecânica como apontam diversos estudos. Entretanto, não é o composto determinante para a instabilidade do comportamento mecânico das pastas e/ou argamassas de cal e metacaulim, tendo em vista o comportamento metaestável das demais fases que cristalizam no material.

Em relação ao teor de andradita hidratada, conclui-se que o teor aumenta com o passar do tempo quando a relação metacaulim M1/C é de 0,57 e atinge o valor de 21,67% aos três meses de cura a temperatura de 45-50°C.

No metacaulim M3 foi possível quantificar as hidrogranadas na relação M3/C de 0,45, sendo visível o comportamento crescente do percentual da andradita hidratada que atingiu a percentagem de 34,67% para a andradita hidratada ($C_3F_{.87}A_{.13}S_{1.65}H_{2.7}$) e 8,37% para a katoita C_3ASH_4 . Quando a relação M3/C foi de 0,56, observou-se que houve a crescente percentagem da andradita hidratada [$C_3(AlFeO_3)SH_4$] após o primeiro mês de cura, que teve o percentual de 16,15 aos três meses. Assim, conclui-se através da TG/DTG que o percentual de hidrogranadas tende a aumentar até os três meses de cura.

g.) Quanto à conversão da $[C_3F_{.87}A_{.13}S_{1.65}H_{2.7}]$ em $C_3(AlFeO_3)SH_4$

O estudo observou tendência de ocorrer conversão entre os polimorfos das andraditas hidratadas, onde as trocas iônicas ainda não aconteceram totalmente na $C_3F_{.87}A_{.13}S_{1.65}H_{2.7}$ e com o tempo se transforma em $C_3(AlFeO_3)SH_4$. Contudo não ficou comprovada esta conversão, mas o estudo teve indícios, precisaria de mais amostras com a formação e mais tempo de cura para afirmar com precisão tal conversão.

Com base nas explicações e conclusões acima descritas, pode-se afirmar que há a influência das características físico-químicas, mineralógicas e da reatividade dos metacaulins na cristalização das hidrogranadas nas pastas de cal, e que foi comprovada que o teor de Fe presente nos metacaulins participa da cristalização das hidrogranadas, as chamadas andraditas hidratadas.

Desta forma, este trabalho teve sua contribuição de conhecimento, e a partir desta pode-se entender melhor o comportamento das pastas e/ou argamassas que utilizam cal e metacaulim nas obras de restauro. Ao se ter o conhecimento prévio das características desses materiais pode-se entender seu comportamento ao longo do tempo, favorecendo assim a preservação do patrimônio edificado.

5.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para complementar este estudo e para um melhor entendimento do mesmo, seguem algumas sugestões para futuras pesquisas relacionadas às questões que necessitam ser aprofundadas:

- Investigar o comportamento das andraditas hidratadas em idades mais avançadas e suas implicações;
- Investigar a possibilidade de conversão da stratlingita em hidrogranadas em idades mais avançadas e suas implicações;
- Investigar a formação das hidrogranadas em outras proporções e sua influência no comportamento mecânico.

REFERÊNCIAS

- AGGELAKOPOULOU, E. ; BAKOLAS, A. ; MOROPOULOU, A.. Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries. **Applied Clay Science**, 2011, p. 15-19.
- AGUILAR, A. S.; MELO, J. P.; OLIVARES, F. H.. Microstrutural analysis of aerated cement pastes with fly ash, Metakaolin and Sepiolite additions. **Construction and Building Materials**. Vol. 47, 2013, 282-292.
- ALBERT, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raio X. **Cerâmica**. São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, jan./ fev./mar., 2002.
- ALMEIDA, N. G.; RODRIGUES, P. F.; PINTO, A. P.. Argamassas com base em cal aérea e cinza de casca de arroz para conservação do Patrimônio Construído. **2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção**. Lisboa: APFAC, 2007.
- ALVAREZ, J; SEQUEIRA, C.; COSTA, M.. Ensinaamentos a retirar do Passado Histórico das Argamassas. **In: 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção**. Lisboa: 2005.
- ALVAREZ, J.. Alvenaria e argamassas anteriores ao Império Romano. **In: 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção**. Lisboa: 2007.
- ALVAREZ, J. A. Cal hidráulica: Seu passado e futuro. **In: Workshop in Lime Mortars: Past and Future**. Aveiro, [s.d].
- ANDREJKOVIČOVÁ, S.; VELOSA, A.L.; FERRAZ, E.; ROCHA, F.. Influence of clay minerals addition on mechanical properties of air lime-metakaolin mortars. **Construction and Building Materials**. Vol. 65, 2014, 132-139.
- ARAÚJO, M. V. de. **Síntese de agentes hemostáticos coagulantes com base em materiais zeolíticos**. São José do Rio Preto: Dissertação de Mestrado em Microbiologia - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2013.
- ARMBRUSTER, T. Structure refinement of hydrous andradite, $\text{Ca}_3\text{Fe}_{1.54}\text{Mn}_{0.20}\text{Al}_{0.26}(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{O}_4\text{H}_4)_{1.35}$, from the Wessels mine, Kalahari manganese field, South Africa. **Eur. J. Mineral**, Vol. 7, 1995, 1221 – 1225.
- ARMBRUSTER, T. , LAGER, G. A.. Oxygen disorder and the hydrogen position in garnet-hydrogarnet solid solutions. **Eur. J. Mineral**, 1989, 363 – 369.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23** – Cimento portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000.
- _____. **NBR NM 45** – Agregado: Determinação de massa unitária e volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.
- _____. **NBR NM 248** – Agregados: Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. **NBR 5751** – Materiais Pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica - índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1992.
- _____. **NBR 5751** – Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **NBR 6473** – Cal virgem e cal hidratada para argamassas – Análise química. Rio de Janeiro, 2003.

- _____. **NBR 7175** – Cal hidratada para argamassas – Requisitos. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. **NBR 7200** – Execução de revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Procedimentos. Rio de Janeiro, 1998.
- _____. **NBR 7211** – Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **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.
- _____. **NBR 9205** – Cal hidratada para argamassas – Determinação da estabilidade. Rio de Janeiro, 2001.
- _____. **NBR 9206** – Cal hidratada para argamassas – Determinação da plasticidade. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **NBR 9207** – Cal hidratada para argamassas – Determinação da capacidade de incorporação de areia no plastômetro de Voss. Rio de Janeiro, 2000.
- _____. **NBR 9289** – Cal hidratada para argamassas – Determinação da finura. Rio de Janeiro, 2000.
- _____. **NBR 9290** – Cal hidratada para argamassas – Determinação de retenção de água. Rio de Janeiro, 1996.
- _____. **NBR 9778** – Argamassa e Concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR 10520** – Informação e documentação – Citações em Documentos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2002.
- _____. **NBR 12653** – Materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, 1992.
- _____. **NBR 12653** – Materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 13276** – Argamassa para assentamento de paredes e tetos – Preparação da mistura e determinação do índice de consistência padrão. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **NBR 15894-1** – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **NBR 15894-2** – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **NBR 15894-3** – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45µm. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **NBR 15895** – Materiais Pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **NBR 16605** – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

AZERÊDO, A. F. N. de. **Estudo do resíduo de caulim em argamassas a base de cal quanto às suas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais**. Recife: Tese de doutorado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Pernambuco. Recife: 2012.

BALKSTEN, K.. Understanding Historic Mortars and their Variations - a Condition for Performing Restorations with Traditional Materials. In: **2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop**. Praga: 2010.

BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E.; MOROPOULOU, A.; ANAGNOSTOPOULOU, S.. Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes. **Jornal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 84, 2006, p. 157-163.

BALEN, K. V.. Carbonation reaction of lime, kinetics and ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 35, 2005, p. 647-657.

BALOGH, A. "High-reactivity Metakaolin". **Engelhard Corporation**. Impresso técnico EC-6780: 1994.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S.. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para a produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, n° 345, 2012, p. 36 – 42.

BASSETT, J. *et al.*. **Vogel – Análise Inorgânica quantitativa**. 4° Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois Ed., 1981, 690 p.

BASSO, R.; CIMMINO, F.; MESSIGA, B.. Crystal structure refinement of plazolite, a highly hydrated natural hydrogrossular. **N. Jb. Mineral. Mh**, 1983, 251 – 258.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 3° Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1988.

BEALL, C. **Masonry design and detailing for architects, engineers, and builders**. New York: Mc Graw-hill Book Company, 1987, p. 26, 91-3.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.. Materiais Refratários e Abrasivos. In: **IBRACON - Materiais de Construção Civil e Princípios da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2010. Cap. 20, p. 619 - 655.

BUTTER, FG.; WALKER, EJ.. The rate and extent of reaction between calcium hydroxide and pulverised fuel ash. **Proceeding of the Use of PFA in Concrete**, Leeds, 14 – 16 april, vol. I: 71 – 81.

CALLISTER JR., W. D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7° edição. Rio de Janeiro, 2007.

CAMPOS, M. A. N.; REIS, A. S. dos; TRISTÃO, F. A.; ROCHA-GOMES, L. V. da. A utilização da cal conchifera em monumentos históricos do Espírito Santo. In: **2° Congresso Português de Argamassas de Construção**. Lisboa: 2007.

CARASEK, H. Argamassas. In: **IBRACON Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2° Atualizada e ampliada. ed. São Paulo: IBRACON, v. 2, 2010. Cap. 28, p. 893.

CARDOSO, D; GARNEIRO, A.; SANTOS, A. Silva; FARIA, P.; VIEIRA, R.; VEIGA, R.; VELOSA, A.. Influence of curing conditions in air lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study. In: **3rd Historic Mortars Conference**. Glasgow: 2013.

CARLSON, E.T.. Hydrogarnet formation in the system lime–alumina–silica–water. **J. Res. Nat. Bur. Stand.** v. 56 (6), 1956, p. 327–335.

CARNEIRO, A. M. P.; CINCOTTO, M. A.. Dosagem de argamassa através de curvas granulométricas. **Boletim Técnico de Escola Politécnica da USP**. São Paulo: Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/237, 1999.

CHIAVERINI, J.. Metakaolin-lime mortars: a replica of Genoese 'porcellana' as mortar for restoration. **In: Proceedings of the 2nd Swiss geoscience meeting**, Lausanne, 2004.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. A.; JOHN, V. M. Cal na Construção Civil. **In: IBRACON Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2ª Atualizada e ampliada. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2010. Cap. 22, p. 695 - 726.

CIZER, Ö.. **Competition Between Carbonation and Hydration on the Hardening of Calcium Hydroxide and Calcium Silicate Binders**. Doctoral dissertation in Universiteit Katholieke. Leuven, 2009.

CIZER, Ö.; VAN BALEN, K.; VAN GEMERT, D.. Competition Between Hydration and Carbonation in Hydraulic Lime and Lime-Pozzolana Mortars. **Advanced Materials Research**. v. 133 – 134, 2010, p. 241 – 246.

COUTINHO, A. S.. **Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos**. Lisboa: LNEC, 1958.

CULTRONE, G.; SEBASTIÁN, E.; HURTEGAS, M. O.. Forced and natural carbonation of lime based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes. **Cement and Concrete Research**, vol. 35, 2005, 2278-2289.

DILNESA, B. Z.; LOTHENBACH, B.; RENAUDIN, G.; WICHISER, A.; KULIK, D.. Synthesis and Characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. **Cement and Concrete Research**, vol. 59, 2014, 96-111.

EL- DINAMONY, H.. Application of differential thermogravimetry to the hydration of expansive cement pastes. **Thermochem. Acta**. Vol. 35, 1980, 201-209.

DOMONE, P.L. J. Concrete. **In: Construction Materials: Their Nature and Behaviour**. Edited by J. M. ILLSTON AND P. L. J. DOMONE. Third Edition. New York: Spon Press, 2001, p. 119, 143-160.

EUROPEAN MORTAR INDUSTRY ORGANIZATION, EMO. **History**. Disponível em: <http://www.euromortar.com>. Acesso em: 13.10.2006.

FELDMAN, R.F.; SEREDA, P. J.. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. **In: Material and Structures**, 1968, p. 509-520.

FERREIRA, A. F. de A.. **Levantamento de intervenções e características de argamassas históricas dos revestimentos de fachadas de edifícios religiosos em Olinda - Brasil**. Porto: Dissertação de Mestrado em Metodologias de Intervenção no Patrimônio Arquitectónico – Faculdade de Arquitetura da Universidade do Porto, 2010.

FORMOSO, M. L. L. *et al.* **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1984, 218 p.

FREITAS, V. P.; GONÇALVES, P. F.. Specification and time required for the application of a lime-based render inside historic buildings. **In: International Conference HMC 08 - Historical Mortars Conference: Characterization, Diagnosis, Repair and Compatibility**. Lisboa: LNEC, 2008.

FRIAS, M.; CABRERA, J.. Influence of MK on reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. **Cement and Concrete Research**. n° 31, 2001, p. 519-527.

- FURASI, D. G.. **Efeito do uso de resíduos do caulim e granito na regressão de resistência em microconcreto**. Campina Grande: Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
- GARNEIRO, A.; SILVA, A. S. ; VEIGA, R.; VELOSA, A.. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. **Thermochimica Acta**. v. 535, 2012, p.36 – 41.
- GIESE JR., R.F. Kaolin minerals: structures and stabilities. **Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates**. (S.W. Bailey, Ed.), Vol.19, p.29-66, 1988.
- GLENN, G. R.; HANDY, R. L.. **Res. Board**, Bull., 29, 1963, p. 70.
- GOLDMAN, A.; BENTUR, A. Effects of pozzolanic and non-reactive microfillers on the transition zone in high strength concretes. **In: Interfaces in Cementitious Composites. Proceedings of the RILEM International Conference**. Edited by J.C.Maso. Toulouse, 1992, p. 53-61.
- GONÇALVES, T.. **Pesquisa de mercado sobre revestimentos para paredes sujeitas a ação de sais solúveis**. 3º Ed. LNEC, Cadernos de Edifícios, nº 2, 2011, p. 175 - 190.
- GRILO, J.; SILVA, A. S.; FARIA, P.; GARNEIRO, A.; VEIGA, R.; VELOSA, A.. Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions. **Construction and Building Materials**. v. 51, 2014, p. 287–294.
- GUALTIERI, A. F.; VIANI, A.; MONTANARI, C.; Quantitative phase analysis of hydraulic limes using the Rietveld method. **Cement and Concrete Research**. Vol. 36, February 2006. p. 401 - 406.
- HELLENIC CEMENT INDUSTRY ASSOCIATION – HCIA. **History of Cement and Concrete**. Grécia, 2006. Disponível em: <http://www.hcia.gr>. Acesso em: 29.01.2007.
- HENRIQUES, F. M. A.. **Humidade em paredes**. 4ºEd. Lisboa: LNEC, 2007.
- HOPPE FILHO, J. ; GOBBI, A. ; PEREIRA, E. ; QUARCIONI, V. A. ; MEDEIROS, M. H. F. de. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raio-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Matéria**, v. 22, nº 03, 2017.
- INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL. **Cartas Patrimoniais**. 3ª ed. revisada e aumentada. Rio de Janeiro: IPHAN, 2004.
- JAPIASSÚ, P. . **Estudo do Mecanismo de aderência de azulejos e argamassas de cal em revestimento históricos**. Dissertação de Mestrado em Geotécnica e Construção Civil – Universidade Federal de Goiás, 2011.
- JING, Zhenzi; JIN, F.; HASHIDA, T.; YAMASAKI, N.. Hydrothermal solidification of blast furnace slag by formation of tobermorite. **J. Mater Sci**. Vol. 42, 2007, 8236 – 8241.
- KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v.20, p.73-80, 2001.
- KANAN, M. I.. **Manual de conservação e intervenção em argamassas e revestimento à base de cal**. Brasília: Iphan/ Programa Monumenta, Cadernos Técnicos, n 8, 2008.
- KHATIB, J. M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, v.26, p.1545-1553, 1996.

- KLIMESCH, D. S.; RAY, A. DTA-TGA of unstirred autoclaved metakaolin-limequartz slurries. The formation of hydrogarnet. **Thermochimica Acta**, v. 316, p. 149-154, 1998.
- KONAN, K. L.; PERATOUT, C.; SMITH, A.; BONNET, J. -P.; ROSSIGNOL, S.; OYETOLA, S.. Comparasion of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, 2009, p. 103 – 109.
- LACIVITA, Valentina; MAHMOUD, Agnes; ERBA, Alessandro; D'ARCO, Philippe; MUSTAPHA, Sami. Hydrogrossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x$: An ab initio investigation of its structural and energetic properties. **American Mineralogist**, Vol. 100, 2015, p. 2637 – 2649.
- LAWRENCE, R. M.; MAYS, T. J.; RIGBY, S. P.; WALKER, P.; D'AYALA, D.. Effects of carbonation on pore structure of non-hydraulic lime mortars. **Cement and Concrete Research**, vol. 37, 2007, p. 1059-1069.
- LEA, F. M.. The chemistry of cements and concrete. **Edward Arnold Publishers**. Glasgow, 1970.
- LOTENBACH, B.; SCRIVENER, K., HOOTON, R. D., Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, pp. 1244-1256, December 2011.
- MAGALHÃES, A. C.. Patologias de rebocos antigos. 3º ed. LNEC, **Cadernos de Edifícios**, nº2, 2011, p. 69 – 85.
- MAGALHÃES, A. C.; VEIGA, M. do R.; VELOSA, A. L.. Caracterização e avaliação do desempenho de possíveis argamassas para revestimento de paredes de edifícios antigos. In: 2º Congresso Português de argamassa e ETICS. **Anais**, Lisboa, 2007.
- MALQUORI, G.; CIRILLI, V.. Azione della calce sul caolino disidratato e sulle pozzolane naturali. **La Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico**, v. 14 (2-3), 1943, p.85 -93.
- MALQUORI, G.; SASSO, F.. Azione della calce sul caolino disidratado. **La Ricerca Scientifica**, 1937, p. 144 – 7.
- MASSAZZA, F. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. **Il Cemento**, 1976, nº 1, p. 3 – 38.
- MASSAZZA, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: HEWLETT, P. C. **LEA'S Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Toquío: Elsevier, 1988. Cap. 10, p. 487-501.
- MASSAZZA, F.; COSTA, U.. Factors determining the development of mechanical strength in lime-pozzolana pastes. In: **Proceeding of the XXII Conference on Silicate Industry and Silicate Science**. Budapest: vol. I, 1977, p. 537 – 52.
- MEDINA, E. A.. **Pozolanidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. Dissertação de mestrado Engenharia Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2011.
- MELLER, N.; HALL, C.; PHIPPS, J. S.. A new diagram for $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ hydroceramic system at 200°C. **Materials Research Bulletin**. Vol. 40, 2005, 715-723.
- MELO, A. A. de. **Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada**. São Paulo: Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
- MEHTA, P. K. ; MONTEIRO, P. J. M.. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Editora IBRACON, 2008.

- MLEZA, Y.; HAJJAJI, M.. Microstructural characterisation and physical properties of cured thermally activated clay-lime blends. **Construction and Building Materials**. Vol. 26, janeiro de 2012, p. 226-232.
- MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; MOUNDOULAS, P.; AGGELAKOPOULOU, E.. Reverse engineering: A proper methodology for compatible restoration mortars. **In: Internactional RILEM Workshop on Repair Mortars for Historic Masonry**. Delft: 2005.
- MOLIN, D. C. C. D. Técnica Experimentais para Estudo da Microestrutura. **In: IBRACON Materiais de Construção Civil e Princípios da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2010. Cap. 14, p. 404- 437, p. 411 – 414.
- MURAT, M.. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: I. Preliminary investigation on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 13 (2), 1983, p. 259– 266.
- NEHRKE, G; VAN CAPPELLEN, P; VAN DER WEIJDEN, CH.. Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: a morphological study. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, 2006, p. 528–30.
- NETO, A. A. de M.. **Influência de Aditivos Redutores e Compensadores de Retração em Argamassas e Pastas de Cimento de Escória Ativada**. São Paulo: Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- NITA, C.. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. São Paulo: Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- PABST, A.. The crystal structure of plazolite. **Amer. Mineral.**.Vol. 22, 1937, 861-868.
- PABST, A.. Reexamination of hibschite. **Amer. Mineral.**. Vol. 27, 1942, 783-792.
- PAIVA, H., VELOSA, A.; VEIGA, R.; FERREIRA, V. M.. Effect of maturation time on the fresh and hardened properties of na air lime mortar. **Cement and Concrete Research**. V. 40, 2010, p. 447-451.
- PAIVA, P. R. P. ; MONTE, M. B. M.; FALCÃO, G. F.. Modificação química do caulim pelo método de intercalação. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais**. Natal, 2005, p.474 – 481.
- PAIVA, Sérgio Carvalho; GOMES, Eduardo Alves de Oliveira; OLIVEIRA, Romilde Almeida de. Controle de qualidade da cal para argamassas: Metodologias alternativas. **Revista Ciência & Tecnologia**. Ano 1, n° 1, 2007.
- PASSAGLIA, E.; RINALDI, R.. Katoite, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3 - \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals. **Bulletin de Minéralogie**. Vol. 107, 1984, pp. 605 – 618.
- PAULETTI, C.. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição**. Porto Alegre: Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009, p.35 e 36.
- POLISSENI, Antônio Eduardo. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica micronizada como material cimentício**. Porto Alegre: Tese de Doutorado em Engenharia Civil - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005, p. 53.
- PRIORE JUNIOR, Luiz; BRENNAND, Frederico; COSTA E SILVA, Ângelo Just. Estudo sobre a qualidade da cal produzida em Pernambuco e sua influência nas argamassas. **XI Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído**. Florianópolis, 2006.

PUC. Argilominerais – Propriedades e Aplicações. **Material de aula da Pós-Graduação em Engenharia Civil**. PUC: Rio de Janeiro, 2011.

QUARCIONI, V. A.. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - Estudo da pasta**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RAGO, F.; CINCOTTO, M. A.. Influência do tipo de cal hidratada na reologia das pastas. **Boletim técnico da Escola Politécnica da USP**. São Paulo: Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/233, 1999.

RAMACHANDRAN, V. S. Applications of differential thermal analysis in cement chemistry. New York: **Chemical Publishing Company**, 1969, 308 p.

RIBEIRO, Daniel Vêras; CUNHA, Manuel Paulo Teixeira. Técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. **In: Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise**. Elsevier: Daniel Vêras Ribeiro, 2014, cap. 8, p. 179.

RIKER, S. R. L. **Argilas da Região de Boa Vista – Roraima: Mineralogia, Geoquímica e Aplicações Tecnológica**. Dissertação de Mestrado em Geociências – Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2005.

RINALDI, R.; PASSAGLIA, E.. Hipschite topotype: crystal chemical characterization. **Wur. J. Mineral**. Vol. 1, 1989, 639 – 644.

ROJAS, M. F.. Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60°C and 60 months of reaction. **Cement and Concrete Research**. Vol. 36, 2006, 827-831.

ROJAS, M. F.; CABRERA, J.. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems. **Cement and Concrete Research**, v. 32, 2002, p. 133 – 138.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J.. **Cem. Concr. Compos.** Vol. 23, 2001, 441.

SACERDOTI, M.; PASSAGLIA, E.. The crystal Structure of Katoite and Implications within the Hydrogrossular Group of Minerals. **Bull. Mineral**. Vol. 108, 1985, 1-8.

SANTIAGO, C. C.. **Argamassas tradicionais de cal**. Salvador: EDUFBA, 2007.

SHOLLE, P. A.. **Constituents, Textures, Cements, and Porosities of Sandstones and Associated Rocks**. Oklahoma: The American Association of Petroleum Geologists, 1979.

SEGURADO, J. E. dos S.. **Biblioteca de Instrução Profissional: Materiais de Construção**. 5° Ed. atualizada. Lisboa: Livraria Bertrand. s/d.

SELMO, S.. **Dosagem de argamassas de cimento Portland e cal para revestimento externo da fachada de edifícios**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Construção Civil – Escola Politécnica de USP. São Paulo, 1989.

SERPA, F.B.; GLEIZE, P. J. P.. Effects of accelerated maturation in repair dolomitic lime based mortars. **In: 3rd Historic Mortars Conference**. Glasgow, 2013.

SEQUEIRA, A. C.; FRADE, D.; GONÇALVES, P.. Cal hidráulica - Um ligante para a reabilitação. **2° Congresso Português de argamassa de construção**. Lisboa, 2007.

SERRY, A., EL-DIDAMONG, H., EL-KADER, A.A.A.. Influence of calcination conditions on the hydration of metakaolin–lime, **Silic. Ind.** 5–6, 1987, p. 83–87.

- SERRY, M.A.; TAHA, A. S.; EL-HEMALY S. A. S.; EL-DIDAMONY, H. Metakaolin-lime hydration products. **Thermochimica Acta**, v. 79, p. 103-110, 1984.
- SHI, C.; DAY, R.L.. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II. Reaction products and mechanism. **Cement and Concrete Research**, v. 30, 2000, p. 607 – 613.
- SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E.. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v.33, p. 405 – 416, 2003.
- SILVA, A. S.; GANEIRO, A.; GRILO J.; VEIGA, R.; VELOSA, A.. Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. **Applied Clay Science**. Vol. 88-89, 2014, 49-55.
- SILVA, A. S.; REIS, M. O. B.. Caracterização de argamassas antigas. In: **Materiais 99 – 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais**. Guimarães: LNEC, 1999.
- SILVA, P. S. de; GLASSER, F.P.. Hydration of cements based on metakaolin: Thermochemistry. **Advances in Cement Research**, v. 3 (12), 1990, p. 167–177.
- SILVA, P. S. de; GLASSER, F.P. Pozzolanic activation of metakaolin. **Advances in Cement Research**, v. 4, nº16, 1992, p. 167 – 178.
- SILVA, P.S.; GLASSER, F.P.. Phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ relevant to metakaolin – calcium hydroxide hydration. **Cement Concret Research**, v. 23 (3), 1993, p. 627–639.
- SIMS, I.; BROWN, B.. Concrete Aggregates. In: HEWLETT, P. C. **LEA'S Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Toquío: Elsevier, 1988. Cap. 1, p. 992.
- SOUZA, J. S. C.. **As Inovações Tecnológicas de Construção do Século XIX: Sincretismo Construtivo da Basílica de Nossa Senhora da Penha**. Trabalho de conclusão do curso de Arquitetura e Urbanismo – UFPE. Recife, 2010.
- SOUZA, J. S. C.. **Estudo de argamassas à base de cal e metacaulim para intervenção em revestimento das edificações históricas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.
- SOUZA, J. S. C.; OLIVEIRA, F. M. da C.; CARNEIRO, A. M. P. Edificações históricas e a incompatibilidade com argamassas ricas em cimento Portland In: Congresso Brasileiro de Patologias das Construções – CBPAT. **Anais**. Campo Grande, 2018.
- SPERINCK, S.; RAITERI, P.; MARKS, N.; WRIGHT, K.. Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin – A Molecular Dynamics Study. **Journal Materials Chemistry**. v. 21, 2011, p. 2118 – 2125.
- STRASSEN, Zur. **Zem. – Kalk – Gips**. Vol. 11, 1958, p. 137.
- TAHA, A.S; SERRY, M.A.; EL-DIDAMONY, H.. Hydration characteristics of metakaolin–lime–gypsum. **Thermochimica Acta**, v. 90, 1985, p. 287– 296.
- TAKEMOTO, K.; UCHIKAWA, H.. Hydration des ciments pouzzolaniques. In: **Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement**. Paris: v. I:IV-2/ I-21, 1980.
- TANG, S. W. ; CAI, X. H. ; HE, Z. ; SHAO, H. Y.; LI, Z. J. ; CHEN, E.. Hydration process of fly ash blended cement pastes by impedance measurement. **Construction and Building Materials**. Vol. 113, 2016, p. 939–950.

- TAYLOR, H. F. W.. **The chemistry of cements**. Thomas Telford, 1997.
- TEUTONICO, J. M.; MCCRAING, I.; BURNS, C.; ASHURST, J.. The Smeaton Project: Factors affecting the properties of lime-based mortars. **Bulletin of the Association for Preservation Technology (APT)**. Albany, N. Y.: 25, n 3-4, september, 1994.
- TINOCO, J. E. L.. Prospecções Arquitetônicas e Arqueológicas: Orientações ao Gestor de Restauro. **In: Textos para Discussão V.19**. Olinda: Centro de Estudos Avançados da Conservação Integrada – CECI, v.19, 2007.
- TOGNON, G.; URSELLA, P.. Combined lime and specific surface área of the hydration products of lime-pozzolana and lime-fly ash mixes. **In: Proceedings of Symposium N on Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete**. Boston: Materials Research Society, 1981, p.145 -54.
- TRISTÃO, F. A.. **Influência na composição granulométrica da areia nas propriedades das argamassas de revestimento**. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina, 1995.
- TURI, E. A.; KHANNA, Y. P.; TAYLOR, T. J.. Thermal Analysis. In: SIBILIA, J. P. (Ed.). **A guide to materials characterization and chemical analysis**. United States of America: VCH, 1988.
- VEIGA, M. R.. As argamassas na conservação. In: Actas das 1^a Jornada de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro. **Anais**. Aveiro, 2003 a.
- VEIGA, M. do R.. As argamassas para revestimento de paredes de edifícios antigos. Características e campo de aplicação de algumas formulações correntes. In: Actas de 3^o ENCORE, Encontro sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios. **Anais**. Lisboa: LNEC, maio de 2003 b.
- VEIGA, M. R.; AGUIAR, J.; SILVA, A. S.; CARVALHO, F. **Conservação e renovação de revestimentos de paredes de edifícios antigos**. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil - LNEC, 2004.
- VEIGA, M. R.. Comportamento de rebocos para edifícios antigos: Exigências gerais e requisitos específicos para edifícios antigos. In: Seminário "Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos". **Anais**. Lisboa: LNEC, 14-15 de fevereiro de 2005.
- VEIGA, M. do R.. Intervenções em revestimentos antigos: conservar, substituir ou ... destruir. In: 2^o Encontro sobre Patologia e Reabilitação de Edifícios. **Anais**. Porto: FEUP, 2006.
- VEIGA, M. R.; VELOSA, A.; MAGALHÃES, A. Experimental applications of mortars with pozzolanic additions: Characterization and performance evaluation. **Construction and Building Materials**. Vol. 23, January 2009, p. 318-327.
- VEIGA, M. Do R.; TAVARES, M.. Características das paredes antigas. Requisitos dos revestimentos por pintura. In: Actas do Encontro A Indústria das Tintas no Início do Século XXI. **Anais**. Lisboa: APTETI, outubro de 2002.
- VELOSA, A. L. P. L.. **Argamassas de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Universidade de Aveiro. Aveiro, 2006.
- VELOSA, A. L.. Influence of pozzolanic additions to lime mortars for building conservation purposes. 3^o Ed. LNEC, **Cadernos de Edifícios**, n^o 2, 2011, p. 103-115.

VELOSA, A. L.; ROCHA, F.; VEIGA, M. R.. Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortars characteristics. **Acta Geodyn. Geomater**, v. 6, 2009 a, 121-126.

VITTORI, C.; CERESETO, A.. Solubilizzazione progressiva della silice e R_2O_3 dei materiali pozzolanici sotto l'azione della calce per valutazione del valore idraulico dei materiali stessi. **La Chimica e L'Industria**, v. 17, 1937, p. 646-50.

WALL, J.W.; DE WET, J.D.. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, 1972, p. 432.

APÊNDICE A – PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE ESTUDOS COM CAL E METACAULIM

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
<p>Serry <i>et al.</i> (1984)</p> <p>Estudo em pasta</p>	<p>Acetona e secagem na estufa</p>	<p>MK/C 80:20 – (4: 1); 70:30 – (7:3); 60:40 – (3:2); 50:50 – (1:1)</p>	<p>C_2ASH_8 (gelenita) C_3AH_6 (hidrogranada)</p>	<p>A hidrogranada é formada nos primeiros estágios de hidratação nas misturas com menor teor de cal (80:20) e aumento com o tempo de hidratação.</p> <p>A gelenita é o composto principal dos produtos de hidratação, e seu teor aumenta com o tempo de cura. O teor de gelenita aumenta nas pastas com maior teor de cal (50:50) do que na 80:20.</p>	<p>2h – 800°C e após temp. ambiente e UR de 100%</p>	<p>DRX e TG/DTG</p>	<p>Caulinita: - 75% caulinita, - 16% quartzo, - 9% de outros minerais.</p> <p>Não determina a composição da cal e do metacaulim.</p>	<p>Uso de um tipo de metacaulim e variou as proporções nas pastas.</p>

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
Silva e Glasser (1993) Estudo em pasta	Acetona e secagem na estufa a 50°C	MK/C 1:6* 1:3* 1:1,50* 1:1,75* 1:0,40* *=Relação molar	C ₂ ASH ₈ (gelenita) C ₄ AH ₁₃ C-S-H Ca(OH) ₂ C ₃ AS _{0,3} H _{5,4} C ₃ AS _{0,5} H ₅ C ₃ AH ₆ C ₃ ASH ₄ (hidrogranada) Por MEV – C ₃ A _(0.86-1) S _(0.26-0.34) H _x C ₃ A _(0.9-0.98) S _(0.48-0.9) H _x .	Aos 20°C – a formação predominante é da gelenita hidratada e do C ₄ AH ₁₃ . Aos 55°C foram detectadas diversos polimorfos das hidrogranadas: C ₃ AS _{0,3} H _{5,4} C ₃ AS _{0,5} H ₅ C ₃ AH ₆ C ₃ ASH ₄ Por MEV – C ₃ A _(0.86-1) S _(0.26-0.34) H _x C ₃ A _(0.9-0.98) S _(0.48-0.9) H _x	20°C, 55°C, e 85°C	DRX e TG/DTG e MEV	Metacaulim: SiO ₂ 55,23% Al ₂ O ₃ 41,23% TiO ₂ 0,40% Fe ₂ O ₃ 0,83% MnO 0,01% SO ₃ 0,04% MgO 0,34% CaO 0,09% Na ₂ O 0,02% K ₂ O 2,02% P ₂ O ₅ 0,15% P.M. 13%	Apesar do pouco teor de Fe, os autores informam a impossibilidade de detecção das hidrogranadas com teor de Fe. Não há uma identificação clara de quais polimorfos das hidrogranadas foram cristalizados por proporção.

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
Massazza (1998)	Não determina, apenas cita os compostos formados.	N.I.	C-S-H C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
Bakolas <i>et al.</i> (2006) Estudo em pastas	Secagem na estufa a 60°C e armazenadas em dessecador por 2 horas.	MK/ cal MK 0,5 = 0,5, MK1 = 1, MK2 = 2. Água/sólidos= 1 para todas as pastas.	CSH C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃ C ₄ A \bar{C} H ₁₁	Não identificou a presença de hidrogranada.	UR = 99± 1%, T = 25± 1°C.	DRX, TG/DTG, intrusão por mercúrio, resistência à compressão das pastas.	Determinou algumas características da cal e do metacaulim.	Deve permanecer água residual que não está quimicamente combinada, por causa da técnica de paralisar a hidratação. Não determinaram os percentuais dos compostos, apenas indicaram a presença através dos picos.

Legenda: N.I = Não informado

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
Rojas e Cabrera (2002) Estudo em pasta	9 minutos na estufa a 105°C	1:1 (MK:C)	C-S-H C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃ C ₃ ASH ₆	A hidrogranada é uma fase predominante tão somente na temperatura de 60°C. Não foi encontrada na temperatura de 20°C.	Comparativo entre banho-maria a 60°C, e outras amostras submetidas a 20°C e umidade relativa (UR) de 100%.	TG/DTG	Metacaulim: - 51,5% SiO ₂ , - 41,3% Al ₂ O ₃ , - 4,64% de FeO ₃ , - 0,1% CaO, 0,16% MgO, 0,63% de álcalis, 0,83% TiO ₂ . Superfície específica – 15,5m ² /g Por DRX, os autores informam que o material é amorfo, com pequena quantidade de materiais cristalinos como: quartzo e moscovita. Uso de hidróxido de cálcio P.A.	Estudam a formação dos compostos apenas por TG. Uso de apenas uma técnica para aferição dos compostos.

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
Rojas (2006) Estudo em pasta	Não informado.	1:1 (MK:C); A/MS = 2,27. MS = Materiais sólidos.	C-S-H C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃ C ₄ A ₂ S ₄ H ₁₂ - (Vertumnita) C₃ASH₄ C₃AH₆	C₃ASH₄ C₃AH₆	Amostras em banho maria mantidas a 60°C.	TG/DTG DRX	Metacaulim: - 51,6% SiO ₂ , - 41,6% Al ₂ O ₃ , - 4,64% de FeO ₃ , - 0,09% CaO, 0,16% MgO, 0,63% de álcalis, 0,83% TiO ₂ . Uso de hidróxido de cálcio P.A. (mínimo de 95% de pureza).	Estuda a formação dos compostos apenas por TG e DRX.

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
<p>Velosa (2006)</p> <p>Traço 1:3 em volume (ligante/agregado)</p> <p>Estudo em argamassas</p>	Não informa.	<p>1:3 com subst. De 10% MCA, sobre a massa da cal.</p> <p>1:3 com subst. De 20% MCA, sobre a massa da cal.</p> <p>1:3 com subst. De 10% MCL, sobre a massa da cal.</p> <p>1:3 com subst. De 20% MCL, sobre a massa da cal.</p>	Não informa.	Não determinou a microscopia das argamassas.	Nos primeiros 7 dias de acondicionamento a temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (5 primeiros dias dentro do molde), os 21 dias seguintes a temp. é mantida e UR= $65\% \pm 5\%$.	Resistência à tração na flexão, compressão, módulo de elasticidade, absorção por capilaridade, permeabilidade ao vapor de água, Durabilidade: molhagem/secagem, avaliação de fissura, resistência aos sais.	Determinou a composição química dos compostos, mas não estudou a microscopia das amostras.	<p>Para as argamassas com metacaulim não foi utilizada uma quantidade suficiente deste material, gerando argamassas frágeis. Provavelmente, a reação pozolânica não foi suficientemente extensa para uma aglomeração da pasta com o agregado. A autora concluiu que a reação pozolânica se dá até à utilização completa do hidróxido de cálcio com a proporção em massa 1:1 (cal:metacaulim). E que a quantidade utilizada de pozolana foi inferior à devida. Não foi correlacionados os compostos formados através da análise da microestrutura com o comportamento mecânico de resistência e de capilaridade das argamassas.</p>

Legenda: MCA = Metacaulim de procedência de Alvarães;
MCL = Metacaulim Industrial.

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
<p>Aggelakopoulou et al. (2011)</p> <p>Estudo em argamassas.</p> <p>Variou o teor de água – único trabalho em artigo em massa sem substituição.</p>	<p>Não informam se pararam a hidratação</p>	<p>MK1 = 15:15:70</p> <p>MK0.5= 20:10:70</p> <p>MK5 = 25:5:70</p> <p>MK2.5= 27,5: 2,5: 70</p> <p>C:M:A C= cal; M= metacaulim; A= agregado miúdo.</p>	<p>CSH C₂ASH₈</p>	<p>Não encontraram hidrogranada, talvez pelo fato do artigo não ter feito ensaios de DRX e MEV.</p>	<p>UR=95± 5 %, (20 ± 2)°C nos 3 primeiros dias – depois UR= (65 ± 5)%, e mesma temperatura.</p>	<p>DRX, TG/DTG, Intrusão de mercúrio, resistência à compressão e à tração na flexão.</p>	<p>Relacionou a resistência mecânica à relação cal/metacaulim, e atribuiu a queda de resistência à microfissuras internas.</p>	<p>Trabalharam apenas com um tipo de metacaulim e de cal. Não há a determinação de como pararam a hidratação, desta forma, usam o percentual de água que não é quimicamente combinada na TG. As argamassas com relação cal/MK 1:1, 2:1 apresentaram resistências à compressão incompatíveis com argamassas de revestimento.</p>

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
<p>Garneiro <i>et al.</i> (2012)</p> <p>Estudo em pastas</p>	<p>As amostras foram imersas em acetona e após esta etapa foram colocadas a 40°C.</p>	<p>Pastas com substituição de cal por metacaulim nas proporções:</p> <p>50%MK, 38%MK, 33%MK, 25%MK, 17%MK, 9%MK, 5%MK.</p>	<p>C_2ASH_8 C_4AH_{13} Monocarboaluminato</p>	<p>A hidrogranada não foi detectada, entretanto foram encontrados vestígios de katoita (um tipo de hidrogranada) nas pastas com altos teores de metacaulim. Quanto maior o teor de MK, maior o teor de Katoita (38MK, 33MK, 25MK)</p>	<p>23°C e UR > 95%</p>	<p>DRX, e TG/DTG</p>	<p>Hidróxido de cálcio P.A. Metacaulim da Argical M12005.</p> <p>Não há nenhuma informação sobre os materiais.</p>	<p>Não quantificou os percentuais dos produtos hidratados. Utilizou a intensidade dos picos para determinação da formação dos compostos. Os picos da TG/DTG formam utilizados como indicadores na formação dos compostos que não foram quantificados.</p>

Tabela A1 – Parâmetros experimentais de estudos com foco nos produtos de hidratação formados entre a cal e o metacaulim

Autores	Interrupção da hidratação	Proporção	Compostos identificados	FORMAÇÃO DA HIDROGRANADA	Condições de cura	Ensaio realizados	Características da cal e/ou metacaulim	Observações
<p>Grilo <i>et al.</i> (2012)</p> <p>Estudo em argamassa</p>	(40°C por 24h)	<p>1:3 em volume (ligante/agregado)</p> <p>NHL, NHL_10MK, NHL_20MK.</p> <p>Substituição de até 20% de metacaulim.</p> <p>Manteve a proporção ligante (NHL + Mk): agregado constante 1:3</p> <p>Relação água/aglomerante constante 1:1, variando a consistência das argamassas.</p> <p>NHL = cal hidráulica natural; MK = metacaulim.</p>	<p>Portlandita Larnita Etringita Monocarboaluminato Vaterita Quartzo</p>	Não detectou hidrogranada.	<p>Cura marinha; UR = 65%, T = 20°C; UR = 95%, T = 20°C.</p>	<p>Resistência à compressão e à tração na flexão, difração de raio-x e TG/DTG.</p>	<p>Metacaulim da Argical M12005. Informa a fluorescência de raio -x dos materiais.</p>	<p>O estudo fez uso da substituição do teor de cal por metacaulim. O percentual de substituição foi de até 20% nas proporções, desta forma, foi possível determinar o teor fixo da relação água/aglomerante. Não houve a correlação da porosidade com os compostos hidratados formados. Devido a técnica utilizada para estacionar a hidratação a 40°C por 24h, o estudo não quantificou o percentual dos compostos hidratados, mas os identificou por DRX.</p>

Fonte: A Autora (2019)

Tabela A2 – Especificações de metacaulins estudadas que tratam da formação de produtos hidratados entre a cal e o metacaulim

Propriedades químicas (%)		M1	M2	M3	Exigências de normas da ABNT NBR 15894-1 (2010)	Bakolas <i>et al.</i> (2006)	Velosa (2006)	Grilo <i>et al.</i> (2014)
Dióxido de silício (SiO ₂)		51,06	51,88	48,65	≥ 44,0 e ≤ 65,0	51,7	---	54,39
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		37,60	35,77	41,13	≥ 32,0 e ≤ 46,0	40,6	---	39,36
Óxido de ferro (Fe ₂ O _{3t})		4,95	1,97	3,44	N.D. (Não determinado)	0,64	---	1,75
Óxido de cálcio (CaO)		0,87	0,30	0,27	N.D.	0,71	---	---
Óxido de magnésio (MgO)		0,41	0,65	0,19	N.D.	0,96	---	0,01
Óxido de enxofre (SO ₃)		0,05	0,04	0,11	≤ 1,0	0,10	---	---
TiO ₂		0,90	1,57	0,63	N.D.	---	---	1,55
Alcalis totais	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,86	2,28	0,20	N.D	N.D	---	1,03
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,15	0,05	0,06	≤ 0,5	N.D	---	---
Perda ao fogo (P.F.)		2,88	5,36	4,79	≤ 4,0	1,19	---	1,9
Área superficial (m ² /g)		20,5	19,66	19,95	N.D.	13,83	MCA = 23,460 MCL = 29,330	---
Massa específica (g/m ³)		2,53	2,52	2,50	N.D.	2,52	MCA = 2,53 MCL = 2,64	---
Massa unitária (kg/dm ³)		0,463	0,533	0,660	N.D.	0,38 g*cm ⁻³ = 0,38 Kg/dm ³	MCA = 0,592 MCL = 0,340	0,294
Índice de atividade pozolânica (MPa)		16,68	13,19	17,17	≥ 6 Mpa	13,1 MPa (norma grega)	---	---
Espécimes cristalinas encontradas por DRX		Quartzo, Muscovita, Oligoclásio, Albita, Hematita, Cristobalita, Anatósio, Caulinita, Goetita, Hornblenda	Quartzo, Phengita, Caulinita, Cristobalita, Anatósio	Quartzto, Muscovita, Hematita, Anatósio	---	---	MCA = quartzo, feldspatos, moscovita. MCL = mais reativo, e encontrou os mesmos compostos.	Moscovita, Quartzto, Anatósio

Fonte: A Autora (2019)

APÊNDICE B – ESTUDO PRELIMINAR: CARACTERIZAÇÃO DAS CALES

Esta parte da pesquisa descreve os ensaios de caracterização para a determinação da cal a ser utilizada na pesquisa.

As cales escolhidas para o estudo preliminar de caracterização são definidas como CHI, e comercializadas na região nordeste do país. Duas destas cales são dificilmente encontradas no comércio da região metropolitana de Recife, visto que, sua obtenção é dada por encomendas feitas diretamente por obras de grande e médio porte da construção civil.

Foram selecionadas quatro cales. Destas, três são obtidas industrialmente, e são seguidos os padrões de normatização, segundo seus fabricantes. Uma das cales do estudo é de fabricação artesanal e definida por mestres restauradores como de boa qualidade, e que foi utilizada vastamente em obras de restauro, após a maturação por dias. Entretanto, a mesma não segue os padrões da norma NBR 7175 (ABNT, 2003). As jazidas de extração de duas cales são do estado do Rio Grande do Norte; e as outras duas, localizadas no agreste de Pernambuco. A nomenclatura das cales utilizadas no estudo preliminar encontra-se na Tabela B.1. A Figura B.1 mostra a imagem das cales utilizadas no estudo.

Tabela B.1 – Nomenclatura das cales do estudo preliminar

Origem das cales	Sigla da nomenclatura
Cal do fabricante “A”	CL
Cal do fabricante “B”	CN
Cal do fabricante “C”	CM
Cal artesanal	CA

Fonte: A Autora (2019)

Figura B.1 – Cales utilizadas no estudo: CL, CN, CM e CA

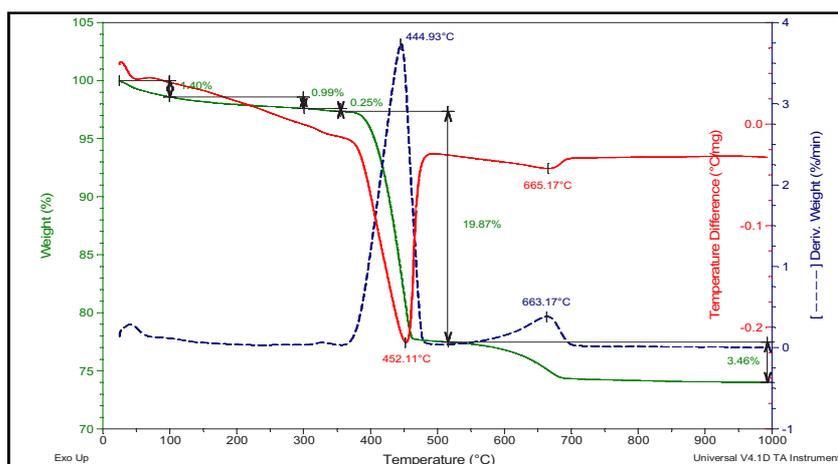


Fonte: A Autora (2018)

Termogravimetria

O ensaio de termogravimetria está descrito no capítulo 3 da tese, assim como os parâmetros utilizados. A curva de DTG da cal CL apresenta cinco picos distintos conforme mostrado na Figura B.2. O primeiro pico de 23 – 100°C é referente à umidade, com perda de massa de 1,4%. De 100 – 300°C, há uma perda de massa referente à água de adsorção, que foi de 0,99%. A desidroxilação da brucita ocorreu com perda de massa de 0,25%. Na faixa de temperatura de 355 – 550°C ocorre a decomposição da portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ com a liberação das moléculas de H_2O com um percentual de perda de massa de 19,9%. Entre as temperaturas de 515-1000°C, há um decréscimo de 3,46% referente ao desprendimento de CO_2 da calcita $[\text{CaCO}_3]$. Todos os picos da termogravimetria e os percentuais dos compostos identificados por termogravimetria estão na Tabela B.2.

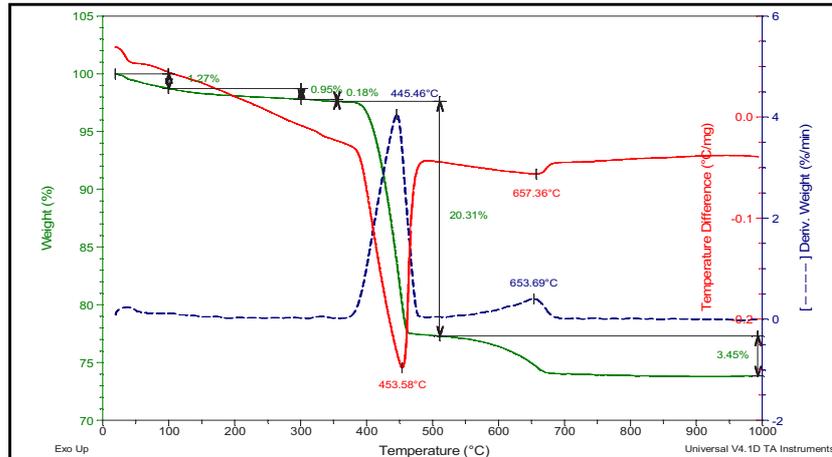
Figura B.2 – Curvas TG/DTG/DTA da cal hidratada CL



Fonte: (IPT, 2018)

A perda de massa da cal CN apresentou dois picos acentuados, um correspondente a espécie química da portlandita, e outro da calcita. A amplitude no início do aquecimento da amostra na termobalança (até 100°C) é atribuída à umidade, com decréscimo de massa de 1,27%. De 100 – 300°C ocorre evaporação da água de adsorção, que foi de 0,95%. O percentual atribuído a brucita teve perda de massa de 0,18%. Entre 355-515°C ocorre a volatilização da água do hidróxido de cálcio, com a percentagem de 20,3%. A dissociação do dióxido de carbono da calcita (CaCO_3) foi na faixa de temperatura entre 515-1000°C, com valor de 3,45% (Figura B.3).

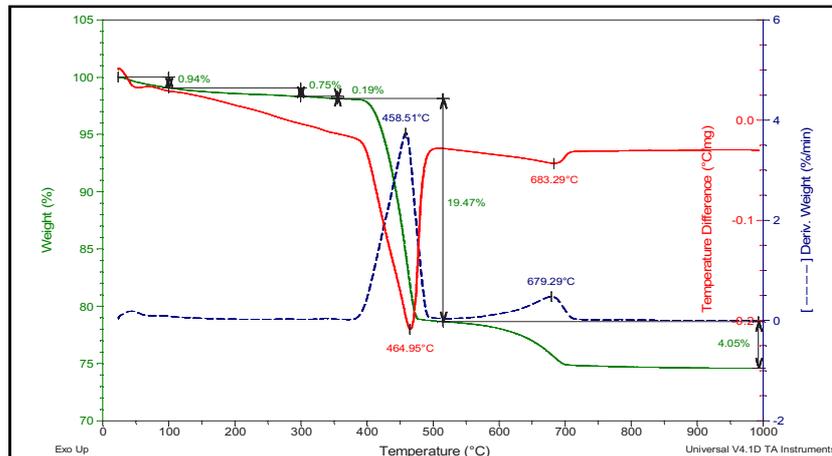
Figura B.3 – Curvas TG/DTG/DTA da cal hidratada CN



Fonte: (IPT, 2018)

A Figura B.4 mostra a TG/DTG da cal CM apresentou perda de massa referente à umidade com percentual de 0,94%. A água de adsorção foi volatizada com o valor de 0,75%. A decomposição da brucita ocorre com a perda de massa de 0,19%. O pico de perda de massa de 19,5% refere-se à decomposição da Portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. A volatilização do dióxido de carbono decorrente da calcita com teor de perda de massa de 4,05%.

Figura B.4 – Curvas TG/DTG/DTA da cal hidratada CM

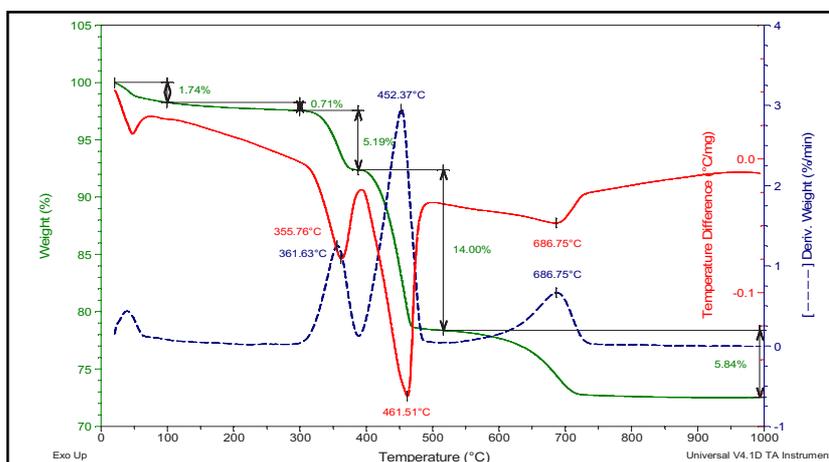


Fonte: (IPT, 2018)

As curvas da termogravimetria da cal CA apresentaram um perfil diferente das demais cales, com o acréscimo de um pico que não consta nas demais, que foi a decomposição do hidróxido de magnésio $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ com um teor muito acima das demais. Até os 100°C, houve a perda de massa de 1,74% referente à água livre e a água de adsorção. A volatilização do hidróxido de magnésio ocorreu com um percentual de 5,19% entre 300 – 355°C, e a do

hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ com uma taxa de 14% entre 355 – 515°C. O teor de 5,84% atribuído ao dióxido de carbono da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) aconteceu entre 515-1000°C (Figura B.5).

Figura B.5 – Curvas TG/DTG/DTA da cal hidratada CA



Fonte: (IPT, 2018)

Tabela B.2 – Espécies químicas calculadas com base nas variações de massa das curvas de TG

	Umidade (%)	Água de adsorção (%)	Hidróxido de magnésio (%)		Hidróxido de cálcio (%)		Carbonato de cálcio		Perda total (%)	
			H ₂ O	Mg(OH) ₂	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
	°C	23-100	100-300	300-355		355-515		515-1000		
CL	%	1,4	0,99	0,25	0,785	19,9	81,79	3,46	7,85	26
CN	%	1,27	0,95	0,18	0,56	20,3	83,44	3,45	7,83	26,15
CM	%	0,94	0,75	0,19	0,59	19,5	80,15	4,05	9,19	25,4
CA	%	1,74	0,71	5,19	16,30	14	57,54	5,84	13,25	27,5

Fonte: A Autora (2019)

Contudo, é válido ressaltar que as cales CM e CA podem ter presente a dolomita, e que pela termogravimetria não seria possível determinar pela perda de temperatura, logo a forma mais eficiente para a determinação destes compostos seria por via úmida através da norma NBR 6473 (ABNT, 2003).

De acordo com os padrões estipulados pela NBR 7175 (ABNT, 2003) para o teor de anidrido carbônico (CO₂) para as cales tipo CHI é de $\leq 7\%$. Sendo assim, todas as cales apresentam-se em concordância com a norma.

A norma NBR 7175 (ABNT, 2003) não especifica exatamente o teor de portlandita. As cales CL e CN apresentaram os melhores percentuais de hidróxido de cálcio, acima de 80%. A cal que obteve o menor percentual de portlandita foi a cal CA, com cerca de 58%; e

teve um pico relativo a hidróxido de magnésio que totalizou em 16,3% da espécie química. Tal fato é preocupante, pois demonstra que pode haver óxidos de magnésio que não foram totalmente hidratados durante o processo de fabricação, e pode ocasionar manifestações patológicas na argamassa que utilizar a cal como ligante.

Dentre as cales estudadas pela técnica da termogravimetria, a cal CN obteve os melhores percentuais, seja pelo teor de hidróxido de cálcio (83,44%) como pelo teor de carbonato de cálcio (7,83%), e apresentou o menor percentual de perda de massa atribuído à brucita.

Difração de raio-X

A nomenclatura usada para a identificação dos picos na difração de raio-X das cales foi a que Taylor usou para as espécies químicas no estudo da química do cimento (1997, p. 4) que se encontra na Tabela B.3.

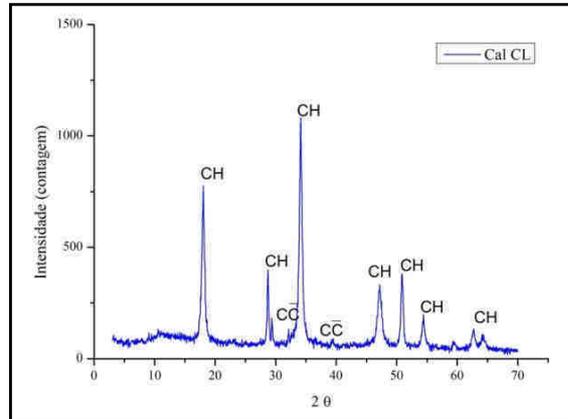
Tabela B.3 – Nomenclatura usada para a identificação dos picos da difração de raio-X

Espécie química	Fórmula da espécie química	Sigla de identificação
Óxido de cálcio	CaO	C
Portlandita	Ca(OH) ₂	CH
Calcita	CaCO ₃	C \bar{C}
Brucita	Mg(OH) ₂	MH

Fonte: A Autora (2019)

No difratograma da cal CL (Figura B.6), os picos de maior intensidade foram identificados como sendo da portlandita (CH). O pico, em torno de 29,406° refere-se à calcita (C \bar{C}). A ausência de percepção de grande parte dos picos de calcita se deve ao fato de que os picos do composto são de menor intensidade, sendo pouco visíveis no difratograma, apesar de terem sido identificados. A larnita também foi identificada como fase cristalina presente na cal CL.

Figura B.6 – Difratoograma da cal CL

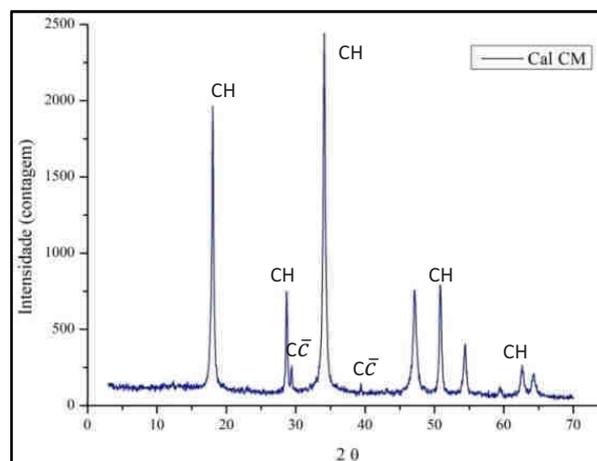


Legenda: CH – portlandita; \overline{CC} – calcita
 Fonte: A Autora (2019)

Nas cales CN e CM foram encontradas as fases cristalinas de portlandita, calcita, quartzo e larnita. A cal CA apresentou uma maior diversidade de compostos, tais como: portlandita, brucita, calcita, quartzo, muscovita, hornblenda, e larnita.

Dentre os picos com maior intensidade apresentados no difratoograma da cal CM (Figura B.7), a portlandita está em grande quantidade. Os picos de óxido de cálcio são em pequena quantidade e ficaram sobrepostos aos picos de portlandita, mas foram detectados. A calcita, apesar de ter picos de pouca intensidade, estes foram identificados, pois não estavam sobrepostos às outras espécies químicas.

Figura B.7 – Difratoograma da cal CM

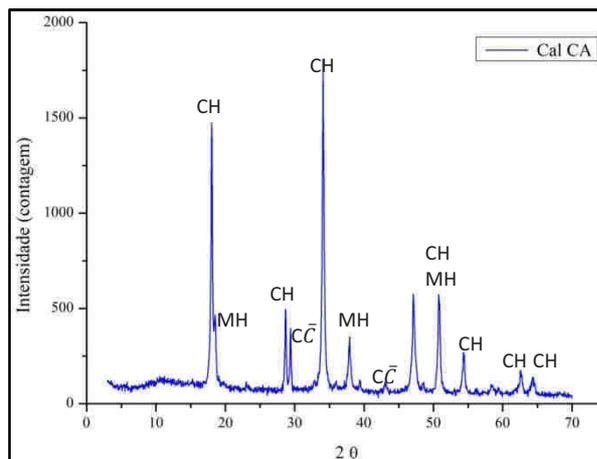


Legenda: CH – portlandita; \overline{CC} – calcita
 Fonte: A Autora (2019)

O difratoograma da cal CA (Figura B.8) mostrou a presença de portlandita, brucita e calcita. A portlandita apresentou maior quantidade de picos com maior intensidade, seguida

da brucita, e da calcita. No pico em torno dos 50°, houve uma sobreposição de picos com a calcita (50,795° 2θ) e da brucita (50,856° 2θ). Apesar dos picos da calcita serem em menor intensidade que os demais compostos, foi possível encontrá-los. Com a presença de brucita na análise de difração de raio-X, comprova-se que a cal CA tem na matéria-prima óxidos de magnésio.

Figura B.8 – Difratoograma da cal CA



Legenda: CH – portlandita; CĀ – calcita; MH – brucita
 Fonte: A Autora (2019)

Na difração de raio-X, a cal CN obteve os melhores resultados, pois só foram encontrados picos referentes à portlandita. Em todas as cales, exceto a CN, encontrou-se a calcita derivada, ou da queima incompleta da matéria-prima, ou da carbonatação durante o armazenamento. A cal CM foi a única onde se encontrou o óxido de cálcio. A presença elevada deste composto indica que não houve uma completa hidratação dos óxidos da cal, e indica a necessidade de maturação do material para que não haja a hidratação tardia dos óxidos ocasionando manifestações patológicas nas argamassas. A cal CA foi a única dentre as cales estudadas que apresentou o hidróxido de magnésio, resultado que está em conformidade com a termogravimetria, e apresentou o pior resultado de caracterização química dentre as cales.

Fluorescência de raio-X

Ao se analisar os resultados da composição semi-quantitativa das cales, tem-se os seguintes apontamentos e estão contidos na Tabela B.4.:

- quanto ao teor de óxido de magnésio: as cales CL, CN e CM apresentaram valores semelhantes e com pouca variação. A cal CA teve o maior percentual de MgO, com 11,12%; enquanto as demais não atingiram 1%;
- em relação ao teor de óxido de cálcio: as cales tiveram a seguinte ordem decrescente dos percentuais $CL > CM > CN$. Os valores foram muito próximos entre 70 e 71,5%. A cal CA teve um valor bem abaixo das demais, com 59,22%. Pelo percentual que óxidos de cálcio e de magnésio da cal CA, pode-se concluir que a cal não é cálcica;
- o percentual de perda ao fogo (P.F.) das cales teve a seguinte ordem crescente: $CA > CN > CM > CL$. O teor alto nas cales CA e CM deve-se ao fato das mesmas terem altos teores de carbonatos ($CaCO_3$) detectados na termogravimetria, de 13,25% e 9,19%, respectivamente. Estes teores influenciaram nos percentuais, visto que os teores de umidade e água de adsorção somados, têm valores muito semelhantes entre si em todas as cales, exceto na cal CN que teve valor de 1,69%, sendo este inferior as demais cales. Assim, o alto teor de perda ao fogo, tão somente, não significa que as cales possuam altos teores de óxidos hidratados, e explica o porquê da cal CA ter um alto teor de P.F. que as demais. A cal CN teve o segundo maior percentual em decorrência do alto teor de hidróxido de cálcio, e a cal CM por ter um alto teor de carbonatos. A cal CL teve um percentual menor que a cal CM, mas o seu teor de P.F. é resultante em grande parte da água quimicamente combinada do $Ca(OH)_2$ de 81,79%, determinado pela termogravimetria;
- no tocante ao teor de sílica (SiO_2), material inerte das cales – as cales CA e CN tiveram os menores valores, seguido da cal CM, ambas com percentuais interiores a 0,85%. A cal CL teve o maior percentual que as demais cales, cerca de 1,24%. As exigências químicas, determinadas pela norma NBR 7175 (ABNT, 2003): não há a fixação dos teores mínimos e máximos dos percentuais de sílica, material inerte nas cales. Entretanto, este percentual apesar de diminuto na cal CL, em cales de pouca qualidade, sabe-se que a adição de sílica em grandes percentuais provoca a minoração do potencial ligante do material;
- O teor de óxido de titânio (TiO_2) esteve presente apenas nas cales CL e CM, com o percentual em ambas de 0,05%. Entretanto, a cal CA apresentava maior brancura em relação às demais, e este composto é responsável por dar o tom mais esbranquiçado aos materiais. Contudo, é válido ressaltar que a tonalidade das cales

está relacionada à temperatura e ao combustível utilizado na calcinação, e à origem do calcário utilizado como matéria-prima, fatores que não se pode verificar na pesquisa;

- O teor de anidrido sulfúrico (SO_3) é atribuído ao enxofre usado como combustível ou pela gipsita que seja proveniente da matéria-prima como mineral acessório;
- Os outros compostos em menor quantidade mostrados de forma semi-quantitativa na fluorescência de raio-X são atribuídos as impurezas contidas nas cales.

Tabela B.4 – Fluorescência de Raio-X das cales estudadas: CL, CN, CM e CA

Cales	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O _{3t}	SrO	P.F.	Total
CL	n.d.	0,57	0,61	1,24	0,02	0,07	0,09	71,56	0,05	0,01	0,36	0,03	25,36	100,0
CN	0,04	0,55	0,60	0,79	0,01	0,17	0,05	70,06	n.d.	0,02	0,34	0,02	27,35	100,0
CM	0,02	0,43	0,60	0,84	0,01	0,17	0,05	71,06	0,05	0,01	0,34	0,02	26,41	100,0
CA	n.d.	11,12	0,26	0,72	0,02	0,14	0,04	59,22	n.d.	0,01	0,17	0,13	28,15	100,0

Leganda: n.d. = não detectado.

Fonte: A Autora (2019)

Os resultados deste ensaio serão analisados ao fim deste Apêndice, onde foram abordados os dados da termogravimetria para analisar de forma mais abrangente as espécimes.

Granulometria a laser das cales

O ensaio permite verificar a distribuição da granulometria e a frequência dos diâmetros existentes nas cales. A distribuição granulométrica do ligante está correlacionada com a demanda de água necessária para hidratação e molhagem das partículas, influenciando nas propriedades das argamassas no estado fresco, bem como nas características e propriedades no estado endurecido (SOUZA, 2013).

A preparação das amostras para a execução do ensaio seguiu os mesmo procedimento descrito no capítulo 3. A realização do ensaio foi no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE). O Equipamento utilizado na granulometria a laser foi o Analisador de Tamanho de Partículas Microtac S3500, com comprimento de onda do laser de 780 nm, modelo de difração Fraunhofer, com faixa de determinação de tamanho de partícula por via úmida de 0,02 - 2000 μm . O ensaio seguiu a norma ISO 13320-1 de 1999. O solvente usado para varrimento da amostra no equipamento foi o álcool etílico absoluto P.A. A Figura B.9

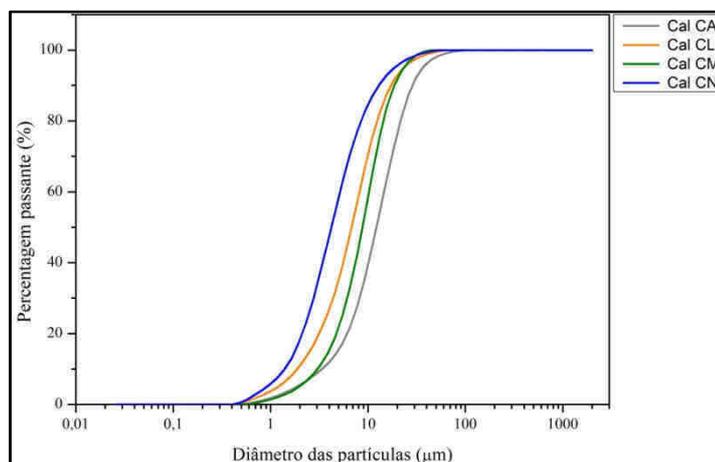
mostra o gráfico com as curvas granulométricas das cales estudadas CL, CN, CM e CA. A Tabela B.5 mostra as percentagens passantes nos diâmetros de 10 μm (D10), 50 μm (D50) e (D90) 90 μm .

Tabela B.5 – Percentagem passante nos diâmetros de 10 μm (D10), 50 μm (D50) e (D90) 90 μm

Cales	Diâmetros das Granulometrias		
	D 10	D 50	D 90
CL	71%	100%	100%
CN	85%	100%	100%
CM	58%	100%	100%
CA	39%	97%	100%

Fonte: A Autora (2019)

Figura B.9 – Curvas granulométricas das cales estudadas: CL, CN, CM e CA



Fonte: A Autora (2018)

De acordo com as curvas granulométrica das cales, a cal CN obteve maior percentagens passantes de partículas com menor diâmetro, apresentando perfil de curva com partículas com grãos mais finos. As demais cales apresentaram o mesmo comportamento de curva e tiveram percentagens passantes de partículas com menor diâmetro de acordo com a seguinte ordem: $CL > CM > CA$.

Área superficial, massa específica e massa unitária das cales

Como citado por Souza (2013), a finura da cal é um dos fatores facilitadores da reatividade da cal. Quanto maior o teor de grãos finos das espécimes químicas das cales, mais rápido ocorrerão as reações aglomerantes do material.

O tamanho da área superficial da partícula interfere diretamente na reatividade das cales. Para Cincotto *et al.* (2010, p. 711), a finura é a característica que tem maior influência nas propriedades de aplicação, pois a elevada área superficial específica faz a cal ter um papel importante nas suspensões no estado fresco das argamassa. As partículas, quanto mais finas, adsorvem maior volume de água, dissolvem-se mais rapidamente, dando à argamassa a consistência plástica que resulta na facilidade de aplicação e de maior rendimento de trabalho do oficial pedreiro (CINCOTTO, QUARCIONI, JOHN, 2010, p. 711).

Ainda segundo os autores, para que haja uma aferição mais precisa, a finura deve ser obtida pela combinação da área superficial específica por BET com a granulometria a laser. Para Souza (2013), a determinação da superfície específica do material influencia diretamente no teor de água necessária para molhar as partículas.

O ensaio para a determinação da área superficial, massa específica e massa unitária estão descritos no capítulo 3. Os valores encontrados nas cales estão na Tabela B.6.

Tabela B.6 – Superfície específica das cales estudadas: CL, CN, CM e CA

Cales	Área superficial (m ² /g)	Massa específica (γ = g/m ³)	Média da M.U.
CL	11,08	2,21	0,401
CN	13,08	2,23	0,408
CM	12,8	2,32	0,399
CA	16,0	2,22	0,600

Fonte: A Autora (2019)

Os valores encontrados da área da superfície específica das cales informa que a CA possui partículas com menores dimensões que as demais com 16,0 m²/g, seguido da cal CN, CM e CL. Desta forma, a moagem da cal CA foi efetuada de maneira mais eficiente que as demais cales. O segundo melhor resultado foi da cal CN.

As cales tiveram valores muito semelhantes das massas unitárias, exceto pela cal CA que obteve um valor superior às demais cales analisadas. O valor da M.U. da cal CA foi bem semelhante à cal analisada por Souza (2013), entretanto a cal era uma CHII com massa unitária de 0,675kg/dm³.

Rendimento das cales

O ensaio de rendimento não é normatizado, mas de fácil execução. O estudo utilizou uma das metodologias citadas por Cincotto *et al.* (2010, p. 713 -714). Segundo os autores, o

resultado é bastante significativo, pois permite diferenciar cales quanto à composição ou o teor de impurezas. O melhor rendimento da pasta representa um melhor rendimento na argamassa.

O ensaio consistiu em determinar o volume, em uma proveta graduada, de uma pasta preparada com uma mistura com 100g de material seco e 200g quantidade de água deionizada, agitando-se a mistura com bastão de vidro, e deixar em repouso por 24 horas. Após este período, o volume (V_2) da pasta foi aferido, descontou-se a quantidade de água exsudada. Quanto maior o volume (V_2), maior o rendimento das cales, e melhor é a qualidade do material. A Tabela B.7 mostra os resultados obtidos nas cales.

Tabela B.7 – Rendimento das cales estudadas: CL, CN, CM e CA

Cales	Rendimento das cales (ml)	Teor de água exsudada (ml)
CL	214	38,5
CN	234	16
CM	235	15
CA	142	113

Fonte: A Autora (2019)

Os resultados das cales apresentados na Tabela B.7 mostram que as melhores cales foram a CM e CN. Entretanto, o resultado do rendimento da cal CM pode ter sido mascarado pela hidratação dos óxidos de cálcio constatados no ensaio de DRX, o que aumentaria o volume da pasta, pois os compostos possuem característica expansiva ao hidratar-se.

A cal CA teve o pior resultado de rendimento. As cales CM e CN tiveram valores semelhantes. A cal CL teve um valor que está um pouco abaixo das cales CN e CM. De acordo com os resultados: as cales CM e CN estariam caracterizadas como cálcicas CHI; a cal CL seria caracterizada como cal cálcica CHII; e a cal CA como cal CHIII.

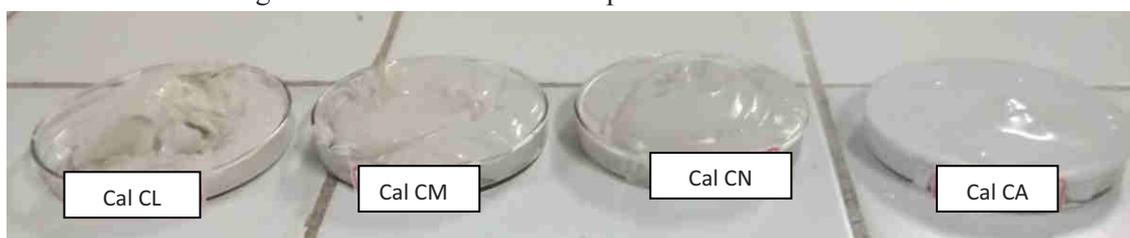
Consistência das cales

O ensaio de consistência tem uma função muito relevante, apesar de não ser normatizado, pois esclarece sobre a trabalhabilidade das pastas das cales, ou seja, como as cales irão se comportar ao serem inseridas nas argamassas. Dois fatores estão associados ao comportamento no estado fresco das cales: o primeiro, as espécimes químicas, e outro, a finura do material.

Para a execução do ensaio fez-se a seguinte metodologia: em um becker de vidro misturou-se 100g de água destilada com 100 g de cal, homogeneizou-se a mistura com um bastão de vidro. Em seguida, sobre uma base de vidro, preencheu-se o mini cone (de acrílico) com a pasta de cal. Ao retirar o mini cone, verificou-se a existência de uma plasticidade satisfatória (como a de uma pasta de dente), ou seja, a pasta de cal tinha uma consistência que permitia o fácil desmolde do mini cone.

A Figura B.10 mostra a consistência de todas as pastas das cales. A cal CL teve uma consistência pastosa, conseguiu fluir no mini cone, ou seja, uma viscosidade que permitiu o desmolde de toda a pasta (Figuras B.11 e B.12). A cal CN obteve uma consistência pouco pastosa, coesa, que necessitava de mais água para lubrificar as partículas. Não se conseguiu o desmolde facilmente (Figuras B.15 e B.16). A cal CM teve uma consistência intermediária entre a cal CL e a cal CN, tendo consistência mais plástica que a cal CN, e conseguiu fluir no mini cone parcialmente (Figuras B.13 e B.14). A cal CA teve uma consistência fluída, não foi possível fazer o ensaio pela fluidez da calda.

Figura B.10 – Consistência das pastas das cales estudadas



Fonte: A Autora (2019)

Figura B.11 – Consistência da pasta da cal CL



Fonte: A Autora (2019)

Figura B.12 – Consistência da cal CL após o desmolde do mini cone



Fonte: A Autora (2019)

Figura B.13 – Consistência da pasta da cal CM



Fonte: A Autora (2019)

Figura B.14 – Consistência da pasta da cal CM após o desmolde do mini cone



Fonte: A Autora (2019)

Figura B.15 – Consistência da pasta da cal CN



Fonte: A Autora (2019)

Figura B.16 – Consistência da pasta da cal CN após o desmolde do mini cone



Fonte: A Autora (2019)

A viscosidade das pastas das cales (CL, CN e CM) está correlacionada com o finura do material. O parâmetro de análise utilizado para melhor explicar o efeito da trabalhabilidade das pastas das cales estudadas é a área superficial. Quanto maior a área superficial, maior o teor de água para a hidratação dos grãos para a mesma trabalhabilidade. Desta forma, as cales com menor área de superfície específica das suas partículas, possui hidratação dos grãos mais rápida, e tem uma viscosidade plástica.

No estudo observou-se que as cales com menor área superficial (a cal CL com $11,08 \text{ m}^2/\text{g}$ e a cal CM com $12,8 \text{ m}^2/\text{g}$) tiveram resultados satisfatórios no ensaio de consistência com o mini cone, em virtude da facilidade de molhagem de suas partículas e conseqüente maior plasticidade. A cal CN, por ter uma área superficial específica de $13,08 \text{ m}^2/\text{g}$, precisaria de um maior teor de água para obter a mesma trabalhabilidade que a cal CL.

Entretanto, a cal CA teve uma consistência fluída, fugindo aos parâmetros utilizados nas demais cales. A termogravimetria da cal CA mostrou um teor de 13,25% de CaCO_3 . Este composto químico teve influência na consistência da pasta da cal CA. Sendo assim, neste

material não se deve levar em consideração tão somente a finura do material, que apesar de ter uma alta área superficial específica ($16,0 \text{ m}^2/\text{g}$), teve uma elevada fluidez, em virtude do alto teor de calcita, e o conseqüente efeito da minoração do poder ligante do material. Era esperado que, pela elevada área específica da cal CA, houvesse na pasta uma alta retenção de água, e necessidade de maior teor de água para a hidratação das partículas. Desta forma. O teor de calcita explica a fluidez da pasta da cal CA.

Desta forma, o ensaio de consistência com o mini cone mostrou-se eficaz na caracterização das cales, para que houvesse apreensão do comportamento no estado fresco.

Retenção de água

A NBR 7175 (ABNT, 2003) determina os parâmetros físico e químicos das cales, e conforme normas complementares, especifica-se como fazer as caracterizações das cales de acordo com os parâmetros. Este estudo optou por caracterizar a retenção de água fazendo uso de metodologia alternativa que é descrita neste tópico. Os ensaios de caracterização física e química das cales determinados por norma serão descritas a seguir no trabalho.

Este procedimento é normatizado pela NBR 9290 (ABNT, 1996), e faz uso de equipamento específico para o ensaio. Contudo, Paiva *et al.* (2007) relatam uma metodologia alternativa para a determinação de retenção de água da cal, que foi utilizada também por Souza (2013).

A autora relata que, quanto maior a retenção de água da cal, maior a sua capacidade de resistência à perda de água por evaporação e para o substrato. Logo, uma maior retenção de água inibe possíveis fissuras na argamassa (SOUZA, 2013, p. 97).

Desta forma, quanto maior a retenção da cal, menor a possibilidade de fissuras em decorrência da perda de água da argamassa. A Tabela B.8 explica o cálculo de conversão da decantação para cm^3 . A Tabela B.9 mostra os valores do ensaio nas cales. Souza (2013) descreve o procedimento do ensaio:

Com o paquímetro, foi tirada a medida do diâmetro interno da proveta e anotado o valor. Foi aferido e anotado o valor equivalente de 2ml em cm. Na proveta foi posto 50 g de cal hidratada; 100 g água destilada foi adicionada à cal e homogeneizada com bastão de vidro, a solução teve sua altura aferida na proveta. Em seguida, a proveta com a cal e a água destilada foi colocada em uma superfície plana e deixou-se a solução decantar. Foi anotada a decantação da cal através do volume da parte líquida que não incorporava a mistura nos seguintes tempos 30, 60, 90 e 150 minutos. (SOUZA, 2013, p. 97, grifo nosso)

Tabela B.8 – Base dos cálculos do volume total decantado no ensaio de retenção de água das cales

$D_O = 5 \text{ cm}$	$R_O = 2,5 \text{ cm}$	$A_O = 2,5^2 * \pi = 19,63\text{cm}^2$
Base do cálculo da altura decantada (Al_X) Al_X (ml) – X 5 (ml) – 2,5 mm		Al_T das cales: CL → 125 ml → 6,25 cm CN → 125 ml → 6,25 cm CM → 126 ml → 6,3 cm CA → 130 ml → 6,5 cm
$X = \frac{Al_X * 2,5}{5} \text{ (cm)} \text{ (Equação B.1)}$		
$V_X = 19,63 * X \text{ (Equação B.2)}$		1 mm = 0,1 cm $Al_T = \text{(cm)}$
$Al_T = 100\%$	$V_P = \frac{X_T * 100}{Al_T} \text{ (%) (Equação B.3)}$	
$X_T = V_P$		

Legenda:

- D_O → Diâmetro interno da proveta (cm); R_O → Raio interno da proveta (cm);
- A_O → Área do interior da proveta (cm^2);
- Na proveta graduada ensaiada → 5 ml = 2,5 mm = 0,25 cm;
- Al_X = Altura decantada por um determinado tempo (ml);
- X = Altura decantada por um determinado tempo (cm);
- V_X = Volume em X que decantou (cm^3);
- Al_T = Altura total da solução cal + água destilada (cm);
- X_T = Altura total decantada (cm);
- V_P = Volume total que decantou em percentagem.

Fonte: A Autora (2019)

Tabela B.9 – Retenção de água das cales e os valores da decantação das cales (em ml, cm, cm^3 , %)

	Tempo	Valor que decantou ($Al_X = \text{ml}$)	Equivalentente ($X = \text{cm}$)	Volume que decantou ($V_X = \text{cm}^3$)	Volume que decantou em percentagem ($V_P = \%$)	Retenção de água (%)
Cal CL	30 minutos	5	0,25	4,9	4 %	-----
	60 minutos	10	0,5	9,81	8 %	
	90 minutos	11	0,55	10,80	8,8 %	
	150 minutos	11	0,55	10,80	8,8 %	91,2 %
Cal CN	30 minutos	2,5	0,125	2,45	2 %	-----
	60 minutos	2,5	0,125	2,45	2 %	
	90 minutos	2,5	0,125	2,45	2 %	
	150 minutos	4	0,2	3,92	3,2%	96,8 %
Cal CM	30 minutos	1	0,05	0,98	0,79 %	-----
	60 minutos	3	1,5	2,94	2,38 %	
	90 minutos	4	0,2	3,92	3,17 %	
	150 minutos	4	0,2	3,92	3,17 %	96,83 %
Cal CA	30 minutos	35	1,75	34,3	26,9 %	-----
	60 minutos	45	2,25	44,16	34,6 %	
	90 minutos	49	2,45	48,09	37,6 %	
	150 minutos	50	2,5	49,07	38,46 %	61,54 %

Legenda:

 → V_T = Volume total decantado da solução cal + água destilada (cm^3).

Fonte: A Autora (2019)

A cal CM teve maior capacidade de reter a água durante a execução do ensaio, mas, com o passar do tempo, tanto a cal CM quanto a CN tiveram resultados semelhantes, com as retenções de água em torno de 96,8%, obtendo os melhores resultados das cales. A cal CL teve uma retenção de água de 91,2%, estando em conformidade com os requisitos definidos pela norma NBR 7175 (ABNT, 2003), que é de $\geq 75\%$ para as cales tipo CHI. Entretanto, a cal CA teve uma decantação do material muito rápida, atingindo no fim do ensaio 50 ml de material decantado, com uma percentagem de 61,54% de retenção de água, valor abaixo do preconizado pela norma.

Análise física e química das cales determinados por normas

Esta etapa da caracterização física e química das cales teve como método utilizado as normas indicadas pela NBR 7175 (ABNT, 2003). A Tabela B.10 traz os resultados destas caracterizações. Os ensaios foram realizados no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

Os resultados da Tabela B.10 mostraram que as cales estão de acordo com as especificações da norma NBR 7175 (ABNT, 2003), exceto pela finura da cal CA que não atende ao requisito. A cal CN apresentou melhor resultado da finura, seguido da cal CL. A cal CA apresentou maior percentagem retida nas peneiras, com teor muito acima do estipulado pela norma de $\leq 10\%$ para a peneira n° 200 com teor de 23,1%. O resultado está em concordância com os apresentados pela granulometria a laser em que a cal CA possui maiores percentagens passantes de partículas com maior diâmetro.

Em relação à plasticidade, todas as cales atenderam ao requisito de ≥ 110 . As cales CN e CM tiveram valores muito próximos de plasticidade com 145 e 143, respectivamente. A cal CA mais uma vez teve valor muito diferente das demais. O valor muito alto se deve a alta fluidez da pasta de cal que foi verificada também no ensaio de consistência das cales, que foi descrito anteriormente neste apêndice.

Em relação à retenção de água, todas as cales apresentaram resultados que atenderam aos requisitos da norma NBR 7175 (ABNT, 2003). A cal que teve o maior valor de retenção de água foi a cal CN. Esta característica é fundamental, pois é um parâmetro da capacidade da cal de reter água em torno de suas partículas para minimizar as retrações referentes à perda de água para o substrato.

Em relação à capacidade de incorporação de areia, todas as cales atenderam ao requisito estipulado para a cal CH-I. As cales CM e CN tiveram os melhores resultados. Este resultado é importante, pois indica a facilidade da pasta da cal hidratada envolver os grãos do

agregado miúdo e envolver os mesmos. Em relação à estabilidade, todas as cales atenderam aos requisitos com a ausência de cavidades e/ou protuberâncias.

Diante dos resultados apresentados, a cal CN foi a que teve os melhores resultados por suas características físicas.

Tabela B.10 – Caracterização física das cales de acordo com a NBR 7175 (ABNT, 2003)

Caracterização física das cales determinada pela NBR 7175 (ABNT, 2003)								
Finura – NBR 9289 (ABNT, 2000)								
Material retido acumulado (%)	CL	CN	CM	CA	Limite estipulado pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		Atendem ao requisito	
					CH-I	CH-II e III		
Peneira n° 30	0,1	0,0	0,0	1,3	≤ 0,5	≤ 0,5	CL, CN, e CM.	
Peneira n° 200	0,7	0,1	2,0	23,1	≤ 10	≤ 15		
Plasticidade – NBR 9206 (ABNT, 2016)								
Plasticidade	CALES				Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		Atendem ao requisito	
	CL	CN	CM	CA	CH-I, II e III			
Fator água/cal (%)	93	110	102,4	58	---		TODAS	
Consistência obtida	21	20	20	22	---			
Leitura final	100	100	100	100	---			
Tempo (s)	478	631	617	706	---			
Plasticidade	128	145	143	154	≥ 110			
Retenção de água – NBR 9290 (ABNT, 1996)								
Retenção de água	CALES				Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		Atendem ao requisito	
	CL	CN	CM	CA	CH-I e CH-II	CH-III		
Fator água/cal (%)	81	93	91	81	---	---	TODAS	
Consistência obtida (mm)	213	208	208	213	---	---		
Retenção de água (%)	88	92	89	86	≥ 75	≥ 75		
Incorporação de areia – NBR 9207 (ABNT, 2000)								
Capacidade de incorporação de areia	CALES				Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)			Atendem ao requisito
	CL	CN	CM	CA	CH-I	CH-II	CH-III	
Relação cal: areia, em massa	4,7	5,5	6,0	3,5	≥ 3	≥ 2,5	≥ 2,2	TODAS
Fator água/cal (%)	117	139	153	99	---	---	---	
Consistência obtida (mm)	242	245	242	245	---	---	---	
Argamassa não extrudada	31	36	36	36	---	---	---	
Estabilidade – NBR 9205 (ABNT, 2001)								
Estabilidade	CALES				Limite pela NBR 7175 (ABNT, 2003)		Atendem ao requisito	
	CL	CN	CM	CA	CH-I, II e III			
Fator água/cal (%)	116	134	129	121	---		TODAS	
Consistência (mm)	279	276	278	281	---			
Cavidades e/ou protuberâncias	A	A	A	A	Ausência (A)			

Fonte: A Autora (2019)

Em relação à análise química das cales explanada na Tabela B.11, tem-se que:

- a cal CA apresentou o maior teor de resíduo insolúvel com percentual de 3,95%. A cal CN apresentou o menor percentual que foi de 1,38%. O resultado mostra que a cal CN possui menor teor de material inerte (agregado miúdo), e a cal CA possui maior teor dentre as cales. O maior teor de inertes provoca menor reatividade da cal, fato que interfere no grau de aglutinação da cal hidratada;
- O teor de óxidos totais da cal CA foi o menor dentre as cales, e a cal CN teve o valor mais elevado com 96,1%. Este percentual afere a pureza da cal, quanto maior o valor, maior a pureza da cal hidratada. Desta forma, a cal CN é a mais pura dentre as analisadas de acordo com este resultado;
- O teor de óxidos não hidratados da cal CA foi o mais elevado dentre as cales analisadas, com percentual de 1,76%. As demais cales tiveram o percentual < 0,01%. Os óxidos não hidratados representam o grau de hidratação das cales durante a fabricação. Assim, o alto teor indica a menor qualidade da cal hidratada.

Os resultados acima demonstram que a cal CN teve os melhores resultados químicos em relação às cales analisadas.

Tabela B.11 – Análise química das cales

Determinações	Resultados (%)				Limites da NBR 7175 (ABNT, 2003)		
	CL	CN	CM	CA	CH-I	CH-II	CH-III
Umidade	1,28	0,86	0,77	2,39	---	---	---
Perda ao fogo	25,6	25,1	25,6	27,7	---	---	---
Resíduo Insolúvel (SiO ₂ +RI)	1,77	1,38	2,16	3,95	---	---	---
Óxidos de ferro e alumínio (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃)	1,49	1,31	1,77	0,95	---	---	---
Óxido de cálcio (CaO)	70,0	71,0	69,9	52,9	---	---	---
Óxido de magnésio (MgO)	1,17	0,99	0,89	14,5	---	---	---
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	0,07	0,18	0,16	0,11	---	---	---
Anidrido carbônico (CO ₂)	2,13	1,09	2,68	4,32	≤ 5%* ≤ 7%**	≤ 5%* ≤ 7%**	≤ 13%* ≤ 15%**
Na base do material original							
- Óxidos não hidratados (CaO+MgO)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,76	≤ 10%	≤ 15%	≤ 15%
Na base de não voláteis- Óxidos totais (CaO+MgO)	95,7	96,1	95,1	93,5	≥ 90%	≥ 88%	≥ 88%

Fonte: A Autora (2019)

Análise comparativa dos ensaios das cales

Este item tem como finalidade comparar alguns ensaios e correlacioná-los a fim de verificar a compatibilidade dos resultados para definição da cal de melhor qualidade para a utilização na pesquisa.

Termogravimetria X Difração de raio-X

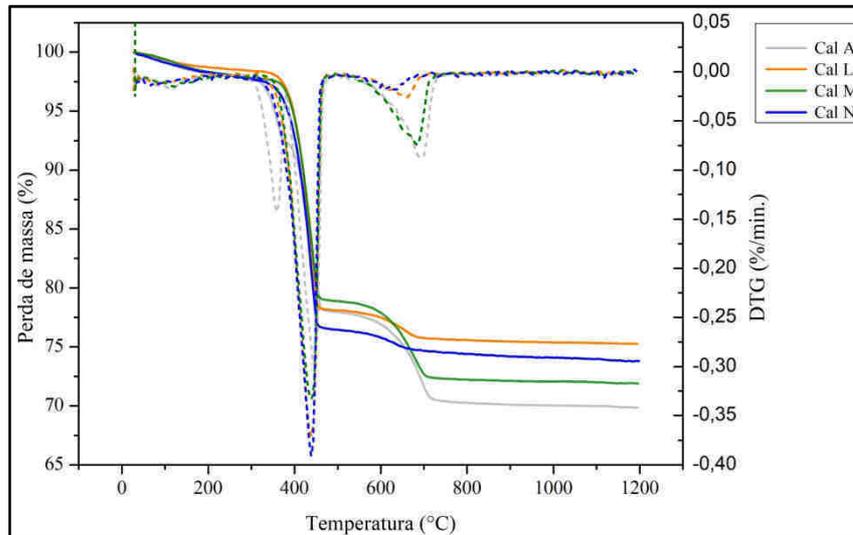
Este tópico tem como objetivo analisar os percentuais das espécimes presentes na termogravimetria e na difração de raio-X das cales para a constatação de convergência dos resultados.

A Figura B.17 mostra as termogravimetrias das cales e percebe-se que a cal CA apresenta uma curva diferente das demais, com um pico acentuado que corresponde à brucita. Em relação aos percentuais de portlandita, as cales que tiveram os maiores teores foram a cal CN (83,44%), seguida da cal CL (81,79%) e da cal CM (80,15%).

A cal CA teve o pior percentual de Ca(OH)_2 com 57,54%. A soma do percentual de hidróxido de magnésio e de cálcio da cal CA equivale a 73,84%. É válido ressaltar que a NBR 7175 (ABNT, 2003) não estipula os percentuais exatos que hidróxido de cálcio e de magnésio para as cales classificadas, podendo uma cal com alto teor de magnésio ser classificada como CHI, em virtude da ausência de parâmetros exatos especificados para cada espécime das cales, mesmo havendo técnicas que podem caracterizar e definir os compostos químicos do material.

Em relação aos picos de calcita, as cales CA e CM tiveram os maiores percentuais com 13,25% e 9,19%, respectivamente. Os melhores percentuais foram das cales CL e CN com 7,85% e 7,83%, respectivamente.

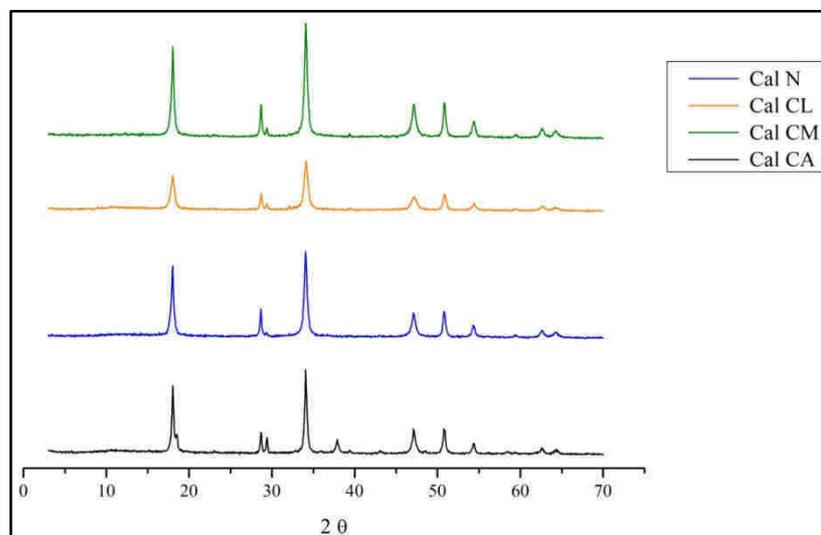
Figura B.17 – Curvas de TG/DTG de todas as cales estudadas



Fonte: A Autora (2019)

A difração de raio-X mostrou que todas as cales (Figura B.18) apresentaram picos característicos de portlandita, da calcita e da larnita. A diferença entre os difratogramas das cales é a presença do pico da brucita na cal CA. É válido ressaltar que pode haver a presença de óxidos nas demais cales, em percentuais tão pequenos que a DRX não conseguiu identificar. Entretanto, a termogravimetria não é capaz de identificar óxidos de cálcio, já que os picos de DTG são formados pela decomposição de hidróxidos e da volatilização de compostos como da calcita. A brucita foi identificada na cal CA nas duas técnicas, tanto na TG/DTG como na DRX.

Figura B.18 – Difratogramas das cales estudadas: CL, CN, CM e CA



Fonte: A Autora (2019)

Os resultados de TG/DTG e DRX foram convergentes e completaram-se para as análises das espécimes químicas das cales estudadas no estudo preliminar para determinação da escolha da cal a ser utilizada na pesquisa.

Fluorescência de raio-X X Termogravimetria

De acordo com a NBR 7175 (ABNT, 2003), tendo o percentual de alguns óxidos, da umidade e do CO₂, é possível determinar os compostos presentes nas cales hidratadas através dos ensaios normatizados pela NBR 6473 (ABNT, 2003).

Entretanto, o presente estudo adotou também a metodologia de utilizar os resultados encontrados na fluorescência de raio-X e na termogravimetria. Para o cálculo, serão utilizados fatores de conversão das relações molares dos compostos (Tabela B.12).

Tabela B.12 – Cálculos para determinação dos compostos das cales estudadas pela TG/DTG e fluorescência de raio-X

Para determinar a percentagem de CaO presente no CaSO₄ (X):

$$\text{Relação molar} = \frac{\text{CaO}}{\text{SO}_3} = \frac{56,077 \text{ MM}}{80,057 \text{ MM}} = 0,70046 \rightarrow \text{Fator de conversão}$$

Logo:

$$X = \% \text{SO}_3 * 0,70046 \quad (\text{Equação B.4})$$

Dado de % SO₃ retirado da fluorescência de raio-X

Para determinar a percentagem de CaO presente no CaCO₃ (Y):

$$\text{Relação molar} = \frac{\text{CaO}}{\text{CO}_2} = \frac{56,077 \text{ MM}}{44,009 \text{ MM}} = 1,274216$$

Logo:

$$Y = \% \text{CO}_2 * 1,274216 \quad (\text{Equação B.5})$$

Dado da % CO₂ retirado da termogravimetria

$$\text{Água combinada}_T = \% \text{perda ao fogo} - (\% \text{CO}_2 + \% \text{umidade} + \% \text{água de adsorção}) \quad (\text{Eq. B.6})$$

Dado da % perda ao fogo retirados da fluorescência de raio-X;

Dados % de CO₂, % umidade, e a % água de adsorção retirados da termogravimetria. Os resultados apontaram para valores inferiores a soma da água volatilizada por termogravimetria da brucita e portlandita. Desta forma, para este estudo, foi utilizada a soma das perdas de massa da portlandita e brucita encontradas por termogravimetria no que tange a água quimicamente combinada.

Para determinar a água quimicamente combinada com a portlandita:

Dados usados do percentual de H₂O liberado na termogravimetria na decomposição da portlandita.

Para determinar a percentagem de CaO presente no Ca(OH)₂ (Z):

$$\text{Relação molar} = \frac{\text{CaO}}{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{56,077 \text{ MM}}{74,092 \text{ MM}} = 0,7568$$

$$Z = \% \text{Ca(OH)}_2 * 0,7568 \quad (\text{Equação B.7})$$

O teor da % Ca(OH)₂ foi obtido da TG/DTG

$$\text{CaO não-hidratado} = \% \text{CaO}_T - [X + Y + Z] \quad (\text{Equação B.8})$$

Teor de %CaO_T foi obtido fluorescência de raio-X

Para determinar os teores de MgO hidratados (W):

$$\text{Relação molar} = \frac{\text{MgO}}{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{40,304 \text{ MM}}{58,319 \text{ MM}} = 0,691$$

$$W = \% \text{Mg(OH)}_2 * 0,691 \quad (\text{Equação B.9})$$

Foram utilizadas as curvas de TG/DTG das cales. Apenas na cal CA teve o teor de brucita mais elevado.

Para determinar os teores de MgO não hidratados (M):

$$\text{Teor de MgO não hidratado} (\%) = \text{Teor de MgO}_{\text{total}} - W \quad (\text{Equação B.10})$$

Os dados do Teor de MgO_{total} foi obtido da fluorescência de raio-X

Fonte: A Autora (2019)

Através das porcentagens dos resultados da fluorescência de raios-X e da termogravimetria (Tabela B.13), pode-se determinar que:

- O teor de brucita da cal CA na TG/DTG foi de 16,30%, e o teor de óxido de magnésio hidratado foi de 11,26%. Na fluorescência de raios-X, o percentual de óxidos de magnésio total foi de 11,12%. Desta forma, considera-se que o percentual de óxido de magnésio hidratado da cal CA é entre 11,26 %, e que não há óxidos de magnésio sem hidratação, teoricamente.
- O teor de água combinada total representa a água que está quimicamente combinada aos compostos hidratados (portlandita e brucita) das cales. Ao calcular o teor de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio e o hidróxido de magnésio das cales, observou-se que a percentagem encontrada era inferior ao percentual de perda ao fogo obtido na fluorescência de raio-X. Ao somar todos os compostos descritos na Tabela B.13, observou-se que há um percentual restante que foi denominado neste estudo de impurezas. Estes compostos que foram decompostos que são em menor quantitativo que não se pode identificar, mas que estão presentes, e resultaram na perda de massa das cales.
- Os demais compostos como Al_2O_3 , SiO_2 , e SO_3 tiveram os valores atribuídos da fluorescência de raio-X. A umidade, a água de adsorção e o teor de CO_2 foram extraídos da TG/DTG. Estes percentuais compuseram a somatização dos compostos presentes nas cales; o percentual restante foi atribuído a impurezas presentes nas cales.
- Os valores encontrados para os óxidos não hidratados mostram que há valores baixos nos óxidos não hidratados presentes nas cales, principalmente na cal CN. A cal CL teve um percentual de 5,2% para CaO e 0,03% para MgO. A cal CN teve um valor de 2,39% para o CaO, e 0,16% para MgO. Na cal CM, o valor encontrado para CaO foi de 5,12%, e de 0,02% para MgO. Na cal CA, os óxidos de cálcio tiveram a percentagem de 8,13%. As percentagens de MgO foram insignificantes nas cales, não chegando a 1%.
- Os teores de óxidos não hidratados nas cales mostrou que, principalmente na cal CN, a maturação se torna dispensável. As demais cales, recomenda-se a maturação por 24 horas para minorar os efeitos da hidratação tardia dos percentuais de óxidos não hidratados presentes nas cales.

A metodologia de interação dos resultados da termogravimetria e da fluorescência de raio-X mostrou ser eficiente no tocante a determinação dos principais compostos das cales, e em principal, a determinação dos teores de óxidos não hidratados. A existência de grandes percentuais destes óxidos nas cales hidratadas é uma problemática, em virtude da falta de rigor na fabricação de muitas cales vendidas no mercado. Entretanto, nas cales estudadas não foram encontrados grandes percentuais destes compostos, exceto na cal CA que teve 8,13% de CaO não hidratado.

Tabela B.13 – Compostos presentes nas cales através do cruzamento de dados da fluorescência de raio-X e da termogravimetria

Composto	Cales			
	CL	CN	CM	CA
Percentagem de CaO no CaSO₄ (%) $X = (\% \text{SO}_3 * 0,70046)$	0,05	0,12	0,12	0,1
Percentagem de CaO no CaCO₃ (%) $Y = (\% \text{CO}_2 * 1,274216)$	4,41	4,4	5,16	7,44
Água combinada (%) Somatório das perdas de massa dos eventos térmicos da TG/DTG da brucita e portlandita	20,15	20,48	19,69	19,19
Água combinada com Ca(OH)₂ (%) Dados obtidos da TG/DTG	19,9	20,3	19,5	14
Água combinada com Mg(OH)₂ (%) Dados obtidos da TG/DTG	0,25	0,18	0,19	5,19
CaO hidratado (%) $Z = [\% \text{Ca(OH)}_2 * 0,7568]$	61,9	63,15	60,66	43,55
CaO não hidratado (%) [% CaO total – (X + Y + Z)]	5,2	2,39	5,12	8,13
MgO hidratado (%) $W = [\% \text{Mg(OH)}_2 * 0,691]$	0,54	0,39	0,41	11,26
MgO não hidratado (%)	0,03	0,16	0,02	---
Al₂O₃ (%)	0,61	0,60	0,60	0,26
SiO₂ (%)	1,24	0,79	0,84	0,72
SO₃ (%)	0,07	0,17	0,17	0,14
Umidade (%)	1,4	1,27	0,94	1,74
Água de adsorção (%)	0,99	0,95	0,75	0,71
CO₂ (%)	3,46	3,45	4,05	5,84
Impurezas (%)	---	1,68	1,47	0,92
Total (%)	100,05	100	100	100

Fonte: A Autora (2019)

Relação CaO/MgO para determinação da qualidade da matéria-prima das cales estudadas

Segundo Cincotto *et al.* (2010, p. 703), as rochas carbonáticas como materiais naturais têm composição variável, tanto no teor de diferentes carbonatos quanto ao de minerais acessórios (impurezas). Dependendo da proporção entre carbonato de cálcio (calcita), e de magnésio (dolomita) na matéria-prima, a cal virgem pode ser cálcica, magnesiana ou

dolomítica. Quando não se conhece a composição mineralógica da matéria-prima, considera-se: a dolomita possui uma relação CaO/MgO teórica igual a 1,38, valor que mantém nas cales virgem e hidratada, podendo chegar até o valor de 1,5. Os valores superiores são atribuídos a cales magnesianas. As cales cálcicas apresentam um teor de MgO de 4%, no máximo. A relação CaO/MgO é muito elevada (CINCOTTO *et al.*, 2010, p. 703).

Diante do exposto pelos autores, os teores de óxido de cálcio e de magnésio das cales estudadas tiveram seus valores extraídos da fluorescência de raio-X, e pode-se determinar as relações CaO/MgO e determinar a qualidade da matéria-prima das cales (Tabela B.14). Desta forma, tem-se que as cales CL, CN e CM são cálcicas e a cal CA é magnesiana.

Tabela B.14 – Relação CaO/MgO das cales estudadas

	Cal CL	Cal CN	Cal CM	Cal CA
CaO (%)	71,56	70,06	71,06	59,22
MgO (%)	0,57	0,55	0,43	11,12
Relação CaO/MgO	125,54	127,38	165,25	5,32
Matéria-prima	Cal cálcica	Cal cálcica	Cal cálcica	Cal magnesiana

Fonte: A Autora (2019)

Conclusões do estudo preliminar para a determinação da cal utilizada no trabalho

Esta parte do trabalho teve como finalidade analisar as cales para obtenção de uma cal de boa qualidade para o prosseguimento da pesquisa. A finalidade da avaliação criteriosa para a escolha da cal se deve ao fato de ser primordial ao desempenho da argamassa de restauro a escolha de uma cal de excelente qualidade.

Diante do exposto nos itens de caracterização química, física e mineralógica das cales estudadas, pode-se concluir que a cal CN apresentou os melhores resultados, sendo esta cal escolhida para o desenvolvimento da pesquisa. A cal CL apresentou o segundo melhor resultado, podendo ser também utilizada em propostas de argamassas de restauração.

A cal CM possui características intermediárias, com valor de portlandita abaixo dos encontrados nas cales CN e CL, e valor superior de calcita nas cales CN e CL. Tais fatores devem ser levados em consideração e ponderação para a utilização em argamassas de intervenção a depender do porte e da importância da edificação histórica. A cal CA apresentou características insatisfatórias em quase todos os ensaios, conclui-se que não deve ser utilizada em argamassas de restauro diante das características apresentadas.

APÊNDICE C – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DOS METACAULINS

Neste apêndice estão todos os dados de fluorescência de raios-X dos metacaulins.

Tabela C.1 - Fluorescências de raios-X dos metacaulins.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O _{3t}	NiO	ZnO	SrO	ZrO ₂	BaO	P.F.	Total
M1	0,15	0,41	37,60	51,06	0,15	0,05	0,86	0,87	0,90	0,02	nd	4,95	tr	0,01	0,02	0,01	0,06	2,88	100
M2	0,05	0,65	35,77	51,88	0,05	0,04	2,28	0,30	1,57	0,02	0,01	1,97	0,01	0,01	tr	0,04	nd	5,36	100
M3	0,06	0,19	41,13	48,65	0,35	0,11	0,20	0,27	0,63	0,03	nd	3,44	nd	tr	0,03	0,01	0,12	4,79	100

Legenda: nd = não detectado.

Fonte: A Autora (2019)

**APÊNDICE D – FASES CRISTALINAS IDENTIFICADAS POR DIFRAÇÃO DE
RAIO-X NAS PASTAS**

Tabela D1 – Especificações das fichas das fases cristalinas identificadas por difração de raio-X nas amostras com M1 aos 30 dias

M1 – 30 DIAS				
	Fórmula da Química do Cimento	Nomenclatura dos compostos	Ângulo de identificação	Nº da ficha
1M1N1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
1M1T1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308°	00-029-0331
2M1N1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
2M1T1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å		00-029-0331
	C ₂ S ₂	Larnita		00-033-0302
3M1N1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452

3M1T1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308°	00-029-0331
	C ₂ S ₂	Larnita		00-033-0302
	Ca ₂ Fe ₇ O ₁₁			00-036-0998
4M1N1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C _{1,5} SH _X	C-S-H		00-033-0306
4M1T1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308°	00-029-0331
		Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅		
5M1N1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C _{1,5} SH _X	C-S-H		00-033-0306
5M1T1	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308°	00-029-0331
	C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄	Hidrogranada com Fe	Traços	00-032-0147
	C ₃ F _{0,87} A _{0,13} S _{1,65} H _{2,7}	Andradita hidratada	17,591° (17,9)	01-087-1971
		C ₂ S ₂	Larnita	

Fonte: A Autora (2019)

Tabela D2 – Especificações das fichas das fases cristalinas identificadas por difração de raio-X das amostras com M1 aos 60 dias

M1 – 60 DIAS				
	Fórmula da Química do Cimento	Nomenclatura dos compostos	Ângulo de identificação	Nº da ficha
1M1N2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₂	Larnita		00-033-0302
1M1T2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
2M1N2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C _{1,5} SH _X	C-S-H		00-033-0306
	C ₂ S	Larnita		00-033-0302
2M1T2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	CS	Silicato de cálcio		00-042-0550
3M1N2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₂ H _{0,5}	C-S-H		00-015-0642

3M1T2	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	Al(OH)_3	Gibsita	37,684°	00-007-0324
	$\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
4M1N2	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$\text{C}_{1,5}\text{SH}_x$	C-S-H		00-033-0306
	C_2SH	C-S-H		00-029-0373
	C_2S	Larnita		00-029-0371
4M1T2	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	CAH_{10}			00-012-0408
	$\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
5M1N2	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$\text{C}_{1,5}\text{SH}_x$	C-S-H		00-033-0306
	C_2S	Larnita		00-029-0371
5M1T2	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$\text{C}_3(\text{AlFeO}_3)\text{SH}_4$	Hidrogranada com Fe	17,481°	00-032-0147

	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	17,591° (17,9)	01-087-1971
	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331

Fonte: A Autora (2019)

Tabela D3 – Especificações das fichas das fases cristalinas identificadas por difração de raio-X nas amostras com M1 aos 90 dias

M1 – 90 DIAS				
	Fórmula da Química do Cimento	Nomenclatura dos compostos	Ângulo de identificação	Nº da ficha
1M1N3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	C_2S	Larnita		00-029-0371
	C_6S_3H	C-S-H	27,778°	00-011-0507
1M1T3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
2M1N3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	C_2S	Larnita		00-029-0371
	C_6S_3H	C-S-H		00-011-0507
2M1T3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$C_{1.5}SH_x$	C-S-H		00-033-0306
3M1N3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	SiO_2	Sílica	7,994°	00-051-1594
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339

	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$CaFe_5AlO_9$			00-046-0038
	C- S- H (II)	C-S-H	9,205°	00-029-0374
	C_2S	Silicato de cálcio		00-024-0034
3M1T3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
4M1N3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$CaFe_5AlO_9$			00-046-0038
	C_2S	Larnita		00-029-0371
4M1T3	SiO_2			00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	$CaFe_5AlO_9$			00-046-0038
	C_2S	Larnita		00-029-0371
5M1N3	SiO_2	Cristobalita	25,4°	00-039-1425
	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	C_2S	Larnita		00-029-0371
	C_2S_2	Silicato de cálcio		00-023-0124
	C_4F_7		61,39°	00-013-0343
	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	17,591°	01-087-1971
	$C_3AS_2H_2$	Hibschita	27,468°	01-073-1654

5M1T3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371
	C ₃ S ₂	Silicato de cálcio	38,067°	00-0220559
	C ₁₂ A ₇	Óxido de cálcio e alumínio	20,935°	00-009-0413
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita 14 Å	Traços	00-029-0331
	C ₃ F _{0,87} A _{0,13} S _{1,65} H _{2,7}	Andradita hidratada	17,591°	01-087-1971
	C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄	Hidrogranada com Fe	20,221° (54) 39,728° (61)	00-032-0147
	C ₃ ASH ₄	Katoita	Traços	00-038-0368

Fonte: A Autora (2019)

Tabela D4 – Especificações das fichas das fases cristalinas identificadas por difração de raio-X nas amostras com M3 aos 30 dias

M3 – 30 DIAS				
	Fórmula da Química do Cimento	Nomenclatura dos compostos	Ângulo de identificação	Nº da ficha
1M3N1	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
1M3T1	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
2M3N1	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
2M3T1	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586

	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	C_3AF_2	$Ca_3(Al, Fe)_2O_6$		00-035-0040
3M3N1	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	C_6S_3H	C-S-H	19,322°	00-014-0035
3M3T1	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
4M3N1	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	C_6S_3H	C-S-H	19,322°	00-014-0035
4M3T1	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$Ca(OH)_2$	Portlandita		00-004-0733
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	$C_5S_3H_{10}$	Tobermorite - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	C_6S_3H	C-S-H		00-014-0035
	$C_3F_{0,87}A_{0,13}S_{1,65}H_{2,7}$	Andradita hidratada	17,591° (17,9)	01-087-1971
5M3N1	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	C_6S_3H	C-S-H		00-014-0035
	C_2ASH_8	Stratlingita	7,066° (100) 14,114° (40)	00-029-0285

5M3T1	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado	11,163° (100)	00-016-0339
	C ₆ S ₃ H	C-S-H		00-014-0035
	C _{2,93} A _{0,99} S _{0,64} H _{4,72}	Katoita	51,072°	01-077-1713
	C ₃ F _{0,87} A _{0,13} S _{1,65} H _{2,7}	Andradita hidratada	17,591° (17,9)	01-087-1971

Fonte: A Autora (2019)

Tabela D5 – Especificações das fichas das fases cristalinas identificadas por difração de raio-X nas amostras com M3 aos 60 dias

M3 – 60 DIAS				
	Fórmula da Química do Cimento	Nomenclatura dos compostos	Ângulo de identificação	Nº da ficha
1M3N2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
1M3T2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
2M3N2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
2M3T2	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
3M3N2	SiO ₂			00-046-1045
	SiO ₂		2,675° (100)	00-051-1592

	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$\text{C}_{1,5}\text{SH}_x$	C-S-H		00-033-0306
<hr/>				
3M3T2	SiO_2			00-046-1045
	SiO_2		$2,675^\circ (100)$	00-051-1592
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_9$	Tobermorita - 14Å	$6,308^\circ (100)$	00-029-0331
<hr/>				
4M3N2	SiO_2			00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	CAS_2H_4	Gismondina		00-020-0452
	$\text{C}_{1,5}\text{SH}_x$	C-S-H		00-033-0306
	$\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$	C-S-H	$19,322^\circ$	00-014-0035
<hr/>				
4M3T2	SiO_2			00-046-1045
	Ca(OH)_2	Portlandita		00-004-0733
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	$\text{C}_3\text{A H}_x$			00-002-0083
	$\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$	C-S-H		00-014-0035
	$\text{C}_3\text{F}_{0,87}\text{A}_{0,13}\text{S}_{1,65}\text{H}_{2,7}$	Andradita hidratada	$17,591^\circ (17,9)$ $32,421^\circ (100)$	01-087-1971
	C_2S	Larnita		00-029-0371
<hr/>				
5M3N2	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	CaCO_3	Calcita		00-005-0586
	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$0,5(\text{C}_4\text{AH}_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado	$11,263^\circ (100)$	00-033-0255
	$\text{C}_{1,5}\text{SH}_x$	C-S-H		00-033-0306
	C_2ASH_8	Stratlingita	$7,066^\circ (100)$ $14,114^\circ (40)$	00-029-0285

	CS	Silicato de cálcio – wollastonita - 2M		00-027-0008
5M3T2	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	C ₂ A _{1,11} S ₇₈ H ₁₁	Gelenita	16,306°	01-089-6888
	C ₃ (AlFeO ₃)SH ₄	Hidrogranada com Fe	17,481°	00-032-0147

Fonte: A Autora (2019)

Tabela D6 – Especificações das fichas das fases cristalinas identificadas por difração de raio-X nas amostras com M3 aos 90 dias

M3 – 90 DIAS				
	Fórmula da Química do Cimento	Nomenclatura dos compostos	Ângulo de identificação	Nº da ficha
1M3N3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371
1M3T3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371
2M3N3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371

2M3T3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
C ₂ S	Larnita		00-029-0371	

3M3N3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₆ S ₃ H	C-S-H		00-014-0035
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371

3M3T3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₄ AH ₁₃	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C ₂ S ₃ H ₉	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371

4M3N3	SiO ₂	Sílica livre		00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452
	C _{1,5} SH _X	C-S-H		00-014-0035
	C ₂ S	Larnita		00-029-0371
	C ₂ A _{1,11} S _{0,78} H ₁₁	Gelenita	16,306°	01-089-6888

4M3T3	SiO ₂			00-046-1045
	Ca(OH) ₂	Portlandita		00-004-0733
	CaCO ₃	Calcita		00-005-0586
	C ₃ AC \bar{C} H ₁₁	Monocarboaluminato		00-041-0219
	0,5(C ₄ AH ₁₃)	Aluminato de cálcio hidratado		00-033-0255
	CAS ₂ H ₄	Gismondina		00-020-0452

	$C_2S_3H_9$	Tobermorita - 14Å	6,308° (100)	00-029-0331
	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	17,591° (17,9) 32,421° (100)	01-087-1971
	C_3ASH_4	Katoita	27,140°	00-032-0151
	C_4F_7			00-013-0343
5M3N3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado	11,263° (100)	00-033-0255
	C_2ASH_8	Stratlingita	7,066° (100) 14,114° (40)	00-029-0285
5M3T3	SiO_2	Sílica livre		00-046-1045
	$CaCO_3$	Calcita		00-005-0586
	$C_3AC\bar{C}H_{11}$	Monocarboaluminato		00-041-0219
	$0,5(C_4AH_{13})$	Aluminato de cálcio hidratado		00-016-0339
	C_4AH_{13}	Aluminato de cálcio hidratado		00-011-0203
	$C_2A_{1.11}S_{.78}H_{.11}$	Gelenita	16,306°	01-089-6888
	$C_3F_{0.87}A_{0.13}S_{1.65}H_{2.7}$	Andradita hidratada	17,591° (17,9)	01-087-1971
	$C_3(AlFeO_3)SH_4$	Hidrogranadas com Fe		00-032-0147
	CS	Silicato de cálcio		00-027-0088

Fonte: A Autora (2019)

APÊNDICE E – ESPECIFICAÇÕES DOS METACAULINS DA REVISÃO DA LITERATURA EM COMPARAÇÃO AOS DESTE ESTUDO

Tabela E1 – Especificações de metacaulins em estudos que tiveram a formação da hidrogranada entre a cal e o metacaulim

Propriedades químicas (%)		M1	M2	M3	Serry <i>et al.</i> (1984)	Silva e Glasser (1992)	Rojas e Cabrera (2002)	Rojas (2006)
Dióxido de silício (SiO ₂)		51,06	51,88	48,65	38,78/ SiO ₂ livre = 16,00	55,23	51,5	51,6
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)		37,60	35,77	41,13	32,22	41,23	41,3	41,6
Óxido de ferro (Fe ₂ O _{3i})		4,95	1,97	3,44	0,45	0,83	4,64	4,64
Óxido de cálcio (CaO)		0,87	0,30	0,27	0,15	0,09	0,1	0,09
Óxido de magnésio (MgO)		0,41	0,65	0,19	0,28	0,34	0,63	0,16
Óxido de enxofre (SO ₃)		0,05	0,04	0,11	---	0,04	---	---
TiO ₂		0,90	1,57	0,63	0,30	0,04	0,83	0,83
Alcalis totais	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,86	2,28	0,20	0,38	2,02	0,63	0,62
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,15	0,05	0,06		0,02		
Perda ao fogo (P.F.)		2,88	5,36	4,79	11,73	13,00	---	0,6
Área superficial (m ² /g)		20,50	19,66	19,95	---	---	15,5	---
Massa específica (g/m ³)		2,53	2,52	2,50	---	---	---	---
Massa unitária (kg/dm ³)		0,463	0,533	0,660	---	---	---	---
Espécimes cristalinas encontradas por DRX					C ₂ ASH ₈ CaCO ₃ Ca(OH) ₂ <u>C₃AH₆</u>	C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃ C-S-H Ca(OH) ₂ Gismondina C ₃ AS _{0,3} H _{5,4} C ₃ AS _{0,5} H ₅ C ₃ AH ₆ C ₃ ASH ₄ C ₃ A _(0.86-1) S _(0.26-0.34) H _x C ₃ A _(0.9-0.98) S _(0.48-0.9) H _x	C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃ C-S-H Ca(OH) ₂ CaCO ₃ <u>C₃ASH₄</u> <u>C₃AH₆</u>	C-S-H CaCO ₃ C ₂ ASH ₈ C ₄ AH ₁₃ <u>C₃ASH₄</u> <u>C₃AH₆</u>

Fonte: A Autora (2019)