

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DOUTORADO**

DAVID BRANDÃO NUNES

**INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO NA REAÇÃO POZOLÂNICA DA
METACAULINITA**

São Leopoldo

2021

DAVID BRANDÃO NUNES

**INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO NA REAÇÃO POZOLÂNICA DA
METACAULINITA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2021

N972i Nunes, David Brandão.
Influência dos óxidos de ferro na reação pozolânica da metacaulinita / David Brandão Nunes. – 2021.
162 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021.

“Orientadora: Profa . Dra . Marlova Piva Kulakowski ;
co-orientadora: Profa . Dra . Feliciane Andrade Brehm”.

1. Pozolana. 2. Metacaulim. 3. Óxido de ferro. 4. Material cimentício suplementar. I. Título.

CDU 624

DAVID BRANDÃO NUNES

**INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO NA REAÇÃO POZOLÂNICA DA
METACAULINITA**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 20 de dezembro de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho

Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Prof. Dr. Mauricio Mancio

Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak

À minha prima querida, Rossana.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Raimundo e Lourdes, ao meu irmão Moisés e à minha cunhada Lorena pelo incentivo, encorajamento e apoio incondicional em todas as etapas. Sem eles nenhuma conquista seria possível.

À toda a minha família pelo estímulo, em especial à minha madrinha Odete, aos primos João Maurício, Fernanda, Luciano Filho, Laura, Vanessa e Uanderson e aos afilhados Arthur, Maria Luísa e Roberta.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a. Marlova Piva Kulakowski, pelos ensinamentos por ter me proporcionado vivenciar esta experiência e ter me dado a oportunidade de evoluir como pesquisador.

À professora Prof.^a Dr.^a. Feliciane Andrade Brehm (a química de plantão), pela coorientação, conselhos, disponibilidade e ter me ajudado a ver as soluções necessárias para concluir o trabalho.

Aos professores do PPGEC, em especial ao Prof. Dr. Maurício Mancio, pela atenção, reflexões e disponibilidade, ao Prof. Dr. Bernardo Tutikian pelas conversas e experiências repassadas e à Prof.^a Dr.^a Regina Modolo pela energia contagiante e demonstrar que retirar uma dúvida pode ser algo simples, mas é grandioso.

Aos amigos do PPGEC, Camila Werner, Fernanda Gentil, Jayne Piovesan, Julio Daut, Mateus Barth, Munique Fante, Raduan Krause, Roger Ribeiro, Vanessa Oerle e Vitória Souza.

Aos amigos do Laboratório de Materiais de Construção, André Stein, Bianca Cadore, Igor Wiskow, Jeremias Gehm e Leonardo Himmer pela convivência diária, troca de experiência e ajuda sempre que necessário.

Às bolsistas de iniciação científica Marina Schuch e Brenda Mattos, que quando necessário sempre estavam disponíveis para me auxiliar na execução das atividades nos laboratórios.

À Alini Diehl do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais pela disponibilidade e ensinamentos sobre execução de ensaios e interpretação de resultados.

Ao Diego Ozelame e Éder Fernandes pela disponibilidade e parceria quando precisei do Laboratório de Ensaios Mecânicos e do Laboratório de Metalurgia Física.

À Michele Goulart pela disposição, paciência e dedicação ao me passar um pouco de todo o seu conhecimento sobre difração de raios X.

À Andrea Brum pelas ajudas sobre a técnica de difração de raios X e na interpretação das “itas” nos difratogramas.

Ao amigo Fernando Barbieri e sua família pela amizade que surgiu nos treinos e chegou aos jogos de futebol e churrascos.

Ao Laércio Krein, Guilherme Modesti e Roberto Manera eu agradeço por terem sido os primeiros amigos da minha passagem pelo Rio Grande do Sul, pela parceria, risos e superação desde o início desta caminhada.

À amiga Monique Lunardi, a gaúcha da “sera”, por todo o aprendizado e soluções compartilhadas durante os momentos difíceis nos laboratórios, mostrando sempre um sorriso e dizendo uma palavra de incentivo.

À minha amiga/irmã Bárbara, que apesar de uma primeira impressão nada amistosa, mostrou ser uma parceria para todos os momentos, seja nos momentos de dificuldade, em discussões técnicas e atividades de laboratórios às saídas nas quintas e passeios pelo Sul. Aos seus pais, Duarte e Márcia que sempre me acolheram muito bem, demonstrando um carinho enorme, e por terem me apresentado muito da cultura e tradições gaúchas.

A todos os amigos que de alguma forma contribuíram ao longo desta jornada.

“O grande lance é ser feliz”
(Rossana Nunes Belo Ferreira)

RESUMO

As pozolanas são materiais que reagem com hidróxido de cálcio na presença de água formando produtos hidratados secundários e promovendo ganho de resistência e durabilidade em produtos cimentícios. Estes materiais devem ser compostos principalmente por óxidos de silício, alumínio e ferro, que, em fases amorfas, proporcionarão a reação pozolânica. O objetivo deste trabalho foi estudar a reatividade do óxido de ferro e sua influência na reação pozolânica da metacaulinita. Foi realizada calcinação de caulim com elevada pureza para obtenção de um metacaulim com desidroxilação de 97,17%. O estudo foi conduzido em pasta de cimento branco, por ser isento de ferro, com substituições de 25% da massa de cimento por composições dos materiais testados. Os teores de óxido de ferro empregados em relação à massa total foram de 1,5%, 3%, 4,5%, 6%, 9% e 25%. A fim de comparar com pastas com metacaulim e sem óxido de ferro, mas que tivessem o mesmo consumo de cimento, foram produzidas amostras com composições de metacaulim e pó de quartzo (considerado inerte nesta pesquisa) para avaliação da hidratação aos 3, 7, 28 e 63 dias. As amostras produzidas com 25% de metacaulim obtiveram índice de desempenho mecânico aos 63 dias de 141,17% em relação à amostra padrão com 100% de cimento, enquanto as amostras com 25% de óxido de ferro e 25% de pó de quartzo obtiveram índices de 82,11 e 83,86 % respectivamente; enquanto as amostras com composições de metacaulim com pó de quartzo ou óxido de ferro apresentaram elevação nos índices à medida que o teor de metacaulim aumentou, não sendo observada diferença significativa quando compara-se pastas com mesmo teor de óxido de ferro e pó de quartzo. Houve redução do teor de portlandita e crescimento na formação dos demais produtos hidratados com o aumento do teor de metacaulim nas composições, verificados pelas áreas de curvas de DTG e pelo aumento da água combinada; sendo proposto ainda um método de cálculo de água combinada efetiva (sem portlandita). Destaca-se que nos difratogramas de DRX não foi possível identificar a formação de produtos hidratados contendo ferro, inferindo-se que o óxido permaneceu inerte durante o processo de hidratação do cimento e durante a reação pozolânica da metacaulinita. Diante do estudo realizado, compreende-se que o único óxido de ferro presente em argilas calcinadas é a hematita, observada em análise de DRX, que não possui atividade pozolânica e não participa da hidratação do cimento, não podendo ser classificado como óxido pozolânico.

Palavras-chave: Pozolana. Metacaulim. Óxido de ferro. Material cimentício suplementar.

ABSTRACT

Pozzolans are materials that react with calcium hydroxide in the presence of water, forming secondary hydrated products and promoting gains in strength and durability in cementitious products. These materials must be composed mainly of silicon, aluminum and iron oxides, which, in amorphous phases, will provide the pozzolanic reaction. The objective of this work was to study the reactivity of iron oxide and its influence on the pozzolanic reaction of metakaolinite. Kaolin, with high purity, was calcined to obtain metakaolin with 97,17% dehydroxylation. The study was conducted in white cement paste, as it is Fe-free, with 25% replacement of the cement mass by compositions of the materials tested. The iron oxide contents used in relation to the total mass were 1,5%, 3%, 4,5%, 6%, 9% and 25%. To compare pastes with metakaolin and without iron oxide, but which had the same cement consumption, samples were produced with compositions of metakaolin and quartz powder (considered inert in this research) to evaluate hydration at 3, 7, 28 and 63 days. The samples produced with 25% metakaolin had a mechanical performance index at 63 days of 141,17% compared to the standard sample with 100% cement, while the samples with 25% iron oxide and 25% quartz powder obtained indexes of 82,11 and 83,86% respectively; while the samples with compositions of metakaolin with quartz powder or iron oxide showed an increase in the indexes as the metakaolin content increased, with no significant difference being observed when comparing pastes with the same iron oxide content and quartz powder. There was a reduction in the content of portlandite and growth in the formation of other hydrated products with the increase in the content of metakaolin in the compositions, verified by the areas of DTG curves and by the increase in the combined water; a method for calculating effective combined water (without portlandite) is also proposed. It is noteworthy that in XRD diffractograms it was not possible to identify the formation of hydrated products containing iron, implying that the oxide remained inert during the cement hydration process and during the pozzolanic reaction of metakaolinite. In view of the study carried out, it is understood that the only iron oxide present in calcined clays is hematite, observed in XRD analysis, which does not have pozzolanic activity and does not participate in the hydration of cement, and cannot be classified as pozzolanic oxide.

Key-words: Pozzolan. Metakaolin. Iron oxide. Supplementary cementitious materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da estrutura da caulinita	25
Figura 2 – Lâminas pseudo-hexagonais da caulinita	25
Figura 3 – Curva de DTG para cálculo da razão de inclinação.....	27
Figura 4 – Transformações térmicas a partir da caulinita	29
Figura 5 – Termograma de caulinita pura	29
Figura 6 – DRX de caulim (K) e caulins calcinados a 650, 830 e 930 °C (K650, K830 e K930).....	32
Figura 7 – DTG dos principais produtos hidratados de cimento Portland.....	34
Figura 8 – Difratoograma de raios X de Hematita calcinada a 500°C.....	40
Figura 9 – DRX de pastas com metacaulim enriquecido com ferro precipitado	44
Figura 10 – Fluxograma de atividades do programa experimental	48
Figura 11 – Perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim	49
Figura 12 – Forma de silicone e dimensões dos corpos de prova.....	55
Figura 13 – Nomes de amostras com (a) um substituinte (b) dois substituintes.....	56
Figura 14 – Secagem (a) no início (b) 10 minutos (c) 15 minutos (d) homogeneizada (e) 20 minutos	60
Figura 15 – (a) Amostra (b) segundo saco com amostras com idades diferentes (c) armazenamento em dessecador.....	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Grau de desidroxilação de caulins em diferentes temperaturas.....	31
Gráfico 2 – Diagrama ternário de óxidos pozolânicos em metacaulins pesquisados	42
Gráfico 3 – Reatividade (Chapelle) x teor de óxido de ferro de metacaulins	43
Gráfico 4 – Reatividade (Chapelle) x área superficial de metacaulins	45
Gráfico 5 – Análise térmica do caulim	63
Gráfico 6 – Tempo x Desidroxilação em cada temperatura	65
Gráfico 7 – Análise térmica do óxido de ferro	66
Gráfico 8 – Análise térmica do cimento.....	67
Gráfico 9 – Diagrama ternário de óxidos pozolânicos dos metacaulins produzidos e pesquisados	69
Gráfico 10 – Espectro de FTIR do caulim	70
Gráfico 11 – (a) curva granulométrica (b) distribuição granulométrica dos materiais	72
Gráfico 12 – (a) curva granulométrica (b) distribuição granulométrica das composições	73
Gráfico 13 – Difratoograma de raios X do cimento branco	74
Gráfico 14 – Difratoograma de raios X: caulim e metacaulim	75
Gráfico 15 – Difratoograma de raios X do óxido de ferro (a) fornecido (b) calcinado .	75
Gráfico 16 – Difratoograma de raios X do pó de quartzo.....	76
Gráfico 17 – Resistência à compressão de amostras padrão.....	77
Gráfico 18 – Resistência à compressão de amostras com teores de metacaulim e pó de quartzo	78
Gráfico 19 – Resistência à compressão de amostras com teores de metacaulim e óxido de ferro	78
Gráfico 20 – Índice de desempenho das amostras.....	80
Gráfico 21 – Porcentagem de metacaulim nas amostras X resistência aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias.....	81
Gráfico 22 – Comparação das curvas de DTG de CB, MC25, PQ25 e Fe25 aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias	82
Gráfico 23 – Comparação das curvas de DTG de MC25, MCPQ1,5, MCPQ3, MCPQ4,5, MCPQ6 e MCPQ9 aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias ...	83
Gráfico 24 – Comparação das curvas de DTG de MC25, MCFe1,5, MCFe3, MCFe4,5, MCFe6 e MCFe9 aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias	84

Gráfico 25 – Comparação das curvas de DTG de CB, MC25, PQ25, Fe25, MCPQ1,5 e MCFe1,5, aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias	85
Gráfico 26 – DTG de CB, MC25, PQ25, Fe25, MCPQ3 e MCFe3, aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias	86
Gráfico 27 – Teor de Portlandita em função da idade.....	87
Gráfico 28 – Correlação entre resistência à compressão e teor de Portlandita.....	88
Gráfico 29 – Difractogramas das amostras CB e MC25 aos 3, 7 e 28 dias.....	90
Gráfico 30 – Difractogramas das amostras PQ25 e Fe25 aos 3, 7 e 28 dias.....	91
Gráfico 31 – Difractogramas das amostras MCPQ1,5 e MCFe1,5 aos 3, 7, 28 e 63 dias	92
Gráfico 32 – Difractogramas das amostras MCPQ3 e MCFe3 aos 3, 7 e 28 dias.....	93
Gráfico 33 – Difractogramas das amostras MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 3, 7 e 63 dias	93
Gráfico 34 – Difractogramas das amostras MCPQ6 e MCFe6 aos 3, 7 e 28 dias.....	94
Gráfico 35 – Difractogramas das amostras MCPQ9 e MCFe9 aos 3, 7 e 28 dias.....	95
Gráfico 36 – Difractogramas das amostras CB, MC25, PQ25 e Fe25 aos 63 dias	95
Gráfico 37 – Difractogramas da amostra MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 28 e 63 dias	96
Gráfico 38 – Difractogramas da amostra MCPQ9 e MCFe9 aos 28 e 63 dias	97
Gráfico 39 – Água combinada com temperatura inicial de 40 °C.....	98
Gráfico 40 – Água combinada com temperatura inicial de 105 °C.....	99
Gráfico 41 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C	99
Gráfico 42 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada recalculada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C.....	100
Gráfico 43 – Correlação entre o teor de Portlandita e água combinada recalculada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C	102
Gráfico 44 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada efetiva com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C	104
Gráfico 45 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada efetiva recalculada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C.....	104
Gráfico 46 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada efetiva recalculada de 44 amostras com temperatura inicial de 105 °C	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Variáveis da pesquisa	47
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização mineralógica, física e de cristalinidade de caulinitas	27
Tabela 2 – Processo Térmico e Cálculo de Desidroxilação de Metacaulins.....	30
Tabela 3 – Requisitos para caracterização de pozolanas.....	37
Tabela 4 – Requisitos químicos e físicos da NBR 15894	38
Tabela 5 – Caracterização química dos materiais	50
Tabela 6 – Quantitativo de materiais para moldagem.....	51
Tabela 7 – Quantitativo de materiais para moldagem.....	57
Tabela 8 – Espalhamento das pastas	57
Tabela 9 – Tabela de fichas cristalográficas	62
Tabela 10 – Desidroxilação em cada processo de calcinação	64
Tabela 11 – Detalhamento de picos da análise térmica do cimento.....	67
Tabela 12 – Fluorescência de raios X dos materiais	68
Tabela 13 – Relação entre óxidos de silício e alumínio das amostras produzidas...	70
Tabela 14 – Caracterização física dos materiais	71
Tabela 15 – Característica de equações de regressão linear de amostras de gráfico de resistência à compressão e teor de portlandita.....	89
Tabela 16 – Características de equações de regressão linear de água combinada e resistência à compressão.....	100
Tabela 17 – Características de equações de regressão linear de água combinada ou água combinada efetiva e resistência à compressão	105

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C ₂ S	Silicato dicálcico ou belita
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico ou alita
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CH	Hidróxido de cálcio ou portlandita
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DTG	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios X
FRX	Florescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier
MSC	Materiais cimentícios suplementares
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
TG	Termogravimetria
RCV	Resíduo da cerâmica vermelha

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 JUSTIFICATIVA	20
1.2 OBJETIVOS	23
1.2.1 Objetivo Geral	23
1.2.2 Objetivos Específicos	23
2 CAULIM	24
2.1 CAULINITA.....	24
2.2 METACAULINITA.....	28
3 REAÇÃO POZOLÂNICA	34
3.1 NORMAS PARA CLASSIFICAÇÃO DE POZOLANAS	36
3.2 ÓXIDO DE FERRO E A REAÇÃO POZOLÂNICA	39
3.2.1 O Ferro em Argilas	39
3.2.2 Reatividade de metacaulins com diferentes teores de óxido de ferro	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 MATERIAIS	49
4.1.1 Cimento branco	49
4.1.2 Caulim	49
4.1.3 Óxido de ferro	50
4.1.4 Pó de quartzo	50
4.1.5 Água	50
4.1.6 Aditivo	50
4.2 MÉTODOS	51
4.2.1 Beneficiamento de materiais	51
4.2.1.1 Caulim	51
4.2.1.2 Óxido de ferro.....	52
4.2.2 Caracterização	53
4.2.2.1 Caracterização Química	53
4.2.2.2 Caracterização Física.....	53
4.2.2.3 Caracterização Mineralógica	54
4.2.3 Preparo de amostras	54
4.2.3.1 Composições das amostras	56
4.2.5 Ensaio das pastas	58

4.2.5.1 Resistência mecânica e índice de desempenho	58
4.2.5.2 Análise térmica	59
4.2.5.3 Difração de raios X.....	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	63
5.1.1 Caracterizações químicas	63
5.1.1.1 Análise Térmica.....	63
5.1.1.2 Fluorescência de Raios X	68
5.1.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier.....	70
5.1.2 Caracterizações físicas.....	71
5.1.3 Caracterização mineralógica.....	73
5.2 ENSAIOS DAS PASTAS.....	76
5.2.1 Resistência mecânica e índice de desempenho	76
5.2.2 Análise térmica de pastas	81
5.2.3 Análise mineralógica de pastas	89
5.2.4 Análise da água combinada	98
5 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA COMBINADA EFETIVA	102
6 CONCLUSÃO	107
6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
REFERÊNCIAS.....	110
APÊNDICE A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	122
APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS CORPOS DE PROVA E RELATÓRIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	123
APÊNDICE C – ANOVA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS AMOSTRAS	140
APÊNDICE D – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS	154
APÊNDICE E – INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS PARA CÁLCULO DA ÁGUA COMBINADA	159
APÊNDICE F – INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS PARA CÁLCULO DA ÁGUA COMBINADA EFETIVA.....	161

1 INTRODUÇÃO

Durante a produção do cimento Portland ocorre a geração de dióxido de carbono (CO_2), principalmente a partir da descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e da queima de combustíveis para se atingir a temperatura de clinquerização, emitindo-se cerca de 0,83 tonelada de CO_2 para cada tonelada de cimento (TEKLAY, YIN, ROSENDAHL, 2016). Esta cadeia produtiva é responsável pela geração de aproximadamente 7% do total de dióxido de carbono (CO_2) emitido pela atividade humana no planeta (BENHELAL *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2018). Em 2018, de acordo com a United States Geological Survey (2019), a estimativa é que se tenha produzido um total de 4,1 bilhões de toneladas de cimento Portland no planeta, sendo o Brasil responsável por 52 milhões de toneladas e ocupando a décima segunda posição entre os países produtores.

Uma alternativa para a redução das emissões de dióxido de carbono pela indústria cimenteira é a utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS). Os benefícios deste tipo de material estão ligados à sua mineralogia, reologia e reatividade (PAIVA, *et al.*, 2012; UCHIMA, RESTREPO, TOBÓN, 2015; WALKER, PAVÍA, 2011). Há um consenso entre diversos autores de que estes materiais podem substituir parcialmente o cimento sem que haja prejuízo nas propriedades mecânicas e de durabilidade (KEPPERT *et al.*, 2017; MARDANI-AGHABAGLOU, INAN SEZER, RAMYAR, 2014; SCHÖLER, *et al.*, 2015; WANG, *et al.*, 2018).

Os MCS, segundo Keppert *et al.* (2017) possuem diversas origens, podendo ser naturais, processados artificialmente ou coprodutos industriais. E, devido à grande emissão de poluentes e existência de materiais alternativos, há uma necessidade das indústrias cimenteiras tenham um maior controle da produção e reduzam suas emissões (YANG *et al.*, 2015). Mas, em contrapartida, segundo Yang *et al.* (2013), a quantificação da redução da geração de dióxido de carbono pelo uso de MCS é rara por ser uma tarefa complexa.

As pozolanas, principal tipo de MCS, são materiais silicosos ou silicoaluminosos que reagem com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) na presença de água e formam compostos com propriedades ligantes, de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014). Esta estabelece os requisitos e critérios químicos e físicos para que um material seja considerado pozolânico no Brasil. Nos Estados Unidos da América, a ASTM C618 (ASTM, 2017) também estabelece requisitos e critérios para a classificação de

pozolanas. As duas normas estabelecem que o somatório dos óxidos de silício, alumínio e ferro seja maior ou igual a 70% da composição do material para pozolanas classe C (cinzas volantes) e classe N (pozolanas naturais e artificiais). Mas as normas não regulamentam a importância de fases amorfas do material, que, de acordo com Keppert *et al.* (2017) são responsáveis pela ocorrência da atividade pozolânica.

Dentre as pozolanas de classe N destacam-se as argilas tratadas termicamente entre as temperaturas de 600 e 900 °C. Nesta faixa geralmente ocorre uma melhor desidroxilação e ativação do material, ou seja, perdem sua cristalinidade e tornam-se capazes de reagir com a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gerada na hidratação do cimento Portland. A reação destes com água formam silicatos e aluminatos de cálcio hidratados secundários (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009; KAKALI *et al.*, 2001; MEHTA, MONTEIRO, 2015; MOHAMMED, 2017; SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016). Dentre os argilominerais mais presentes nas argilas calcinadas utilizadas como MCS destacam-se a bentonita, caulinita, esmectita, illita, montmorilonita e muscovita (BUCHWALD, *et al.*, 2009; FERNANDEZ, MARTIRENA, SCRIVENER, 2011; GARG, SKIBSTED, 2016; HABERT, G. *et al.*, 2009; MOHAMMED, ELHEM, MEKKI, 2016; SHI *et al.*, 2019; TAYLOR-LANGE, *et al.*, 2015).

O tipo de argila mais utilizado para obtenção de pozolana artificial é o caulim, rico em caulinita. Este é um material bastante usual em diversas indústrias, possuindo grande disponibilidade e extração mundial de 37 mil toneladas, sendo 2 mil toneladas no Brasil (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2019). Após o processo de calcinação, o caulim recebe o nome de metacaulim, gerando grandes benefícios mecânicos e de durabilidade a argamassas e concretos que o utilizam como MSC (MOHAMMED, 2017).

Os caulins podem possuir ferro (Fe^{3+}) em substituição ao alumínio (Al^{3+}), em alguma posição da estrutura tetraédrica e/ou octaédrica da parte aluminosa do argilomineral (BRIGATTI, GALAN, THENG, 2006; CASTELEIN *et al.*, 2002; LOMBARDI *et al.*, 2002). Quando ocorre esta substituição na estrutura dos filossilicatos gera-se uma alteração estrutural que pode contribuir no processo de desidroxilação (BALZAR, LEDBETTERN, 1993). Esta alteração na fórmula química da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dificulta a sua quantificação química a partir de difração de raios X (PRANDEL *et al.*, 2017; PRANDEL *et al.*, 2015). Prandel *et al.* (2017) constatam que o aumento do teor de Fe_2O_3 em amostras de caulinita provoca um

aumento volumétrico da célula unitária da caulinita, desta forma ocorre uma maior desordem na estrutura do argilomineral.

No entanto, quando adicionado ferro na forma de íons, estes não se difundem na estrutura interna da caulinita, e Soro (2003) conclui que não há influência no processo de transformação da caulinita em metacaulim. Portanto há uma tendência de formação de fases amorfas com a presença do ferro na fórmula molecular da caulinita, mas esta presença é dificilmente visualizada em caracterização química e mineralógica, muitas vezes confundida e observada nos resultados como hematita (Fe_2O_3).

A semelhança entre cinzas volantes, argilas calcinadas, sílicas ativas e a maioria das pozolanas classe N é o baixo teor de óxido de ferro. Apesar de ser um óxido pozolânico, de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014) e a ASTM C618 (ASTM, 2017), nota-se que poucos trabalhos analisam o óxido de ferro na composição química e mineralógica de materiais e a sua influência na atividade pozolânica.

1.1 JUSTIFICATIVA

Muñoz *et al.* (2016) observaram que as argilas utilizadas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha possuem teores de óxido de ferro que variam normalmente entre 5% e 10%. Os MCS mais comuns possuem teores de óxido de ferro inferiores a 2,02%, com exceção da cinza volante, que possui entre 3,82% e 8,80% (MO *et al.*, 2017). Portanto há uma maior contribuição do óxido de ferro no somatório dos óxidos pozolânicos neste material, que deve ser de no mínimo 70%, de acordo com as normas supracitadas. Ressalta-se, ainda, que a forma como o ferro compõe o MCS também pode influenciar no seu desempenho, e isso não é quantificado, pois em geral se realiza apenas a caracterização química por Fluorescência de Raios X (FRX), cujos resultados são informados na forma dos óxidos mais estáveis e não é realizada a caracterização mineralógica.

Os resíduos de cerâmica vermelha (RCV) são compostos por diversos argilominerais; alguns como ilita e esmectita possuem o elemento ferro na sua estrutura e outros podem apresentar ferro em substituição a outros cátions. Desta forma, em uma análise de FRX, a quantidade de ferro apresentada é composta por óxidos de ferro e ferro em argilominerais. Esta substituição ou a presença de óxidos

de ferro nos argilominerais também resulta em uma coloração amarela, marrom ou vermelha de acordo com o teor encontrado (CORNELL, SCHWERTMANN, 2002).

As argilas utilizadas nas indústrias de cerâmica vermelha possuem caulinita, illita, montmorilonita, muscovita e quartzo em sua composição, além de óxidos de ferro (hematita e goethita) e fases iônicas de ferro (Fe^{2+} Fe^{3+}); sendo maiores as concentrações de caulinita e quartzo (PEYNE *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2017; SCHULZE, RICKERT, 2019). Cada argilomineral possui um procedimento diferente de ativação térmica e comportamento diferente em relação às temperaturas de transformação de argila em cerâmicas, dificultando a determinação de um processo que proporcione a desidroxilação sem ocorrer a recristalização dos componentes, e, por consequência, perda de reatividade (MOHAMMED, 2017). Este processo de calcinação envolve temperaturas que variam entre 900°C e 1150°C (MUÑOZ *et al.*, 2016).

Diversos estudos verificam o comportamento pozolânico de RCV, mostrando relevância no seu uso (ALSAIF, 2021; CACHEPA, 2017; EL-KATTANA, ABDELZAHERA, FARGHALIB, 2020; FERNANDES, 2018; FRÖHLICH, 2019; HANSEN, 2016; LI *et al.*, 2020; NEPOMUCENO *et al.*, 2021; SALES, ALFERES FILHO, 2014; SEBASTIANY, 2014; SCHULZE, RICKERT, 2019; ULUKAYA, YÜZER, 2016). A reatividade deste tipo de resíduo é definida pela composição química e mineralogia da argila sinterizada, visto que cada argilomineral possui características distintas em relação à ativação térmica.

Destaca-se que a exigência da NBR 12653 (ABNT, 2014) e da ASTM C618 (ASTM, 2017) em relação aos óxidos pozolânicos pode ser feita com a análise de óxidos mais estáveis por meio de FRX, desconsiderando mineralogia e percentual amorfo dos materiais. Em oposição a este pré-requisito de somatório de óxidos de silício, alumínio e ferro, Snellings e Scrivener (2016) estudaram uma escória de alto forno com apenas 49,67% de somatório dos óxidos, mas com 99% de fase amorfa, realizaram teor de substituição do cimento de 30% e obtiveram resultados similares, mas ainda inferiores à substituição por metacaulim utilizado na pesquisa e superiores à amostra padrão de cimento Portland.

As normas de pozolanicidade determinam a atividade pozolânica por meio de comparação da resistência à compressão entre corpos de prova apenas com cimento e corpos de prova com cimento e substituição parcial do MCS, portanto as normas tentam prever a reatividade dos materiais a partir do acréscimo ou decréscimo de

resistência. Em relação à reatividade, estudos demonstram a importância dos óxidos de silício e alumínio em fases amorfas, em paralelo à potencialização a curto prazo quando se tem materiais com uma maior área superficial (CHOTOLI *et al.*, 2015; HEMALATHA, RAMASWAMY, 2017; TIRONI *et al.*, 2013; TIRONI *et al.*, 2017). Avet *et al.* (2016) ainda propõe um método de avaliação da pozolanicidade baseado na correlação entre a reatividade de argilas calcinadas e a resistência à compressão de composições de argamassas.

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014) e a ASTM (ASTM, 2017), as pozolanas são definidas como materiais silicosos ou silicoaluminosos com pouca propriedade ligante, mas reativo com hidróxido de cálcio na presença de água, considerarem o óxido de ferro na composição química mínima dos óxidos pozolânicos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Estas normas não possuem exigência de ensaios quanto à reatividade ou atividade pozolânica dos materiais, associando-se estas características a um índice de desempenho mecânico.

O ferro está presente em argilas na estrutura molecular ou como componente mineralógico na forma de óxidos. Esta presença pode ter sido relacionada a estes materiais silicoaluminosos reativos por ser relevante na composição química e mineralógica, mas sem conclusão quanto à sua efetiva nas reações de hidratação e pozolânica, não existindo trabalhos que avaliem e expliquem de fato a importância do óxido de ferro na atividade pozolânica que justifique sua presença no somatório de óxidos exigidos por normas. Esta falta de estudos geram incoerências no texto das normas que avaliam a pozolanicidade de materiais.

Devido à maior presença de caulinita na composição de argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha, justifica-se o estudo da reatividade da metacaulinita associada a óxidos de ferro, assim como o estudo da capacidade reativa deste na hidratação do cimento Portland. A contribuição será importante no entendimento da reação dos considerados óxidos pozolânicos e a real importância da presença de óxido de ferro em argilas calcinadas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é determinar a influência dos óxidos de ferro como óxido pozolânico normativo na atividade pozolânica da metacaulinita.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa visam:

- a) Analisar as características químicas e físicas relevantes da caulinita para obtenção de metacaulinita;
- b) Identificar transformações de óxidos de ferro quando submetidos a calcinação;
- c) Analisar a atividade pozolânica do óxido de ferro;
- d) Analisar a influência do óxido de ferro na atividade pozolânica da metacaulinita.

2 CAULIM

O caulim é uma rocha argilosa formada a partir de intemperismo, sedimentação ou alterações hidrotermais. Sua mineralogia é composta principalmente pelos argilominerais caulinita e halosita, podendo existir impurezas como quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio, já que jazidas de caulim puro são raras (MURRAY, 1963; SABIR, WILD, BAI, 2001; SANTOS, 1989).

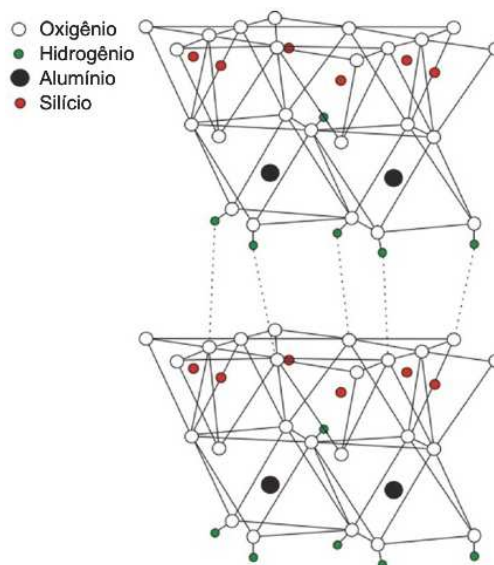
Assim como as demais argilas, o caulim pode ser encontrado facilmente na crosta e possui uma grande variedade na sua utilização, sendo a sua pureza a principal característica para definição de uso (DILL, 2016). A pureza dos caulins pode ser identificada pela sua coloração, quanto mais alvo e claro maior é a sua pureza. Este tipo de argila é bastante utilizado na fabricação de papel, cerâmicas, plásticos, borrachas, tintas, catalizadores e na indústria farmacêutica, além da indústria cimenteira (MURRAY, 2000). E os países com as principais jazidas de caulim são Estados Unidos, Inglaterra, Brasil, República Tcheca, Indonésia e China (MURRAY, 2007).

2.1 CAULINITA

A caulinita, um dos principais argilominerais que compõem o caulim e com composição química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, é um filossilicato dioctaédrico de estrutura 1:1 com uma camada tetraédrica de silicato ligada pelo oxigênio a uma camada octaédrica de alumina com grupos hidroxila (RASHAD, 2013). Possui uma proporção estequiométrica, em massa, de 21,77% de silício, 20,91% de alumínio, 55,77% de oxigênio e 1,55% de hidrogênio; e, conforme Hollanders *et al.* (2016), há uma razão ótima entre SiO_2 e Al_2O_3 de 1,16, assim um valor diferente deste é indicativo de impureza na amostra.

Comparando-se a caulinita a outros argilominerais, observa-se que ela possui pouca carga e uma baixa capacidade de troca catiônica na estrutura, resultando, assim, em uma carga neutra (LIU *et al.*, 2020; ZHU, *et al.*, 2016). A sobreposição de placas de caulinita é proporcionada por uma fraca ligação entre o oxigênio da extremidade da parte silicosa e a hidroxila da parte aluminosa, conforme a Figura 1 (CHENG *et al.*, 2012).

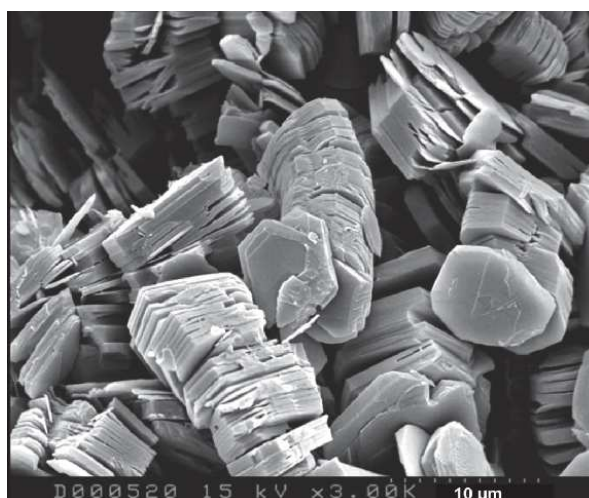
Figura 1 – Ilustração da estrutura da caulinita



Fonte: Adaptado de CHENG *et al.* (2012).

A caulinita aglomerada em lâminas pseudo-hexagonais é o resultado de ligações de Van Der Waals entre suas faces anisotrópicas, proporcionando a união de folhetos entre faces e/ou bordas de cristais e vazios entre as aglomerações (VAN OLPHEN, 1977). Gupta e Miller (2010) e Liu *et al.* (2014) encontraram cargas opostas entre as superfícies de sílica e alumina, e que em pH acima de 4 a borda da estrutura se torna carregada negativamente. E o aumento do pH acarreta a quebra das interações de Van Der Waals e aumento da dispersão dos cristais, principalmente em um pH acima de 8 (LIU, LIN, MILLER, 2015). As folhas de caulinita podem ser observadas a partir de microscópio eletrônico de varredura (MEV) na Figura 2.

Figura 2 – Lâminas pseudo-hexagonais da caulinita



Fonte: WILSON, WILSON, PATEY (2014).

Apesar da ausência de cargas na estrutura como um todo, (ZHU *et al.*, 2016), Letaief *et al.* (2008) e Ming *et al.* (2004) ressaltam o poder reativo dos grupos hidroxila, capazes de participar de reações e de trocas iônicas com outras moléculas. O posicionamento das hidroxilas, grau de ordenação, é um parâmetro importante para a transformação da caulinita em metacaulinita: quanto maior o grau de ordenação das hidroxilas maior será a temperatura de ativação necessária (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009; HOLLANDERS, *et al.*, 2016).

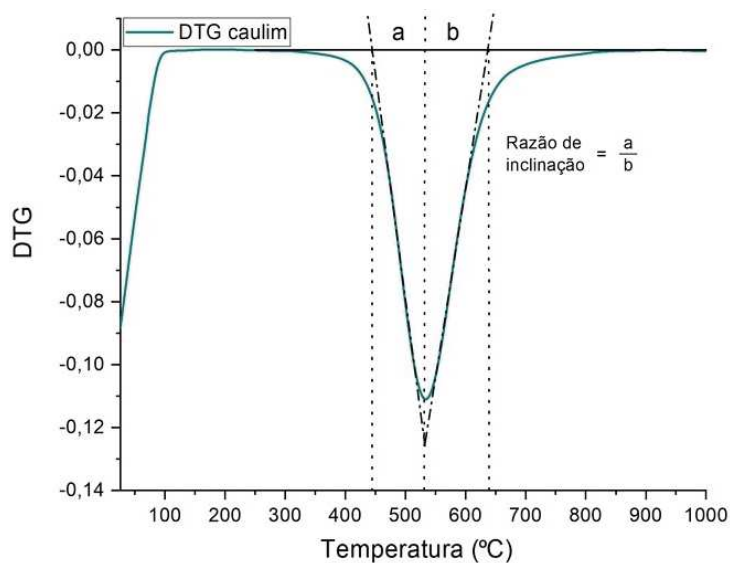
Em argilominerais, os ensaios para identificação das bandas de absorção são fundamentais, pois as ligações químicas dos íons hidroxila influenciam no grau de organização ou amorfismo das moléculas. Os índices P_0 e P_2 são razões entre as intensidades de bandas observadas em espectrometria de infravermelho por transformação de Fourier (FTIR). Quando o valor de P_0 é maior que 1 e o valor de P_2 é menor que 1, a caulinita é bem ordenada; e, quando o valor de P_2 não pode ser obtido devido ao desaparecimento de uma das bandas espectrais, a caulinita possui um maior desordenamento (AMBROISE, MARTIN-CALLE, PÉRA, 1992). Os índices P_0 (Equação 1) e P_2 (Equação 2) são referentes às vibrações de valência dos grupos externos e internos de hidroxila, portanto uma característica das ligações químicas da célula elementar da caulinita. Os valores de P_0 e P_2 são calculados de acordo com a Figura 3 a seguir, onde $I_{(n)}$ representa o valor da transmitância em determinada banda.

$$P_0 = \frac{I_{3620}}{I_{3700}} \quad \text{[Equação 1]}$$

$$P_2 = \frac{I_{3670}}{I_{3650}} \quad \text{[Equação 2]}$$

A razão de inclinação (Figura 3) é a razão entre a inclinação da curva descendente do pico de desidroxilação da curva da análise térmica diferencial e a inclinação da curva ascendente do pico. Quando uma amostra apresenta uma perda de massa com pico irregular, ou seja, com facilidade de difusão das moléculas de água, tem-se uma caulinita com defeitos superficiais e a razão se aproxima de 2; enquanto nas amostras com moléculas de água com dificuldade de difusão será observado um pico endotérmico simétrico e acentuado, com a razão se aproximando de 1 e indicando uma superfície regular (AMBROISE, 1984; BICH, 2005; BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009).

Figura 3 – Curva de DTG para cálculo da razão de inclinação



Fonte: Elaborado pelo autor.

A regularidade superficial (definida com o cálculo da razão de inclinação) é uma característica física. A Tabela 1 mostra informações de estudos de autores que verificaram o ordenamento da hidroxila de caulinitas em caulins ricos em caulinita.

Tabela 1 – Caracterização mineralógica, física e de cristalinidade de caulinitas

Nome das amostras	Bich, Ambroise, Péra, 2009			Hollanders <i>et al.</i> , 2016			Tironi <i>et al.</i> , 2013
	K1	K2	K3	K1	K2	K3	K1
Caulinita (%)	75,00	79,00	87,30	NI	NI	NI	98
Relação SiO₂/Al₂O₃	1,95	1,32	1,36	1,18	1,16	1,16	1,24
SiO₂ + Al₂O₃ (%)	87,15	83,39	81,7	84,61	86,27	83,22	82,9
Razão de inclinação	0,95	0,95	2,05	NI	NI	NI	NI
P₀	1,40	1,40	0,68	1,58	1,36	0,38	1,19
P₂	0,50	0,50	-	0,85	0,74	-	NI
D₅₀ (µm)	8,00	9,00	9,00	NI	NI	NI	7,30
Área superficial (m²/g)	9,90	7,30	30,50	8,86	7,02	19,27	1,46

NI – Não informado pelo autor

Fonte: BICH, AMBROISE, PÉRA (2009), HOLLANDERS, *et al.* (2016) e Tironi *et al.* (2013).

A relação SiO₂/Al₂O₃ dos caulins estudados por Bich, Ambroise, Péra (2009), na Tabela 1, demonstra a presença de impurezas na amostra, ou seja, existem outros argilominerais sílicoaluminosos. Já a mesma relação observada por Hollanders *et al.* (2016) indica uma maior pureza de caulinita no caulim, mas pelo somatório de sílica e alumina percebe-se que existem outros componentes nas suas amostras. Nesta

caracterização também pode ser observada uma relação entre a desorganização estrutural da caulinita e o aumento da sua área superficial para amostras com granulometria semelhante, ocorrido pela desorganização impedir um melhor encaixe das folhas cauliníticas, como observado nas Figura 1 e Figura 2.

Bich, Ambroise, Péra (2009) verificaram que o caulim K3 (mais desordenado) necessitou de 45 minutos para atingir 100% de desidroxilação, calculada relacionando áreas geradas pela derivada da análise termogravimétrica (DTG) de material não calcinado e calcinado a uma temperatura de 650°C, enquanto os caulins mais organizados necessitaram de 5 horas para atingirem a mesma desidroxilação. Porém, K1 e K2 atingiram 97% e 95% em 60 minutos e 45 minutos, respectivamente, à mesma temperatura; não justificando-se o gasto energético para se alcançar 100% de desidroxilação. Hollanders *et al.* (2016) também observam uma maior reatividade da amostra desordenada após todas serem calcinadas a 500°C. E desta forma os resultados obtidos pelos autores indicam uma forte relação entre a desorganização estrutural da caulinita, o aumento da sua área superficial, o processo térmico e a facilidade de desidroxilação.

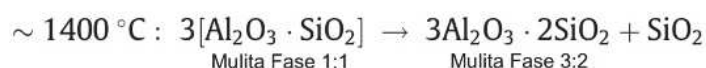
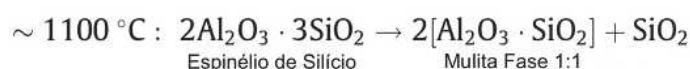
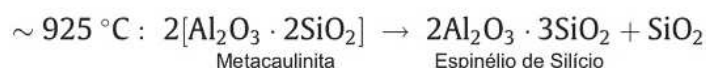
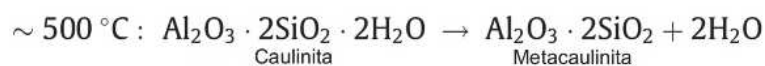
2.2 METACAULINITA

O metacaulim é uma pozolana obtida a partir do tratamento térmico do caulim (calcinação), rico em caulinita (BICH, AMBROISE, PÉRA (2009). Este processo térmico acarreta a desidroxilação da caulinita e formação de metacaulinita, material amorfo e reativo no processo de hidratação do cimento (MEHTA, MONTEIRO, 2015; MOHAMMED *et al.*, 2017).

A desidroxilação da caulinita acontece por processo térmico chamado de calcinação. Ao se elevar a temperatura da caulinita percebe-se a perda de humidade retida em faixa de temperatura próxima ao ponto de ebulição da água (100 °C). A partir desta temperatura nota-se que o argilomineral não sofre alterações em sua estrutura até a temperatura de desidroxilação, que ocorre entre 450 °C e 600 °C (CHAKCHOUK *et al.*, 2009; KAKALI *et al.*, 2001). A perda de massa por desidroxilação deve ser de 13,94%, valor obtido a partir do cálculo estequiométrico, ao considerar-se a saída dos grupos hidroxila, transformados em vapor de água. Há, novamente, uma faixa sem transformações até temperaturas próximas a 925 °C, quando se inicia a transformação da metacaulinita em espinélio de silício; e, com o aumento da temperatura, inicia-se a

formação de mulita (fases cristalinas), conforme a Figura 4. A partir da transformação da metacaulinita também ocorre a formação de sílica cristalina nas transformações térmicas até a formação da mulita.

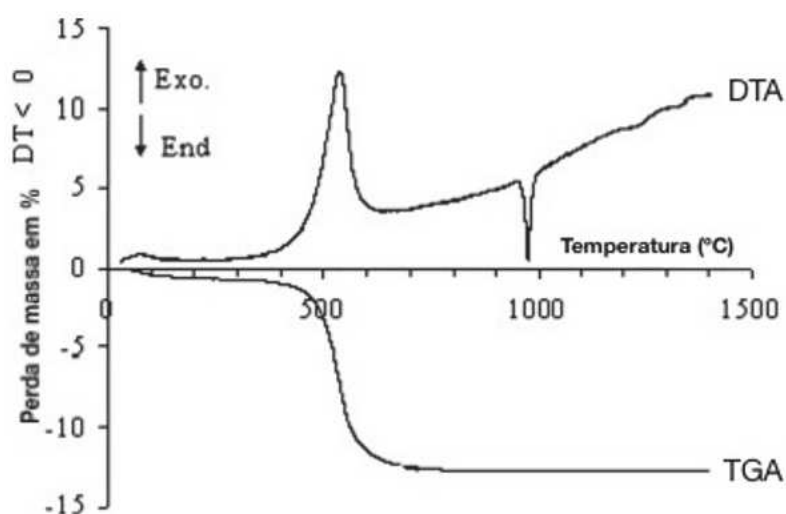
Figura 4 – Transformações térmicas a partir da caulinita



Fonte: Traduzido de RASHAD (2014).

Apesar de existir uma temperatura de pico, na qual, de fato, ocorre a desidroxilação, há trabalhos relacionando tempo de calcinação e a temperatura utilizada no processo com a maior reatividade da metacaulinita, com temperaturas variando entre 500°C e 900°C (ALMENARES *et al.*, 2017; ALUJAS *et al.*, 2015; AVET *et al.*, 2016; SCHULZE, RICKERT, 2019). Na Figura 5 pode ser observado o pico térmico na análise térmica diferencial (DTA) com bases em 430°C e 620°C, onde, segundo Chakchouk *et al.* (2009), ocorre a desidroxilação da caulinita; assim como a de perda de massa na análise termogravimétrica (TGA).

Figura 5 – Termograma de caulinita pura



Fonte: Adaptado de CHAKCHOUK *et al.* (2009).

Nota-se que os estudos relacionam a temperatura e o tempo de calcinação com ensaios de compressão axial de corpos de prova, associados a caracterização física, química e mineralógica do metacaulim. Porém a caracterização dos caulins e das argilas caulínicas ao serem submetidas pelo tratamento térmico, muitas vezes, não é realizada, mesmo sendo fundamental para a definição do processo de ativação e reatividade final do material cimentício suplementar (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009; HOLLANDERS *et al.*, 2016).

A desidroxilação dos caulins ativados pode ser calculada através de análise térmica antes e depois do caulim ser calcinado (AMBROISE, 1984; ILIĆ, MITROVIĆ, MILIČIĆ, 2010). Os métodos de cálculo relacionam as áreas dos gráficos da DTA ou a perda de massa a partir da TGA. Outra técnica utilizada para quantificação de fases amorfas é o refinamento Rietveld a partir de difração de raios X (DRX), na qual Taylor-Lange *et al.* (2015) obtiveram um grau de desidroxilação de 88%, próximo ao valor de 92% para a mesma amostra utilizando TGA. Os autores ainda informam que existe uma grande dificuldade para quantificar as fases amorfas devido à instabilidade gerada pelas trocas catiônicas e elevada absorção de água em amostras de argilominerais, responsáveis por alteração na intensidade das difrações observadas. Na Tabela 2 podem ser observadas características do processo de calcinação e o grau de desidroxilação calculado a partir da técnica correspondente.

Tabela 2 – Processo Térmico e Cálculo de Desidroxilação de Metacaulins

Autor	Bich, Ambroise, Péra (2009)						Taylor-Lange <i>et al.</i> (2015)		
	DTA						TGA		
Técnica para cálculo de desidroxilação	DTA						TGA		
Amostra*	M1S4	M1S5	M2S2	M2S3	M3S4	M3S5	K650	K830	K930
Temperatura (°C)	650	650	650	650	650	650	650	830	930
Tempo (min)	60	300	45	300	30	45	60	60	60
Desidroxilação (%)	97	100	95	100	95	100	92	98	99

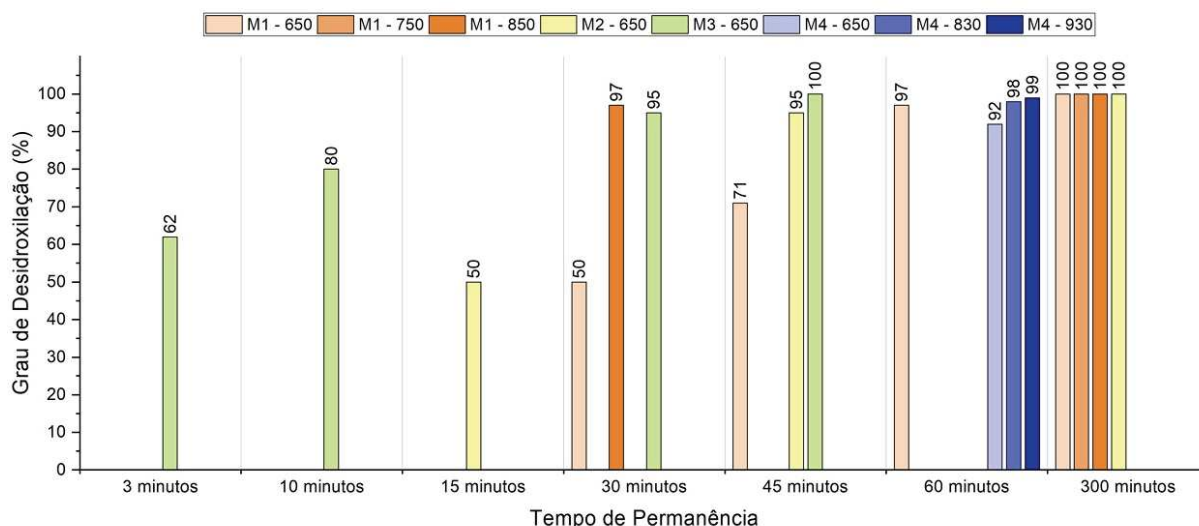
* M ou K indicam um tipo de caulim e S o processo térmico utilizado pelos autores.

Fonte: BICH, AMBROISE, PÉRA (2009) e TAYLOR-LANGE, *et al.*, 2015.

Analisando, no Gráfico 1, os diferentes períodos e temperaturas de calcinação dos caulins utilizados no estudo de Bich, Ambroise, Péra (2009), pode-se observar que a amostra M3-650, calcinada a 650 °C, possui facilidade de desidroxilação por se tratar de um caulim de maior desorganização (caulim K3). Os caulins K1 e K2 da

Tabela 1 possuem graus de organização semelhantes, mas quando calcinados a 650 °C por período de 45 minutos (produzindo as amostras M1-650 e M2-650, respectivamente) apresentam graus de desidroxilação diferentes. Neste procedimento de calcinação o caulim K2 apresentou uma maior facilidade de desidroxilação, mesmo possuindo características físicas menos favoráveis ao processo: menor área superficial e maior diâmetro médio que o caulim K1. E para um mesmo período de permanência nas temperaturas de calcinação estudadas, as amostras M4-650, M4-830 e M4-930 de Taylor-Lange et al. (2015), calcinadas a 650 °C, 830 °C e 930 °C respectivamente, apresentam uma variação de apenas 7% entre o grau de desidroxilação máximo e mínimo calculado para estas amostras.

Gráfico 1 – Grau de desidroxilação de caulins em diferentes temperaturas



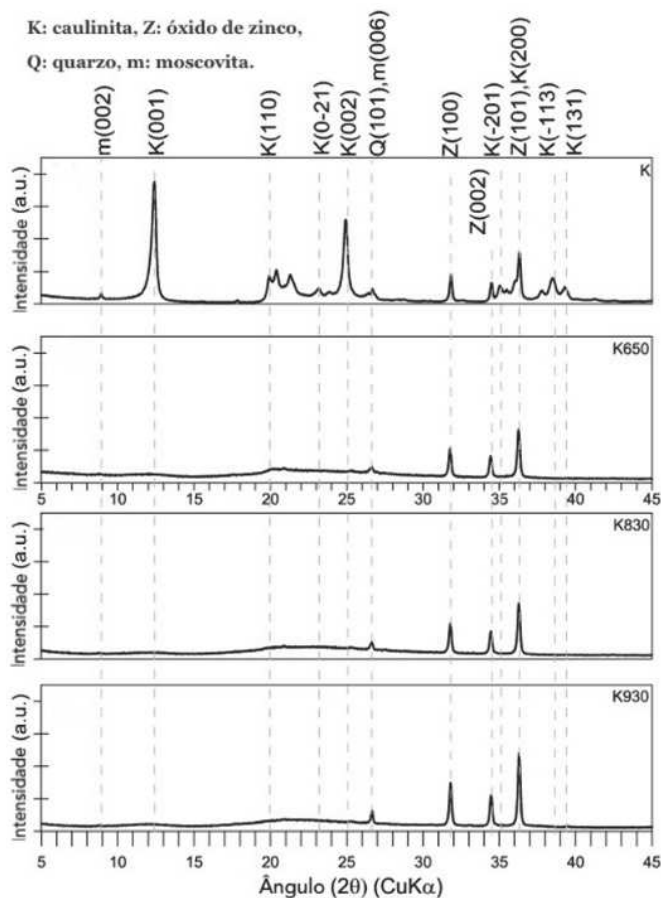
Fonte: BICH, AMBROISE, PÉRA (2009) e TAYLOR-LANGE, *et al.* (2015).

Desta forma, a prévia caracterização dos caulins pode indicar um possível método de calcinação a ser utilizado. Também deve ser feito um estudo do gasto energético de desempenho do metacaulim produzido que justifiquem um processo menos oneroso ambiental e financeiramente.

A Figura 6 mostra análises de DRX de um mesmo caulim não calcinado (com relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,22), e calcinado a 650, 830 e 930 °C, respectivamente. Neste difratograma do caulim estudado por Taylor-Lange *et al.* (2015) há picos característicos que indicam presença de caulinita cristalina, um traço de moscovita e óxido de zinco, utilizado como padrão interno para quantificação de fases amorfas. Um indicativo das fases amorfas nas argilas calcinadas é o desaparecimento do pico

crystalino de caulinita e o deslocamento da linha base no difratograma, formando o halo amorfo no ângulo $20^\circ 2\theta$, como observado para as três amostras. É possível verificar que não há diferença significativa entre os difratogramas das amostras calcinadas entre 650° e 930°C (HOLLANDERS, *et al.*, 2016; TAYLOR-LANGE *et al.*, 2015) ao se variar a temperatura utilizada, indicando uma semelhança no teor de fases amorfas e cristalinas das amostras.

Figura 6 – DRX de caulim (K) e caulins calcinados a 650 , 830 e 930°C (K650, K830 e K930)



Fonte: Adaptado de TAYLOR-LANGE *et al.* (2015).

Para Bich (2005), a desorganização da rede cristalina após a ativação térmica está diretamente ligada à reatividade da metacaulinita; ressaltando-se que no processo de calcinação as moléculas sempre tendem a aumentar a desordem. Assim, a metacaulinita proveniente de uma caulinita ordenada possui uma cinética reativa mais lenta que no caso de uma caulinita desordenada pois o desordenamento das moléculas provoca um aumento na área superficial do material, elevando o poder

reativo e a cinética da reação da metacaulinita com hidróxido de cálcio na presença de água.

A desordenação da caulinita influencia nas análises de DRX reduzindo a intensidade dos picos característicos da caulinita (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009; TIRONI *et al.*, 2012; TIRONI *et al.*, 2014). Este fato é bem observado por Bich, Ambroise e Péra (2009), em sua amostra K3 (Tabela 1) que possui uma maior pureza e desordem em relação às demais amostras; e, nas suas análises de DRX, a amostra possui picos cristalinos menos intensos. A falta de intensidade cristalina da caulinita não representa uma reatividade do material como material cimentício suplementar, sendo apenas um indicativo de desordenamento da sua estrutura.

As análises supracitadas medem a taxa de desidroxilação e a formação de fases amorfas dos caulins após processo térmico. Trabalhos que não utilizam estas análises e outros, que também precisam de mais caracterizações, buscam mensurar o comportamento efetivo do metacaulim utilizado como MCS, medindo assim a sua reatividade como material pozolânico (CELIK *et al.*, 2018; GRIST *et al.*, 2016; KOVÁŘÍK *et al.*, 2015; KOVÁŘÍK *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017; MCCARTER, TRAN, 1996). A técnica de Chapelle modificado é análise de reação química mais comum nestes trabalhos, medindo o consumo de hidróxido de cálcio pelo material. Este ensaio no Brasil é regido pela NBR 15895 (ABNT, 2010). Este consumo pode ser de 1494.05 mg/g, como observado por Kovářík *et al.* (2017), mas possui um valor mínimo de 750 mg/g para metacaulins, determinado pela NBR15984-1 (ABNT, 2010).

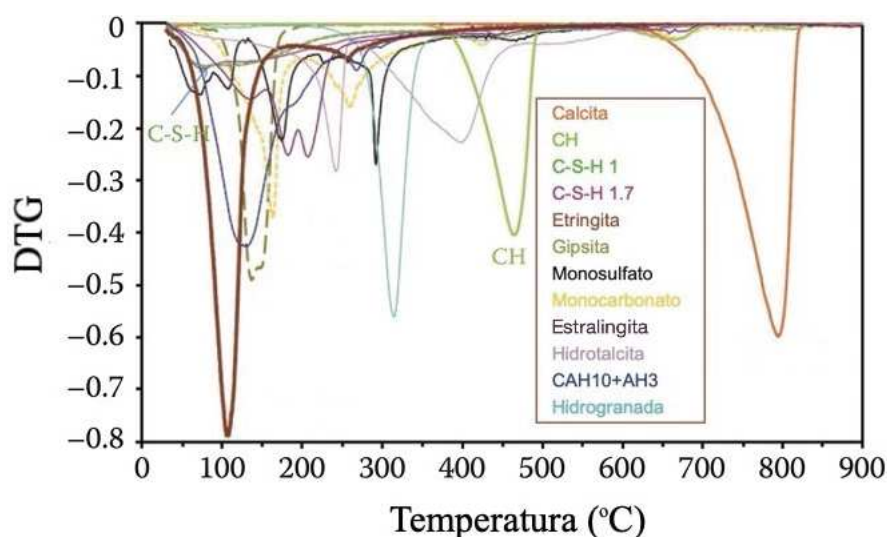
Outra técnica usual é a medida do índice de atividade pozolânica, onde são comparadas as resistências de corpos de prova padrão (sem substituição de cimento) e corpos de prova com substituição parcial do cimento pelo material estudado. O índice é a razão entre a resistência padrão e resistência com substituição parcial, em porcentagem, sendo assim um resultado de desempenho mecânico, em que não se mede de fato a capacidade do material produzir a reação pozolânica. E, tratando-se da NBR 12653 (ABNT, 2014), este índice tem que ser de no mínimo 90% para que o material seja considerado pozolânico.

3 REAÇÃO POZOLÂNICA

O cimento Portland é constituído por silicatos de cálcio (C_2S e C_3S), aluminatos de cálcio (C_3A) e ferro-aluminatos (C_4AF); e a sua hidratação é uma reação complexa (ESTEVES, 2011). Os diferentes compostos anidros reagem com a água de modo desigual, com variações nos seus tempos de hidratação e produtos de reação (MEHTA, MONTEIRO, 2015).

A Figura 7 mostra a decomposição térmica dos principais produtos de hidratação de forma isolada, segundo Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), representados em curvas de DTG. A decomposição de produtos hidratados distintos em determinadas faixas ocasiona deslocamento lateral e vertical dos picos térmicos, portanto as áreas totais de picos dos gráficos (da sua linha até a linha de base) não podem ser atribuídas a apenas um produto hidratado, assim como as temperaturas de pico não são iguais em todas as amostras. Este entendimento, juntamente com as oscilações dos gráficos, ajuda a comparar diferentes composição de produtos hidratados de cada amostra, seja de forma qualitativa (ao se comparar gráficos) ou quantitativa (por meio de cálculo de áreas e estequiometria).

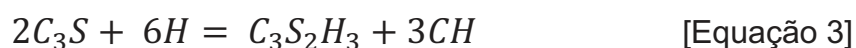
Figura 7 – DTG dos principais produtos hidratados de cimento Portland



Fonte: Adaptado de SCRIVENER, SNELLINGS E LOTHENBACH (2016).

O C_4AF é uma fase com baixa reatividade hidráulica, contribuindo pouco com o ganho de resistência mecânica em idades iniciais ou avançadas (NABER *et al.*, 2019; ZAMPIERI, 1993). Os aluminatos de cálcio hidratam primeiro, formando os produtos responsáveis pela pega do cimento e não geram subprodutos reativos com

pozolanas (QUENNOZ, SCRIVENER, 2012). A hidratação dos silicatos de cálcio (Equação 3 e Equação 4) gera silicato de cálcio hidratado ($C_3S_2H_3$), responsável pela resistência dos produtos do cimento, e hidróxido de cálcio (CH), um cristal grande e frágil, sendo a reação desse silicato aquela que mais contribui com o aporte de CH, cerca de 75% (BULLARD *et al.*, 2011; MEHTA, MONTEIRO, 2015; MOHAMMED *et al.*, 2017; SABIR, WILD, BAI, 2001; SCRIVENER, JUILLAND, MONTEIRO, 2015; TAYLOR, 1997). Apesar dos autores definirem a composição estequiométrica do silicato de cálcio hidratado, de fato, a complexidade da reação de dissolução, precipitação e reação topoquímica leva à formação de silicatos de cálcio hidratados com composição estequiométrica variável, sendo representada por C-S-H, simbolizando a combinação de óxidos de cálcio e silício com água (BHATTY, 1991; TAYLOR, 1997).



De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos com poucas ou nenhuma propriedade ligante, mas que em presença de água são reativos com hidróxido de cálcio, formando compostos ligantes. A grande contribuição dos materiais pozolânicos para concretos e argamassas consiste no ganho de propriedades mecânicas e de durabilidade (AHMAD *et al.*, 2019; HOSSAIN *et al.*, 2015; SABIR, WILD, BAI, 2001). A reação destes com o hidróxido de cálcio, disponibilizado na reação de hidratação do cimento, na presença de água formam silicatos, aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio hidratados secundários, conforme a Equação 5, mas, as fases de produtos hidratados com ferro não são mencionadas (MOHAMMED *et al.*, 2017). Este consumo de hidróxido de cálcio resulta em um ganho de resistência, pois há uma substituição deste produto de hidratação frágil (hidróxido de cálcio) por cristais mais resistentes e que preencherão um maior número de vazios (MEHTA, MONTEIRO, 2015; TAYLOR, 1997).



As reações com argilas calcinadas tendem a iniciar nos primeiros dias de hidratação, mas mostram-se mais lentas em seguida (Liguore *et al.*, 2019; TAYLOR, 1997). Esta tendência, para Mehta e Monteiro (2015), acontece devido à fração aluminosa das argilas calcinadas, ocorrendo um processo semelhante às reações de hidratação do cimento, onde os silicatos reagem mais lentamente que os aluminatos. Neste contexto, Zampieri (1993) e Naber *et al.* (2019) informam que a reação pozolânica que envolve metacaulinita é inicialmente de dissolução, pois no meio alcalino da hidratação a sua estrutura amorfa é dissolvida, dividindo-se em silicatos e aluminatos que reagirão em seguida com o hidróxido de cálcio.

Segundo John *et al.* (2019), estes materiais são uma alternativa para um concreto mais sustentável, cuja composição do cimento pode variar de acordo com a disponibilidade de materiais cimentícios suplementares em cada região, sem que haja prejuízo nas suas características de desempenho. Desta forma, diversos tipos de materiais atuam como pozolanas substituindo parte do cimento, sejam escórias de alto forno, sílicas ativas, cinzas volantes, cinza da casca de arroz, cinzas vulcânicas ou argilas calcinadas ou diferentes tipos de resíduos por exemplo (MARDANI-AGHABAGLOU, INAN SEZER, RAMYAR, 2014; JAMIL *et al.*, 2016; ROBAYO-SALAZAR, MEJÍA DE GUTIÉRREZ, 2018; VEGAS, *et al.*, 2014. DHIRENDRA PATELA *et al.*, 2020). E, com esta grande variedade de alternativas para a redução do uso de cimento, tornou-se necessário regulamentar o uso destas como pozolanas por meio de normas que variam de acordo com os países. John *et al.* (2019) ainda acrescentam que deveriam existir padrões internacionais quanto ao consumo de água nos compostos cimentícios para uma melhor hidratação e desempenho.

3.1 NORMAS PARA CLASSIFICAÇÃO DE POZOLANAS

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), as pozolanas são divididas entre Classe N (pozolanas naturais e artificiais como materiais vulcânicos e argilas calcinadas), Classe C (cinzas volantes) e Classe E (pozolanas não classificadas nas classes C e N). E, para a ASTM C618 (ASTM, 2017), podem ser classificadas como Classe N (pozolanas naturais brutas ou calcinadas), Classe C (cinzas volantes) ou Classe F (cinzas volantes com atividade pozolânica e cimentícia).

Estas normas também avaliam as características físicas e químicas estabelecendo critérios distintos para os materiais serem classificados como

pozolanas, mas não há referência de características mineralógicas ou de reatividade. Quanto à reatividade apenas estabelecem desempenhos mínimos de resistência à compressão, relacionando argamassas produzidas com cimento e argamassas produzidas com substituição parcial do cimento pelo material estudado. Porém o desempenho do material em relação à resistência pode estar associado tanto à atividade pozolânica quanto a um efeito de preenchimento (filer), que proporcionará um melhor empacotamento. As exigências das referidas normas encontram-se na Tabela 3, e observa-se que a norma brasileira possui requisitos mais rigorosos que a norma americana em relação à presença de álcalis, granulometria, teor de substituição e índice de desempenho.

Tabela 3 – Requisitos para caracterização de pozolanas

Descrição	NBR 12653 (ABNT, 2014)			ASTM C618 (ASTM, 2017)		
	N	C	E	N	F	C
SiO₂+Al₂O₃ Fe₂O₃ (%)	≥70	≥70	≥50	≥70	≥50	≥50
CaO (%)	-	-	-	-	≤18	≤18
SO₃ (%)	≤4	≤5	≤5	≤4	≤5	≤5
Na₂O+0,648K₂O (%)	1,5	1,5	1,5	-	-	-
teor de umidade (%)	≤3	≤3	≤3	-	-	-
PF (%)	≤10	≤6	≤6	≤10	≤6	≤6
Retido em peneira de 45μ (%)	≤20	≤20	≤20	≤34	≤34	≤34
Substituição de cimento (%)	25	25	25	20	20	20
Relação água/material seco	0,48	0,48	0,48	0,484	0,484	0,484
Índice de desempenho com cimento aos 28 dias (%)	≥90	≥90	≥90	≥75	≥75	≥75

Fonte: Adaptado de NBR 12653 (ABNT, 2014) e ASTM (ASTM, 2017).

Para se obter uma menor granulometria, como exigido pela norma brasileira ao se comparar com a norma americana, é necessário um processo de moagem mais eficiente. Esta exigência vai ao encontro do maior teor de substituição de cimento pelo material avaliado para a produção de argamassas, já que, para Dal Molin (2011), uma menor granulometria, assim como uma maior área específica, proporciona uma maior eficiência reativa, de efeito nucleação e de empacotamento.

Dentre as argilas calcinadas, como já sabido, o metacaulim possui uma maior relevância devido à sua maior utilização e benefícios por possuir alto teor de metacaulinita. Desta forma, a NBR 15894 (ABNT, 2010), apresenta requisitos específicos para a classificação de argilas calcinadas como metacaulim, mas não

inviabilizando a classificação de argilas calcinadas como pozolanas de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014). Além dos requisitos químicos e físicos obrigatórios, apresentados na Tabela 4, ainda são colocados requisitos opcionais de índice de atividade pozolânica por Chappelle modificado que deve ser maior ou igual a $750 \text{ mg}_{\text{Ca(OH)}_2}/\text{g}_{\text{material}}$ e área específica maior ou igual a $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 4 – Requisitos químicos e físicos da NBR 15894

Componente	Limite
SiO₂(%)	$\geq 44,0$ e $\leq 65,0$
Al₂O₃(%)	$\geq 32,0$ e $\leq 46,0$
CaO + MgO (%)	$\leq 1,5$
SO₃ (%)	$\leq 1,0$
Na₂O (%)	$\leq 0,5$
Na₂O+0,648K₂O (%)	$\leq 1,5$
teor de umidade (%)	$\leq 2,0$
PF (%)	$\leq 4,0$
Retido em peneira de 45μ (%)	≤ 10
Substituição de cimento (%)	15
Relação água/material seco	0,48
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias (%)	≥ 105

Fonte: Adaptado de NBR 15894 (ABNT, 2010).

Apesar da NBR 15894 (ABNT, 2010) estabelecer critérios de máximos e mínimos de óxidos de silício e alumínio, únicos óxidos formadores da metacaulinita, não há uma exigência em relação à mineralogia do material. Desta forma, uma combinação de materiais de diferentes mineralogias que atendam às exigências químicas e físicas da norma pode ser classificada como metacaulim sem que haja metacaulinita em sua composição.

De acordo com a relação estequiométrica ótima de 1,178 entre SiO₂ e Al₂O₃ para metacaulim puro, pode-se observar ainda que a NBR 15894 (ABNT, 2010) permite a utilização de materiais mais puros a impuros (em relação ao teor de metacaulinita), com relações variando de 0,956 a 2,031, ao serem considerados os limites máximos e mínimos dos óxidos. Neste caso, não há exigência em relação a óxido de ferro; este é considerado uma impureza em caulins e metacaulins.

3.2 ÓXIDO DE FERRO E A REAÇÃO POZOLÂNICA

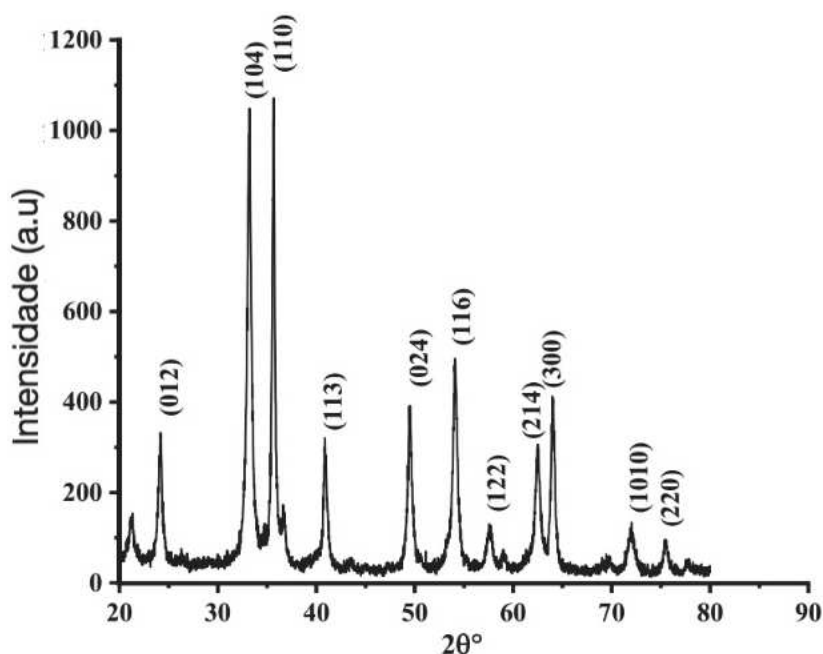
O ferro possui uma importante contribuição no processo de fabricação do cimento, pois a adição de óxidos de ferro reduz a demanda energética na clínquerização ao atuar como fundente dentro dos fornos (MEHTA, MONTEIRO, 2015). Mas nota-se que nos estudos de hidratação do cimento e de reações pozolânicas das argilas calcinadas é dada uma maior importância aos componentes formados por silício e alumínio, enquanto os que envolvem o ferro são pouco investigados.

3.2.1 O Ferro em Argilas

De acordo com Cornel e Schwertmann (2003), a magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são as formas mais comuns de óxidos de ferro encontrados no planeta. A alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade da goethita e da hematita, permitem a preservação destes minerais em solos (DIAKONOV *et al.*, 1994; HERBILION, NAHON, SCHWERTMANN, 1988; WILLARD, 1979). Deer, Howie e Zussman (2014) ainda informam que a hematita se apresenta em formato lamelar, possui uma coloração vermelho sangue e uma dispersão muito forte, o que contribui para a coloração de rochas e solos que possuem este minério em suas composições. Estes aspectos também fazem da hematita um importante componente para tingimentos de tecidos e pigmentos para tintas utilizadas na construção civil.

Além disto, os óxidos de ferro formados em ambientes geológicos ou sintetizados apresentam elevada cristalinidade em relação ao ordenamento, tamanho e morfologia dos cristais (SCHWERTMANN, 1988). Na Figura 8 observa-se o difratograma de hematita após ser calcinada a 500°C , identificada em $24,1$, $33,45$, $35,98$, $41,26$, $48,26$, $53,01$, $57,89$, $61,54$, $63,87$, $71,82$ e $75,74^\circ$ em ângulo 2θ com seus respectivos planos de difração (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300), (1010) e (220) (DEHBI *et al.*, 2019; LASSOUED *et al.*, 2018; TRPKOV *et al.*, 2018).

Figura 8 – Difratoograma de raios X de Hematita calcinada a 500°C



Fonte: Adaptado de DEHBI *et al.* (2019).

A presença de átomos de ferro na estrutura molecular normal de argilominerais pode ser uma explicação para o óxido de ferro (assim identificado em análise de FRX) ser considerado um óxido pozolânico; além da possibilidade de ele substituir outros metais ocasionando uma instabilidade molecular e, conseqüente, facilitar na transformação do material cristalino em amorfo nas caulinitas (PRANDEL *et al.*, 2017). A substituição de cátions também pode ocorrer em óxidos de ferro, as vezes sendo comum a substituição de ferro por alumínio em goethitas, hematitas e magnetitas de solos e, assim como nos argilominerais, a estrutura cristalina é modificada (SCHWERTMANN; CARLSON, 1994). Com o aumento do teor de Al, as agulhas de goethita tendem a se tornar mais curtas e mais espessas, já as placas de hematita se tornam maiores e mais finas (EGGLETON, 1987).

A hematita, em seu estado natural, apresenta o ponto isoelétrico com pH de 6,7; e, com a variação deste, ocorre a formação de cargas superficiais. Em pH superior a 6,7 a hematita assume carga negativa, e quando é inferior ela assume carga positiva (DEHBI *et al.*, 2019). A combinação de água e hematita também pode provocar a formação de cargas na solução a partir da hidrólise da água pela atração da hidroxila pela parte metálica do óxido (CROMIÈRES *et al.*, 2002). Diante disto, a hematita pode assumir cargas negativas em pastas de cimento, que possuem pH básico, e influenciar na reação pozolânica da metacaulinita (que possui cargas positivas e

negativas em suas faces), auxiliando ou dificultando a formação de produtos hidratados secundários ao substituir as cargas negativas da metacaulinita na reação.

O percentual de óxido de ferro em argilas em cerâmicas vermelhas varia entre 5 e 10% de acordo com Muñoz *et al.* (2016). As argilas utilizadas nas indústrias cerâmicas, geralmente, possuem caulinita, illita, montmorilonita, muscovita e quartzo em sua composição, além de óxidos de ferro (hematita e goethita) e fases iônicas de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) (ALSAIF, 2021; PEYNE *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2017; SCHULZE, RICKERT, 2019).

No processo de calcinação de argilas ocorre a oxidação dos íons e a decomposição térmica da goethita, formando hematita em temperaturas próximas a 300 °C, com variações de acordo com a granulometria do material (CHEN, 2013; SILVA *et al.*, 2016). Portanto, como nos processos de ativação térmica as temperaturas são superiores à de oxidação das fases do ferro, pode-se afirmar que em argilas calcinadas o óxido de ferro presente será a hematita. Silva *et al.* (2016) também observaram que ao sinterizarem amostras de goethita houve um aumento na área superficial, decorrente da transformação ocasionada pela desidroxilação do óxido-hidróxido e quebra da estrutura dos poros.

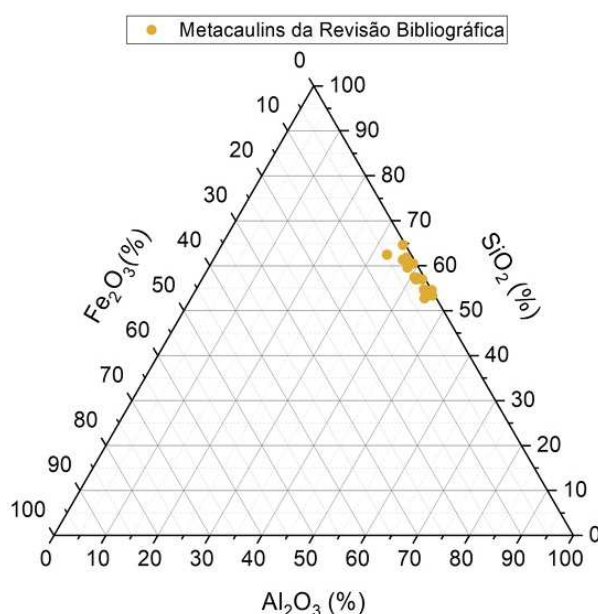
3.2.2 Reatividade de metacaulins com diferentes teores de óxido de ferro

As propriedades que influenciam a atividade pozolânica, como granulometria, área superficial, estrutura amorfa, composição química e mineralógica foram estudadas por Walker e Pavía (2011), e chegaram à conclusão de que a característica mais determinante para a reatividade de pozolanas é o amorfismo. Portanto a ativação térmica mais eficaz na formação de fases amorfas pode vir a ser mais importante que a composição química de argilas.

Diante da importância do processo de calcinação de caulins na produção de metacaulins, a crescente preocupação com a geração de resíduos e emissões de gases, é fundamental o conhecimento químico, físico e mineralógico dos caulins utilizados para que se produza metacaulins de forma mais eficiente energeticamente. E a variedade de tratamentos térmicos, assim como a grande variabilidade na composição química e mineralógica, se tornam grandes empecilhos na comparação de resultados de trabalhos publicados a fim de se apurar a relevância do ferro na atividade pozolânica de metacaulins.

Em relação à composição química de metacaulins, compilando-se as análises de FRX de estudos de diversos autores e considerando-se como 100% da composição química apenas o somatório dos óxidos pozolânicos, obtém-se o Gráfico 2. Observa-se o posicionamento das amostras no gráfico que está de acordo com o a área descrita por Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) para metacaulins e argilas calcinadas. Também pode-se destacar o valor médio obtido para as amostras coletadas em revisão bibliográfica de 57,05% para óxido de silício, 41,28% para óxido de alumínio e 1,45% para óxido de ferro (CELIK *et al.*, 2018; COTA *et al.*, 2015; FERRAZ *et al.*, 2015; GRILO *et al.*, 2014; GRIST *et al.*, 2013; KADRI *et al.*, 2011; KAKALI, *et al.*, 2001 KOVÁŘÍK *et al.*, 2015; KOVÁŘÍK *et al.*, 2017; LIN, KARADELIS, XU, 2013; MCCARTER, TRAN, 1996; NAZÁRIO SANTOS, *et al.*, 2017; PAIVA, *et al.*, 2012; PAIVA, *et al.*, 2017; PERLOT, ROUGEAU, DEHAUDT, 2013; SILVA *et al.*, 2014; SERPA *et al.*, 2013; SLÍŽKOVÁ, DRDÁCKÝ, VIANI, 2015; VIMMROVÁ *et al.*, 2014).

Gráfico 2 – Diagrama ternário de óxidos pozolânicos em metacaulins pesquisados

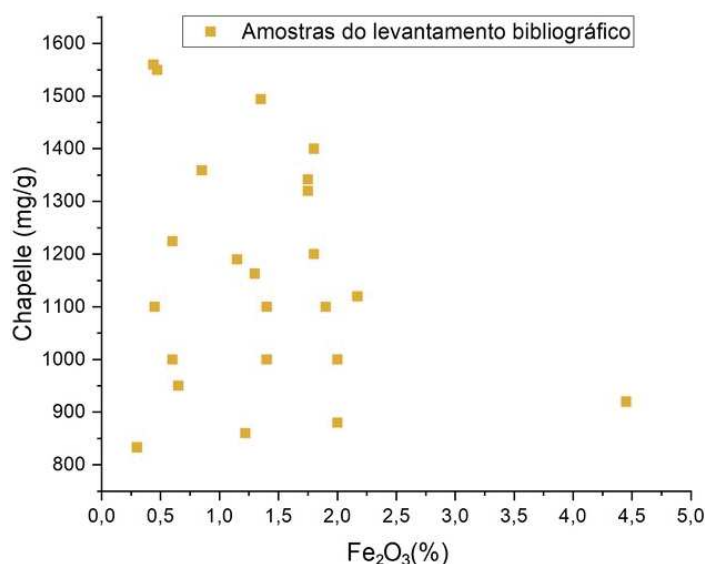


Fonte: CELIK *et al.*, 2018; COTA *et al.*, 2015; FERRAZ *et al.*, 2015; GRILO *et al.*, 2014; GRIST *et al.*, 2013; KADRI *et al.*, 2011; KAKALI, *et al.*, 2001 KOVÁŘÍK *et al.*, 2015; KOVÁŘÍK *et al.*, 2017; LIN, KARADELIS, XU, 2013; NAZÁRIO SANTOS, *et al.*, 2017; PAIVA, *et al.*, 2012; PAIVA, *et al.*, 2017; PERLOT, ROUGEAU, DEHAUDT, 2013; SILVA *et al.*, 2014; SERPA *et al.*, 2013; VIMMROVÁ *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2020.

O método de Chapelle modificado é um ensaio quantitativo e direto para determinação da reatividade de pozolanas, medindo o consumo de hidróxido de cálcio

por grama de pozolana. É um ensaio comum na caracterização de metacaulins, sejam comerciais ou produzidos em laboratórios durante pesquisas, diante da dificuldade de análises mais complexas de quantificação de fases amorfas (SNELLINGS E SCRIVENER, 2016). Seguindo com o levantamento bibliográfico, relaciona-se, no Gráfico 3, a reatividade o teor de óxido de ferro de metacaulins. Na análise dos artigos em questão, os metacaulins apresentam uma reatividade média de 1160,99 mg/g. A partir da dispersão dos pontos referentes às amostras coletadas em revisão, não é possível estabelecer uma relação entre reatividade pozolânica e teor de óxido de ferro. Também se ressalta que quase a totalidade das amostras possuem teor baixo de óxido de ferro, de no máximo 2,17%, com apenas uma amostra isolada, que possui 4,45% de óxido de ferro.

Gráfico 3 – Reatividade (Chapelle) x teor de óxido de ferro de metacaulins



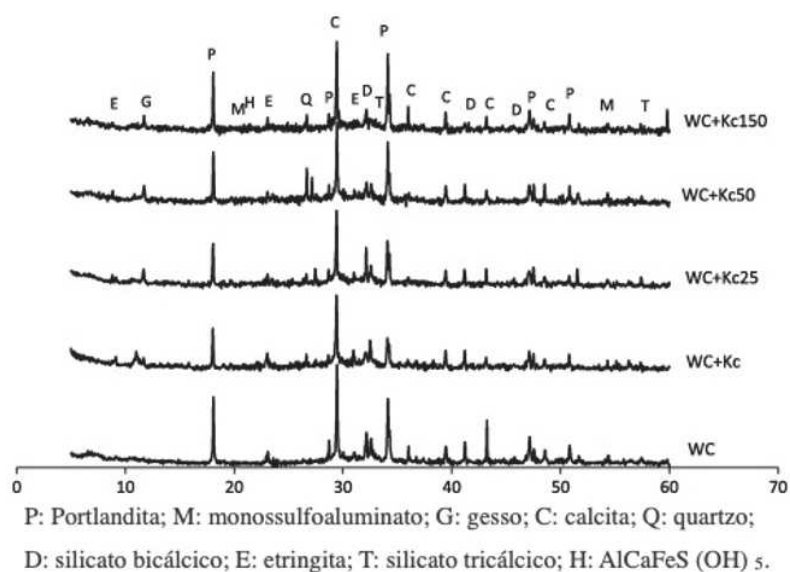
Fonte: CELIK *et al.*, 2018; COTA *et al.*, 2015; FERRAZ *et al.*, 2015; GRILO *et al.*, 2014; GRIST *et al.*, 2013; KADRI *et al.*, 2011; KAKALI, *et al.*, 2001 KOVÁŘÍK *et al.*, 2015; KOVÁŘÍK *et al.*, 2017; LIN, KARADELIS, XU, 2013; MCCARTER, TRAN, 1996; NAZÁRIO SANTOS, *et al.*, 2017; PAIVA, *et al.*, 2012; PAIVA, *et al.*, 2017; PERLOT, ROUGEAU, DEHAUDT, 2013; SILVA *et al.*, 2014; SERPA *et al.*, 2013; VIMMROVÁ *et al.*, 2014.

Ghorbel e Samet (2013) estudaram a influência do teor de ferro em caulim farmacêutico em substituição parcial ao cimento branco utilizando uma mesma granulometria e um mesmo procedimento para calcinação. Os teores de ferro obtidos são obtidos através de mistura de soluções com precipitação de íons de ferro na superfície do caulim, em seguida filtração e secagem do produto obtido para então produção de metacaulim. Como visto anteriormente, os íons de ferro oxidam formando

hematita durante o processo de calcinação e não influenciam na desidroxilação da caulinita. Esta adição de íons facilita a dispersão inicial do ferro, a aderência dele nas placas caulínicas e a formação de nódulos ricos em ferro. Além disto, Ghorbel e Samet (2013) observaram pequenas presenças de ilita e quartzo no caulim farmacêutico e nos caulins enriquecidos. Foi utilizada água para obter-se uma consistência normal, sem informar o teor exato; e realizaram a substituição de 20% de cimento por caulim, com ou sem óxido de ferro, portanto à medida que se aumenta o teor de ferro nas amostras também se diminui o teor de caulim, interferindo na quantidade final de produtos hidratados.

Na Figura 9 encontra-se o resultado do ensaio de DRX obtidos por Ghorbel e Samet (2013) em amostras de pastas de cimento com 28 dias de idade, onde a nomenclatura “WC” refere-se a pastas apenas com cimento branco, “Kc” representa o metacaulim produzidos e as demais “Kc25”, “Kc50”, “Kc150” com a variação de teores de 2,68, 3,46 e 7,27% de ferro, respectivamente, na massa de caulim utilizado para produzir cada metacaulim. Nota-se que a intensidade dos picos de Portlandita é menor para a amostra de cimento branco com o metacaulim sem óxido de ferro, e, à medida que o teor do óxido de ferro aumenta, o pico relacionado à Portlandita também aumenta. Mas este resultado não corrobora com os resultados de resistência à compressão de pastas obtidos pelos autores, onde o teor de 2,68% apresentou o melhor resultado e o de 7,27% o pior dentre todas as amostras aos 7, 28 e 90 dias, o que não foi explicado pelos autores.

Figura 9 – DRX de pastas com metacaulim enriquecido com ferro precipitado

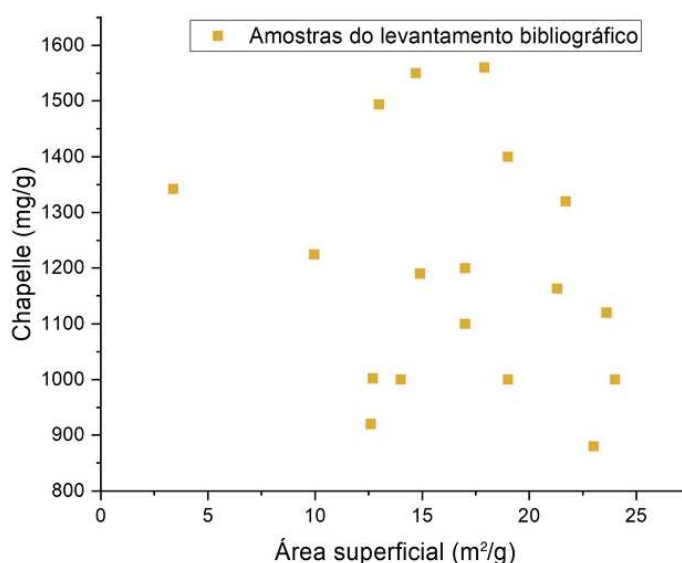


Fonte: Adaptado de Ghorbel, Samet (2013).

Também é possível observar na Figura 11 que o aumento do teor de óxido de ferro nas amostras pode contribuir para uma ligeira redução nas intensidades nos picos de etringita, possivelmente em virtude de uma substituição de alumínio por ferro nas reações devido à semelhante atividade iônica dos átomos. Uma sobreposição de picos nos ângulos próximos a 24,1, 33,45, 35,98, 41,26, 48,26, correspondentes à hematita, não pode ser descartada; portanto existe a possibilidade de o óxido de ferro permanecer inerte na reação, ser consumido ou participar da reação e manter sua estrutura inicial, pois o autor não identifica o óxido de ferro no difratograma.

Outro fator importante para a atividade pozolânica é a área superficial do material, onde para amostras iguais e diferentes granulometrias, as partículas menores atingem maiores reatividades. Mas, diante da variabilidade de diversas características dos metacaulins encontrados em estudos, no Gráfico 4, não é possível estabelecer uma relação entre a reatividade e a área superficial.

Gráfico 4 – Reatividade (Chapelle) x área superficial de metacaulins



Fonte: COTA *et al.*, 2015; FERRAZ *et al.*, 2015; GRIST *et al.*, 2013; KADRI *et al.*, 2011; KOVÁŘÍK *et al.*, 2015; KOVÁŘÍK *et al.*, 2017; LIN, KARADELIS, XU, 2013; NAZÁRIO SANTOS, *et al.*, 2017; PAIVA, *et al.*, 2012; PAIVA, *et al.*, 2017; PERLOT, ROUGEAU, DEHAUDT, 2013; SILVA *et al.*, 2014; SLÍŽKOVÁ, DRDÁCKÝ, VIANI, 2015.

Desta forma, observa-se a dificuldade de se comparar materiais classificados como metacaulins, pois possuem propriedades muito distintas. São necessários estudos com controle de variáveis para a determinação da pozolanicidade de

metacaulins ricos em óxido de ferro e a real importância deste como óxido pozolânico em argilas calcinadas, assim como as características do metacaulim.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e o programa experimental executado para alcançar os objetivos estabelecidos. Como forma de controle de procedimentos definiu-se variáveis que podem ser controladas e outras variáveis para se obter respostas dentro do programa experimental. No Quadro 1 encontram-se as variáveis da pesquisa.

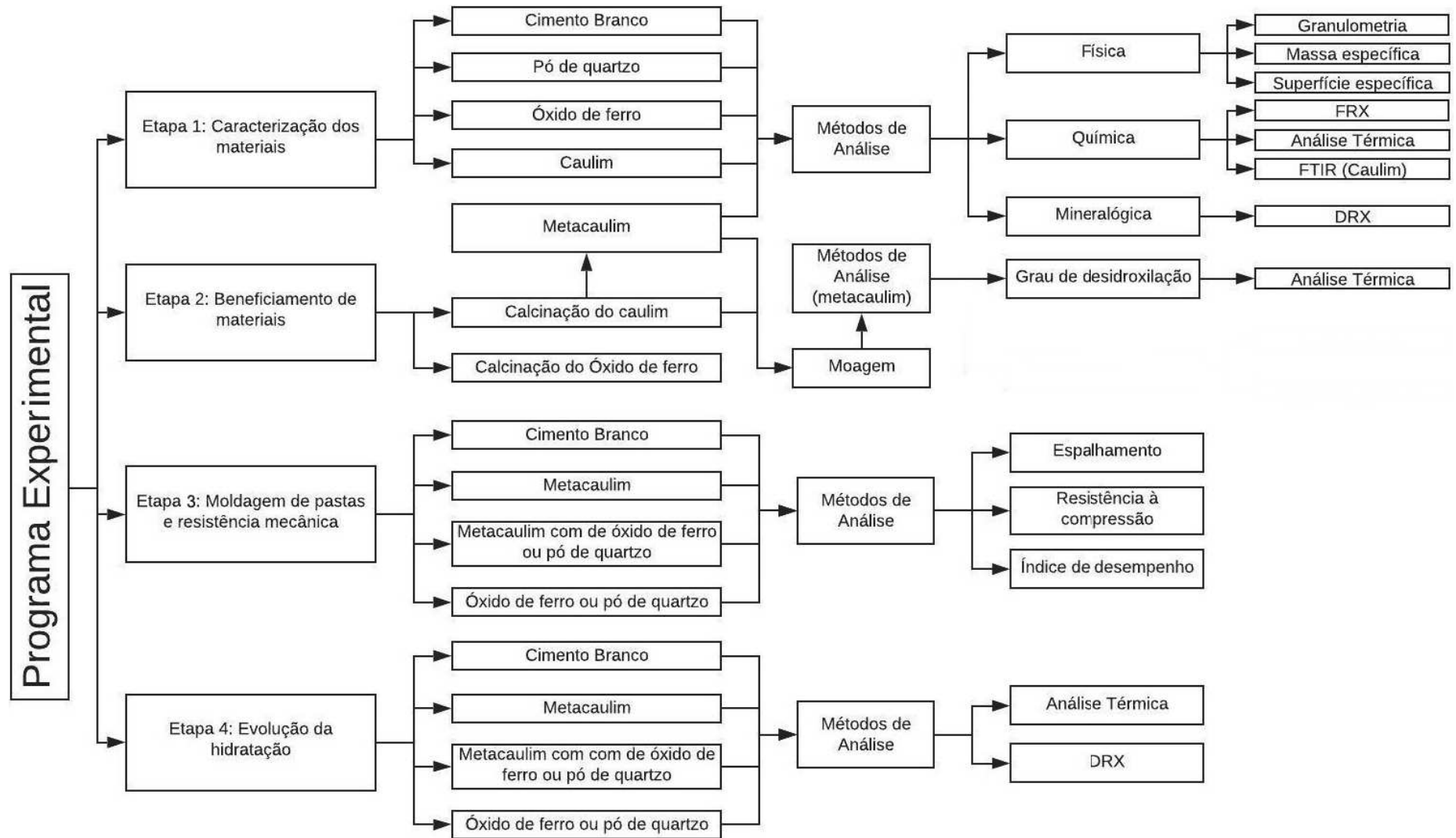
Quadro 1 – Variáveis da pesquisa

Fatores de Controle	Variáveis	Teor de substituição (em massa) por óxido de ferro ou pó de quartzo	0, 1,5, 3, 4,5, 6, 9 e 25%
	Fixas	Tipo de cimento	Cimento Branco
		Relação água/aglomerante	0,48
		Temperatura de calcinação	650, 700, 750 e 800 °C
		Granulometria dos materiais	-
		Teor de substituição de cimento	0 ou 25%
Variáveis Resposta	Metacaulim	Análise térmica	Grau de desidroxilação
	Pastas	Resistência à compressão	3, 7, 28 e 63 dias
		Análise térmica	Teor de Ca(OH) ₂ ao longo do tempo
			Água combinada
		Difração de raios X	Compostos cristalinos e halos amorfos

Fonte: Elaborado pelo autor.

A primeira etapa do programa experimental consistiu na caracterização química, física e mineralógica de todos os materiais utilizados. Os processos de beneficiamento do caulim para obtenção do metacaulim e do óxido de ferro foram a segunda etapa, seguidos pela caracterização dos materiais beneficiados. A etapa seguinte é o preparo de amostras em diferentes composições para posterior moldagem de pastas com cimento. A última etapa do programa experimental consiste na análise da hidratação das amostras ao longo do tempo. A Figura 10 apresenta um fluxograma com as etapas e desenvolvidas em cada uma delas.

Figura 10 – Fluxograma de atividades do programa experimental



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no programa experimental foram cimento branco, caulim, óxido de ferro, pó de quartzo, água e aditivo superplastificante. Todos os materiais foram mantidos em sala climatizada com temperatura controlada a 25°C até a utilização.

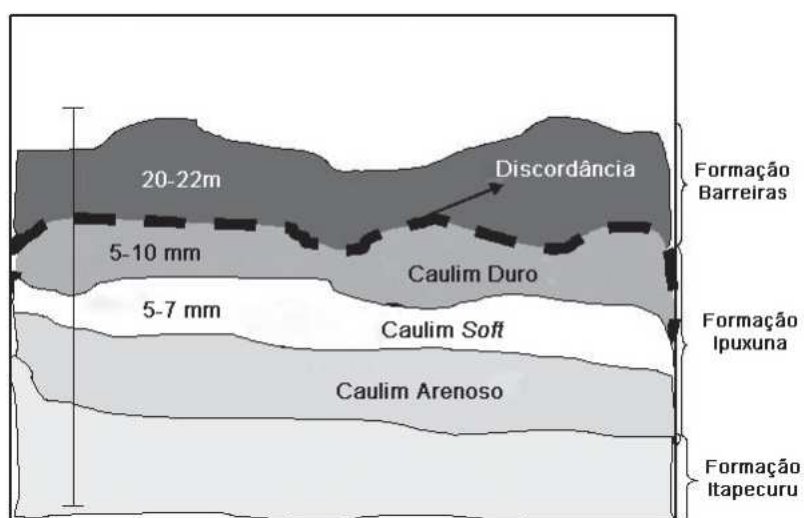
4.1.1 Cimento branco

O cimento utilizado na pesquisa foi o cimento Portland branco. Este cimento foi escolhido pois, para a obtenção da cor branca, o ferro não entra na composição das matérias primas do clínquer. Dessa forma, a ausência de óxido de ferro no cimento facilitará as análises e identificação do ferro nas misturas.

4.1.2 Caulim

O caulim utilizado na pesquisa é do tipo *soft* proveniente da Bacia do Rio Capim no Pará, sendo a geologia da região restrita a litotipos (Figura 11). É encontrado entre camadas de caulim duro e caulim arenoso na Formação Ipixuna (período Cretáceo); e é um caulim macio com elevado teor de caulinita e alvura (SOUZA, 2000).

Figura 11 – Perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim



Fonte: Adaptado de Carneiro *et al.* (2003).

4.1.3 Óxido de ferro

O óxido de ferro foi obtido em Porto Feliz – SP junto à LANXESS Indústria de Produtos Químicos e Plásticos LTDA. O material é o BAYFERROX 110M, hematita pura em pó, utilizado como pigmento em outras indústrias.

4.1.4 Pó de quartzo

Foi utilizado pó de quartzo comercial para obtenção de um padrão secundário, a fim de verificar produtos hidratados em igualdade de consumo de cimento com as amostras produzidas com substituição de cimento pelos MCS. É considerado inerte pois, apesar de auxiliar nas reações de hidratação como agente nucleador, não reage com o cimento para formar produtos hidratados (BENEZET, BENHASSAINE, 1999; KANG *et al.*, 2018; RASHAD, ZEEDAN, 2018; SUN, ZHANG, HOU, 2020).

4.1.5 Água

A água utilizada na produção de pastas de cimento foi proveniente da rede pública de abastecimento do município de São Leopoldo – RS. A água foi coletada em um único dia e armazenada em recipientes fechados até o uso.

4.1.6 Aditivo

Na Tabela 5 são apresentadas características do aditivo superplastificante de terceira geração TEC FLOW 8000 segundo as especificações da fabricante GCP. Nesta pesquisa foi utilizado o valor médio de teor de sólidos entre máximo e mínimo.

Tabela 5 – Caracterização química dos materiais

Característica	Especificação		Unidade
	Mínimo	Máximo	
pH a 25°C	4,5	6,5	-
Cloretos	-	0,05	%
Teor de sólidos	44,35	49,01	%
Peso específico a 25°C	1,08	1,12	g/m ³

Fonte: Fabricante GCP.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Beneficiamento de materiais

4.2.1.1 Caulim

Inicialmente foi realizado um estudo para obtenção de um processo de beneficiamento térmico mais eficiente energeticamente. Foram estudados processos térmicos com a combinações de três períodos de permanência (15, 30 e 45 minutos) e em quatro patamares de temperatura (650, 700, 750 e 800 °C); e para cada calcinação foram utilizados 25 g de caulim. As amostras foram colocadas em cadinhos levados a uma mufla Sanchis modelo Att de potência 2,6 kW a temperatura ambiente, permanecendo nela durante o aquecimento e o período de patamar na temperatura de cada processo.

Tabela 6 – Quantitativo de materiais para moldagem

Processo de calcinação	Temperatura do patamar (°C)	Tempo até patamar (min)	Tempo do patamar (min)	Tempo total (min)
650-15	650	44	15	59
650-30	650	44	30	74
650-45	650	44	45	89
700-15	700	49	15	64
700-30	700	49	30	79
700-45	700	49	45	94
750-15	750	53	15	68
750-30	750	53	30	83
750-45	750	53	45	98
800-15	800	62	15	77
800-30	800	62	30	92
800-45	800	62	45	107

Fonte: Elaborado pelo autor.

O critério de seleção do método de beneficiamento do caulim, para obtenção do metacaulim a ser empregado na pesquisa, foi a melhor relação entre demanda energética e grau de desidroxilação (calculada a partir da relação entre a TGA do caulim e a TGA do metacaulim produzido). E, a fim de obter uma maior quantidade de fases vítreas, optou-se por realizar choque térmico das amostras deixando-as a

temperatura ambiente imediatamente após o período de calcinação até o resfriamento completo.

Estes procedimentos são semelhantes ao utilizado por Taylor-Lange *et al.* (2015), no qual obtiveram 98% de desidroxilação da caulinita a 830 °C durante 60 minutos. Métodos similares também se mostraram eficazes com variações de temperatura e tempo ao obterem altas desidroxilações de caulins com variadas organizações dos caulins (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009; HOLLANDERS *et al.*, 2016; TAYLOR-LANGE, *et al.*, 2015).

O metacaulim produzido foi colocado em moinho de bolas, 1,5 kg de metacaulim e 3 kg de bolas de 2 mm de diâmetro durante uma hora, para desaglomeração de partículas.

4.2.1.2 Óxido de ferro

De acordo com Soro (2003), o óxido de ferro, quando calcinado misturado ao caulim, não influencia no processo de desidroxilação da caulinita, entretanto os materiais foram calcinados separadamente. Optou-se por esta separação no intuito de garantir a massa determinada de óxido de ferro e metacaulim na produção das pastas, visto que os dois materiais perdem massa no processo de calcinação.

Em relação à temperatura utilizada, no estudo realizado por Silva *et al.* (2016) as amostras de minério de ferro calcinadas isotermicamente, a 700 e 1000 °C durante 10 minutos com rampa para aquecimento de 5 e 10 °C por minuto respectivamente, apresentam apenas hematita na composição final. Ressalta-se que a decomposição térmica da goethita ocorre aos 300 °C e a magnetita decompõe-se aos 554 °C, com possíveis variações de acordo com o tamanho das partículas analisadas (CHEN, 2013; SILVA *et al.*, 2016). Desta forma, o procedimento de calcinação do óxido de ferro utilizado nesta pesquisa foi o mesmo utilizado na calcinação do caulim, garantindo amostras compostas exclusivamente por hematita.

4.2.2 Caracterização

4.2.2.1 Caracterização Química

Os materiais foram submetidos ao ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) por dispersão de energia em análise quantitativa da composição química. Foram realizados no Laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais (LCVMat) e ITT Fóssil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

Foi realizada análise térmica para obtenção de TGA e DTG para verificação da transformação térmica ao longo do tempo, sendo possível determinar quantitativamente estes componentes de cada material ou amostra. A quantificação é possível a partir do conhecimento da temperatura de transformação térmica de cada componente de acordo com o levantamento bibliográfico realizado. O equipamento da análise foi uma termobalança PerkinElmer, modelo STA 8000, com aproximadamente 20 mg de amostra em cadinho de alumina, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N₂ com faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

Para a quantificação da desidroxilação da caulinita foi realizada a relação entre os picos térmicos do caulim e do metacaulim produzido. Da mesma forma foi verificada a transformação no óxido de ferro após a calcinação. O caulim também teve sua caracterização quanto ao ordenamento das hidroxilas por meio de FTIR, realizada no Laboratório de Biologia Molecular e Microbiologia. Neste ensaio foram identificadas as vibrações de valência das hidroxilas das moléculas de caulinita presentes no caulim.

4.2.2.2 Caracterização Física

O método para determinação das dimensões das partículas dos materiais utilizado foi por granulometria por difração de luz laser. O dispersante para análise das partículas dos materiais foi a água, com exceção do cimento, pois foi utilizado álcool isopropílico, evitando-se assim a hidratação durante a realização do ensaio. As áreas superficiais dos materiais foram obtidas por adsorção de nitrogênio (BET) e a massa específica foi obtida por picnometria a gás hélio. Estas análises também foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais (LCVMat) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

4.2.2.3 Caracterização Mineralógica

A mineralogia dos materiais e amostras foram determinadas de forma qualitativa a partir de Difração de Raios X (DRX), tendo como auxílio a análise química dos materiais para a interpretação dos difratogramas. Neste ensaio é necessária uma previa preparação da amostra em grall de ágata até a obtenção de amostra com textura de talco. As amostras foram colocadas em difratômetro de raios x Empyrean Panalytical, com detector de área PIXcel 3D-Medipix3 de 255 canais, configuração reflexão-transmissão com *spinner*, de 5 a 70 ° (2θ), passo de 0,01 durante 158 s, tubo de Cobre, 40 kV e 40 mA. Foi utilizada geometria de feixe incidente Bragg-Brentano HD, fenda *soller* 0,02 rad, máscara fixa de 10 mm, fenda fixa anti-espalhamento de 1/2" e fenda fixa divergente de 1/8". No feixe difratado foi montado fenda fixa anti-espalhamento 8 mm e fenda *soller* de 0,02 rad.

4.2.3 Preparo de amostras

As pastas foram produzidas de acordo com a NBR 5752 (ABNT 2014), desconsiderando o uso de agregado miúdo. A amostra referência de cimento branco (CB), e as demais amostras, com substituição de 25% de cimento por um (metacaulim, pó de quartzo ou óxido de ferro calcinado) ou dois materiais (metacaulim com pó de quartzo ou com óxido de ferro).

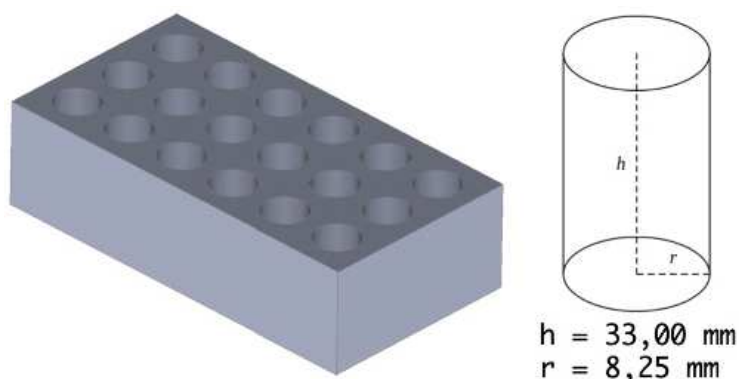
As pastas foram produzidas em sala climatizada do Laboratório de Materiais de Construção a uma temperatura de 25 ± 2 °C de acordo com o processo de mistura descrito nas etapas a seguir:

- Mistura prévia dos materiais secos até homogeneização em Becker plástico, de 1.000 ml de capacidade, utilizando haste de aço inox;
- Adição de água (com aditivo, caso necessário) aos materiais secos e mistura manual durante 50 segundos;
- Mistura mecânica utilizando misturador mposto de Tupia modelo RT 0700c da marca Makita com um conjunto de haste e hélice tipo "Cowles" de 35mm de diâmetro durante 1 minuto e 30 segundos;
- Verificação do espalhamento da pasta;
- Adensamento da pasta utilizando agitador de peneiras da marca Bertel, máquina 1204 e série 9704, por 50 segundos na potência máxima.

Para a verificação do espalhamento foi utilizado o método do cone de Kantro. Neste ensaio foi utilizado papel milimetrado em uma base de vidro para que se possa medir o espalhamento da pasta em três direções, sendo utilizado o resultado médio como o espalhamento de cada amostra.

Após a produção das pastas, para o ensaio de resistência à compressão foram moldados corpos de prova em formas de silicone industrial rígido (Figura 12), com espaços cilíndricos de 36,00 mm de altura e 16,5 mm de diâmetro para preenchimento; e em seguida as formas foram envolvidas com plástico filme em duas camadas até a desforma. Para as análises de TG e DRX, as pastas foram dispostas dentro de tubos plásticos flexíveis de 8 mm de diâmetro, com extremidades seladas com plástico filme.

Figura 12 – Forma de silicone e dimensões dos corpos de prova



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após 24 horas as amostras destinadas à resistência à compressão foram desformadas e, para obter-se corpos de prova com relação altura/diâmetro igual a 2, estes foram retificados nas extremidades em lixadeira de bancada de disco 300 mm, da marca MAKSIWA, equipada com lixa de gramatura 80, até ficarem com a altura de 33,00 mm (respeitando a relação 1:2 do diâmetro e altura) e com faces paralelas. A altura dos corpos de prova variou de acordo com o diâmetro dos corpos de prova, visto que o molde não é rígido como uma forma metálica. Após este processo, foram condicionados em sacos hermeticamente fechados contendo água para manutenção de umidade em 100% na temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, dentro da sala climatizada até atingirem as idades de ensaio, assim como as amostras dos canudos.

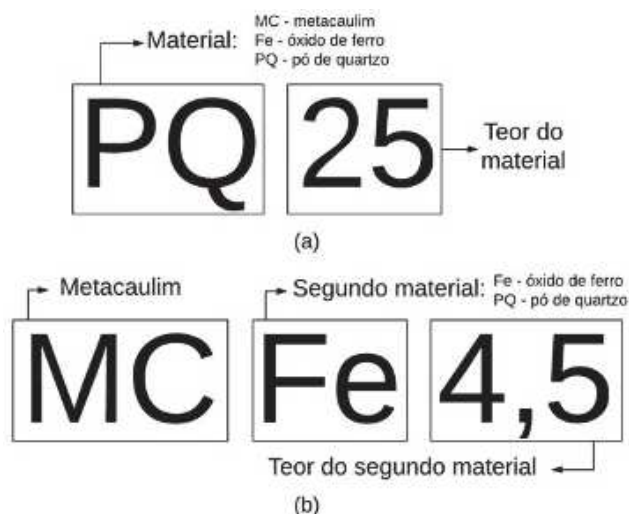
4.2.3.1 Composições das amostras

A primeira proporção se substituiu 25% de cimento pelo material por cada um dos outros materiais: metacaulim, pó de quartzo ou óxido de ferro calcinado. Assim as amostras com cada material podem ser comparadas sem a presença de outros materiais. Na segunda forma manteve-se a substituição de 25% de cimento, mas este percentual é de composições entre metacaulim e óxido de ferro. A terceira forma é semelhante à segunda, mas no lugar do óxido de ferro utilizou-se o pó de quartzo (padrão secundário).

Na Tabela 7 é indicada a quantidade de materiais de acordo com as proporções de materiais em cada amostra. Devido à grande quantidade de amostras e variações das quantidades de materiais, foi elaborado um método (Figura 13) para a definição dos nomes das amostras, e que é descrito a seguir:

- Quando existir apenas um material substituinte, as letras indicam qual é o material e o número indica o teor de substituição, que sempre será de 25%.
- Quando existirem dois materiais substituintes, as duas primeiras letras indicam o uso de metacaulim (MC), e as duas últimas letras indicam qual o outro material que compõe a amostra, óxido de ferro calcinado (Fe) ou pó de quartzo (PQ), seguido pelo teor de substituição em relação ao cimento, sendo de MC a quantidade restante para os 25% de substituição.

Figura 13 – Nomes de amostras com (a) um substituinte (b) dois substituintes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 – Quantitativo de materiais para moldagem

Amostra	Cimento (g)		MC		Fe		PQ		Água	Aditivo (g)		Água/ finos (g/g)
	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(g)	(%)	(g)	
CB	100	300	-	-	-	-	-	-	144	-	-	0,48
MC25	75	225	25,0	75,0	-	-	-	-	144	0,27	0,81	0,48
Fe25	75	225	-	-	25,0	75,0	-	-	144	0,27	0,81	0,48
PQ25	75	225	-	-	-	-	25,0	75,0	144	-	-	0,48
MCFe1,5	75	225	23,5	70,5	1,5	4,5	-	-	144	0,27	0,81	0,48
MCFe3	75	225	22,0	66,0	3,0	9,0	-	-	144	0,23	0,69	0,48
MCFe4,5	75	225	20,5	61,5	4,5	13,5	-	-	144	0,23	0,69	0,48
MCFe6	75	225	19,0	57,0	6,0	18,0	-	-	144	0,23	0,69	0,48
MCFe9	75	225	16,0	48,0	9,0	27,0	-	-	144	0,23	0,69	0,48
MCPQ1,5	75	225	23,5	70,5	-	-	1,5	4,5	144	0,27	0,81	0,48
MCPQ3	75	225	22,0	66,0	-	-	3,0	9,0	144	0,20	0,60	0,48
MCPQ4,5	75	225	20,5				4,5	13,5	144	0,20	0,60	0,48
MCPQ6	75	225	19,0	57,0	-	-	6,0	18,0	144	0,20	0,60	0,48
MCPQ9	75	225	16,0	48,0	-	-	9,0	27,0	144	0,20	0,60	0,48

Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantidade de aditivo utilizada, quando necessária, para as amostras da Tabela 9 foram definidos em estudos pilotos de acordo com a fluidez das pastas, estabelecendo uma margem de $\pm 10\%$ em relação à amostra contendo apenas cimento branco (variando de 74,09 mm a 90,56 mm). Dentro desta margem, buscou-se fixar o teor de aditivo das amostras com substituição de 3, 4,5, 6 e 9 % de cimento pelo segundo material; e para os teores de 1,5% utilizou-se a mesma quantidade da amostra MC25. Os espalhamentos das pastas seguem na Tabela 8.

Tabela 8 – Espalhamento das pastas

Amostras	Aditivo (%)	Espalhamento (mm)	Amostras	Aditivo (%)	Espalhamento (mm)
CB	-	82,33	MC25	0,27	78,33
Fe25	0,27	77,67	PQ25	-	89,33
MCFe1,5	0,27	82,67	MCPQ1,5	0,27	81,67
MCFe3	0,23	74,33	MCPQ3	0,20	76,33
MCFe4,5	0,23	76,00	MCPQ4,5	0,20	78,67
MCFe6	0,23	77,67	MCPQ6	0,20	81,00
MCFe9	0,23	79,33	MCPQ9	0,20	90,33

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que as misturas com substituição de cimento branco por metacaulim ou óxido de ferro necessitam de mais aditivo para obter-se uma fluidez dentro do padrão estabelecido, demonstrando que esses materiais possuem uma maior capacidade de adsorção de água. Já a mistura com pó de quartzo não necessita de aditivo e apresenta um maior espalhamento, assim esse material demonstra uma baixa capacidade de adsorção de água em relação aos demais. Esta característica do pó de quartzo também é comprovada com o aumento do espalhamento das pastas à medida que se reduz o teor de metacaulim e aumenta-se o teor de pó de quartzo. Já nas amostras com substituição secundária de óxido de ferro observa-se também um pequeno aumento do espalhamento com a manutenção da quantidade de água e aditivo; este resultado pode-se associar a uma melhor dispersão com partículas de granulometria heterogênea.

4.2.5 Ensaio das pastas

4.2.5.1 Resistência mecânica e índice de desempenho

Os corpos de prova das amostras foram rompidos e o índice de desempenho calculado corresponde à relação de resistência mecânica entre os padrões e cada amostra. Este índice de desempenho possui exigência mínima, para argamassas, de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 5752), de 90% aos 28 dias. Porém foram realizados ensaios, para análise da evolução de desempenho das amostras aos 3, 7, 28 e 63 dias, sendo 9 corpos de prova de cada idade para realizar a comparação entre amostras e idades.

Os resultados de resistência à compressão dos corpos de prova com relação altura/diâmetro inferior a 2 foram corrigidos de acordo com a correção dos valores previstos na NBR 5739 (ABNT, 2018) mesmo que maiores ou iguais a 1,94. Todas as dimensões foram verificadas três vezes e foi utilizada a média dos valores de cada corpo de prova. Para controle estatístico dos resultados, determinou-se que os conjuntos amostrais teriam desvio padrão inferior a 5,00 e coeficiente de variação inferior a 10,00%. A definição destes padrões visa um refinamento de resultados, excluindo resultados que não possuam representatividade estatística dentro da tendência de cada conjunto de amostras. As informações do ensaio de resistência à compressão encontram-se no Apêndice B.

Após o tratamento de dados utilizado, foram excluídos no máximo 4 resultados em cada conjunto amostral e em seguida submetidos a análise de variância (ANOVA) para verificar a existência de médias estatisticamente diferentes entre as idades das amostras em um intervalo de confiança de 95% e aplicado o teste F, com valores de significância estatística que comprovam o teste. Os resultados da ANOVA estão disponibilizados no Apêndice C.

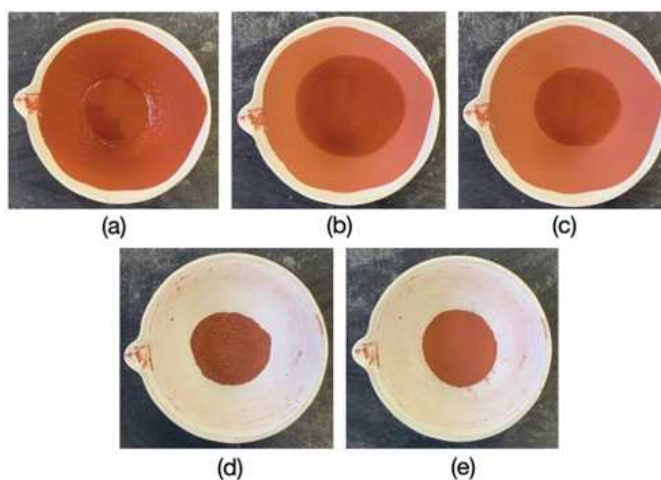
4.2.5.2 Análise térmica

Uma etapa fundamental para a análise térmica é o preparo da amostra. Este ensaio seguiu os mesmos padrões do item 4.2.2.1 e optou-se por realizar estes ensaios logo após o processo de pausa da hidratação.

Nesta pesquisa optou-se por parar a hidratação das pastas removendo a água das amostras utilizando o método da troca de solventes, utilizado por Deschner *et al.* (2012), Fröhlich (2019), Jordani (2020) e Schöler *et al.* (2015). O método consiste em moagem das pastas em grill de ágata até obter-se textura de talco, imersão do material em álcool isopropílico durante 15 minutos, retirado o excesso de líquido, lavado com éter etílico e em seguida novamente retirado o excesso de líquido. Os autores citados anteriormente informaram que o tempo de 8 minutos na estufa a 40 °C foi suficiente para eliminar os solventes, mas não relataram qual a quantidade de material foi utilizada nem a forma que o material foi condicionado no cadinho levado à estufa (se espalhado ou concentrado no fundo).

Sendo assim, foram conduzidos ensaios pilotos, cujos resultados indicaram que quanto maior a quantidade de material, mais tempo era necessário para eliminar os solventes, assim como uma maior área de exposição reduz o tempo necessário para secagem. Desta forma, aproximadamente 6g de cada amostra foi moída no grill de ágata, realizada a troca de solventes e em seguida espalhada em cápsula de evaporação de 120 ml e levada para secagem durante 20 minutos em estufa a 40 °C (Figura 14). Ressalta-se que aos 15 minutos de secagem as amostras foram raspadas da superfície das capsulas de evaporação e homogeneizadas para facilitar a evaporação do solvente presente no material do fundo por mais 5 minutos até a completa secagem.

Figura 14 – Secagem (a) no início (b) 10 minutos (c) 15 minutos (d) homogeneizada (e) 20 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para quantificar o teor de hidróxido de cálcio, seguiu-se as orientações de Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), onde primeiramente foi utilizado o método de integração para descobrir a área do pico de decomposição de CH da curva de DTG empregando-se o software Origin. A área correspondente à perda de massa entre as temperaturas de 400 e 500 °C. Esta perda corresponde à evaporação de água, portanto foi necessário o cálculo estequiométrico, considerando o peso molecular do hidróxido e da água (Equação 6), para identificação da porcentagem de hidróxido de cálcio na amostra.

$$CH_{medido} = \text{área} * \frac{74}{18} \quad [\text{Equação 6}]$$

É necessário a normalização do teor de hidróxido de cálcio medido para pastas de cimento. O cálculo é realizado a partir da Equação 7, considerando a porcentagem de massa a 600 °C (P_{600}) e a relação entre água e cimento (SCRIVENER, SNELLINGS E LOTHENBACH, 2016)

$$CH = \frac{CH_{medido}}{P_{600} * (1+a/c)} \quad [\text{Equação 7}]$$

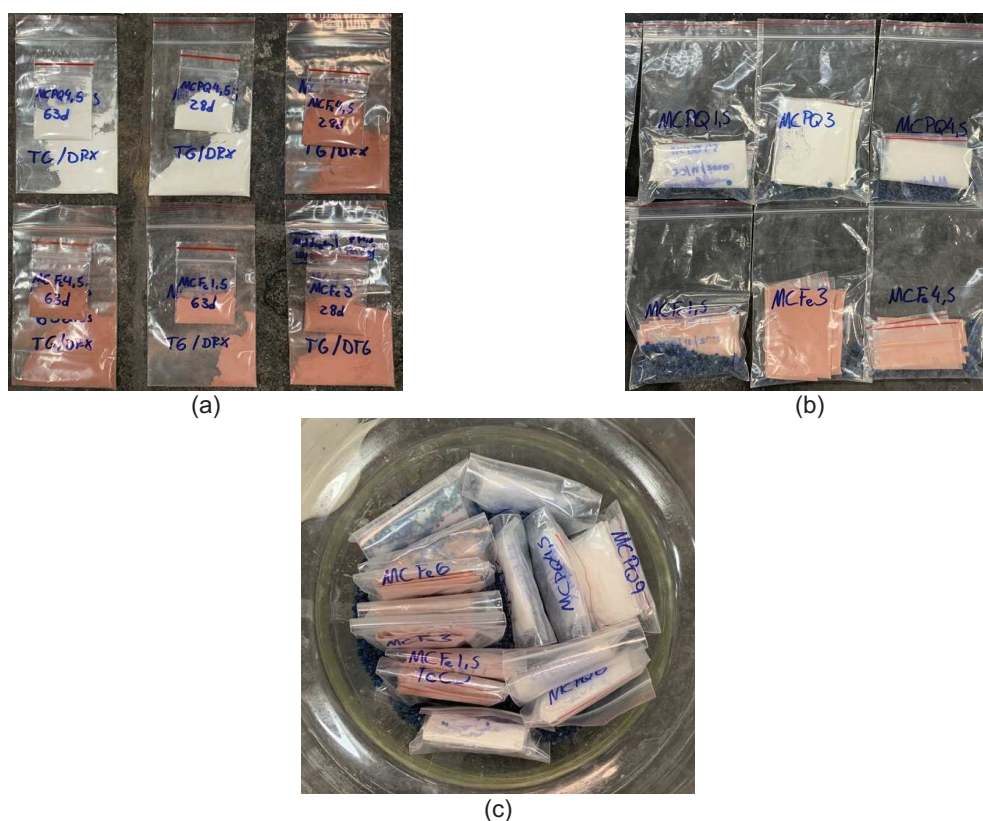
Segundo John *et al.* (2019), a resistência à compressão não é característica de hidratação do cimento, pois com variações de relação água/cimento e implementação

de materiais cimentícios suplementares é possível alterar a resistência de amostras. Desta forma, é necessário o estudo da água combinada, que é a água quimicamente ligada em matrizes cimentícias. Com os resultados da análise térmica calculou-se (Equação 8) a água combinada (C_w), utilizando-se uma porcentagem inicial de massa em determinada temperatura ($W_{inicial}$) e a temperatura final de 550 °C (W_{550}). Para efeito comparativo, neste trabalho foram feitos dois cálculos, utilizando-se temperaturas iniciais de 105 °C e 40 °C.

$$C_w = \frac{W_{inicial} - W_{550}}{W_{550}} \quad [\text{Equação 8}]$$

Após realização das análises térmicas, o material restante de cada amostra foi condicionado em sacos hermeticamente vedados, armazenados em um segundo saco, de acordo com o tipo de amostra, contendo sílica gel e estes sacos com amostras foram guardados em dessecador contendo sílica gel. Este detalhamento pode ser visualizado na Figura 15.

Figura 15 – (a) Amostra (b) segundo saco com amostras com idades diferentes (c) armazenamento em dessecador



(a)

(b)

(c)

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.5.3 Difração de raios X

As amostras foram analisadas em difratômetro de raios X Empyrean Panalytical, configuração reflexão-transmissão com spinner, de 5 a 70 ° (2 theta), passo de 0,01 durante 158 s, tubo de Cu, 40 kV e 40 mA. Foi utilizada geometria de feixe incidente Bragg-Brentano HD, fenda soller 0,02 rad, máscara fixa de 10 mm, fenda fixa anti-espalhamento de 1/2" e fenda fixa divergente de 1/8". No feixe difratado foi montado fenda fixa anti-espalhamento 8 mm e fenda soller de 0,02 rad. E possui detector de área PIXcel 3D-Medipix3 com 255 canais. Nas amostras MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 28 dias e CB, MC25, PQ25, Fe25, MCPQ9 e MCFe9 aos 63 dias optou-se pelo uso do acessório *beam-knife* abaixado com o intuito de uma melhor visualização do *background* nos ângulos iniciais de análise.

Neste ensaio foram utilizadas partes do material das amostras preparadas de acordo com o item 4.2.5.2, armazenadas de acordo com a descrição do item anterior e os mesmos padrões informados no item 4.2.2.3. Foi realizada uma análise qualitativa, ou seja, identificando componentes minerais sem quantificação de fases, de acordo com as fichas cristalográficas da Tabela 9 e comparando difratograma das amostras. E a comparação dos difratogramas de diferentes amostras em diferentes idades foi realizada no intuito de observar variações e formação de produtos hidratados e a influência dos materiais em suas diferentes proporções na hidratação do cimento, sendo gerado um difratograma para cada combinação de materiais em cada idade.

Tabela 9 – Tabela de fichas cristalográficas

Mineral	Fórmula química	Código de referência
Alita	$O_{30,00} Ca_{18,00} Si_{6,00}$	96-154-0705
Anatase	$Ti_{4,00} O_{8,00}$	96-720-6076
Bassanita	$Ca_{12,00} S_{12,00} O_{54,00}$	96-900-5522
Caulinita	$Al_{2,00} Si_{2,00} O_{9,00} H_{4,00}$	96-900-9235
Etringita	$Ca_{12,00} Al_{4,00} S_{6,00} O_{100,00} H_{128,00}$	96-901-5085
Gipsita	$Ca_{4,00} S_{4,00} O_{24,00}$	96-901-3169
Goethita	$Fe_{4,00} O_{8,00} H_{2,00}$	96-100-8769
Hematita	$Fe_{12,00} O_{18,00}$	96-901-5965
Larnita (Belita)	$Ca_{8,00} Si_{4,00} O_{16,00}$	96-901-2791
Flogopita	$K_{1,86} Na_{0,14} Mg_{3,00} Fe_{2,22} Ti_{0,78} Al_{2,24} Si_{5,76} O_{24,00}$	96-901-0182
Portlandita	$Ca_{1,00} O_{2,00} H_{2,00}$	96-100-8782
Quartzo	$Si_{3,00} O_{6,00}$	96-901-3322
Zeólita	$CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 1.7H_2O$	00-021-0132

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

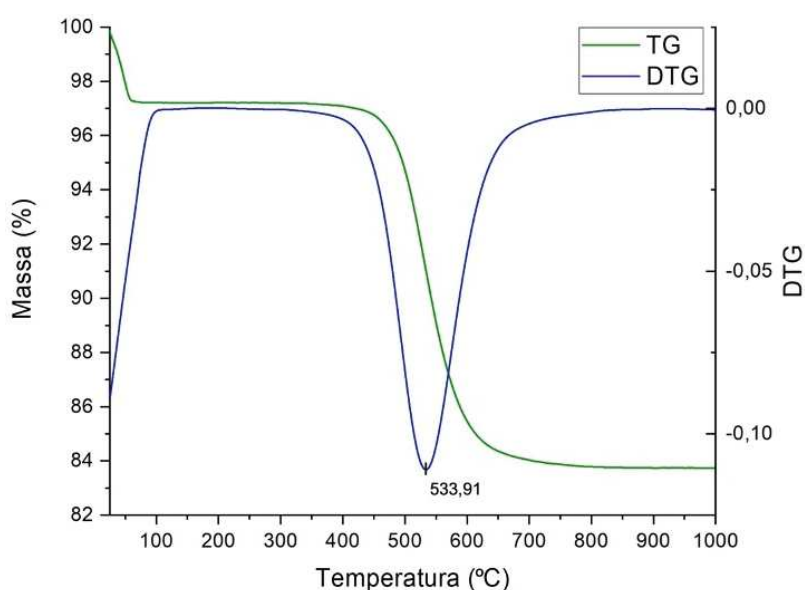
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

5.1.1 Caracterizações químicas

5.1.1.1 Análise Térmica

A análise térmica do caulim (Gráfico 5) indicou perdas de massa da amostra de 2,582% em temperatura até 100 °C e de 13,956% decorrente da desidroxilação da caulinita com pico em 533,91 °C, com início e fim de perda de massa em 354,57 °C e 803,60 °C, respectivamente, sendo coerente com o informado por Chakchouk *et al.* (2009), Kakali *et al.* (2001) e Rashad (2014). Considerando-se a desidroxilação total da caulinita e, com base em cálculos estequiométricos, obtêm-se um teor de 96,006% de caulinita na amostra, 2,582% referente a decomposição até 100 °C e restando 1,412% de impurezas. A razão de inclinação dos segmentos ascendente e descendente da curva de DTG é igual a 0,88, indicando a presença de caulinita com superfície regular, ou seja, sem grandes defeitos superficiais em sua estrutura (AMBROISE, 1984; BICH, 2005; BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009). Destaca-se que a razão é uma característica física, apesar de ser obtida a partir de uma análise térmica, técnica normalmente utilizada para se obter características químicas de amostras.

Gráfico 5 – Análise térmica do caulim



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na análise térmica do caulim foi possível caracterizar as amostras de metacaulim, produzidas de acordo com os métodos descritos no item 4.2.1.1, quanto à taxa de desidroxilação. Considerando-se os resultados de caracterização do teor de caulinita no caulim, chegou-se aos resultados apresentados na Tabela 10, onde a desidroxilação foi calculada a partir da caulinita residual da área de pico formada na DTG das amostras de cada processo térmico empregado.

Tabela 10 – Desidroxilação em cada processo de calcinação

Processo	Temperatura de pico (°C)	Caulinita Residual (%)	Desidroxilação (%)
650-15	551,08	22,97	77,03
650-30	699,99	9,10	90,90
650-45	711,68	7,26	92,74
700-15	556,00	15,61	84,39
700-30	755,31	3,24	96,76
700-45	799,42	2,77	97,23
750-15	781,72	2,83	97,17
750-30	792,01	2,09	97,91
750-45	sem formação de pico	0,95	99,05
800-15	sem formação de pico	1,25	98,75
800-30	sem formação de pico	0,99	99,01
800-45	sem formação de pico	0,21	99,79

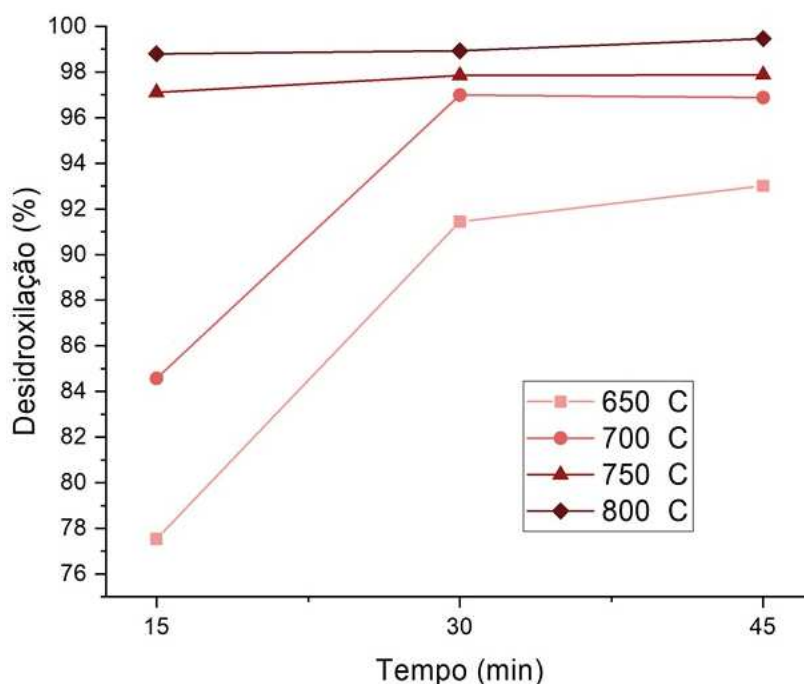
Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível verificar um aumento da temperatura de pico e, conseqüentemente, um deslocamento da curva de desidroxilação à medida que os processos térmicos demandavam um emprego maior de energia. Associa-se este comportamento a uma maior exigência energética para se remover hidroxilas mais internamente ligadas e protegidas no empacotamento molecular. Considera-se que estes picos sejam de desidroxilação de caulinita residual, pois análise térmica do caulim apresentou apenas o pico de perda de massa referente à transformação de caulinita em metacaulinita.

Diante da taxa de desidroxilação, temperatura e tempo de calcinação, optou-se pelo processo 750-15 (750 °C e tempo total de calcinação de 68 minutos), que possui uma taxa de desidroxilação de 97,17%. Em relação às amostras com desidroxilação semelhante, a amostra do processo 700-45, apesar de necessitar de uma temperatura menor, possui um tempo de calcinação de 94 minutos, 26 minutos a mais, e possui taxa de desidroxilação 0,06% maior; e a amostra do processo 800-15 necessita de um

processo com temperatura maior e que dura 77 minutos, 9 minutos a mais, para atingir a temperatura de patamar para um ganho de 1,58% de desidroxilação em relação à amostra do 750-15. Desta forma a escolha baseou-se em uma menor temperatura e menor tempo total de calcinação para uma desidroxilação mais próxima a 100%. No Gráfico 6 tem-se a evolução da desidroxilação de cada temperatura e em relação a cada tempo de calcinação utilizado.

Gráfico 6 – Tempo x Desidroxilação em cada temperatura



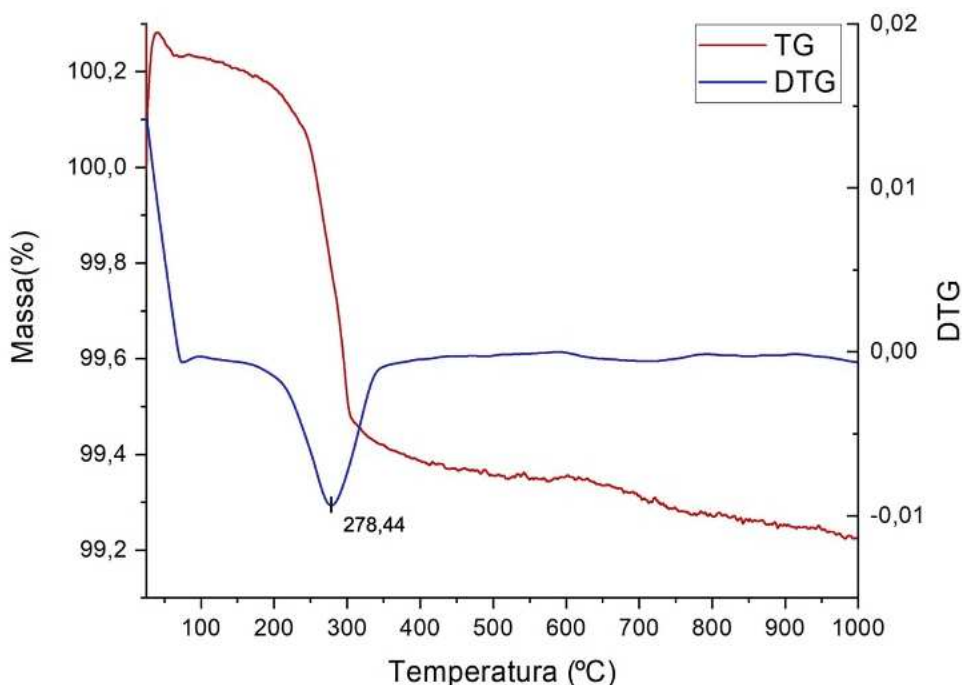
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ressalta-se que o procedimento escolhido se aplica ao caulim utilizado nesta pesquisa, assim um material com características diferentes pode apresentar resultados distintos. O caulim utilizado possui semelhança com o caulim K3 estudado por Bich, Ambroise, Péra (2009), ambos são desordenados e possuem taxas de desidroxilação semelhantes em processos térmicos similares. Mas apesar da semelhança, o caulim utilizado pelos autores apresenta caulinitas um pouco mais desordenadas e com mais irregularidades superficiais, o que facilita o processo de desidroxilação.

Nas análises térmicas do óxido de ferro (Gráfico 7) é possível observar uma pequena perda de massa com pico em 278,44 °C, correspondente à desidroxilação da goethita, transformando-se em hematita. Com esta análise permite-se afirmar que o ferro presente no material utilizado, ao ser calcinado em processo igual ao de

produção do metacaulim, possuirá apenas hematita como óxido de ferro em sua composição.

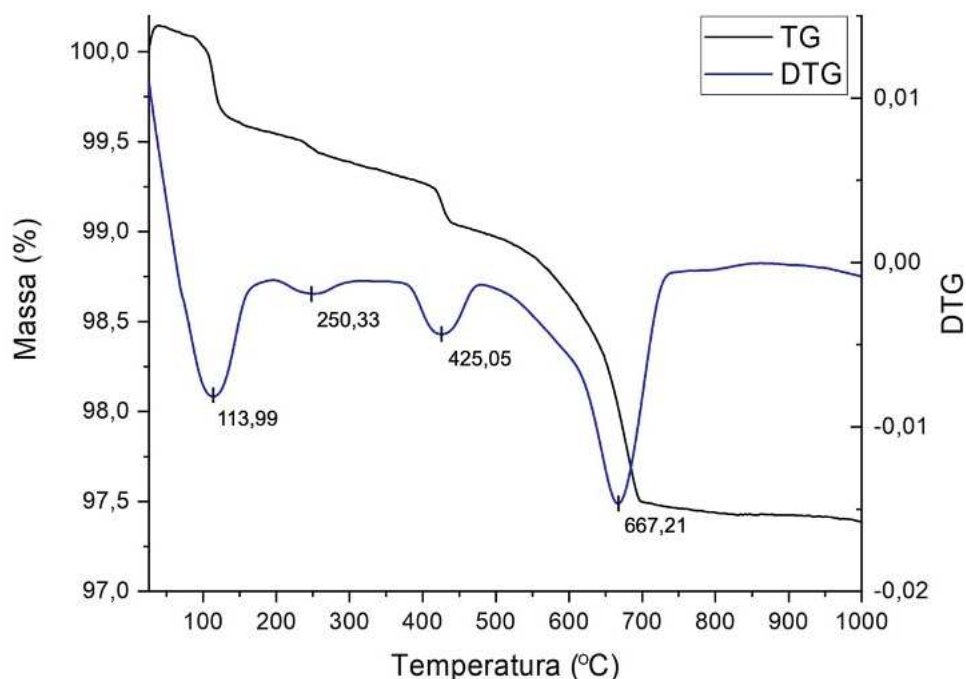
Gráfico 7 – Análise térmica do óxido de ferro



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do Gráfico 8, referente à análise térmica de caracterização do cimento branco, e utilizando-se as informações de decomposição térmica de produtos hidratados do cimento descritas por Scrivener, Snellings, Lothenbach (2016), é possível verificar a presença de gipsita associada à etringita no pico temperaturas aproximadas entre 65 °C e 180 °C; o pico entre 200 °C e 300 °C, associado ao pico entre 360 °C e 480 °C é indicativo da existência de hidrotalcita na amostra; o pico entre 360 °C e 480 °C também pode demonstrar a presença de hidróxido de cálcio, já que existe uma intercessão entre início do pico de hidróxido coincide e o final do pico característico da hidrotalcita, além da presença de hidróxido também ser observada no pico entre 480 °C e 740 °C. Após este último pico observa-se uma pequena curva no gráfico da DTG, com uma pequena perda de massa entre 750 °C e 820 °C, correspondente a materiais carbonáticos. Devido a esta última perda de massa não ser mais acentuada, entende-se como sendo uma carbonatação de produtos da pré-hidratação ou de uma pequena adição de material carbonático adicionado como fíler no processo de produção do cimento branco.

Gráfico 8 – Análise térmica do cimento



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise térmica do cimento, houve uma perda total de 2,61% da massa da amostra analisada. As áreas referentes aos picos indicados pelas temperaturas na representam a proporção de massa de amostra que foi decomposta e são detalhadas na Tabela 11 a seguir:

Tabela 11 – Detalhamento de picos da análise térmica do cimento

Pico	Temperatura (°C)	Área (%)	Provável componente
1	113,99	0,43613	Gipsita, etringita, C-S-H
2	250,33	0,04903	Hidrotalcita, mono carbonato
3	425,05	0,18037	Hidrotalcita, CH
4	667,21	1,31014	CH, monocarbonato

Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se, também, que pequenas variações de perda de massa, ou até mesmo de ganho, e deslocamentos no gráfico da derivada estão associadas a ruídos inerentes à própria análise. Estes ruídos da análise podem ser verificados nas temperaturas mais baixas das análises térmicas do óxido de ferro, do cimento e dos metacaulins com as maiores taxas de desidroxilação, por se tratar de resultado com pouca perda de massa. Portanto, uma pequena variação no resultado, por vezes, pode estar associada a um ruído, e não à uma real variação de massa.

5.1.1.2 Fluorescência de Raios X

As caracterizações químicas dos materiais estão apresentadas na Tabela 12. No Apêndice A encontram-se as composições químicas das combinações de materiais utilizados com cimento em cada amostra.

Tabela 12 – Fluorescência de raios X dos materiais

Composto Químico	Cimento	Caulim	Metacaulim	Óxido de Ferro	Pó de Quartzo
SiO₂	20,21	44,09	51,08	1,92	98,27
Al₂O₃	4,05	37,76	43,74	0,29	1,04
Fe₂O₃	0,26	0,67	0,77	93,96	0,12
CaO	67,50	0,08	0,10	0,10	0,02
Na₂O	1,21	ND	ND	ND	ND
MgO	0,80	0,63	0,73	1,53	0,02
P₂O₅	0,13	0,48	0,55	0,38	0,01
SO₃	2,14	0,10	0,11	ND	ND
Cl	ND	0,19	0,22	0,09	ND
K₂O	0,56	0,04	0,04	ND	0,22
TiO₂	0,09	0,54	0,63	ND	0,04
Cr₂O₃	0,08	<0,01	<0,01	0,16	ND
MnO	0,01	ND	ND	0,08	ND
NiO	ND	ND	ND	0,07	ND
CuO	ND	<0,01	<0,01	0,28	ND
PbO	ND	0,01	0,01	0,05	ND
P.F.	2,97	15,42	2,01	1,07	0,26
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ND – Não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor.

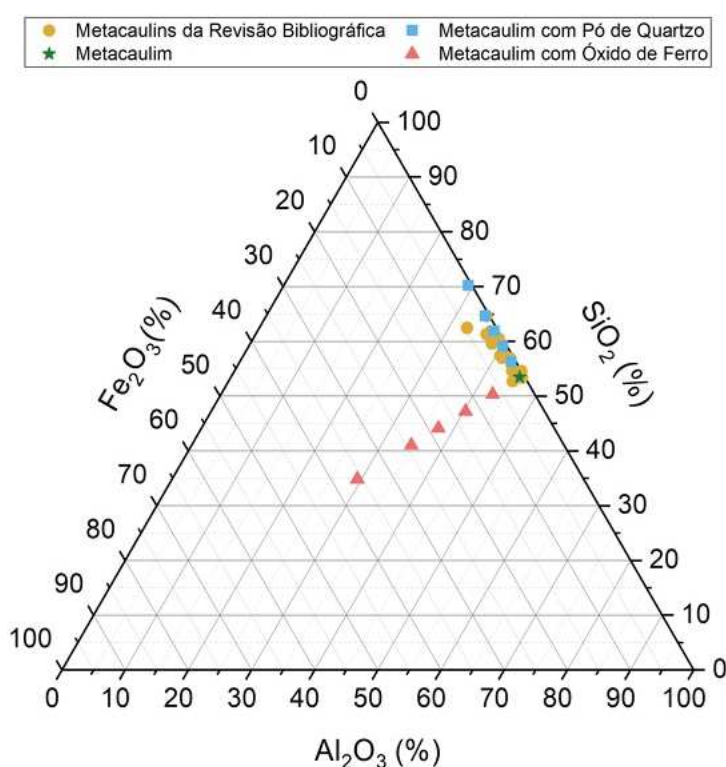
Observa-se na Tabela 9 que o caulim possui uma relação de 1,168 entre SiO₂ e Al₂O₃, indicando um alto teor de pureza, pois, como visto no item 2.1, a razão ótima é de 1,16. Outra evidência de poucas impurezas é a alvura do caulim, indicativo de um baixo teor de Fe₂O₃, que é confirmado com o valor de 0,63%. A composição química do metacaulim atende aos requisitos normativos previstos pela NBR 15894 (ABNT, 2010), como mostrado na Tabela 4; e encontra-se na faixa de composição dos principais óxidos pozolânicos de acordo com o Gráfico 2.

Também, é possível verificar uma elevada pureza do óxido de ferro e do pó de quartzo utilizados, com 93,96% e 98,27% de composição de seus principais óxidos mais estáveis. O cimento branco, como indica a coloração, possui pouco teor de óxido de ferro, além de um teor de CaO ligeiramente superior aos cimentos utilizados em pesquisas recentes nos trabalhos de Fernandes (2018), com 63,99%, Fröhlich (2019),

com 62,70%, Jordani (2020), com 60,60%, Lunardi (2021) com 64,36%; E está compatível com cimentos brancos utilizados por Ghorbel e Samet (2013), Shi *et al.* (2019) e El-Kattana, Abdelzahera e Farghalib (2020). Além disto, perda ao fogo do cimento é coerente com a sua perda de massa na análise termogravimétrica de 2,61%, observada no Gráfico 8.

A partir dos quantitativos de materiais encontrados na Tabela 7 e dos resultados de fluorescência de raios X da Tabela 12, é possível montar um diagrama ternário (Gráfico 9) com a composição química dos metacaulins produzidos com a adição de pó de quartzo ou óxido de ferro. Sabendo-se do elevado grau de pureza do metacaulim produzido neste trabalho, pode-se observar que os metacaulins produzidos com adição de pó de quartzo ocupam a mesma região que caulins observados em outras pesquisas, e os caulins com maior teor de óxido de ferro ocupam uma área mais central no diagrama.

Gráfico 9 – Diagrama ternário de óxidos pozolânicos dos metacaulins produzidos e pesquisados



Fonte: Elaborado pelo autor.

Seguindo-se a mesma linha de raciocínio, verifica-se a pureza dos metacaulins produzidos com adições de outros materiais a partir da relação entre sílica e alumina conforme a Tabela 13. O metacaulim puro, produzido a partir do caulim da bacia do

Rio Capim, possui relação de 1,168. Observa-se que com o aumento do teor de pó de quartzo nas amostras a relação também aumenta, já que se insere mais óxido de silício nas amostras; e com a adição de óxido de ferro, a relação aumenta pouco, já que o teor dos materiais é alterado apenas pela nova proporção após a inserção de outro componente.

Tabela 13 – Relação entre óxidos de silício e alumínio das amostras produzidas

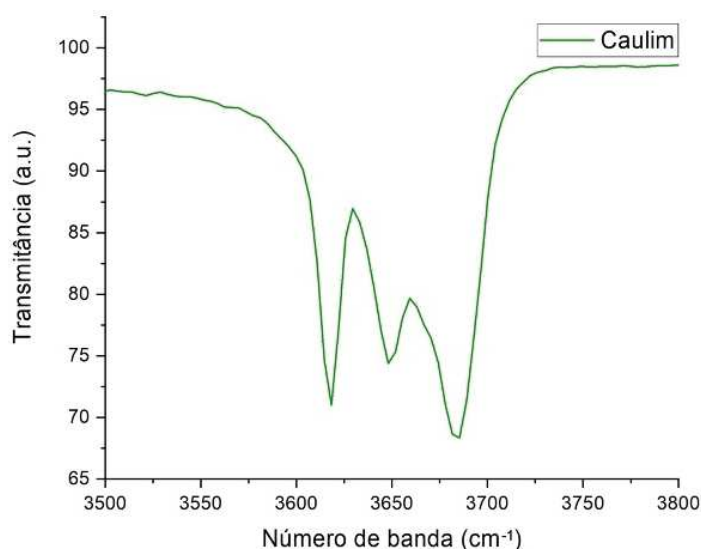
Amostras	Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Amostras	Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
MCPQ1,5	1,309	MCFe1,5	1,170
MCPQ3	1,469	MCFe3	1,173
MCPQ4,5	1,652	MCFe4,5	1,176
MCPQ6	1,863	MCFe6	1,179
MCPQ9	2,399	MCFe9	1,188

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier

O resultado do FTIR consta no Gráfico 10, e, a partir dos valores da transmitância nas bandas estudadas, calculou-se P_0 e P_2 conforme as Equações 1 e 2 no item 2.1. O valor de P_0 é 0,84 e o P_2 não pode ser determinado devido à inexistência da banda espectral de 3650 cm^{-1} . Estes resultados são característicos de caulinita desordenada, o que justifica processos com pouco tempo de calcinação para se obter uma maior taxa de desidroxilação (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009).

Gráfico 10 – Espectro de FTIR do caulim



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta análise complementa a caracterização da caulinita presente no caulim estudado em relação às duas características que, em revisão bibliográfica, demonstraram ser as mais relevantes no processo de desidroxilação: organização molecular e regularidade superficial. Estas duas características, juntas, determinam a exposição molecular da caulinita no ambiente de calcinação, definindo, assim, a eficiência de processos térmicos na produção de metacaulim.

5.1.2 Caracterizações físicas

A Tabela 14 mostra os resultados de granulometria por difração a laser, área superficial e massa específica dos materiais utilizados na produção das pastas. Estas informações são importantes, de acordo com Mehta e Monteiro (2015), devido ao maior poder reativo de cimentos com menor granulometria, liberando mais produtos hidratados que fortalecerão a matriz cimentícia e mais hidróxido de cálcio que poderá reagir com materiais pozzolânicos. Quanto a fileres, para Dal Molin (2011), uma baixa granulometria auxilia no efeito nucleação de partículas de cimento e melhora o empacotamento da matriz. Já em relação a pozolanas, uma maior finura do material eleva a sua área superficial e, conseqüentemente o seu poder reativo também aumenta (CHOTOLI *et al.*, 2015; HEMALATHA, RAMASWAMY, 2017; TIRONI *et al.*, 2013; TIRONI *et al.*, 2017).

Tabela 14 – Caracterização física dos materiais

Característica	Cimento Branco	Metacaulim	Óxido de ferro	Pó de Quartzo
D ₁₀ (µm)	6,86	1,59	0,13	1,31
D ₅₀ (µm)	14,45	3,86	0,27	3,38
D ₉₀ (µm)	27,09	9,72	0,53	8,18
Área superficial (m ² /g)	1,46	21,87	14,55	1,74
Massa específica (g/cm ³)	2,98	2,53	4,74	2,62

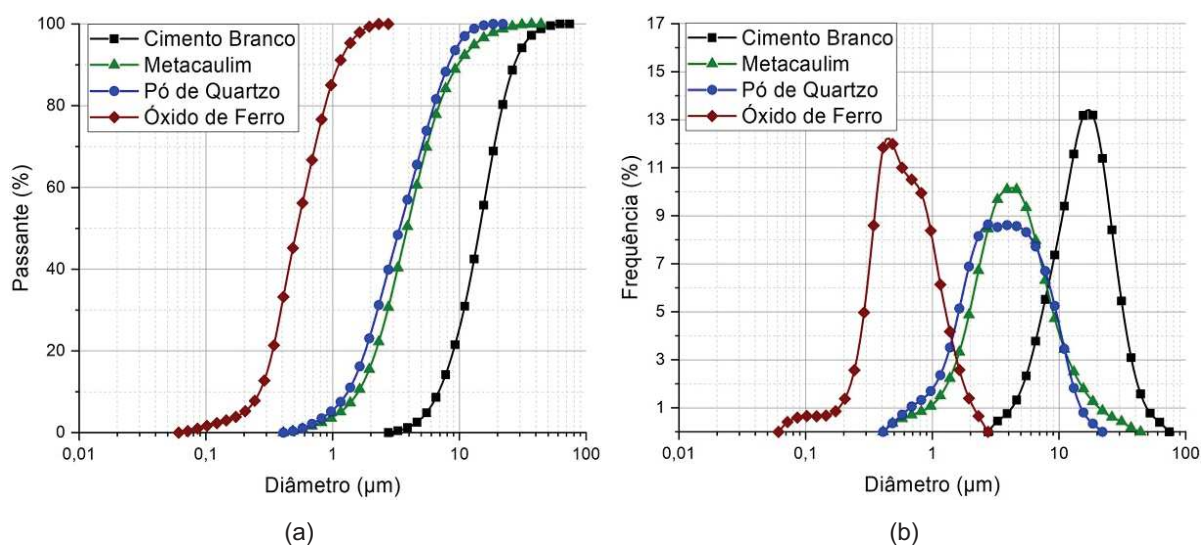
Fonte: Elaborado pelo autor.

A baixa granulometria e elevada área superficial do óxido de ferro proporcionaram uma maior possibilidade reativa ao material e elevaram seu potencial como fíler, tendo seu D₅₀, aproximadamente, 53 vezes maior que o mesmo resultado do cimento e sua área superficial, aproximadamente, 10 vezes maior. O caulim e o metacaulim apresentam área superficial de 8,23 m²/g e 21,87 m²/g respectivamente, indicando um aumento de 165,73% devido ao processo térmico. Inicialmente as

placas de caulinitas são ligadas por hidroxilas (Figura 2), reduzindo a área superficial das partículas, e com a perda das hidroxilas no processo térmico, as placas perdem a ligação química que as unia, ocasionando este grande aumento em sua área superficial (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009). O método de BET para obtenção de área superficial dos materiais é influenciada, segundo Berodier e Scrivener (2014), pelo formato, textura, presença de poros, rugosidades e fissuras nas partículas do material; portanto o formato lamelar e a ausência de ligação entre as moléculas contribuem diretamente para a sua elevada área superficial e potencializa a sua atividade reativa.

No Gráfico 11 é possível visualizar a semelhança entre as distribuições granulométricas do metacaulim e do pó de quartzo. Também é possível observar que os maiores grãos de óxido de ferro são menores que as menores frações do cimento e menores que a maioria das partículas de pó de quartzo e metacaulim.

Gráfico 11 – (a) curva granulométrica (b) distribuição granulométrica dos materiais

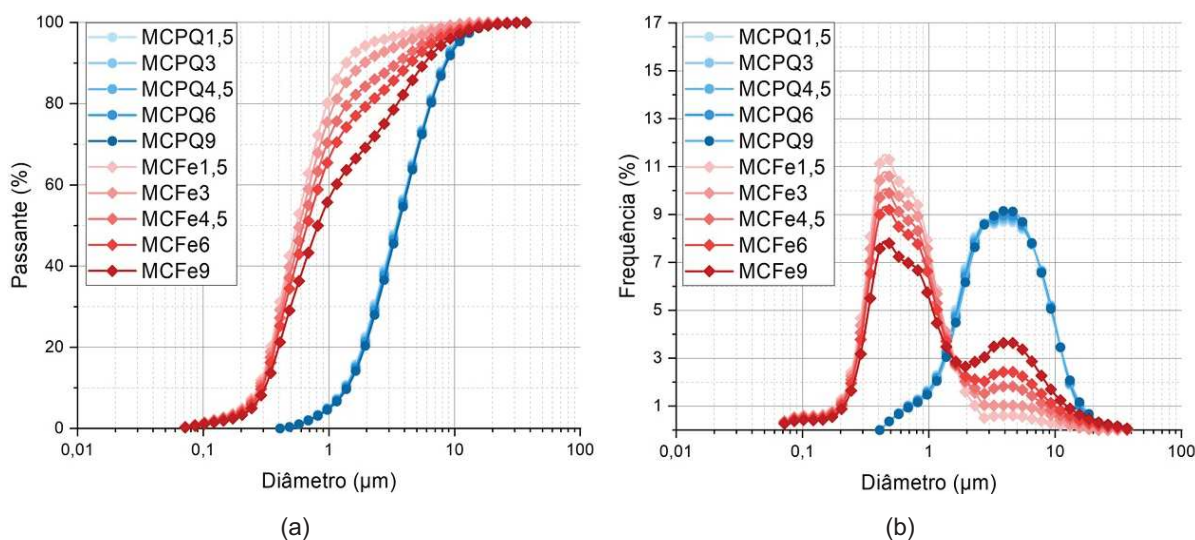


Fonte: Elaborado pelo autor.

Traçou-se as curvas de distribuição granulométrica das amostras (Gráfico 12) a partir dos seus teores de materiais contidos na Tabela 13. Estas composições granulométricas correspondem à multiplicação do teor de cada material por cada fração granulométrica dos materiais obtida no ensaio de granulometria a laser, portanto não foram realizados novos ensaios para cada amostra. Devido à semelhança do tamanho das partículas do metacaulim e do pó de quartzo, existe uma sobreposição das curvas das amostras contendo estes dois materiais. Já na curva das amostras com óxido de ferro e metacaulim, observa-se que, à medida que se

aumenta o teor de óxido de ferro, as duas curvas iniciam uma mescla, formando dois picos de frações distintas na frequência e ocorre um afastamento da curva da frequência acumulada para a direita, também proporcionada por esta heterogeneidade de partículas.

Gráfico 12 – (a) curva granulométrica (b) distribuição granulométrica das composições



Fonte: Elaborado pelo autor.

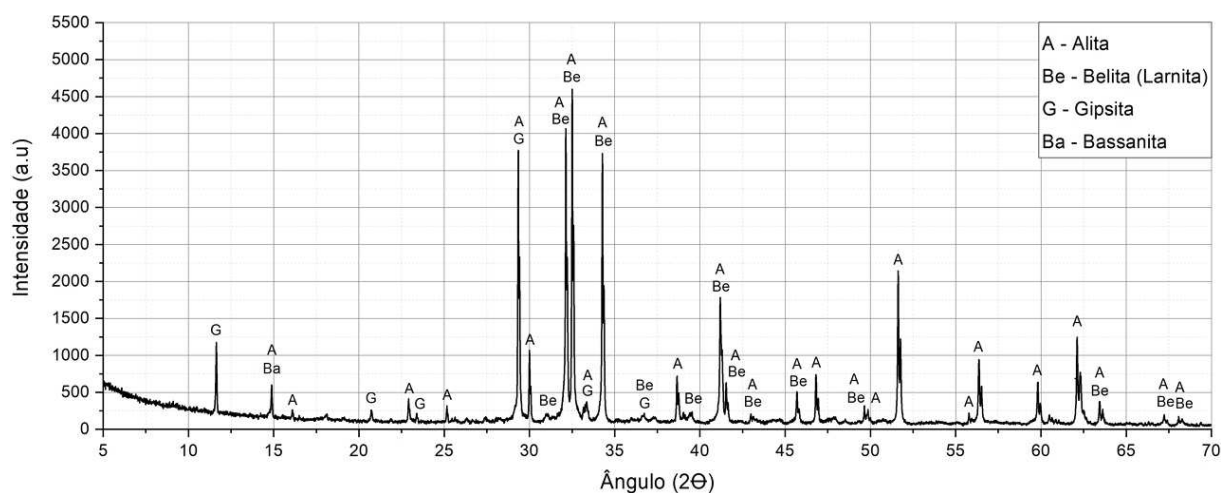
5.1.3 Caracterização mineralógica

Os difratogramas obtidos são importantes para a identificação de minerais presentes nas amostras e comprovar a existência de elementos apontados pelo ensaio de fluorescência de raios X. Assim como para a identificação de materiais não cristalinos, a partir do deslocamento da linha de base do difratograma e formação de halo amorfo.

O cimento branco utilizado na pesquisa apresenta fases cristalinas de alita e belita, gipsita (gesso) e bassanita (gesso semi-hidratado). Neste difratograma (Gráfico 13) não foram identificados minerais carbonáticos, sendo coerente com a curva termogravimétrica do Gráfico 8 e a baixa perda ao fogo, de 2,97%, apresentada na análise de FRX (Tabela 12). O ângulo $14,74^\circ 2\theta$ é o de maior intensidade do mineral bassanita, que sobrepõe o ângulo $14,89^\circ 2\theta$ do mineral alita, que apresenta baixa intensidade em sua ficha cristalográfica (5,6%). A presença do mineral bassanita ajuda a explicar os pequenos picos de produtos hidratados da termogravimetria do cimento, pois confirma que a amostra de cimento foi pouco exposta a umidade; assim

como não foram identificados produtos hidratados cristalinos devido ao seu baixo teor na amostra. Outra característica do cimento que também se confirma é a ausência de ferro em sua composição mineralógica, pois não se identificou fases cristalinas de ferro-aluminatos (C_4AF).

Gráfico 13 – Difratoograma de raios X do cimento branco



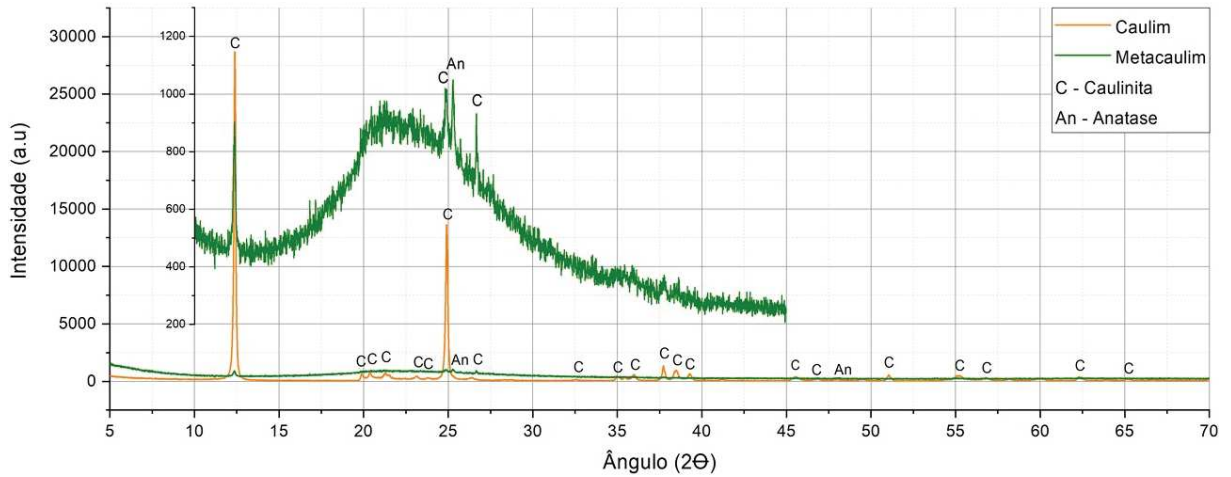
Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização mineralógica do caulim (Gráfico 14) mostrou picos intensos de caulinita, sem a presença de outros minerais. Com o processo térmico e transformação de fases cristalinas em fases amorfas, pode-se visualizar o deslocamento da linha de base do difratograma do metacaulim (entre os ângulos 15° e $40^\circ 2\theta$), comum neste tipo de material (BICH, AMBROISE, PÉRA, 2009; TIRONI *et al.*, 2013; TIRONI *et al.*, 2014). Na identificação de minerais da amostra de metacaulim (Gráfico 14), é possível verificar a presença de anatase, não visualizada inicialmente na amostra de caulim devido à alta intensidade dos picos de caulinita e sobreposição de pico. Mas com a transformação de caulinita em metacaulinita, foi possível a verificar picos próximos ($24,994^\circ 2\theta$ e $25,302^\circ 2\theta$ para caulinita e anatase respectivamente) e concluir pela existência de anatase nas amostras de caulim e metacaulim.

Esta sobreposição de picos também foi identificada por Hollanders *et al.* (2016) e Tironi *et al.* (2012) em difrações de raios X de caulins, e o pico de anatase só é observado após a calcinação do caulim e consequente redução da intensidade dos picos de caulinita. A pequena fração de anatase encontrada na análise mineralógica vai de encontro com a análise térmica do caulim no item 5.1.1.1, onde foi encontrado 1,412% de impurezas e com resultados obtidos por Barata (2006), Barata e Angélica (2012) e Cherata (2016). O halo amorfo entre os ângulos mostrados no Gráfico 14

também foi observado por Hollanders *et al.* (2016), Taylor-Lange *et al.* (2015) e Tironi *et al.* (2012) comparando os materiais antes e depois de serem calcinados.

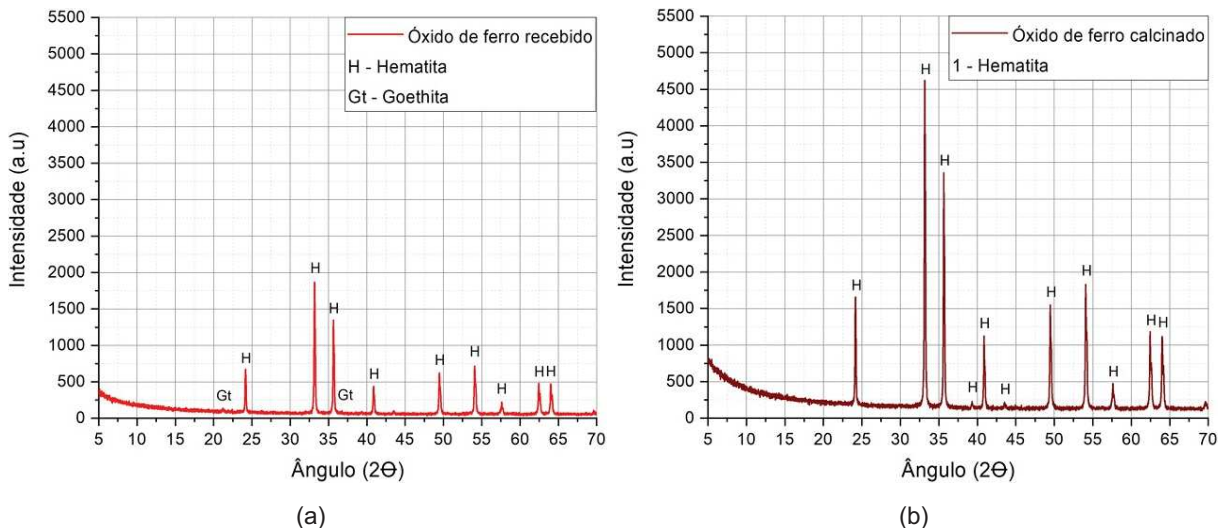
Gráfico 14 – Difratoograma de raios X: caulim e metacaulim



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao óxido de ferro utilizado nesta pesquisa, a partir da análise termogravimétrica (Gráfico 7), foi constatada a presença de goethita na amostra, que, após a calcinação do material, oxidou, transformando-se em hematita, fato condizente com o estudo de Chen (2013). Esta ocorrência se comprova com a análise mineralógica do óxido de ferro fornecido e calcinado (Gráfico 15). Também se observa que os picos de hematita possuem maior intensidade no difratograma do óxido de ferro calcinado, demonstrando que o processo térmico facilita o arranjo cristalino da hematita.

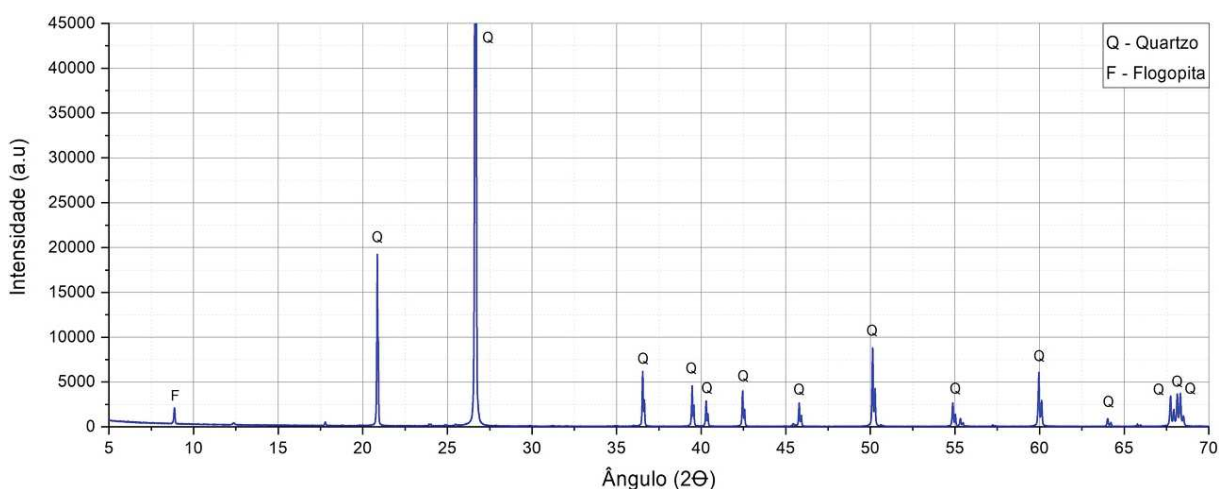
Gráfico 15 – Difratoograma de raios X do óxido de ferro (a) fornecido (b) calcinado



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Gráfico 16 mostra o difratograma do pó de quartzo, com picos intensos e sem deslocamento da linha de base, demonstrando ser um material extremamente cristalino. Foi detectado no ângulo $8,833^\circ 2\theta$ um pico referente à flogopita, mas seus ângulos característicos de picos encontram-se sobrepostos pelos picos de quartzo. A cristalinidade do quartzo lhe concede a característica de ser um material inerte às reações de hidratação do cimento, como comprovado por Fröhlich (2019), podendo participar desta apenas como agente nucleador devido a sua granulometria.

Gráfico 16 – Difratograma de raios X do pó de quartzo



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 ENSAIOS DAS PASTAS

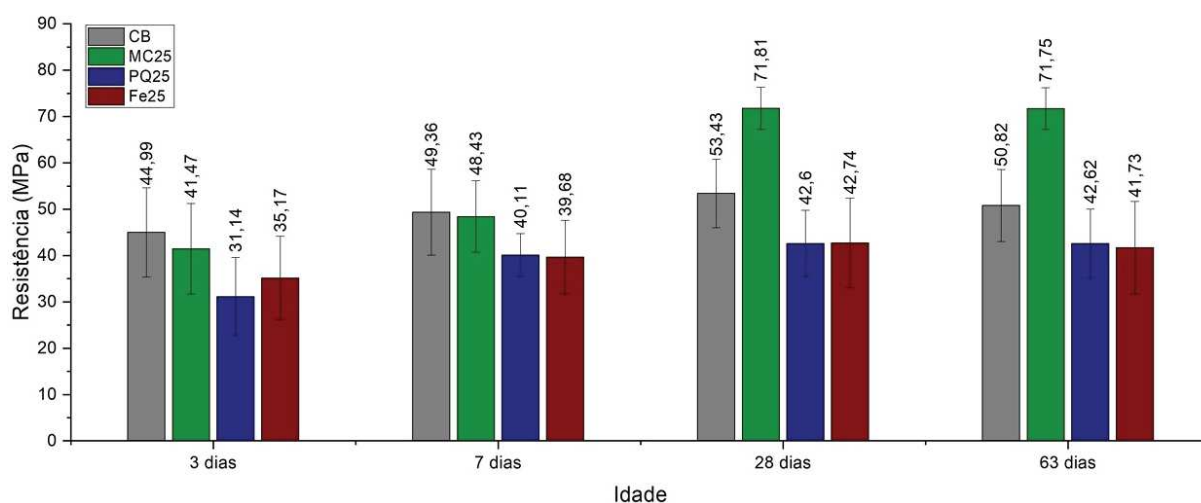
Neste item serão mostrados e discutidos os resultados referentes às análises realizadas com as pastas produzidas com diferentes teores de materiais.

5.2.1 Resistência mecânica e índice de desempenho

Com a realização da ANOVA dos resultados do ensaio, é possível constatar a significância das médias obtidas. O Gráfico 17 informa os resultados das amostras de cimento branco e de amostras com substituição de 25% por metacaulim, pó de quartzo ou óxido de ferro. Nota-se que logo aos 7 dias acontece uma estabilização da hidratação da amostra CB, sem grande variação na resistência média com o avanço das idades. A estabilização da resistência à compressão aos 7 dias, também é observada nas amostras PQ25 e Fe25, além de apresentarem resistências sem diferenças significantes em todas as idades, indicando que o óxido de ferro utilizado

pode ser inerte, como o pó de quartzo, para as reações de hidratação de cimento Portland. Outro fator que se deve atentar é que a grande diferença entre as granulometrias e áreas superficiais do pó de quartzo e do óxido de ferro não surtiram efeito distintos neste resultado de resistência à compressão, podendo existir um limite de finura de partículas que proporcionam um melhor empacotamento e efeito nucleação. Outra explicação é a menor efetividade do efeito fíler do pó de quartzo quando comparado a fileres calcários (BERODIER, SCRIVENER, 2014; FRÖHLICH, 2019).

Gráfico 17 – Resistência à compressão de amostras padrão



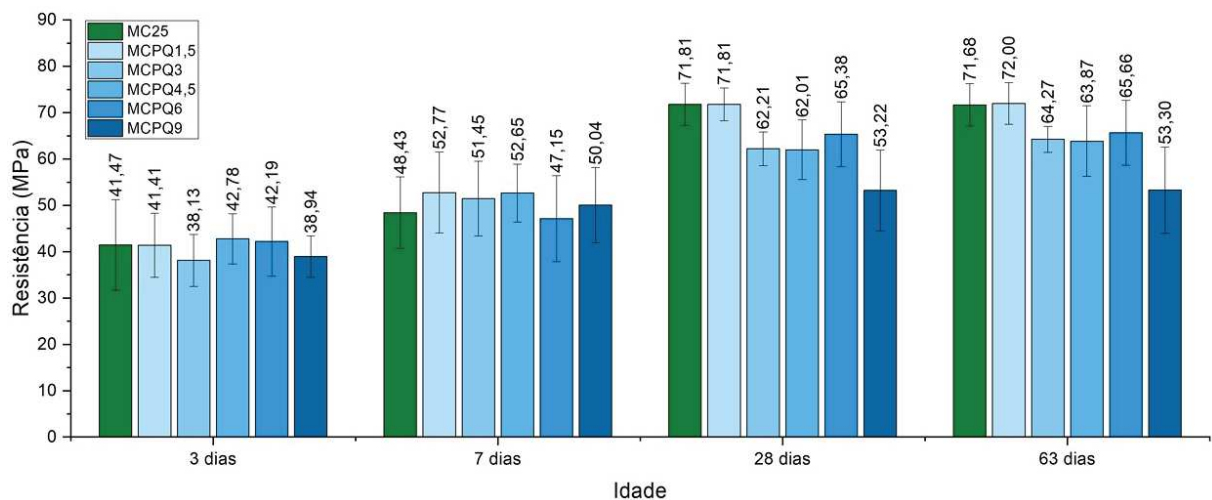
Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra MC25 apresentou atividade pozolânica do metacaulim logo aos 3 dias, com resultado médio superior aos traços PQ25 e Fe25; e resultado próximo ao da amostra CB. A rápida hidratação do cimento propicia uma rápida disponibilidade de hidróxido de cálcio, e o rápido ganho de resistência em função da atividade pozolânica deve-se ao fato da metacaulinita ser originária de caulinitas desordenadas, que, com a desidroxilação, aumentam a desorganização e elevam o poder reativo pelo aumento da área superficial, também observado por Bich (2005).

Aos 7 dias, o metacaulim utilizado proporciona um ganho de resistência devido à reação pozolânica, suprimindo a menor quantidade de cimento Portland e igualando a resistência da amostra padrão, pois, segundo Liguore *et al.*, (2019), a reação pozolânica de argilas calcinadas iniciam logo nos primeiros dias de hidratação. E aos 28 dias entende-se que as reações estabilizaram, pois não houve variação significativa na resistência aos 63 dias.

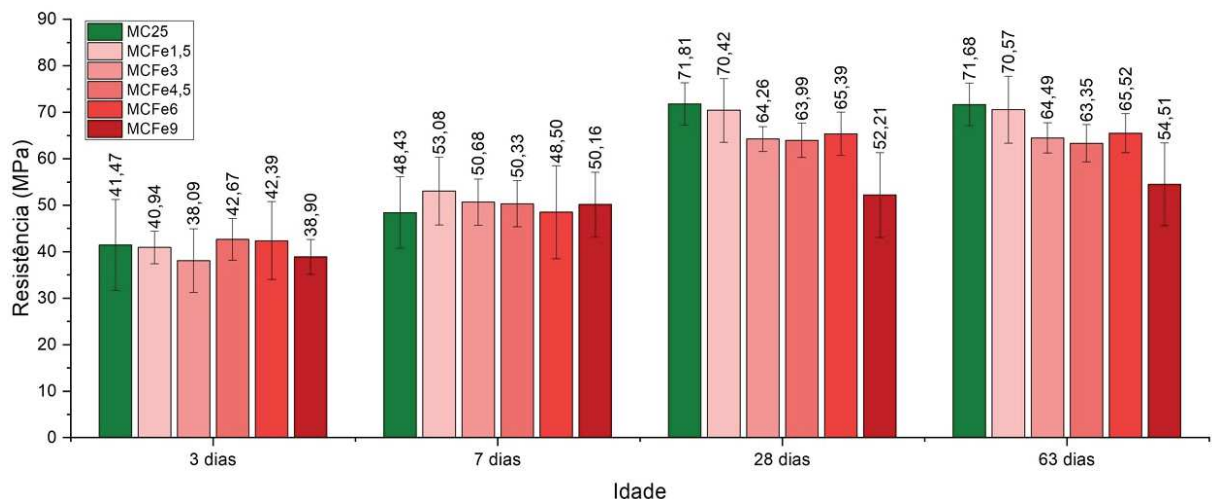
Os resultados de resistência à compressão das amostras com combinações de metacaulim e pó de quartzo e com metacaulim e óxido de ferro são apresentados no Gráfico 18 e Gráfico 19 respectivamente. De forma geral, os resultados dos gráficos são semelhantes, não indicando diferença de comportamento entre pó de quartzo e óxido de ferro na resistência ao longo do tempo.

Gráfico 18 – Resistência à compressão de amostras com teores de metacaulim e pó de quartzo



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 19 – Resistência à compressão de amostras com teores de metacaulim e óxido de ferro



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de MC25, MCPQ1,5 e MCFe1,5 são semelhantes, o que indica a existência de um baixo percentual de metacaulim no MC25 que não reage, mas o

efeito de nucleação e empacotamento do pó de quartzo e do óxido de ferro na matriz cimentícia compensam esta menor quantidade de material pozzolânico. A maior diferença observada é aos 7 dias, onde a resistência das amostras MCPQ1,5 e MCFe1,5 apresentam melhor resultado, o que pode estar associado ao efeito filler e de nucleação com pequena quantidade de materiais finos, favorecendo a cinética das reações de hidratação do cimento e pozzolânicas (DAL MOLIN, 2011).

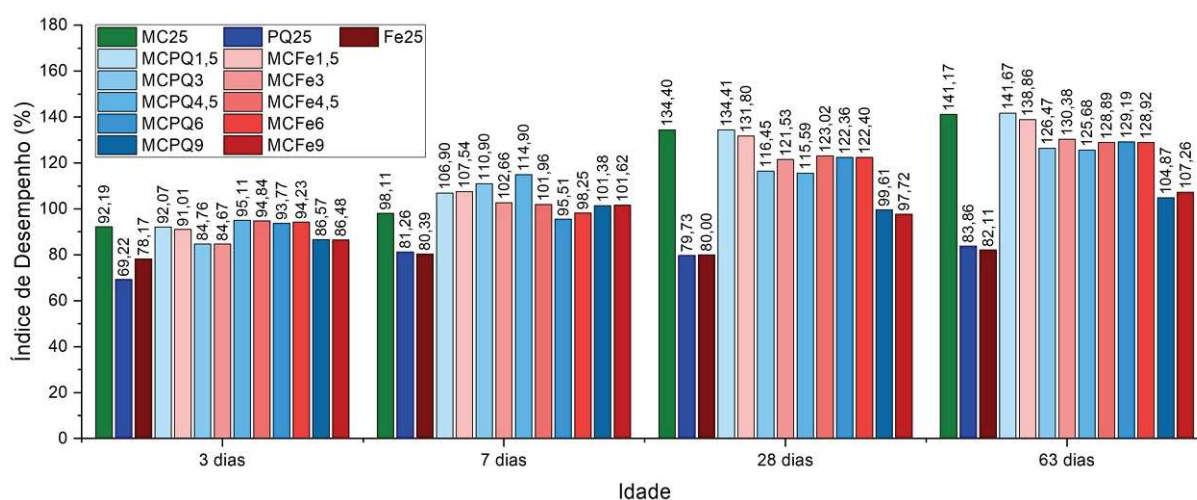
As amostras MCPQ3, MCPQ4,5, MCPQ6, MCFe3, MCFe4,5 e MCFe6 possuem resultados semelhantes em todas as idades, demonstrando que o efeito físico das partículas de pó de quartzo e óxido de ferro se equivale ao efeito pozzolânico do metacaulim nestes teores de materiais. Ressalta-se que, dentre estas amostras, os resultados dos teores de 6% de óxido de ferro ou pó de quartzo foram próximos, mas um pouco superiores nas idades finais, mesmo considerando o coeficiente de variação das resistências. Já as amostras MCPQ9 e MCFe9 apresentaram resultados próximos à amostra padrão, com 100% de cimento branco, menos na idade de 3 dias, em função da menor quantidade de pozzolana disponível e depender da hidratação da menor quantidade de cimento acontecer.

Em analogia à NBR 5752 (ABNT, 2014), calculou-se o índice de desempenho das amostras em cada idade, tomando-se como referências os resultados da amostra CB. Ratifica-se que apesar dos índices de desempenho terem sido calculados de acordo com a NBR 5753 (ABNT, 2014), os corpos de prova não foram produzidos seguindo todos os seus parâmetros. A norma exige a produção de argamassas com cimento CP II F 32 e rompimentos apenas aos 28 dias, mas, como mencionado na metodologia, optou-se pela alteração dos parâmetros para que se pudesse chegar a resultados mais confiáveis quanto à influência dos materiais utilizados nas reações de hidratação do cimento e pozzolânicas.

Com base nos resultados expostos no Gráfico 20 e no requisito de 90% de índice de desempenho exigido pela NBR 12653 (ABNT, 2014), com exceção das amostras exclusivamente com pó de quartzo e óxido de ferro, todas as outras amostras podem ser consideradas pozzolânicas já a partir dos 7 dias. A substituição de 25% do cimento por pó de quartzo ou óxido de ferro ocasiona um decréscimo da resistência entre 16% e 25% nas idades analisadas, portanto o efeito físico não foi suficiente para suprir uma menor quantidade de cimento. Enquanto as amostras com metacaulim obtiveram resultados expressivos, superando o mínimo exigido pela norma em todas as amostras.

Os índices das amostras com metacaulim tiveram uma oscilação entre os 28 e 63 dias devido à redução do valor médio da resistência da amostra CB aos 63 dias, enquanto nas outras idades a e ao ganho de resistência da amostra CB. Desta forma, uma composição de metacaulim com fileres é uma alternativa viável mecanicamente, seja para adquirir resistência semelhante ou superior à obtida com amostras com 100% de cimento.

Gráfico 20 – Índice de desempenho das amostras

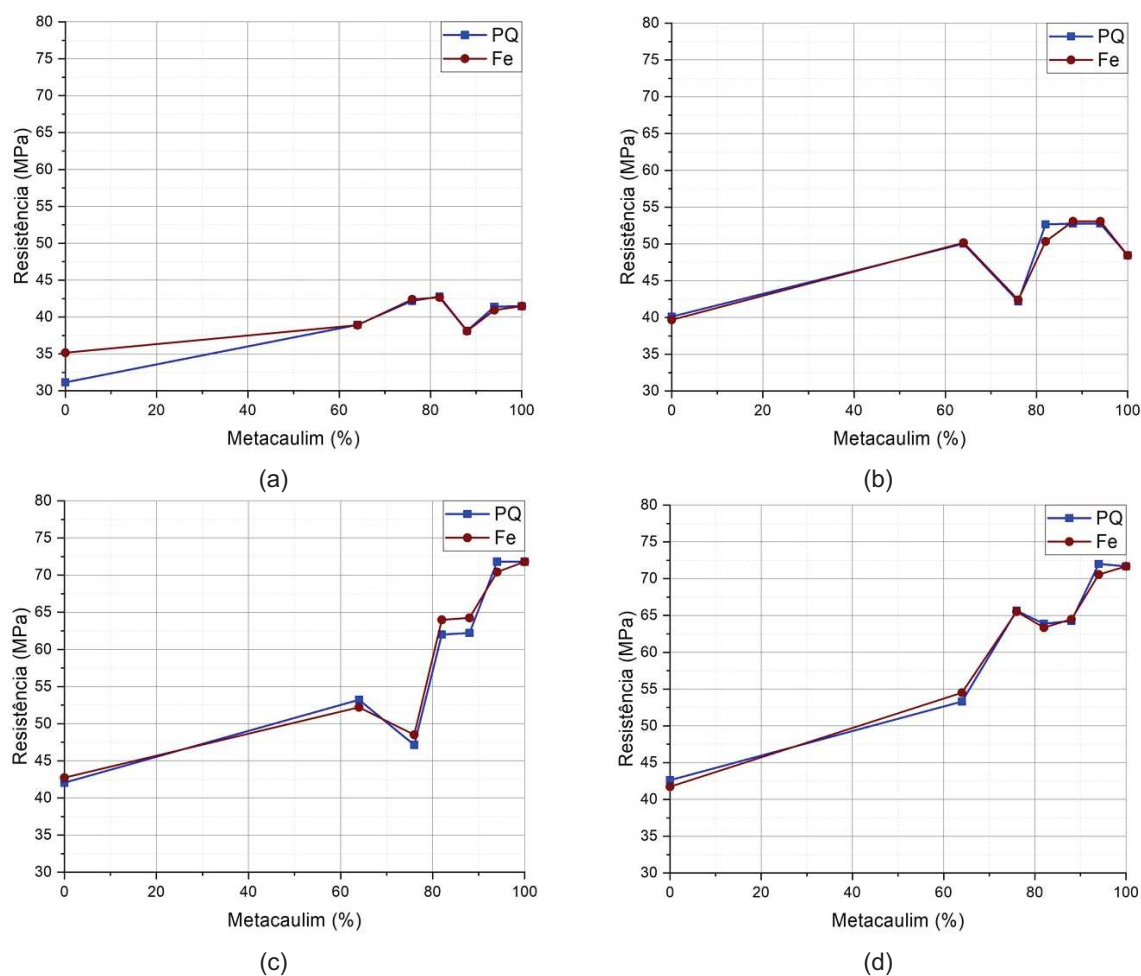


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ressalta-se que a porcentagem obtida é tratada pelas normas como índice de atividade pozolânica, porém materiais não pozolânicos podem apresentar resultados de desempenho com a norma apenas pelo seu efeito físico de nucleação e/ou empacotamento. Para comprovação da existência ou não da reatividade dos materiais e da atividade pozolânica nas matrizes cimentícias são necessários outros ensaios.

A fim de comparar os resultados de resistência à compressão das pastas com os teores distintos de pó de quartzo ou óxido de ferro misturados com o metacaulim formulou-se o Gráfico 21. Observa-se a progressão da resistência em cada idade à medida que o pó de quartzo ou óxido de ferro são substituídos pelo metacaulim, iniciando-se com os traços PQ25 e Fe25 até os resultados de MC25. Destaca-se que as amostras com 76% de metacaulim apresentam ganho de resistência mais lento que as demais amostras, adquirindo sua maior resistência apenas aos 63 dias. Nota-se que a evolução do ganho de resistência das amostras com pó de quartzo ou com óxido de ferro é similar, sendo, mais um indício da inercia reativa do óxido de ferro, associada à sua cristalinidade visível no difratograma do Gráfico 15.

Gráfico 21 – Porcentagem de metacaulim nas amostras X resistência aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias

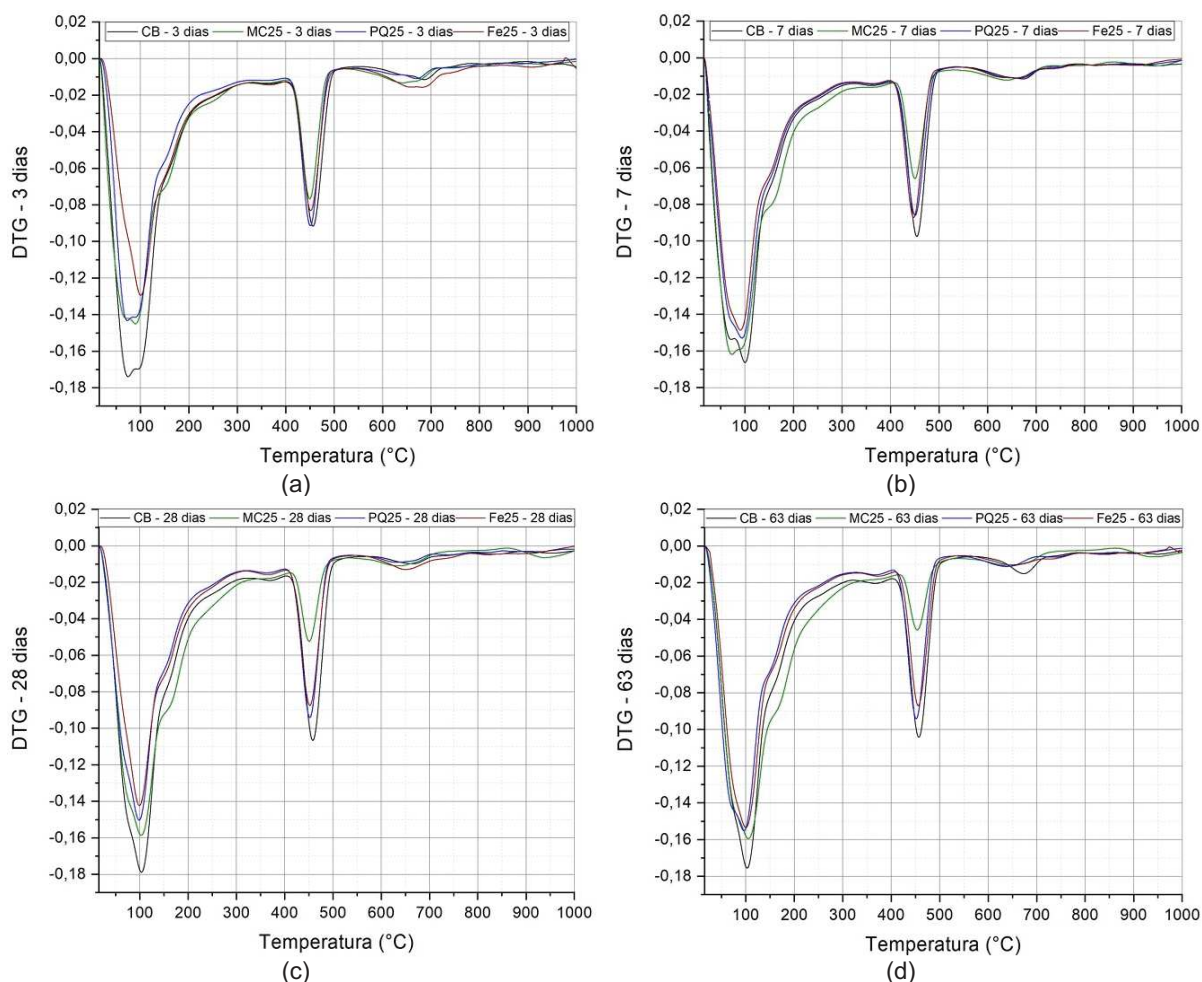


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Análise térmica de pastas

Para a interpretação das análises térmicas é importante conhecer as temperaturas de início e término da decomposição de cada produto hidratado em amostras de cimento Portland, como demonstrado na Figura 7. Este entendimento auxilia na interpretação de curvas de DTG e identificação de possíveis componentes com o auxílio da composição química dos materiais na Tabela 12. As curvas de DTG das amostras com 100% de cimento e 25% de substituição de cimento por apenas um material nas quatro idades estão traçadas no Gráfico 22. Distingue-se bem CB e MC25, e nota-se um comportamento semelhante entre as amostras com pó de quartzo e óxido de ferro, como o resultado de resistência à compressão indicava. Mas percebe-se um pico menos intenso da amostra Fe25 aos 3 dias, representando menos produtos hidratados mesmo com uma resistência superior à amostra PQ25.

Gráfico 22 – Comparação das curvas de DTG de CB, MC25, PQ25 e Fe25 aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

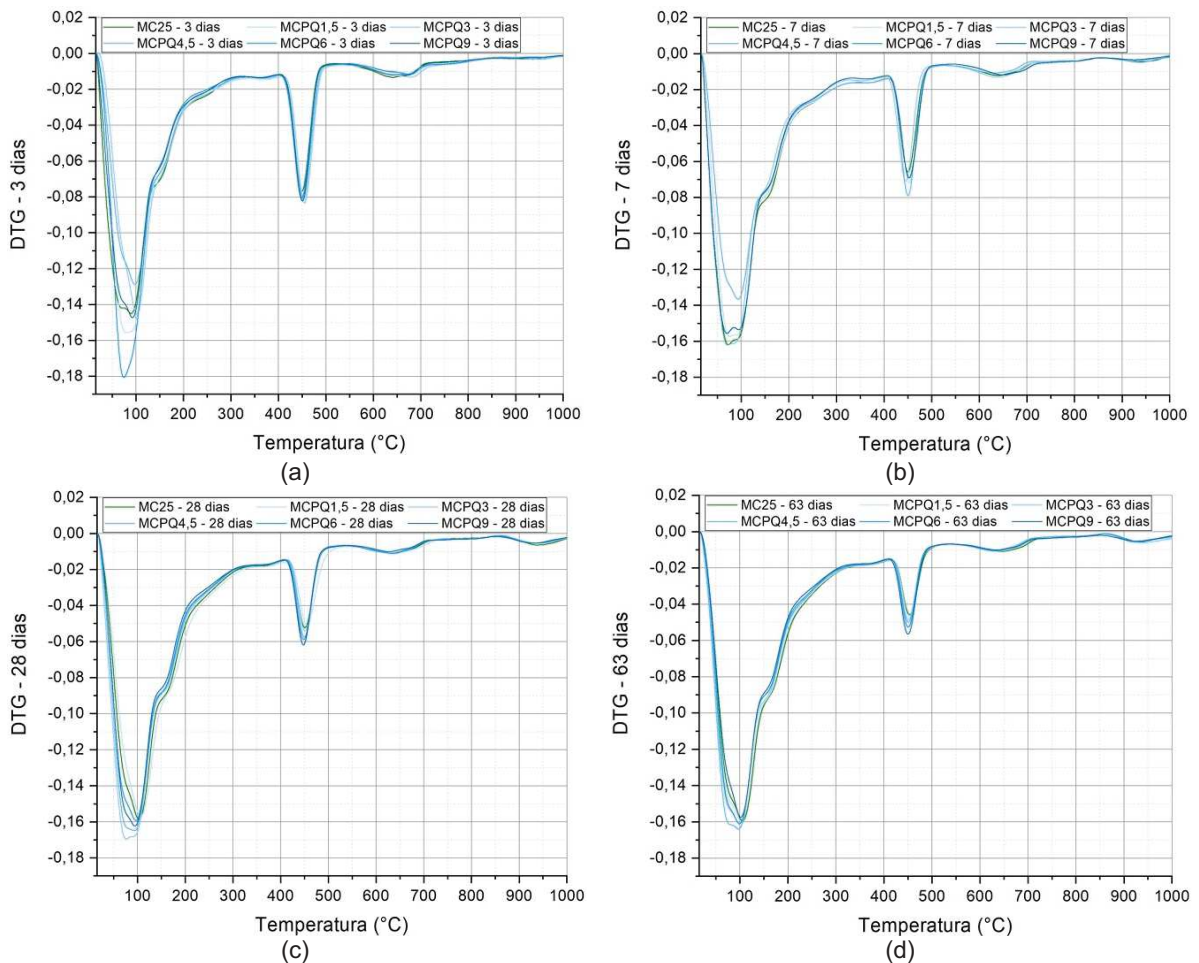
Em todas as idades a amostra CB apresenta picos maiores nas temperaturas de 100 °C e 450 °C, por possuir 25% a mais de cimento e não possuir pozolana para reduzir a quantidade de hidróxido de cálcio. Ao longo do tempo a amostra MC25 apresenta uma redução do pico de hidróxido de cálcio aos 450 °C e um deslocamento da sua curva para a direita entre as temperaturas de 150 °C e 300 °C, representando um maior teor de produtos hidratados contendo alumina, principalmente estralingita e CAH10, além da etringita no pico de 100 °C; a existência destes produtos hidratados com alumina deve-se à composição química do metacaulim (KLIMESCH, RAY, 1998; NABER *et al.*, 2019; SOUSA, RÊGO, 2021). O rebaixamento da curva da temperatura inicial até aproximadamente 250 °C deve-se também à formação de C-S-H na reação pozolânica, a partir da parte silicosa do metacaulim (GARCIA *et al.*, 2021).

A faixa de temperatura entre 150 °C e 300 °C também é característica de monocarbonatos e hemicarbonatos, mas estes componentes podem ter percentuais

irrelevantes nas amostras pelo teor muito pequeno ou inexistência de carbonatos nos materiais utilizados. As hidrogranadas são observadas na formação de um pequeno pico em temperatura próxima a 350 °C. Outro pico é formado na temperatura de 650°C, pertencente à decomposição de hidróxido de cálcio e estralingita. Confirma-se mais uma vez a inexistência ou pequena porcentagem de utilização de fíler calcário no cimento devido aos gráficos não apresentarem pico referente à calcita.

O Gráfico 23 contém as curvas de DTG da amostra MC25 e das amostras com misturas de pó de quartzo e metacaulim. Observa-se alternância entre as curvas que apresentam os maiores picos nas primeiras idades, mas nas idades mais avançadas nota-se que a amplitude do pico de hidróxido de cálcio é maior à medida que a quantidade de pó de quartzo aumenta, e, conseqüentemente, a quantidade de metacaulim diminui; reduzindo assim as reações pozolânicas.

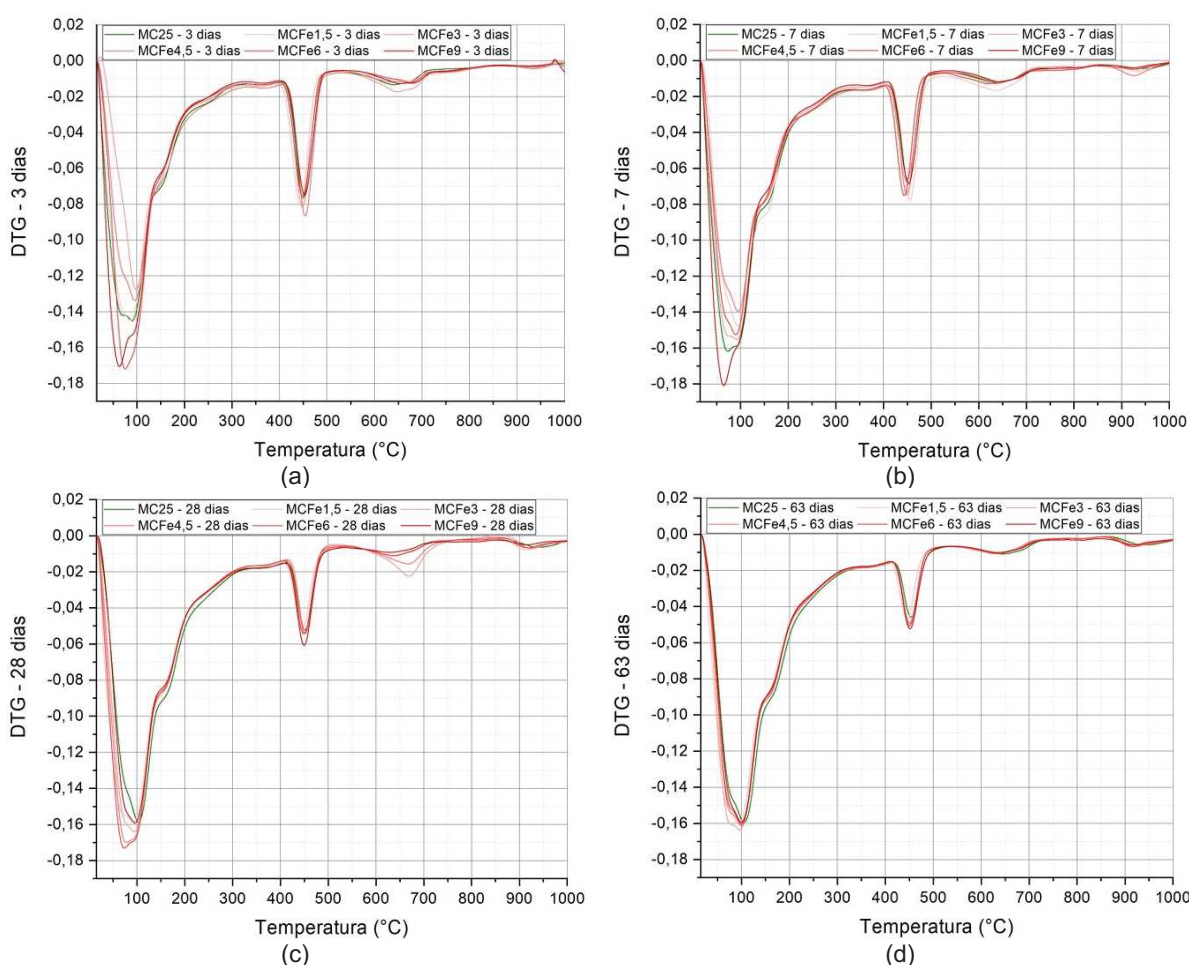
Gráfico 23 – Comparação das curvas de DTG de MC25, MCPQ1,5, MCPQ3, MCPQ4,5, MCPQ6 e MCPQ9 aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de DTG das amostras com combinações de metacaulim e óxido de ferro e da amostra MC25 podem ser verificadas no Gráfico 24. E nota-se os mesmos fatos observados no Gráfico 23 em relação aos deslocamentos pela formação de produtos hidratados a partir da reação pozolânica, mas também que as curvas destas amostras, de modo geral, encontram-se mais simétricas, principalmente aos 63 dias.

Gráfico 24 – Comparação das curvas de DTG de MC25, MCFe1,5, MCFe3, MCFe4,5, MCFe6 e MCFe9 aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias



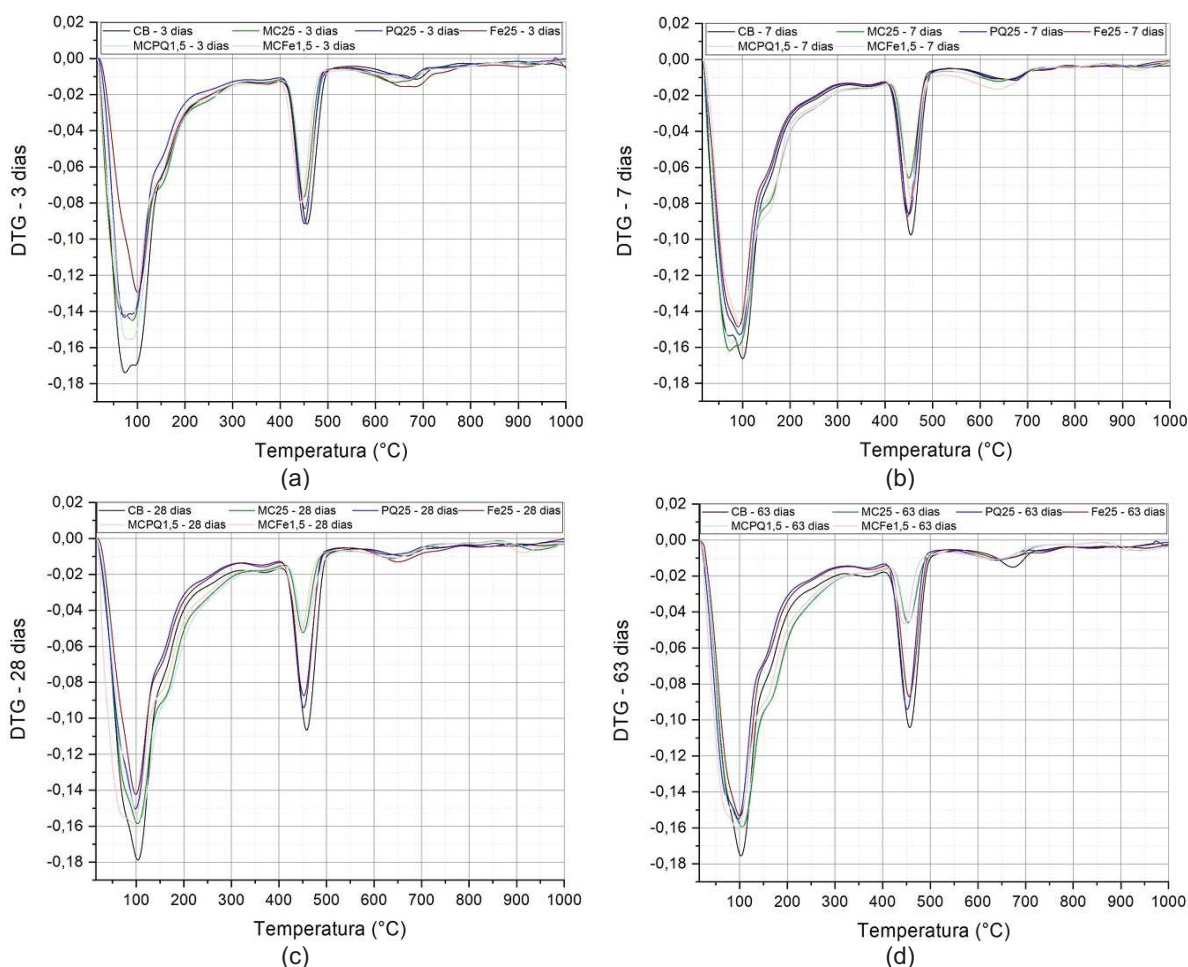
Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas no intervalo de temperatura entre 150 °C e 300 °C nas idades a partir de 28 dias (Gráfico 23 e Gráfico 24) apresentam-se mais deslocadas para a direita à medida que o teor de metacaulim da amostra aumenta, ratificando a maior presença de produtos hidratados com alumina devido a uma maior concentração de metacaulim. Assim como o aumento de C-S-H desloca a curva para baixo nas temperaturas de 26 °C até 250 °C (GARCIA *et al.*, 2021; KLIMESCH, RAY, 1998).

Mais uma vez percebe-se que alguns picos no Gráficos 22 e Gráfico 23 tenderam a se aproximar do ponto -0.18 no eixo da DTG em temperaturas próximas a 100 °C, esta dissonância pode estar associada a uma falha de secagem durante o preparo das amostras, já que a proximidade deste valor foi observada apenas nas quatro idades da amostra CB, que possui 100% de cimento. Este ruído pode comprometer o cálculo da água combinada (Equação 8), conforme explicação no item 4.2.5.2.

No Gráfico 25 e no Gráfico 26 realiza-se a comparação das amostras padrões e amostras com teores iguais de composições de metacaulim com pó de quartzo e metacaulim com óxido de ferro. A partir destas comparações não foram identificadas diferenças consideráveis nas decomposições térmicas das amostras. O primeiro gráfico analisado deste conjunto é o Gráfico 25, com teores de 1,5% de pó de quartzo ou óxido de ferro.

Gráfico 25 – Comparação das curvas de DTG de CB, MC25, PQ25, Fe25, MCPQ1,5 e MCFe1,5, aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias

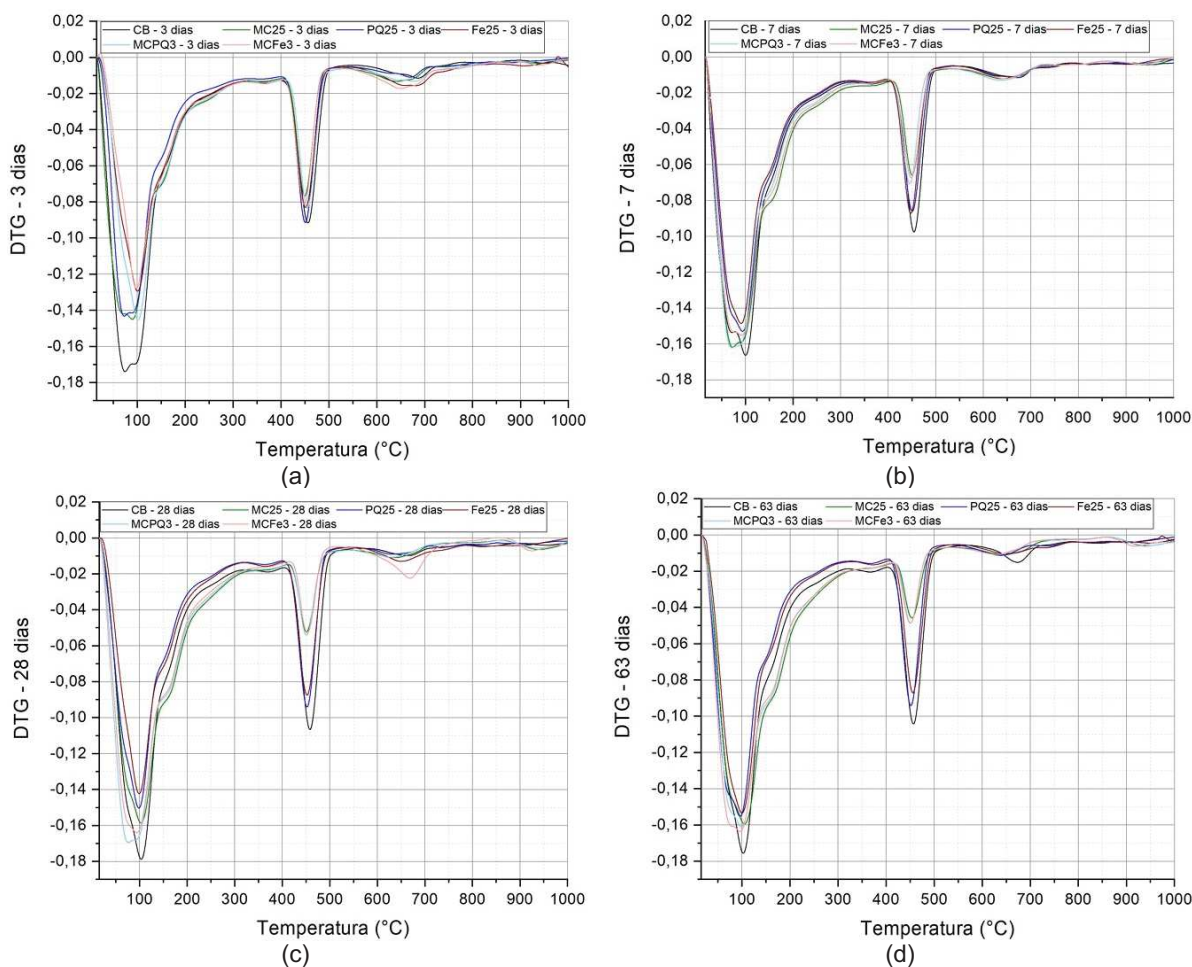


Fonte: Elaborado pelo autor.

A semelhança dos resultados de resistência à compressão de MC25, MCPQ1,5 e MCFE1,5 indica a existência de um baixo percentual de metacaulim no MC25 não reagente, mesmo com a existência de hidróxido de cálcio nas pastas, confirmada pelas curvas de DTG muito próximas, e, também, com a existência de água na mistura devido ao teor de água/finos ser de 0,48. Mesmo com a existência das condições de reação pozolânica, a reação pode não ter acontecido devido ao enclausuramento dos componentes em diferentes espaços nas pastas, e o elevado valor de resistência à compressão indica uma microestrutura mais coesa e com menor porosidade, o que dificulta a possibilidade de encontro dos componentes e consequentemente a reação (AHMAD *et al.*, 2019; HOSSAIN *et al.*, 2015; MEHTA, MONTEIRO, 2015)

As curvas das amostras MCPQ3 e MCFE3, no Gráfico 26, são similares e com picos, visualmente, menores que a da MC25. Este fato se repete nas amostras com teores maiores de óxido de ferro e pó de quartzo que substituem o metacaulim.

Gráfico 26 – DTG de CB, MC25, PQ25, Fe25, MCPQ3 e MCFE3, aos (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 28 dias e (d) 63 dias

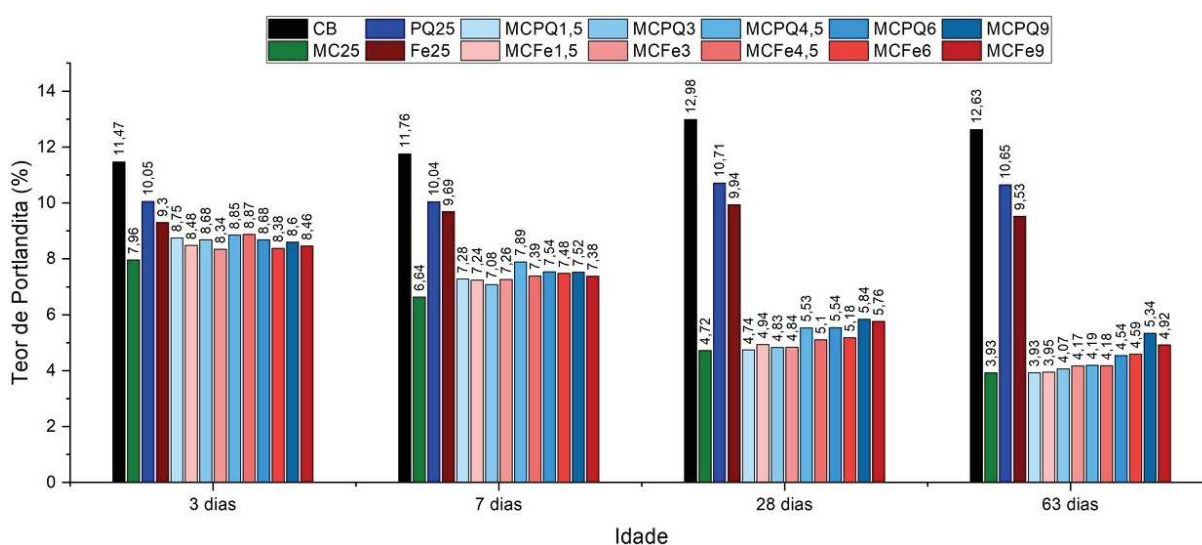


Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se o pico muito divergente da curva MCFe3 aos 28 dias a 670 °C, mas que não se mantém no resultado aos 63 dias. O pico pode estar associado principalmente à decomposição de hidróxido de cálcio e estralingita, ou uma possível existência de monocarbonato. A possibilidade de existência de componentes carbonáticos indica que a amostra foi exposta ao gás carbônico presente no ar durante o processo de moagem e secagem, pois as demais amostras não apresentaram pico semelhante.

Em virtude da proximidade das curvas apresentadas nos gráficos, torna-se necessário o cálculo da área do pico de hidróxido de cálcio de cada amostra nas idades estudadas (Gráfico 30) para que se realize a análise quantitativa das decomposições dos componentes; este cálculo seguiu a Equação 6 e a Equação 7, apresentadas no item 4.2.5.2. A redução do teor de hidróxido de cálcio ao longo do tempo indica a ocorrência da reação pozolânica (BERODIER, SCRIVENER, 2014; MEHTA, MONTEIRO, 2015).

Gráfico 27 – Teor de Portlandita em função da idade



Fonte: Elaborado pelo autor.

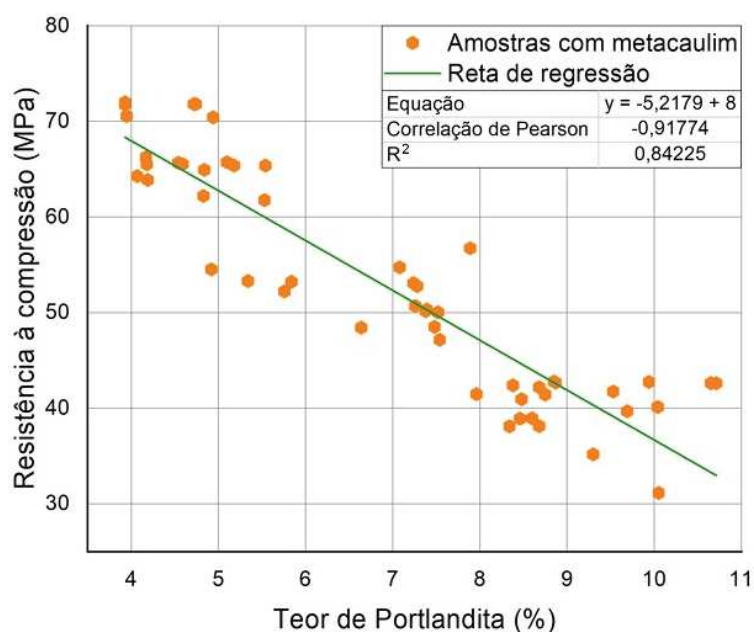
O rápido ganho de resistência e a formação de hidróxido de cálcio nas primeiras idades da amostra CB indicam uma hidratação acelerada do cimento, formando rapidamente um ambiente alcalino nas pastas. Este ambiente alcalino favorece a dissolução da metacaulinita, separando a parte silicosa da parte aluminosa (NABER *et al.*, 2019; ZAMPIERI, 1993). A partir desta fase, segundo Mehta e Monteiro (2015), inicia-se mais rapidamente a reação pozolânica com a parte aluminosa, e a reação

com os silicatos ocorre mais lentamente. Portanto, neste contexto, confirma-se a alta velocidade de início da reação pozolânica da metacaulinita.

Percebe-se que ao avançar das idades os teores de Portlandita das amostras que possuem metacaulim diminuem e possuem pouca divergência de valores; mas aos 63 dias as amostras com maiores teores de metacaulim já possuem um menor teor de hidróxido de cálcio, com um aumento progressivo do teor à medida que se aumenta a quantidade de óxido de ferro ou pó de quartzo nas amostras. Esta pequena diferença de teor entre as amostras, entretanto, representa uma diferença mais expressiva em relação ao ganho de resistência, como exposto no item 5.2.1. E, novamente, se constata a grande semelhança de comportamento entre as amostras com óxido de ferro e pó de quartzo, onde os dois materiais não influenciam no consumo de hidróxido de cálcio, e conseqüentemente não contribuem no ganho de resistência à compressão.

O Gráfico 28 relaciona o teor de portlandita das amostras com 25% de substituição de cimento e suas resistências à compressão através de pontos, onde desenvolveu-se uma equação de regressão linear e traçou-se a sua reta; os resultados referentes à amostra CB foram descartados devido à sua grande discrepância com os demais. Assim, obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,84225 e um coeficiente de correlação de Pearson de -0,91774, indicando forte correlação negativa entre os dois eixos (quando um decresce o outro aumenta).

Gráfico 28 – Correlação entre resistência à compressão e teor de Portlandita



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os diferentes teores de metacaulim provocam consumos diferentes de hidróxido de cálcio nas pastas, e, para se analisar cada teor separadamente, elaborou-se equações diferentes para cada quantidade de metacaulim. Os resultados dos coeficientes de determinação e da correlação de Pearson estão apresentados na Tabela 15 e demonstram que dependendo do espaço amostral utilizado, o estudo estatístico pode ser mais preciso; assim, é possível presumir que pode haver análises térmicas que não possuam representatividade adequada, já que, é obtido apenas um resultado em amostras com 20 mg, diferentemente dos resultados de compressão (que representam uma média de pelo menos 15 corpos de prova).

Tabela 15 – Característica de equações de regressão linear de amostras de gráfico de resistência à compressão e teor de portlandita

Amostras	Coefficiente de Determinação	Correlação de Pearson
Todas com 25% de substituição	0,84225	-0,91774
MC25, MCPQ1,5 e MCFe1,5	0,93719	-0,96809
MCPQ3, MCFe3	0,93043	-0,96459
MCPQ4,5, MCFe4,5	0,87060	-0,93306
MCPQ6, MCFe6	0,95838	-0,98200
MCPQ9, MCFe9	0,80915	-0,89953

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Análise mineralógica de pastas

As amostras foram preparadas e levadas para análise seguindo-se as configurações do equipamento como descrito no 4.2.5.3. Mas, durante as interpretações, observou-se que o pico principal referente à etringita (localizado em $9,086^\circ 2\theta$) estava em uma curva de ângulos iniciais, comum em análises de DRX. Para obter-se difratograma com um melhor (mais baixo) *background* inicial, que facilita a visualização e interpretação de picos, nas últimas amostras a serem analisadas (MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 28 dias e CB, MC25, PQ25, Fe25, MCPQ9 e MCFe9 aos 63 dias), optou-se pelo uso do acessório *beam-knife* abaixado.

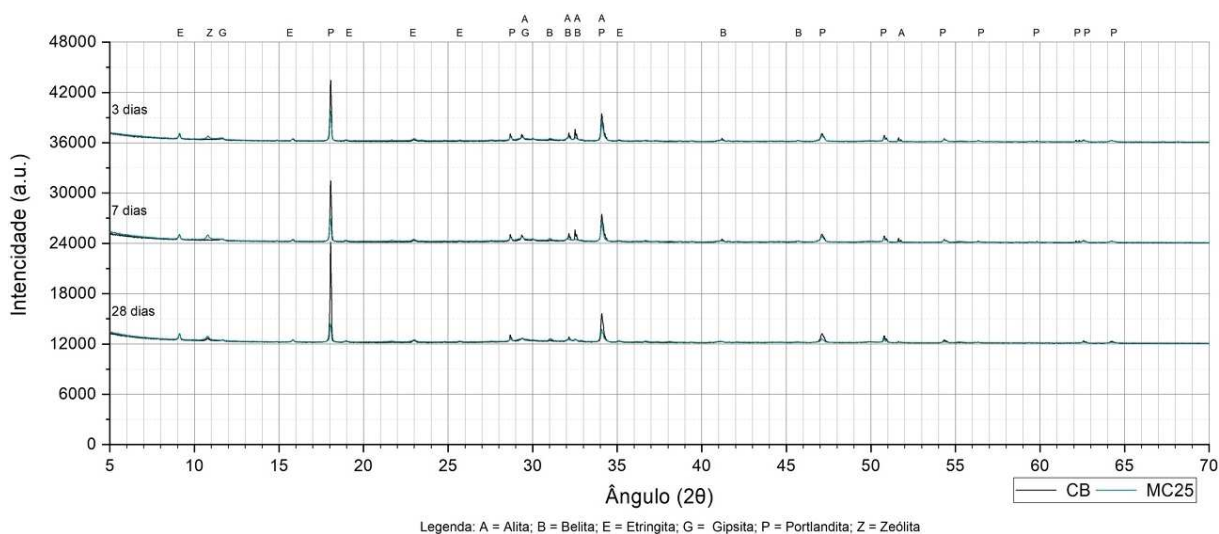
Em virtude dos resultados semelhantes nas análises térmicas e de resistência à compressão, para efeito comparativo de difratogramas, as análises de MCPQ1,5 e MCFe1,5 em todas as idades seguiram a mesma metodologia do item 4.2.5.3 (sem a *beam-knife* abaixada) e as amostras MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 28 dias foram analisadas com o acessório abaixado para comparação de difratogramas em idades

diferentes e com a alteração na configuração do acessório. Também se ressalta que, devido a adversidades decorrentes da pandemia, não foi possível realizar a leitura das amostras MCPQ3, MCFe3, MCPQ6 e MCFe6 aos 63 dias.

Para a elaboração dos difratogramas utilizou-se o software OriginLab e, no intuito de unir as curvas de diferentes idades no mesmo gráfico, se somou 36.000 a.u. aos difratogramas de 3 dias, 24.000 a.u. aos difratogramas de 7 dias e 12.000 a.u. aos difratogramas de 28 dias, com os difratogramas de 63 dias permanecendo com suas contagens sem alteração. Desta forma, deve-se analisar os difratogramas de diferentes idades com início a cada 12.000 a.u. de intensidade.

Na interpretação dos difratogramas das amostras CB e MC25 (Gráfico 29) observa-se a formação de zeólitas já nas primeiras idades de hidratação da amostra MC25, enquanto na amostra CB só é possível ser visualizada aos 28 dias. As zeólitas são minerais compostos por aluminossilicatos hidratados, e a maior presença de aluminatos, provenientes do metacaulim, proporcionam uma formação mais rápida destes minerais nas amostras de MC25. Observa-se a gradativa redução de intensidade dos picos referentes à portlandita, em decorrência da reação pozolânica nas amostras com metacaulim, assim como uma redução de intensidade nos picos correspondentes à alita e à belita devido à hidratação do cimento. A presença destes componentes do cimento em idades avançadas indica que os núcleos de grãos de cimento continuaram anidros após a hidratação do seu entorno, que impede a penetração da água (FUJII *et al.*, 2015).

Gráfico 29 – Difratogramas das amostras CB e MC25 aos 3, 7 e 28 dias

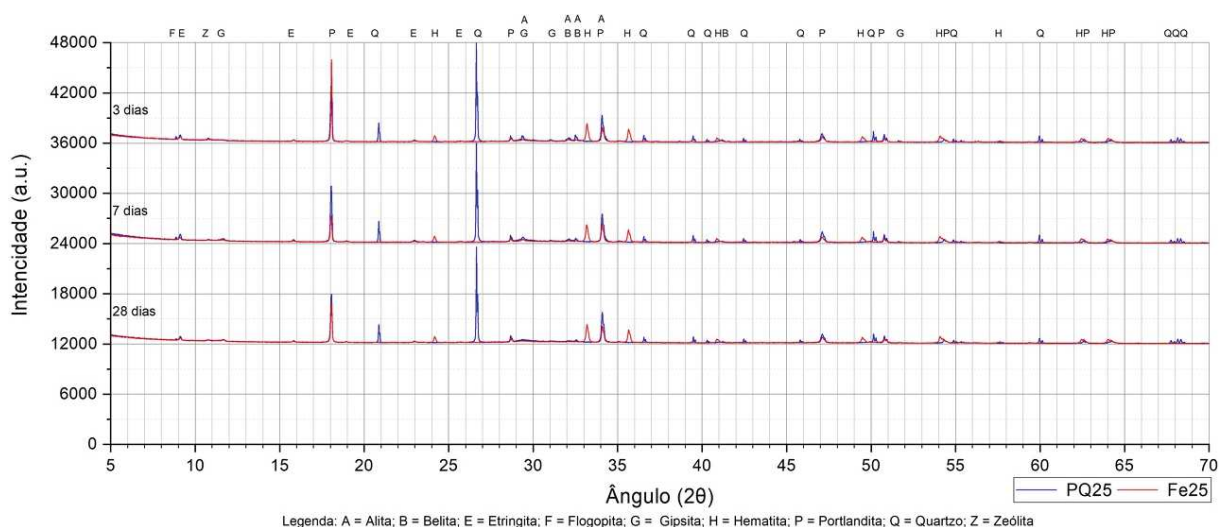


Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como não foi possível verificar o pico de anatase na análise do difratograma do caulim (Gráfico 14) devido à sua elevada intensidade de picos, a pequena fração de caulim residual presente no metacaulim também não foi visualizada nas diferentes idades da amostra MC25. Esta verificação mostra que um mineral com baixa concentração em amostras, por vezes, pode ser imperceptível em análises de DRX.

O fato mais relevante a ser observado no Gráfico 30 é a não formação de compostos hidratados cristalinos diferentes dos encontrados nas amostras CB e MC25 durante a hidratação do cimento nas amostras com pó de quartzo e óxido de ferro. Este fator também é ratificado pela pequena variação dos picos de quartzo e hematita, com manutenção dos picos observados por Dehbi *et al.* (2019), ao longo das idades, mostrando que os minerais permaneceram inertes durante a hidratação.

Gráfico 30 – Difratogramas das amostras PQ25 e Fe25 aos 3, 7 e 28 dias



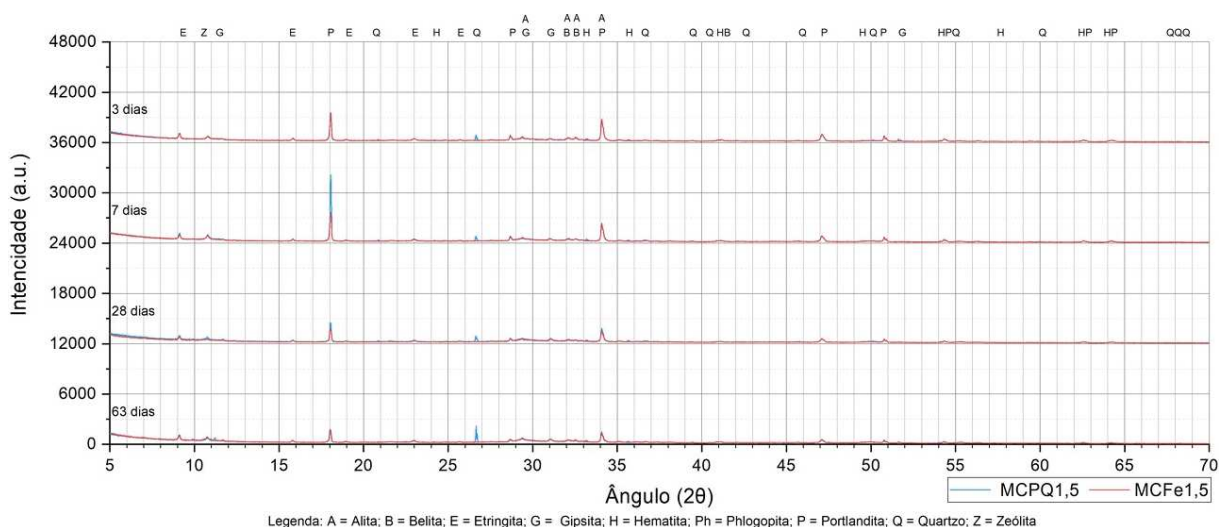
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que, com a redução da quantidade de cimento das amostras, os picos de alita, belita e gipsita residuais se tornam menos intenso ao longo do tempo, podendo-se associar o fato à menor quantidade de componentes e a um possível efeito nucleador do pó de quartzo e do óxido de ferro, favorecendo as reações de hidratação. O pico referente à zeólitas se tornou quase imperceptível devido à redução da quantidade de cimento e ausência de componente aluminoso. E, mesmo com um baixo teor de flogopita no pó de quartzo utilizado, é possível identificá-la nas amostras PQ25 no ângulo 8,833 °2θ. Observa-se também que o pico de Portlandita no ângulo 18,067 °2θ varia ao longo das idades nas duas amostras, mas isto não ocorre no pico

de $34,100^\circ 2\theta$, existindo picos com intensidades semelhantes para cada amostra. A baixa variação de intensidade de picos de portlandita no ângulo $34,100^\circ 2\theta$ também é coerente com a variação do teor de portlandita como demonstrado no Gráfico 27.

Assim como em resultados de resistência à compressão e nas análises térmicas, as amostras MCPQ1,5 e MCFe1,5 também apresentam difratogramas semelhantes (Gráfico 31), distinguindo-se apenas pela presença de quartzo ou hematita. Verifica-se também um comportamento semelhante em relação ao pico de Portlandita no ângulo $18,067^\circ 2\theta$, apresentando mais intensidade na amostra com pó de quartzo aos 7 dias. Novamente com a presença de metacaulim há a formação de zeólitas, similarmente à amostra MC25. Nota-se uma leve alteração de intensidade de picos entre as idades de 28 e 63 dias, assim como o teor de portlandita reduziu (Gráfico 27) no mesmo período, indicando a baixa ocorrência da reação pozolânica, devido ao enclausuramento de reagentes ou às suas pequenas disponibilidades.

Gráfico 31 – Difratogramas das amostras MCPQ1,5 e MCFe1,5 aos 3, 7, 28 e 63 dias

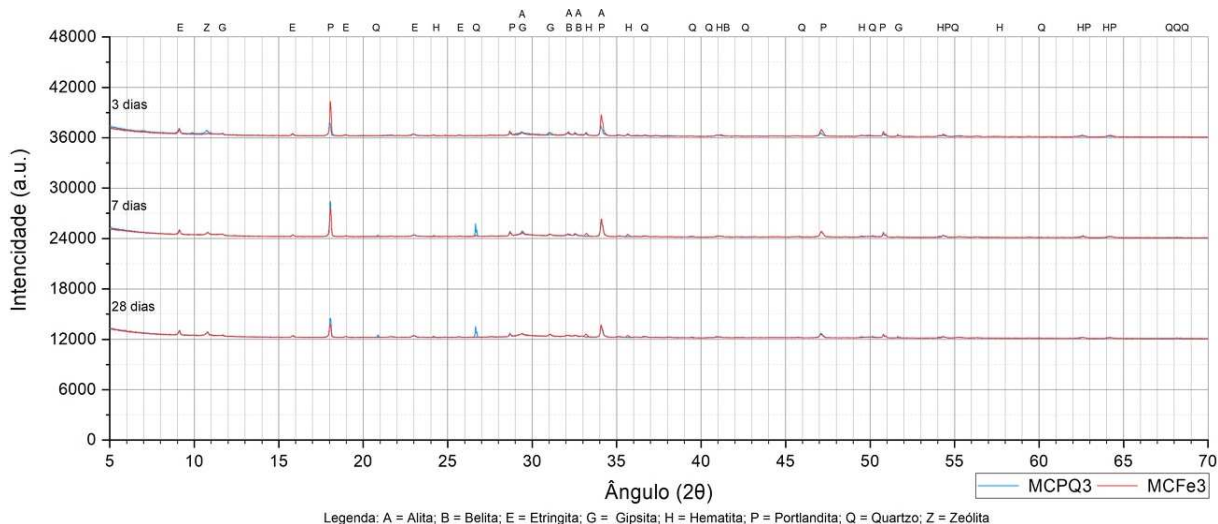


Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras MCPQ3 e MCFe3 novamente apresentam similaridade em suas características. Pelo baixo teor conhecido de óxido de ferro e pó de quartzo, é difícil identificar os picos característicos menos intensos dos seus respectivos minerais no Gráfico 32. Outra vez se registra a significativa redução de intensidade de picos referentes à Portlandita em decorrência da reação pozolânica, corroborando com o ganho de resistência à compressão com o avanço da idade das amostras. Outra variação importante é a pequena redução de picos referentes aos compostos do

cimento anidro ao longo das idades, comprovando a rápida capacidade de hidratação do cimento branco.

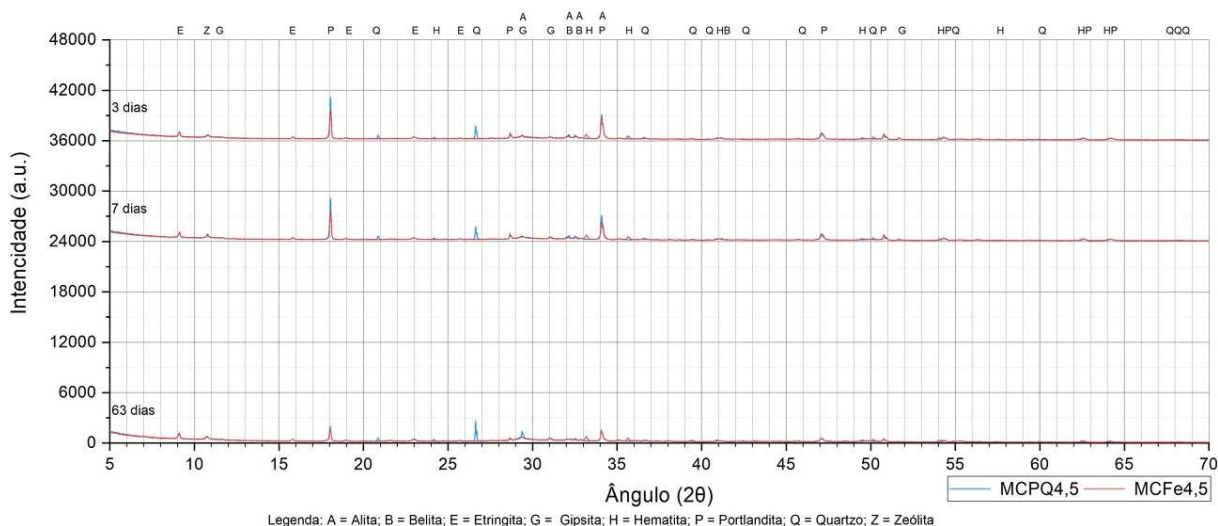
Gráfico 32 – Difratomogramas das amostras MCPQ3 e MCFe3 aos 3, 7 e 28 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para efeito comparativo entre o uso do acessório *beam-knife* as amostras MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 28 dias não constam no Gráfico 33. As amostras aos 63 dias possuem resultados semelhantes aos encontrados aos 28 dias de outras amostras e em relação às amostras MCPQ1,5 e MCFe1,5 aos 63 dias. A semelhança entre os difratogramas das amostras sem uma análise quantitativa indica apenas os compostos mineralógicos, não permitindo a comparação de teores de produtos hidratados.

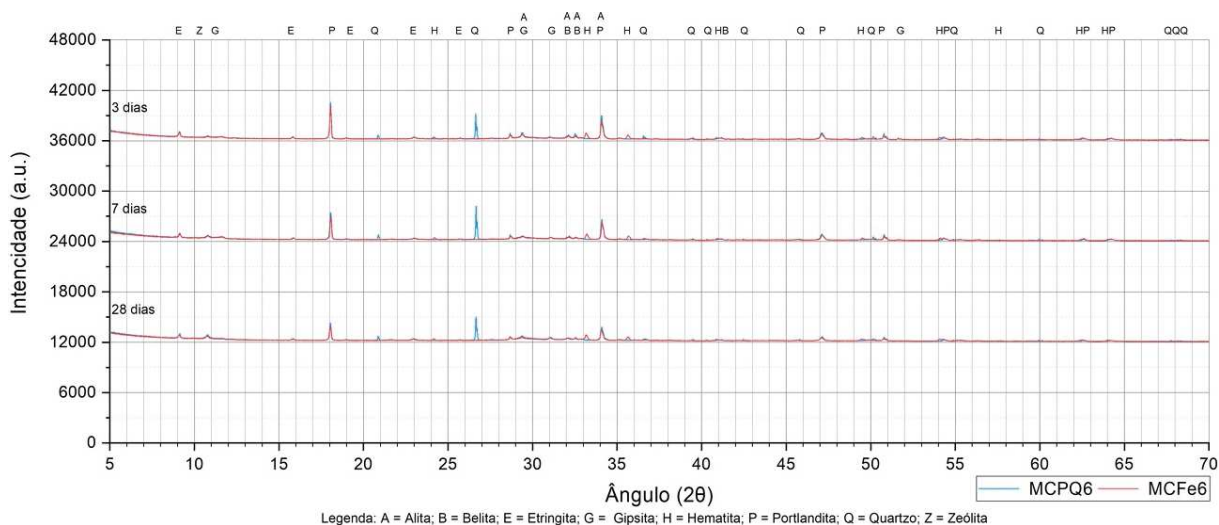
Gráfico 33 – Difratomogramas das amostras MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 3, 7 e 63 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se a semelhança dos difratogramas do Gráfico 33 com o Gráfico 34 aos 3 e 7 dias de idade, assim como os difratogramas aos 63 dias das amostras MCPQ4,5 e MCFe4,5 com os difratogramas das amostras MCPQ6 e MCFe6 aos 28 dias. Esta semelhança dos difratogramas ratifica os resultados semelhantes de análise térmica e resistência à compressão, onde a pequena variação de teores e troca de materiais não altera substancialmente suas composições mineralógicas e desempenhos.

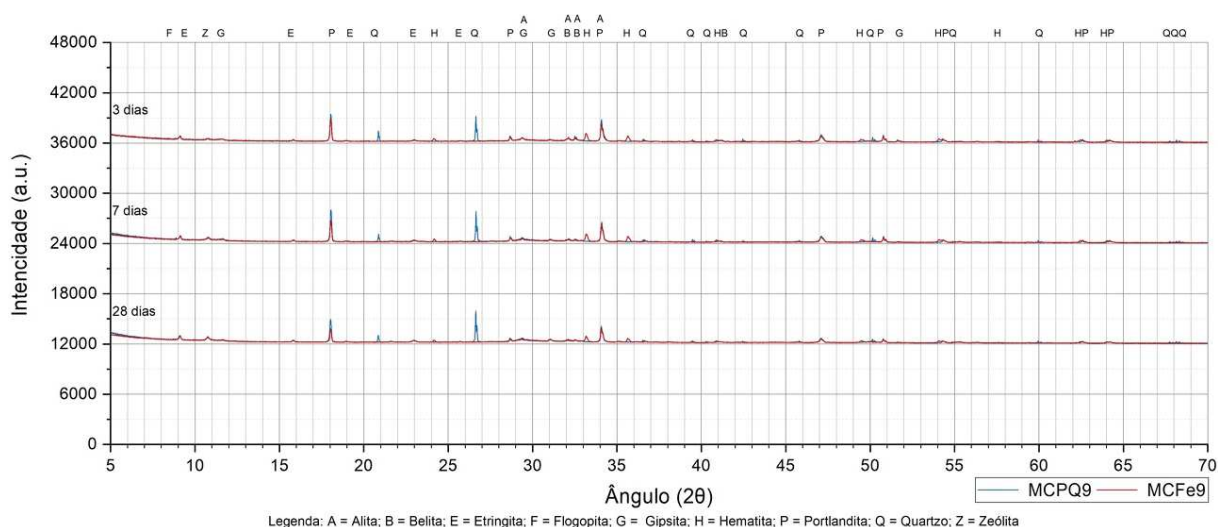
Gráfico 34 – Difratogramas das amostras MCPQ6 e MCFe6 aos 3, 7 e 28 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Gráfico 35 consolida o raciocínio de que a variação da quantidade de metacaulim combinado com pó de quartzo ou óxido de ferro não altera os tipos de compostos hidratados formados durante a hidratação do cimento e na reação pozolânica. Também se observa que o aumento dos teores de pó de quartzo e óxido de ferro os picos de menor intensidade se tornam mais visíveis, confirmando a relação entre a quantidade de material analisado e a configuração do equipamento e sua capacidade em identificar componentes. Mesmo com o aumento na quantidade de picos, a pureza dos materiais utilizados ajuda na identificação dos minerais devido às suas prévias análises mineralógicas; e, assim, as poucas sobreposições encontradas não interferiram na interpretação dos difratogramas quando os materiais foram misturados e hidratados. Um exemplo a necessidade da análise prévia dos materiais é a identificação do pico de flogopita no ângulo $8,833^{\circ}2\theta$ apenas no difratograma da amostra MCPQ9 aos 7 dias, no Gráfico 35.

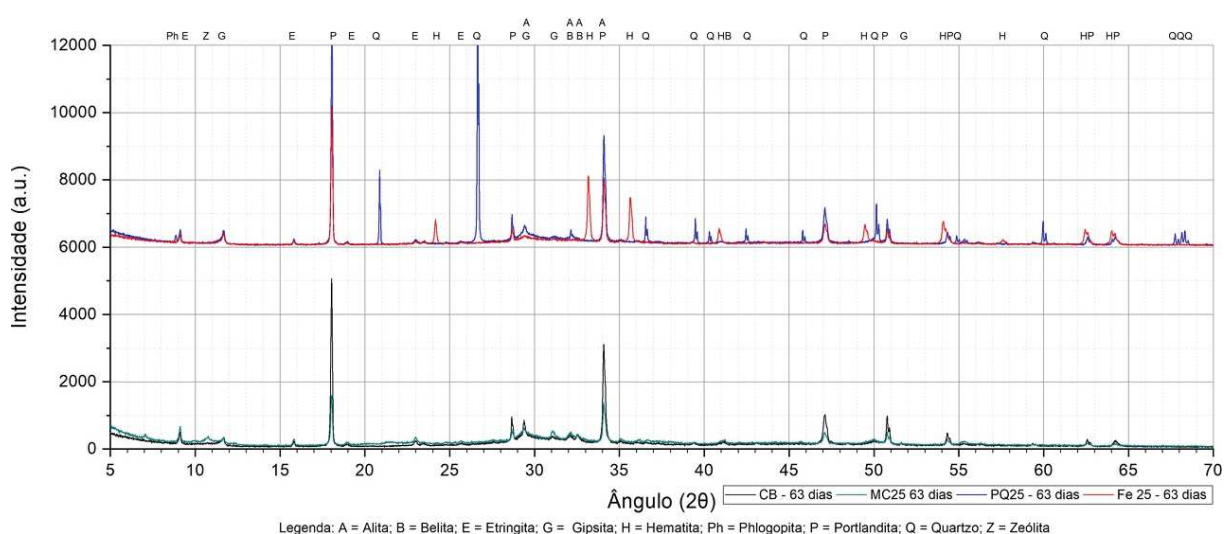
Gráfico 35 – Difratoogramas das amostras MCPQ9 e MCFe9 aos 3, 7 e 28 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas amostras analisadas em diferentes idades, observa-se um deslocamento da linha de base entre os ângulos 25° e $40^\circ 2\theta$ devido à presença de C-S-H nas pastas de cimento, podendo ser visualizado melhor no Gráfico 36 com as amostras CB, MC25, PQ25 e Fe25 aos 63 dias. O deslocamento se torna mais visível nos difratogramas da amostra CB e MC25, pois na primeira foi utilizado mais cimento e na segunda há a presença de pozolana. Como a diferença entre as amostras PQ25 e Fe25 na idade mais avançada deste estudo é apenas em relação à presença de quartzo ou hematita, constata-se que o óxido de ferro na forma de hematita não contribui para a reação pozolânica pois se mantém inerte durante a hidratação.

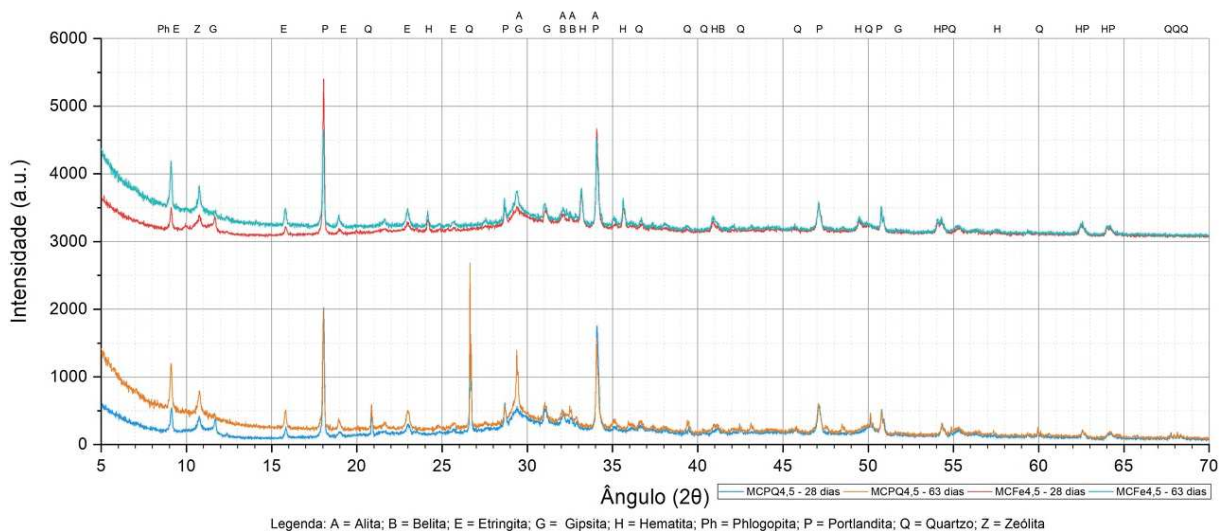
Gráfico 36 – Difratoogramas das amostras CB, MC25, PQ25 e Fe25 aos 63 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando a similaridade entre difratogramas de amostras com 28 e 63 dias encontrada nos difratogramas já analisados, no Gráfico 37 compara-se as amostras aos 28 dias, com leitura utilizando o acessório *beam-knife* abaixado, e aos 63 dias da mesma amostra com ele levantado. O uso do acessório abaixado proporciona uma melhor visualização de picos em ângulos menores devido a um *background* mais baixo, mas também se percebe que os picos ficam menos intensos em relação às amostras com 63 dias de hidratação. Dentre os picos que são melhor detectados com o rebaixamento do *background* estão os de etringita em $9,086^\circ$ e $15,771^\circ 2\theta$, o de zeólitas em $10,663^\circ 2\theta$ e o de gipsita em $11,688^\circ 2\theta$.

Gráfico 37 – Difratogramas da amostra MCPQ4,5 e MCFe4,5 aos 28 e 63 dias



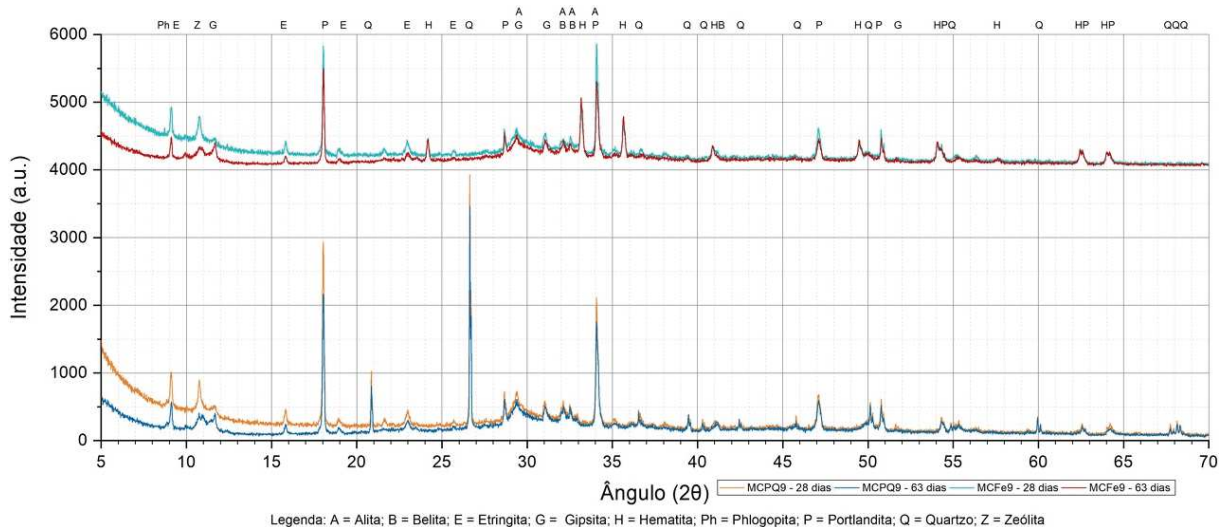
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma variação importante no difratograma de MCPQ4,5 aos 63 dias é um pico muito intenso no ângulo $29,357^\circ 2\theta$, correspondente ao terceiro maior pico de alita, segundo sua ficha cristalográfica com 75,6%, que está sobreposto ao pico de gipsita em $29,292^\circ 2\theta$, terceiro pico com 60,8%. A incoerência deve-se ao fato de a junção de picos possuir mais contagens que os picos mais intensos dos dois minerais e não terem sido observados componentes que pudessem explicar o pico, além dele não se repetir em intensidade semelhante em outras leituras de amostras.

Já no Gráfico 38, os picos com sobreposição de alita e gipsita são visualizados com intensidades semelhantes. O aumento de 4,5% de pó de quartzo e óxido de ferro proporcionam uma maior intensidade nos picos referentes ao quartzo e à hematita respectivamente. Excetuando-se os picos diferentes referentes a estes minerais, as amostras MCPQ9 e MCFe9 não apresentam hidratação nem formação de compostos

crystalinos divergentes entre si e em relação às amostras com teores menores de pó de quartzo e óxido de ferro.

Gráfico 38 – Difrátogramas da amostra MCPQ9 e MCFE9 aos 28 e 63 dias



Fonte: Elaborado pelo autor.

Novamente o *background* fica mais baixo em ângulos inferiores a $30^\circ 2\theta$, sendo incorreto comparar qualitativamente nesta faixa de ângulos com *background* diferentes. Portanto os picos referentes à Portlandita, principalmente, em $18,067^\circ 2\theta$ não devem ser comparados, restando os picos em $34,100^\circ$, $47,145^\circ$, $50,795^\circ 2\theta$ para análise e demonstram contagens semelhantes, indicando pouca ou nenhuma reação pozolânica.

A presença de metacaulim nas pastas reduz o teor de hidróxido de cálcio nas matrizes cimentícias e não ajuda a explicar uma divergência nas análises das amostras com 25% de pó de quartzo e 25% de óxido de ferro. As análises térmicas indicam que a amostra Fe25 possui teores de hidróxido de cálcio inferiores aos da amostra PQ25 em todas as idades estudadas (Gráfico 27). O Gráfico 30 também mostra que ao longo do tempo a amostra Fe25 possui picos de Portlandita menos intensos, em relação à amostra PQ25, no ângulo $34,100^\circ 2\theta$.

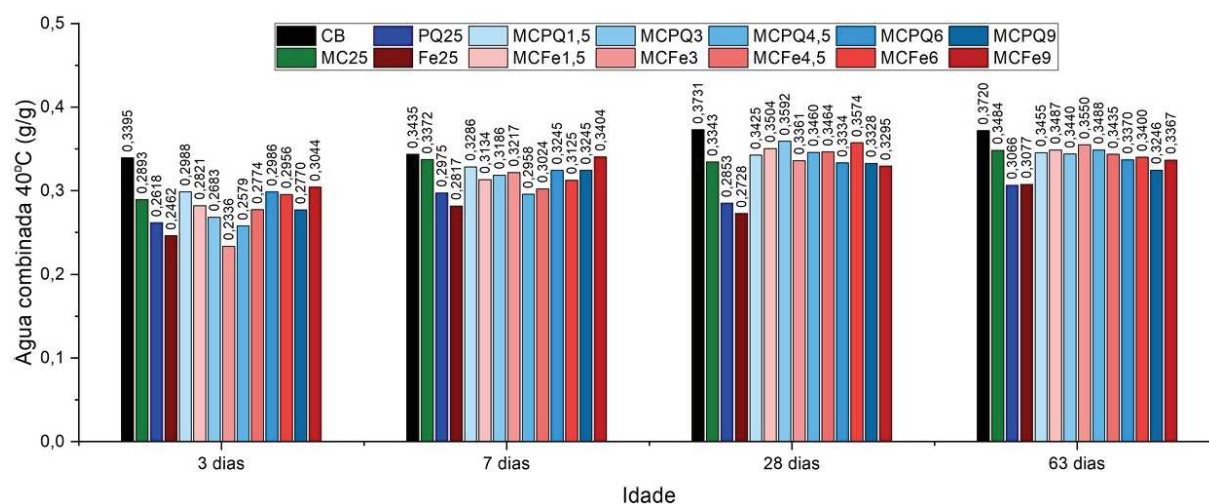
Os resultados podem indicar uma pequena ocorrência de reação pozolânica na amostra com óxido de ferro, mas, nos resultados de resistência à compressão (Gráfico 17), as amostras apresentam resultados similares, não havendo ganho de resistência. Portanto a estreita diferença no teor de hidróxido de cálcio não está relacionada à reação pozolânica.

Fuerstenau e Han (1998) informam que cátions polivalentes, em pH elevado, tendem a formar hidroxicomplexos por ponte de hidrogênio e formam água. E, segundo Iwasaki (1983), as lamelas de óxido de ferro ficam carregadas negativamente em pH próximo a 11. Os resultados apresentados neste trabalho, associados a estes dois estudos, apontam que a redução do teor de hidróxido de cálcio pode estar relacionada à formação de hidróxidos ou oxihidróxidos de ferro, que devido ao baixo teor não são detectados com precisão nas análises térmicas e mineralógicas, mas sem indícios de contribuição durante as reações de hidratação.

5.2.4 Análise da água combinada

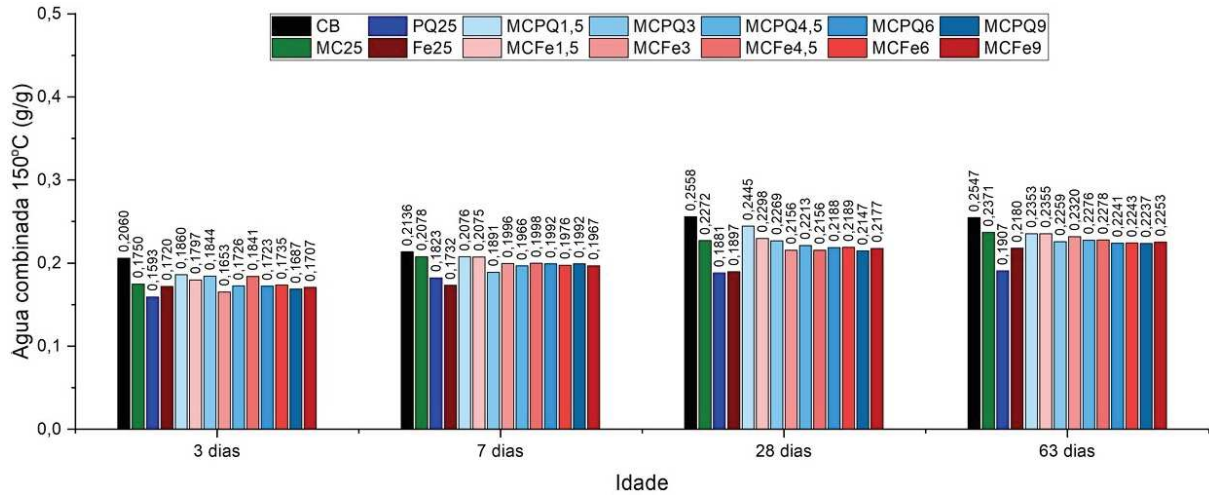
Relacionou-se a perda de massa de acordo com temperaturas com a formação de produtos hidratados através do cálculo da água combinada de cada amostra, utilizando-se a Equação 5, como descrito no item 4.2.5.2. Os valores utilizados nos cálculos e os resultados de água combinada para as temperaturas de 40 °C e 105 °C encontram-se dispostos no Apêndice D de acordo com a amostra e sua respectiva idade. O Gráfico 39 mostra os valores obtidos utilizando as massas com temperatura inicial de 40 °C, e o Gráfico 40 contém os resultados com a temperatura inicial de 105 °C. Nota-se nos dois gráficos que as águas combinadas aumentam com o avançar das idades, mas algumas amostras com resultados de resistência à compressão semelhantes não possuem teor de água combinada tão próximos. Além disso, o Gráfico 40 é mais coerente com as resistências das amostras.

Gráfico 39 – Água combinada com temperatura inicial de 40 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

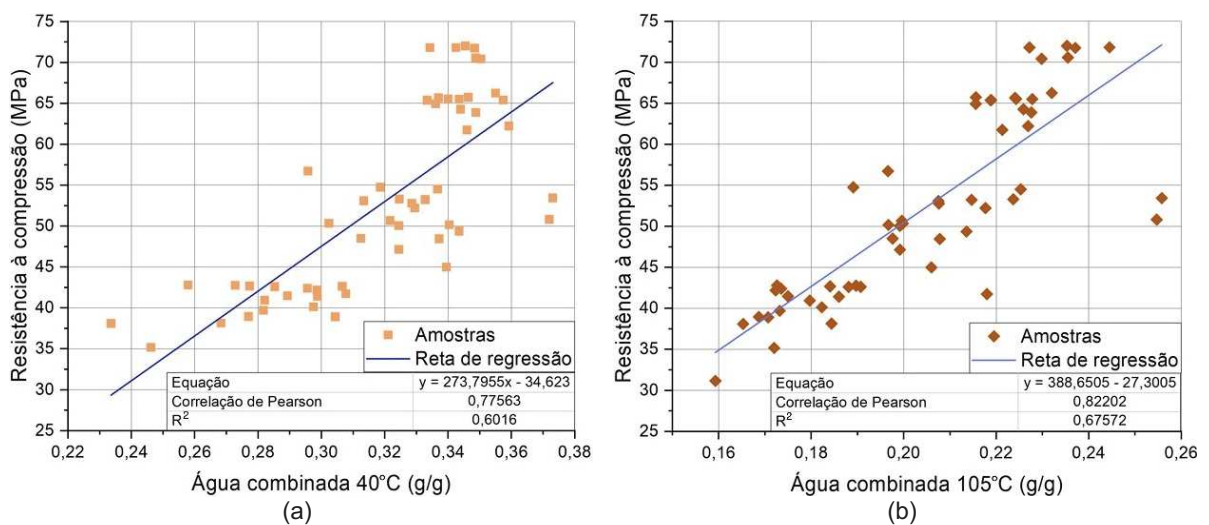
Gráfico 40 – Água combinada com temperatura inicial de 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de resistência à compressão e de água combinada foram relacionados em um gráfico de dispersão para o desenvolvimento de uma equação de regressão linear (Gráfico 41). Observa-se que a regressão dos pontos da água combinada a 40 °C (Cw_{40}) possui correlação de Pearson e coeficiente de determinação menos relevantes que a regressão dos pontos da água combinada a 105 °C (Cw_{105}). Associa-se a diferença verificada às variações das perdas de massa e desproporcionalidade das curvas de DTG observadas no item 5.2.2, pois estas variabilidades são menos evidentes quando utilizada a temperatura de 105 °C.

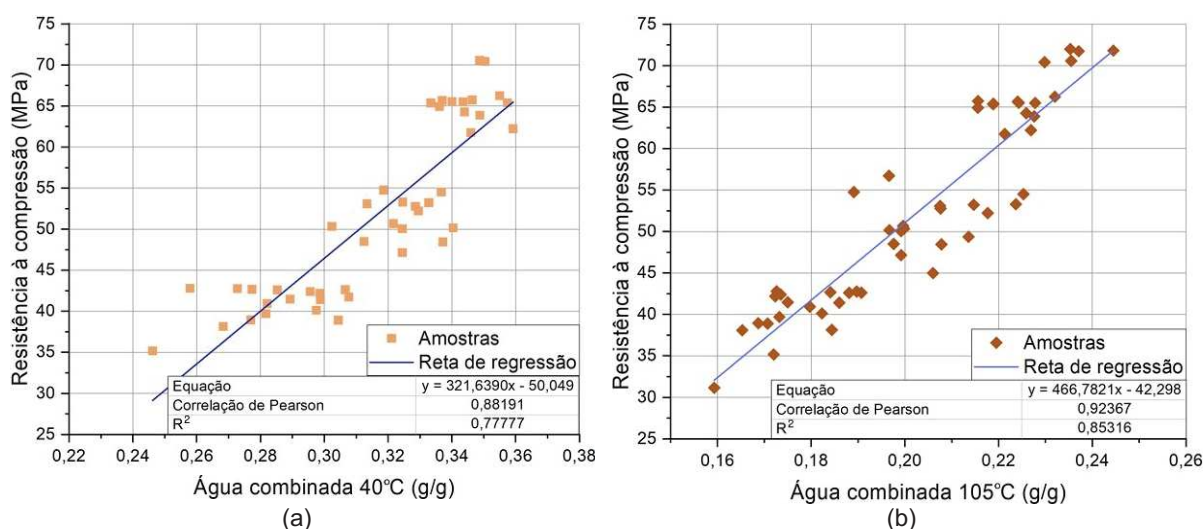
Gráfico 41 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

A correlação de Pearson e o coeficiente de determinação possuem seus valores reduzidos à medida que existem amostras que apresentam elevados ruídos (diferença entre valor real e valor obtido a partir da equação de regressão). Partindo-se desta informação, as amostras com resíduos de $\pm 10,00$ MPa (valor baseado nos coeficientes de variação do tratamento estatístico dos resultados de resistência à compressão) foram excluídos dos modelos de regressão e novas correlações foram traçadas (Gráfico 42).

Gráfico 42 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada recalculada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

A redução do espaço amostral, com a exclusão de 4 e 10 amostras com resíduos mais discrepantes, respectivamente, nas águas combinadas para as temperaturas iniciais de 40 °C e 105 °C trouxe benefícios às correlações (Tabela 16). Observa-se que a temperatura inicial mais elevada, por excluir menos amostras para obter-se uma melhor correlação, reduz o efeito de possíveis falhas no preparo de amostras; sendo assim, um cálculo mais confiável para amostras que possam apresentar ruídos nas análises térmicas.

Tabela 16 – Características de equações de regressão linear de água combinada e resistência à compressão

Amostras	Coefficiente de Determinação	Correlação de Pearson
CW ₄₀	0,60160	0,77563
CW ₁₀₅	0,67572	0,88191
CW ₄₀ recalculada	0,77777	0,88191
CW ₁₀₅ recalculada	0,85316	0,92367

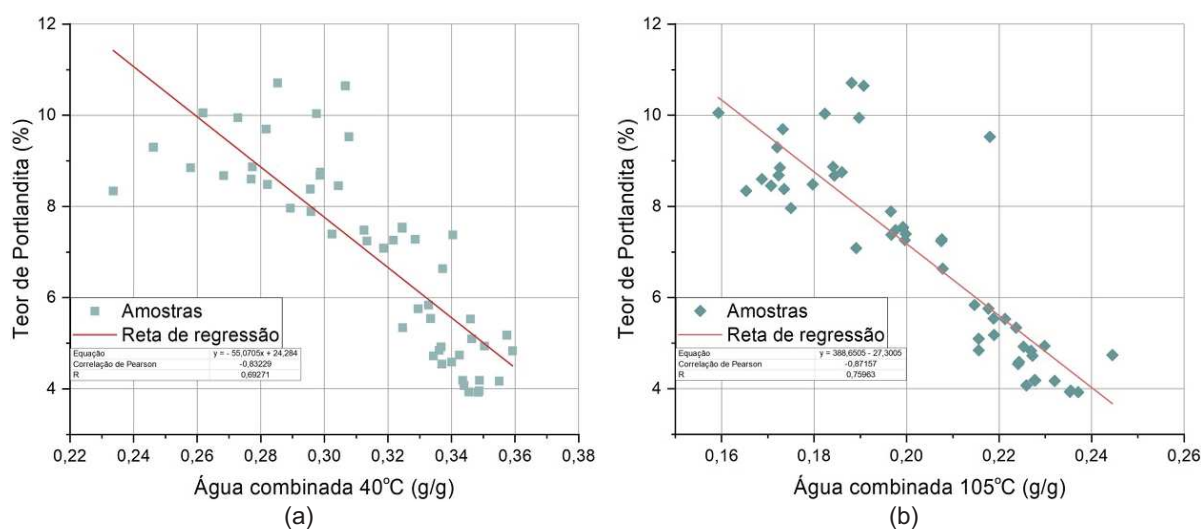
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se analisar amostras com mesmo teor de óxido de ferro e pó de quartzo, constata-se que suas águas quimicamente ligadas demonstram grande semelhança na formação de produtos hidratados, contribuindo significativamente para a verificação da falta de reatividade do óxido de ferro em pastas de cimento, seja sozinho ou associado ao metacaulim. Além disso, as equações de regressão linear demonstram que pequenas variações de água combinada contribuem significativamente nos valores de resistência à compressão das amostras, portanto a proximidade dos resultados de resistência à compressão de amostras com óxido de ferro ou pó de quartzo também auxiliam na confirmação da falta de reatividade do óxido de ferro.

5 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE ÁGUA COMBINADA EFETIVA

A correlação de Pearson indica que quando é mais próxima de -1 as variáveis possuem uma correlação negativa perfeita, ou seja, quando uma aumenta a outra diminui. A correlação entre a resistência e o teor de hidróxido de cálcio é de $-0,91774$ e a correlação entre a água combinada e o hidróxido de cálcio também é negativa (Gráfico 43), ou seja, quanto maior é a água combinada, menor é a quantidade de portlandita. Desta forma, a massa de portlandita não deve ser um fator relevante no cálculo da água combinada, já que a portlandita influencia negativamente no cálculo da água combinada. Ressalta-se que na elaboração do Gráfico 33 não foram utilizados os resultados referentes à amostra CB devido à grande discrepância de seus resultados.

Gráfico 43 – Correlação entre o teor de Portlandita e água combinada recalculada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apenas um ensaio muitas vezes não é capaz de proporcionar conclusões precisas, mas a união de análises que se complementam ao serem relacionadas. Com a comprovação das correlações negativas da resistência à compressão com o teor de hidróxido de cálcio (Gráfico 27) e da água combinada com o teor de hidróxido de cálcio (Gráfico 43), e da correlação positiva entre resistência à compressão e água combinada, pressupõe-se que se pode obter uma otimização do cálculo da água combinada ao subtrair-se a massa referente à decomposição de hidróxido de cálcio. Sabe-se também que amostras com elevada relação água/cimento não oferecem

ganho elevado de resistência à compressão, mas ao mesmo tempo podem obter uma melhor hidratação do cimento, proporcionando disparidade entre as variáveis discutidas.

No cálculo da água combinada (Equação 9) utiliza-se a diferença entre uma massa inicial em determinada temperatura e a massa final (a 550 °C) dividida pela massa final, obtendo-se uma relação de massas. Mas, neste cálculo, a presença da perda de massa decorrente da decomposição da portlandita proporciona um aumento do valor da água combinada, o que não representaria um ganho de resistência à compressão de acordo com as correlações vistas. Então é proposto o cálculo da água combinada efetiva, onde soma-se a massa de decomposição da portlandita (calculada com o método da integral) à massa final no cálculo da água combinada da Equação 3, como demonstrado na Equação 4.

$$EC_w = \frac{W_{inicial} - (W_{550} + W_{CH})}{W_{550} + W_{CH}}$$

Sendo,

EC_w = água combinada efetiva;

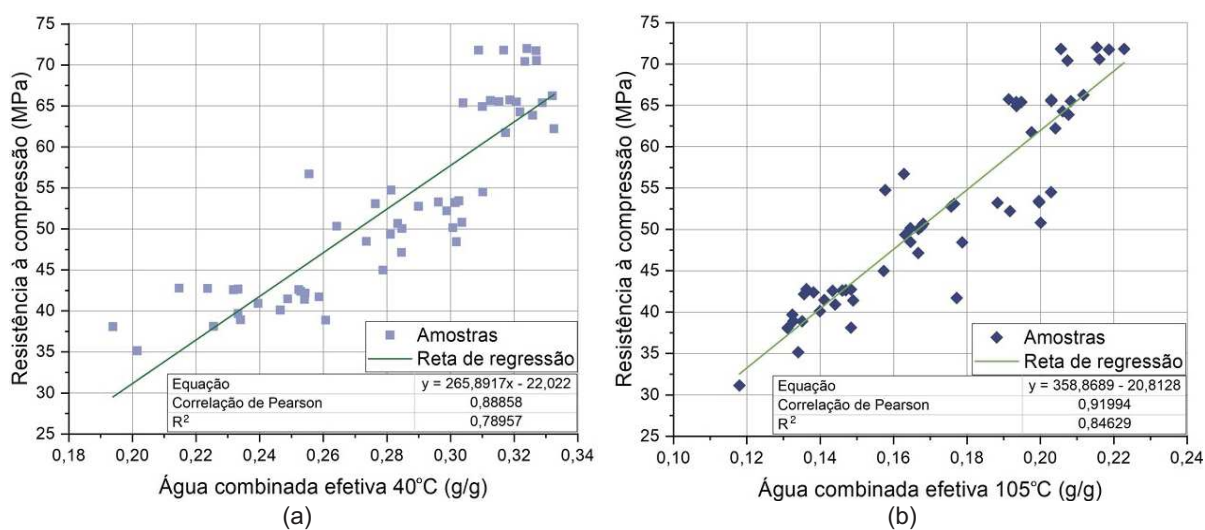
$W_{inicial}$ = massa da amostra na temperatura inicial desejada para análise;

W_{550} = massa da amostra a 550 °C;

W_{CH} = massa de decomposição de hidróxido de cálcio (área da integral x massa da amostra utilizada).

O cálculo da água combinada efetiva otimiza o cálculo da água combinada, comprovando-se estatisticamente através do Gráfico 44, onde ela é relacionada com a resistência à compressão das amostras estudadas. Observa-se um considerável aumento na correlação de Pearson e conseqüentemente um maior valor do coeficiente de correlação, tanto para as amostras calculadas a partir das massas das temperaturas iniciais de 40 °C quanto para as de 105 °C, ao se comparar com as informações do Gráfico 41. A utilização da água combinada efetiva também se mostra eficaz por obter correlações próximas às correlações obtidas após a retirada de amostras com resíduo elevado. Estas comparações demonstram que este cálculo pode ser feito de maneira mais direta, auxiliando a obtenção de dados mais coerentes e sem a necessidade de um tratamento estatístico.

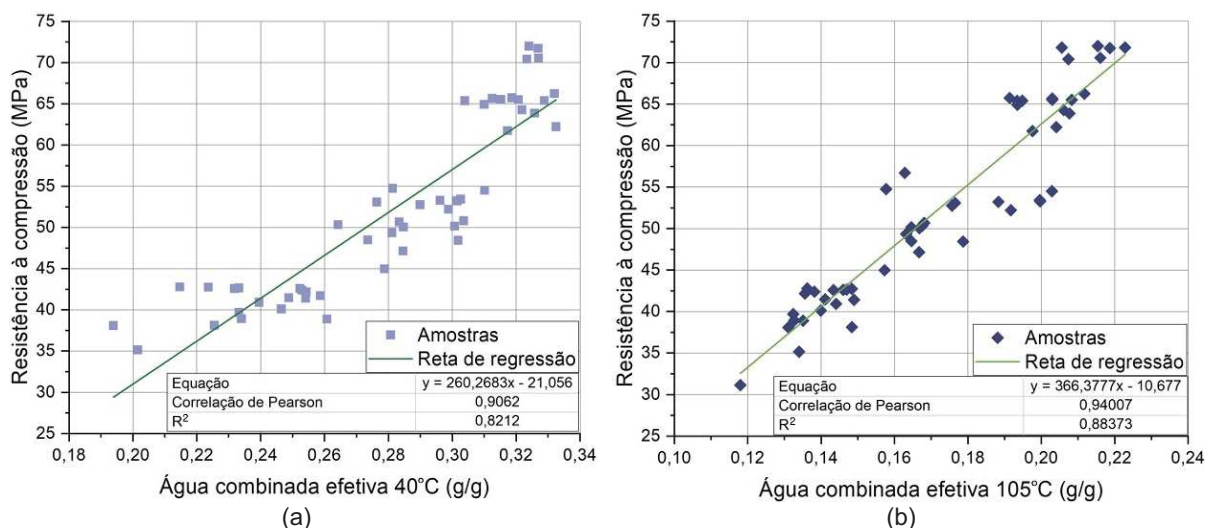
Gráfico 44 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada efetiva com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Seguindo-se a metodologia de obtenção do Gráfico 42, novas retas de regressão foram traçadas (Gráfico 45) com a exclusão de amostras com resíduos mais significativos. Para a temperatura inicial de 40 °C houve a exclusão de 3 amostras e para a temperatura de 105 °C foram excluídas 2 amostras; sendo quantidades inferiores aos casos anteriores, demonstrando uma melhor qualidade das equações de regressão. Para melhorar a visualização e comparação das correlações e do coeficiente de determinação complementou-se a Tabela 16, como observado na Tabela 17.

Gráfico 45 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada efetiva recalculada com temperatura inicial de (a) 40 °C e (b) 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

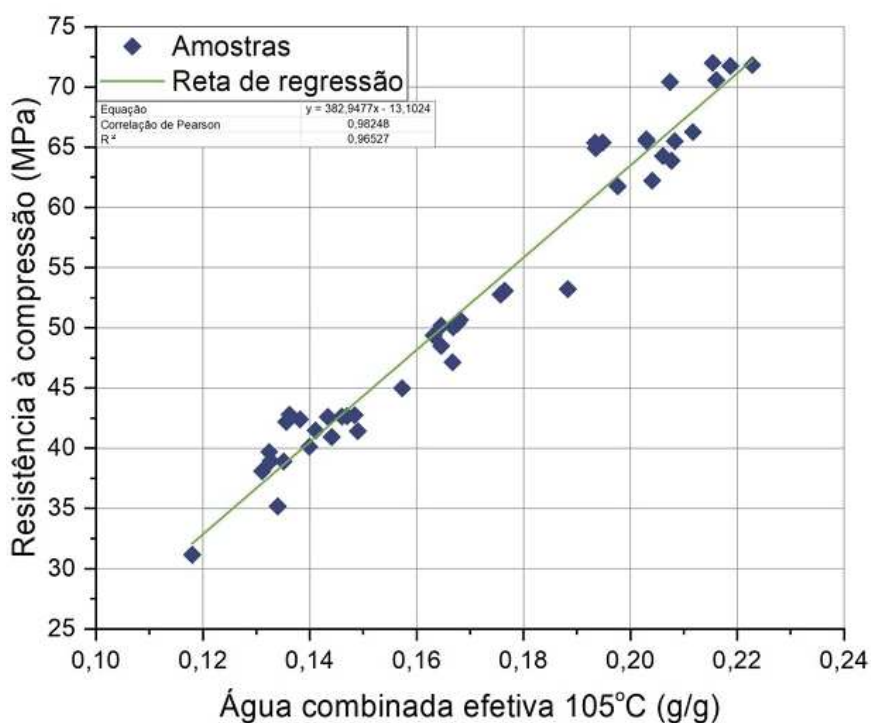
Tabela 17 – Características de equações de regressão linear de água combinada ou água combinada efetiva e resistência à compressão

Amostras	Coefficiente de Determinação	Correlação de Pearson
Cw ₄₀	0,60160	0,77563
ECw ₄₀	0,78957	0,88858
Cw ₁₀₅	0,67572	0,88191
ECw ₁₀₅	0,84629	0,91994
Cw ₄₀ recalculada	0,77777	0,88191
ECw ₄₀ recalculada	0,82120	0,90620
Cw ₁₀₅ recalculada	0,85316	0,92367
ECw ₁₀₅ recalculada	0,88373	0,94007

Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido aos melhores resultados utilizando-se a massa inicial à temperatura de 105 °C, realizou-se um novo tratamento de dados para obtenção do Gráfico 46. Partiu-se do modelo de regressão do Gráfico 44 e foram excluídos os resíduos que correspondem a mais ou menos 10% de variação em relação ao resultado médio de resistência à compressão; desta forma foram excluídas 12 amostra. A nova equação, obtida a partir de 44 amostras, possui uma correlação de Pearson de 0,98248 e um R² de 0,96527; que são valores bastante elevados e representativos estatisticamente.

Gráfico 46 – Correlação entre resistência à compressão e água combinada efetiva recalculada de 44 amostras com temperatura inicial de 105 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda se ressalta que a variabilidade da resistência à compressão pode influenciar negativamente por se tratar de uma média. Já o resultado da água combinada ou água combinada efetiva calculadas com massa em temperatura inicial aos 105 °C possui resultado mais preciso devido à uma maior confiança do equipamento de análise térmica e à eliminação de água e possíveis solventes residuais na escolha da temperatura inicial acima de 100 °C.

A água combinada pode apresentar elevados valores ao levar em consideração grandes teor de hidróxido de cálcio, mas este resultado pode não representar, proporcionalmente, um elevado valor de resistência à compressão. Já a água combinada efetiva elimina parte do resultado da água combinada ao não considerar a massa de hidróxido de cálcio (que não confere resistência às amostras), podendo-se comparar em igualdade os produtos hidratados efetivos para ganho de resistência de amostras com 100% de cimento e amostras que possuem algum tipo de material cimentício suplementar.

6 CONCLUSÃO

Neste capítulo de encerramento do trabalho são apresentadas as considerações finais, que respondem aos objetivos propostos, bem como as sugestões para futuros trabalhos, que traduzem necessidades de investigação que o presente estudo gerou. As respostas aos objetivos propostos, e principais tópicos que merecem destaque no trabalho, são apresentados na sequência.

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O caulim proveniente da bacia do Rio Capim possui elevada pureza de acordo com sua composição química e mineralogia. As características mais relevantes para a desidroxilação da caulinita são o baixo grau de ordenação e a irregularidade superficial. O processo de calcinação com 15 minutos a 750 °C proporcionou uma transformação de 97,17% da caulinita em metacaulinita, sendo o processo que gerou menor demanda energética para atingir uma desidroxilação próxima a 100%. O metacaulim produzido atende aos requisitos químicos e físicos da NBR 15894 (ABNT, 2010). Ressalta-se a importância da caracterização prévia de caulins na definição do processo térmico para obtenção de metacaulim, pois as características da caulinita irão definir os parâmetros de temperatura e tempo de permanência deste processo.

O difratograma de raios X do óxido de ferro, como recebido da empresa fornecedora, apresentou picos característicos goethita, assim como a DTG mostrou um pico de perda de massa a 278,44 °C, referente à desidroxilação da transformação de goethita em hematita. Após calcinação do óxido de ferro, não foram observados picos característicos da goethita, havendo apenas hematita na amostra. Devido à transformação de óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos e íons de ferro em hematita durante o processo de calcinação, conclui-se que, seja qual for fase na qual estará presente o Fe, nas temperaturas de calcinação empregadas na desidroxilação das argilas, a hematita será o único óxido de ferro estável presente em argilas calcinadas.

As amostras Fe25 e PQ25 apresentaram uma mesma tendência de comportamento, com índices de desempenho mecânico superiores aos 75% exigidos pela ASTM C618 (ASTM, 2017), mas inferiores aos 90% exigidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), em analogia às referidas normas técnicas, uma vez que neste estudo os resultados foram obtidos a partir de pastas. Em relação ao desempenho, a menor

granulometria do óxido de ferro, em comparação ao pó de quartzo, não potencializou o efeito fíler e de nucleação.

A partir das análises térmicas foi possível verificar a redução do teor de hidróxido de cálcio em amostras que continham metacaulim e um alargamento do pico de DTG aos 100 °C para a direita (na faixa de 150 a 300 °C), correspondendo à maior formação de produtos com alumina, validando o potencial pozolânico do metacaulim desde os primeiros dias de hidratação. Não foi observada diferença relevante nos resultados das análises térmicas das amostras PQ25 e Fe25, mostrando que apenas o cimento reagiu com a água, não havendo indícios de reação pozolânica.

À medida que se aumenta o teor de óxido de ferro ou pó de quartzo, ocorre também uma menor formação de produtos hidratados, pois o aporte de material cimentante é reduzido, não havendo diferença considerável nas curvas de DTG das amostras com pó de quartzo ou óxido de ferro combinados com metacaulim quando comparados aos mesmos teores de substituição. Também não foi possível identificar diferenças nas tendências de comportamento observadas a partir da análise dos resultados de água combinada, bem como a partir da análise dos resultados empregando-se o método proposto nesse trabalho de água combinada efetiva. As análises com base nos ensaios termogravimétricos indicam que o pó de quartzo e o óxido de ferro permanecem inertes nas pastas e não influenciam na hidratação do cimento Portland branco nem na reação pozolânica do metacaulim. Este aspecto reforça a hipótese que os óxidos de ferro em argilas calcinadas, na forma de hematita, não contribuem para a pozolanicidade do material.

Nos difratogramas de raios X das pastas foi possível verificar a variação de intensidade dos picos de produtos hidratados ao longo do tempo, assim como a similaridade da intensidade de materiais cristalinos presentes nas composições. Em amostras com metacaulim houve a redução de intensidade de picos referentes à portlandita e um aumento do halo amorfo em decorrência da formação de hidratos amorfos, principalmente o silicato de cálcio hidratado, ao longo do tempo. Nas pastas de cimento Portland branco com apenas pó de quartzo ou óxido de ferro foram observados picos menos intensos, devido à menor quantidade de cimento disponível, e sem redução destes, devido à falta de atividade pozolânica dos dois materiais.

Dessa forma, ao se observar os resultados obtidos a partir das análises em pastas compostas com Fe, no escopo desse trabalho, pode-se afirmar que não houve formação de novos produtos hidratados, variações relevantes em análises térmicas e

nem ganho de resistência ao se comparar amostras contendo óxido de ferro e amostras com pó de quartzo (inerte), confirmando-se a cristalinidade, estabilidade e ausência de reatividade da hematita nas reações de hidratação do cimento Portland e na reação pozolânica da metacaulinita. Devido à esta falta de evidências nas análises abordadas nesta pesquisa, não há motivos para o óxido de ferro ser considerado um óxido pozolânico em argilas calcinadas.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados alcançados e discutidos neste trabalho sugere-se a continuação de algumas lacunas observadas:

- a) Estudar os óxidos de ferro presentes em outros MCS e sua relevância nas reações de hidratação do cimento Portland;
- b) Fixar a relação água/cimento para que haja similaridade na disponibilização de água, desconsiderando materiais cimentícios suplementares como materiais finos ou ligantes;
- c) Utilizar a técnica de refinamento de Rietveld para quantificação de fases amorfas do metacaulim e comparação de resultado obtido em análise termogravimétrica;
- d) Validar o método de cálculo da água combinada efetiva em amostras com outros materiais cimentícios suplementares.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S. *et al.* Influence of admixing natural pozzolan as partial replacement of cement and microsilica in UHPC mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 437–444, 2019.
- ALMENARES, R. S. *et al.* Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, n. January, p. 225–232, 2017.
- ALUJAS, A. *et al.* Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94–101, 2015.
- ALSAIF, A. Utilization of ceramic waste as partially cement substitute – A review. **Construction and Building Materials**, v. 300, p. 124009, 2021.
- AMBROISE, J. **Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et études de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques**. 1984.. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Institut National des Sciences Appliqués de Lyon. Lyon, 1984.
- AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. Pozzolanic behaviour of thermally activated kaolin. **Proc. 4th Int. Conf. Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete**, v. 1, p. 731–748, 1992.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM C618**: Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. EUA, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - requisitos. Rio de Janeiro, 2014. Norma eletrônica.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010. Norma eletrônica.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15984**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010. Norma eletrônica.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752**: Materiais pozolânicos - determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014. Norma eletrônica.
- AVET, F. *et al.* Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, 2016.
- BALZAR, D.; LEDBETTERN, H. Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite, **American Mineralogist**, v. 78, p. 1192-1196, 1993.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 36–42, 2012.

BARATA, M. S. **Aproveitamento dos resíduos caulíníticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (pozolanas)**. 2006. 396f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders. **Powder Technology**, v. 105, n. 1–3, p. 167–171, 1999.

BENHELAL, E. *et al.* Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 142–161, 2013.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal American Ceramic**. V. 97, pg. 3764-3773, 2014.

BHATTY, J. I. A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems. **Thermochimica Acta**, v. 189, n. 2, p. 313–350, 1991.

BICH, C. **Contribution À L'Étude De L'Activation Thermique Du Kaolin: Évolution De La Structure Cristallographique Et Activité Pouzzolanique**. 2005. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de doutorado MEGA, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Lyon, 2005.

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

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 19–86, 2006.

BUCHWALD, A. *et al.* The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 3, p. 300–304, 2009.

BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

CACHEPA, M. M. **Mitigação da reação álcali-agregado em concreto com o emprego de resíduo de cerâmica vermelha e metacaulim**. 2017. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2017.

CARNEIRO, B. S. *et al.* Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 237–244, 2003.

- CASTELEIN, O. *et al.* ^{57}Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1767–1773, 2002.
- CELIK, A. *et al.* High-temperature behavior and mechanical characteristics of boron waste additive metakaolin based geopolymer composites reinforced with synthetic fibers. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 1190–1203, 2018.
- CHAKCHOUK, A. *et al.* Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1365–1373, 2009.
- CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 194–198, 2013.
- CHENG, H. *et al.* The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1–13, 2012.
- CHERATA, I, D. **Caracterização da caulinita da região do rio Capim, Pará**. 2016. 57f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.
- CHOTOLI, F. F. *et al.* **Clay Activation and Color Modification in Reducing Calcination Process: Development in Lab and Industrial Scale BT - Calcined Clays for Sustainable Concrete** (K. Scrivener & A. Favier, Eds.) Dordrecht: Springer Netherlands, 2015.
- COTA, F. P. *et al.* Mechanical properties and ASR evaluation of concrete tiles with waste glass aggregate. **Sustainable Cities and Society**, v. 16, n. C, p. 49–56, 2015.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.
- CROMIÈRES, L. *et al.* Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: Experimentation and modelling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 1, p. 101–115, 2002.
- DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais**. In *Concreto: Ciência e Tecnologia*. Editor Geraldo C. Isaia. Volume 1, Cap. 8, pg 276, 2011.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas, Uma Introdução**. 5. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2014.
- DEHBI, A. *et al.* Hematite Iron Oxide Nanoparticles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Synthesis and Modelling Adsorption of Malachite Green. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103394, 2019.
- DESCHNER, F. *et al.* Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389–1400, 2012.

- DIAKONOV, I. *et al.* Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α -FeOOH) up to 500 K. **European Journal Mineralogy**, Stuttgart, v. 6, p. 967-983, 1994.
- DILL, H. G. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. **Earth-Science Reviews**, v. 161, p. 16–129, 2016.
- EL-KATTAN, I. M.; ABDELZAHER, M. A.; FARGHALI, A. A. Positive impact of ultra fine-ceramic waste on the physico-mechanical features and microstructure of white cement pastes composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 9395–9402, 2020.
- EGGLETON, R. A. Noncrystalline Fe-Si-Al-oxyhydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 1, p. 29-37, 1987.
- ESTEVEZ, L. P. On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. **Thermochimica Acta**, v. 518, n. 1, p. 27–35, 2011.
- FERNANDES, A. J. M. M. **Influência do teor de sílica e alumina no comportamento pozolânico de materiais cimentícios suplementares**. 2018. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2018.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113–122, 28 jul. 2011.
- FERRAZ, E. *et al.* Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 12, n. 3, p. 289–298, 2015.
- FUERSTENAU, M., HAN, K.N. Activadores. In: SOMASUNDARAN, P. & MOUDGIL, B.M.; ed. Reagents in Mineral Technology; Surfactant Science Series. New York, Marcel Dekker, 1988, vol. 27. p. 411-428.
- FUJII, A. L. *et al.* Impact of superplasticizer on the hardening of slag Portland cement blended with red mud. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 432–439, 2015.
- FRÖHLICH, J. **Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC³: estudo dos produtos da hidratação**. 2019. 224 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2019.
- GARG, N.; SKIBSTED, J. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 101–111, 2016.
- GARCIA, R. *et al.* Chloride binding capacity of metakaolin and nanosilica supplementary pozzolanic cementitious materials in aqueous phase. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123903, 2021.

- GHORBEL, H.; SAMET, B. Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 185–191, 2013.
- GRILO, J. *et al.* Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 287–294, 2014.
- GRIST, E. R. *et al.* Compressive strength development of binary and ternary lime-pozzolan mortars. **Materials and Design**, v. 52, p. 514–523, 2013.
- GUPTA, V.; MILLER, J. D. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 362–371, 2010.
- HABERT, G. *et al.* Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 322–330, 2009.
- HANSEN, D. M. **Avaliação das propriedades pozolânicas de um resíduo de cerâmica vermelha para emprego como material cimentício suplementar**. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2016.
- HE, C.; OSBAECKB, B.; MAKOVICKYA, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. **Concrete**, v. 25, n. 8, p. 1691–1702, 1995.
- HEMALATHA, T.; RAMASWAMY, A. A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 546–559, 2017.
- HERBILION, A. J.; NAHON, D.; SCHWERTMANN, U. **Iron in Soils and Clay Minerals**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 1988.
- HOLLANDERS, S. *et al.* Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132–133, n. 6, p. 552–560, 2016.
- HOSSAIN, M. M. *et al.* Durability of mortar and concrete containing alkali-activated binder with pozzolans: A review. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 95–109, 2015.
- ILIĆ, B. R.; MITROVIĆ, A. A.; MILIČIĆ, L. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hemijaska Industrija**, v. 64, n. 4, p. 351–356, 2010.
- IWASAKI, I. Iron ore flotation, theory and practice. **Minning Engineering**, v. 35, p. 622–632, 1983.
- JAMIL, M. Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 185–198, 2016.
- JOHN, V. M. *et al.* Rethinking cement standards: Opportunities for a better future. **Cement and Concrete Research**, v. 124, n. July, p. 105832, 2019.

- KADRI, E. H. *et al.* Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 704–708, 2011.
- KAKALI, G. *et al.* Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 73–80, 2001.
- KANG, S. H. *et al.* The use of limestone to replace physical filler of quartz powder in UHPFRC. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, n. April, p. 238–247, 2018.
- KEPPERT, M. *et al.* Rational design of cement composites containing pozzolanic additions. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 411–418, 2017.
- KLIMESCH, D. S.; RAY, A. DTA–TGA of unstirred autoclaved metakaolin–lime–quartz slurries. The formation of hydrogarnet. **Thermochimica Acta**, v. 316, n. 2, p. 149–154, 1998.
- KOVÁŘÍK, T. *et al.* Structural and physical changes of re-calcined metakaolin regarding its reactivity. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 98–104, 2015.
- KOVÁŘÍK, T. *et al.* Thermomechanical properties of particle-reinforced geopolymer composite with various aggregate gradation of fine ceramic filler. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 599–606, 2017.
- LASSOUED, A. *et al.* Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 101, n. April, p. 212–219, 2018.
- LETAIEF, S. *et al.* Ionic conductivity of nanostructured hybrid materials designed from imidazolium ionic liquids and kaolinite. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7136–7142, 2008.
- LI, L. *et al.* Waste ceramic powder as a pozzolanic supplementary filler of cement for developing sustainable building materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120853, 2020.
- LIGUORI, B. *et al.* Pozzolanic Activity of Zeolites: The Role of Si/Al Ratio. **Materials**, v. 12, n 24, 2019.
- LIN, Y.; KARADELIS, J. N.; XU, Y. A new mix design method for steel fibre-reinforced, roller compacted and polymer modified bonded concrete overlays. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 333–341, 2013.
- LIU, H. *et al.* Advances in mercury removal from coal-fired flue gas by mineral adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. July 2019, p. 122–263, 2020.
- LIU, J. *et al.* Surface force measurements at kaolinite edge surfaces using atomic force microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 420, p. 35–40, 2014.

LIU, J.; LIN, C. L.; MILLER, J. D. Simulation of cluster formation from kaolinite suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 145, p. 38–47, 2015.

LIU, Y. *et al.* Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay Science**, v. 143, n. March, p. 159–167, 2017.

LOMBARDIA, K. C. *et al.* Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 2, p. 270–275, 2002.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244–1256, 2011.

LUNARDI, M. P. **Avaliação multiescalar do efeito da carbonatação na durabilidade de argamassas de revestimento**. 2021. 173f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2021.

MARDANI-AGHABAGLOU, A.; INAN SEZER, G.; RAMYAR, K. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 17–25, 2014.

MCCARTER, W. J.; TRAN, D. Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 3, p. 179–184, 1996.

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

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2015.

MING, H. Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration – a DRIFT spectroscopic study. **Clay Minerals**, v. 39, n. 3, p. 349–362, 2004.

MO, K. H. *et al.* Overview of supplementary cementitious materials usage in lightweight aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 403–418, 2017.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 10–19, 2017.

MOHAMMED, S.; ELHEM, G.; MEKKI, B. Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 711–721, 2016.

MUÑOZ V., P. *et al.* Fired clay bricks made by adding wastes: Assessment of the impact on physical, mechanical and thermal properties. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 241–252, 2016.

- MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays**. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- MURRAY, H. H. Industrial applications of kaolin. **Clays and Clay Minerals**, v. 10, n. 1 p. 291-298, 1963.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5–6, p. 207–221, 2000.
- NABER, C. *et al.* The PONKCS method applied for time resolved XRD quantification of supplementary cementitious material reactivity in hydrating mixtures with ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 449–457, 2019.
- NAZÁRIO SANTOS, F. *et al.* Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 92–103, 2017.
- NEPOMUCENO, M. C. S. *et al.* Cement-based grouts for masonry consolidation with high content of limestone filler, metakaolin, glass powder and ceramic waste. **Construction and Building Materials**, v. 306, p. 124947, 2021.
- OLPHEN, H. VAN. **An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists**. Wiley: Nova Iorque, 1977.
- PAIVA, H. *et al.* Effect of metakaolin dispersion on the fresh and hardened state properties of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 4, p. 607–612, 2012.
- PAIVA, H. *et al.* Microstructure and hardened state properties on pozzolan-containing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 374–384, 2017.
- PATEL, D. *et al.* Properties of cement mortar in substitution with waste fine glass powder and environmental impact study. **Journal of Building Engineering**, v. 27, p. 100940, 2020.
- PERLOT, C.; ROUGEAU, P.; DEHAUDT, S. Slurry of metakaolin combined with limestone addition for self-compacted concrete. Application for precast industry. **Cement and Concrete Composites**, v. 44, p. 50–57, 2013.
- PEYNE, J. *et al.* Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture. **Ceramics International**, v. 43, n. 13, p. 9860–9871, 2017.
- PRANDEL, L. V. *et al.* Analysis of Kaolinite Isomorphic Substitution and Microdeformation in Hardsetting Soils Horizons Through X-Ray Diffraction and the Rietveld Method. p. 65–65, 2015.
- PRANDEL, L. V. *et al.* Characterization of kaolinite in the hardsetting clay fraction using atomic force microscopy, X-ray diffraction, and the Rietveld method. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, n. 8, p. 2144–2155, 2017.
- QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C 3A-gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032–1041, 2012.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303-318, 2013.

RASHAD, A. M.; ZEEDAN, S. R. A preliminary study of blended pastes of cement and quartz powder under the effect of elevated temperature. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 672–681, 2012.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 109–118, 2018.

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

SALES, A. T. C.; ALFERES FILHO, R. S.; Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para concreto. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 1, p. 113– 125, 2014.

SANTOS, F. D. *et al.* Chamotte clay as potential low cost adsorbent to be used in the palm kernel biodiesel purification. **Applied Clay Science**, v. 149, n. September, p. 41–50, 2017.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.

SERPA, D. *et al.* ASR of mortars containing glass. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 489–495, 2013.

SCHÖLER, A. *et al.* Hydration of quaternary portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder, **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374–382, 2015.

SCHULZE, S. E.; RICKERT, J. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, n. August 2018, p. 92–97, 2019.

SCHWERTMANN, U. Some Properties of Soil and Synthetic Iron Oxides. *In*: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in Soils and Clay Minerals**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. p. 203–250.

SCHWERTMANN, U; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 1, p. 256-261, 1994.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1. ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2016.

SEBASTIANY, L. D. **Avaliação de métodos de determinação do potencial pozolânico de resíduos da indústria de cerâmica vermelha**. 2014. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). São Leopoldo, 2014.

SILVA, A. S. *et al.* Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 49–55, 2014.

SILVA, M. S. S. *et al.* Bench-scale calcination and sintering of a goethite iron ore sample. **International Journal of Mineral Processing**, v. 150, p. 54–64, 2016.

SHI, Z. *et al.* Sulfate resistance of calcined clay – Limestone – Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 238–251, 2019.

SLÍŽKOVÁ, Z.; DRDÁCKÝ, M.; VIANI, A. Consolidation of weak lime mortars by means of saturated solution of calcium hydroxide or barium hydroxide. **Journal of Cultural Heritage**, v. 16, n. 4, p. 452–460, 2015.

SNELLINGS, R.; SCRIVENER, K. L. Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 49, n. 8, p. 3265–3279, 2016.

SORO, N. S. **Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite**, 2003. 176f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais Cerâmicos e Tratamentos de Superfícies) - Université de Limoges, Limoges, 2003.

SOUSA, M. I. C.; RÊGO, J. H. DA S. Effect of nanosilica/metakaolin ratio on the calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) formed in ternary cement pastes. **Journal of Building Engineering**, v. 38, p. 102226, 2021.

SOUZA, D. J. L. **Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)**. 2000. 116f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará (UFPA). Belém, 2000.

SUN, J.; ZHANG, Z.; HOU, G. Utilization of fly ash microsphere powder as a mineral admixture of cement: Effects on early hydration and microstructure at different curing temperatures. **Powder Technology**, v. 375, p. 262–270, 2020.

TAYLOR-LANGE, S. C. *et al.* Calcined kaolinite-bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 84–93, 2015.

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

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

TIRONI, A. *et al.* Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 319–327, 2013.

TIRONI, A. *et al.* Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 276–281, 28 jul. 2012.

TIRONI, A. *et al.* Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 468–476, 2014.

TIRONI, A. *et al.* Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, v. 147, p.11–18, 2017.

TRPKOV, D. *et al.* Hydrothermal synthesis, morphology, magnetic properties and self-assembly of hierarchical α -Fe₂O₃ (hematite) mushroom-, cube- and sphere-like superstructures. **Applied Surface Science**, v. 457, n. June, p. 427–438, 2018.

UCHIMA, J. S.; RESTREPO, O. J.; TOBÓN, J. I. Pozzolanicity of the material obtained in the simultaneous calcination of biomass and kaolinitic clay. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 414–420, 2015.

ULUKAYA, S.; YÜZER, N. Assessment of pozzolanicity of clay bricks fired at different temperatures for use in repair mortar. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 8, p. 1–9, 2016.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. Cement statistics and information – annual publications. Mineral Commodity Summaries, 2018.

VEGAS, I. *et al.* Aging and durability of ternary cements containing fly ash and activated paper sludge. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 253–260, 2014.

VIMMROVÁ, A. *et al.* Calcined gypsum-lime-metakaolin binders: Design of optimal composition. **Cement and Concrete Composites**, v. 52, p. 91–96, 2014.

WALKER, R.; PAVÍA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 44, n. 6, p. 1139–1150, 2011.

WANG, D. *et al.* A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659–672, 2018.

WILLARD, L. L. **Chemical equilibria in soils**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1979.

WILSON, M. J.; WILSON, L.; PATEY, I. The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights. **Clay Minerals**, v. 49, n. 2, p. 147–164, 2014.

YANG, K. H. *et al.* Assessment of CO₂ reduction of alkali- activated concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 39, p. 265-272, 2013.

YANG, K. H. *et al.* Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 774-783, 2015.

ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. 1993. 251f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

ZHANG, C. Y. *et al.* Accounting process-related CO₂ emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 451–465, 2018.

ZHANG, D. *et al.* Assessment of the thermal and microstructural properties of metakaolin-air lime based materials at an early age. **Applied Clay Science**, v. 191, p. 105619, 2020.

ZHU, X. *et al.* Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 127–136, 2016.

APÊNDICE A – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

	MC25	PQ25	Fe25	MCPQ1,5	MCFe1,5	MCPQ3	MCFe3	MCPQ4,5	MCFe4,5	MCPQ6	MCFe6	MCPQ9	MCFe9
Metacaulim	100	-	-	94,00	94,00	88,00	88,00	82,00	82,00	76,00	76,00	64,00	64,00
Pó de Quartzo	-	100	-	6,00	-	12,00	-	18,00	-	24,00	-	36,00	-
Óxido de Ferro	-	-	100	-	6,00	-	12,00	-	18,00	-	24,00	-	36,00
SiO₂	51,09	98,27	1,92	53,92	48,14	56,75	45,19	59,58	42,24	62,41	39,29	68,07	33,39
Al₂O₃	43,74	1,04	0,29	41,18	41,14	38,62	38,53	36,06	35,92	33,50	33,31	28,37	28,10
Fe₂O₃	0,77	0,12	93,96	0,73	6,37	0,70	11,96	0,66	17,55	0,62	23,14	0,54	34,32
CaO	0,10	0,02	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,08	0,10	0,08	0,10	0,07	0,10
MgO	0,73	0,02	1,53	0,68	0,77	0,64	0,82	0,60	0,87	0,56	0,92	0,47	1,02
P₂O₅	0,55	0,01	0,38	0,52	0,54	0,49	0,53	0,46	0,52	0,42	0,51	0,36	0,49
SO₃	0,11	ND	ND	0,11	0,11	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,07	0,07
Cl	0,22	ND	0,09	0,20	0,21	0,19	0,20	0,18	0,19	0,16	0,19	0,14	0,17
K₂O	0,04	0,22	ND	0,05	0,04	0,07	0,04	0,08	0,04	0,09	0,03	0,11	0,03
TiO₂	0,63	0,04	ND	0,60	0,59	0,56	0,55	0,52	0,52	0,49	0,48	0,42	0,40
Cr₂O₃	ND	ND	0,16	ND	0,01	ND	0,02	ND	0,03	ND	0,04	ND	0,06
MnO	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	0,01	ND	0,01	ND	0,02	ND	0,03
NiO	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,01	ND	0,01	ND	0,02	ND	0,02
CuO	ND	ND	0,28	ND	0,02	ND	0,03	ND	0,05	ND	0,07	ND	0,10
PbO	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	0,01	ND	0,01	ND	0,01	ND	0,02
PF	2,01	0,26	1,07	1,91	1,95	1,80	1,90	1,70	1,84	1,59	1,78	1,38	1,67
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

**APÊNDICE B – INFORMAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS CORPOS DE PROVA E
RELATÓRIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO**

Amostra CB						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	44,99	4,33	9,62%	51,58	34,90
	7 dias	49,36	4,57	9,27%	54,76	41,38
	28 dias	53,43	3,95	7,40%	59,31	45,43
	63 dias	50,82	3,95	7,77%	55,47	39,90
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	17,08	32,01	1,87	10136	43,79
	2	16,60	32,80	1,98	9516	43,88
	3	16,61	33,33	2,01	10338	47,74
	4	16,70	32,40	1,94	10109	45,93
	5	16,95	33,04	1,95	8998	39,71
	6	16,72	33,05	1,98	9879	44,91
	7	16,63	31,73	1,91	11287	51,58
	8	16,73	32,59	1,95	10479	47,47
	9	16,77	33,10	1,97	10031	45,32
	10	16,80	33,13	1,97	10569	47,57
	11	16,68	33,29	2,00	9995	45,73
	12	16,60	32,35	1,95	10343	47,59
	13	16,73	33,01	1,97	6798	
	14	16,66	31,93	1,92	7658	34,90
	15	16,69	32,93	1,97	9909	45,19
	16	16,74	33,36	1,99	10456	47,48
	17	16,60	33,09	1,99	10687	49,35
	18	17,01	32,71	1,92	8372	36,61
7 dias	1	16,44	32,91	2,00	11268	53,09
	2	16,70	32,27	1,93	10876	49,38
	3	16,65	31,66	1,90	11883	54,15
	4	16,81	32,23	1,92	9245	41,38
	5	16,78	32,80	1,95	10329	46,54
	6	16,65	32,20	1,93	8538	
	7	16,90	32,61	1,93	9436	41,83
	8	16,77	32,91	1,96	10956	49,45
	9	16,81	33,61	2,00	11982	53,99
	10	16,68	32,65	1,96	11495	52,43
	11	16,81	32,99	1,96	9462	42,51
	12	16,77	32,27	1,92	9876	44,44
	13	16,78	32,32	1,93	11457	51,50
	14	16,69	33,00	1,98	12003	54,76
	15	16,88	32,94	1,95	12052	53,65
	16	16,68	33,11	1,99	11247	51,41
	17	16,66	32,56	1,95	10274	46,96
	18	16,73	32,81	1,96	11401	51,70
28 dias	1	16,52	32,86	1,99	12020	56,03
	2	16,42	32,30	1,97	11141	52,47
	3	16,63	31,89	1,92	12532	57,32
	4	16,60	32,67	1,97	10995	50,67
	5	16,66	33,07	1,98	12201	55,90
	6	16,66	32,42	1,95	10936	49,95
	7	16,58	32,60	1,97	11405	52,68
	8	16,77	33,27	1,98	8507	
	9	16,72	33,35	1,99	7894	
	10	16,62	32,71	1,97	11697	53,78
	11	16,63	33,26	2,00	11512	53,00
	12	16,46	32,78	1,99	12081	56,74
	13	16,49	33,10	2,01	10412	48,78
	14	16,55	32,54	1,97	12793	59,31
	15	16,69	33,22	1,99	12970	59,24
	16	16,61	32,99	1,99	10643	49,06
	17	16,46	32,87	2,00	11597	54,49
	18	16,58	33,07	1,99	9812	45,43

63 dias	1	16,60	32,92	1,98	10682	49,29
	2	16,61	33,08	1,99	11851	54,66
	3	16,71	33,39	2,00	10332	47,11
	4	16,58	32,67	1,97	8634	39,90
	5	16,68	32,88	1,97	7073	
	6	16,62	33,07	1,99	11919	54,89
	7	16,70	33,08	1,98	11701	53,34
	8	16,64	33,06	1,99	10452	48,01
	9	16,78	32,77	1,95	7551	
	10	16,64	33,06	1,99	10709	49,19
	11	16,62	33,02	1,99	11340	52,22
	12	16,49	32,64	1,98	11867	55,47
	13	16,60	32,82	1,98	10894	50,24
	14	16,57	31,84	1,92	11603	53,47
	15	16,48	32,66	1,98	10762	50,38
	16	16,49	33,04	2,00	10890	51,01
	17	16,55	32,24	1,95	10608	49,11
	18	16,62	33,07	1,99	11911	54,86

Amostra MC25						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	41,47	4,06	9,80%	47,46	37,04
	7 dias	48,43	3,73	7,71%	53,84	42,24
	28 dias	71,81	3,27	4,55%	74,70	65,02
63 dias	71,75	3,21	4,48%	75,45	66,96	
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,74	33,09	1,98	8168	37,04
	2	16,52	32,18	1,95	10215	47,46
	3	16,54	32,92	1,99	9998	46,50
	4	16,53	32,60	1,97	7968	37,05
	5	16,71	33,41	2,00	8552	38,99
	6	16,55	32,18	1,94	9874	45,70
	7	16,71	32,74	1,96	9626	43,75
	8	16,57	33,03	1,99	5853	
	9	16,55	31,02	1,87	8137	37,44
	10	16,46	32,60	1,98	8022	37,64
	11	16,66	32,59	1,96	8736	39,93
	12	16,60	32,43	1,95	8271	38,07
	13	16,69	33,33	2,00	8202	37,48
	14	16,69	32,98	1,98	9450	43,11
	15	16,70	33,23	1,99	8825	40,26
	16	16,57	32,60	1,97	6749	
	17	16,70	32,54	1,95	10049	45,69
	18	16,63	33,15	1,99	10306	47,42
7 dias	1	17,03	32,95	1,93	11689	51,05
	2	16,98	33,31	1,96	11634	51,22
	3	16,34	32,71	2,00	9796	46,72
	4	16,39	32,92	2,01	9953	47,21
	5	16,40	32,67	1,99	8324	
	6	16,82	32,84	1,95	10843	48,61
	7	16,40	32,63	1,99	7228	
	8	16,96	33,19	1,96	9749	43,01
	9	16,80	33,02	1,97	11967	53,84
	10	16,39	32,70	2,00	5538	
	11	16,74	33,14	1,98	10311	46,77
	12	16,38	32,79	2,00	10972	52,08
	13	16,50	32,97	2,00	8056	
	14	17,09	32,54	1,90	10365	44,84
	15	16,62	32,95	1,98	11082	51,01
	16	16,79	32,87	1,96	9384	42,24
	17	16,51	33,01	2,00	11421	53,35
	18	16,59	32,81	1,98	9985	46,11
28 dias	1	16,85	32,19	1,91	16560	73,73
	2	16,84	32,94	1,96	16297	72,91
	3	16,71	32,59	1,95	16193	73,55
	4	16,69	33,00	1,98	11804	
	5	16,97	32,80	1,93	11660	

	6	16,96	33,29	1,96	16872	74,46	
	7	16,95	33,40	1,97	16509	72,99	
	8	16,93	33,26	1,96	16690	73,93	
	9	16,94	33,14	1,96	16231	71,76	
	10	16,58	33,11	2,00	16030	74,23	
	11	16,53	32,95	1,99	14049	65,43	
	12	16,56	32,78	1,98	15026	69,65	
	13	16,49	33,00	2,00	11103		
	14	16,58	32,86	1,98	15844	73,28	
	15	16,58	33,08	2,00	14622	67,70	
	16	16,60	32,51	1,96	14118	65,02	
	17	16,78	33,21	1,98	16546	74,70	
	18	16,50	32,63	1,98	15802	73,77	
	63 dias	1	16,78	33,07	1,97	16117	72,71
		2	16,63	31,62	1,90	16117	73,62
		3	16,74	32,16	1,92	15103	68,19
		4	16,53	31,98	1,93	10905	
		5	16,51	33,01	2,00	16115	75,27
6		16,88	32,76	1,94	16123	71,70	
7		16,62	32,96	1,98	16228	74,70	
8		16,56	32,62	1,97	12877		
9		16,52	32,86	1,99	14683	68,44	
10		16,63	32,98	1,98	14564	66,96	
11		16,62	32,56	1,96	14828	68,13	
12		16,65	32,45	1,95	14753	67,48	
13		16,72	32,44	1,94	11808		
14		16,70	33,25	1,99	16538	75,45	
15		16,64	33,07	1,99	15945	73,25	
16		16,59	33,10	2,00	16281	75,29	
17		16,52	32,86	1,99	12612		
18		16,62	33,10	1,99	15903	73,25	

Amostra PQ25						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	31,14	2,62	8,41%	33,84	24,49
	7 dias	40,11	1,86	4,63%	42,54	36,91
	28 dias	42,60	3,05	7,16%	48,10	38,28
63 dias	42,62	3,16	7,42%	48,44	37,04	
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,42	32,56	1,98	6541	30,85
	2	16,64	33,11	1,99	6566	30,17
	3	16,53	32,79	1,98	5987	27,86
	4	16,58	33,15	2,00	3409	
	5	16,54	32,92	1,99	7007	32,59
	6	16,46	33,00	2,00	5210	24,49
	7	16,38	33,09	2,02	6823	32,43
	8	16,50	32,97	2,00	7102	33,21
	9	16,34	32,71	2,00	7095	33,84
	10	16,55	33,34	2,01	4205	
	11	16,56	32,78	1,98	6931	32,13
	12	16,50	32,89	1,99	7001	32,72
	13	16,39	32,92	2,01	6243	29,61
	14	16,55	32,93	1,99	4022	
	15	16,40	32,67	1,99	7028	33,25
	16	16,47	32,79	1,99	757	
	17	16,51	33,01	2,00	6308	29,46
	18	16,59	32,81	1,98	7217	33,33
7 dias	1	16,55	32,99	1,99	9114	42,34
	2	16,51	32,17	1,95	8736	40,64
	3	16,52	32,18	1,95	8271	38,43
	4	16,39	33,41	2,04	8202	38,99
	5	16,52	32,92	1,99	8810	41,08
	6	16,57	33,03	1,99	9147	42,39
	7	16,40	32,75	2,00	8582	40,62
	8	16,53	32,60	1,97	7939	36,91
	9	16,61	32,46	1,95	8443	38,82

	10	16,77	32,80	1,96	4250	
	11	16,60	32,62	1,97	8727	40,21
	12	16,73	33,04	1,97	5009	
	13	16,55	32,69	1,98	8871	41,16
	14	16,56	33,00	1,99	9023	41,87
	15	16,56	33,05	2,00	9165	42,54
	16	16,63	33,34	2,00	8130	37,44
	17	16,78	32,78	1,95	8492	38,26
	18	16,55	32,15	1,94	3867	
28 dias	1	16,71	32,18	1,93	9161	41,53
	2	16,70	32,99	1,98	8810	40,14
	3	17,03	33,33	1,96	8749	38,28
	4	16,55	33,13	2,00	9574	44,51
	5	16,45	32,61	1,98	8558	40,21
	6	16,80	32,60	1,94	9493	42,62
	7	16,83	33,60	2,00	9566	42,99
	8	16,95	33,64	1,98	8825	39,06
	9	16,69	32,99	1,98	8732	39,84
	10	16,67	32,73	1,96	5378	
	11	16,68	33,50	2,01	10217	46,79
	12	16,72	32,77	1,96	9763	44,32
	13	16,53	32,81	1,98	9565	44,52
	14	16,68	32,67	1,96	8815	40,21
	15	16,67	32,51	1,95	9022	41,17
	16	16,82	33,19	1,97	10710	48,10
	17	16,66	32,98	1,98	10323	47,28
	18	16,68	32,94	1,97	6081	
63 dias	1	16,95	33,17	1,96	9722	42,94
	2	16,58	32,25	1,95	10037	46,28
	3	16,89	33,23	1,97	9177	40,85
	4	16,78	33,15	1,98	8697	39,25
	5	16,85	32,70	1,94	8300	37,04
	6	16,81	32,68	1,94	6105	
	7	16,91	33,47	1,98	9243	41,09
	8	16,69	32,54	1,95	8804	40,08
	9	16,50	33,00	2,00	8744	40,89
	10	16,07	33,91	2,11	8055	40,06
	11	16,65	32,71	1,96	9370	42,91
	12	16,55	32,90	1,99	10277	47,73
	13	16,60	32,07	1,93	9253	42,52
	14	16,52	33,09	2,00	8751	40,84
	15	16,58	31,90	1,92	9161	42,17
	16	16,52	33,09	2,00	9708	45,30
	17	16,55	32,83	1,98	9927	46,09
	18	16,50	32,72	1,98	10372	48,44

Amostra Fe25						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	35,17	3,17	9,00%	39,10	28,23
	7 dias	39,68	3,14	7,91%	42,89	32,94
	28 dias	42,74	4,13	9,66%	47,48	34,70
	63 dias	41,73	4,14	9,93%	47,77	35,56
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,54	32,97	1,99	7100	33,03
	2	16,60	32,15	1,94	7519	34,57
	3	16,66	32,67	1,96	7001	32,02
	4	16,44	32,10	1,95	6016	28,23
	5	16,48	32,68	1,98	7183	33,63
	6	16,44	32,27	1,96	4791	
	7	16,74	32,30	1,93	4876	
	8	16,39	32,83	2,00	7312	34,67
	9	16,63	32,80	1,97	7815	35,90
	10	16,49	32,99	2,00	7177	33,61
	11	16,51	32,85	1,99	8377	39,10
	12	16,67	32,94	1,98	8114	37,11
	13	16,54	32,65	1,97	7242	33,64

	14	16,60	33,06	1,99	8300	38,32
	15	16,57	32,74	1,98	8390	38,83
	16	16,41	32,66	1,99	7860	37,13
	17	16,65	32,49	1,95	6783	31,03
	18	16,53	32,57	1,97	7737	35,97
7 dias	1	16,38	32,60	1,99	9031	42,82
	2	16,46	33,42	2,03	7242	34,12
	3	16,53	32,62	1,97	7851	36,51
	4	16,43	32,59	1,98	9106	42,89
	5	16,36	32,77	2,00	8636	41,09
	6	16,50	32,96	2,00	3957	
	7	16,46	32,23	1,96	8100	37,94
	8	16,45	32,59	1,98	8355	39,25
	9	16,54	32,97	1,99	9166	42,64
	10	16,65	32,14	1,93	3864	
	11	16,70	32,59	1,95	8947	40,69
	12	16,63	32,31	1,94	9022	41,35
	13	16,60	32,64	1,97	8755	40,34
	14	16,61	32,81	1,98	7151	32,94
	15	16,76	32,31	1,93	9233	41,61
	16	16,74	32,80	1,96	2581	
	17	16,54	32,15	1,94	9174	42,50
	18	16,74	32,49	1,94	8532	38,58
28 dias	1	16,42	33,02	2,01	10046	47,48
	2	16,58	32,56	1,96	6238	
	3	16,52	32,00	1,94	8688	40,33
	4	16,56	32,26	1,95	7505	34,70
	5	16,55	32,40	1,96	4321	
	6	16,60	32,43	1,95	8977	41,32
	7	16,43	32,40	1,97	6125	
	8	16,62	32,44	1,95	8893	40,83
	9	16,38	32,50	1,98	8131	38,54
	10	16,74	32,21	1,92	9613	43,41
	11	16,53	32,58	1,97	10194	47,39
	12	16,73	32,75	1,96	10143	45,98
	13	16,48	33,00	2,00	9615	45,08
	14	16,54	32,81	1,98	9570	44,48
	15	16,55	33,15	2,00	10112	47,02
	16	16,62	31,92	1,92	7702	35,28
	17	16,63	33,01	1,98	9746	44,82
	18	16,69	33,01	1,98	9744	44,46
63 dias	1	16,49	31,96	1,94	8779	40,90
	2	16,39	32,64	1,99	10021	47,46
	3	16,40	32,17	1,96	10123	47,77
	4	16,28	32,13	1,97	9031	43,29
	5	16,30	32,79	2,01	7626	36,58
	6	16,40	32,20	1,96	4634	
	7	16,61	33,58	2,02	9182	42,45
	8	16,46	32,79	1,99	6830	
	9	16,61	32,48	1,96	10145	46,65
	10	16,67	32,87	1,97	9238	42,23
	11	16,75	33,04	1,97	8833	40,00
	12	16,65	32,97	1,98	8082	37,06
	13	16,50	33,35	2,02	10169	47,64
	14	16,69	33,14	1,99	8669	39,58
	15	16,75	33,17	1,98	7067	
	16	16,51	32,80	1,99	8706	40,62
	17	16,58	32,73	1,97	7693	35,56
	18	16,70	32,90	1,97	8381	38,17

Amostra MCPQ1,5						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	41,42	2,86	6,92%	44,53	36,47
	7 dias	52,77	4,60	8,72%	58,05	41,50
	28 dias	71,81	2,55	3,55%	75,63	67,47
	63 dias	72,00	3,24	4,50%	75,87	66,01

Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,96	33,37	1,97	9791	43,23
	2	16,54	32,49	1,96	9582	44,47
	3	16,63	32,31	1,94	9412	43,13
	4	16,74	32,86	1,96	5570	
	5	16,68	32,85	1,97	9741	44,47
	6	16,55	32,98	1,99	6024	
	7	16,77	32,63	1,95	9879	44,53
	8	16,77	33,14	1,98	8109	36,64
	9	16,91	33,11	1,96	9232	40,97
	10	16,86	33,31	1,98	9647	43,13
	11	16,76	32,78	1,96	8075	36,47
	12	16,74	33,02	1,97	5492	
	13	16,56	32,94	1,99	8893	41,25
	14	16,74	32,30	1,93	8090	36,55
	15	16,77	33,01	1,97	9635	43,51
	16	16,93	32,88	1,94	9146	40,44
	17	16,96	32,86	1,94	9218	40,60
	18	17,04	32,81	1,93	9616	41,91
7 dias	1	16,74	32,45	1,94	11909	53,84
	2	16,85	33,17	1,97	6313	
	3	16,80	33,61	2,00	10318	46,55
	4	16,98	32,73	1,93	12771	56,07
	5	16,88	33,30	1,97	11150	49,72
	6	16,68	32,87	1,97	12715	58,05
	7	16,82	31,64	1,88	12172	54,26
	8	16,91	33,54	1,98	11249	50,02
	9	16,89	32,70	1,94	12279	54,52
	10	16,69	32,94	1,97	11906	54,31
	11	16,55	32,87	1,99	12114	56,25
	12	16,58	32,70	1,97	9875	45,64
	13	16,66	33,20	1,99	9051	41,50
	14	16,51	32,89	1,99	11972	55,89
	15	16,59	32,59	1,96	11315	52,20
	16	16,70	32,67	1,96	12398	56,40
	17	16,68	32,79	1,97	12467	56,90
	18	16,76	33,20	1,98	12150	54,99
28 dias	1	16,52	33,07	2,00	12528	
	2	16,56	32,83	1,98	15310	70,98
	3	16,43	32,51	1,98	15702	73,93
	4	16,55	32,44	1,96	14817	68,66
	5	16,46	33,12	2,01	14344	67,47
	6	16,59	32,49	1,96	14966	69,00
	7	16,56	33,09	2,00	12852	
	8	16,58	32,89	1,98	16096	74,45
	9	16,50	32,91	1,99	15901	74,33
	10	16,66	32,71	1,96	4858	
	11	16,71	32,89	1,97	16044	72,97
	12	16,60	32,94	1,98	16388	75,63
	13	16,68	33,06	1,98	10075	
	14	16,73	32,81	1,96	15860	71,92
	15	16,54	32,92	1,99	16046	74,62
	16	16,58	32,65	1,97	15191	70,19
	17	16,71	33,33	1,99	15482	70,57
	18	16,53	31,71	1,92	15258	70,63
63 dias	1	16,54	32,55	1,97	16002	74,28
	2	16,51	33,51	2,03	15953	74,69
	3	16,44	33,17	2,02	16082	75,87
	4	16,39	32,89	2,01	14671	69,57
	5	16,57	32,40	1,96	14814	68,45
	6	16,63	33,62	2,02	16022	73,89
	7	16,47	33,22	2,02	15715	73,86
	8	16,54	33,32	2,01	14166	66,01
	9	16,45	32,85	2,00	11783	
	10	16,66	32,86	1,97	16552	75,76
	11	16,65	33,00	1,98	13020	
	12	16,62	33,06	1,99	14915	68,69
	13	16,68	32,44	1,94	11936	

	14	16,68	32,90	1,97	11885	
	15	16,55	33,07	2,00	15385	71,51
	16	16,65	32,66	1,96	16467	75,40
	17	16,53	32,97	1,99	14777	68,83
	18	16,53	32,03	1,94	15341	71,13

Amostra MCFe1,5						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	40,94	1,43	3,49%	42,79	37,87
	7 dias	53,08	3,86	7,28%	56,65	42,75
	28 dias	70,42	4,83	6,86%	74,31	55,14
	63 dias	70,57	5,08	7,20%	75,97	59,89
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,47	32,87	2,00	9103	42,71
	2	16,66	32,57	1,95	8972	41,01
	3	16,52	33,01	2,00	9067	42,30
	4	16,68	33,10	1,98	8951	40,91
	5	16,70	33,17	1,99	8305	37,87
	6	16,54	32,68	1,98	8579	39,85
	7	16,59	32,53	1,96	8912	41,10
	8	16,40	32,74	2,00	8720	41,27
	9	16,70	32,62	1,95	5210	
	10	16,72	32,28	1,93	9212	41,72
	11	16,83	32,86	1,95	8873	39,73
	12	16,67	32,91	1,97	5098	
	13	16,80	32,38	1,93	8562	38,40
	14	16,58	32,33	1,95	8942	41,25
	15	16,45	32,75	1,99	5534	
	16	16,58	32,85	1,98	8992	41,59
	17	16,44	32,92	2,00	9082	42,79
	18	16,56	32,41	1,96	8994	41,62
7 dias	1	16,33	32,57	1,99	10336	49,33
	2	16,37	32,16	1,96	11236	53,23
	3	16,15	32,36	2,00	11522	56,26
	4	16,66	32,58	1,96	11987	54,79
	5	16,37	32,42	1,98	10718	
	6	16,50	32,73	1,98	12130	56,65
	7	16,40	32,73	2,00	11695	55,34
	8	16,48	32,35	1,96	3762	
	9	16,45	32,52	1,98	8633	
	10	16,60	33,32	2,01	11783	54,48
	11	16,76	33,00	1,97	10870	49,15
	12	16,55	33,03	2,00	12094	56,20
	13	16,66	33,11	1,99	12161	55,73
	14	16,65	32,84	1,97	7522	
	15	16,80	33,49	1,99	11913	53,71
	16	16,67	32,99	1,98	11107	50,80
	17	16,70	32,90	1,97	12014	54,72
	18	16,45	32,71	1,99	9095	42,75
28 dias	1	16,52	32,82	1,99	14958	69,71
	2	16,58	32,91	1,98	8982	
	3	16,63	33,17	1,99	14979	68,93
	4	16,44	33,01	2,01	15417	72,67
	5	16,55	33,04	2,00	15110	70,22
	6	16,56	33,02	1,99	15701	72,86
	7	16,63	33,06	1,99	11989	55,14
	8	16,66	33,20	1,99	15381	70,52
	9	16,71	32,91	1,97	16267	74,00
	10	16,65	32,99	1,98	8478	
	11	16,58	32,86	1,98	8379	
	12	16,56	33,25	2,01	15996	74,31
	13	16,69	33,23	1,99	8111	
	14	16,57	33,13	2,00	15928	73,86
	15	16,73	33,13	1,98	15155	68,83
	16	16,70	32,87	1,97	15461	70,41
	17	16,67	32,82	1,97	15361	70,21

63 dias	18	16,78	32,79	1,95	16463	74,17
	1	16,51	32,56	1,97	12850	59,89
	2	16,42	32,73	1,99	15900	75,05
	3	16,60	32,91	1,98	15789	72,85
	4	16,64	32,80	1,97	16252	74,56
	5	16,61	32,96	1,98	15865	73,13
	6	16,44	33,42	2,03	16085	75,97
	7	16,35	32,75	2,00	14687	69,97
	8	16,44	32,79	1,99	9865	
	9	16,52	33,12	2,00	15965	74,51
	10	16,75	32,62	1,95	9380	
	11	16,52	32,85	1,99	15695	73,16
	12	16,65	32,91	1,98	9762	
	13	16,79	33,14	1,97	13618	61,38
	14	16,72	32,62	1,95	15870	72,00
	15	16,65	32,82	1,97	16124	73,88
	16	16,81	32,84	1,95	15841	71,11
	17	16,75	32,76	1,96	14565	65,86
18	16,68	32,16	1,93	14340	65,25	

Amostra MCPQ3						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	38,13	2,13	5,59%	41,56	33,72
	7 dias	51,45	4,14	8,05%	56,88	42,67
	28 dias	62,21	2,26	3,63%	65,42	57,71
	63 dias	64,27	1,81	2,81%	66,90	60,16
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,67	33,34	2,00	8314	38,09
	2	16,81	33,44	1,99	8736	39,33
	3	16,82	33,17	1,97	8271	37,14
	4	16,77	33,19	1,98	8202	37,07
	5	16,54	32,75	1,98	8810	40,94
	6	16,91	32,85	1,94	8749	38,78
	7	16,96	32,72	1,93	7661	33,72
	8	16,92	32,96	1,95	8241	36,50
	9	16,93	33,39	1,97	8964	39,73
	10	16,76	33,03	1,97	5136	
	11	16,70	32,40	1,94	9147	41,56
	12	16,82	32,59	1,94	8582	38,43
	13	16,76	33,22	1,98	7939	35,93
	14	16,60	32,76	1,97	8443	38,93
	15	16,70	32,91	1,97	8593	39,14
	16	16,58	33,62	2,03	8133	37,75
	17	16,74	33,53	2,00	8101	36,82
	18	16,68	33,03	1,98	8821	40,30
7 dias	1	16,66	32,52	1,95	11601	53,01
	2	16,89	33,36	1,98	10984	48,93
	3	16,93	33,44	1,98	11255	49,90
	4	16,78	33,18	1,98	9938	44,86
	5	16,81	33,17	1,97	10766	48,41
	6	16,92	33,20	1,96	11733	52,02
	7	16,91	33,19	1,96	9611	42,67
	8	16,95	33,18	1,96	12298	54,32
	9	16,94	33,40	1,97	12058	53,38
	10	16,69	33,13	1,99	11538	52,68
	11	16,60	33,23	2,00	12063	55,75
	12	16,62	33,30	2,00	9878	45,55
	13	16,58	32,88	1,98	12192	56,39
	14	16,66	33,52	2,01	11429	52,48
	15	16,70	33,25	1,99	7853	
	16	16,66	32,93	1,98	12423	56,88
	17	16,61	33,33	2,01	11770	54,35
	18	16,80	33,11	1,97	11813	53,17
28 dias	1	16,56	32,12	1,94	7603	
	2	16,67	32,67	1,96	13204	60,30
	3	16,79	33,24	1,98	13039	58,80

	4	16,49	32,46	1,97	12356	57,71	
	5	16,71	32,76	1,96	13944	63,38	
	6	16,66	33,91	2,04	13372	61,52	
	7	16,72	33,10	1,98	14388	65,42	
	8	16,58	33,04	1,99	13804	63,90	
	9	16,65	32,10	1,93	13818	63,10	
	10	16,59	32,47	1,96	14078	64,90	
	11	16,70	33,34	2,00	13798	62,98	
	12	16,74	33,70	2,01	13557	61,66	
	13	16,74	33,33	1,99	8227		
	14	16,75	33,04	1,97	13932	63,09	
	15	16,77	32,21	1,92	14409	64,82	
	16	16,73	33,36	1,99	13472	61,26	
	17	16,68	33,29	2,00	13201	60,39	
	18	16,55	33,09	2,00	8051		
	63 dias	1	16,56	33,07	2,00	8446	
		2	16,66	32,47	1,95	13856	63,30
		3	16,60	32,49	1,96	13865	63,84
4		16,78	33,04	1,97	14080	63,51	
5		16,80	32,30	1,92	14820	66,44	
6		16,47	32,39	1,97	13866	64,91	
7		16,74	33,25	1,99	13255	60,16	
8		16,85	32,68	1,94	14133	63,07	
9		16,68	31,72	1,90	13886	63,05	
10		16,74	32,90	1,97	6885		
11		16,80	33,35	1,99	14715	66,30	
12		16,65	33,25	2,00	13720	63,00	
13		16,56	33,28	2,01	6931		
14		16,71	32,89	1,97	9896		
15		16,60	32,75	1,97	14197	65,46	
16		16,73	33,01	1,97	14160	64,28	
17		16,59	33,11	2,00	14467	66,90	
18		16,61	32,46	1,95	14260	65,57	

Amostra MCFe3						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	38,09	2,60	6,84%	43,68	34,71
	7 dias	50,68	2,52	4,97%	54,13	45,83
	28 dias	64,26	1,73	2,69%	66,67	60,93
	63 dias	64,49	2,09	3,25%	66,63	59,87
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,61	32,31	1,95	8281	38,05
	2	16,50	31,35	1,90	8847	41,04
	3	16,77	32,69	1,95	8597	38,76
	4	16,77	32,91	1,96	7690	34,71
	5	16,61	32,87	1,98	7993	36,83
	6	16,64	33,32	2,00	8842	40,67
	7	16,66	32,85	1,97	9214	42,17
	8	16,56	32,84	1,98	7587	35,18
	9	16,53	32,97	1,99	7844	36,54
	10	16,63	32,19	1,94	7857	35,99
	11	16,80	32,47	1,93	8180	36,70
	12	16,75	32,89	1,96	7748	35,06
	13	16,72	32,70	1,96	5079	
	14	16,62	34,26	2,06	8645	40,04
	15	16,26	32,20	1,98	7769	37,36
	16	16,81	33,41	1,99	9703	43,68
	17	16,61	32,50	1,96	8116	37,33
	18	16,41	32,89	2,00	7917	37,45
7 dias	1	16,83	32,12	1,91	11717	52,28
	2	16,43	32,67	1,99	10152	47,84
	3	16,63	33,27	2,00	11303	52,04
	4	16,56	33,16	2,00	11363	52,77
	5	16,66	33,31	2,00	11219	51,46
	6	16,55	32,77	1,98	10305	47,83
	7	16,65	33,21	1,99	11245	51,62

	8	16,51	32,66	1,98	6961		
	9	16,58	32,66	1,97	10609	49,02	
	10	16,68	32,81	1,97	11125	50,78	
	11	16,84	32,64	1,94	11459	51,19	
	12	16,86	32,47	1,93	11978	53,33	
	13	16,83	32,42	1,93	11234	50,20	
	14	16,85	33,20	1,97	10245	45,83	
	15	16,59	33,21	2,00	9978	46,17	
	16	16,73	32,63	1,95	11358	51,46	
	17	16,70	32,81	1,96	11890	54,13	
	18	16,71	33,06	1,98	11764	53,55	
	28 dias	1	16,54	32,54	1,97	13923	64,63
		2	16,57	32,81	1,98	13211	61,17
		3	16,62	33,28	2,00	13215	60,93
		4	16,71	32,44	1,94	14212	64,50
		5	16,27	32,31	1,99	13877	66,67
		6	16,22	32,16	1,98	13617	65,81
		7	16,50	33,09	2,01	13355	62,48
8		16,44	30,92	1,88	14093	65,76	
9		16,45	32,46	1,97	13993	65,70	
10		16,63	31,80	1,91	13806	63,11	
11		16,56	32,52	1,96	7419		
12		16,51	32,66	1,98	14059	65,56	
13		16,62	32,93	1,98	14326	65,94	
14		16,64	32,85	1,97	14158	64,97	
15		16,66	33,04	1,98	14050	64,37	
16		16,80	33,16	1,97	8206		
17		16,82	33,04	1,96	14129	63,41	
18		16,72	32,73	1,96	13920	63,18	
63 dias	1	16,56	32,56	1,97	14103	65,30	
	2	16,34	32,57	1,99	13851	66,02	
	3	16,36	32,47	1,98	7448		
	4	16,44	32,77	1,99	14151	66,63	
	5	16,46	32,59	1,98	14016	65,76	
	6	16,49	32,51	1,97	9163		
	7	16,30	32,26	1,98	13678	65,44	
	8	16,43	32,29	1,97	14060	66,13	
	9	16,46	32,01	1,94	8706		
	10	16,75	32,44	1,94	13963	63,05	
	11	16,57	33,06	2,00	13922	64,54	
	12	16,71	33,13	1,98	13148	59,87	
	13	16,66	32,93	1,98	14533	66,54	
	14	16,49	33,13	2,01	14113	66,13	
	15	16,73	33,02	1,97	13976	63,44	
	16	16,72	32,90	1,97	13814	62,75	
	17	16,70	33,24	1,99	13320	60,76	
	18	16,61	33,31	2,01	14082	65,02	

Amostra MCPQ4,5						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	42,78	2,32	5,42%	46,66	38,82
	7 dias	52,65	3,30	6,27%	56,42	46,27
	28 dias	62,01	3,98	6,42%	68,92	54,58
	63 dias	63,87	4,87	7,62%	69,82	54,69
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,47	32,52	1,97	9141	42,82
	2	16,62	33,00	1,99	9786	45,06
	3	16,73	31,86	1,90	9879	44,60
	4	16,77	32,69	1,95	9331	42,07
	5	16,68	33,33	2,00	8832	40,41
	6	16,67	33,17	1,99	8828	40,42
	7	16,33	32,72	2,00	8741	41,75
	8	16,31	32,37	1,98	9388	44,88
	9	16,38	32,70	2,00	9835	46,66
	10	16,74	32,81	1,96	9324	42,23
	11	16,64	33,12	1,99	9978	45,85

	12	16,71	33,41	2,00	6478	
	13	16,55	32,18	1,94	8821	40,82
	14	16,68	32,85	1,97	5723	
	15	16,76	32,42	1,93	8610	38,82
	16	16,39	32,73	2,00	9541	45,21
	17	16,53	32,92	1,99	9102	42,38
7 dias	18	16,37	32,97	2,01	8533	40,59
	1	16,45	32,92	2,00	11211	52,76
	2	16,54	32,37	1,96	12164	56,42
	3	16,54	32,51	1,97	11078	51,42
	4	16,40	32,98	2,01	11790	55,86
	5	16,45	32,77	1,99	7212	
	6	16,50	33,08	2,00	7224	
	7	16,56	32,46	1,96	12159	56,27
	8	16,56	32,85	1,98	12034	55,80
	9	16,41	32,80	2,00	10771	50,92
	10	16,61	33,11	1,99	12091	55,77
	11	16,74	32,59	1,95	10684	48,34
	12	16,63	32,83	1,97	10568	48,55
	13	16,61	32,95	1,98	10572	48,73
	14	16,67	32,77	1,97	12053	55,07
	15	16,77	32,98	1,97	11529	52,06
	16	16,63	32,83	1,97	11800	54,21
	17	16,80	32,99	1,96	11981	53,89
18	16,77	32,86	1,96	10254	46,27	
28 dias	1	16,60	32,35	1,95	11861	54,58
	2	16,51	32,98	2,00	12975	60,60
	3	16,63	33,06	1,99	14985	68,92
	4	16,53	33,04	2,00	12760	59,45
	5	16,60	32,79	1,98	14422	66,51
	6	16,59	32,50	1,96	13455	62,04
	7	16,46	32,03	1,95	13616	63,71
	8	16,52	32,27	1,95	12787	59,43
	9	16,52	32,86	1,99	12930	60,27
	10	16,59	33,09	1,99	12392	57,30
	11	16,68	33,11	1,99	13750	62,85
	12	16,64	32,48	1,95	12127	55,55
	13	16,66	32,75	1,97	13400	61,30
	14	16,57	32,67	1,97	14054	65,02
	15	16,60	32,25	1,94	13995	64,37
	16	16,50	32,05	1,94	14233	66,26
	17	16,52	33,01	2,00	14384	67,10
	18	16,45	32,93	2,00	12958	60,98
63 dias	1	16,48	32,77	1,99	13648	63,92
	2	16,54	33,07	2,00	13063	60,79
	3	16,56	33,00	1,99	14192	65,85
	4	16,52	33,08	2,00	14175	66,15
	5	16,54	33,18	2,01	13366	62,24
	6	16,56	33,36	2,01	15020	69,82
	7	16,58	32,28	1,95	15008	69,22
	8	16,48	32,70	1,98	14724	68,94
	9	16,52	33,05	2,00	8352	
	10	16,69	32,13	1,93	9559	
	11	16,61	31,56	1,90	13362	61,17
	12	16,54	32,76	1,98	5937	
	13	16,67	32,85	1,97	14971	68,43
	14	16,75	33,11	1,98	12751	57,76
	15	16,59	33,12	2,00	14559	67,33
	16	16,65	32,98	1,98	12627	57,90
	17	16,69	33,08	1,98	11983	54,69
	18	16,58	32,88	1,98	8375	

Amostra MCFe4,5						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	42,67	1,92	4,49%	45,64	39,71
	7 dias	50,33	2,50	4,97%	53,39	45,33

	28 dias	63,99	2,35	3,68%	66,49	58,01
	63 dias	63,35	2,53	3,99%	68,72	57,29
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,57	33,07	2,00	9522	44,14
	2	16,66	32,56	1,95	8958	40,94
	3	16,78	32,95	1,96	9437	42,55
	4	16,68	33,05	1,98	9987	45,64
	5	16,62	32,62	1,96	9534	43,82
	6	16,59	32,37	1,95	5894	
	7	16,49	32,80	1,99	9743	45,58
	8	16,55	33,18	2,00	9332	43,40
	9	16,50	32,90	1,99	9405	43,96
	10	16,56	32,31	1,95	8587	39,71
	11	16,61	32,49	1,96	9349	42,99
	12	16,62	32,99	1,98	8783	40,44
	13	16,72	33,21	1,99	5672	
	14	16,57	32,71	1,97	3847	
	15	16,65	32,50	1,95	8754	40,05
	16	16,75	33,09	1,98	4678	
	17	16,58	32,88	1,98	9003	41,64
	18	16,52	33,04	2,00	9101	42,46
7 dias	1	16,59	33,14	2,00	11233	51,96
	2	16,40	32,41	1,98	10948	51,73
	3	16,39	32,97	2,01	10763	51,06
	4	16,39	32,86	2,00	9983	47,34
	5	16,41	32,47	1,98	10805	51,00
	6	16,46	32,95	2,00	11216	52,72
	7	16,33	32,37	1,98	6974	
	8	16,42	32,82	2,00	6652	
	9	16,53	32,89	1,99	11305	52,64
	10	16,62	33,47	2,01	11569	53,39
	11	16,70	33,23	1,99	10380	47,35
	12	16,78	33,75	2,01	11238	50,86
	13	16,60	32,43	1,95	10247	47,17
	14	16,72	32,91	1,97	9979	45,33
	15	16,69	33,33	2,00	11348	51,86
	16	16,57	31,87	1,92	10890	50,19
	17	16,57	32,91	1,99	4875	
	18	16,48	33,02	2,00	7345	
28 dias	1	16,60	32,69	1,97	12585	58,01
	2	16,42	31,94	1,95	14082	66,21
	3	16,57	31,84	1,92	13176	60,72
	4	16,65	32,02	1,92	14221	64,91
	5	16,65	32,07	1,93	13844	63,21
	6	16,62	32,69	1,97	14337	65,91
	7	16,58	32,95	1,99	13339	61,72
	8	16,78	33,10	1,97	14396	64,96
	9	16,49	33,04	2,00	12920	60,51
	10	16,60	33,08	1,99	14044	64,85
	11	16,62	32,26	1,94	14118	64,77
	12	16,76	33,13	1,98	14533	65,75
	13	16,61	32,77	1,97	14279	65,75
	14	16,65	31,94	1,92	14536	66,33
	15	16,72	33,00	1,97	14045	63,83
	16	16,60	32,95	1,98	13791	63,65
	17	16,65	32,44	1,95	14538	66,49
	18	16,70	32,75	1,96	14123	64,28
63 dias	1	16,56	33,17	2,00	13608	63,20
	2	16,59	33,12	2,00	13712	63,42
	3	16,49	32,99	2,00	13431	62,89
	4	16,53	32,45	1,96	13573	63,06
	5	16,63	32,88	1,98	13874	63,76
	6	16,51	32,12	1,95	13967	64,96
	7	16,56	33,10	2,00	14803	68,72
	8	16,48	32,97	2,00	8797	
	9	16,65	33,11	1,99	13353	61,27
	10	16,69	32,96	1,97	12559	57,29
	11	16,60	33,18	2,00	14362	66,35

12	16,73	33,13	1,98	5937	
13	16,76	32,81	1,96	13971	63,11
14	16,51	32,93	1,99	13751	64,20
15	16,82	32,90	1,96	13559	60,81
16	16,47	32,32	1,96	13627	63,77
17	16,73	32,97	1,97	13983	63,46
18	16,78	32,27	1,92	8375	

Amostra MCPQ6						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	42,19	3,14	7,44%	46,66	36,47
	7 dias	47,15	4,37	9,27%	59,58	43,26
	28 dias	65,38	4,56	6,98%	70,45	56,52
	63 dias	65,66	4,60	7,01%	71,91	57,14
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,69	32,48	1,95	9667	44,00
	2	16,55	33,18	2,00	9043	42,05
	3	16,59	33,01	1,99	10095	46,66
	4	16,65	33,05	1,98	6254	
	5	16,58	32,43	1,96	8692	40,12
	6	16,68	33,35	2,00	8761	40,09
	7	16,66	33,32	2,00	7951	36,47
	8	16,52	33,05	2,00	6055	
	9	16,67	33,32	2,00	10067	46,12
	10	16,77	32,99	1,97	9493	42,87
	11	16,79	33,05	1,97	9151	41,23
	12	16,61	33,00	1,99	6336	
	13	16,62	33,26	2,00	9586	44,19
	14	16,71	33,19	1,99	8054	36,69
	15	16,65	33,24	2,00	9578	43,98
	16	16,70	32,94	1,97	10127	46,13
	17	16,86	32,96	1,95	9056	40,42
	18	16,90	32,82	1,94	9413	41,77
7 dias	1	16,68	32,92	1,97	9524	43,49
	2	16,71	32,34	1,94	8843	
	3	16,82	32,37	1,92	10106	45,21
	4	16,77	31,94	1,90	5887	
	5	16,73	32,75	1,96	9745	44,18
	6	16,60	32,78	1,97	10908	50,30
	7	16,57	32,35	1,95	9365	43,26
	8	16,64	32,64	1,96	12996	59,58
	9	16,69	32,99	1,98	11677	53,27
	10	16,62	32,77	1,97	9719	44,70
	11	16,59	33,07	1,99	9893	45,74
	12	16,65	33,17	1,99	9997	45,89
	13	16,65	33,42	2,01	9742	44,77
	14	16,53	32,48	1,96	9690	45,03
	15	16,66	32,61	1,96	9953	45,50
	16	16,61	33,23	2,00	10457	48,26
	17	16,65	33,18	1,99	10457	48,00
	18	16,54	33,38	2,02	7845	
28 dias	1	16,53	32,53	1,97	14440	67,11
	2	16,54	32,61	1,97	14193	65,91
	3	16,51	33,02	2,00	14633	68,35
	4	16,65	32,52	1,95	7396	
	5	16,58	32,04	1,93	14276	65,76
	6	16,61	32,75	1,97	14862	68,43
	7	16,53	32,02	1,94	8310	
	8	16,67	31,77	1,91	14242	
	9	16,53	32,92	1,99	8003	
	10	16,51	33,07	2,00	13734	64,17
	11	16,60	32,23	1,94	15023	69,09
	12	16,58	32,65	1,97	12873	59,48
	13	16,51	32,58	1,97	12126	56,52
	14	16,64	33,09	1,99	15335	70,45
	15	16,61	32,92	1,98	14396	66,34

	16	16,64	33,26	2,00	12360	56,83
	17	16,52	32,92	1,99	14423	67,25
	18	16,50	33,69	2,04	14823	69,56
63 dias	1	16,68	33,11	1,99	14517	66,36
	2	16,51	32,52	1,97	12503	58,26
	3	16,61	33,06	1,99	15484	71,40
	4	16,62	31,79	1,91	15174	69,46
	5	16,45	30,82	1,87	12268	57,14
	6	16,41	33,02	2,01	14180	67,11
	7	16,52	31,79	1,92	14209	65,89
	8	16,50	32,79	1,99	10443	
	9	16,55	32,81	1,98	9761	
	10	16,53	32,72	1,98	12939	60,19
	11	16,49	33,06	2,00	13471	63,10
	12	16,49	32,64	1,98	14191	66,34
	13	16,69	33,08	1,98	15260	69,65
	14	16,53	32,81	1,98	13866	64,53
	15	16,62	32,78	1,97	14753	67,85
	16	16,50	33,08	2,00	10361	
	17	16,61	33,18	2,00	15584	71,91
	18	16,47	33,26	2,02	7548	

Amostra MCFe6						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	42,39	3,55	8,38%	46,22	34,95
	7 dias	48,50	4,85	9,99%	54,53	39,91
	28 dias	65,39	3,04	4,65%	71,89	59,77
	63 dias	65,52	2,76	4,21%	70,36	59,47
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,45	33,32	2,03	7412	34,95
	2	16,49	32,98	2,00	9773	45,76
	3	16,39	33,19	2,03	9589	45,54
	4	16,60	33,16	2,00	8743	40,39
	5	16,63	32,89	1,98	9021	41,46
	6	16,51	32,54	1,97	9860	45,95
	7	16,62	32,56	1,96	10013	46,00
	8	16,60	32,67	1,97	4745	
	9	16,52	32,33	1,96	9154	42,56
	10	16,57	31,90	1,93	8869	40,88
	11	16,38	33,23	2,03	6098	
	12	16,56	33,00	1,99	9075	42,11
	13	16,63	33,40	2,01	8936	41,17
	14	16,57	32,98	1,99	9286	43,03
	15	16,66	33,00	1,98	9666	44,27
	16	16,54	32,75	1,98	5947	
	17	16,61	33,01	1,99	7712	35,55
	18	16,45	32,69	1,99	9833	46,22
7 dias	1	16,80	30,85	1,84	11036	49,13
	2	16,56	33,05	2,00	5317	
	3	16,43	32,84	2,00	8463	39,91
	4	16,47	32,69	1,98	9811	45,99
	5	16,68	32,87	1,97	10277	46,92
	6	16,44	32,68	1,99	9189	43,25
	7	16,74	32,74	1,96	5854	
	8	16,52	32,74	1,98	6678	
	9	16,54	33,07	2,00	8977	41,78
	10	16,57	32,94	1,99	11677	54,10
	11	16,62	32,84	1,98	11254	51,77
	12	16,58	32,93	1,99	11786	54,53
	13	16,62	32,88	1,98	9574	44,05
	14	16,64	33,34	2,00	11215	51,59
	15	16,76	33,15	1,98	8278	
	16	16,66	33,07	1,98	11469	52,55
	17	16,66	32,42	1,95	10978	50,14
	18	16,58	32,60	1,97	11534	53,28
28 dias	1	16,53	32,78	1,98	6613	

	2	16,53	32,64	1,97	6521	
	3	16,55	32,98	1,99	13525	62,83
	4	16,48	32,38	1,96	13568	63,43
	5	16,52	32,99	2,00	14719	68,65
	6	16,72	32,57	1,95	14665	66,51
	7	16,67	32,95	1,98	2943	
	8	16,52	32,45	1,96	9470	
	9	16,58	33,13	2,00	14581	67,53
	10	16,75	32,54	1,94	13231	59,77
	11	16,65	33,07	1,99	14496	66,50
	12	16,54	33,05	2,00	15448	71,89
	13	16,53	33,14	2,00	13670	63,72
	14	16,69	33,29	1,99	13858	63,32
	15	16,50	32,80	1,99	13816	64,55
	16	16,56	33,08	2,00	14460	67,12
	17	16,60	32,08	1,93	13704	62,98
	18	16,57	31,80	1,92	14480	66,71
	63 dias	1	16,61	32,75	1,97	13831
2		16,44	31,79	1,93	12983	60,84
3		16,53	32,92	1,99	14172	65,99
4		16,32	32,54	1,99	13703	65,47
5		16,26	31,78	1,95	12395	59,47
6		16,65	32,92	1,98	14936	68,47
7		16,52	32,53	1,97	14041	65,35
8		16,29	33,38	2,05	13494	65,00
9		16,36	32,64	2,00	14394	68,45
10		16,56	33,19	2,00	14425	67,00
11		16,71	33,16	1,98	14004	63,78
12		16,58	33,12	2,00	14062	65,12
13		16,80	33,07	1,97	15636	70,36
14		16,66	33,00	1,98	14277	65,39
15		16,60	33,16	2,00	14695	67,89
16		16,36	32,92	2,01	8083	
17		16,46	33,06	2,01	14035	66,00
18		16,45	31,99	1,94	8367	

Amostra MCPQ9						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	38,94	1,74	4,46%	41,53	36,54
	7 dias	50,04	4,06	8,11%	55,81	41,62
	28 dias	53,22	4,63	8,70%	60,64	42,58
	63 dias	53,30	4,96	9,30%	62,35	44,20
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,95	32,02	1,89	8493	37,30
	2	16,75	33,71	2,01	8747	39,74
	3	16,40	32,85	2,00	8550	40,49
	4	16,75	33,29	1,99	8523	38,64
	5	16,63	33,13	1,99		
	6	17,01	32,26	1,90	8417	36,73
	7	16,61	33,12	1,99		
	8	16,60	33,00	1,99	8678	40,06
	9	16,44	32,56	1,98	8830	41,53
	10	16,62	31,91	1,92		
	11	16,75	32,53	1,94	8089	36,54
	12	16,42	32,81	2,00		
	13	16,66	33,21	1,99	8421	38,61
	14	16,44	32,22	1,96	8777	41,22
	15	16,62	33,03	1,99	8014	36,90
	16	16,61	32,56	1,96	8225	37,84
	17	16,44	33,04	2,01	8195	38,64
	18	16,39	32,43	1,98	8661	40,98
7 dias	1	16,56	33,08	2,00	11500	53,38
	2	16,55	32,52	1,96	10525	48,79
	3	16,48	31,78	1,93	10014	46,68
	4	16,37	32,56	1,99	10919	51,83
	5	16,47	32,29	1,96	11620	54,37

	6	16,40	32,68	1,99	9723	46,00	
	7	17,02	32,69	1,92	9529	41,62	
	8	16,71	32,42	1,94	11463	52,02	
	9	16,52	32,74	1,98	11980	55,81	
	10	16,67	33,21	1,99	10572	48,41	
	11	16,66	33,24	2,00	11890	54,52	
	12	16,62	33,20	2,00	9749	44,93	
	13	16,60	33,24	2,00	11523	53,25	
	14	16,68	31,60	1,89	5084		
	15	16,60	33,14	2,00	10827	50,01	
	16	16,68	31,56	1,89	8409		
	17	16,73	32,70	1,95	10815	49,02	
	18	16,62	33,15	1,99	8130		
	28 dias	1	16,85	33,40	1,98	7034	
		2	16,80	32,94	1,96	12809	57,60
		3	16,74	33,27	1,99	6986	
		4	16,86	32,75	1,94	12168	54,25
		5	16,97	33,14	1,95	11738	51,70
6		16,80	33,14	1,97	6493		
7		16,77	32,68	1,95	12730	57,40	
8		16,83	32,73	1,94	12576	56,28	
9		16,68	32,26	1,93	13322	60,64	
10		16,86	32,75	1,94	12168	54,25	
11		16,97	33,14	1,95	11738	51,70	
12		16,82	31,51	1,87	12744	56,77	
13		16,84	32,93	1,96	6796		
14		16,75	32,69	1,95	11371	51,40	
15		17,17	31,80	1,85	9976	42,58	
16		17,01	33,46	1,97	11650	51,13	
17		16,96	32,52	1,92	10735	47,20	
18		16,76	32,73	1,95	11544	52,13	
63 dias	1	16,75	33,58	2,00	11968	54,33	
	2	16,94	32,57	1,92	14139	62,35	
	3	16,93	32,61	1,93	11996	52,97	
	4	16,63	32,99	1,98	11723	53,90	
	5	16,78	33,26	1,98	8982		
	6	16,62	33,54	2,02	12083	55,78	
	7	16,61	32,02	1,93	9964	45,72	
	8	16,64	33,16	1,99	11305	51,95	
	9	16,71	33,53	2,01	11185	51,03	
	10	16,67	33,38	2,00	12548	57,50	
	11	16,80	31,78	1,89	9883	44,20	
	12	16,98	32,27	1,90	10934	47,90	
	13	16,91	32,68	1,93	8653		
	14	16,85	32,77	1,94	12632	56,40	
	15	16,87	33,56	1,99	7314		
	16	16,79	33,04	1,97	12694	57,19	
	17	16,79	33,31	1,98	12917	58,27	
	18	16,96	33,25	1,96	11321	49,95	

Amostra MCFe9						
Resumo	Idade	Média (MPa)	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Máximo (MPa)	Mínimo (MPa)
	3 dias	38,90	1,44	3,70%	41,06	35,83
	7 dias	50,16	3,48	6,93%	56,56	41,27
	28 dias	52,21	4,76	9,12%	58,75	42,92
	63 dias	54,51	4,85	8,90%	63,01	48,29
Idade	CP	Ømédio	hmédio	h/Ø	F	fc(MPa)
3 dias	1	16,59	32,38	1,95	8624	39,74
	2	16,50	33,07	2,00	8531	39,91
	3	16,66	33,32	2,00	4954	
	4	16,44	32,94	2,00	4219	
	5	16,61	33,44	2,01	8640	39,92
	6	16,49	32,87	1,99	8104	37,93
	7	16,49	32,67	1,98	8782	41,06
	8	16,60	33,25	2,00	8525	39,40
	9	16,58	33,19	2,00	8601	39,84

	10	16,66	33,16	1,99	7816	35,83
	11	16,57	33,23	2,01	8550	39,67
	12	16,63	33,20	2,00	8175	37,63
	13	16,45	32,74	1,99	8498	39,95
	14	16,61	33,40	2,01	7907	36,52
	15	16,53	33,07	2,00	8097	37,73
	16	16,67	33,15	1,99	8693	39,79
	17	16,54	33,32	2,01	8468	39,46
	18	16,59	33,10	2,00	8238	38,10
7 dias	1	16,49	32,81	1,99	10576	49,48
	2	16,74	32,52	1,94	11649	52,69
	3	16,36	32,59	1,99	10288	48,91
	4	16,51	33,14	2,01	10592	49,50
	5	16,48	32,56	1,98	10905	51,02
	6	16,66	32,04	1,92	11178	50,96
	7	16,51	32,63	1,98	10791	50,31
	8	16,58	33,19	2,00	12209	56,56
	9	16,39	33,27	2,03	10564	50,19
	10	16,59	32,74	1,97	10587	48,87
	11	16,68	32,64	1,96	11425	52,10
	12	16,77	32,80	1,96	10823	48,83
	13	16,78	32,94	1,96	10578	47,69
	14	16,82	32,93	1,96	11761	52,75
	15	16,71	32,91	1,97	10159	46,21
	16	16,65	33,06	1,99	8996	41,27
	17	16,54	33,12	2,00	7005	
	18	16,74	33,45	2,00	12201	55,43
28 dias	1	16,52	32,59	1,97	11010	51,25
	2	16,49	33,10	2,01	9160	42,92
	3	16,69	32,99	1,98	12877	58,75
	4	16,73	32,98	1,97	12230	55,51
	5	16,45	32,78	1,99	8598	
	6	16,51	32,83	1,99	11384	53,13
	7	16,55	33,10	2,00	8341	
	8	16,82	33,18	1,97	10917	49,02
	9	16,66	32,67	1,96	12146	55,54
	10	16,69	32,83	1,97	10954	49,94
	11	16,39	32,90	2,01	11498	54,53
	12	16,41	31,93	1,95	10325	48,61
	13	16,59	33,21	2,00	9784	45,27
	14	16,20	33,64	2,08	11343	55,37
	15	16,39	33,43	2,04	12065	57,37
	16	16,43	32,72	1,99	10233	48,23
	17	16,53	33,17	2,01	12376	57,70
	18	16,43	32,55	1,98	8554	
63 dias	1	16,44	32,92	2,00	13373	63,01
	2	16,70	33,22	1,99	9183	
	3	16,56	32,88	1,99	11490	53,29
	4	16,65	32,51	1,95	10724	49,07
	5	16,64	32,48	1,95	11481	52,59
	6	16,49	32,15	1,95	12588	58,70
	7	16,63	33,55	2,02	11276	51,99
	8	16,42	33,32	2,03	10807	51,15
	9	16,47	32,92	2,00	10354	48,59
	10	16,21	32,52	2,01	8388	
	11	16,43	33,44	2,04	10210	48,29
	12	16,32	32,61	2,00	6899	
	13	16,66	32,62	1,96	13058	59,70
	14	16,45	32,33	1,97	12691	59,55
	15	16,63	32,78	1,97	11111	51,04
	16	16,52	32,95	1,99	12381	57,74
	17	16,53	32,52	1,97	12577	58,45
	18	16,32	31,95	1,96	8907	

APÊNDICE C – ANOVA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS AMOSTRAS

AMOSTRA CB

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	621,297	3	207,099	11,64	3,80E-06
Dentro dos grupos:	1103,33	62	17,7957	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	1724,63	65			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 11,4764 Var(erro): 17,7957 ICC: 0,39206

omega2: 0,3259

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,7406

Teste de Levene, para medianas

p: 0,8543

F=11,46, df=34,44, p=0,00002308

AMOSTRA MC25

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	11157,8	3	3719,26	287,1	1,48E-33
Dentro dos grupos:	712,535	55	12,9552	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	11870,3	58			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 251,54 Var(error): 12,9552 ICC: 0,951019

omega2: 0,9357

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,2915

Teste de Levene, para medianas

p: 0,4171

F=270,9, df=30,41, p=5,099E-22

AMOSTRA PQ25

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	1302,66	3	434,22	57,59	2,17E-17
Dentro dos grupos:	437,303	58	7,5397	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	1739,96	61			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 27,5756 Var(error): 7,5397 ICC: 0,785287

omega2: 0,7325

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,2405

Teste de Levene, para medianas

p: 0,3146

F=56,22, df=31,56, p=9,249E-13

AMOSTRA Fe25

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	584,754	3	194,918	14,83	2,99E-07
Dentro dos grupos:	749,362	57	13,1467	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	1334,12	60			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 11,9226 Var(error): 13,1467 ICC: 0,475586

omega2: 0,4048

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,3071

Teste de Levene, para medianas

p: 0,5277

F=16,39, df=31,14, p=1,426E-06

AMOSTRA MCPQ1,5

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	9956,31	3	3318,77	275,6	1,71E-33
Dentro dos grupos:	674,332	56	12,0416	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	10630,6	59			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 220,94 Var(error): 12,0416 ICC: 0,948315

omega2: 0,9321

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,1082

Teste de Levene, para medianas

p: 0,5032

F=372,1, df=30,93, p=2,406E-24

AMOSTRA MCFe1,5

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	9208,37	3	3069,46	186,6	1,79E-28
Dentro dos grupos:	888,27	54	16,4494	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	10096,6	57			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 210,636 Var(error): 16,4494 ICC: 0,927563

omega2: 0,9057

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,03304

Teste de Levene, para medianas

p: 0,1809

F=298,4, df=25,46, p=5,967E-20

AMOSTRA MCPQ3

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	6788,3	3	2262,77	297,2	1,48E-35
Dentro dos grupos:	449,246	59	7,61434	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	7237,55	62			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 143,51 Var(error): 7,61434 ICC: 0,949615

omega2: 0,9338

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,002116

Teste de Levene, para medianas

p: 0,04894

F=563,2, df=32,22, p=6,695E-28

AMOSTRA MCFe3

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	7825,69	3	2608,56	503,6	5,68E-43
Dentro dos grupos:	315,971	61	5,17985	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	8141,66	64			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 160,347 Var(error): 5,17985 ICC: 0,968707

omega2: 0,9587

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,3879

Teste de Levene, para medianas

p: 0,6587

F=474,1, df=33,57, p=1,547E-27

AMOSTRA MCPQ4,5

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	4458,36	3	1486,12	108,5	3,33E-24
Dentro dos grupos:	821,669	60	13,6945	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	5280,03	63			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 92,2669 Var(error): 13,6945 ICC: 0,87076

omega2: 0,8344

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,02725

Teste de Levene, para medianas

p: 0,03887

F=140,6, df=31,52, p=2,52E-18

AMOSTRA MCFe4,5

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	4897,61	3	1632,54	297,4	9,09E-35
Dentro dos grupos:	312,852	57	5,48864	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	5210,46	60			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 107,104 Var(error): 5,48864 ICC: 0,951252

omega2: 0,9358

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,7982

Teste de Levene, para medianas

p: 0,9575

F=335, df=31,03, p=1,028E-23

AMOSTRA MCPQ6

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	6481,03	3	2160,34	122,6	4,37E-24
Dentro dos grupos:	951,366	54	17,6179	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	7432,39	57			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 147,833 Var(error): 17,6179 ICC: 0,893516

omega2: 0,8628

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,6519

Teste de Levene, para medianas

p: 0,8147

F=130,3, df=29,27, p=4,993E-17

AMOSTRA MCFe6

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	6239,96	3	2079,99	159,7	4,05E-27
Dentro dos grupos:	716,463	55	13,0266	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	6956,42	58			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 140,281 Var(error): 13,0266 ICC: 0,91503

omega2: 0,8897

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,0281

Teste de Levene, para medianas

p: 0,05886

F=173,4, df=29,58, p=7,314E-19

AMOSTRA MCPQ9

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	1957,63	3	652,544	39,46	1,22E-13
Dentro dos grupos:	892,966	54	16,5364	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	2850,6	57			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 43,88 Var(error): 16,5364 ICC: 0,726293

omega2: 0,6655

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

p: 0,03579

Teste de Levene, para medianas

p: 0,03926

F=80,71, df=27,25, p=1,128E-13

AMOSTRA MCFe9

Teste para médias iguais

	SQ	gl	MQ	F	Valor de p
Entre os grupos:	2228,93	3	742,977	50,81	3,11E-16
Dentro dos grupos:	848,189	58	14,6239	Permuta p (n=99999)	1,00E-05
Total:	3077,12	61			

Componentes de variação (apenas para efeitos aleatórios):

Var(grupo): 47,0721 Var(error): 14,6239 ICC: 0,762968

omega2: 0,7067

Teste de Levene para homogeneidade de variância, a partir de médias

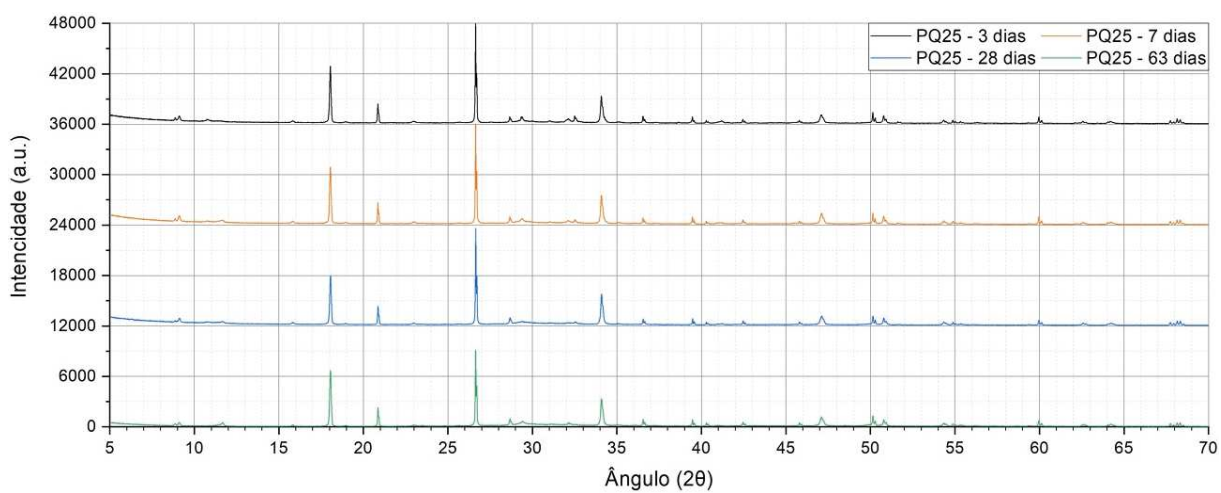
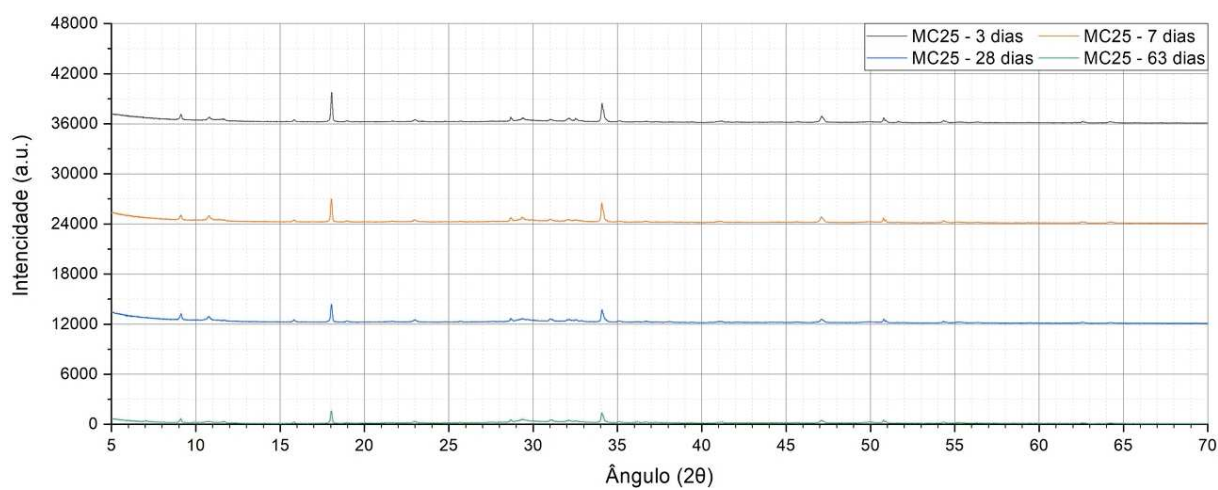
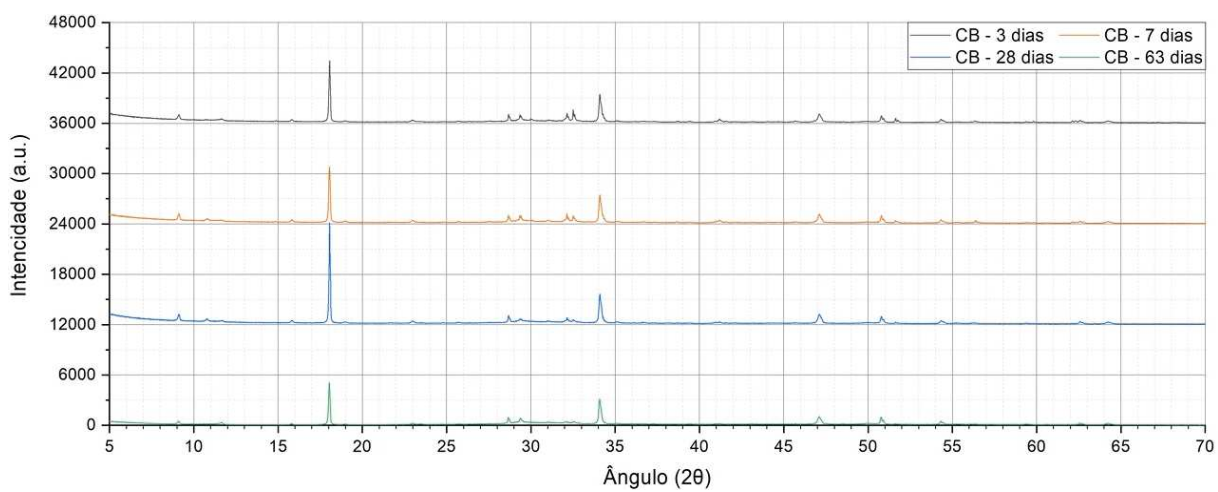
p: 0,0001089

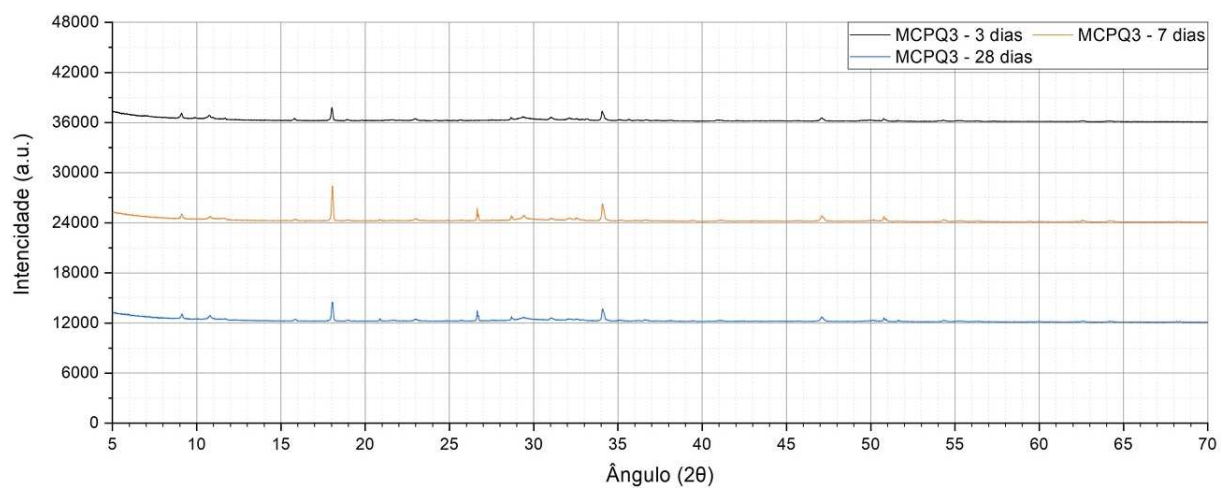
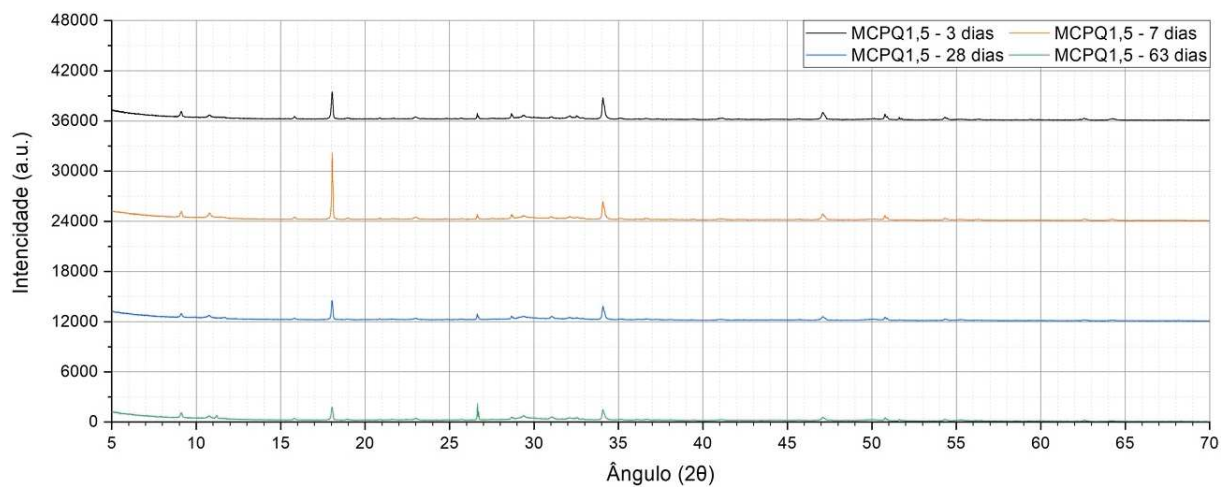
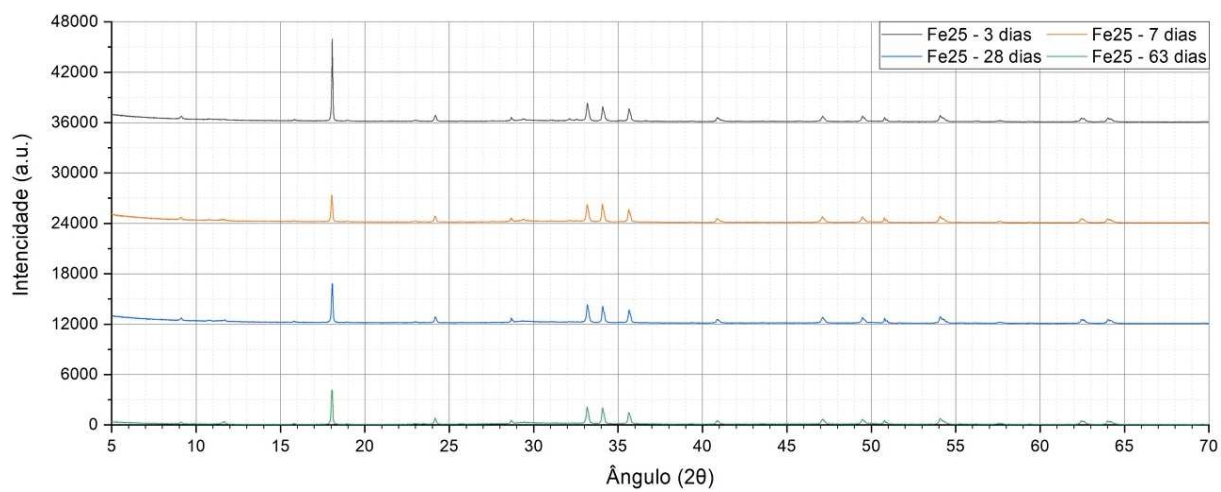
Teste de Levene, para medianas

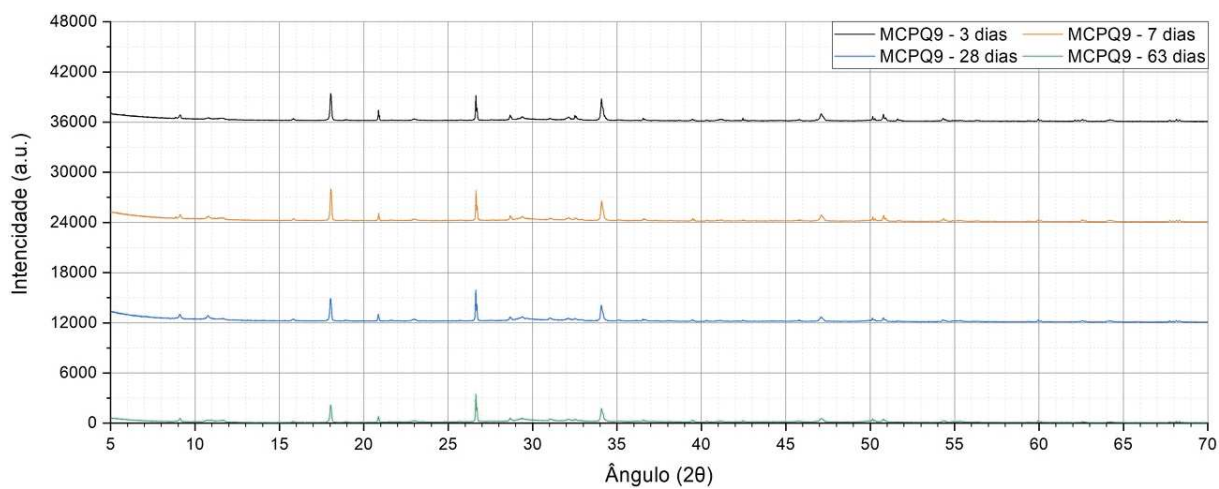
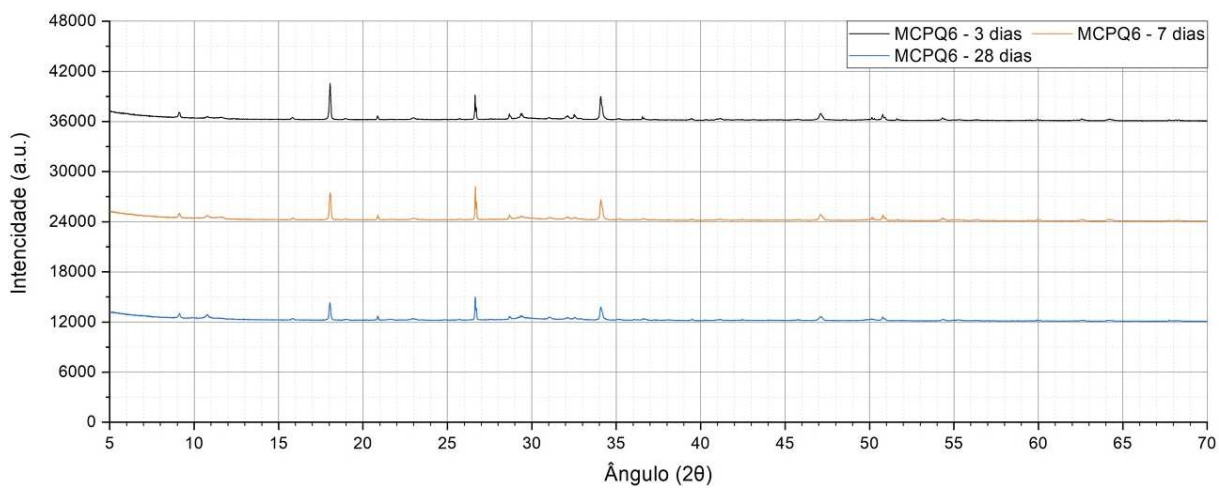
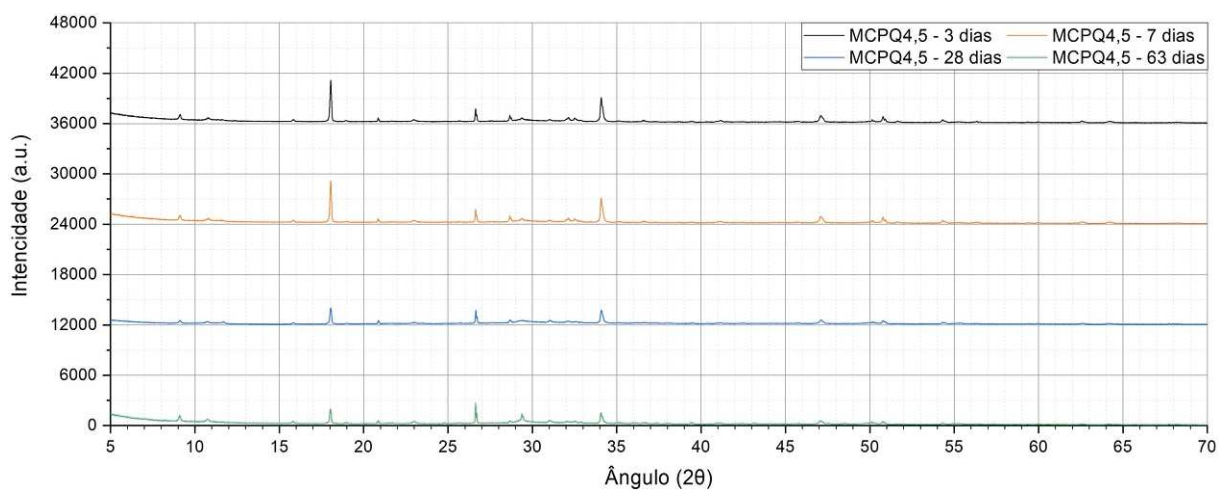
p: 0,00138

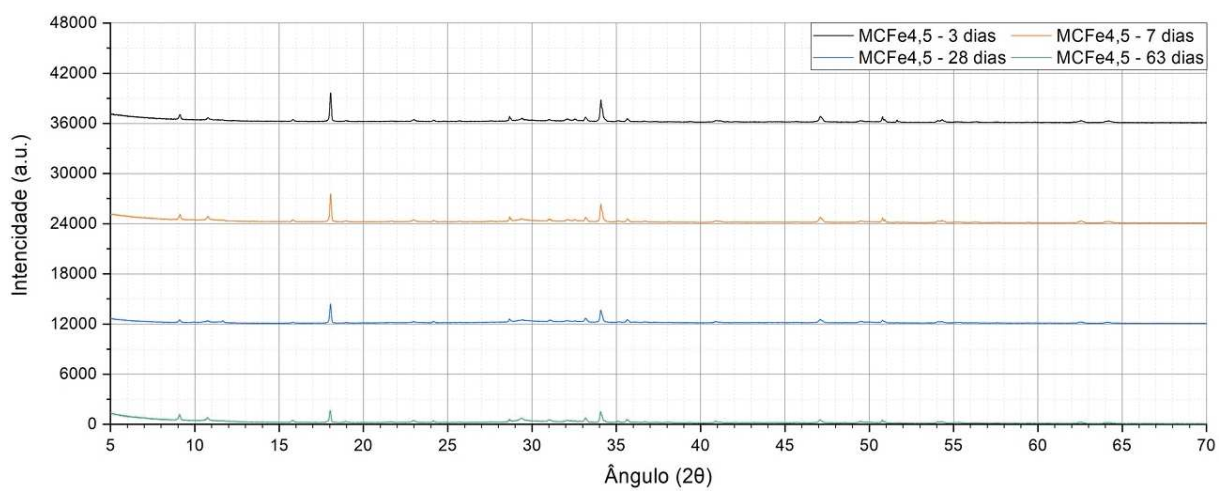
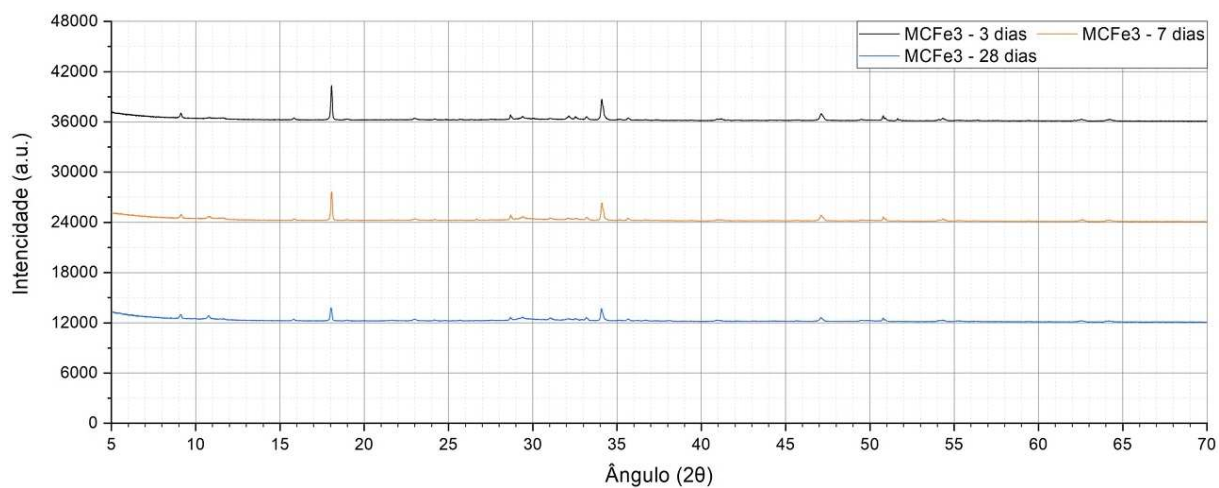
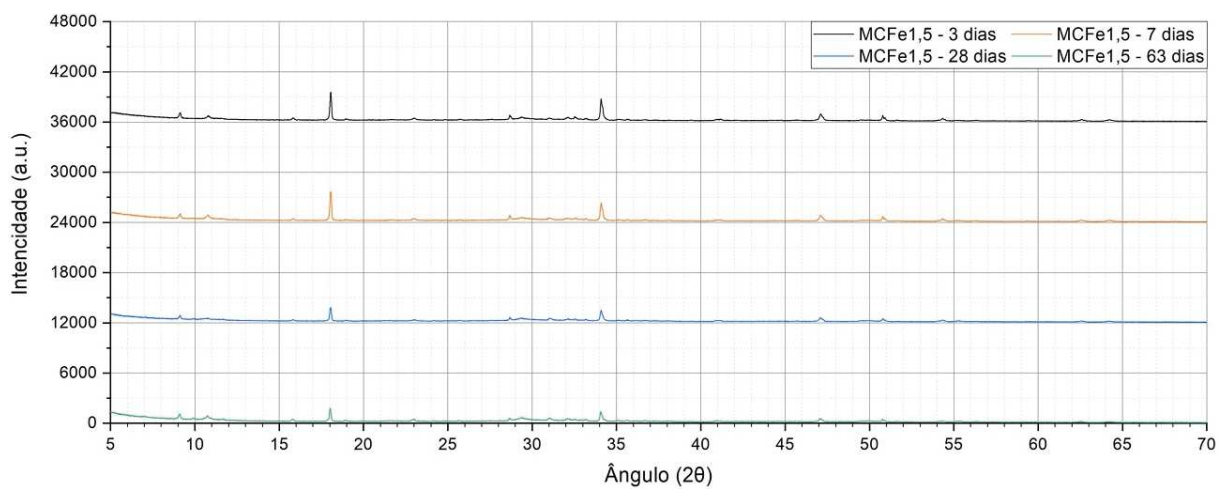
F=104,7, df=27,45, p=3,851E-15

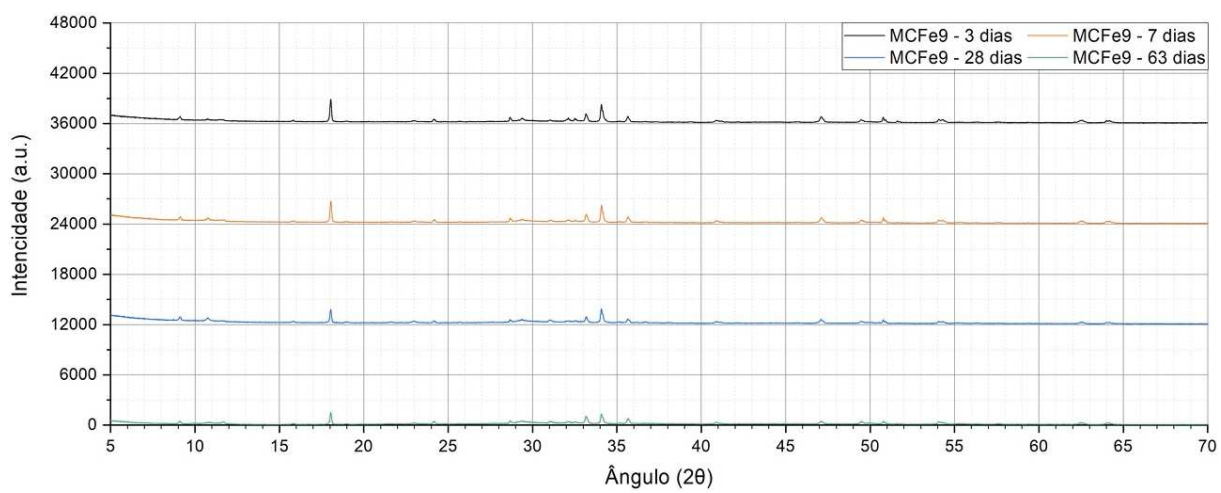
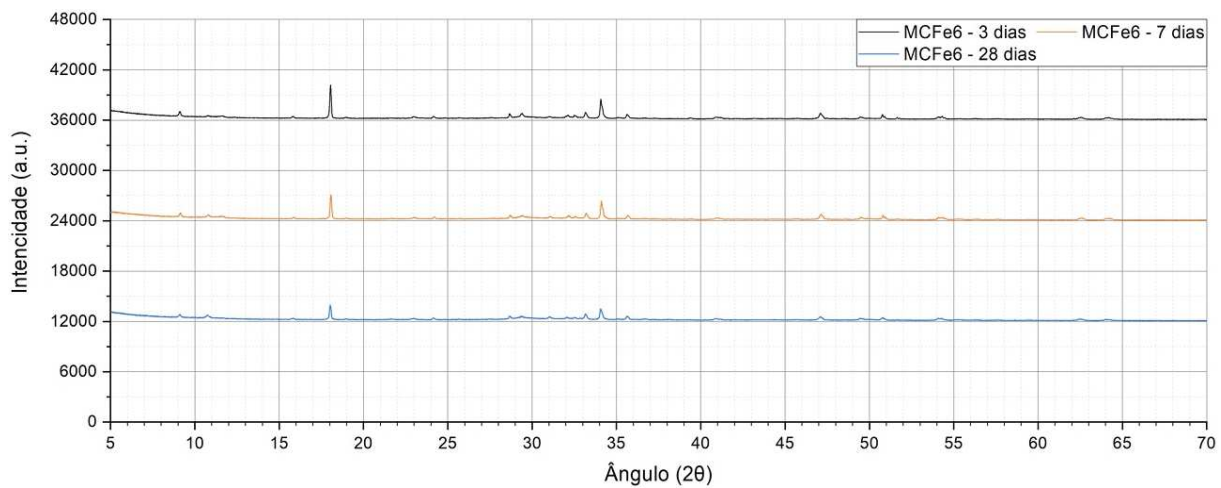
APÊNDICE D – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS











**APÊNDICE E – INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS PARA CÁLCULO DA ÁGUA
COMBINADA**

Amostra	Idade	W₂₆	W₄₀	W₁₀₅	W₅₅₀	Cw₄₀	Cw₁₀₅
CB	3 dias	46,6525	46,2720	41,6615	34,5447	0,3395	0,2060
	7 dias	36,0848	35,6734	32,2253	26,5530	0,3435	0,2136
	28 dias	40,5024	40,3478	36,9011	29,3855	0,3731	0,2558
	63 dias	38,6765	38,6517	35,3473	28,1717	0,3720	0,2547
MC25	3 dias	29,6883	29,3809	26,7770	22,7889	0,2893	0,1750
	7 dias	36,8541	36,4864	32,9570	27,2860	0,3372	0,2078
	28 dias	38,1386	37,9836	34,9361	28,4677	0,3343	0,2272
	63 dias	44,4542	44,4213	40,7551	32,9448	0,3484	0,2371
PQ25	3 dias	35,4842	35,3667	32,4953	28,0291	0,2618	0,1593
	7 dias	29,5692	29,3125	26,7108	22,5918	0,2975	0,1823
	28 dias	35,3976	35,2393	32,5752	27,4181	0,2853	0,1881
	63 dias	34,9259	34,8873	31,7941	26,7015	0,3066	0,1907
Fe25	3 dias	39,8032	39,7318	37,3676	31,8831	0,2462	0,1720
	7 dias	26,8576	26,6760	24,4180	20,8128	0,2817	0,1732
	28 dias	34,7565	34,6866	32,4232	27,2531	0,2728	0,1897
	63 dias	31,7186	31,6785	29,5065	24,2254	0,3077	0,2180
MCPQ1,5	3 dias	36,2470	36,0737	32,9395	27,7744	0,2988	0,1860
	7 dias	35,1821	34,9254	31,7443	26,2881	0,3286	0,2076
	28 dias	45,2639	45,1126	41,8198	33,6041	0,3425	0,2445
	63 dias	25,9000	25,8049	23,6909	19,1783	0,3455	0,2353
MCFe1,5	3 dias	37,5472	37,3345	34,3538	29,1206	0,2821	0,1797
	7 dias	32,5741	32,4478	29,8300	24,7047	0,3134	0,2075
	28 dias	47,3582	47,0126	42,8116	34,8129	0,3504	0,2298
	63 dias	30,9923	30,8613	28,2700	22,8817	0,3487	0,2355
MCPQ3	3 dias	39,4871	39,4305	36,8212	31,0891	0,2683	0,1844
	7 dias	25,2853	25,0404	22,5823	18,9906	0,3186	0,1891
	28 dias	34,6085	34,3560	31,0107	25,2761	0,3592	0,2269
	63 dias	30,3159	30,1772	27,5250	22,4537	0,3440	0,2259
MCFe3	3 dias	30,3677	30,3487	28,6698	24,6020	0,2336	0,1653
	7 dias	38,8903	38,5496	34,9886	29,1672	0,3217	0,1996
	28 dias	36,1336	35,9420	32,7012	26,9007	0,3361	0,2156
	63 dias	31,9676	31,8096	28,9210	23,4750	0,3550	0,2320
MCPQ4,5	3 dias	41,9206	41,7752	38,9425	33,2095	0,2579	0,1726
	7 dias	30,4671	30,3202	28,0002	23,3995	0,2958	0,1966
	28 dias	45,8552	45,5837	41,3604	33,8667	0,3460	0,2213
	63 dias	35,5077	35,3429	32,1662	26,2035	0,3488	0,2276
MCFe4,5	3 dias	35,4566	35,3033	32,7251	27,6364	0,2774	0,1841
	7 dias	28,9551	28,7296	26,4679	22,0595	0,3024	0,1998
	28 dias	25,8336	25,6390	23,1491	19,0427	0,3464	0,2156
	63 dias	41,1048	40,9368	37,4099	30,4698	0,3435	0,2278
MCPQ6	3 dias	33,9683	33,8235	30,5329	26,0461	0,2986	0,1723
	7 dias	45,5817	45,1229	40,8533	34,0684	0,3245	0,1992
	28 dias	28,4553	28,3352	25,9002	21,2499	0,3334	0,2188
	63 dias	35,5872	35,4627	32,4687	26,5239	0,3370	0,2241
MCFe6	3 dias	38,3435	38,1391	34,5436	29,4366	0,2956	0,1735
	7 dias	24,9801	24,8247	22,6513	18,9142	0,3125	0,1976
	28 dias	33,5022	33,1894	29,8045	24,4511	0,3574	0,2189

	63 dias	36,7666	36,5648	33,4065	27,2864	0,3400	0,2243
Amostra	Idade	W₂₆	W₄₀	W₁₀₅	W₅₅₀	Cw₄₀	Cw₁₀₅
MCPQ9	3 dias	34,2252	33,9751	31,0934	26,6059	0,2770	0,1687
	7 dias	45,5817	45,1229	40,8533	34,0684	0,3245	0,1992
	28 dias	32,3986	32,2504	29,3918	24,1975	0,3328	0,2147
	63 dias	38,6384	38,5300	35,5939	29,0881	0,3246	0,2237
MCFe9	3 dias	43,9833	43,4317	38,9817	33,2965	0,3044	0,1707
	7 dias	42,3975	41,8662	37,3800	31,2349	0,3404	0,1967
	28 dias	33,5064	33,3936	30,5843	25,1170	0,3295	0,2177
	63 dias	39,0065	38,8398	35,6050	29,0572	0,3367	0,2253

**APÊNDICE F – INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS PARA CÁLCULO DA ÁGUA
COMBINADA EFETIVA**

Amostra	Idade	Área CH (%)	W_{CH}	EC_{w40}	EC_{w105}
CB	3 dias	3,5365	1,6499	0,2788	0,1573
	7 dias	3,5802	1,2919	0,2811	0,1632
	28 dias	3,9244	1,5895	0,3026	0,1996
	63 dias	3,8224	1,4784	0,3036	0,2001
MC25	3 dias	2,4484	0,7269	0,2488	0,1411
	7 dias	1,9993	0,7368	0,3018	0,1787
	28 dias	1,3768	0,5251	0,3088	0,2056
	63 dias	1,1707	0,5204	0,3269	0,2187
PQ25	3 dias	3,2488	1,1528	0,2127	0,1180
	7 dias	2,0115	0,5948	0,2465	0,1399
	28 dias	3,3376	1,1814	0,2318	0,1434
	63 dias	3,2791	1,1453	0,2523	0,1460
Fe25	3 dias	2,9590	1,1778	0,2015	0,1340
	7 dias	3,0261	0,8127	0,2332	0,1324
	28 dias	3,0796	1,0704	0,2236	0,1484
	63 dias	3,0135	0,9558	0,2587	0,1772
MCPQ1,5	3 dias	2,7138	0,9837	0,2541	0,1490
	7 dias	2,1899	0,7705	0,2899	0,1757
	28 dias	1,4377	0,6508	0,3167	0,2228
	63 dias	1,2012	0,3111	0,3240	0,2154
MCFe1,5	3 dias	2,6751	1,0044	0,2395	0,1441
	7 dias	2,2388	0,7293	0,2764	0,1765
	28 dias	1,4802	0,7010	0,3234	0,2074
	63 dias	1,2066	0,3740	0,3270	0,2161
MCPQ3	3 dias	2,7462	1,0844	0,2255	0,1484
	7 dias	2,1685	0,5483	0,2813	0,1577
	28 dias	1,4402	0,4984	0,3325	0,2041
	63 dias	1,2173	0,3690	0,3218	0,2061
MCFe3	3 dias	2,6803	0,8139	0,1939	0,1311
	7 dias	2,2217	0,8640	0,2834	0,1681
	28 dias	1,4282	0,5160	0,3100	0,1935
	63 dias	1,2196	0,3899	0,3320	0,2117
MCPQ4,5	3 dias	2,7958	1,1720	0,2147	0,1362
	7 dias	2,4084	0,7338	0,2555	0,1628
	28 dias	1,6087	0,7377	0,3173	0,1976
	63 dias	1,2767	0,4533	0,3258	0,2077
MCFe4,5	3 dias	2,7529	0,9761	0,2332	0,1470
	7 dias	2,2419	0,6491	0,2642	0,1676
	28 dias	1,5541	0,4015	0,3186	0,1914
	63 dias	1,2796	0,5260	0,3207	0,2083
MCPQ6	3 dias	2,7319	0,9280	0,2543	0,1356
	7 dias	2,2858	1,0419	0,2846	0,1667
	28 dias	1,6181	0,4604	0,3039	0,1934
	63 dias	1,3727	0,4885	0,3125	0,2030
MCFe6	3 dias	2,6558	1,0183	0,2529	0,1382
	7 dias	2,2797	0,5695	0,2735	0,1646
	28 dias	1,5213	0,5097	0,3288	0,1948

	63 dias	1,3557	0,4984	0,3152	0,2030
Amostra	Idade	Área CH (%)	W_{CH}	EC_{w40}	EC_{w105}
MCPQ9	3 dias	2,7040	0,5727	0,2340	0,1327
	7 dias	2,2852	0,6248	0,2847	0,1668
	28 dias	1,7676	1,1401	0,3015	0,1883
	63 dias	1,6171	0,9468	0,2962	0,1997
MCFe9	3 dias	2,5922	0,5928	0,2608	0,1351
	7 dias	2,2332	0,5680	0,3007	0,1646
	28 dias	1,7693	0,5727	0,2988	0,1917
	63 dias	1,4561	0,6248	0,3101	0,2029