

PRODUÇÃO DE ADITIVOS MINERAIS FINOS A NANOMÉTRICOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Yemcy Calcina Flores

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares Romildo Dias Toledo Filho

Rio de Janeiro Junho de 2010

PRODUÇÃO DE ADITIVOS MINERAIS FINOS A NANOMÉTRICOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Yemcy Calcina Flores

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Luis Marcelo Marques Tavares, Ph. D.

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D. Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph. D.

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL JUNHO DE 2010 Flores, Yemcy Calcina

Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica /Yemcy Calcina Flores. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010. XXI, 119 p.; il,; 29,7 cm.

Orientador: Luís Marcelo Marques Tavares

entador. Eurs Marcelo Marques Tavares

Romildo Dias Toledo Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010

Referências Bibliográficas: p. 111-119.

1. Aditivos minerais 2. Moagem ultrafina 3. Atividade Pozolânica. I. Tavares, Luís Marcelo Marques *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

"Há homens que lutam um dia, e são bons; Há outros que lutam um ano e são melhores; Há aqueles que lutam muitos anos, e são muito bons; Mas há aqueles que lutam toda a vida, e esses são os imprescindíveis"

Bertolt Brecht

AGRADECIMENTOS

Muito agradecida a Deus por tudo.

Agradeço a minha família, minha mãe Daria, meu pai Gerber e meus irmãos Klinder, Herbert e Diego pelo carinho, conselhos e motivações que contribuíram significativamente nesta etapa de desenvolvimento do mestrado.

Agradeço a meus orientadores, Luís Marcelo e Romildo pela confiança, apoio por todos os ensinamentos acadêmicos que tem sido muito importante durante o desenvolvimento do meu mestrado e da minha formação profissional. Agradeço a Guilherme por todas as vezes do plantão tira-dúvidas e o apoio nos ensaios que ajudaram em forma significativa para me desenvolver nesta pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal do Rio de Janeiro em especial ao Programa de Engenharia Metalurgia e de Materiais e ao Programa de Engenharia Civil. A toda equipe do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) pela colaboração e apoio prestados durante a execução deste trabalho. Ao Laboratório de Estruturas (LaBest) pela colaboração dada durante as atividades experimentais e pela realização dos inúmeros ensaios que originaram os resultados necessários para a conclusão deste trabalho.

Agradeço à Rosângela e à Luciane pelo carinho, os abraços incondicionais, a paciência e aos bons conselhos e, quando parecia nada dar certo, elas reafirmavam que amanhã será melhor. Porque elas acreditaram em mim e compartilharam suas experiências e conhecimentos e sobre tudo por suas amizades, agradeço. Agradeço também aos meus amigos João, Tatiana, Rodrigo, Paula, Reila, Sandra, Elizandra, Luis Fernando, Flavia e Gabriel por seu apoio e confiança que contribuíram neste trabalho.

Agradeço a todos que cooperaram para a conclusão do programa experimental: Leila e Nathalia (NUCAT/COPPE); Rainer e Philipe (CETEM); Beatriz (IMA); Marta e Adriana (MEV); Beto e George (DR-X/PEMM).

Às empresas Mineração Jundu S.A. e Mineração Monte Pascoal Ltda. pela doação de materiais.

Agradeço à CAPES, e à PETROBRAS pelo financiamento da pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO DE ADITIVOS MINERAIS FINOS A NANOMÉTRICOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Yemcy Calcina Flores Junho/2010

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares Romildo Dias Toledo Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho, a moagem de alta energia foi utilizada na produção de três aditivos minerais: quartzo (sílica 325), calcário e metacaulim, esse último calcinado sob condições ótimas em laboratório, para a obtenção de partículas de tamanhos de finos até predominantemente nanométricas. Os moinhos atritor e planetário foram utilizados em batelada na moagem dos aditivos mencionados. Os resultados dos estudos de moagem mostram que o tempo e a freqüência de rotações são as variáveis que mais influenciam o desempenho do moinho atritor, enquanto a porcentagem de sólidos e o preenchimento de vazios exercem um efeito secundário, dentro dos níveis estudados. Alguns ensaios realizados no moinho planetário com diferentes tipos de corpos moedores indicam que o uso de corpos moedores de aço, bem como o de corpos moedores de maior diâmetro, resulta em intensa aglomeração após tempos prolongados de moagem. Observou-se ainda a ocorrência de início de amorfização da amostra de sílica a tempos prolongados de moagem, efeito esse não observado para o calcário. Por fim, a atividade pozolânica dos três materiais estudados moídos a três escalas distintas foi investigada utilizando-se tanto o método mecânico quanto o químico (Chapelle modificado). Os resultados indicam um expressivo aumento da atividade pozolânica do metacaulim com a redução do tamanho das suas partículas devido tanto a efeitos físicos (empacotamento granular) quanto químicos. No caso do quartzo, resultados de difração de raios X e de atividade química sugerem uma contribuição do efeito químico no aumento da atividade pozolânica associada à moagem até a granulometria mais fina. O calcário não apresentou mudança no valor da sua atividade pozolânica para as situações estudadas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION OF FINE TO NANOMETRIC SIZED MINERAL ADMIXTURES USING HIGH ENERGY MILLING AND ASSESSMENT OF THEIR POZZOLANIC ACTIVITY

Yemcy Calcina Flores June/2010

Advisors: Luís Marcelo Marques Tavares Romildo Dias Toledo Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, high-energy milling was used in the production of three mineral admixtures: quartz (silica 325), limestone and metakaolin, the last one calcined under optimum conditions in the laboratory, to obtain powders with particle sizes varying from fines to predominantly nanosized. Attrition and planetary mills were used in batch grinding of the admixture mentioned. Study results show that milling time and frequency are the variables with the greatest influence on the performance of the attrition mill, whereas, within the levels studied, the percentage of solids and voids filling was found to have no significant effect. Selected tests performed in the planetary mill with different grinding media indicate that the use of steel grinding balls and larger diameter grinding media, resulted in severe agglomeration after grinding for prolonged periods. It was also observed the initiation of amorphization of silica after long milling times, an effect not observed for limestone. Finally, the pozzolanic activity of the three different levels of fineness was investigated using both the mechanical and the chemical method (modified Chapelle). The results indicate a significant increase in the pozzolanic activity of metakaolin by reducing the sizes of particles due to both physical effects (packing density) and chemical. In the case of quartz, results of X-ray diffraction and chemical activity suggest a contribution from chemical effects on increasing the pozzolanic activity associated with milling down to the finest particle size. Limestone, on the other hand, showed no change in its pozzolanic activity for the conditions studied.

L	ISTA	DE	FIGURAS	xi
L	ISTA	DE	TABELAS	xviii
L	ISTA	DE	SÍMBOLOS	XX
1	IN	TRO	ODUÇÃO	1
2	RF	EVIS	SÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	2.1	Ma	ateriais Cimentíceos	5
	2.1	.1	Cimento	5
	2.1	.2	Aditivos minerais	6
	2.2	Na	nopartículas em Materiais Cimentíceos	15
	2.2	2.1	Nanoestrutura do C-S-H do cimento e sua relação com as nanopartí	culas
				17
	2.3	Mé	étodos de Obtenção das Nanopartículas	18
	2.4	Mo	bagem Ultrafina	19
	2.5	Tip	pos de Moinhos de Alta Energia	21
	2.5	5.1	Aspectos gerais	21
	2.5	5.2	Moinhos vibratórios	23
	2.5	5.3	Moinhos planetários	23
	2.5	5.4	Moinho de atritor	24
	2.6	Mo	bagem a Seco e Úmido	26
	2.6	5.1	Moagem a seco	26
	2.6	5.2	Moagem a úmido	26
	2.7	Fer	nômeno de Transição Frágil-Dúctil e Ativação Mecânica	27
	2.8	Ad	litivos de Moagem	29
	2.9	Use	o de Nanopartículas de Quartzo, Calcário e Metacaulim em M	ateriais
	Cime	ntíce	eos	30
	2.9	9.1	Quartzo	30
	2.9	0.2	Calcário	31
	2.9	9.3	Metacaulim	31

SUMÁRIO

3	MÉ	TODOS DE ENSAIOS	34
	3.1	Análise Granulométrica	35
	3.2	Massa Específica (picnometria)	36
	3.3	Análises Químicas por FRX	37
	3.4	Análises Mineralógicas	39
	3.5	Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
	3.6	Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica	41
	3.7	Superfície Específica	42
	3.8	Atividade Pozolânica	43
	3.8.	1 Índice de Atividade Pozolânica com Cimento	44
	3.8.	2 Método de Chapelle Modificado	45
	3.9	Determinação da Compacidade Experimental	45
	3.9.	1 Ensaio de demanda D'água	46
	3.9.	2 Ensaio de compactação	49
			50
	3.9.	3 Densidade de empacotamento	50
	3.9. 3.10	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido 	50
4	3.9. 3.10	 3 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELECÃO, PRODUCÃO E CARACTERIZAÇÃO 	50 51 DOS
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS 	50 51 DOS 54
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS 	50 51 DOS 54
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 	50 51 DOS 54
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1.	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 	50 51 DOS 54 54 54
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1. 4.1.	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 	50 51 DOS 54 54 54 54
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1. 4.1. 4.2	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo Cálcario 	50 51 DOS 54 54 54 54 54 57
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1. 4.2 4.2.	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 1 Coleta da amostra de cálcario 	50 51 DOS 54 54 54 54 57 57
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1. 4.2 4.2. 4.2.	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 1 Coleta da amostra de cálcario 2 Pré-moagem do calcário 	50 51 DOS 54 54 54 54 57 57 57
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1. 4.2 4.2. 4.2. 4.2.	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 2 Caracterização do quartzo 1 Coleta da amostra de cálcario 2 Pré-moagem do calcário 3 Caracterização do calcário 	50 51 DOS 54 54 54 57 57 57 59
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo Quartzo Coleta do quartzo Caracterização do quartzo Coleta da amostra de cálcario Pré-moagem do calcário Caracterização do calcário Metacaulim	50 51 DOS 54 54 54 57 57 57 59 62
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 2 Caracterização do quartzo 1 Coleta da amostra de cálcario 2 Pré-moagem do calcário 3 Caracterização do calcário 1 Coleta do caulim 	50 51 DOS 54 54 54 57 57 57 57 59 62 62
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.3	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 2 Caracterização do quartzo 2 Cieta da amostra de cálcario 3 Caracterização do calcário 1 Coleta do caulim 2 Caracterização do caulim 	50 51 DOS 54 54 54 57 57 57 57 59 62 62 62
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.3 4.3	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo 1 Coleta do quartzo 2 Caracterização do quartzo 2 Caracterização do quartzo 1 Coleta da amostra de cálcario 2 Pré-moagem do calcário 3 Caracterização do calcário 1 Coleta do caulim 2 Caracterização do caulim 3 Produção do metacaulim 	50 51 DOS 54 54 54 57 57 57 57 59 62 62 62 63
4 A	3.9. 3.10 CO DITIV 4.1 4.1 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 4.3 4.3 4.3	 Densidade de empacotamento Ensaios de Moagem a Úmido LETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO OS MINERAIS Quartzo Quartzo Coleta do quartzo Caracterização do quartzo Coleta da amostra de cálcario Coleta da amostra de cálcario Pré-moagem do calcário Caracterização do caulim Caracterização do metacaulim Pré-moagem do metacaulim 	50 51 DOS 54 54 54 57 57 57 57 62 62 62 63 68

4.4 Comparação das Características dos Aditivos Minerais e o Cimento Port				
	classe	e G		
5	RF	ESUI	TADOS E DISCUSSÃO	
	5.1	Est	udos de Moagem	
	5.1	.1	Moinho planetário	
	5.1	.2	Estudos de moagem de quartzo no moinho atritor	89
	5.2	Sele	eção da Granulometria para Estudo da Reatividade Pozolânica	
	5.2	2.1	Área superficial	
	5.2	2.2	Análises químicas	
	5.2	2.3	Difração de raios-X	
	5.3	Ava	aliação da Atividade Pozolânica dos Aditivos Minerais	
	5.3	8.1	Índice de atividade pozolânica com cimento Portland	
	5.3	5.2	Ensaio modificado de Chapelle	105
	5.3	3.3	Densidade de empacotamento das argamassas	
6	CC	DNC	LUSÕES	109
7	RF	CFEF	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação das pozolanas proposta por MASSAZA (1998) apud
(CORDEIRO, 2006)
Figura 2.2 – Influência da dimensão das partículas D_{50} em função da cal consumida
(ADAMIEC <i>et al.</i> , 2008)
Figura 2.3 - Esquemas bidimensionais da estrutura do: sílica cristalina, estrutura
ordenada (a) e silica nao-cristalina (amorfa) (b) (CALLISTER, 2002) 12
Figura 2.4 - Influência da temperatura de cura na atividade pozolânica com relação ao
tempo de cura (ROJAS e CABRERA, 2002) 13
Figura 2.5 - Efeito fíler da sílica ativa, segundo H. Bache 14
Figura 2.6 - Representação esquemática da hipóteses que explica o aumento de
hidratação do cimento (LAWRENCE, 2003)15
Figura 2.7 – Representação da escala de tamanho de partículas proposta neste trabalho.
Figura 2.8 - Moinho vibratório (modelo horizontal) (a) e Moinho vibratório (modelo
vertical) (b) (TAVARES, 2005)
Figura 2.9 - Representação esquemática do moinho planetário de bolas (a)
(http://www.retsch.com) e movimento dos corpos moedores na carcaça do moinho (b)
(TAVARES, 2005)
Figura 2.10 - Mecanismo de funcionamento e as forças exercidas no moinho atritor 25
Figura 2.11 - Comparação da eficiência dos moinhos utilizados em moagens ultrafinas
de concentrado de calcopirita (SZEGVARI, 1994)
Figura 2.12 - Mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais:
estabilização de partículas por carga (a) e estabilização por efeito estérico (b) (COUTO
2006)

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado das etapas de produção dos aditivos minerais: metacaulim, calcário e quartzo
Figura 3.2 - Analisador de partículas a laser: princípio de funcionamento (a) e equipamento Malvern Mastersizer® (b)
Figura 3.3 - Picnômetro a gás (hélio), modelo AccuPyc® 1340 da Micrometics 37
Figura 3.4 - Equipamento de Difração de raios-X da SHIMADZU XRD-6000 40
Figura 3.5 - Equipamento de análise térmica diferencial e termogravimétrica com DSC.
Figura 3.6 - Equipamento ASAP 2000 da Micrometics
Figura 3.7 - Compacidade em função do teor de água na mistura (FORMAGINI, 2005).
Figura 3.8 - Fases de empacotamento de um material finamente particulado após adição de água: estado seco (a), estado pendular (b), estado funicular (c) e ponto de demanda de água: estado capilar (d) (FORMAGINI, 2005)
Figura 3.9 - Misturador de bancada e outros acessórios utilizado no ensaio de demanda d'água
Figura 3.10 - Moinho planetário de bolas (Retsch®)
Figura 3.11 - Moinho Atritor, o vaso de 750 cm ³ e seus componentes (a) (Union Process®), ação da haste na moagem (b) e ação do atritor durante a moagem (c) (SZEGVARI, 1994)
Figura 4.1 - Morfologia das partículas de quartzo (análise por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 200 e 4.500 vezes) (a) e (b), distribuição granulométrica do quartzo (c)
Figura 4.2 - Difratograma de raios–X do quartzo (os picos presentes são relativos à sílica-SiO ₂)

Figura 4.3 - Equipamentos utilizados na pré-moagem do calcário
Figura 4.4 - Fluxograma do processo de cominuição do calcário 59
Figura 4.5 - Morfologia das partículas do calcário (análise por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 7.000 e 20.000 vezes) (a), (b) e distribuição granulométrica
do calcário (c)
Figura 4.6 - Difratograma de raios-X do calcário (os picos são relativos à calcita- CaCO ₃)
Figura 4.7 - TG/DTG de Calcário
Figura 4.8 - Processo de produção de Metacaulim64
Figura 4.9 – DTA/TG/DTG e DSC do Caulim
Figura 4.10 – DTA/TG/DTG e DSC do Metacaulim
Figura 4.11 - Difratograma de raios-X do caulim (os picos são relativos a caulinita e um pico de gibsita) e do metacaulim
Figura 4.12 - Morfologia das partículas do metacaulim (análise por microscopia eletrônica de varredura aumentos de 10.000 vezes) (a), (b) e distribuição granulométrica do metacaulim (c)
Figura 4.13 - Circuito fechado utilizado para o processo de cominuição do metacaulim. 68
Figura 4.14 - Fluxograma do processo de moagem da metacaulim
Figura 4.15 - Distribuição granulométrica do metacaulim70
Figura 4.16 - Distribuições granulométricas dos aditivos minerais (calcário, quartzo e metacaulim) e cimento Portland classe G
Figura 4.17 - TG/DTG do Cimento Portland classe G

Figura 5.1 - Distribuições granulométricas das amostras de quartzo para diferentes tempos de moagem a úmido em moinho planetário com carga moedora de aço (3 mm).

Figura 5.31 - Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland dos aditivos minerais. A linha tracejada indica que 75% é o mínimo valor estabelecido pela norma NBR 12653(1992) para que um material possa ser classificado como pozolana.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição química para materiais pozolânicos. 12
Tabela 2.2 - Técnicas de obtenção de nanoestruturas nas fases vapor, líquido e sólido. 19
Tabela 2.3 – Seleção de moinho segundo o tamanho de partícula (WELLENKAMP,1999).22
Tabela 2.4 - Faixa de Tamanhos críticos em que ocorre a transição frágil-dúctil para materiais variados. 28
Tabela 4.1 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e característicasfísicas do quartzo.56
Tabela 4.2 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e característicasfísicas do calcário.61
Tabela 4.3 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e característicasfísicas do caulim.63
Tabela 4.4 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e ascaracterísticas físicas do metacaulim
Tabela 4.5 - Composição química e suas características físicas do cimento Portlandclasse G, do caulim, do metacaulim, quartzo e do calcário
Tabela 5.1 - Parâmetros de operação do moinho planetário nos estudos de moagem de quartzo. 73
Tabela 5.2 - Composição química de quartzo antes e após a moagem com cargamoedora de aço (3 mm) no moinho planetário
Tabela 5.3 – Área de superfície específica do quartzo para diferentes tempos de moagem no moinho planetário com corpos moedores de zircônia (0,4-0,7 mm), os tamanhos de partículas (D_{BET}) e os tamanhos médios D_{50} por granulometria a laser 80

Tabela 5.6 - Parâmetros de operação no moinho atritor para a produção de aditivosminerais de diferentes D90.95

Tabela 5.8 - Comparação da composição química do metacaulim, quartzo e calcário semmoagem e após moagem no moinho atritor com cargas moedoras de nitreto de silício a480 min de moagem.99

 Tabela 5.9 - Índice de atividade pozolânica.
 103

LISTA DE SÍMBOLOS

А	Al ₂ O ₃
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ae	Área do cilindro
ASE	Área de superfície específica
B.E.T.	Método do Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.)
С	CaO
C_2S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CCA	Cinza da casca de arroz
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
СН	Ca (OH) ₂
СР	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
С	Compacidade do material
c	Compacidade dos agregados
D_{BET}	Tamanho das partículas determinadas pelos dados da área superficial
	específica e a densidade, considerando as partículas esféricas e monolíticas.
DTA	Análise termodiferencial
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
D ₁₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 10% da massa de material
D ₅₀	Tamanho meio abaixo do qual se encontra 50% da massa de material
D ₈₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 80% da massa de material
D ₉₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 90% da massa de material
F	Fe ₂ O ₃
fc	Resistência à compressão aos 28 dias da argamassa com cimeno Portland
fcp	Resistência à compressão aos 28 dias da argamassa com cimento Portland e
	pozolana
Н	H ₂ O
h _c	Altura da camada de material ao final do ensaio
IAP	Índice de atividade pozolânica
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
K	Índice de compactação do concreto
LabEst	Laboratório de Estruturas
m	Massa do material
m_{110}	Massa da amostra seca em estufa a 110°C
m ₉₅₀	Massa da amostra calcinada a 950°C
me_1	Massa específica do material 1, em g/cm ³
M_1	Massa do material 1, em g;
M _{H2O}	Massa de água no ponto de saturação, em g.
MEC	Método de empacotamento compressível
MCAR	Metacaulim de Alta Reatividade
N	Porosidade
Na	Sódio
Ν	Número de classes de grãos
n _d	Ordem de difração (número inteiro)

N_2	Gás de nitrogênio
NBR	Norma Brasileira Registrada
NM	Norma do Mercosul
NUCAT	Núcleo de Catálise (COPPE/UFRJ)
PF	Perda ao fogo
rpm	Revoluções por minuto
S	SiO ₂
Š	SO ₃
Ti	Titânio
TG	Análise termogravimétrica
U	Urânio
y _{i,j}	Valor da característica estudada no tratamento "i" e repetição "j"
20	Ângulo de Bragg
<i>y</i> _i	Fração volumétrica
βi	Densidade de empacotamento virtual da classe <i>i</i>
$\gamma^{(i)}$	Densidade virtual de empacotamento, quando <i>i</i> é a classe dominante
${\Phi}$	Empacotamento real
δ	Massa específica do material

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma palavra que vem sendo muito utilizada em diversas áreas do conhecimento e produção na escala nano. Esta palavra foi utilizada pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchi em 1974 para descrever as tecnologias que permitem a construção de materiais com partículas nanométricas. No entanto, o professor Richard P. Feynman já havia apresentado, em 1959, suas idéias acerca do conceito de nanotecnologia numa palestra proferida na Sociedade Americana de Física (DURAN et al., 2006).

Por meio da nanotecnologia é possível criar materiais inovadores que apresentam propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e químicas especiais, oferecendo um potencial maior em comparação aos materiais que conhecemos atualmente (LINES, 2008).

A vantagem do uso de nanopartículas na síntese de materiais estruturais tem sido demonstrada pelo desenvolvimento já alcançado com os nanocompósitos e cerâmicas nanoestruturadas. A incorporação de pós nanométricos em polímeros tem permitido a produção de nanocompósitos que apresentam desempenho mecânico superior (maior rigidez e resistência à ruptura) (COUTO, 2006).

Segundo LINES (2008), as nanopartículas podem apresentar grandes diferenças nas suas propriedades físicas e químicas, em comparação às partículas produzidas na moagem convencional, apresentando propriedades únicas. Algumas das características observadas nas nanopartículas são:

- i) Tamanho do grão da ordem de 10⁻⁹ m (1-100 nm);
- ii) Superfície específica extremamente alta;
- iii) Aplicações estruturais e não-estruturais;
- iv) Alta tenacidade e ductilidade;
- v) Alta atividade química.

A técnica de moagem estudada e aplicada para obter nanopartículas é a moagem de alta energia (MAE), sendo uma alternativa viável e ao alcance da indústria na produção desses nanopós (LINES, 2008). A produção de nanopós por meio de processos de MAE tem a vantagem de não somente reduzir o tamanho de partícula, mas também conferir ao material uma maior reatividade química, maior área específica e energia superficial, alta deformação e amorfização, devido aos intensos e repetidos esforços mecânicos sofridos pelas mesmas (CORDEIRO *et al.*, 2009). No entanto, como resultado da aplicação dessa alta energia, as partículas tendem a se aglomerar, o que diminui a eficiência do processo de moagem. Assim, os aditivos químicos podem ser utilizados de maneira que sejam obtidas altas taxas de cominuição e diminuição no gasto energético durante o processo de moagem, em decorrência de um aumento na eficiência do mesmo.

Materiais precursores na nanoescala têm uma ampla gama de aplicações de alto valor comercial permitindo a produção de cerâmicas estruturais de baixa porosidade e destacado desempenho mecânico, sendo também utilizados como enchimentos em plásticos, revestimentos de superfícies e como protetores contra raios ultravioleta, em cosméticos (LINES, 2008). Em relação à indústria da construção, as nanopartículas mais comumente utilizadas atualmente são: nanossílica, a nanoalúmina, óxidos de ferro e de titânio nanométricos, cinzas de magnetita, nanoargilas, entre outras nanopartículas, porque se deseja fabricar cada vez mais cimentos com resistências mecânicas acima das convencionais (RESTREPO *et al.*, 2007).

Como ainda é um campo de estudo recente, alguns aspectos sobre o comportamento dessas nanopartículas como aditivos minerais em cimentos são ainda desconhecidos como, por exemplo, a definição dos mecanismos de interação das nanopartículas com o cimento Portland durante o processo de hidratação, porcentagem ótima de adição das nanopartículas e sua verdadeira contribuição à resistência, reologia e durabilidade dos materiais a base de cimento. O progresso da ciência dos materiais cimentíceos (pastas argamassas e concretos) pode ser esperado nos próximos anos pela absorção de novos conhecimentos gerados no campo da nanotecnologia.

O objetivo desta pesquisa é investigar a produção e comportamento em laboratório de partículas em diferentes escalas de tamanhos por moagem de alta energia, que vão desde granulometrias comparáveis às de cimento Portland (pós finos) até tamanhos nanométricos.

Como objetivos específicos desse estudo, tem-se:

- i) Produzir, através de pré-moagem, partículas de calcário até o tamanho de 90% passante (D_{90}) de 47 µm (90% das partículas menores que 47 µm) de forma a se obter grãos de tamanhos próximos ao do cimento utilizado (que possuía 90% das partículas menores que 45 µm).
- ii) Produzir metacaulim através de tratamento térmico do caulim e realizar sua prémoagem até atingir o tamanho de 90% passante dos grãos do cimento. O quartzo não necessitou de pré-moagem, pois já apresentava D₉₀ de 47 µm.
- iii) Partindo do tamanho de referência (D_{90} de cerca de 47 μ m), reduzir até a escala nanométrica os aditivos minerais estudados (quartzo, metacaulim e calcário).
- iv) Analisar a moagem em moinho atritor e planetário com a análise das variáveis envolvidas no processamento do quartzo, metacaulim e calcário.
- v) Avaliar as propriedades físicas, químicas e mineralógicas com a redução de tamanhos até a escala nanométrica dos aditivos minerais.
- vi) Determinar a atividade pozolânica (pelo método mecânico e químico) até a escala nanométrica dos aditivos minerais (calcário, quartzo e metacaulim) produzidos pela moagem de alta energia.
- vii)Determinar a influência da redução de tamanhos de partículas até a escala nanométrica dos aditivos minerais na densidade de empacotamento das argamassas produzidas para o estudo da atividade pozolânica (método mecânico).

Organização da dissertação

A presente dissertação é composta de 7 capítulos, sendo o **Capítulo 1** uma introdução ao tema, como visto anteriormente, abordando, de forma geral, os avanços e os benefícios apresentados com a utilização dos materiais nanométricos, assim como os objetivos do estudo.

O **Capítulo 2** é uma revisão bibliográfica sobre, os materiais cimentíceos, atividade pozolânica, as nanopartículas em materiais cimentíceos, a nanoestrutura do C-S-H do cimento e sua relação com as nanopartículas, os métodos de obtenção das nanopartículas, a moagem ultrafina assim como os tipos de moinhos de alta energia que podem ser utilizados, os benefícios das moagens a seco e a úmido, o fenômeno de transição frágil-dúctil e ativação mecânica presente em partículas ultrafinas, os aditivos de moagem, uso de nanopartículas de metacaulim, quartzo e calcário em substituição ao cimento.

No **Capítulo 3** são apresentados os métodos de ensaios utilizados na caracterização física, química, mineralógica e mecânica dos materiais e das argamassas e um fluxograma geral dos capítulos que incluem as etapas de processo que foram submetidos os aditivos minerais, nas diferentes abordagens. O **Capítulo 4** corresponde à coleta e caracterização físico-química e mineralógica dos aditivos minerais e do cimento.

No **Capítulo 5** é apresentada a discussão dos resultados obtidos durante a realização dos estudos de moagem para os três aditivos minerais, sendo efetuado um estudo mais profundo para o caso do quartzo com o moinho atritor e planetário com diferentes cargas moedoras. No caso do calcário e metacaulim somente foi estudada a moagem no moinho atritor e com um tipo de carga moedora, bem como a produção dos aditivos minerais, além do estudo de atividade pozolânica. Finalmente o **Capítulo 6** apresenta as conclusões do trabalho. **Capítulo 7** apresenta a listagem da bibliografia citada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cimentíceos

2.1.1 Cimento

O cimento Portland é um ligante hidráulico ativo, constituído de proporções adequadas de calcário e argila, ou outros materiais de composição química semelhante, aquecidos até a temperatura em torno de 1450°C, quando o material sofre fusão parcial e forma o clínquer. O clínquer é resfriado e misturado com pequena porcentagem de gesso e com materiais corretivos e cominuído até a obtenção de uma granulometria fina (partículas menores de 75 μ m) formando o cimento. Durante o processo de obtenção do cimento se formam quatro principais fases, quais sejam: silicato tricálcico (alita) (C₃S)¹, silicato dicálcico (belita) (C₂S)¹, aluminato tricálcico (C₃A)¹, e ferroaluminato tetracálcico (ferrita) (C₄AF)¹. Sulfatos alcalinos e óxido de cálcio estão normalmente presentes em pequenas quantidades (TAYLOR, 1990).

O processo de hidratação do cimento consiste em reações simultâneas dos compostos anidros com a água. Entretanto, nem todos os compostos se hidratam à mesma velocidade. Os aluminatos se hidratam mais rapidamente que os silicatos, sendo estes responsáveis pela pega (solidificação da pasta) e enrijecimento (perda da consistência) (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Estes se dissolvem rapidamente na hidratação do cimento Portland, e seus, íons Al³⁺ reagem com a água e o gesso, formando uma camada de pequenas agulhas, chamadas etringitas, que se depositam na superfície das partículas de C₃A que ainda não reagiram, formando uma camada de baixa permeabilidade. A formação de etringita é muito rápida, mas a sua taxa diminui após todo o sulfato de cálcio (gesso) ter sido consumido. A etringita torna-se instável sendo convertida lentamente em cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado que é um dos produtos finais da hidratação dos cimentos Portland, de acordo com as seguintes equações (YOUNG *et al.*, 1998).

¹ C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, H = H₂O e Š = SO₃

$$[AIO_4]^- + 3[SO_4]^{2-} + 6 [Ca]^{+2} + aq. \rightarrow C_6 A \check{S} H_{32}$$
(2.1)

$$[AIO_4]^- + [SO_4]^{2-} + 4 [Ca]^{+2} + aq. \rightarrow C_4 A \check{S} H_{18}$$
(2.2)

Os silicatos, presentes em maior quantidade, são responsáveis pelo desenvolvimento da resistência inicial e em idades avançadas. Durante a hidratação destes compostos, ocorre a formação do hidróxido de cálcio ou Portlandita (CH). As reações dos silicatos de cálcio hidratados são apresentadas nas Equações 2.3 e 2.4 (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$$
 (2.3)

 $2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \tag{2.4}$

2.1.2 Aditivos minerais

Os aditivos minerais são materiais que em seu estado natural, ou após um processamento físico e/ou térmico, apresentam composições físicas, químicas e mineralógicas que permitem seu uso em conjunto com o cimento Portland com o objetivo de proporcionar um desempenho tecnológico diferenciado a produtos cimentíceos. Tais benefícios incluem:

- i) Tecnológicos melhoria da trabalhabilidade, aumento da resistência e redução da permeabilidade devido ao refinamento dos poros e aumento da durabilidade das estruturas de concreto.
- ii) Ambientais em alguns casos seu aproveitamento também contribui para reduzir impactos ambientais; diminuindo o consumo das matérias primas não renováveis, bem como a menor emissão de CO₂ e outros gases que incrementam o efeito estufa e do consumo energético durante a fabricação do cimento Portland.
- iii) Econômicos em alguns casos a diminuição do consumo do clínquer e o uso de resíduos podem ser vantajosos economicamente (principalmente se houver a possibilidade da emissão de créditos de carbono).

São consideradas como aditivos minerais as pozolanas naturais (vidros e tufos vulcânicos, argilas e terras diatomáceas), os subprodutos industriais ou pozolanas artificiais (cinza volante, sílica ativa e cinza de casca de arroz) e os fíleres (pó de pedra, fíler calcário e material carbonático) (FONTES, 2008).

2.1.2.1 Pozolanas

Por volta de 500 a.C os benefícios da combinação de materiais naturais pozolânicos com hidróxido cálcio (cal) foram descobertos pelos gregos, mas foram os romanos os primeiros a usar sistematicamente as pozolanas sintéticas. Eles adicionaram material pozolânico proveniente da moagem de telhas e de tijolos cerâmicos (ou seja, sílica amorfa e argila calcinada) a materiais cimentíceos. Um grande número de estruturas romanas foram construídas a partir de cal misturada com pozolanas naturais e argilas calcinadas, e estão em uso até os dias de hoje. No século XX, pozolanas foram originalmente utilizadas para reduzir o custo do cimento Portland (PC) (BENSTED e BARNES, 2002). Em 1940, verificou-se que concretos com pozolana poderiam prevenir a ocorrência de reação álcali-sílica e, conseqüentemente, aumentar a durabilidade das estruturas de concreto. Isto foi confirmado quando a barragem "Friant" foi construída com sucesso na Califórnia em 1940, utilizando a mistura do PC com pozolana (BENSTED e BARNES, 2002).

Pozolanas são definidas de acordo com a norma ASTM C618 como materiais silicosos ou sílico-aluminosos, que possuem pouco ou nenhum valor como aglomerante, mas, na forma finamente dividida e na presença de água, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio do cimento a temperaturas normais para formar compostos estáveis com propriedades aglomerantes, tais como: silicatos e aluminatos de cálcio hidratados.

Considerando sua origem os materiais pozolânicos dividem-se em dois grupos: naturais e subprodutos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Materiais naturais: são processados com a finalidade única de produzir uma pozolana. Seu processamento, normalmente, envolve britagem, moagem e separação por tamanho; e em alguns casos, pode incluir também a ativação térmica. São derivados de rochas e minerais de origem vulcânica que é composto principalmente de aluminosilicatos, resulta na formação de vidro ou fases vítreas com uma estrutura desordenada, podendo conter ainda óxido de ferro e outros óxidos, mas com um teor em óxido de cálcio reativo muito pequeno. É difícil classificar pozolanas naturais, porque os materiais raramente contêm apenas um único constituinte reativo. No entanto, com base no constituinte reativo principal presente, pode-se fazer uma classificação em vidros vulcânicos, tufos vulcânicos, argilas ou folhelhos calcinados e terras diatomáceas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Materiais de subprodutos: não são subprodutos primários das indústrias que os produzem. São subprodutos que podem ou não exigir algum processamento (secagem e pulverização, por exemplo) antes de serem usados como adição mineral. São considerados exemplos as cinzas da combustão de carvão e de alguns resíduos agrícolas, como a palha e casca de arroz. A sílica ativa de certos processos metalúrgicos e a escória granulada de metais industriais ferrosos e não ferrosos fazem parte dos subprodutos industriais que são adequados para o uso como adições minerais no concreto de cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Embora existam controvérsias na classificação de certos tipos de pozolanas, como das argilas calcinadas, que são dadas como naturais (MIELENZ *et al.*,1951; MEHTA, 1987; MÜLLER, 2005; ACI, 1994), MASSAZZA (1976) e MALQUORI (1960) consideram como pozolanas naturais todas as rochas portadoras de atividade pozolânica natural (MONTANHEIRO *et al.*, 2002).

A ASTM C618 baseia-se exclusivamente na origem dos materiais e não especifica uma classe particular para pozolanas altamente reativas, como pode ser o caso da sílica ativa e da cinza de casca de arroz:

- i) Classe N, pozolanas naturais ou calcinadas, como terras diatomáceas, *chert* e folhelho opalino, tufos e cinzas vulcânicas ou pedra pomes, e materiais calcinados como argilas e folhelhos;
- ii) Classe F, cinzas volantes produzidas da combustão do carvão mineral antracítico ou betuminoso;
- iii) Classe C, cinzas volantes normalmente produzidas pela queima de carvão mineral lígnitico ou sub-betuminoso.

MASSAZA (1980) *apud* CORDEIRO (2006) apresenta uma classificação mais adequada dos materiais pozolânicos (Figura 2.1): todas aquelas que não precisam de algum tratamento para amostrar caráter pozolânico, exceto moagem, são denominadas pozolanas naturais. Pozolanas artificiais são materiais que necessitam de modificações químicas e mineralógicas para exibir atividade pozolânica e também inclui pozolanas provenientes de subprodutos industriais ou agroindustriais.



Figura 2.1 - Classificação das pozolanas proposta por MASSAZA (1998) *apud* (CORDEIRO, 2006).

2.1.2.1.1 Atividade pozolânica

A atividade pozolânica é definida como a capacidade de reagir com a portlandita $Ca(OH)_2$ na presença de água. Segundo SHVARZMAN *et al.* (2003) a quantidade de cal fixada pelas pozolanas depende de alguns fatores, tais como:

- Composição mineralógica da fase (natureza do material);
- Quantidade presente de fases ativas nas pozolanas;
- O grau de desidroxilação;
- Área específica obtida por moagem;
- Conteúdo de Ca (OH)₂ na pasta de cimento;
- Relação pozolana/cal na mistura;
- Relação água/sólido da mistura, sendo necessário um estudo criterioso.

Segundo MASSAZZA (1998) *apud* CORDEIRO (2006) a taxa com que tal combinação se processa está estreitamente relacionada com a superfície específica das partículas da pozolana. WARTCHOW *et al.* (1983) *apud* FRIZZO (2001) concordam que este efeito é governado por um fenômeno de superfície, em que uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de outra. Esse fenômeno resulta de forças ativas dentro de fases limites ou nas proximidades da superfície. Assim sendo, quanto maior a superfície, mais facilmente ocorre a adsorção. Para aumentar a superfície das partículas de pozolanas é necessária a moagem destas e, como conseqüência, aumenta-se sua finura.

O efeito do tamanho da partícula é reafirmado pelos autores BJÖRNSTRÖM (2004) e LI (2004), segundo RESTREPO *et al.* (2007). Eles observaram que a sílica em tamanhos nanométricos acelera o processo de hidratação e a formação de tobermorita (C-H-S) devido a sua elevada energia superficial em decorrência de sua área superficial. BYUNG-WAN JO *et al.* (2007) determinaram que o uso das nanopartículas melhora a microestrutura do concreto aumentando sua resistência, porque, além das nanopartículas preencherem os poros tornando-a mais densa e compacta, também atuam como pozolana, contribuindo para a densificação da microestrutura do concreto.

ADAMIEC *et al.* (2008) afirmam que os diferentes tamanhos de partículas têm influência na quantidade de CaO consumido, como pode ser visto na Figura 2.2, na qual as mais finas (C=25 a 40 μ m e D < 25 μ m) consumiram maior quantidade CaO e as grossas (A > 80 μ m e B 40 – 80 μ m) tiveram pouca influência no consumo.



Figura 2.2 – Influência da dimensão das partículas D_{50} em função da cal consumida (ADAMIEC *et al.*, 2008).

Segundo MASSAZA (1998) *apud* FRIZZO (2001), o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento Portland é a principal fonte de cálcio (Ca^{+2}) para as reações pozolânicas (Equação 2.5). Porém ocorre uma aceleração da hidratação do C_3S causada pelas partículas finas das pozolanas.

Pozolana + CH + H
$$\rightarrow$$
 C-S-H + C-A-H + Pozolana Residual (2.5)

Sendo:

CH: Hidróxido de cálcio do cimento Portland;

H: Água;

C-S-H: Silicato de Cálcio Hidratado;

C-A-H: Aluminato de Cálcio Hidratado.

As fases predominantemente ativas presentes nas pozolanas são a sílica e a alumina, na forma amorfa. Uma condição amorfa é ilustrada na Figura 2.3 mediante a comparação das estruturas cristalina e não cristalina (amorfa) do composto da sílica SiO_2 . Cada íon de Si^{+4} se liga a três íons de O^{-2} em ambos estados. A estrutura não-cristalina não apresenta ordem em grandes distâncias, sendo que seus arranjos atômicos são menos

definidos, permitindo maiores diferenças na composição que as fases cristalinas. A estrutura cristalina apresenta um arranjo atômico definido, com uma estrutura repetitiva (CALLISTER, 2002).



Figura 2.3 - Esquemas bidimensionais da estrutura do: sílica cristalina, estrutura ordenada (a) e sílica não-cristalina (amorfa) (b) (CALLISTER, 2002).

As exigências químicas para as classes de materiais pozolânicos segundo a norma NBR 12635 são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição química para materiais pozolânicos.

	Classe N	Classe C	Classe E
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe2O ₃ , % mín.	70	70	50
SO ₃ % máx.	4	5	5
Teor umidade % máx.	3	3	3
Perda ao fogo, % máx.	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na2O, % máx.	1,5	1,5	1,5

Classe N: pozolanas naturais e artificiais (argilas calcinadas); Classe C: cinzas volantes e materiais resultantes da queima do carvão; Classe E: os que não enquadram nas classes N ou C.

No caso das argilas calcinadas, os conteúdos totais de sílica, alumina e óxido de ferro, juntamente com a temperatura de queima e duração da queima, têm um grande efeito sobre as propriedades da pozolana resultante, sendo importante o grau de pureza do material (OSTNOR, 2007). A temperatura influência diretamente na velocidade da reação, afetando a cinética, a formação e a estabilidade dos produtos da hidratação.

No trabalho desenvolvido por ROJAS e CABRERA (2002), foi avaliado o efeito da temperatura de cura na cinética de reação com pastas de cal e metacaulim misturados em uma proporção de 1:1 em peso, sendo que as pastas curadas a 60°C, a velocidade do consumo de cal ocorre rapidamente se comparadas com pastas curadas em 20°C conforme se apresenta na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Influência da temperatura de cura na atividade pozolânica com relação ao tempo de cura (ROJAS e CABRERA, 2002).

2.1.2.2 Fíleres

Os fíleres são materiais inertes que, finamente moídos, possuem características físicas que têm um efeito benéfico sobre as propriedades das argamassas e concretos (Figura 2.5). No estado fresco, melhoram a trabalhabilidade do material, diminuindo a segregação e a exsudação. No estado endurecido, influenciam principalmente nas propriedades de durabilidade, na qual o material proporciona um refinamento na estrutura de poros, reduzindo o tamanho e o volume de poros maiores e a conectividade

entre eles, dificultando a entrada de agentes agressivos no interior do material. O fíler pode proporcionar ou não um incremento na resistência à compressão do material, conforme mostrado por GOLDMAN e BENTUR (1992) *apud* FONTES (2008).



Figura 2.5 - Efeito fíler da sílica ativa, segundo H. Bache.

Os aditivos minerais, quando utilizadas em matrizes cimentíceas como adição ou como substituto parcial do cimento Portland, promovem a atuação de mecanismos de ação física e química durante a hidratação do material: os efeitos físicos podem ser divididos em três: diluição do cimento, efeito fíler e nucleação heterogênea. O efeito químico refere-se à atividade pozolânica. O efeito de diluição do cimento está associado à quantidade de aditivo mineral utilizado na mistura, ou seja, é a substituição de uma quantidade parcial de cimento pelo aditivo mineral. Portanto, haverá menos cimento hidratado no sistema (LAWRENCE *et al.*, 2003).

O efeito fíler é proporcionado pelos materiais com granulometrias mais finas que a do cimento. Essas partículas preenchem os poros existentes na pasta, ainda no estado fresco, reduzindo o seu tamanho e a sua conectividade com outros poros, tornando a estrutura mais trabalhável e compacta. Quanto mais fino o material melhor o empacotamento da mistura (GOLDMAN e BENTUR, 1992).

Na nucleação heterogênea os grãos mais finos dos aditivos minerais nucleiam os grãos maiores devido à sua alta energia superficial e, por possuírem mais água aderida à sua superfície, "compartilham" a sua água com os grãos anidros do cimento, contribuindo para que a hidratação ocorra de forma mais rápida. Este efeito conduz à formação de mais produtos hidratados nas primeiras idades como pode ser observado na Figura 2.6 onde o ganho de resistência é maior comparado aos 28 dias (CORDEIRO, 2006; FONTES, 2008; LAWRENCE, *et al.*, 2003).



Figura 2.6 - Representação esquemática da hipóteses que explica o aumento de hidratação do cimento (LAWRENCE, 2003).

2.2 Nanopartículas em Materiais Cimentíceos

A tecnologia das nanopartículas abrange a síntese, o processo, a caracterização e a aplicação de nanopartículas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas em relação aos demais materiais convencionais. Muitas das aplicações destes materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais. A aplicação da nanotecnologia no campo do cimento e concreto é bastante recente e somente na última década o uso de nanopartículas começou a desempenhar um papel importante (RAKI *et al.*, 2010).
São poucos os relatos sobre a incorporação de nanopartículas em materiais à base de cimento. LI *et al.* (2004) estudaram as propriedades de argamassas de cimento com nanopartículas de óxido de ferro (30 nm) e nanosílica (15 nm). Os resultados experimentais demonstraram um aumento na resistência à compressão e verificou-se que o aumento do teor da nanosílica melhorou a resistência das argamassas. A resistência das argamassas de cimento com nanopartículas foi maior do que a resistência de argamassas com sílica ativa e análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) provaram que as nanopartículas de óxido de ferro e nanosílica preenchiam os poros e diminuíam o teor de hidróxido de cálcio, explicando o ganho de resistência.

LI, WANG e ZHAO (2005) *apud* RESTREPO *et al.* (2007) explicam o acréscimo nas propriedades mecânicas de materiais cimentíceos reforçados com nanotubos de carbono. Os nanotubos atuam como pontes através dos poros e das fissuras (garantido a transferência de tensões) sendo cobertos pela tobermorita. Em decorrência, os autores observaram uma boa aderência entre os nanotubos e a matriz do cimento.

No mercado mundial já se encontram disponíveis nanopartículas para produção de argamassas de alto desempenho. Como exemplo, existem nanopartículas de oxido de zinco que apresentam tamanho médio de partículas variando de 60 a 100 nm e nanopartículas de óxido de alumínio (ou alumina alfa nanoparticulada), que é um óxido metálico que apresenta tamanho médio de partículas variando de 80 a 100 nm. (http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=23).

SOBOLEV e FERRADA (2005b) consideram que os benefícios positivos das nanopartículas na microestrutura e propriedades de materiais cimentíceos podem ser explicados pelos seguintes fatores:

- i) Há um aumento da viscosidade da fase líquida, reduzindo a segregação e aumentando a trabalhabilidade;
- ii) As nanopartículas aceleram a hidratação do cimento e favorecem a formação de pequenos cristais de Ca (OH)₂ e de aglomerados de C-S-H;
- iii) As nanopartículas preenchem os vazios entre os grãos de cimento (efeito fíler);

- iv) As nanopartículas melhoram a microestrutura da zona interfacial de transição, resultando em uma melhor ligação entre agregados e a pasta de cimento;
- v) A tenacidade, resistência ao cisalhamento, tração e flexão aumentam pela melhoria geral da microestrutura;
- vi) As nanopartículas bem dispersas atuam como centros de cristalização dos hidratos, acelerando a hidratação;
- vii) As nanopartículas podem participar da reação pozolânica, reagindo com o hidróxido de cálcio para produzir C-S-H adicional.

2.2.1 Nanoestrutura do C-S-H do cimento e sua relação com as nanopartículas

O cimento natural já é considerado um material nanoestruturado porque seu principal componente quando está hidratado é uma nanopartícula com diâmetros de aproximadamente 10 nm chamado "gel de tobermorita", que é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (JI, 2005) *apud* (RESTREPO *et al.*, 2006). Esta fase mineral é responsável pelo bom desempenho das matrizes a base de cimento.

Ainda não se conhece bem as possíveis modificações que ocorrem na mineralogia das pastas de cimento e na durabilidade das argamassas/concretos pela incorporação de nanopartículas. Para o melhor entendimento é preciso descrever a estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (GLEIZE, 2008). Embora a estrutura exata do C-S-H não seja conhecida, vários modelos têm sido propostos para explicar as propriedades dos materiais. De acordo com o modelo de *Power-Brunauer* descreve-se C-S-H como um material coloidal. O material apresenta uma estrutura em camadas que são mantidas juntas, principalmente por parte das forças de van der Waals e com uma elevada área superficial, sendo que o espaço entre elas é chamado de porosidade "gel", o qual só é acessível por moléculas de água. O modelo de *Feldman-Sereda* representa a estrutura do C-S-H como um arranjo irregular ou dobrado de camadas, criando espaços interlamenares de diferentes formas e tamanhos. Esta teoria explica que as mudanças nas propriedades mecânicas do C-S-H estão relacionadas com o teor da água (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Embora existam vários modelos para descrever a estrutura do C-S-H, não há um modelo relacionando sua composição química, nano e microestrutura com suas propriedades físicas, químicas e mecânicas (PELISSER *et al.*, 2009). É possível identificar outras lacunas no conhecimento deste tema, assim como: definição dos mecanismos de interação das nanopartículas com o cimento Portland durante a hidratação, definição das porcentagens ótimas de adição e seu real benefício às propriedades durante o endurecimento, no estado plástico, mecânicas, de deformação diferida, e de durabilidade das matrizes de cimento (pastas, argamassas e concretos). Espera-se que, com um melhor entendimento das propriedades na escala nanométricas possa-se produzir argamassas mais resistentes, duráveis e ambientalmente mais sustentáveis.

2.3 Métodos de Obtenção das Nanopartículas

Os materiais nanoestruturados podem ser obtidos por qualquer método que seja capaz de gerar partículas muito finas. Tais métodos são: consolidação de partículas ultrafinas sinterizadas por redução química; cristalização de uma fase amorfa; compactação de pós ultrafinos obtidos por reação/condensação em fase gasosa; consolidação de partículas ultrafinas produzidas por evaporação; consolidação de partículas por reação de estado sólido em moagem com reação; consolidação de partículas ultrafinas produzidas por diferentes métodos de precipitação química (incluindo os métodos de sol-gel). Além destes, há métodos mais comuns para produção de materiais nanoestruturados, apresentados na Tabela 2.2 (CARREÑO *et al.*, 2008).

Segundo SOBOLEV e FERREDA (2005a) podem ser classificados dois grandes métodos de síntese: os métodos mecânicos e os métodos químicos. Os métodos mecânicos que produzem pós submicrométricos e nanométricos, comumente classificados de moagem de alta energia, são conhecidos como *top–down*: neles se manipula o material em escala macro e, através de processos físicos, quebra-se as partículas até que estas atinjam a escala nanométrica. Os métodos químicos, também chamados de *bottom-up*, são baseados em reações químicas

A moagem é uma operação amplamente utilizada na produção de pós em diversas indústrias, embora seja uma das mais ineficientes operações unitárias (HASEGAWA *et al.*, 2001). Economicamente a moagem ultrafina é viável devido aos seus custos

relativamente baixos em comparação com o processamento químico (WELLENKAMP, 1999).

Fase inicial	Técnicas de obtenção de nanoestruturas				
	Condensação na presença de gás inerte				
Vapor	Desintegração de cátodo				
	Plasma térmico				
Líquido	Deposição de vapor (físico e químico)				
	Eletrodeposição				
	Solidificação rápida				
	Mistura mecânica/moagem				
Sólido	Desgaste por deslizamento				
	Erosão por centelha (eletrodo)				

Tabela 2.2 - Técnicas de obtenção de nanoestruturas nas fases vapor, líquido e sólido.

2.4 Moagem Ultrafina

Os processos mecânicos que produzem pós submicrométricos e nanométricos são comumente classificados de moagem de alta energia (CABRAL et al., 2001). A moagem de alta energia é uma expressão genérica que pode ser usada para mencionar vários processos como. por exemplo, a moagem convencional 011 cominuição/amorfização mecânica (mechanical milling), no processo de elaboração mecânica de ligas (mechanical alloying) e moagem com reação (mechanochemistry). Em comparação aos processos convencionais (ativados termicamente), esses processos são mecanicamente ativados, utilizados com sucesso visando o processamento de materiais cerâmicos, assim como a preparação de metais e ligas nanoestruturados (CARREÑO et al., 2008).

A moagem ultrafina é um processo bastante utilizado pelas indústrias de pigmentos, de alimentos, química e cerâmica (óxidos metálicos, carbetos, nitretos, etc.) para a produção de pós. Embora a sua aplicação ainda seja relativamente limitada em usinas de processamento mineral, tem sido observado um aumento quanto ao seu uso em

decorrência da crescente necessidade da obtenção de partículas com granulometria cada vez mais fina. O princípio básico da moagem fina é dispersar a energia introduzida o máximo possível de modo a atingir uma elevada quantidade de energia por unidade de massa de material. Em moinhos tubulares isso é atingido pelo uso de corpos moedores de pequeno diâmetro, assim como pela intensificação da aplicação de energia através da vibração, agitação e da composição de forças centrífugas (TAVARES, 2005).

A moagem ultrafina permite a produção de cristais ultrafinos, com alta área específica, alta deformação, amorfização, além de maior reatividade química (CABRAL *et al.,* 2001). Conforme se aumenta o tempo de moagem, diferentes mecanismos tais como, mudança do formato de partícula, soldagem e fratura atuam sobre o pó, modificando o tamanho de partícula e, conseqüentemente, a porosidade dos componentes produzidos a partir deste material (LASKSMANAN, 1990).

A cominuição de partículas até pós finos e ultrafinos é uma operação difícil e dispendiosa. Isso se deve ao fato que, à medida que o tamanho de partícula diminui, aumenta significativamente a sua resistência mecânica, de maneira que as partículas tendem a se deformar mais plasticamente e apresentar uma maior tendência à reaglomeração, além de uma probabilidade mais reduzida de ser encontrada no caminho de corpos moedores em colisão. Esses vários fatores resultam no elevado consumo energético e na cinética muito lenta da moagem ultrafina usando equipamentos convencionais de cominuição (CABRAL *et al.*, 2001). A lei de Rittinger que propõe que o consumo de energia na moagem é proporcional à área superficial das partículas geradas é, geralmente, considerada como válida para descrever os resultados práticos de moagem na faixa ultrafina (TAVARES, 2005).

No processo de moagem mecânica de alta energia atuam forças de impacto, atrito, cisalhamento e compressão. A mistura destas forças produz a quebra das partículas e o efeito mecano-químico. A força de impacto é responsável pela quebra das partículas, sendo que o atrito mecânico está diretamente relacionado à colisão entre o pó processado e os corpos moedores e as forças de cisalhamento e compressão induzem ao efeito mecânico-químico (PALANIANDY *et al.*, 2006).

Neste trabalho se propõe uma classificação dos tamanhos das escalas granulométricas das partículas como é amostrado na Figura 2.7.



Figura 2.7 – Representação da escala de tamanho de partículas proposta neste trabalho.

Nas operações de moagem fina e ultrafina que compreendem granulometrias menores que 100 μ m e 10 μ m, respectivamente, alguns tipos de moinhos têm sido desenvolvidos visando acelerar o processo de moagem (WELLENKAMP, 1999). Esses equipamentos são capazes de produzir intensa fragmentação de materiais através da aplicação de energia a altas taxas. Exemplos de moinhos de alta energia são o atritor, o vibratório e o planetário. Um dos desafios da moagem sub-micrométrica é a produção de pós com um mínimo de contaminação, já que o provável responsável pela contaminação do pó pode ser aos fragmentos gerados pelo desgaste abrasivo dos corpos moedores (CABRAL *et al.*, 2001).

2.5 Tipos de Moinhos de Alta Energia

2.5.1 Aspectos gerais

Na moagem de materiais resistentes e/ou abrasivos ocorre a contaminação do produto pela abrasão da carcaça ou dos corpos moedores. A fim de minimizar essa contaminação, são utilizados moinhos revestidos de materiais resistentes à abrasão. O tipo de revestimento que pode ser usado depende do custo e da sensibilidade do material a ser cominuído, tais como metais duros, carbeto de tungstênio, óxido de alumínio, carbeto de silício e dióxido de zircônio. Em alguns moinhos, a câmara de fragmentação

é revestida com uma camada do próprio material, enquanto que em outros, os corpos moedores consistem do próprio material (*pebbles*). Em moagens onde há demanda de pureza elevada, os moinhos são revestidos com aços especiais e os contaminantes são removidos da polpa por lavagem ácida, numa etapa posterior do processo de moagem (TAVARES, 2005).

A Tabela 2.3 apresenta os tipos de moinhos usados nos processos de moagem fina e ultrafina, a indicação do tipo de esforço predominante, bem como informações sobre o limite mínimo de granulométrica e o ambiente de operação.

Tabela 2.3 – Seleção de moinho segundo o tamanho de partícula (WELLENKAMP, 1999).

Moinho Esforço	Pressão	Arrastre	Impacto	Choque	Granulometria*	Ambiente
Moinhos com Meio						
Moedor						
-moinhos cilíndricos		Х	х		fina	seco/úmido
-moinhos vibratórios		Х	Х		fina	seco/úmido
-moinhos planetários		Х			ultrafina	seco/úmido
-moinhos de atrição	Х	Х			ultrafina	úmido
Moinhos de Choque						
1. moinhos com rotor						
-moinhos universais				х	fina	seco
-moinhos de pinos				х	ultrafina	seco
-moinhos de rotor				х	ultrafina	seco
2. moinhos a jato						
- oval						
				Х	ultrafina	seco
- espiral				Х	ultrafina	seco
- contra fluxo				Х	ultrafina	seco
Moinhos de Rolos Verticais	х	Х			fina	seco
Moinhos de R. de alta Pressão	х				fina	seco

*granulometria fina < 100 μ m, ultrafina < 10 μ m

2.5.2 Moinhos vibratórios

Moinhos vibratórios são moinhos para operações contínuas ou em batelada que moem materiais até granulometrias muito finas, operando a seco ou a úmido. A maior parte de impactos na moagem é de baixa magnitude (baixas energias) a altas freqüências. Os moinhos vibratórios dividem-se dependendo dos cilindros que usam, podendo ser: horizontais e verticais. Moinhos com cilindros horizontais (Figura 2.8a) são mais adequados para a moagem fina em operação contínua que aqueles com eixo vertical. Os moinhos de eixo vertical (Figura 2.8b) são normalmente mais adequados para moagem ultrafina em operação descontínua. Entretanto, os moinhos vibratórios apresentam limitações associadas à baixa capacidade e ao elevado desgaste dos corpos moedores (e revestimentos) devido à abrasão (TAVARES, 2005). Esses moinhos têm as vantagens de apresentar um tamanho compacto e menor consumo de energia quando comparado a outros tipos de moinhos (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).



Figura 2.8 - Moinho vibratório (modelo horizontal) (a) e Moinho vibratório (modelo vertical) (b) (TAVARES, 2005).

2.5.3 Moinhos planetários

Os moinhos planetários são geralmente utilizados na escala de laboratório, nos quais as carcaças cilíndricas têm normalmente volume interno de até 500 ml. As aplicações mais

comuns compreendem desde a preparação de amostras até a geração de produtos extremadamente finos (DOS SANTOS *et al.*, 2005).

A energia é transferida pela combinação dos movimentos de rotação e translação dos jarros que contêm a carga (Figura 2.9a e 2.9b), causando o aparecimento de forças centrífugas e da aceleração de "coriólis". Esse equipamento tem sido utilizado com sucesso na moagem de materiais de alta tenacidade e no processo de "*mechanical alloying*". A moagem pode ser realizada tanto a seco quanto a úmido, ocorrendo através do choque mecânico entre os corpos moedores e as partículas (TAVARES, 2005).



Figura 2.9 - Representação esquemática do moinho planetário de bolas (a) (http://www.retsch.com) e movimento dos corpos moedores na carcaça do moinho (b) (TAVARES, 2005).

2.5.4 Moinho de atritor

O moinho de atrição é um dos equipamentos mais eficientes para moagem fina, ultrafina ou dispersão para o processamento de materiais cerâmicos, indústrias de papel, mineral, fileres, etc. Operando somente a úmido, a moagem ocorre através do choque mecânico entre os corpos moedores e as partículas de materiais de resistência baixa ou media à fragmentação, apresentando forças de impacto e cisalhamento, que resultam na redução do tamanho (Figura 2.10).

Moinhos atritores usam corpos moedores de aço ou cerâmica em operações na indústria mineral, com diâmetros entre 1 e 10 mm. Na indústria cerâmica e química são usados corpos moedores de alumina, nitreto de silício e zircônia, os quais se destacam por sua alta densidade e resistência ao desgaste e à fratura, entre outras propriedades. Também são utilizados corpos moedores com diâmetros entre 12 mm e 0,045 mm, que são adequados para moagem ultrafina, permitindo uma melhor dispersão da energia transmitida ao moinho. Quanto menor o tamanho dos corpos moedores, maior é a velocidade de rotação necessária. Considerando que corpos moedores de pequeno diâmetro permitem uma melhor dispersão da energia transmitida ao moinho, esses são necessários para uma moagem fina eficiente (TAVARES, 2005).



Figura 2.10 - Mecanismo de funcionamento e as forças exercidas no moinho atritor.

Na Figura 2.11 é apresentada a comparação de resultados de moagem ultrafina de concentrados de calcopirita nos moinhos vibratórios, moinho de bolas convencional e atritor, onde se demonstra a maior taxa de redução de tamanhos alcançada pelos últimos (SZEGVARI, 1994).



Figura 2.11 - Comparação da eficiência dos moinhos utilizados em moagens ultrafinas de concentrado de calcopirita (SZEGVARI, 1994).

2.6 Moagem a Seco e Úmido

2.6.1 Moagem a seco

Na moagem a seco, a contaminação é muito pequena e ocorrem baixos níveis de desgaste do equipamento, sendo estas as principais vantagens do processo. Entretanto, ela apresenta problemas de re-aglomeração devido à presença de fortes cargas elétricas das superfícies (GUO, 2004).

2.6.2 Moagem a úmido

A utilização da moagem em meio úmido resulta em elevado desgaste do equipamento e o grau de contaminação dependente do tipo de corpos moedores empregado, isto é, quanto mais próxima de uma condição autógena, menor a contaminação. O custo do equipamento é significantemente menor, especialmente quando comparada com a moagem a jato. Além disso, o material a ser cominuído exerce uma influência significativa na homogeneização e partículas com elevada área superficial são facilmente geradas em um tempo muito curto (MIO *et al.*, 2002). Na moagem a úmido os aglomerados são quebrados com maior facilidade pelas forças cisalhantes aplicadas pelo meio (TAVARES, 2005).

A finura do produto aumenta de forma significativa com o tempo de cominuição até que os tamanhos das partículas atingem tamanhos submicrométricos (<1 μ m), nos quais as partículas já se tornam colóides (GARCIA *et al.*, 2003). Ela normalmente é realizada com polpas contendo uma alta concentração dos sólidos com aumento dos finos, de maneira que as propriedades superficiais tendem a predominar no sistema. Existem forças inter-particulares, tais como as forças atrativas de Vander Waals e forças eletrostáticas repulsivas, as quais levam à aglomeração e agregação. Além disto, as características de escoamento da polpa também mudam, de maneira que os efeitos da fluidez devem ser controlados durante todo o processo de cominuição ultrafina a úmido (HE *et al.*, 2004).

2.7 Fenômeno de Transição Frágil-Dúctil e Ativação Mecânica

Uma dificuldade no processo da moagem ultrafina é a ocorrência do fenômeno, denominado transição frágil-dúctil para materiais particulados, que normalmente se dá na faixa granulométrica de 1-3 µm. Segundo os estudos feitos pelos diversos autores (HESS e SCHONERT, 1981; STEIER, 1971) apud WELLEMKAMP, (1999), abaixo dessa granulometria, as partículas apresentam deformação predominantemente inelástica quando são submetidos a esforços intensos. Em decorrência disso, as deformações permanentes aumentam, reduzindo a probabilidade de ruptura. De qualquer maneira, os processos de cominuição até granulometrias abaixo do limite da frágil-dúctil são, até hoje, adequadamente compreendidos transição não (WELLEMKAMP, 1999). Segundo BOLDYRED et al. (1996) apud KNIEKE et al. (2009) o limite da moagem é igual ao tamanho onde ocorre este fenômeno de transição frágil-dútil. Portanto, do ponto de vista físico, não existe um limite teórico de cominuição, esse é encontrado na prática. WELLEMKAMP (1999) mencionou que existem duas razões que estão ligadas a esse fato:

- Não existe nos sistemas de moagem um esforço adequado na faixa submicrométrica;
- ii) Nas faixas submicrométricas normalmente ocorre o equilíbrio dos mecanismos de cominuição, seguido de agregação.

Este fenômeno de materiais frágeis, chamado microplástico, foi reportado primeiro por Smekal, que riscou vidro, quartzo e outros materiais frágeis com uma agulha fina. Essa microplasticidade é uma característica geral que leva à transição frágil-dúctil, dentro de um certo intervalo de tamanho, dependendo do material (SCHÖNERT, 1991).

A Tabela 2.4 apresenta o resumo dos valores de tamanho de partícula correspondentes à transição frágil-dúctil para diferentes materiais. Observa-se que esses tamanhos críticos são mais finos em materiais com elevada dureza como o quartzo e feldspato. Além disso, a comparação dos tamanhos críticos das partículas sugeridos por dois diferentes autores mostra alguma correspondência.

O efeito da ativação mecânica é outro fenômeno associada à transição frágil-dúctil mencionado por SENNA (1990) onde tem-se um aumento da entalpia, porém provocando uma desordem estrutural do material, que pode levar à amorfização e à mudança de fase (SCHÖNERT, 1991).

	Tamanho de partículas (µm)						
Minerais F	SIKONG et al.	SCHONERT et al., (1991)					
	Frágil/Parcialmente dúctil	Parcialmente	Transição Frágil/ dúctil				
		dúctil/total dúctil					
Quartzo	10-20	1-2	4-7				
Feldspato	10-20	2-3	-				
Calcário	20-30	2-3	5-10				
Mármore	20-30	2-3	10-15				
Gesso	30-40	4-5	-				
Carvão	10-30	3-5	20-30				
Clínquer	-	-	8-12				

Tabela 2.4 - Faixa de Tamanhos críticos em que ocorre a transição frágil-dúctil para materiais variados.

2.8 Aditivos de Moagem

Durante a moagem, à medida que reduzem de tamanho, as partículas tendem a se aglomerar em decorrência da sua alta energia superficial e ligações químicas entre as partículas se originam promovendo agregação/aglomeração e, assim, ocorre uma diminuição na energia total do sistema. Para evitar o crescimento descontrolado do tamanho das partículas se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização: repulsão por cargas elétricas e adição de um material estabilizante.

No primeiro caso as partículas se repelem por apresentarem a mesma carga na superfície eletricamente carregada (Figura 2.13a). No segundo caso as partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante (Figura 2.13b). O passivante impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito estérico. Tal efeito se dá pela formação de uma barreira mecânica estrutural permitindo que as partículas se aproximem um do outro apenas até uma certa distância muito pequena (COUTO, 2006 e PALANIANDY, 2006).



Figura 2.12 - Mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: estabilização de partículas por carga (a) e estabilização por efeito estérico (b) (COUTO, 2006).

Para alcançar a estabilização do colóide coloca-se os chamados auxiliares (aditivos/superplastificantes/plastificantes) de moagem ("*grinding aids*") (COUTO, 2006). Esses são utilizados na moagem (seco/úmido) fina e ultrafina com os propósitos de:

 i) Garantir a dispersão das partículas e evitar a sua re-aglomeração (efeito eletrostático) após quebra; favorecendo a redução das forças de adesão entre as partículas;

- ii) Durante o processo de redução de tamanho o objetivo é permitir a redução de forças da viscosidade da suspensão;
- iii) Facilitar a fratura das partículas, diminuindo a sua energia superficial (denominado efeito Rehbinder), facilitando a moagem.

Na escolha do ambiente e dos aditivos de moagem, deve-se levar em consideração a necessidade das partículas serem adequadamente molhadas por ele. Esse molhamento pode ser realizado com o auxílio de agentes tensoativos, que geralmente agem aumentando as cargas superficiais das partículas, o que facilita a ação das forças eletrostáticas repulsivas e, portanto, a dispersão dos sólidos (TAVARES, 2005).

2.9 Uso de Nanopartículas de Quartzo, Calcário e Metacaulim em Materiais Cimentíceos

2.9.1 Quartzo

Quartzo é um composto de sílica cristalina (SiO₂) mineral muito duro devido ao arranjo da estrutura do Si-O. Grande parte da superfície da Terra está literalmente coberta de compostos a base de sílica, como é o caso da areia originada do intemperismo de diversas rochas.

BENEZET e BENHASSAINE (1999) estudaram o efeito da estrutura e da dimensão das partículas de quartzo na sua reatividade. Esta relação levou ao surgimento da mecânica – física, sendo o moinho considerado um reator que modifica a estrutura da superfície das partículas e não mais como um método de simples redução do tamanho de partículas. Para seus estudos escolheram o quartzo por sua estrutura cristalina e por ser quimicamente inerte. Através da moagem os autores alcançaram o tamanho crítico de 5 μ m e a área superficial de 10.000 cm²/g. Os autores observaram que partículas abaixo dessa granulometria contribuem fortemente para a reatividade pozolânica, como constatado pelo método de Chapelle Modificado, e concluíram que a atividade depende intimamente do tamanho das partículas. Por conseguinte o quartzo não pode ser considerado como um material quimicamente inerte.

Dando continuidade a este estudo, BENEZET e BENHASSAINE (2009) observaram que a reação de pó de quartzo com cal (reação pozolânica a 20°C) mostra que a

reatividade de cada população depende de sua granulometria. Partículas com tamanhos inferiores a 1µm são absorvidas pelas superfícies das partículas grossas e contribuem à reatividade nos primeiros dias, de maneira que os micropós produzidos por moagem contribuem para a reatividade entre os 28-90 dias.

2.9.2 Calcário

O carbonato de cálcio é conhecido desde épocas remotas sob a forma de minerais tais como greda, calcário e mármore. É ideal para a fabricação de cal, que é utilizada na produção do cimento. PIOVEZAM *et al.* (2006) estudaram a influência da atividade pozolânica do calcário e do basalto na resistência à compressão do concreto autoadensável de alto desempenho (CAAD). Os resultados mostram que o CAAD com adição de fíler calcário tipo dolomítico tem maior resistência à compressão do que o CAAD com adição de fíler basalto nas idades de 7, 28 e 63 dias. MANSUR *et al.* (2006) utilizaram para a produção do concreto celular cal e o fíler calcário com tamanhos de partículas menores que 10 μ m, e baseado em seus resultados, estabelecem a importância do controle da distribuição granulométrica dos materiais, especialmente do calcário e da cal. Existem poucos trabalhos sobre o uso do calcário como um material cimentíceo na escala submicrométrica e nanométrica, mesmo sendo este material muito utilizado como matéria prima para a produção do clínquer.

2.9.3 Metacaulim

As argilas mais utilizadas para produção de pozolanas são as caulinitas, as montmorilonitas e as ilitas. De acordo com a literatura, as argilas do grupo das caulinitas e montmorilonitas são consideradas as mais reativas. O metacaulim é uma argila calcinada com elevado teor do argilomineral caulinita (AlO₃.2SiO₂.2H₂O) que é componente principal do caulim, além de outros elementos como alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio. Este solo argiloso é o mais comum, portanto, amplamente utilizados para obtenção de pozolanas (BENSTED e BARNES, 2002).

O caulim queimado adequadamente é uma pozolana já bastante estudada e conhecida por pesquisadores por sua alta reatividade e por sua aplicação em materiais cimentíceos (pastas, argamassas e concretos). Embora seja bastante estudada, a literatura sobre como a diminuição do tamanho das partículas influencia sua reatividade é escassa. Vários pesquisadores estudaram, na verdade, a influência de temperatura e tempo de residência no processo de queima do caulim. Por exemplo, alguns autores (HE *et al.*, 1995; SALVADOR, 1995; LIMA, 2004) mostraram que a argila caulinítica torna-se reativa provocando um desarranjo cristalino quando calcinada entre 500° e 850°C sendo que as condições de temperatura, tempo de permanência, taxas de aquecimento e resfriamento, influenciam diretamente no comportamento reativo do metacaulim. Sabe-se que nesta faixa de temperatura ocorre a desidroxilação da cauliníta, resultando em um material amorfo, com estrutura desordenada e elevada reatividade. Segundo CORDEIRO (2001), a argila caulinítica estará bem calcinada quando não apresentar picos endotérmicos entre 500°C e 900°C, em sua análise térmica diferencial (ATD), devendo ter apenas um pico exotérmico (presença de uma nova fase cristalina) em torno de 950°C.

SHVARZMAN *et al.* (2003) estudaram os efeitos de tratamento térmico no processo de desidroxilação e amorfização de argilas naturais e artificiais de caulim demonstrando que o tratamento térmico do caulim a 500-700°C resultou em um alto incremento da atividade pozolânica, associado à quantidade da fase amorfa (metacaulim). BENSTED e BARNES (2002) constataram que a calcinação de pozolanas naturais a 600-800°C aumenta sua reatividade e dois efeitos positivos são atribuídos à Calcinação: (i) reduz a alta demanda de água associada à presença de minerais da argila e (ii) aumenta o teor de fase ativa, o tratamento térmico destrói a estrutura cristalina da argila e é transformada em uma estrutura amorfa muito reativa. LIMA e TOLEDO FILHO (2008) produziram metacaulim com aquecimento gradual de temperatura (80°C por 1h+120°C por 1,5h+550°C por 2h), somando 4,5h de queima, obtendo uma redução dos picos cristalinos de caulinita, formando metacaulim mais reativa.

Com relação à influência do tamanho das partículas na reatividade, CALDARONE *et al.* (1994); CALDARONE e GRUBER, (1995); ZHANG e MALHOTRA, (1995), *apud* SOUZA e DAL MOLIN, (2002), sugerem que após a calcinação da argila caulinítica, a moagem visando a diminuição da sua granulometria é necessária e que o processo de moagem reduz o tamanho das partículas para valores em torno de 3 μ m. O produto obtido apresentou uma excelente atividade pozolânica e estes autores a denominam de metacaulim de alta reatividade (MCAR). TREGGER e SHAH (2010) utilizaram diferentes classes de argilas e cinza volante comerciais para produção de concreto

autodensável, e obtiveram melhores resultados nas propriedades reológicas com as argilas incluindo o metacaulim na faixa de tamanhos entre 1,2 μ m e 3,54 μ m.

3 MÉTODOS DE ENSAIOS

Neste capítulo são descritos os métodos de ensaios adotados para caracterização dos aditivos minerais, do cimento Portland, das argamassas e um fluxograma geral do estudo.

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta, de forma resumida, as etapas no processo de produção dos aditivos minerais, os estudos de moagem nos moinhos atritor e planetário, assim como a utilização dos aditivos minerais em argamassas.



Figura 3.1 - Fluxograma simplificado das etapas de produção dos aditivos minerais: metacaulim, calcário e quartzo.

3.1 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica consiste na determinação das dimensões individuais das partículas que constituem as amostras.

No desenvolvimento desta pesquisa, a distribuição de tamanhos de partículas foi de grande importância tanto para o controle e otimização das etapas de cominuição dos materiais para a produção de pós finos, ultrafinos, submicrométricos e nanométricos, quanto para os estudos de moagem visando avaliar a influência dos parâmetros de operação e a caracterização dos materiais *in natura*. Existem diferentes técnicas para a determinação da distribuição granulométrica, as quais se baseiam em diversos princípios físicos, e que medem propriedades distintas relacionadas com o tamanho das partículas.

A técnica empregada neste trabalho foi a difração a laser, também chamada de Difração Fraunhofer. Esta técnica utiliza como princípio a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido (Figura 3.2a). Ela permite que os materiais sejam analisados via seca, onde o meio de dispersão é o ar; ou por via úmida, com a formação de suspensões (RAWLE, 2002).

A distribuição granulométrica dos materiais moídos foi determinada utilizando o granulômetro a laser Malverm MasterSizer[®] 2000, o qual mede partículas de tamanhos entre 0,02 µm a 2000 µm (Figura 3.2b). O mesmo mostrou limitações nas medições de partículas com tamanhos abaixo de 0,02 µm, sendo apenas útil para uma avaliação semi-quantitativa do progresso da moagem. O ensaio foi realizado no Laboratório de Estruturas (LabEst) da COPPE/UFRJ. As amostras foram previamente homogeneizadas com formação de pilha cônica, seguida de quarteamento, sendo testados diferentes dispersantes. Dentre os dispersantes investigados, a melhor dispersão para os aditivos minerais foi obtida com água deionizada. No caso do cimento, a melhor dispersão foi obtida utilização de dispersão por ultra-som por dois minutos. A quantidade ótima do material para o ensaio foi determinada pelo valor de "obscuração", medida pelo analisador, a qual deveria apresentar um valor entre 10% e 20%.

O ensaio fornece a curva de distribuição granulométrica e os parâmetros D_{10} , D_{50} , D_{90} : tamanhos de partícula abaixo dos quais se encontram 10%, 50% e 90% da massa do material. De forma geral, se utiliza como parâmetro característico o tamanho de partícula abaixo do qual se situa 80% da massa total do material D_{80} . A técnica fornece também uma estimativa da área superficial específica das partículas.



(a)



(b)

Figura 3.2 - Analisador de partículas a laser: princípio de funcionamento (a) e equipamento Malvern Mastersizer® (b).

3.2 Massa Específica (picnometria)

Os valores de massa específica do cimento e dos aditivos minerais foram determinados através de picnômetro a gás (hélio), modelo AccuPyc[®] 1340 da Micrometics (Figura 3.3), instalado no Laboratório de Estruturas (LabEst) da COPPE/UFRJ. Antes das

análises, as amostras foram pré-tratadas, sendo levadas à secagem em estufa à temperatura de 110°C, por 2 horas. O picnômetro a gás determina o volume verdadeiro de um sólido, por variação da pressão do gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente, utiliza-se hélio, pois este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros acessíveis da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos. A principal vantagem deste método reside na sua capacidade de medir apenas o volume da amostra, ou seja, descontar ao volume total da amostra todos os poros (a menos que estes sejam fechados ou inacessíveis ao gás). Como desvantagem, aponta-se o fato das dimensões da amostra serem limitadas pelo reduzido tamanho da porta-amostra, cuja capacidade máxima é de 10 cm³ (MOURA *et al.*, 2002).



Figura 3.3 - Picnômetro a gás (hélio), modelo AccuPyc® 1340 da Micrometics.

3.3 Análises Químicas por FRX

Para a determinação da composição dos aditivos minerais e do cimento foi empregada a análise por espectrometria de fluorescência de raios X, a qual é uma técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. A técnica de fluorescência de raios X utiliza uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se deseja analisar.

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de raios-X modelo Rigaku 3100 com tubo de ródio 4

kW, resfriado com nitrogênio líquido. Foram pesquisados todos os elementos compreendidos na faixa do Ti ao U e do Na ao Sc. As amostras feitas foram prensadas para formar uma pastilha. Os resultados dos ensaios realizados são apresentados de forma porcentual de óxidos.

A determinação da composição potencial do cimento é relacionada diretamente com as proporções dos silicatos e aluminatos. As proporções destes constituintes podem ser determinadas a partir dos resultados das análises químicas. Segundo a norma NBR 9831 (2006) para os cálculos na determinação da composição potencial dos cimentos Portland para poços petrolíferos classe G (CPP G). Os compostos devem ser calculados como segue:

- i) Quando a razão entre os porcentuais de Al_2O_3 e Fe_2O_3 for igual ou menor do que 0,64, o teor de C_3A é zero.
- ii) Quando a razão entre Al₂O₃ e Fe₂O₃ for maior ou igual a 0,64, os compostos devem ser calculados como segue:

$$C_3 A = 2,65 A l_2 O_3 - 1,69 F e_2 O_3$$
(3.1)

$$C_4AF = 3,04 Fe_2O_3$$
 (3.2)

 $C_3S = 4,07$ (CaO total - CaO livre) - 7,60 $SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,4297 Fe_2O_3 - 2,85 SO_3$ (3.3)

iii) Quando a razão entre Al₂O₃ e Fe₂O₃ for menor do que 0,64, forma-se uma solução sólida ferro alumina-cálcio, expressa como:

$$(C_4AF + C_2F) = 2,10 Al_2O_3 + 1,70 Fe_2O_3$$
 (3.4)

 $C_3S = 4,07$ (CaO total - CaO livre) - 7,60 SiO₂ - 4,48 Al₂O₃ - 2,86 Fe₂O₃ - 2,85 SO₃ (3.5)

iv) O equivalente alcalino de Na₂O deve ser calculado pela formula:

$$Na_2O_{eq} = 0,658 K_2O + Na_2O$$
 (3.6)

Para determinar a perda ao fogo dos aditivos minerais uma amostra previamente foi seca em estufa a 110°C por duas horas, seguindo-se o procedimento recomendado pela ABNT NBR-NM 18, (2004). Inicialmente, o material foi pesado (massa inicial) e calcinado à temperatura de 950°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e tempo de permanência de 15 minutos. Logo, o material foi colocado em dessecador e pesado. Em seguida levou-se a calcinar por períodos de 5 minutos até obter uma massa constante (massa final). O valor da perda ao fogo foi obtido pela media aritmética dos ensaios calculados pela Equação (3.7):

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} * 100$$
(3.7)

Sendo:

PF = perda ao fogo;

 m_{110} = massa da amostra seca em estufa a 110°C;

 m_{950} = massa final da amostra calcinada a 950°C.

A perda ao fogo corresponde à quantidade de carbono presente nos aditivos minerais, pois, após as diferentes queimas, tanto a umidade quanto os materiais voláteis já foram eliminados, restando apenas matéria orgânica (FUAD *et al.*, 1995).

3.4 Análises Mineralógicas

O equipamento utilizado nas análises foi o difratômetro SHIMADZU XRD-6000 (Figura 3.4) nas seguintes condições de operação: radiação de cobre (CuK α 1, 5418 A°), monocromador de grafite (30 kV/30 mA), intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2 θ) de 10° a 70°. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Difração de Raios X do Programa de Engenharia Metalurgica e Materiais da COPPE/UFRJ.

Medidas ainda foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), nas quais as amostras utilizadas nos ensaios qualitativos foram analisadas em difratômetro Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, operando com radiação cobre (35 kV/40 mA); com variação do ângulo de Bragg (2 θ) entre 5 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 1,0 s e os ensaios quantitativos foram analisadas no mesmo equipamento, operando com radiação de cobre (35 kV/40 mA); com variação do ângulo de Bragg (2 θ) entre 4 e 80°, passo de 0,01° e tempo de contagem de 0,5 s. Para a quantificação do material amorfo foi utilizada fluorita (CaF₂) como padrão interno. Os espectros foram refinados usando o software Bruker Topas com base no Método de Rietveld.





3.5 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização micro-estrutural. O MEV apresenta um intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm). A utilização do MEV como técnica complementar mostra-se de grande importância e versatilidade, possibilitando a obtenção de imagens com alta resolução, como também o estudo de propriedades do material e sua análise química (http://www.uel.br/cce/fisica/sefis/xisefis/arquivos/resumos/r35.pdf).

As imagens eletrônicas de varredura apresentadas neste estudo foram obtidas com o equipamento JEOL–JSM -modelo-6460LV, com voltagem de aceleração de 20 kv visualização por eletros secundários e metalizador ELMITECH, -modelo- K550-K25 no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Micro-análise do Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFRJ/COPPE.As amostras foram preparadas de acordo com

o tipo do material. Os aditivos minerais estudados são materiais não condutores de corrente elétrica, portanto precisando ser metalizados. Primeiramente as partículas foram dispersas em álcool etílico P.A. 95%, levadas a ultra-som por 15 min e depois colocadas nos porta-amostras. Após a sua secagem elas foram recobertas com uma fina camada de ouro por meio do metalizador.

3.6 Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Análises termogravimétrica (TG/DTG) e termodiferencial (DTA) são úteis para indicar, respectivamente, as faixas de temperaturas nas quais ocorrem as perdas de massas, bem como as temperaturas nas quais ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas , estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma. Estas transformações ocorrem em conseqüência das mudanças físico-químicas do material, como as transformações de fase estruturais e variação dimensional que ocorrem durante o aquecimento. É possível quantificar a presença de fases pela perda de massa associada a uma dada temperatura (SOUZA SANTOS, 1989).

A análise termogravimétrica TG consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno que permite uma variação de temperatura linear com o tempo, permitindo o registro das variações de massa em função da temperatura. A fim de que a curva termogravimétrica possa ser interpretada é comum utilizar a derivada em função do tempo desta curva, que é chamada de curva de DTG (SOUZA SANTOS, 1989).

A DTA é a mais utilizada das técnicas de análise térmica. Ela consiste no registro da diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, à medida que ambos são submetidos a um mesmo ciclo térmico. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é outra técnica da análise térmica que foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, sendo capaz de quantificar a energia envolvida nas reações (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

As análises termogravimétricas e a análise térmica diferencial foram realizadas no Laboratório de Estruturas (LabEst) da COPPE/UFRJ no equipamento de análise simultânea DSC-TGA, modelo SDT Q-600, da TA Instruments, ilustrado na Figura 3.5. As condições experimentais empregadas na análise térmica foram: análise em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), fluxo máximo de 100 ml/min., temperaturas de início e final

de queima de, respectivamente, 25°C e 1000°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os ensaios foram realizados usando cadinho de platina e massa de amostra em torno de 10 mg.



Figura 3.5 - Equipamento de análise térmica diferencial e termogravimétrica com DSC.

3.7 Superfície Específica

Na avaliação de um processo de moagem é importante a determinação da superfície específica, pois materiais com a mesma distribuição granulométrica podem apresentar superfícies específicas diferentes devido à presença de vazios interiores, de diferentes formas e rugosidades das partículas (CORDEIRO, 2006).

A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, comumente expressa em unidades de cm²/g e m²/kg. As formas possíveis de se determinar a superfície específica são o método de Blaine por permeabilidade ao ar e o método de B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938), que considera o volume de gás N_2 adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, à baixa temperatura e pressão. Portanto, a área superficial especifica equivale à área a ser ocupada por cada molécula de gás em condições determinadas, onde o valor da área superficial da amostra é dado pela Equação (3.8).

$$S_{M} = \frac{N_{A}V_{m}A_{m}}{V_{mol}m_{s}}$$
(3.8)

Sendo:

S_M = Superfície específica por unidade de massa;

N_A = Número de Avogadro;

V_m = Volume de gás na monocamada;

 $A_M = A$ rea ocupada por uma molécula de adsorvato;

V_{mol} = Volume de 1 mol de gás;

 $m_S = Massa da amostra.$

Os valores de superfície especifica B.E.T. foram determinados em um equipamento Gemini 2375 no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ (Figura 3.6). Previamente às análises, as amostras foram tratadas no equipamento com pré-aquecimento (cujo tempo e temperatura dependem da composição de cada amostra a ser analisada), com a finalidade de eliminar a água livre e obter bons resultados.



Figura 3.6 - Equipamento ASAP 2000 da Micrometics.

3.8 Atividade Pozolânica

Entende-se por atividade pozolânica a capacidade que uma determinada pozolana tem em reagir com o hidróxido de cálcio, de maneira que, quanto maior a quantidade do hidróxido de cálcio consumido pela pozolana, maior a sua atividade (MASSAZA, 1993). O emprego em conjunto de cimento Portland e aditivos minerais promove alterações significativas nas propriedades do produto, tanto no estado fresco quanto após endurecimento (ZAMPIERI, 1989). Os métodos comumente empregados para determinar a atividade pozolânica consistem da análise da evolução dos produtos hidratados por DRX, TG e o método de Chapelle. Outra forma muito usual de medir a atividade pozolânica é pela evolução da resistência mecânica de argamassas ao longo do tempo (NITA e JHON, 2007).

Para avaliar a atividade pozolânica dos aditivos minerais foram utilizados, no presente estudo, o método do ensaio mecânico (índice de atividade pozolânica com o cimento) e o método químico de Chapelle modificado.

3.8.1 Índice de Atividade Pozolânica com Cimento

O ensaio foi realizado de acordo com o método descrito pela NBR 5752 (ABNT, 1992). São realizadas duas misturas de argamassa, uma mistura de referência e outra mistura em que substitui-se 35% do volume do cimento Portland pelo material a ser avaliado. A atividade pozolânica é dada pela relação entre a resistência à compressão da argamassa com o material em estudo e a resistência à compressão da argamassa de referência, definida por:

IAP =
$$\frac{f_{cp}}{f_c} * 100(\%)$$
 (3.9)

Sendo:

IAP = índice de atividade pozolânica com cimento Portland;

 f_{cp} = resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com cimento e material pozolânico;

 f_c = resistência média à compressão,aos 28 dias, dos corpos de prova moldados só com cimento.

No ensaio foram utilizadas argamassas com relação cimento-areia de 1:3 (em massa), contendo areia normalizada (ABNT NBR 7214, 1982) e água deionizada num teor necessário para a obtenção de índices de consistência na faixa de 220-230 mm (ABNT NBR 7215, 1997).

Após mistura e moldagem, os corpos de prova foram mantidos em câmara úmida durante as primeiras 24 horas. Após isso, os corpos de prova foram desmoldados e mantidos em recipientes hermeticamente fechados à temperatura de 39-40°C durante 28 dias.

Os ensaios de resistência à compressão simples foram realizados em prensa Shimadzu, modelo UH-F 1000 KN, com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min, seguindo a NBR 7215 (1997). Quatro corpos de prova cilíndricos com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura foram rompidos para cada formulação.

3.8.2 Método de Chapelle Modificado

De forma de verificar e avaliar o efeito da moagem na atividade química dos aditivos minerais foram realizados ensaios de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado (atividade química). Esse método foi proposto em 1958 por J. Chapelle e modificado em 1980 por RAVERDY *et al.* (1980). De forma simplificada, o método consiste em pesar 1 g da amostra do material pozolânico moído e seco e 1 g de CaO puro, proveniente da calcinação do CaCO₃. Estes materiais são colocados em um recipiente *erlenmeyer* com 250 ml de água e colocado em banho maria à temperatura de 90°C com agitação mecânica por 16 horas. Após resfriamento, a solução é agitada por 15 min. Em seguida é realizada uma filtragem e à solução resultante adiciona-se feneolftaleína (indicador) e é realizada uma titulação com HCl 0,1 N. O resultado é expresso pela quantidade de CaO fixado por grama do material pozolânico; quanto maior a fixação, mais reativo será o material. O valor de consumo de CaO 330 mg /g é admitido como mínimo necessário para o material apresentar atividade pozolânica considerável. Este valor foi sugerido por RAVERDY *et al.* (1980).

Os ensaios de atividade química (método de Chapelle modificado) foram conduzidos no Laboratório de Química de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

3.9 Determinação da Compacidade Experimental

A compacidade experimental (C) é um dos parâmetros mais importantes para aplicação do método de empacotamento compressível (MEC) em uma dosagem de concreto. Dependendo do protocolo de empacotamento, são empregados diferentes processos para a determinação desta propriedade. No presente trabalho foi empregado o ensaio de demanda de água para as partículas menores que 100 µm (cimento Portland classe G e aditivos minerais) e de compactação em mesa vibratória para a areia.

3.9.1 Ensaio de demanda D'água

O ensaio de demanda d'água foi realizado seguindo o procedimento proposto por SEDRAN (1999) e DE LARRARD (1999). Este método se baseia na quantificação da massa de água necessária para transformar o material seco em uma mistura homogênea, de modo que essa quantidade de água equivale à quantidade necessária para o preenchimento de vazios existentes e é denominada demanda d'água do material (a pasta resultante tem o máximo empacotamento nessa condição).

A Figura 3.7 ilustra uma curva característica das fases de empacotamento por demanda de água.



Figura 3.7 - Compacidade em função do teor de água na mistura (FORMAGINI, 2005).

O ensaio de demanda d'água é caracterizado pela presença de quatro fases: Inicialmente o material em estado seco apresenta um elevado teor de vazios na estrutura (Figura 3.8a). Conforme a água é adicionada, pontes líquidas são formadas entre as partículas sólidas do material e a tensão da água tende a unir essas partículas e reduzir o índice de vazios (Figura 3.8b) esta fase é chamada pendular. No momento em que todas as partículas são molhadas por completo em sua superfície, e formam-se bolhas de ar no interior da mistura (Figura 3.8c), esta fase é chamada funicular (SOBRAL, 1990). A última fase é alcançada quando todos os vazios estão preenchidos por água, essa fase é a capilar (Figura 3.8d), chamada de ponto de saturação. A partir deste ponto um leve incremento de água produz um afastamento entre as partículas, diminuindo a compacidade e tornando a mistura fluida (DE LARRARD, 1999, SEDRAN, 1999).



(a)

(b)



Figura 3.8 - Fases de empacotamento de um material finamente particulado após adição de água: estado seco (a), estado pendular (b), estado funicular (c) e ponto de demanda de água: estado capilar (d) (FORMAGINI, 2005).

Para a realização do ensaio de demanda d'água, os seguintes equipamentos são necessários (Figura 3.9):

• Misturador com capacidade de 3,5 litros;

- Balança com precisão de 0,01 g;
- Pissete de 500 ml;
- Espátula;
- Cronômetro.



Figura 3.9 - Misturador de bancada e outros acessórios utilizado no ensaio de demanda d'água.

Para a realização do ensaio são necessários cerca de 350 gramas de material fino seco. Todo o material é colocado na cuba do misturador (Figura 3.9). Inicia-se o ensaio com o misturador na velocidade baixa até atingir 1 min. de mistura. Após esse tempo, muda-se a velocidade do misturador para alta, logo uma adição de água deionizada é efetuada e a mistura é mantida por 1 min. na velocidade alta. Para cada interrupção da agitação utiliza-se a espátula para retirar o material das paredes do misturador e observa-se a mistura. Adições sucessivas de água deionizada são feitas até o alcance do estado capilar, caracterizado pela formação de pasta homogênea brilhante e ausência de umidade na parede interna da cuba do misturador. Normalmente a duração deste ensaio é de 8 a 10 minutos. O cálculo da compacidade experimental (C) para um material é realizado pela Equação 3.10.

$$C = \frac{1}{1 + me_1 \frac{M_{H2O}}{M_1}}$$

Sendo:

me₁ = massa específica do material 1, em g/cm³;

 M_1 = massa do material 1, em g;

 M_{H2O} = massa de água no ponto de saturação, em g.

3.9.2 Ensaio de compactação

Este ensaio foi proposto por DE LARRARD (1999) e adaptado por SILVA (2004). O ensaio consiste na adição do material seco (para uma areia de uma única classe granulométrica) dentro do cilindro metálico de 160 mm de diâmetro e 320 mm de altura e aplicar sobre este 10 kN de pressão constante, proporcionado por um pistão, antes do acionamento da mesa vibratória, é feita a leitura inicial da posição do pistão por meio de um nível. Em seguida, a mesa vibratória é acionada com freqüência de 68 Hz durante 3 minutos. Ao termino da vibração, a leitura final da posição do pistão é realizada, anotando-se o valor da altura h, que representa a altura final do material compactado e a compacidade pode ser calculada pela Equação (3.11).

$$c = \frac{m}{\delta A_e h_c}$$
(3.11)

Sendo:

c = compacidade;

m = massa do material;

A_e = área do cilindro;

 h_c = altura da camada de material ao final do ensaio;

 δ = massa específica do material.

3.9.3 Densidade de empacotamento

O método de empacotamento compressível (MEC) proposto por De Larrard (1999) foi utilizado para caracterizar a densidade de empacotamento das misturas. Neste método a densidade de empacotamento depende da distribuição granulométrica e da forma das partículas, bem como do procedimento experimental de empacotamento utilizado. "O MEC permite fazer o cálculo da compacidade, primeiramente pelo empacotamento virtual e, em seguida, pelas relações entre as propriedades virtuais e as propriedades reais. O índice *K* de compactação relaciona o empacotamento virtual (γ) e o empacotamento real (ϕ). Este índice *K* de compactação dependente do protocolo experimental de empacotamento para a mistura, *K* assume um valor igual ao infinito e (ϕ) tende para (γ)" (CORDEIRO *et al.*, 2008). Para determinação do índice *K* é possível escrever sua expressão final como:

$$K = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\frac{y_{i}}{\beta_{i}}}{\frac{1}{\phi^{-1}}/{\gamma^{(i)}}} \right)$$
(3.12)

Sendo:

- n = número de classes de grãos;
- y_i = fração volumétrica;

 βi = densidade de empacotamento virtual da classe *i*. Ela representa o volume de grãos contidos em um volume unitário, compactado com uma energia de compactação ideal que corresponde para um empacotamento máximo virtual;

 $\gamma^{(i)}$ = densidade virtual de empacotamento, quando *i* é a classe dominante.

O índice *K* assume um valor de 4,5 quando o processo de compactação é simples colocação no molde, 6,7 para a demanda d'água e 9,0 quando o processo de colocação sob vibração seguida por compressão com 10 kPa de pressão. Quando a Equação (3.13) é usado com n = 1, é possível determinar β_i para uma determinada classe única usando a seguinte equação:

$$\beta = \frac{1+K}{K}\varphi \tag{3.13}$$

DE LARRARD (1999), sugere que se use, para determinação das propriedades de empacotamento de agregados miúdos e graúdos, o protocolo de vibração e compactação (K = 9) e, para materiais finos (ex: cimento, cinza de bagaço de cana de açúcar (SCBA) e quartzo (CQ), o ensaio da demanda de água (K = 6,7) já que nesse caso predominam, para o empacotamento, as forças superficiais (CORDEIRO *et al.*, 2008).

3.10 Ensaios de Moagem a Úmido

O inicio do trabalho experimental se deu com o processo de moagem de alta energia dos pós no moinho planetário e no atritor do Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE/UFRJ.

No moinho planetário de bolas –(RETSCH) PM-4, mostrado na Figura 3.10, utilizaramse vasos de aço revestidos de ágata, com capacidade de 500 ml cada vaso, cargas moedoras (diferentes materiais e tamanhos) e água deionizada como meio de moagem.

Estas moagens foram realizadas para tempos diferentes com velocidade de rotação de 200 rpm. Após a moagem, a polpa obtida foi lavada com água, para separar dos corpos moedores e, em seguida, a solução contendo o pó moído (polpa) foi levada para a análise granulométrica. Uma parte da polpa foi colocada na estufa para secar para posteriores análises. Por usar uma maior intensidade de moagem, o moinho planetário foi utilizado para as moagens.



Figura 3.10 - Moinho planetário de bolas (Retsch®).
O moinho atritor, Modelo 1-S Batch Attritor VFD da UNION PROCESS, tem um tanque fixo de capacidade de 5,7 l. Este tanque possui uma jaqueta de resfriamento e um agitador (haste com pinos) regulável. Para as moagens foi necessário acoplar um vaso menor de 750 cm³ de capacidade (Figura 3.11a), cargas moedoras e água deionizada como meio de moagem. A velocidade de rotação máxima do equipamento é de 350 rpm. A configuração da haste com pinos (agitador) do atritor resulta em uma movimentação constante da polpa no vaso. A área de maior agitação do meio, mostrada na Figura 3.11b, é localizada a aproximadamente 2/3 do raio da haste central, como pode ser visto na Figura 3.11b. A moagem não acontece contra as paredes do vaso resultando em um desgaste muito pequeno, levando a uma vida útil mais longa do recipiente.

Nestas moagens tem-se a ação de cisalhamento e impacto, ambos resultando em uma redução do tamanho, bem como a dispersão homogênea das partículas com um baixo desgaste das paredes do vaso. Esses impactos e forças de cisalhamento são ilustrados na Figura 3.11c, e devem estar presentes para a ação de moagem mais eficiente (BECKER, 1987).

As moagens a úmido, em moinho atritor, foram realizadas para atingir duas granulometrias (10 μ m e a mais fina possível) para se produzir os materiais a serem empregados para determinação da compacidade e reatividade das partículas de diferentes granulometrias, bem como para estudar a sensibilidade da moagem na quebra de partículas. Após a moagem, a polpa obtida foi lavada com água deionizada, para separar dos corpos moedores e, em seguida, a suspensão contendo o pó moído (polpa) foi levada para análises granulométricas.



(a)



Figura 3.11 - Moinho Atritor, o vaso de 750 cm³ e seus componentes (a) (Union Process®), ação da haste na moagem (b) e ação do atritor durante a moagem (c) (SZEGVARI, 1994).

4 COLETA, SELEÇÃO, PRODUÇÃO CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS MINERAIS

Neste capítulo descreve-se a coleta, produção e caracterização dos aditivos minerais utilizados na pesquisa, quais sejam: quartzo, calcário e metacaulim. A opção pelos materiais citados se deu pelas propriedades físico-químicas dos mesmos. O quartzo já se apresentava na granulometria inicial desejada (próxima a do cimento). O calcário, por apresentar uma granulometria muito grosseira em relação ao cimento, necessitou de uma pré-moagem. Já o metacaulim passou por um processo de calcinação seguido de uma pré-moagem, para atingir as especificações de granulometria próximas à do cimento. Também foram estudados parâmetros de queima e moagem do metacaulim. Também é apresentada neste capítulo uma comparação entre as características dos aditivos minerais e do cimento Portland classe G utilizado no presente estudo.

4.1 Quartzo

4.1.1 Coleta do quartzo

O quartzo utilizado foi proveniente da Mineração Jundu, localizado em Descalvado-São Paulo, e é denominado comercialmente de sílica 325#, por ser classificado na peneira ABNT 325. Ele corresponde a uma sílica de alta pureza.

4.1.2 Caracterização do quartzo

Na Figura 4.1 é ilustrada a morfologia das partículas do quartzo e a curva de distribuição granulométrica determinada no granulômetro laser, conforme o procedimento descrito no item 3.1. Nota-se que as partículas apresentam faces planas com bordas bem definidas e angulares. Sua curva granulométrica apresenta partículas finas com tamanhos entre 0,4 μ m e 0,28 mm. 90% dos grãos têm diâmetro menor que 47 μ m e 80% dos grãos têm diâmetro menor que 34,5 μ m.





Figura 4.1 - Morfologia das partículas de quartzo (análise por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 200 e 4.500 vezes) (a) e (b), distribuição granulométrica do quartzo (c).

Na Tabela 4.1 é apresentada a composição química semiquantitativa, obtida por espectrometria de fluorescência de raios X, a perda ao fogo, assim como a massa específica e área superficial especifica (BET) das partículas. Observa-se na composição química que o quartzo apresenta dióxido de silício como principal composto químico com 99,25% (% em massa), o que demonstra a alta pureza do material.

Para a complementação da análise realizou-se o ensaio de difração de raios-x com a identificação das fases cristalinas presentes no material (ver Figura 4.2). Analisando o difratograma, observa-se a presença do quartzo como única fase cristalina, concordando com a análise química do material (Ver Tabela 4.1).

físicas do quartzo.

Tabela 4.1 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características

Características	Determinações	Concentração (%)
	SiO ₂	99,27
	Na ₂ O	0,22
	Al_2O_3	0,14
Químicas	Fe ₂ O ₃	0,07
	CaO	0,03
	TiO ₂	0,01
	Perda ao fogo (%)	0,26
Físions	Massa específica (kg/m ³)	2.670
FISICAS	Superfície específica (m ² /kg)	85,1



Figura 4.2 - Difratograma de raios-X do quartzo (os picos presentes são relativos à sílica-SiO₂).

4.2 Cálcario

4.2.1 Coleta da amostra de cálcario

O calcário utilizado no estudo foi proveniente da Votorantim Cimentos S.A., em unidade localizada no Rio Grande do Norte. As amostras apresentavam-se em forma de blocos de rocha, havendo a necessidade de britagem e da moagem em laboratório.

4.2.2 Pré-moagem do calcário

A pré-moagem foi realizada para este material com o propósito de alcançar a granulométrica próxima à do cimento Portland classe G, ou seja, 90% do tamanho das partículas menores que 47 μm.

Para a pré-moagem do material foram empregados britadores, um moinho de bolas rotativo, um alimentador e um classificador dinâmico.

A redução do tamanho das partículas se deu inicialmente com a britagem, utilizando o britador de mandíbulas (Figura 4.3a) para as partículas de calcário, tendo como produto partículas de tamanho de aproximadamente 1 cm. Em seguida, esse material foi alimentado num britador cônico (Figura 4.3b), a fim de se obter uma redução do tamanho até partículas menores que, aproximadamente, 2 mm. O processo de cominuição continuou com a moagem no moinho de bolas rotativo (Figura 4.3c) do Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE/UFRJ que opera de forma descontínua em circuito aberto. Esse moinho possui uma carcaça de porcelana (diâmetro de 24 cm) de volume de 12 litros e que gira sobre roletes. Empregou-se 3 kg de calcário a seco por batelada e 8 kg de corpos moedores de alumina (Figura 4.3d), com diâmetros de 10 mm, 15 mm, 20 mm e 30 mm. O tempo de moagem foi de 15 min.

Após a moagem, o material foi levado para secagem na estufa por 10 min. à temperatura de 50°C para eliminar a umidade do material, a fim de evitar entupimento do classificador. Na classificação do produto, foram usadas duas hélices (de 24 e 12 palhetas) do classificador dinâmico, operando a uma velocidade de 40 Hz e uma taxa de alimentação de 260 g/min. Os parâmetros de operação foram selecionados após vários testes realizados com o objetivo de ajustar de maneira ótima as condições de operação do equipamento. Após as moagens o material foi homogeneizado e dividido, sendo

guardados devidamente para a realização das diferentes etapas do programa experimental. O fluxograma do processo de pré-moagem do calcário é mostrado na Figura 4.4.



(a) Britador de Mandíbulas.

(b) Britador Cônico.



(c) Moinho de bolas rotativo.

(d) Corpos moedores de alumina.

Figura 4.3 - Equipamentos utilizados na pré-moagem do calcário.



Figura 4.4 - Fluxograma do processo de cominuição do calcário.

4.2.3 Caracterização do calcário

A partir da Figura 4.5a e 4.5b nota-se que as partículas de calcário apresentam formas arredondadas de bordas definidas e de variados tamanhos. De acordo com a distribuição granulométrica do calcário na Figura 4.5c, verifica-se que material apresenta granulometria fina, sendo 90% de tamanhos das partículas menores que 33 μ m e 80% menores que 18,4 μ m. Também se observa a presença de cerca de 2-3% de partículas grossas (maiores que 100 μ m).





(b)



Figura 4.5 - Morfologia das partículas do calcário (análise por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 7.000 e 20.000 vezes) (a), (b) e distribuição granulométrica do calcário (c).

Na Tabela 4.2 verifica-se que o calcário apresenta predominância de óxido de cálcio (CaO) massa em sua composição (cerca de 55% em massa). E na Figura 4.6 encontra-se a difração de raios X do calcário onde se identificou a presença do composto de carbonato de cálcio.

Características	Composto	Concentração (%)
	CaO	55,43
	SiO_2	0,55
	MgO	0,29
Onímicos	Al_2O_3	0,25
Químicas	Fe ₂ O ₃	0,25
	K ₂ O	0,05
	Na ₂ O	0,38
	Perda ao Fogo (%)	42,8
Físions	Massa específica (kg/m ³)	2.780
FISICAS	Superfície específica (m ² /kg)	227

Tabela 4.2 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características físicas do calcário.



Figura 4.6 - Difratograma de raios-X do calcário (os picos são relativos à calcita-CaCO₃)

A Figura 4.7 apresenta os resultados da análise TG/DTG realizada no calcário, identificando-se o pico associado à perda de massa devido à decomposição do carbonato

de cálcio (CaCO₃ \rightarrow CaO + CO₂). Verifica-se que a perda de massa total obtida na curva está de acordo com os resultados da composição química (Tabela 4.2).



Figura 4.7 - TG/DTG de Calcário.

4.3 Metacaulim

4.3.1 Coleta do caulim

O caulim foi proveniente da Mineração Monte Pascoal Ltda., que encontra-se localizada na cidade de Itamaraju localizada no Estado da Bahia. Este caulim foi a matéria-prima para produção do metacaulim pelo processo da calcinação.

4.3.2 Caracterização do caulim

Os resultados da composição química semiquantitativa são apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que os principais compostos presentes na argila do caulim são SiO₂ com um teor de 41,29 %, Al₂O₃ com 39,62% do total da amostra e Fe₂O₃ com 2,09% do total do material. Também há presença de traços de outros óxidos.

Características	Composto	Concentração (%)
	Al ₂ O ₃	39,56
	SiO_2	41,07
	Fe ₂ O ₃	2,09
	TiO_2	1,41
Químicas	P_2O_5	0,35
	K ₂ O	0,14
	Na ₂ O	0,10
	CaO	0,05
	Perda ao fogo (%)	15,23
Físicas	Massa específica (kg/m ³)	2.407
1 151045	Superfície específica (m ² /kg)	28.795

Tabela 4.3 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características físicas do caulim.

4.3.3 Produção do metacaulim

CORDEIRO (2001) avaliou a reatividade da argila para diferentes temperaturas de calcinação (550° a 950°C) assim como o tempo de residência e verificou que o material se mostrou mais reativo quando calcinado à temperatura de 650°C com um período de permanência de 3 horas. Considerando os resultados das pesquisas anteriores, a temperatura de queima para este trabalho foi de 650°C.

A calcinação de caulim para a produção do metacaulim por tratamento térmico foi realizada em forno mufla da empresa MS-MISTURA do LabEst, com um tempo de residência de 3 horas e a taxa de aquecimento de 10°C/min. SOUZA (2002) avaliou a importância na falta de homogeneidade no processo de calcinação e, no presente estudo, foram necessárias queimas previas à queima final, visando o ajuste das condições de calcinação do material. Assim, para garantir uma boa homogeneização, a altura da camada de caulim a calcinar correspondeu a 0,8 cm por bandeja. O processo de queima da argila está ilustrado na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Processo de produção de Metacaulim.

Nas Figuras 4.9 e 4.10 apresentam-se os resultados das análises térmicas (TG/DTG/DTA e DSC) realizadas no caulim e metacaulim, respectivamente, para verificar se os parâmetros de queima selecionados foram adequados ao processo de obtenção do metacaulim. Na Figura 4.9, na curva de análises térmica diferencial (DTA) para o caulim foram identificados quatro picos: o primeiro pico endotérmico indica perda de água fisicamente adsorvida (desidratação) na faixa de 30 a 50°C; o segundo pico endotérmico corresponde à desidratação da gibsita (Al (OH)₃) (200 a 250°C); a perda de água de coordenação dos cátions no terceiro pico a 483,87°C é atribuída principalmente à desidroxilação da caulinita (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), levando à formação do metacaulim (Al2O3·2SiO2) e a 600°C significa que a reação é praticamente instantânea e não pode mais existir caulinita. O intervalo de 500°C a 900°C representa faixa de queima do caulim para produzir metacaulim, o que justifica a queima feita a 650°C. Entre 900 e 1100°C se evidencia a formação de uma nova fase cristalina tal como a mulita (3Al₂O₃. 2SiO₂), que indica a perda de atividade potencial. O DSC apresentou dois picos; um endotérmico (desidroxilação) próximo a 490°C e um exotérmico (cristalização) entre 900 e 1100°C, mostrando a formação da mulita.

Na Figura 4.10 não há presença de nenhum pico em 500°C, o que significa que o metacaulim se encontra amorfo, demonstrando novamente a validade da escolha da

temperatura de 650°C na produção do metacaulim. Assim, pode ser representada a seqüência de reações da maneira seguinte (SOUZA SANTOS, 1989)

Al₂O₃. 2SiO₂. 2H₂O \rightarrow Al₂O₃. 2SiO₂ + 2H₂O

(Caulim) 500° C (Metacaulim) $2(Al_2O_3. 2SiO_2)$ $\rightarrow 2Al_2O_3. 3SiO_2 + SiO_2$ (Metacaulim) 925° C (Espinélio Al:Si) $2Al_2O_3. 3SiO_2$ $\rightarrow 2(Al_2O_3. SiO_3) + SiO_2$ (Espinélio Al:Si) 1100° C Mulita 1:1 + Cristobalita

As análises termogravimétricas TG/DTG mostram as variações de massa do caulim e metacaulim em função da temperatura e verifica-se que as perdas de massa total obtidas nas curvas (12,7% e 4,3% para o caulim e metacaulim, respectivamente) são próximas dos resultados da perda ao fogo (ver composição química nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente).



Figura 4.9 – DTA/TG/DTG e DSC do Caulim.



Figura 4.10 – DTA/TG/DTG e DSC do Metacaulim.

Para complementação da análise foram realizados ensaios de difração de raios-X com a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. A Figura 4.11 apresenta os difratogramas do caulim e metacaulim, onde se observa que o caulim é formado quase exclusivamente pela caulinita e traços de gibsita, enquanto o difratograma do metacaulim não mostra evidência de cristalinidade, tendo em vista a ausência de picos, o que evidencia a existência de óxidos de alumino na fase amorfa, que incluiu a mudança da linha base.



Figura 4.11 - Difratograma de raios-X do caulim (os picos são relativos a caulinita e um pico de gibsita) e do metacaulim.

Na Figura 4.12 apresenta-se a morfologia das partículas após o processo de queima. A metacaulinita apresenta uma área específica superficial de $30.605 \text{ m}^2/\text{kg}$ e a distribuição granulométrica apresenta tamanhos de partículas de 0,63 µm a 0, 549 mm, sendo 90% dos grãos com diâmetro inferior a 0,29 mm e 80% dos grãos com diâmetro inferior a 0,19 mm indicando que as partículas aglomeraram após a queima.





Figura 4.12 - Morfologia das partículas do metacaulim (análise por microscopia eletrônica de varredura aumentos de 10.000 vezes) (a), (b) e distribuição granulométrica do metacaulim (c).

4.3.4 Pré-moagem do metacaulim

Para a pré-moagem do material empregou-se no processamento um moinho que opera em circuito fechado, com classificador dinâmico. A redução do tamanho das partículas se deu inicialmente com o processo de cominuição e continuou com a moagem no moinho de bolas rotativo em circuito fechado (Figura 4.13) do Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE/UFRJ. Esse moinho possui uma carcaça de aço de volume de 22,3 litros e empregou-se 24,8 kg de corpos moedores de aço, com diâmetros de 25 mm.

Na classificação do produto (Figura 4.13), foi utilizado um classificador dinâmico, operando com duas hélices (de 24 e 12 palhetas) a uma velocidade de 38 Hz e porcentagem de alimentação fresca de 15% (do alimentador para o moinho) com freqüência de rotação do moinho de 60 rpm. A Figura 4.14 esquematiza o fluxograma global das etapas da produção e pré-moagem do metacaulim.



Figura 4.13 - Circuito fechado utilizado para o processo de cominuição do metacaulim.



Figura 4.14 - Fluxograma do processo de moagem da metacaulim.

4.3.5 Caracterização do metacaulim

Após as moagens o material foi homogeneizado e dividido, sendo guardado devidamente para a realização das diferentes etapas experimentais. A distribuição granulométrica é mostrada na Figura 4.15 e nota-se que o material apresenta tamanhos de partículas entre 0,24 μ m a 0,12 mm sendo 90% dos grãos de diâmetro inferior a 37 μ m e 80% dos grãos de diâmetro inferior a 29 μ m.

A Tabela 4.4 mostra a análise química e as características físicas do metacaulim. A composição química atendeu às exigências químicas da ASTM C618 (ASTM, 2005) com um teor de $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ igual a 95,3%, superando o valor mínimo de 70% requerido. Observa-se também, que a perda ao fogo, inferior a 10%, ficaram dentro do limite estipulado pela referida norma.



Figura 4.15 - Distribuição granulométrica do metacaulim.

Características	Composto	Concentração (%)	
	Al ₂ O ₃	46,39	
	SiO_2	46,55	
	Fe ₂ O ₃	2,35	
	TiO_2	1,55	
Químicas	P ₂ 0 ₅	0,36	
	K ₂ O	0,16	
	CaO	0,08	
	Na ₂ O	0,11	
	Perda ao Fogo (%)	2,46	
Fíciona	Massa específica (kg/m ³)	2.638	
FISICAS	Superfície específica (m ² /kg)	31.117	

Tabela 4.4 - Composição química em termos de óxidos (% em massa) e as características físicas do metacaulim.

4.4 Comparação das Características dos Aditivos Minerais e o Cimento Portland classe G.

Na Figura 4.16 são apresentadas as distribuições granulométricas dos aditivos minerais (metacaulim, calcário e quartzo) em comparação com a do cimento Portland classe G utilizado. O cimento tem 90% dos grãos com diâmetro inferior a 47 μ m e 80% dos grãos de diâmetro inferior a 35 μ m. Verifica-se que os tamanhos das partículas dos materiais estão próximos à do cimento, excetuando à do calcário que apresenta partículas mais finas.



Figura 4.16 - Distribuições granulométricas dos aditivos minerais (calcário, quartzo e metacaulim) e cimento Portland classe G.

A análise química dos aditivos minerais e do cimento é mostrada na Tabela 4.5. Nota-se que o cimento é composto predominantemente por óxido de cálcio (cerca de 66,86%), SiO₂ (cerca de 17,96%), Al₂O₃ (cerca de 3,85%) e Fe₂O₃ (cerca de 5,05%). A análise química do cimento serve para determinar os valores de C₃S, C₂S C₃A e C₄AF, que são constituintes principais do cimento Portland Tipo G. Por conseguinte, a razão (% massa) entre Al₂O₃ e Fe₂O₃ resultou 0,76. Portanto segundo a norma NBR 9831 de 2006, devem ser considerados como constituintes: C₃S, C₃A e C₄AF.

Composto	Composição Química (%)				
Composio	Caulim	Metacaulim	Quartzo	Calcário	Cimento G
Al ₂ O ₃	39,56	46,39	0,14	0,25	3,85
CaO	0,05	0,08	0,03	55,43	66,86
SiO ₂	41,07	46,55	99,27	0,55	17,96
Fe ₂ O ₃	2,09	2,35	0,07	0,25	5,05
TiO_2	1,41	1,55	0,01	-	0,23
K ₂ O	0,14	0,16	-	0,05	0,47
MgO	-	-	-	0,29	3,03
Na ₂ O	0,10	0,11	0,22	0,38	0,75
P_2O_5	0,35	0,36	-	-	0,28
Perda ao fogo (%)	15,23	2,46	0,26	42,80	1,53
Massa específica (kg/m ³)	2.410	2.638	2.670	2.780	3.189
Superfície específica (m²/kg)	28.795	31.117	85,1	227	-

Tabela 4.5 - Composição química e suas características físicas do cimento Portland classe G, do caulim, do metacaulim, quartzo e do calcário.

A Figura 4.17 apresenta a TG/DTG do cimento puro, tendo sido identificado o pico referente à desidroxilação de hidróxido de cálcio na faixa de sua ocorrência, indicando certo grau de hidratação devido às etapas de armazenagem, transporte e manuseio.



Figura 4.17 - TG/DTG do Cimento Portland classe G.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudos de Moagem

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo paramétrico realizado visando compreender a cinética da quebra dos três materiais selecionados nos moinhos planetário e atritor. Foi determinada a influência das principais variáveis (tempo de moagem, freqüência de rotações, tamanho e tipos de corpos moedores, concentração de sólidos na suspensão) do processo de moagem, com vistas à sua otimização, à redução do tamanho de partícula de forma a aumentar a reatividade do pós e à minimização do consumo energético. Os pós nanométricos produzidos foram caracterizados usando as técnicas descritas no item 3.

5.1.1 Moinho planetário

5.1.1.1 Moagem do quartzo

A amostra de quartzo foi seca e previamente homogeneizada para as moagens. Os parâmetros de operação são apresentados na Tabela 5.1 para as diferentes cargas moedoras utilizadas.

Tabela 5.1 - Parâmetros de operação do moinho planetário nos estudos de moagem de quartzo.

Corpos	Massa de corpos	Diâmetro dos corpos	Porcentagem de
Moedores	Moedores (g)	moedores (mm)	sólidos (v/v)
Aço	1170 g (150 ml)	3	25%
Vidro	375 g (150 ml)	0,5	25%
Zircônia	810 g (150 ml)	0,4-0,7	25%

*Massa do material=76,9g, volume de água=86,4ml (86,4g)

5.1.1.1.1 Corpos moedores de aço

Os ensaios foram realizados à velocidade de rotação de 200 rpm, com grau de enchimento de 30%, preenchimento de vazios de 80% e tempos de moagem de 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 240 min.

A Figura 5.1 apresenta os resultados das análises realizadas no granulômetro a laser das amostras submetidas aos diferentes tempos de moagens. Nota-se que ocorre, inicialmente, uma redução significativa dos tamanhos de partículas. Para tempos mais prolongados de moagem (120 e 240 min) a distribuição granulométrica se torna mais grossa. Isso pode ser explicado pela tendência das partículas à agregação e à aglomeração, devido às forças de Van der Waals e forças eletrostáticas. Pela inspeção visual da polpa, é também evidente a contaminação provocada pelos corpos moedores, devido ao metal desgastado durante a operação, liberando o ferro. Assim, a amostra do material moído foi submetida à análise por fluorescência de raios-X (Tabela 5.2) a fim de verificar o grau de contaminação pro ferro e outros óxidos.



Figura 5.1 - Distribuições granulométricas das amostras de quartzo para diferentes tempos de moagem a úmido em moinho planetário com carga moedora de aço (3 mm).

A Tabela 5.2 mostra os resultados da análise por fluorescência de raios-X e observa-se que a porcentagem em massa do Fe_2O_3 aumentou para 16,5%. Esta grande concentração de ferro pode ser parcialmente responsável pela forte agregação observada no material a tempos prolongados de moagem.

Óxidos	Concentrações (%)	
	Antes da moagem	Após a moagem (240 min.)
SiO ₂	99,27	83,12
Na ₂ O	0,22	-
Al_2O_3	0,14	0,10
Fe ₂ O ₃	0,07	16,47
TiO ₂	0,01	0,01
CaO	0,03	0,03
Perda ao fogo (%)	0,26	0,26

Tabela 5.2 - Composição química de quartzo antes e após a moagem com carga moedora de aço (3 mm) no moinho planetário.

A Figura 5.2 apresenta a variação dos parâmetros característicos das distribuições granulométricas ($D_{80} e D_{10}$) em função dos tempos de moagem do quartzo. Observandose as curvas verifica-se que para as partículas menores que D_{80} , seu comportamento de quebra foi mais significativo, com a curva apresentado maior inclinação até o tempo de moagem de 60 min. Para as partículas menores que D_{10} a quebra de partículas é menos significativa. Isso pode acontecer porque as partículas submicrométricas tendem a se deformar plasticamente, em vez de dividir em tamanhos menores. Além disso, a probabilidade das partículas finas serem capturadas pelos corpos moedores é muito menor. Para as duas curvas verifica-se o efeito da aglomeração na moagem após o tempo de 60 min. Portanto, o processo não é eficiente para reduzir as partículas após este tempo.



Figura 5.2 - Efeito do tempo de moagem a úmido no moinho planetário nos tamanhos abaixo dos quais se situa 80% e 10% (D_{80} e D_{10}) da massa total de quartzo usando bolas de aço.

5.1.1.1.2 Corpos moedores de vidro

Ensaios nas mesmas condições empregadas naqueles realizados com os corpos moedores de aço foram realizados utilizando esferas de vidro de 0,5 mm de diâmetro. Nas Figuras 5.3 e 5.4 apresentam-se os resultados das análises granulométricas a laser das amostras após diferentes tempos de moagem. Na Figura 5.3, nos primeiros tempos da moagem não se observa uma redução de tamanhos de partículas, enquanto a partir de 30 min se observa uma redução significativa da granulometria. É provável que a baixa energia cinética das esferas de vidro, associada ao seu reduzido tamanho e sua massa específica, tenha prejudicado a moagem.

A Figura 5.4 apresenta a variação dos parâmetros característicos das curvas granulométricas ($D_{80} e D_{10}$) em função dos tempos de moagem do quartzo. Observandose as curvas verifica-se para as partículas menores que D_{80} que seu comportamento de quebra foi mais significativo, com a curva apresentado maior inclinação para os diversos tempos de moagem. Para as partículas menores que D_{10} a quebra de partículas é menos significativa. O motivo provável deste comportamento é a baixa energia cinética das esferas de vidro em comparação à viscosidade do meio.



Figura 5.3 - Distribuições granulométricas das amostras de quartzo para diferentes tempos de moagem a úmido em moinho planetário com carga moedora de vidro (0,5 mm).



Figura 5.4 - Efeito do tempo de moagem a úmido no moinho planetário nos tamanhos abaixo dos quais se situa 80% e 10% (D_{80} e D_{10}) da massa total de quartzo usando corpos moedores de vidro.

5.1.1.1.3 Corpos moedores de zircônia

Foram efetuadas moagens no moinho planetário nas mesmas condições dos testes anteriores, utilizando-se esferas de zircônia de 0,4-0,7 mm. A Figura 5.5 apresenta os resultados das análises granulométricas a laser das amostras com grau de enchimento de 30%, preenchimento de vazios de 80% e tempos de moagem de 2, 4, 8, 16, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos.

A redução do tamanho com aumento do tempo de cominuição é evidente, embora também seja observada aglomeração e agregação das partículas à medida que o seu tamanho diminui até tamanhos submicrométricos. Os resultados mais expressivos foram obtidos a 480 min de moagem, com a geração de partículas predominantemente submicrométricas (Figura 5.5).



Figura 5.5 - Distribuições granulométricas das amostras de quartzo para diferentes tempos de moagem a úmido em moinho planetário com carga moedora de zircônia (0,4-0,7 mm).

A Figura 5.6 apresenta a variação dos parâmetros característicos das distribuições granulométricas ($D_{80} e D_{10}$) em função dos tempos de moagem do quartzo. Observandose as curvas, verificam-se variações dos tamanhos $D_{80} e D_{10}$ para todos os tempos de moagem do quartzo estudada. No caso das partículas menores D_{10} a inclinação da curva aumenta significativamente para tempos de moagem superiores a 60 min. Esses resultados demonstram a elevada eficácia na moagem no moinho planetário com carga moedora de zircônia.



Figura 5.6 - Efeito do tempo de moagem a úmido no moinho planetário nos tamanhos abaixo dos quais se situa 80% e 10% (D_{80} e D_{10}) da massa total de quartzo usando bolas de zircônia (0,4-0,7 mm).

É reconhecida a dificuldade da técnica de difração a laser de mensurar adequadamente a proporção de partículas com tamanhos inferiores a 100 nm. Assim, a fim de demonstrar a presença dessas partículas nos produtos das moagens, foram medidas as áreas superficiais específicas pela técnica BET. A Figura 5.7 comprova que há diferença significativa nas áreas específicas dos pós produzidos com tempos de moagem superiores a 60 minutos. Inclusive, a relação linear sugere a validade da lei de cominuição de Rittinger (CORDEIRO *et al.*, 2009).



Figura 5.7 - Efeito do tempo de moagem na superfície especifica do quartzo produzido por moagem a úmida em moinho planetário com cargas moedoras de zircônia (0,4-0,7 mm).

Na Tabela 5.3 são mostradas, as áreas de superfície específica dos aditivos minerais para os diferentes tempos de moagem e os tamanhos equivalentes das partículas (D_{BET}) respectivamente. O D_{BET} foi calculado a partir da área de superfície especifica (ASE) e a densidade do material. Para este cálculo as partículas foram consideradas esféricas e monolíticas. Nota-se que os tamanhos D_{BET} são menores que aqueles obtidos através da distribuição granulométrica (D_{50}) a laser. Isso pode ser explicado pela aglomeração do material no processo de moagem.

Tabela 5.3 – Área de superfície específica do quartzo para diferentes tempos de moagem no moinho planetário com corpos moedores de zircônia (0,4-0,7 mm), os tamanhos de partículas (D_{BET}) e os tamanhos médios D_{50} por granulometria a laser.

Tempo de moagem (min.)	ASE (m^2/g)	$D_{BET}(\mu m)$	$D_{50}(\mu m)$
0	0,0851	26,40	14,52
30	11,940	0,19	2,40
120	17,339	0,13	1,22
240	22,080	0,10	0,84
480	34,053	0,07	0,59

5.1.1.1.4 Moagens seqüenciais com corpos moedores de diferentes tipos

A fim de combinar as vantagens dos diferentes tipos de corpos moedores utilizados (aço, zircônia), foram também realizadas moagens combinando os corpos moedores. Por exemplo, foram realizadas duas moagens (aço - zircônia e ágata - zircônia) com duas fases de moagem:

- i) Primeira moagem com corpos moedores de aço, seguida de zircônia:
- Primeira fase moagem com carga moedora de 150 ml de bolas de aço de 3 mm, com grau de enchimento de 30%, preenchimento de vazios de 80%, durante 90 min.
- Segunda fase dando continuidade à moagem com carga moedora de 150 ml de bolas de zircônia de 0,4-0,7 mm, com grau de enchimento 30%, preenchimento de vazios de 80%, durante 390 min de moagem.
- ii) Segunda moagem com corpos moedores de ágata, seguida de zircônia:
- Primeira fase moagem com carga moedora de 150 ml de bolas de ágata de 10 e 20 mm (para a quebra de partículas grossas), com um grau de enchimento de 21,3%, preenchimento de vazios de 80% durante 90 min de moagem.
- Segunda fase dando-se continuidade à moagem feita na primeira fase com carga moedora de 150 ml de bolas de zircônia de 0,4-0,7 mm, com grau de enchimento de 30%, preenchimento de vazios de 80%, durante 390 min de moagem.

As distribuições granulométricas obtidas para cada uma das fases das moagens permitem avaliar a evolução da cominuição usando-se os dois tipos de carga moedora. Isso é mostrado nas Figuras 5.8 e 5.9. Na Figura 5.8 os resultados obtidos mostram que foi alcançada uma maior redução de tamanho de partículas com a combinação ágatazircônia.

Na Figura 5.9 são apresentadas curvas que mostram os valores de D_{80} e D_{10} para as moagens seqüenciais com corpos moedores de diferentes tipos. A combinação de

moagem aço-zircônia apresentou aglomeração demonstrando não ser eficiente no processo de cominuição do quartzo.



Figura 5.8 - Distribuições granulométricas de quartzo seguindo diferentes estratégias de moagem (aço-zircônia e ágata-zircônia) com duas fases de moagem completando um tempo de oito horas (480 min.) para cada moagem.



Figura 5.9 - Efeito do tempo de moagem no moinho planetário usando as estratégias de moagem (aço-zircônia e ágata-zircônia), para tamanhos abaixo dos quais se situa 80% (D₈₀) da massa total de quartzo.

5.1.1.1.5 Análise comparativa do efeito dos corpos moedores

A Figura 5.10 compara a variação do tamanho 80% passante em função do tempo de moagem no moinho planetário em função do tipo de corpos moedores. A redução do tamanho de partícula no caso das esferas de vidro se mostrou mais limitada, provavelmente em função da menor energia cinética desses corpos moedores, de massa reduzida em relação aos demais. A taxa de redução de tamanho de partícula se mostrou mais significativa no caso dos corpos moedores de aço. Entretanto, a aglomeração das partículas se tornou mais evidente após, aproximadamente, uma hora de moagem. O uso de corpos moedores de zircônia se mostrou o mais eficaz na redução do tamanho de partícula, sendo responsável por uma redução contínua até 8 horas de moagem.



Figura 5.10 - Efeito do tempo de moagem no moinho planetário usando diferentes corpos moedores (zircônia (0,4-0,7 mm), aço (3 mm) e vidro(0,5 mm)), para tamanhos abaixo dos quais se situa 80% (D_{80}) da massa total do quartzo.

A distribuição granulométrica para a moagem seqüencial ágata-zircônia 480 min de moagem observa-se (Figura 5.11) uma diminuição da proporção de partículas grossas a partir de D₉₀, mas não foi tão eficiente com relação à sua capacidade de gerar partículas mais finas em comparação com a moagem com corpos moedores de zircônia (480 min de moagem).



Figura 5.11- Efeito do tempo de moagem no moinho planetário usando a seqüência de moagem ágata (10-20 mm)-zircônia (0,4-0,7 mm) e zircônia (0,4-0,7 mm) para o quartzo.

5.1.1.2 Moagem de metacaulim usando corpos moedores de zircônia

A amostra foi seca e previamente homogeneizada para as moagens ultrafinas. Os parâmetros de operação são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Parâmetros de operação do moinho planetário no estudo de moagem de metacaulim.

Cornes Maadaras	Massa de corpos	Diâmetro dos corpos	Porcentagem de	
Corpos Moedores	moedores (g)	moedores (mm)	sólidos (v/v)	
Zircônia	675 g (125 ml)	0,4-0,7	16,4%	

*Massa do material= 55,44g, Volume de água=106,74ml (106,74 g).

As moagens foram preparadas como se indica na Tabela 5.4, com grau de enchimento de 25%, preenchimento de vazios de 70%, tempos de moagem estabelecidos de 2, 4, 8, 16, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos com velocidade de rotação de 200 rpm.

Observa-se que as menores partículas foram obtidas para 30 min de moagem, uma vez que uma intensa aglomeração ocorreu para tempos mais prolongados de moagem (Figura 5.12).



Figura 5.12 - Distribuições granulométricas do metacaulim sem moagem e após moagem a diferentes tempos no moinho planetário, utilizando os corpos moedores de zircônia (0,4-0,7 mm).

Uma comparação das taxas de redução de tamanhos de partículas para o metacaulim e quartzo é apresentada na Figura 5.13. Após 30 minutos de moagem, o metacaulim alcança um tamanho 80% passante (D_{80}) de 3,6 µm, após o qual a aglomeração aumenta. Esse efeito não foi observado para o quartzo.



Figura 5.13 - Variação do tamanho 80% passante (D_{80}) em função ao tempo de moagem a úmido para o quartzo e metacaulim feita no moinho planetário usando corpos moedores de zircônia (0,4-0,7 mm).

5.1.1.3 Moagem do calcário

Para a moagem deste material foram necessárias duas fases de moagens, usando corpos moedores de ágata de diâmetros de 10 e 20 mm e zircônia (0,4-0,7 mm), sendo os parâmetros de operação, como mostra a Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros	de operação nas	moagens de calcário.
	1 3	\mathcal{U}

Corpos moedores	Massa dos corpos moedores (g)	Massa do material (g)	Volume de água (ml)	Concentração de sólidos (v/v)
Ágata	282,2 g (106 ml)	56,54	-	-
Zircônia	675 g (150 ml)	80,06g (28,8 ml)	86,4	25%

As primeiras moagens do calcário foram realizadas com carga moedora de zircônia. Essas moagens não foram suficientes para a redução integral de tamanho das partículas, uma vez que o sistema de classificação não estava adequado às condições de cominuição adotadas. Para contornar esse problema foi realizado um primeiro estágio de moagem a seco com carga moedora de ágata no moinho planetário, sendo os parâmetros de operação indicados na Tabela 5.5. A freqüência de rotação do moinho foi de 200 rpm. A moagem por 10 min permitiu a redução da proporção de partículas grossas do calcário, de maneira que o tamanho 90% passante das partículas foi de 18 µm (vide Figura 5.14). Em seguida, esse material foi homogeneizado e levado para a cominuição via úmida com carga moedora de zircônia 0,4-0,7 mm.

Dando continuidade à cominuição do material, foram efetuadas as moagens no moinho planetário utilizando corpos moedores de zircônia de 0,4-0,7 mm, empregando-se freqüência de rotação de 200 rpm, enchimento de 30%, preenchimento de vazios de 80% e diferentes tempos de moagem. Nesses ensaios foram utilizados 28,8 ml de amostra seca. A Figura 5.15 apresenta os resultados das análises granulométricas dos pós obtidos. Os resultados indicam que, após 60 minutos de moagem a fração 90% passante do material é menor que 2,6 μ m.



Figura 5.14 - Comparações das distribuições granulométricas do calcário após a prémoagem (material de início das moagens) e a moagem em moinho planetário a seco por tempo de 10 min, com cargas moedoras de ágata (10 e 20 mm) com velocidade de rotação de 200 rpm.


Figura 5.15 - Distribuições granulométricas do calcário aos deferentes tempos de moagem no moinho planetário a velocidade de 200 rpm, utilizando corpos moedores de zircônia de 0,4-0,7 mm.

Na Figura 5.16 apresenta-se a variação do D_{80} e D_{10} com os tempos de moagem utilizados. A pequena variação de D_{10} sugere que não há aumento significativo da proporção de partículas muito finas, o que pode ser associado tanto à menor probabilidade delas serem capturadas pelos corpos moedores como também ao fato de partículas muito finas serem inerentemente mais resistentes e tenderem a deformar-se plasticamente. Esse efeito, entretanto, não é observado no caso do D_{80} .



Figura 5.16 - Efeito do tempo da moagem a úmido, nos tamanhos abaixo dos quais se situa 80% e 10% (D_{80} e D_{10}) da massa total de calcário usando bolas de zircônia 0,4-0,7 mm.

5.1.2 Estudos de moagem de quartzo no moinho atritor

A fim de avaliar a sensibilidade da moagem no moinho atritor, ensaios foram realizados de forma descontinua (batelada), com velocidades de rotação de 150 e 300 rpm, graus de enchimento de 50%, preenchimento de vazios de 80% e tempos de moagens de 4, 16, 120, 240 e 480 min. O recipiente de moagem utilizado foi de nitreto de silício, com capacidade de 750 cm³, com haste de agitação de nitreto de silício e carga moedora também de nitreto de silício de 5 mm de diâmetro. O volume de amostra de quartzo seca e homogeneizada utilizada em cada ensaio foi de 48 ml.

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam os resultados das análises granulométricas relativas aos diferentes tempos da moagem para as velocidades de rotação de 150 e 300 rpm, respectivamente. Observa-se que quanto maior a velocidade de rotação do eixo, mais intensa a geração de partículas mais finas, sem que ocorra aglomeração para os tempos mais prolongados de moagem.



Figura 5.17 - Distribuições granulométricas da amostra de quartzo para diferentes tempos de moagem no moinho atritor a velocidade de 150 rpm com carga moedora de nitreto de silício de 5 mm.



Figura 5.18 - Distribuições granulométricas do quartzo para os diferentes tempos de moagem em moinho atritor a velocidade de 300 rpm com carga moedora de nitreto de silício de 5 mm.

Para uma melhor visualização da influência da velocidade do moinho e dos tempos de moagem do quartzo no moinho atritor, apresenta-se na Figura 5.19 os valores de D_{80} e D_{10} para as duas velocidades ensaiadas. É possível observar que a freqüência mais alta de funcionamento do moinho atritor apresenta quebra de partículas mais intensa em comparação com a freqüência mais baixa. Os resultados também indicam um contínuo decréscimo de D_{80} e D_{10} com o tempo de moagem.



Figura 5.19 - Relação entre os tamanhos abaixo de D_{80} e D_{10} da massa total do quartzo operando às velocidades de rotação de 300 e 150 rpm para os diferentes tempos de moagem.

A Figura 5.20 apresenta a variação dos parâmetros D_{80} e D_{10} com o tempo de moagem para as moagens feitas no moinho planetário e em moinho atritor com corpos moedores de zircônia (0,4-0,7 mm) com freqüência de rotação de 200 rpm e corpos moedores de nitreto de silício (5 mm) com freqüências de rotação de 150 rpm e 300rpm respectivamente. Os resultados indicam que a moagem no moinho planetário mostra-se mais intensa na quebra tanto das partículas maiores quanto das menores.



Figura 5.20 - Efeito do tempo de moagem a úmido nos tamanhos abaixo de 80% e 10% em moinho atritor com corpos moedores de nitreto de silício (0,5 mm) operando às velocidades de rotação de 150 e 300 rpm e em moinho planetário com carga moedora de zircônia (0,4-0,7 mm) operando com velocidade de rotação de 200 rpm.

No intuito de otimizar as condições de moagem foram realizadas operações com tempo de moagem fixo em 30 min. Neste caso, as seguintes variáveis foram estudadas: freqüência do moinho (75, 150, 225 e 300 rpm) e concentração de sólidos na polpa (v/v) (24% e 16%), mantendo fixo o grau de enchimento de 50% com preenchimento de vazios de 80% (128, 16 g massa do material) e 60% (96,12 g massa do material).

A Figura 5.21 e a Figura 5.22 apresentam os resultados das análises granulométricas relativas às diferentes freqüências e concentrações de sólidos. Observa-se que não há uma diferença muito expressiva entre a quebra das partículas para as duas concentrações de sólidos estudadas. Em ambos os casos é possível verificar a redução dos tamanhos de partículas com o aumento da freqüência do moinho.



Figura 5.21 - Distribuições granulométricas de quartzo com concentração de sólidos de 16% a freqüências de rotação variadas no moinho atritor.



Figura 5.22 - Distribuições granulométricas de quartzo com concentração de sólidos de 16% a freqüências de rotação variadas no moinho atritor.

A Figura 5.23 apresenta os valores de D_{80} e D_{10} para todas as freqüências de rotação estudadas, onde se verifica uma pequena diferença nas moagens as duas concentrações de sólidos investigadas. As moagens efetuadas com concentração de 16% de sólidos possibilitaram a geração de partículas menores do que as obtidas com concentração de 24%, sobretudo para as freqüências mais altas. Não são observadas diferenças entre os valores de D₈₀ e D₁₀ para as freqüências de 225 e 300 rpm.



Figura 5.23 - Relação entre os tamanhos abaixo de D_{80} e D_{10} da massa total do quartzo a duas concentrações de pó com tempo fixo de 30 min de moagem para diferentes velocidades de rotação (75, 150, 225 e 300 rpm).

5.2 Seleção da Granulometria para Estudo da Reatividade Pozolânica

Tendo em vista a quantidade de diferentes materiais obtidos nos vários processos de moagem estudados, houve a necessidade de selecionar as granulometrias dos aditivos minerais para seus estudos de reatividade pozolânica em argamassas. Optou-se pela produção de três amostras de cada um dos materiais em estudo que apresentassem as seguintes características: D_{90} entre 30 e 50 µm; D_{90} em torno de 10 µm; e D_{90} inferior a 3 µm. Esperava-se, assim, produzir amostras com distribuições granulométricas bastante distintas para que se tornasse evidente a influência do tamanho das partículas na reatividade dos três tipos de materiais estudados.

Foi utilizando o moinho atritor com carga moedora de nitreto de silício com 5 mm de diâmetro, enchimento de 50%, com preenchimento de vazios de 80% para quartzo e calcário e de 70% para o metacaulim. Os parâmetros de operação de moagem para obtenção das diferentes granolumetrias estão indicados na Tabela 5.6.

	Velocidade Tempo de moage		Tamanho das partículas - D ₉₀ .		
Aditivo mineral	(rpm)	(min)	(µm)		
Quartzo	300	480	< 3		
Quartzo	300	25	10		
Metacaulim	150	480	< 3		
Metacaulim	300	5	10		
Calcário	300	480	< 3		

Tabela 5.6 - Parâmetros de operação no moinho atritor para a produção de aditivos minerais de diferentes D_{90} .

As Figuras 5.24, 5.25 e 5.26 apresentam as distribuições granulométricas do quartzo, metacaulim e calcário, respectivamente, nas faixas granulométricas selecionadas. Para o calcário não foi selecionada a faixa granulométrica intermediária pela dificuldade do controle de moagem para esse material. As distribuições granulométricas "sem moagem" representam as granulometrias obtidas após a pré-moagem dos materiais (calcário e metacaulim), sendo estas distribuições granulométricas de início para moagem a úmido e para o quartzo com D₉₀ passante 47 μ m, ou seja, tamanho de início. (item 4.4).



Figura 5.24 - Distribuições granulométricas do quartzo.



Figura 5.25 - Distribuições granulométricas de calcário.



Figura 5.26 - Distribuições granulométricas do metacaulim.

5.2.1 Área superficial

A Figura 5.27 demonstra que existe uma relação inversa entre o tamanho de partículas D_{90} e a área especifica da superfície (BET) para as amostras. Para o metacaulim observou-se mínima variação no valor do BET com o D_{90} .



Figura 5.27 - Relação entre os valores de D_{90} e a superfície específica do quartzo, metacaulim e calcário.

Na Tabela 5.7 são apresentadas as áreas de superfície especifica dos aditivos minerais nas faixas granulométricas selecionadas e os tamanhos das partículas D_{BET} (considerando as partículas esféricas e monolíticas). Nota-se que os tamanhos D_{BET} e aqueles obtidos através da distribuição granulométrica (D_{50}) a laser variam. Isso pode ser explicado pela aglomeração do material durante o processo de moagem e também pela limitação nas medições das partículas pelo equipamento utilizado.

Tabela 5.7 - Área de superfície específica do quartzo, metacaulim e calcário para diferentes tempos de moagem no moinho atritor com corpos moedores de nitreto de silício (0,5 mm), o tamanho de partículas D_{BET} e o tamanho médio D_{50} por granulometria a laser.

Amostra	Tempo de moagem ASE		D _{DET} (um)	D ₅₀ (µm)	
7 mostra	(min.)	(m^2/g)	$\mathbf{D}^{\text{BEI}}(\mathbf{m}_{\text{HII}})$	D ₅₀ (µm)	
Calcário	0	0,23	9,51	4,57	
Calcano	480	4,17	0,52	1,10	
Quartzo	0	0,085	26,40	14,52	
	25	0,25	8,91	1,82	
	480	5,64	0,39	1,20	
	0	31,11	0,073	13,29	
Metacaulim	5	32,22	0,070	2,33	
	480	34,33	0,066	1,11	

5.2.2 Análises químicas

A fim de quantificar a possível contaminação durante a moagem foram realizadas análises de fluorescência de raios X para a determinação da composição química dos materiais antes e após moagem, conforme indica a Tabela 5.8. A partir dos resultados apresentados, é possível observar que não houve contaminação significativa em decorrência do desgaste do recipiente de moagem, bem como dos corpos moedores.

			- · · · ·					
	Composição Química (%)							
	Metacaulim		Quar	Quartzo		Calcário		
composito .	Antes da	Após	Antes da	Após	Antes da	Após		
	moagem	moagem	moagem	moagem	moagem	moagem		
Al_2O_3	46,39	46,18	0,14	0,13	0,25	0,30		
CaO	0,08	_	0,03	0,02	55,43	55,71		
SiO ₂	46,55	46,60	99,27	99,47	0,55	0,55		
Fe ₂ O ₃	2,35	2,40	0,07	0,08	0,25	0,25		
TiO ₂	1,55	1,69	0,01	0,03	_	_		
K_2O	0,16	0,16	_	_	0,05	0,05		
MgO	—	—	—	_	0,29	0,30		
Na ₂ O	0,11	—	0,22	_	0,38	0,01		
SO ₃	_	0,13	—	_	—	_		
P_2O_5	0,36	0,37	_	_	—	_		
Perda ao	2 46	2.46	0.26	0.26	42.80	42.80		
fogo (%)	2,40	2,40	0,20	0,20	42,00	42,00		

Tabela 5.8 - Comparação da composição química do metacaulim, quartzo e calcário sem moagem e após moagem no moinho atritor com cargas moedoras de nitreto de silício a 480 min de moagem.

5.2.3 Difração de raios-X

Na Figura 5.28 são apresentados os difratogramas de Raios-X para o metacaulim produzido por queima na temperatura de 650°C com tempo de residência de 3h logo após a pré-moagem e após a moagem a úmido por 480 minutos. Os resultados indicam que o metacaulim produzido (após a queima) apresenta-se predominantemente no estado amorfo. A amostra de metacaulim submetida a tratamento mecânico (moagem úmido) por 480 min mostrou uma redução do desvio da linha de base, adicional da intensidade do espectro.



Figura 5.28 - Difratogramas de raios X do metacaulim após a pré-moagem em seco e por moagem a úmida em moinho atritor por 480 min.

Para a complementação da análise realizou-se o ensaio de difração de raios-X para as três granulometrias selecionadas do quartzo. Para o quartzo com o tamanho inicial de partículas, ou seja, com D₉₀ igual a 47 μ m (Figura 5.29), e o quartzo submetido à moagem com D₉₀ menores que 9,4 μ m (25 min de moagem), foram identificadas somente fases cristalinas presentes no material, não tendo sido observada variação alguma destes. A Figura 5.30 mostra os resultados de difração de raios-X do quartzo com D₉₀ passante 47 μ m e D₉₀ passante de 2,4 μ m (480 min de moagem). Para o quartzo com moagem intensa (480 minutos), nota-se uma variação no pico de maior intensidade, onde se tem um aumento na largura de sua base e diminuição da altura do pico, indicando alguma amorfização do material. Uma análise quantitativa baseada no método de Rietveld e usando o software Bruker's Topas, indicou uma porcentagem de sílica amorfa igual a 8,79%. Cabe ressaltar que os picos dos difratogramas representam as fases cristalinas do quartzo e a fluorita. A fluorita é o componente que foi utilizado como padrão interno nas análises quantitativas de difração de raios-X.



Figura 5.29 - Difratogramas de raios-X do quartzo com D_{90} igual 47 μ m (os picos presentes são relativos à sílica-SiO₂ e fluorita).



Figura 5.30 - Difratogramas de raios-X do submetido a 480 min de moagem com D_{90} de 2,4 µm (os picos presentes são relativos à sílica-SiO₂ e fluorita).

5.3 Avaliação da Atividade Pozolânica dos Aditivos Minerais

A fim de avaliar a atividade pozolânica dos diferentes aditivos minerais foram realizados ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (ABNT NBR 5752, 1992) e de Chapelle modificado (RAVERDY *et al.*, 1980).

5.3.1 Índice de atividade pozolânica com cimento Portland

Na Tabela 5.9 são apresentados os resultados de resistência média à compressão e do índice de atividade pozolânica das argamassas de referência e das argamassas contendo os diferentes aditivos minerais. Nas Figuras 5.31 e 5.32 são apresentados os valores do índice de atividade pozolânica em função da variação dos tamanhos de partículas.

Os resultados obtidos (Figura 5.31) mostram que o metacaulim apresenta elevada atividade pozolânica para os vários tamanhos das partículas estudados. Contudo, há um aumento significativo de atividade quando o tamanho de partícula é reduzido. Por exemplo, um acréscimo de cerca de 9,7% é observado no IAP quando o D₉₀ reduz de 38 μ m para 9,3 μ m enquanto que um acréscimo de mais 15% no IAP é observado quando o D₉₀ diminui de 9,3 μ m para 2,4 μ m.

Os resultados de atividade pozolânica do quartzo também apresentaram acréscimos no IAP com a redução do D₉₀. O quartzo original (D₉₀ passante igual a 47 μ m) não apresenta o valor mínimo de índice de atividade pozolânica (75%) recomendado pela NBR 12653 (1992). Entretanto, quando a moagem acarretou uma redução mais expressiva de D₉₀ (para 2,4 μ m), houve um aumento do índice para um valor (83%) acima do mínimo recomendado por norma. Esse comportamento ilustra a importância da moagem no sentido de conferir um desempenho satisfatório a um material reconhecidamente inerte, como é o caso do quartzo. Cabe ressaltar que um aumento do valor de índice não significa necessariamente um aumento de reatividade do material. Isto porque o índice de atividade é obtido por ensaios mecânicos, onde o efeito físico (fíler e nucleação) pode ser predominante. Ensaios químicos de reatividade são necessários para se complementar essa análise. É importante enfatizar que a moagem do material até um valor de D₉₀ de 9,4 μ m não foi suficiente para variar significativamente o IAP do quartzo.

No caso do calcário, mesmo com o tamanho de partícula reduzido (D_{90} passante 2,4 μ m), não houve aumento expressivo de índice. Este fato se deve ao caráter inerte do calcário e à sua resposta negativa à ativação mecânica como resultado da moagem.

Na Figura 5.32 ilustra-se o índice de atividade pozolânica em função do tamanho das partículas de D_{90} passante. Observa-se que quanto mais finas as partículas, maiores os índices de atividade pozolânica. Note-se que, em alguns casos, o aumento do índice não é suficiente para que se considere o material como pozolânico (caso do calcário e do quartzo com granulometrias grossa e media).

Material	Tamanho das partículas-D ₉₀ (µm)	Resistência media* (MPa)	Desvio Padrão	IAP (%)	Índice de consistência (mm)
Argamassa de referência	47,0	36,66	0,49	-	225-225
	33.0	24 79	1 26	68	245-250
Calcário	2,4	27,41	0,51	75	213 230
	38,0	41,58	1,57	113	220-225
Metacaulim	9,3	45,51	0,78	124	225-230
	2,7	52,46	2,16	143	235-240
Quartzo	47,0	26,45	0,30	72	220-225
	9,4	26,92	0,46	73	235-240
	2,4	30,25	0,49	83	225-230

Tabela 5.9 - Índice de atividade pozolânica.

*media de 4 ensaios de resistência.



Figura 5.31 - Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland dos aditivos minerais. A linha tracejada indica que 75% é o mínimo valor estabelecido pela norma NBR 12653(1992) para que um material possa ser classificado como pozolana.



Figura 5.32 - Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) para o quartzo, metacaulim e calcário em função aos tamanhos das partículas com D_{90} passante.

5.3.2 Ensaio modificado de Chapelle

Os resultados das análises de atividade pozolanica pelo método de chapelle modificado (atividade química) são apresentados nas Figuras 5.33 e 5.34. A Figura 5.33 indica a elevada atividade química do metacaulim para as três granulometrias avaliadas, sendo os valores próximos entre eles, antes e após a moagem, o que pode signifcar um aumento do efeito físico (filer, nucleação e diluição do cimento Portland promovido pelas partículas diminutas do aditivo) maior do que o efeito químico. Este resultado está de acordo com os resultados de índice de atividade pozolânica apresentados na Figura 5.32. A mesma observação pode ser feita para as amostra de quartzo, que apresentaram acréscimo no índice de atividade pozolanica com redução do D₉₀.

O quartzo com D₉₀ passante menor de 47 μ m e 9,4 μ m não atingiram o valor mínimo de índice de atividade pozolanica (330 mg CaO/ g de amostra) proposto por RAVERDY *et al.* (1980) para classificar o material como pozolana. No entanto, quando a maogem alcançou uma redução de D₉₀ passante 2,4 μ m, houve um aumento significativo no índice de atividade pozolanica (398 mg CaO/g do quartzo). Com essse resultado é possível concluir que o aumento de atividade verificado nos ensaios de índice de atividade pozolânica para o quartzo deve estar associado ao aumento de atividade química do material, o qual pode ter resultado da ativação mecânica, como já observado por BENEZET e BENHASSAINE (1999), PALANIANDY *et al.* (2006) e CORDEIRO *et al.* (2008). Como esperado, o calcário revela-se um material inerte com valores inexpressivos de atividade química.

Apresenta-se na Figura 5.34 a variação do D_{90} com a atividade pozolânica química (mgCaO/mg da amostra). Os resultados indicam que o calcário e o metacaulim não mostraram aumento significativo, enquanto que, para o quartzo é visível o aumento da atividade pozolânica química para um tempo de moagem de 480 min.



Figura 5.33 - Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) dos aditivos minerais de calcário, metacaulim e quartzo. A linha tracejada indica o valor mínimo de atividade para um material pozolânico (330 mg/g).



Figura 5.34 - Efeito do tempo de moagem nos tamanhos de 90% (D_{90}) passante da massa total de calcário, metacaulim e quartzo nos valores de índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado.

5.3.3 Densidade de empacotamento das argamassas

Na Tabela 5.10 observam-se as compacidades experimentais obtidas pelo ensaio de demanda d'água dos materiais utilizados. Estas compacidades são necessárias para determinar a densidade de empacotamento (método do MEC) das argamassas estudadas. A Figura 5.35 mostra as argamassas de estudo com suas respectivas resistências à compressão. Os resultados indicam que os aumentos da resistência à compressão das argamassas contendo metacaulim e quartzo são diretamente proporcionais à densidade de empacotamento das misturas. Isto concorda com os estudos feitos por CORDEIRO *et al.* (2008) com a cinza de bagaço de cana de açúcar (CBCA), cujos resultados também são apresentados na Figura 5.35. No caso das argamassas contendo metacaulim e quartzo a quebra de partículas permitiu que os interstícios entre os grãos grosseiros fossem preenchidos pelas partículas submicrométricas e nanométricas dos materiais aumentando a densidade de empacotamento progressivamente.

Tabela 5.10 –	Compacidade	experimental	para o	cimento	Portland	classe	G e os	aditivos
minerais e o ta	amanho das par	tículas D ₉₀ .						

Material	Tamanho das partículas-D ₉₀ (µm)	Compacidade
Cimento	47,0	0,55
Calcário	33,0	0,60
Quartzo	47,0	0,58
Z um 120	2,4	0,51
Metacaulim	38,0	0,37
Wetucuumm	2,7	0,26



Figura 5.35 - Relação entre a compacidade e a resistência à compressão das argamassas de referência e contendo calcário, metacaulim e quartzo.

6 CONCLUSÕES

Com relação aos resultados desta pesquisa, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

A moagem no moinho planetário mostrou ser a mais intensa na quebra de partículas, porém a sua aplicação se limita à escala de laboratório. Por outro lado, o moinho atritor é o mais adequado para utilização em escala piloto ou industrial. A freqüência de rotação, junto ao tempo de moagem, se mostrou como o efeito mais relevante na redução de tamanho de partícula dos diferentes materiais. A natureza do material também é um fator relevante na determinação da fluidez da polpa nos processos da moagem, devido a sua higroscopicidade.

Há uma relação inversa entre o tamanho de partículas e a área especifica da superfície (BET) para as amostras como resultado da moagem. Cabe ressaltar que para as análises granulométricas realizadas no granulômetro a laser se mostrara limitadas nas medições das distribuições de tamanhos de partículas, sendo apenas útil para uma avaliação semiquantitativa do progresso da moagem. Isso é evidenciado pelas análises de área superficial (BET), as quais mostram um acréscimo muito significativo com tempos prolongados de moagem.

O metacaulim produzido por moagem a 480 min no moinho atritor ($D_{90}<2,7 \mu m$) apresentou um aumento, em relação ao material original, do índice atividade pozolânica com cimento, sendo esse aumento provavelmente e exclusivamente associado ao efeito físico associado à moagem. O metacaulim apresenta elevada atividade pozolânica e não requer redução expressiva do tamanho de partículas para o emprego em conjunto com cimento Portland.

O calcário após a moagem tanto os índices de atividade pozolânica química quanto com cimento não atingiram os valores mínimos para classificá-lo como pozolana.

O quartzo com moagem por 480 min, também no moinho atritor, (D_{90} <2,4 µm) apresentou atividade pozolânica adequada para classificá-lo como pozolana, desde que reduzido até tamanhos predominantemente nanométricos. Esse comportamento do

quartzo pôde ser explicado pela amorfização incipiente da estrutura cristalina, resultado da ativação mecânica do material, e pelo efeito físico.

O aumento da compacidade da mistura e, conseqüentemente, o refinamento da rede porosa pode-se atribuir ao preenchimento dos vazios entre as partículas de cimento disperso e pela incorporação de partículas submicrométricas até nanométricas dos aditivos minerais.

Portanto esta pesquisa indica que o metacaulim e quartzo são viáveis ao emprego como aditivo mineral em substituição ao cimento, que possibilitam agregar benefícios na estrutura dos materiais cimentíceos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMIEC, P., BENEZET, J. C., BENHASSAINE. A., 2008 "Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash", *Particuology*, v. 6, pp. 93–98.
- ADAMIEC, P., BENEZET, J. C., BENHASSAINE. A., 2008 "Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash", *Particuology*, v. 6, pp. 93–98.
- ALLEN, ANDREW J.; THOMAS, JEFREY J.; JENNINGS, HAMLIN M., 2007, "Composition and Density of Nanoscale Calcium-Silicate-Hydrate in Cement", *Nature Materials*, v. 6, pp. 311-316.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete: ASTM C 618-05. Philadelphia.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1982, Areia Normal para ensaio de cimento: NBR 7214. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR 5752. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997, Cimento Portland Determinação da resistência à compressão – Método de ensaio: NBR 7215. Rio de Janeiro
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998, Cimento Portland Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine): NBR NM 76. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004, *Cimento Portland Análise química – Determinação de perda ao fogo: NBR NM18*. Rio de Janeiro.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006, Cimento Portland destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos - Requisitos e Métodos de Ensaio: NBR 9831. Rio de Janeiro.
- BECKER, J. E., 1987, "Atrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders", Society of Manufacturing Engineers, EM87-109. On-line. Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.unionprocess.com/index.html. Consultado em 05 de março de 2010, 14:25.
- BENEZET, J. C., BENHASSAINE, A., 1999, "The Influence of Particle Size on the Pozzolanic Reactivity of Quartz Powder", *Powder Technology*, v. 103, pp. 26-29.
- BENEZET, J. C., BENHASSAINE, A., 2009, "Contribution of different granulometric populations to powder reactivity", *Particuology*, v. 7, pp. 39-44.
- BENSTED, J., BARNES, P., 2002, Structure and Performance of Cements, 2 ed.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers", Contribution from the Bureau of chemistry and Soils and George Washington University, pp. 309-319.
- BYUNG-WAN JO, CHANG-HYUN KIM, JAE HOON LIM, 2007, "Investigations on the Development of Powder Concrete with Nano-SiO₂ Particles", KSCE *Journal* of Civil Engineering, v. 11, n. 1, pp. 37-42.
- CABRAL, A. J. O., OGASAWARA, T., TAVARES, L. M., 2001, "Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia", REVISTA Materia, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, pp. 1-7.
- CALLISTER, W. D., 2002, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ed. LTC-Livros Técnicos e científicos Editora S.A.
- CARREÑO, N. L. V., GARCIA, I. T. S., et al., 2008, "Nanocompósitos Cerâmicos a partir do Processo de Moagem Mecânica de Alta Energia", *Química Nova*, v. 31, n. 5, pp. 962-968.

- CORDEIRO, G. C., 2001, *Concreto de alto desempenho com metacaulinita*. Tese de M.Sc., UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.
- CORDEIRO, G. C., 2006, Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., 2008, "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars", Cement and Concrete Composites, v. 30, pp. 410–418.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L.M., FAIRBAIRN, E.M.R., 2009, "Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 110–115.
- COUTO, G. G., 2006, Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. Tese de M.Sc, Universidade Federal do Paraná, Paraná, PR, Brasil.
- DE LARRARD, F., 1999, *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*, 1 ed. London: E&FN Spon.
- DOS SANTOS, M. A. P., COSTA, C. A., 2005, "Moagem de pós de carbeto de sílico em moinho planetário", Cerâmica, v. 51, pp. 392-397.
- DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., DE MORIAS, P. C., 2006, Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação, Editora Artliber.
- FIGUEIRA, H. V. O., ALMEIDA, S. L. M., 2002, Cominuição. In: Tratamento de Minérios, 3ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, pp. 111-191.
- FONTES, C. M. A., 2008, Utilização das cinzas de lodo de esgoto e de resíduo sólido urbano em concretos de alto desempenho. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- FRIZZO, B. T., 2001, Influência do teor e da finura de pozolanas na permeabilidade ao oxigênio e na absorção capilar do concreto. Tese de M.Sc., UFSM, Santa Maria, RS, Brasil.
- FORMAGINI, S., 2005, Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FUAD, M. Y., ISMAIL, Z., MANSOUR, M.S., ISHAK, Z.A., OMAR, A. K. M., 1995, "Mechanical properties of Rice husk ash/polypropylene composites", *Polymer Journal*, v. 27, n. 10, pp. 1002-1015.
- GARCIA, F., LE BOLAY, N., FRANCES, C., 2003, "Rheological behavior and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process", *Powder Technology*, v. 130, pp. 407-414.
- GLEIZE, P. J. P., 2008, "Nanotecnologia e Concreto". In: *Simpósio Internacional Sobre Concretos Especiais*, 4, 2008, Fortaleza, Ceará.
- GOLDMAN, A., BENTUR, A., 1992, "The influence of microfillers on enhancement of concrete strength", *Cement and Concrete Research*, v. 23, pp. 962-972.
- GUO, X. Z., YANG, H., 2004, "Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment", *Journal of Zhejiang University* SCIENCE, v. 5, n. 8, pp. 950-5.
- HASEGAWA, M., KIMATA, M., SHIMANE, M., SHOJI, T., TSURUTA, M., 2001,
 "The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz", *Powder Technology*, v. 114, pp. 145–151.
- HE. C., OSBÆCK. B., MAKOVICKY. E., 1995, "Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects", *Cement and Concrete Research*, v. 25, pp. 1691-1702.
- HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E., 2004, "Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review", *Power Technology*, v. 147, pp. 94-112.

- KNIEKE, C.; SOMMER, M.; PEUKERT, W., 2009, "Identifying the apparent and true grinding limit", *Powder Technology*, v. 195, pp. 25-30.
- LAKSMANAN, V. I., BOOTH, C. A., HEINRICH, G., 1990, "Alternative additives in mechanochemical grinding of industrial mineral fillers", cap. 8.
- LAWRENCE, P., CYR, M., M., RINGOT, E., 2003, "Mineral admixtures in mortars effect of inert materials on short-term hydration", *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 939–1947.
- LI, H., XIAO, H.-G., YUAN, J., OU, J., 2004, "Microstructure of cement mortar with nano-particles", *Composites Part B: Engineering*, v. 35, pp. 185-189.
- LIMA, P. R. L., 2004, Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIMA, P. R. L., TOLEDO FILHO, R. D., 2008, "Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal", *Ambiente Construído, Porto Alegre*, v. 8, n. 4, p. 7-19.
- LINES, M.G., 2008, "Nanomaterials for practical functional uses"; *Journal of Alloys and Compounds*, v. 449, pp. 242-245.
- MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., 2006, "Caracterização de matérias-primas utilizadas na produção de concreto celular", In: XVII CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, pp. 399-410.
- MASSAZZA, F., 1993, "Pozzolanic Cements", *Cement and Concrete Composites*, v. 15, pp.185-214.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., 2008, *Concreto Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 3ed. São Paulo.
- Microscópio Eletrônico de Varredura e suas aplicações. On-line. Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.uel.br/cce/fisica/sefis/xisefis/arquivos/resumos/ r35.pdf. Consultado em 02 de fevereiro de 2010, 10:30.

- MIO, H., KANO, J., SAITO, F., KANEKO, K., 2002, "Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling", *Materials Science and Engineering*. A 332, pp. 75-80.
- MONTANHEIRO, T. J., YAMAMOTO, J. K., KIHARA Y., 2002, "Características e propriedades pozolânicas de arenitos opalinos da Serra de Itaqueri", *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, v. 23, n. 1, pp. 13-24.
- MOURA, M. J., FIGUEIREDO, M. M., 2002, "Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E.* globulus", Silva Lusitana. EFN, Lisboa. Portugal, v. 10, n. 2, pp. 207-216.
- Nanum Nanotecnologia SA. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: *http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=23*. Consultado em 30 de maio de 2010, 18:30.
- NITA, C., JOHN, V. M., 2007, Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica Ativa. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP-Departamento de Engenharia de Construção Civil, EP-USP, São Paulo.
- OSTNOR, T, 2007, "Alternative Pozzolans as Supplementary Cementitious Materials in Concrete". SINTEF *Building and Infrastructure*.
- PALANIANDY, S., AZIZLI, K., HUSSIN, H., HASHIM, S. S., 2006, "Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period", *International Journal of Mineral Processes*, doi: 10.1016/j.minpro.2006.10.008.
- PELISSER, F., GLEIZE, P. J. P., MIKOWSKI, A., 2009, "Propriedades nanomecânicas do silicato de cálcio hidratado de síntese", *Ambiente Construído, Porto Alegre*, v. 9, n. 42, pp. 129-139.
- PIOVEZAM, I. A. R., MELEIRO, L. P., ISA, M. M., 2006, Resistência à compressão do concreto autoadensável: influência da atividade pozolânica do calcário e do basalto, RECIE, Uberlândia, v. 15, n. 1/2, pp. 95-100.

- RAKI, L., BEAUDOIN, J., ALIZADEH, R., JON MAKAR AND SATO, T., 2010, "Review: Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology", *Materials*, pp. 918-942; doi:10.3390/ma3020918.
- RAMACHANDRAN, V.S., PAROLI, M. R., BEAUDOIN, J. J., DELGADO, H. A., 2002, *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Institute for Research in Ottawa, Ontario, Canada.
- RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÉRE, A. M., DRON, R., 1980, "Appreciation de l'actvite pouzzolanique dos constituents secondaires". In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, v. 3, p. 36-41.
- RAWLE, A., 2002, "The importance of particle size analysis in the pharmaceutical industry". *Malvern. Spring Lane South*, pp. 1-43.
- RESTREPO, B. O. J., TOBÓN, J. I., PAYÁ, B, J. J., 2007, "Adición de nanopárticulas al cemento Portland", Medellín, Dyna, Año 74. n. 152. pp. 277-291.
- ROJAS, M. F.; CABRERA, J., 2002, "The effect of temperature on the hydration rate and stability of hydration phases of metakaolin – lime – water systems", *Cement and Concrete Research*, v. 32, pp. 133-138.
- SALVADOR, S., 1995, "Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products", *Cement and Concrete Research*, v. 25, n.1, pp. 102-112.
- SCHÖNERT, K., 1991, "Advances in comminution fundamentals and impacts on technology", *Aufbereitungs-Technik*, v. 32, n. 9.
- SHVARZMAN. A., KOVLER. K., GRADER. G., SHTER, G., 2003, "The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite", *Advances in Cement Research, v. 33, pp. 405-416.*
- SEDRAN, T., 1999, Rheologie et rheometrie des betons. Application aux betons autonivelant. These de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.

- SIKONG, L., Hashimoto, H., Yashima, S., 1990, "Breakage behavior of particles of brittle minerals and coals", *Powder Technology*, v. 61, pp. 51-57.
- SOBRAL, H. S., 1990, *Reologia e trabalhabilidade dos concretos ET-62*, 1 ed. São Paulo: ABCP, 76 p.
- SOBOLEV, K., FERRADA, G.M., 2005a "How nanotechnology can change the concrete world", *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 10.
- SOBOLEV, K., FERRADA, G. M., 2005b, "How nanotechnology can change the concrete world". *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 11.
- SOUZA SANTOS, P., 1989, *Ciência e tecnologia das argilas Volume 1*, 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 408 p.
- SOUZA, P. S. L., DAL MOLIN, D. C. C., 2002, "Estudo da Viabilidade do uso de Argilas Calcinadas, como Metacaulim de Alta Reatividade (MCAR)", Engenharia Civil – UM, n. 15.
- SZEGVARI, A., 1994, "Fine grinding of ceramics with attritors", *Ceramic Technology International.* On-line. Disponível na Internet via WWW. URL: *http://www.unionprocess.com/index.html*. Consultado em 05 de março de 2010, 14:20.
- TAYLOR, H. F. W. 1990, Cement chemistry. London: Academic Press.
- TAVARES, L. M. M., 2005, Processamento de recursos minerais I Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação de matérias-primas minerais, Rio de Janeiro: Escola Politécnica/UFRJ.
- TREGGER, N., SHAH, S., "Use of Nanoclays to Improve Slipform Paving Derived from Self-Consolidating Concrete", ACBM, Northwestern University. On-line.
 Disponível na Internet via WWW. URL: http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/conferences/2009/Infrastructure/Tregger.pdf.
 Consultado em 06 de junho de 2010, 11:00.

- WEBB, P.A., ORR, C., 1990, *Analytical Methods in Fine Particle* Technology Micrometrics Instrument Corporation, USA, 301.
- WELLENKAMP, F. J., 1999, *Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão*, 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A., 1998, *The science and technology of civil engineering materials*, 1 ed. New Jersey: Prentice Hall.
- ZAMPIERI, V. A., 1989, Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de M.Sc, USP, São Paulo, SP, Brasil, 191p.