



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO CAULIM E
DO METACAULIM DA CIDADE DE COCAL DE TELHA - PI**

WDYELLE ELCINE DE CARVALHO MATOS

Orientador: Prof. Drº GILVAN MOREIRA DA PAZ

TERESINA

2023

WDYELLE ELCINE DE CARVALHO MATOS

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO CAULIM E DO
METACaulim DA CIDADE DE COCAL DE TELHA - PI**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Orientador: Prof. Drº GILVAN MOREIRA DA PAZ

TERESINA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Matos, Wdyelle Elcine de Carvalho

M433c Caracterização e estudo da atividade pozolância do caulim e do metacaulim da cidade de Cocal de Telha - PI / Wdyelle Elcine de Carvalho Matos. - 2023. 63 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, 2023.

Orientador : Prof Dr. Gilvan Moreira de Paz.

1. Caulim. 2. Metacaulim. 3. Atividade pozolância. 4. Cocal de Telha.
I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Tanize Maria Sales CRB 3/1024

WDYELLE ELCINE DE CARVALHO MATOS

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO CAULIM E DO
METACAULIM DA CIDADE DE COCAL DE TELHA - PI

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 10 /03 /2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. GILVAN MOREIRA DA PAZ (Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. VICENTE GALBER FREITAS VIANA
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dr. FABRÍCIO VIEIRA DE ANDRADE
Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

“Deem graças a Deus, o Senhor, porque ele é bom; o seu amor dura para
sempre.”

Salmos 136:1

AGRADECIMENTOS

Antes de mais nada preciso agradecer ao meu Deus, por estar sempre presente em minha vida, me conduzido a cada instante, por me fazer compreender que tudo daria certo, que não deveria desistir, obrigada Pai!

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) pela oportunidade de realização do Mestrado, a todos os professores do programa de pós graduação por compartilharem seus conhecimentos.

Gostaria de agradecer em especial, ao meu querido orientador, o Dr. Gilvan Moreira da Paz, por seus ensinamentos, dedicação e paciência ao longo dos anos, por me guiar durante todo o caminho e não ter permitido que eu desistisse, como ele sempre dizia “calma, vai dar tudo certo”. Sou grata por tudo professor!

Agradeço ainda ao técnico do PPGEM, André Felipe, por todo apoio e auxílio nas análises das amostras, aos alunos de iniciação científica Andreza e Kauam, os quais também foram de grande ajuda, deixo ainda meu muito obrigado ao técnico Bernardo da Universidade Federal do Piauí (UFPI), por ter me dado suporte quando precisei. A todos do corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM) por todo as dicas compartilhadas.

Agradeço aos meus pais, Helcia e Valdeli que sempre me incentivaram, mas em especial a minha mãe, minha rainha, que fez e faz de tudo por mim, segurou a minha mão quando tudo estava difícil, me acompanhava nas idas e vindas dentro do Instituto para realização de ensaios e reuniões, sem seu apoio não teria chegado até aqui. As minhas primas Monalisa, Mônica e Sayuri, por todo suporte nesses anos de mestrado e todas as minhas tias, tios, cunhados e minha vó, que sempre estiveram ao meu lado, e não ficavam decepcionados comigo quando eu não aparecia nas reuniões de família, eles entendiam os motivos e minhas sobrinhas queridas, que aprenderam a fazer mais silêncio em casa e que entendiam que alguns dias “a tia wdy” não podia dar atenção a elas pois estava estudando.

Agradeço por fim, aos amigos da pós graduação, Paulysendra, Slanna e Heitor, assim como aos amigos do trabalho, Paulo, Patrícia, Valney e Miguel, por todo suporte e incentivo ao longo dos anos, agradeço também ao Centro Universitário Unifacema pela infraestrutura laboratorial utilizada em parte da pesquisa.

RESUMO

Caulim é um termo genérico utilizado para nomear a rocha que contém a caulinita, um argilomineral composto por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter, ainda, teores variáveis de cátions de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. O metacaulim é um material pozolânico, oriundo da calcinação do caulim. Tanto o caulim quanto seu subproduto, são bastante utilizados nas indústrias cerâmicas e cimentícias. Objetivo deste trabalho foi caracterizar e analisar as propriedades químicas e mecânicas do caulim oriundo da comunidade Queimada Nova, município de Cocal de Telha-PI e do metacaulim obtido após tratamento térmico. O metacaulim foi obtido a partir do caulim após tratamento térmico nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C. O caulim e os metacaulins foram caracterizado por Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Análises térmicas – ATG e Espectroscopia - por FTIR. A avaliação da atividade pozolânica foi determinada através da condutividade elétrica, segundo método de Luxán et al. (1989) e por resistência a compressão, segundo as normas NBR 5752:2014 e NBR 12653:2014. Após as caracterizações foi possível observar através das análises de FRX, DRX e FTIR que a amostra coletada consiste em caulim e que após o tratamento térmico obteve-se o metacaulim. Os estudos da atividade pozolânica pelo método de Luxán et al. (1989), mostram que as amostras calcinadas, denominadas de MK-600 e MK-700 apresentaram os melhores resultados, de acordo com os ensaios de resistência a compressão, todas as amostras podem ser classificadas como material de bom potencial pozolânico. Dessa forma o caulim coletado mostra-se como uma alternativa como matéria prima para obtenção de metacaulim.

Palavras-chave: Caulim. Metacaulim. Atividade pozolânica. Cocal de Telha.

ABSTRACT

Kaolin is a generic term used to name the rock that contains kaolinite, a clay mineral composed of hydrated aluminum and iron silicates, which may also contain varying amounts of cations of alkaline and alkaline-earth elements. Metakaolin is a pozzolanic material, derived from the calcination of kaolin. Both kaolin and its by-product are widely used in the ceramic and cement industries. The objective of this work was to characterize and analyze the chemical and mechanical properties of kaolin from the Queimada Nova community, municipality of Cocal de Telha-PI, and of the metakaolin obtained after heat treatment. Metakaolin was obtained from kaolin after thermal treatment at temperatures of 400°C, 500°C, 600°C and 700°C. Kaolin and metakaolins were characterized by X-Ray Fluorescence (FRX), X-Ray Diffraction (XRD), Thermal Analysis - ATG and Spectroscopy - by FTIR. The evaluation of pozzolanic activity was determined through electrical conductivity, according to the method by Luxán et al. (1989) and by compressive strength, according to NBR 5752:2014 and NBR 12653:2014 standards. After the characterizations, it was possible to observe through the FRX, DRX and FTIR analyzes that the collected sample consists of kaolin and that after the heat treatment metakaolin was obtained. Studies of pozzolanic activity using the method by Luxán et al. (1989), show that the samples that the calcined samples, called MK-600 and MK-700, presented the best results, according to the compressive strength tests, all samples can be classified as material of good pozzolanic potential. Thus, the collected kaolin is an alternative raw material for obtaining metakaolin.

Keywords: Kaolin. Metakaolin. Pozolanic activity. Cocal de Telha.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Minerais exportados no 3º trimestre de 2022.....	14
Figura 2	Solos Argissolos.....	18
Quadro 1	Classificação dos argilominerais	19
Figura 3	Diferentes tipos e morfologias cristalinas do caulim.....	20
Quadro 2	Principais características do caulim	21
Figura 4	Estrutura cristalina da caulinita.....	22
Figura 5	Padrão de difração de raios X da caulinita.....	22
Figura 6	Localização da coleta da amostra.....	29
Quadro 3	Classificação da pozolanicidade	31
Figura 7	Ensaio de condutividade elétrica – Luxán et al. (1989).....	32
Figura 8	Corpos de prova para o ensaio de resistência.....	33
Figura 9	Difratograma do caulim in natura.....	35
Figura 10	Espectroscopia do caulim.....	36
Figura 11	Curva de termogravimetria do caulim.....	38
Figura 12	Difratograma do metacaulim e do caulim.....	40
Figura 13	Espectroscopia do metacaulim e do caulim.....	41
Figura 14	Curva de termogravimetria do metacaulim e do caulim.....	42
Figura 15	Curva de condutividade elétrica – caulim e metacaulim.....	43
Figura 16	Resistência à compressão das argamassas.....	45
Figura 17	Difratograma dos corpos de prova aos 28 dias.....	47
Figura 18	Corpos de prova rompidos após o ensaio de resistência.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química do caulim in natura	34
Tabela 2	Composição química do metacaulim e do caulim.....	39
Tabela 3	Condutividade elétrica do caulim e do metacaulim	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ANM	Agência Nacional de Mineração
CEPRO	Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
IAP	Índice de Atividade Pozolânica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ICDD	International Center of Diffraction Data
IFPI	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MPa	Megapascal (unidade de tensão)
NBR	Normas Brasileira
SGB	Serviço Geológico Brasileiro
UFPI	Universidade Federal do Piauí
UNIFACEMA	Centro Universitário de Ciências e Tecnologias do Maranhão
USGS	United States Geological Survey

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
C°	Graus Celsius
Å	Armstrong

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVO GERAL	17
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 ARGILOMINERAIS	18
2.1.1 Caulinita	21
2.1.2 Metacaulim	23
2.2 A POZOLANICIDADE E OS ARGILOMINERAIS	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 LOCAL DE COLETA DA AMOSTRA	29
3.2 MÉTODOS	29
3.2.1 Preparação da argila	29
3.2.2 Obtenção do metacaulim	30
3.2.3 Caracterização da argila e do metacaulim	30
3.2.4 Estudo da pozolanicidade	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM	34
4.1.1 Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)	34
4.1.2 Padrão mineralógico por Difração de Raios X (DRX)	35
4.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	36
4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO METACAULIM	39
4.2.1 Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)	39

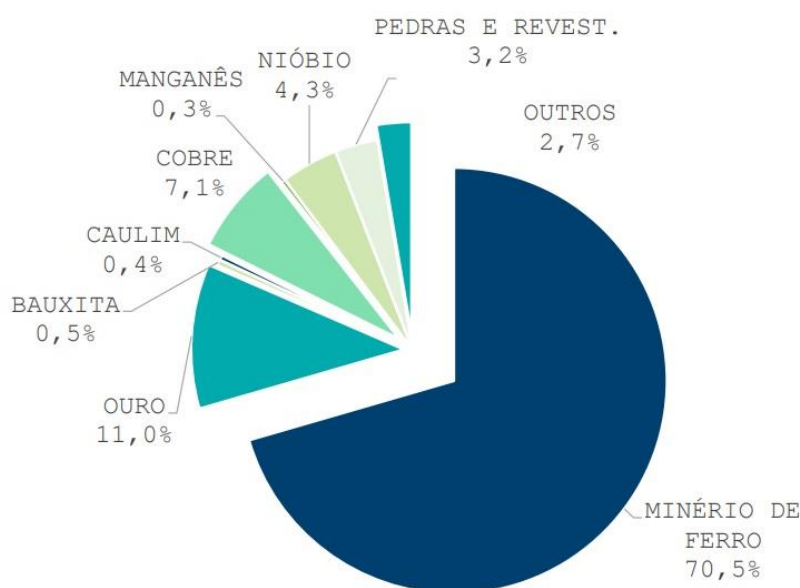
4.2.2 Padrão mineralógico por Difração de Raios X (DRX).....	40
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	41
4.2.4 Análise termogravimétrica (ATG).....	42
4.3 ESTUDO DE POZOLANICIDADE.....	43
4.3.1 Condutividade elétrica.....	43
4.3.2 Resistência à compressão	45
4.3.3 Análise da atividade pozolânica por Difração de Raios X - DRX	46
4.3.4 Padrão de fratura dos corpos de prova	48
5. CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma gama diversificada de recursos minerais, sendo um dos grandes exportadores de minérios do mundo. O setor mineral apresentou um faturamento de 75,8 bilhões de reais, no 3º trimestre do ano de 2022, tendo assim a indústria extrativa mineral como um recurso de extrema relevância para a economia do país (IBRAM,2022).

No terceiro trimestre de 2022, o Brasil faturou 11,6 bilhões de dólares com exportações, os minerais participantes das exportações e seus faturamentos são: bauxita (52,5 milhões), caulim (43,3 milhões), cobre (825,9 milhões), manganês (39,4 milhões), nióbio (506,1 milhões), pedras e revestimentos (377,4 milhões) e outros (310,1 milhões). A participação das exportações pode ser visualizada na Figura 1 a seguir (IBRAM,2022).

Figura 1 - Minerais exportados no 3º trimestre de 2022



Fonte: Comex Stat, apuração IBRAM (2022).

Dentre esses minerais, o Brasil é grande produtor de caulim, argilomineral amplamente estudado e conhecido por suas características físico-químicas e versáteis aplicações industriais (OLIVEIRA,2016). Os principais destinos das exportações do caulim são: Bélgica, Canadá, Estados Unidos, Itália, China, Espanha e Egito (IBRAM,2022).

As principais reservas de caulim existentes no Brasil, encontram-se nos

estados do Amazonas e Pará, juntas representam 98,4% do total de reservas brasileiras, que em 2017 totalizaram aproximadamente 7,2 bilhões de toneladas. O país tem aproximadamente 160 minas do mineral caulim (ANM, 2018, IBRAM, 2020).

Desde a antiguidade que as argilas e os minerais argilosos são utilizados devido sua grande abundância em todo o mundo e suas propriedades diversas. Nos tempos antigos, as argilas eram utilizadas na construção, artefatos de cerâmica e até mesmo na arte. Nos dias atuais as argilas são matérias-primas em diversos produtos, desde usos domésticos até aplicações de alta tecnologia. Na indústria cerâmica, as argilas são utilizadas para produção de telhas, tijolos e azulejos. Além disso são ainda úteis para criar produtos em outros setores, como papel, plásticos, cosméticos, catalisadores, adsorventes, entre outros (DAOU *et al.*, 2020; BERGAYA; LAGALY, 2006; ONDRUŠKA *et al.*, 2018).

Embora o cimento seja o principal produto do setor de construção civil, atualmente, as argilas podem e são utilizadas na produção de cimento convencional, tanto como precursor durante a fase de clínquer quanto como material aditivo (MAÑOSA *et al.*, 2022). A adição de materiais suplementares, é uma das principais estratégias para reduzir a agressividade ambiental associada à produção de cimento, grande consumo de energia e água (JUENGER *et al.*, 2019). Esses materiais, também auxiliam no acréscimo de resistência dos materiais cimentícios, por meio de reações denominadas de reações pozolânicas (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

1.1 JUSTIFICATIVA

O caulim é um dos minerais estratégicos para a balança comercial brasileira, assim compreende-se que o Brasil se destaca como um grande produtor desse mineral no mercado internacional. Só no ano de 2020 a produção brasileira do caulim atingiu 1700 Kilo-toneladas, produto este que além da exportação é aplicado na indústria cerâmica, de impermeabilizante, tintas, papéis, cimento e outros. (IBRAM,2020; MMA,2021).

As argilas são adequadas para a produção de cimento devido a sua composição, alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 , útil tanto como material de adição como material de substituição, e sua ampla disponibilidade (KHALIFA *et al.*, 2020). No entanto, a reatividade dos precursores de argila é escassa, devendo ser realizada uma ativação prévia do material (MAÑOSA *et al.*, 2021).

Dentre as principais técnicas de ativação das argilas (ARSLAN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*,2020;KHALIFA *et al.*, 2020; TOLE *et al.*, 2019 ;ASHOUR, TONY.,2020; ABDELDJOUAD *et al.*, 2020; JASKULSKI *et al.*, 2020), o processo de ativação térmica, tem sido largamente estudado, sendo o caulim um dos tipos de argilas mais utilizadas nas pesquisas (LIEW *et al.*, 2016; YANGUATIN *et al.*, 2017; JASKULSKI *et al.*, 2020; SHARMA *et al.*, 2021; MEHSAS *et al.*, 2021). Ao aquecer o caulim entre 550 e 850 °C por 1h a 12h, a caulinita é transformada em material amorfo denominado de metacaulinita, material este altamente reativo (RASHAD,2013a).

Este material amorfo, obtido após o tratamento térmico, apresenta uma boa reação com o hidróxido de cálcio do cimento (Portlandita), formando produtos hidratados (C-S-H). Esta reatividade pode ser estudada através de sua estrutura cristalina, composição química, comportamento frente ao aquecimento, resistência mecânica e até mesmo diante da condutividade elétrica (ARAUJO, 2016; JASKULSKI *et al.*, 2020).

Destarte, esta pesquisa delimitou-se em obter informações sobre potencial uso de uma matéria-prima abundantemente encontrada na região piauiense, visando estimular a sua utilização, seja em materiais cerâmicos tradicionais ou cimentícios, e o crescimento da indústria.

1.2 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e avaliar a atividade pozolânica do caulim coletado na zona rural do município de Cocal de Telha-Piauí e do metacaulim obtido após seu tratamento térmico.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o caulim por: Fluorescência de Raios X – FRX; Difração de Raios X – DRX; Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR e Análise de termogravimetria – ATG;
- Obter o metacaulim através do tratamento térmico do caulim em diferentes temperaturas (400°C, 500°C, 600°C e 700°C);
- Caracterizar o metacaulim por: Fluorescência de Raios X – FRX; Difração de Raios X – DRX; Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR e Análise de termogravimetria – ATG;
- Avaliar a atividade pozolânica do caulim e metacaulim por DRX, Condutividade Elétrica pelo método de Luxán et al.(1989), ATG e Resistência a compressão, segundo as normas NBR 5752:2014 e NBR 12653:2014.

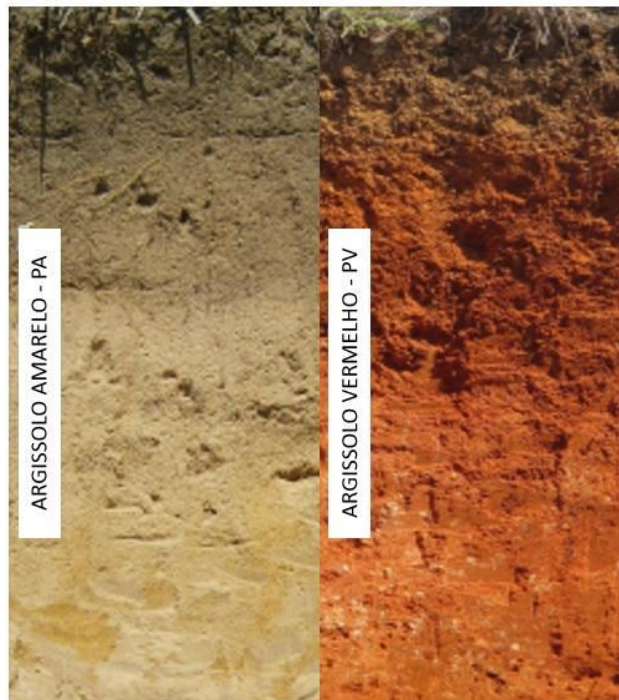
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ARGILOMINERAIS

O solo é uma abundante fonte de minerais, todos os solos originam-se da decomposição de rochas e este fenômeno ocorre por meio de agentes físicos ou químicos, variações de temperatura, a presença de fauna e flora e todos estes processos atuando em conjunto formaram o solo que se tem hoje. As características dos solos e rochas, que lhe deram origem, dependem do teor de minerais presentes, sua densidade, assim como da associação com outras rochas (COELHO et al., 2007).

As argilas são um tipo de solo resultantes do processo de intemperismo de rochas sedimentares sendo as principais constituintes dos solos, vê-se na Figura 2 este tipo de solo presente no Brasil.

Figura 2 - Solos Argissolos



Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2018).

Os tipos de solos de maior predominância, acima de 70% do território nacional é a soma dos solos: Latossolos, Argissolos e Neossolos, destes, 24% da superfície é formada pelo solo do tipo argissolos, e seus minerais predominantes são argilas de atividade baixa (caulinita) e/ou óxidos (EMBRAPA,2022).

Os argilominerais são os minerais oriundos do tipo de solo argiloso, fazem parte do grupo dos feldspatos, constituem a fração mais fina do solo, com dimensões,

geralmente, abaixo de 2µm (micrômetro). Estes podem ser formados por partículas de um único argilomineral, chamados de puros, ou de uma mistura de argilominerais, com um deles sendo predominante, proporcionando aplicações diversas (GOMES, 2002).

São compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter, ainda, teores variáveis de cátions de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita são encontrados, além desses podem ser encontrados minerais não cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989; VISERAS et al, 2007).

Estes minerais são classificados como um grupo de minerais com estrutura cristalina em camadas, denominados assim de filossilicato, apresentando dois tipos de estrutura, uma de tetraedros (SiO_2) e outra de octaedros (AlOH_3). Os filis podem se ajustar entre si formando camadas, compostas por duas ou mais folhas, gerando uma gama de estruturas as quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos (GONÇALVES, 2019; PINTO, 2016) .

Os sistemas tetraédricos são formados por um átomo central de silício com átomos de oxigênio ao seu redor, enquanto os sistemas octaédricos, são formados por um átomo central de alumínio, ferro ou magnésio, com oxigênios ou hidroxilas ao seu redor (PATRÍCIO, 2016; NASCIMENTO, 2018).

De forma geral os argilominerais apresentam-se em 3 tipos e 8 grupos, sendo que os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita, esmectitas e mica, se caracterizam por diferenças na composição química e estruturais. Quadro 1, a seguir.

Quadro 1 - Classificação dos argilominerais

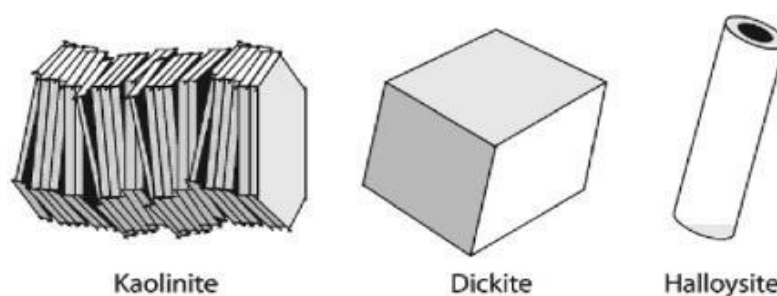
Tipo	Grupo	Subgrupo
1:1	Serpentina-caulinita	Serpentina; Caulinita
2:1	Talco-pirofilita	Talco; Pirofilita
	Esmectita	Saponita; Montmorilonita
	Vermiculita	Trioctaédrica; Diocetaédrica
	Illita	Triocetaédrica; Diocetaédrica
	Mica	Triocetaédrica; Diocetaédrica

	Mica-quebradiça	Tri-Trioctaédrica; Dioctaédrica
2:1:1	Clorita	Di-Dioctaédrica; Di-Trioctaédrica; Tri- Dioctaédrica

Fonte: Adaptado de Scapin (2003).

Os principais grupos dentro a classe argilominerais são caulinita, illita, esmectitas e montmorillonita, o que os diferenciam são o tipo de estrutura, morfologia e as substituições de alguns compostos por outros. Acerca do grupo do caulim encontram-se as espécies de caulinita, dickita, nacrita, e haloisita e pertencentes ao grupo da serpentina tem-se as espécies de antigorita, chamosita, chrisotila e cronstedita (SCAPIN, 2003).

Figura 3 - Diferentes tipos e morfologias cristalina do caulim



Fonte: Meunier e Bruce (2008).

De acordo com a Figura 3, a morfologia do grupo caulim apresenta-se sendo: para caulinita tem-se cristais hexagonais desordenados; cristais de losangos para a dickita e cristalitos tubulares para a espécie haloisita.

Sobre as substituições pode-se exemplificar que no grupo da illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio, na montmorillonita ocorrem substituições e o cátion neutralizante pode ser o sódio, na caulinita praticamente não se tem substituições. Esta diversidade é o que faz com que a indústria faça uso em diversas aplicações (SGB,2014; ABCERAM, 2022).

Segundo os estudos realizados por Viseras et al. (2007), a diferença principal entre o tipo 1:1 e 2:1 vem a ser a sua performance diante da atuação de solventes polares, onde aqueles classificados como 1:1 não se dilatam ao ter contato com o solvente, diferentemente do tipo 2:1 que passam a formar géis de comportamento pseudoplástico, oriunda do aumento da viscosidade.

2.1.1 Caulinita

A caulinita é o argilomineral mais frequentemente encontrado na natureza, caulim é um termo genérico utilizado para nomear a rocha que contém a caulinita. Sua rocha apresenta uma granulometria de característica do tipo fina e tonalidade esbranquiçada, por consequência do reduzido teor de ferro (MEUNIER; BRUCE, 2008).

Este mineral possui pequena área superficial específica, comparando-a com outros minerais, no entanto tem a capacidade de adsorção de pequenas moléculas, proteínas, bactérias e vírus, na sua superfície (LIPSON; STOTZKY, 1983; SCHIFFENBAUER; SOTTZKY, 1982).

Segundo Prasad et al., (1991) o caulim apresenta ainda como características principais as apresentadas na Quadro 2 a seguir.

Quadro 2 – Principais características do caulim

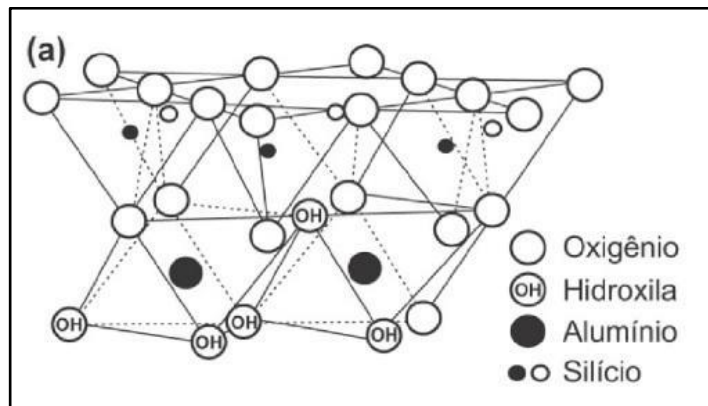
Características	Descrição
Percentual de SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃	48-49%; 36-37%; 0,6-1,0 %
Cor	Branco, incolor, esverdeado ou amarelado
Módulo de ruptura	10 - 31 kgf/cm ² (a 110°C)

Fonte: Adaptado de Prasad et al. (1991).

A caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) é a principal fase presente no caulim, um filossilicato cuja composição teórica é de 46,54% de SiO₂, 39,5 % de Al₂O₃ e 13,96% de água, é possível existir outros elementos em menores percentuais, como exemplo ferro, manganês e potássio (KHAN et al., 2017).

Salienta-se que a presença de qualquer um dos seguintes minerais tipo: alunita, anatásio, biotita, clorita, cristobalita, esmectita, feldspato, gibbsita, haloisita, illita, muscovita, piritita e quartzo, poderão ocorrer, e estes têm o potencial de afetar negativamente as propriedades do caulim como viscosidade e a abrasividade (LUZ et al., 2008; RASHAD, 2013b).

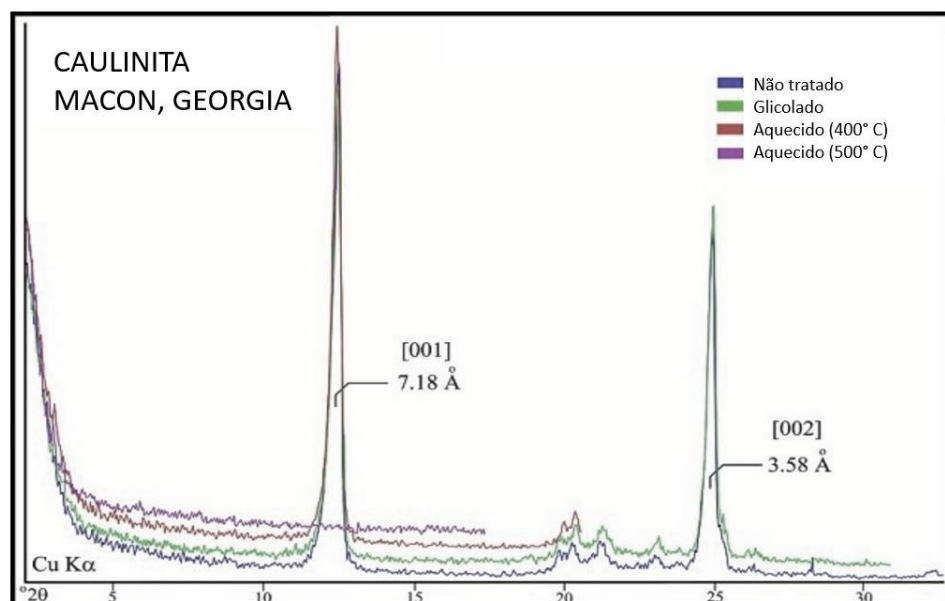
A estrutura cristalina da caulinita, pode ser vista na Figura 4, é constituída por uma folha tetraédrica, um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, uma folha do tipo octaédrica, um átomo de alumínio ligado a oito átomos de oxigênio. Para os minerais do tipo dioctaédricos, tem-se que os sítios estão ocupados por alumínio, enquanto nos trioctaédricos por cátions de magnésio ou ferro (BRITO et al., 2013; PINTO, 2016; USGS, 2022).

Figura 4 - Estrutura cristalina da caulinita

Fonte: Pinto (2016).

Entre as camadas tetraédricas e octaédricas tem-se a presença das hidroxilas, e íons de oxigênio em outra camada adjacente, criando assim ligações de hidrogênio (ELBOKL; DETELLIE, 2006; HU;LIU, 2003).

Analisando-se o padrão de difração da caulinita, Figura 5, percebe-se que: os picos característico deste material encontra-se entre 10° e 15° e próximos de 25° ; com espaçamento basal de aproximadamente $7,0 \text{ \AA}$; Em amostras puras, os membros dioctaédricos deste grupo são facilmente identificados porque se tornam amorfos aos raios X após aquecimento a 550°C e seus padrões de difração desaparecem, assim como a intensidade dos picos diminuem no processo de aquecimento.

Figura 5 - Padrão de difração de raio X da caulinita

Fonte: Adaptado de USGS (2022).

Sobre a utilização deste material, permeia tanto a indústria cerâmica, cimentícia, quanto a têxtil, quando a farmacológica, exemplos: matéria-prima na

fabricação de porcelanas; preparação de pigmentos à base de anilina. Além disso, o caulim tem sido frequentemente utilizado na indústria de cimento e nos materiais alternativos sendo chamados de materiais geopoliméricos (DARÉ et al., 2015; PROVIS; BERNAL, 2014; SOURI *et al.*, 2015).

2.1.2 Metacaulim

A caulinita é um argilomineral muito utilizado na indústria cerâmica e cimentícia, assim como o seu subproduto, o metacaulim. Nas últimas décadas vários estudos buscam sua aplicação como material de substituição, visando o cuidado com a sustentabilidade ambiental, advinda da redução no consumo do cimento (WANG et al., 2017).

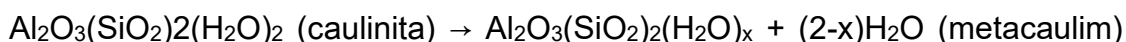
Ao compararmos a temperatura de calcinação envolvida no beneficiamento do caulim (metacaulim), 800°C, com a do cimento, 1450°C, acredita-se que a fabricação do primeiro será mais econômica e menos agressiva, assim como é importante ressaltar que a utilização de pozolânicas em matrizes cimentícias pode ampliar a durabilidade do produto (KHATIB et al., 2018).

O metacaulim é um tipo de pozolana, no qual sozinho não apresenta propriedade cimentícia, mas unindo-se ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) presente em materiais cimentícios, na presença de água, reage e forma produtos com propriedades cimentícias (ABNT 12653:2014; ZHANG et al., 2016).

O caulim pode ser usado de outra forma como material cimentício complementar nas misturas de concreto, conforme já explanado anteriormente, mas esta utilização requer um processo, quer seja tratamento térmico, geralmente a uma temperatura que varia entre 500°C e 800 °C, ou até mesmo de ativação mecânica, para converter o caulim em metacaulim (FITOS et al., 2015; ZHANG et al., 2016; MITROVIĆ; ZDUJIĆ, 2014; ILIĆ et al., 2010; ILIĆ et al., 2016; JASKULSKI et al., 2020).

Em geral, o tamanho da partícula de metacaulim é menor do que as partículas de cimento. As partículas ultrafinas do metacaulim atuam como agente de preenchimento, ocupando os espaços vazios existentes entre as partículas maiores, tem-se então um aumento da densidade de empacotamento (DING; LI, 2002; WANG et al., 2017; SILVA, 2022).

Conforme Abdelli et al. (2017) a fórmula que representa a transformação do caulim em metacaulim pode ser vista a seguir:



(2)

Até uma faixa de 550°C de temperatura, os cristais de caulinita com morfologia hexagonal tendem a ser preservados, ao passar desta faixa, o caulim se transforma em metacaulim, perdendo suas hidroxilas e rearranjando os átomos de silício e alumínio. Ao continuarmos a aumentar a temperatura, passando dos 650°C e próximo dos 800°C, os flocos de caulinita tornam-se mais deformados e localmente condensados em material desordenado, ou seja mais amorfo. Ao atingir temperaturas acima de 900°C, o metacaulim volta a se recrystalizar, gerando a mulita cristalina (BROWN et al. 1985; WHITE et al. 2010a,b apud WANG et al., 2017).

Em outras palavras, durante a obtenção da metacaulinita, ocorre a desestabilização da estrutura cristalina, as cadeia de sílica e alumínio serão quebradas, os grupos de hidroxila (OH^-) presentes em sua estrutura cristalina são perdidos, efeito chamado de desidroxilação, resultando assim em uma configuração energética altamente reativa, amorfa. A desidroxilação do caulim depende de muitos fatores: mineralogia, tamanho de partícula, cristalinidade das matérias-primas e pressão de vapor de água formada (KHAN et al., 2017; JASKULSKI et al., 2020).

Sobre as condições de tratamento térmico, o primeiro autor que pode ser citado como pioneiro no estudo de caulim para obtenção de metacaulim e formação de geopolímeros é Davidovits, que utilizou de 500 a 750°C como temperaturas de calcinação (DAVIDOVITS, 2008). Nas pesquisas propostas por Rashad (2013b) chegou-se à conclusão de que duas horas de calcinação a 800 °C é suficiente para a preparação de metacaulim. No entanto, os autores Krivenko et al. (2014) estimam que a faixa ideal de calcinação deve ser de 600 a 700 °C. Sourì et al. (2015b) concordam em partes com Rashad (2013b) e Krivenko et al. (2014), pois acreditam que a duração da calcinação ótima deve ser de 700°-800°C por três horas.

É possível confirmar a concepção do metacaulim através dos ensaios de análise térmica (TGA, DTG), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (IR). (PTACEK et al., 2010; PTACEK et al., 2011a, PTACEK et al., 2011b, BICH et al., 2009; PTACEK et al., 2014).

2.2 A POZOLANICIDADE E OS ARGILOMINERAIS

Adição é o nome dado às substâncias de caráter silicosas e de granulometria fina, que inseridas ao material cimentício interagem com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produto da hidratação, formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) adicionais, modificando sua microestrutura, esta interação entre a adição e o hidróxido é titulada de reação pozolânica (ABNT, 2010 a,b).

Dentre as adições minerais mais utilizadas comumente tem-se: sílica ativa, cinzas de casca de arroz, argilas calcinadas, metacaulim, cinzas volantes, escórias de alto forno, agregados pulverizados (LIDUÁRIO et al., 2008).

Dentre as citadas, a adição mais estudada vem a ser metacaulinita, que passa por transformações de amorfização de seus constituintes entre 500 °C e 800 °C, faixa que geralmente produz os materiais pozolânicos deste material, pois começando a faixa de 900 °C as fases cristalinas voltam a surgir, reduzindo assim a sua reatividade (RAMACHANDRAN et al., 2002).

O uso de metacaulim em ligantes inorgânicos tem sido estudado a muitos anos, devido à sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio na presença de água originando fases hidratadas, como hidrato de aluminato de tetracálcico, hidratos de silicatos de cálcio, hidratos de silicato de cálcio e alumínio (GAMEIRO et al., 2012).

A característica da reatividade deste material surgir, geralmente, em temperaturas mais baixas, em conjunto com a abundância de seus depósitos, propicia o favoritismo deste material para a produção de materiais aditivos em escalas industriais (GARCIA et al., 2015).

Existem diversos métodos para avaliar o potencial de atividade pozolânica de um determinado material, sendo capazes de auxiliar na escolha das melhores adições a serem utilizadas. No entanto relata-se que alguns podem acabar por desmerecer a capacidade de alguns como sílica de casca de arroz, a sílica ativa e até mesmo o metacaulim.

Diante desta situação apresentada acima, Donatello et al. (2010), aconselham que a avaliação das atividades pozolânicas seja realizada com cautela observando as condições e particularidades do ensaio a ser realizado; orientam ainda que tal avaliação seja realizada por diferentes métodos, e que um deles seja estudar o consumo de portlandita frente ao tempo. Sobre estes diferentes métodos de ensaios tem-se as seguintes pesquisas e seus resultados.

Realizou-se uma pesquisa sobre o uso de adições de sílica ativa, cinza de

casca de arroz e metacaulim em amostras de concreto e observou-se um crescimento de resistência a compressão do concreto que continha tais materiais, em relação ao concreto referência (LIDUÁRIO et al., 2008; SHAFIQ et al., 2015; ZHOU et al., 2017).

No que tange a utilização de adições oriundas dos resíduos de cerâmica vermelha como substitutos do cimento Portland, concluiu-se que as amostras superaram em 14,7% o valor mínimo de consumo de hidróxido de cálcio, verificando-se no difratograma que ocorreu a desidroxilação pois desapareceu os picos correspondentes a esmectita e caulinita e surgimento dos picos referentes ao quartzo e a ilita, evidenciando seu potencial pozzolânico (GARCIA et al., 2015).

Estas características também foram encontradas no estudo de pozzolanicidade das adições de resíduos de tijolos em argamassas, a atividade pozzolânica aumentou com o incremento do teor de fase amorfa nos pós de tijolo e impactou positivamente a resistência das argamassas de cal (NAVRÁTILOVÁ; ROVNANÍKOVÁ, 2016).

Estudos com outras espécies de argilas, in natura e ativadas, foram realizados por Go et al., (2010), e estes identificaram que a atividade pozzolânica da argila foi evidenciada pela redução no teor de hidróxido de cálcio das amostras assim como crescimento da resistência à compressão em argamassas, já nas idades iniciais de 14 e 28 dias, nas quais o cimento parcialmente foi substituído pela argila.

Fernandez et al., (2011) estudaram o potencial de aplicação pozzolânica de três diferentes tipos de argila (caulinita, ilita e montmorillonita), in natura e calcinadas de 600° a 800°C e demonstrou-se que a caulinita destacou-se em comparação com as demais misturas calcinadas, pois teve um processo de decomposição diferente das demais, que resultou em uma relevante perda de cristalinidade, acredita-se que tal resultado é devido ao teor elevado de hidroxilas e sua localização na estrutura cristalina da argila.

A despeito do uso, sílica de casca de arroz, metacaulinita e fíler quartzoso, nos estudos de Hoppe Filho et al. (2017), foram identificadas presença da fase amorfa, devido ao esgotamento da cal nas misturas, salvo a mistura com a casca de arroz, nas amostras que continham metacaulim formou-se além do silicato de cálcio hidratado, sílico-aluminato de cálcio hidratado, o consumo de cal também foi corroborado pelos ensaios de termogravimetria e Chapelle modificado, assim comprovou-se a alta atividade pozzolana das misturas.

Um estudo da pozzolanicidade do metacaulim comercial e produzido em laboratório, (740° a 950°C) foi realizado e como resultado obteve-se que a atividade

pozolânica das amostras produzidas em laboratórios apresentou-se semelhante àqueles produzidos em escala industrial. Importante ressaltar que uma amostra de metacaulim produzido a 800 °C, passou por moagem e que alcançou um aumento de 21% na atividade pozolânica em comparação com sua amostra não moída (FERRAZ et al., 2015).

O uso de metacaulim em ligantes inorgânicos tem sido estudado por muitos pesquisadores ao longos dos anos e Gameiro et al. (2012), realizou um estudo em várias pastas misturadas de cal e metacaulim, com diferentes taxas de substituição de cal por material argiloso, tiveram como resultados, pastas com 50% de substituição apresentaram os melhores resultados quanto à reação pozolânica em idades posteriores, até 180 dias de envelhecimento, e o teor de portlandita diminui com o aumento na substituição por metacaulim.

O uso do metacaulim em substituição parcial ao cimento foi estudado por Souri et al. (2015a), e com isto obtiveram as seguintes informações: o uso da argila caulinita ativados mecânica e quimicamente agilizou a hidratação da mistura de cimento, a presença da reação pozolânica restringiu fortemente o teor de portlandita, assim como a identificação de uma elevada resistência mecânica à compressão nas primeiras idades.

Argilas caulíníficas, contendo mica e quartzo, foram estudadas para avaliação de seu potencial pozolânico mediante tratamento térmico e mecânico, como resultados identificou-se que a atividade pozolânica positiva do caulim, o qual foi ativado termicamente, foi influenciada principalmente pela presença da fase metacaulinita e os sobreposição dos efeitos de, aumento da área superficial específica, grau de amorfização completa da fase de mica (ILIC, et al., 2016).

Abdelli et al. (2017), estudou a característica de metacaulim de diferentes origens, como resultado apontou-se que o tamanho dos grãos (maior que 10µm) conferiu ao metacaulim a capacidade de preencher vazios nas misturas preparadas, limitando assim a porosidade, constatou-se ainda que o consumo de portlandita foi elevado em idades precoces, formando silicatos de cálcio hidratados não existentes anteriormente.

El Diadamony et al. (2016) analisaram a hidratação, resistência e pozolanicidade de pastas cimentícias contendo metacaulim como substituto parcial do cimento, nestes estudos os resultados obtidos foram: a substituição de até 20% de cimento pela adição metacaulim, resultou em aumento da consistência, encurtou os

tempos iniciais de pega, apresentou ainda, elevados valores de resistência à compressão em idades mais iniciais e boa durabilidade.

Dois minérios de caulins com aproximadamente a mesma finura e pureza da caulinita pura foram estudados por Liu et al., (2021), esses concluíram que, a baixa cristalinidade da caulinita favoreceu a atenuação das hidroxilas e solicitou uma menor temperatura de calcinação. As atividades pozolânicas dependem do grau de desidroxilação, quanto maior o grau de desidroxilação, maior será a reatividade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE COLETA DA AMOSTRA

A amostra de argila é oriunda da zona rural, comunidade Queimada Nova, do município de Cocal de Telha - Piauí, a cidade está localizada na macrorregião do meio norte, território de Carnaubais, distante a 116 km da capital, Teresina, destacada em vermelho, com área territorial de 310,291km² e população estimada em 4.908 pessoas (CEPRO,2013; IBGE,2021).

Figura 6 - Localização da coleta da amostra



Fonte: CEPRO-PI (2013).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação da argila

O material foi coletado na zona rural de Cocal de Telha, no Piauí, no período de agosto do ano de 2022. Primeiramente o material passou por um processo de secagem em estufa a temperatura de 110°C por um período de 24 horas, para a perda de umidade livre. Seguindo para a fase posterior de peneiramento, na peneira de malha nº 200, para separar grãos grosseiros e tornar o material de granulometria mais homogênea.

3.2.2 Obtenção do metacaulim

Após a preparação do caulim seguiu-se para a fase de tratamento térmico em diferentes temperaturas, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, com duração de 3 horas de calcinação para cada grupo de amostras.

3.2.3 Caracterização da argila e do metacaulim

As matérias-primas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas, composição química utilizando-se da Fluorescência de Raios X (FRX); análise mineralógica realizada por Difração de Raios X (DRX); análises térmicas (FTIR e ATG). Alguns acrônimos serão utilizados no desenvolver deste trabalho, são eles:

- ❖ CIN -> Caulim in natura
- ❖ MK - 400 -> Metacaulim obtido pela calcinação do caulim a 400°C;
- ❖ MK - 500 -> Metacaulim obtido pela calcinação do caulim a 500°C;
- ❖ MK - 600 -> Metacaulim obtido pela calcinação do caulim a 600°C;
- ❖ MK - 700 -> Metacaulim obtido pela calcinação do caulim a 700°C.

3.2.3.1 Análise de Fluorescência de Raios X - FRX

Para analisar a composição química do material de estudo utilizou-se um espectrômetro de raios-X dispersivo de energia compacta projetado para a análise elementar, aparelho Panalytical - Epsilon3-XL.

3.2.3.2 Padrão mineralógico por Difração de Raios X - DRX

Foi empregada radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha$, na amostra em pó dos materiais estudados na pesquisa, o raio X de varredura (1°C/min) foi feita na faixa de 2θ de 5° a 91°, com aquisição de dados em intervalos de 0,02°C. As fases cristalinas foram identificadas comparando-as com padrões de referência no software denominado XPERTHIGHSCORE PLUS, — conjuntos de banco de dados PDF 2 mantidos pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD).

3.2.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

As medidas de transmitância foram realizadas utilizando o espectrômetro Spectrum 100 Perkin Elmer, técnica de KBr, com 16 varreduras de 4.000 a 400 cm^{-1} , tal ensaio foi realizado em parceria com o Laboratório de Infravermelho do Programa

de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

3.2.3.4 Análise termogravimétrica - ATG

As medidas de ATG foram realizadas para as amostras de caulim e metacaulim, foi utilizado o equipamento DTG-60 Shimadzu, utilizando panelinha de alumina e submetidas a um programa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio, taxa padrão de 100ml/min. Esta análise foi realizada em parceria com o Laboratório de Análises Térmicas do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

3.2.4 Estudo da pozolanicidade

3.2.4.1 Condutividade elétrica – LUXÁN et al.(1989)

Uma das maneiras para estudar a reatividade de um material, possivelmente pozolânico, é por meio do monitoramento da condutividade elétrica deste material frente a soluções saturadas de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), proposto por Luxan et al. (1989). O ensaio tem como base que a reação entre a amostra estudada e o hidróxido de cálcio resulta em um decréscimo da condutividade, já que a quantidade de íons cálcio e hidroxilas diminuem na solução devido ao consumo desses íons pela material formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A classificação da pozolanicidade do material é realizada conforme o Quadro 3 a seguir.

Quadro 3 – Classificação de pozolanicidade

Classificação do material	Variação da condutividade em (mS/cm)
Não pozolana	menor que 0,4
Pozolanicidade variável	entre 0,4 e 1,2
Boa pozolanicidade	maior que 1,2

Fonte: Luxán et al. (1989).

O ensaio foi realizado no laboratório de Saneamento do Instituto Federal do Piauí – IFPI, Campus Zona Sul, no qual adicionou-se 5 g da amostra a ser estudada, caulim e metacaulim, em uma solução aquosa saturada de hidróxido de cálcio com volume de 200 mL a uma temperatura de 40°C sob agitação e mediu-se a variação da condutividade elétrica ocorrida ao longo de 2 minutos.

Figura 7 - Ensaio de condutividade elétrica – Luxán et al. (1989)



Fonte: Próprio autor (2022).

A atividade pozolânica é calculada com base na variação de condutividade a partir do tempo de 0s, até o tempo de 120 s, os materiais do ensaio estão presentes na Figura 7 acima. Uma curva de condutividade pode ser elaborada para auxiliar na compreensão dos resultados.

3.2.4.2 Resistência a compressão – Atividade pozolânica

A determinação da reatividade pozolânica é realizada com base nas normas NBR 5752:2014 - Materiais pozolânicos- Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias e a NBR 12.653:2014 - Materiais pozolânicos requisitos, está por fim estabelece a aceitação se o material obtiver um percentual mínimo de 75% da resistência à compressão da argamassa de referência para atribuir potencial pozolânico à adição mineral ensaiada.

A preparação dos corpos de provas deve ser realizada em duas dosagens diferentes: um grupo de argamassas deverá conter apenas, cimento, areia e água, um outro grupo de argamassas deverá conter 25% em massa do material “supostamente” pozolânico em substituição ao cimento.

O ensaio foi realizado no laboratório de Tecnologia das Construções no Unifacema, na cidade de Caxias - MA. Na Figura 8, é possível observar os corpos de prova preparados para o ensaio.

Figura 8 - Corpos de prova para o ensaio de resistência



Fonte: Próprio autor (2022).

O índice de desempenho com o cimento Portland aos 28 dias, deverá ser calculado com base na seguinte equação, $IAP(28) = \frac{f_{cb}}{f_{ca}} \times 100$, o resultado será em porcentagem, onde f_{cb} é a média das resistências dos corpos de prova moldados com cimento e seu material pozolânico, enquanto o f_{ca} é a resistência média dos corpos de prova moldados apenas com cimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

4.1.1 Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química do caulim in natura pode ser vista na Tabela 1, a seguir, podendo ainda ser comparada à de outros autores.

Tabela 1 – Composição química do caulim in natura

Comp. (%) Autores	SiO₂	Al₂O₃	TiO₂	Fe₂O₃	P₂O₅	CaO	K₂O	Outros óxidos
Autor	63,68	29,85	4,17	1,79	0,21	0,14	0,11	-
Ferraz et al. (2015)	56,84	30,70	0,27	0,89	0,04	0,05	1,53	9,68
Avelino (2017)	69,27	23,09	0,10	1,49	-	0,09	4,27	1,69
Nascimento (2018)	62,45	24,87	0,99	3,33	-	-	5,88	2,48
Keerio et al. (2021)	55,89	23,51	1,14	8,15	-	-	5,89	5,42
Liu et al. (2021)	50,75	33,51	1,19	0,31	-	0,11	0,02	14,12
Mehsas et al. (2021)	56,63	26,15	-	3,70	-	0,33	3,51	9,68

Legenda: - Não contém este óxido

Fonte: Autoria própria (2022).

As caulinitas são compostas basicamente de átomos de silício e alumínio ligados a átomos de oxigênio, no entanto os sítios podem ser ocupados por outros cátions como magnésio ou ferro, justificando assim a presença dos óxidos de Ti, K, Fe apresentados na Tabela 1 (BRITO et al., 2013; PINTO, 2016; USGS, 2022).

O caulim apresenta valores elevados para dióxido de silício que estão relacionados com os minerais esmectita e quartzo advindos da sílica livre e óxido de alumínio formando os argilominerais, caulinita, esses apresentam participação conjunta de 93,53% do total da amostra (FERRAZ et al., 2015; PATRÍCIO, 2016).

É importante ressaltar que a composição encontrada na amostra desta pesquisa se assemelhou com os valores encontrados por Avelino (2017), presente na

Tabela 1, que também estudou amostras de argilas presentes na região piauiense.

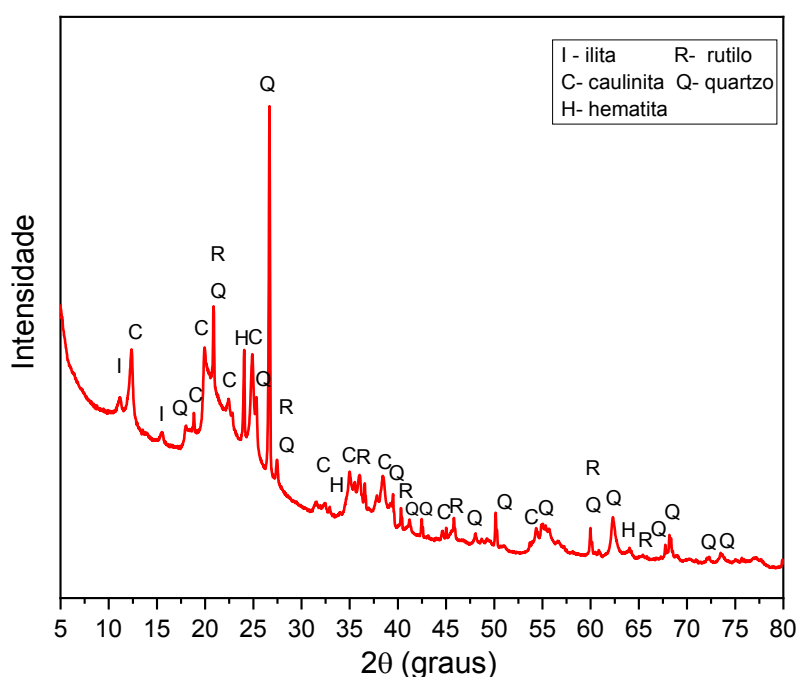
Observou-se ainda a presença de impurezas de baixas concentrações como óxido de potássio (K_2O) que atua como fusível na fabricação dos materiais cerâmicos, (FERRAZ et al., 2015; AVELINO, 2017); pentóxido de fósforo (P_2O_5); e impurezas de concentração mais alta como dióxido de titânio (TiO_2), característicos de argilas do tipo refratárias, estes valores quando elevados, produz a cor acinzentadas nas argilas (NASCIMENTO, 2018).

Com relação às exigências químicas, segundo a NBR 12653 (2014), a amostra de caulim apresentou mais de 95% do somatório dos seguintes componentes $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, o que está acima do valor mínimo exigido de 70% para caracterizar o material como pozolânico e não se encontrou óxido sulfúrico na amostra.

4.1.2 Padrão mineralógico por Difração de Raios X (DRX)

A análise do padrão mineralógico da amostra de caulim pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 – Difratoograma do caulim in natura



Fonte: Autoria própria (2022).

Pela análise do padrão de difração, presente na Figura 9, observou-se que a amostra apresentaram mais de uma fase mineral, por se tratar de uma argila. Tal situação é até esperada, pois sua definição já afirma que é constituída de diversos argilominerais, como quartzo e ilitas.

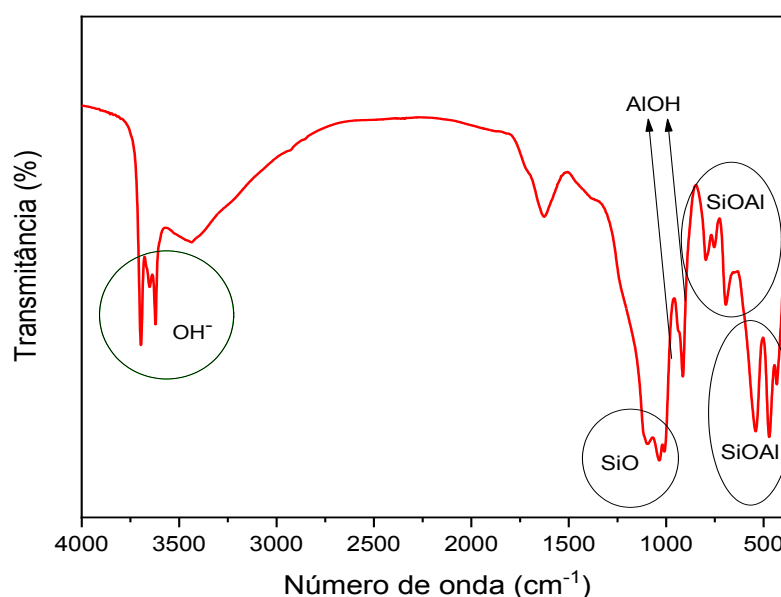
No difratograma pode ser observada a presença da caulinita que apresenta picos agudos nos ângulos 2θ de $12,5^\circ$; 19° ; 20° ; $22,5^\circ$; $25,0^\circ$; $32,5^\circ$; $35,0^\circ$; $37,5^\circ$; $45,0^\circ$ e $54,0^\circ$ (BARBOSA, 2019). Os picos de caulinita de maior intensidades estão localizados nos ângulos 2θ de $12,5^\circ$ e 25° . Também podem ser observados picos de caulinita e quartzo localizadas entre 35° e 40° , picos semelhantes foram encontrados por Oliveira (2016) e Patrício (2016), ao caracterizar resíduos de caulim da região da Paraíba.

Alguns picos referentes a illita são encontrados em $11,0^\circ$; $16,0^\circ$ e $44,0^\circ$, explicando assim a presença de potássio no FRX da Tabela 1; nas amostras estudadas também identificou-se a presença de hematita nos picos de $24,0^\circ$; $33,0^\circ$ e $64,0^\circ$, o que justifica o óxido de ferro presente na composição e picos de rutilo em 21° , 28° , 36° , 41° , corroborando com a presença do dióxido de titânio (DIFFO et al., 2015; FERRAZ et al., 2015; FERNANDEZ et al., 2011; ILIC et al., 2016; KHAN et al., 2017; MANOSA et al., 2022; WAN et al., 2017).

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A curva de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, representada em transmitância, do material in natura (CIN) está representada na Figura 10, a seguir.

Figura 10 – Espectroscopia do caulim



Fonte: Autoria própria (2022).

Os espectros fornecem informações qualitativas sobre a ordem ou desordem da estrutura. Como a caulinita é um argilomineral de folha octaédrico, tendo dois de

três sítios ocupados, um deles ficará vazio, este efeito produz uma distorção na rede e redução na simetria do sítio cristalino, os grupos de hidroxila que ficam na superfície interna se apresentarão com orientações um pouco diferentes, como resultado tem-se a representação característica de bandas como da Figura 10 (RUSSEL,1987;SCHROEDER,2002;FROST, 1995; FROST et al., 2001; VALÁŠKOVÁ et al., 2011; DELLISANTI;VALDRE, 2012; HAMZAOUI et al., 2015; SAIKIA et al., 2003):

Apresentam bandas característicos na faixa de 3500 a 3700 cm^{-1} , ocasionadas pelo estiramento dos grupos de hidroxila (OH^-). A presença de uma banda mais estreita em 3620 cm^{-1} está ligada à camada de gibbsita. Tem-se ainda bandas de grupos hidroxilas de superfícies internas, capazes de formar ligações de hidrogênio associadas a deslocamentos ou substituições isomórficas, que estão presentes próximos de 3700, 3670 e 3650 cm^{-1} (3694, 3668 e 3652 cm^{-1}).

As demais bandas que aparecem e que são característicos das caulinitas estão entre 1100 e 1000 cm^{-1} (1115,1032,1008 cm^{-1}) que corresponde ao estiramento do óxido de silício (SiO) ocasionados por distorções da folha octaédrica e tetraédrica; 789, 754, 538 cm^{-1} (793, 694, 543, 472 e 431 cm^{-1}) típicos de compostos sílico-aluminatos (Si-O-Al); e bandas em 913 cm^{-1} (915 cm^{-1}) compatível com hidróxido de alumínio (Al-OH).

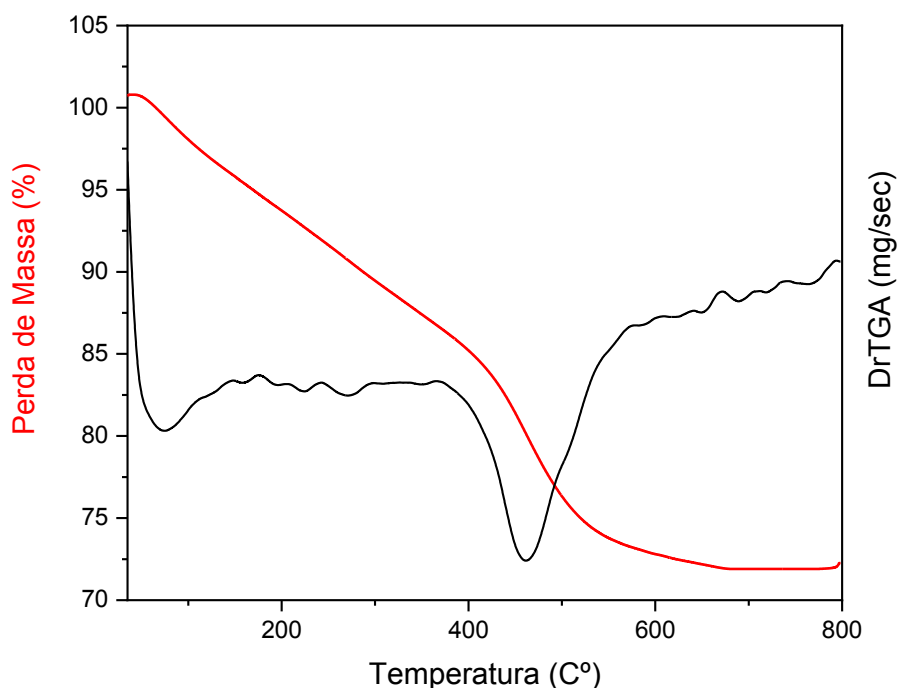
4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise térmica do material in natura (CIN) foi realizada considerando as informações presentes no gráfico de termogravimetria apresentado a seguir.

Os pesquisadores Khatib et al. (2018) e Biljana et al. (2010) concluíram que as mudanças abaixo de 200° C são atribuídas à absorção que ocorre nos poros e nas superfícies e entre 200° C à 450° C, a perda de massa revela a pré-desidratação do processo.

Conforme exposto na Figura 11, da curva de ATG, tem-se que a perda de massa, decorrente do primeiro pico endotérmico, ocorre próximo dos 100°C, é referentes a perda de água de hidratação (DIFFO et al., 2015).

Figura 11 – Curva de termogravimetria do caulim



Fonte: Autoria própria (2022).

A literatura diz que os eventos que ocorrem entre 440°C e 800°C são aqueles responsáveis pela desidroxilação das estruturas de minerais argilosos como as illita, esmectita, clorita e caulinita, perdas de massa próxima de 13%, correspondente a transformação de $\text{SiO}_2 \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}_2 \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, da caulinita em metacaulinita, pela obtenção do sílico-aluminato amorfo (SHVARZMAN et al., 2003; BILJANA et al., 2010; SHAFIQ et al., 2015; LIU et al., 2021).

É perceptível ainda mais um fenômeno endotérmico de perda de massa, entre 400°C e 550°C, com uma perda de massa de aproximadamente 11,46%, fenômeno este que é indicativo da desidroxilação da caulinita e formação de mica (FABBRI et al., 2013; KHATIB et al., 2018).

Conforme exposto por Wang et al. (2017), nas regiões de temperaturas mais altas, a desidratação e a desidroxilação podem se sobrepor, assim como a desidroxilação e a recristalização. Por fim, por volta de 800°C tem-se um leve ganho de massa, característico de decomposição de silicatos, recristalização, formação de mulita e γ -alumínio (NASCIMENTO, 2018; WANG et al., 2017; SHVARZMAN et al., 2003).

Por fim tem-se que este leve ganho de massa que surgiu no início do ensaio, próximo de 80°C, é atribuído a uma adsorção inicial de nitrogênio pelo material.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO METACAILIM

4.2.1 Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos metacaulins produzidos em laboratório a diferentes temperaturas de calcinação (400°C, 500°C, 600°C e 700°C) pode ser vista na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 – Composição química do metacaulim e do caulim

Comp. (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O
CIN	63,68	29,85	4,17	1,79	0,21	0,14	0,11
MK - 400	63,86	30,36	3,74	1,56	0,25	0,12	0,10
MK - 500	62,89	31,17	3,85	1,63	0,18	0,13	0,11
MK - 600	62,60	31,34	3,92	1,64	0,26	0,13	0,11
MK - 700	62,66	31,32	3,83	1,63	0,25	0,13	0,11

Fonte: Autoria própria (2022).

A análise química revela, que os níveis de óxido entre os metacaulins produzidos foram bastante próximos, não diferindo mais que 1,5%, principalmente os óxidos de silício, alumínio e ferro.

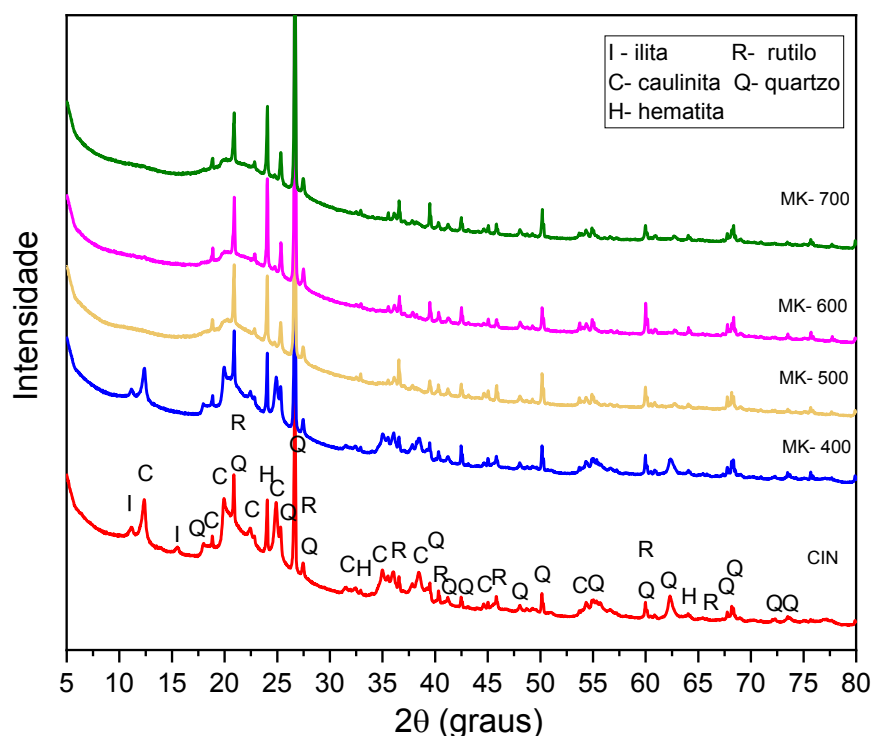
Dentre os metacaulins, o que apresenta o valor mais baixo de alumina é o MK-400, conforme mencionado na Tabela 2, acima. O acréscimo nas percentagens de alumina e decréscimo de silício pode ser interpretado como o rearranjo dos átomos, decorrente da desidroxilação, para a formação dos metacaulins.

De acordo com a NBR 12653:2014, no que tange às exigências químicas as amostras de metacaulim produzidas em laboratório apresentaram mais de 95% do somatório dos seguintes componentes SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃, o que está acima do valor mínimo exigido de 70% para caracterizar o material como pozolânico. E acerca do óxido sulfúrico, não se apresentou em nenhuma das amostras, o seu valor máximo é de 4%.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

O padrão mineralógico das amostras de metacaulim produzidos em laboratório podem ser vistos na Figura 12, a seguir.

Figura 12 – Difratoograma do metacaulim e do caulim



Fonte: Autoria própria (2022).

Observando o difratograma é perceptível que as amostras de MK são bastante semelhantes, à primeira vista, no entanto com um olhar mais atento é possível compreender que os picos de caulinita vão diminuindo à medida que ocorre a calcinação e alguns até desaparecem completamente, são $12,5^\circ$, 25° , 30° e 35° , os cristais da caulinita tendem a ser preservados, mesmo com o aquecimento do caulim, até 550°C , segundo Brown et al. (1985), no entanto na Figura 12, é visível que os principais picos de caulinita desapareceram nesta temperatura.

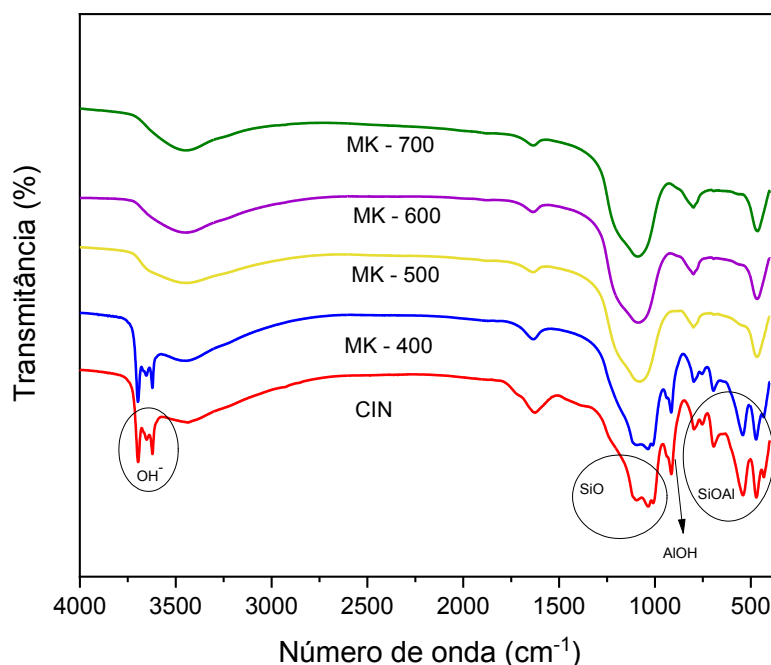
É notório que as mudanças que ocorreram entre CIN e os MK provam a transformação do caulim em metacaulim, pois durante o aquecimento o caulim perde suas hidroxilas e tem seus átomos rearranjados, formando assim a metacaulinita, o que observamos com as reduções dos demais picos, a partir da amostra de MK-500.

Observa-se ainda que juntamente com a caulinita tem-se a illita e está assemelha-se a caulinita, diminuindo a intensidade de seus picos ($11,0^\circ$ e $16,0^\circ$). Os picos de hematita demonstraram pequenas reduções conforme aquecimento das amostras (AUTEF et al. 2013; ABDELLI et al., 2016).

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro das amostras de metacaulim podem ser observados na Figura 13, a seguir.

Figura 13 – Espectroscopia do metacaulim e do caulim



Fonte: Autoria própria (2022).

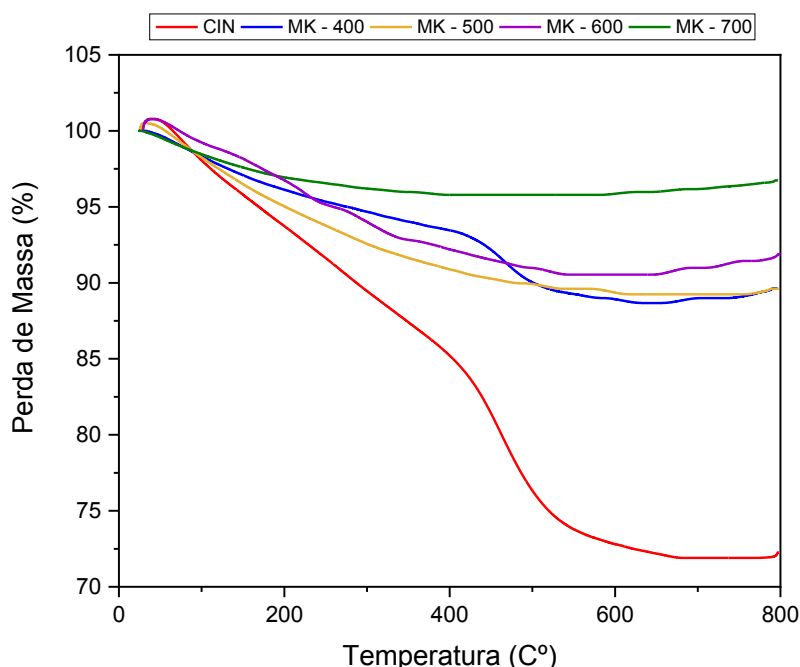
Analisando as bandas presentes nas amostras de metacaulins: A desidroxilação é indicada pela diminuição progressiva da intensidade das bandas de 3700 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} , indicando que a estrutura está tornando-se amorfa, algumas bandas vão se tornando menos acentuadas, MK-500, 600 e 700, logo alguma caulinita ainda ficou remanescente nos metacaulins, indicando uma desidroxilação incompleta. A formação de metacaulim também foi confirmada pela ausência do hidróxido de alumínio em 920 e 940 cm^{-1} e o alargamento da banda entre 1100 e 1000 cm^{-1} é atribuída à sílica amorfa (BICH, et al., 2009).

Schroeder, 2002 afirma que em geral, as amostras em pó, que são preparadas em temperatura ambiente, têm a tendência de apresentar bandas largas e com menores intensidades, devido a moléculas de água absorvidas, geralmente se apresentam próximo de 3400 cm^{-1} e em 1640 cm^{-1} . Para este estudo, tal situação apareceu apenas na banda próximo de 1600 cm^{-1} .

4.2.4 Análise termogravimétrica (ATG)

Com base na Figura 14 a seguir, é possível ver o comportamento térmico das amostras de metacaulim.

Figura 14 – Curva de termogravimetria do metacaulim e do caulim



Fonte: Autoria própria (2022).

Nas amostras de metacaulim a perda de massa é pequena, não se tendo fenômenos endotérmicos significativos, a perda de massa para a amostra MK-400 é de 6,5% no primeiro pico endotérmico, por volta de 100°C, relacionado a perda de água; a segunda perda de massa é de apenas 4,5%, entre 400°C e 550°C, provavelmente de caulinita remanescente, apresenta ainda, um pequeno ganho de massa em torno de 750°C, possível recristalização (ILIĆ et al., 2010; GRELA et al., 2018).

Para a amostra MK-500, percebe-se que apenas um evento é significativo e este vem a ser a perda de massa de 10% que ocorre na faixa de 80°C a 450°C. Sobre a curva de MK-600, observa-se que a primeira perda de massa de 7,5%, está na faixa de 80°C a 350°C, a segunda perda de massa é de 1,6% e encontra-se na faixa de 400°C a 550°C, por volta de 600°C percebe-se um ganho de massa, pequeno mas considerável de aproximadamente 1,5%, podendo estar relacionado a formação de fases cristalinas. No que tange a curva de MK-700, a perda de massa é da ordem de menos de 4%, tendo um acréscimo de massa por volta de 600°C, possível formação de mulita, provando que a desidroxilação atingiu seu máximo.

Ressalta-se que estes resultados de termogravimetria se assemelham bastante com os resultados obtidos por Shvarzman et al. (2003), tanto no formato dos gráficos em si, quanto nas temperaturas utilizadas para calcinações, as diferenças sutis podem ser relacionadas às diferentes origens do material de estudo entre as pesquisas. Infere-se ainda que as baixas perdas de massa das amostras calcinadas, está relacionada ao nível de hidratação, ou seja, devido à baixa concentração de água no produto (GRELA et al., 2018).

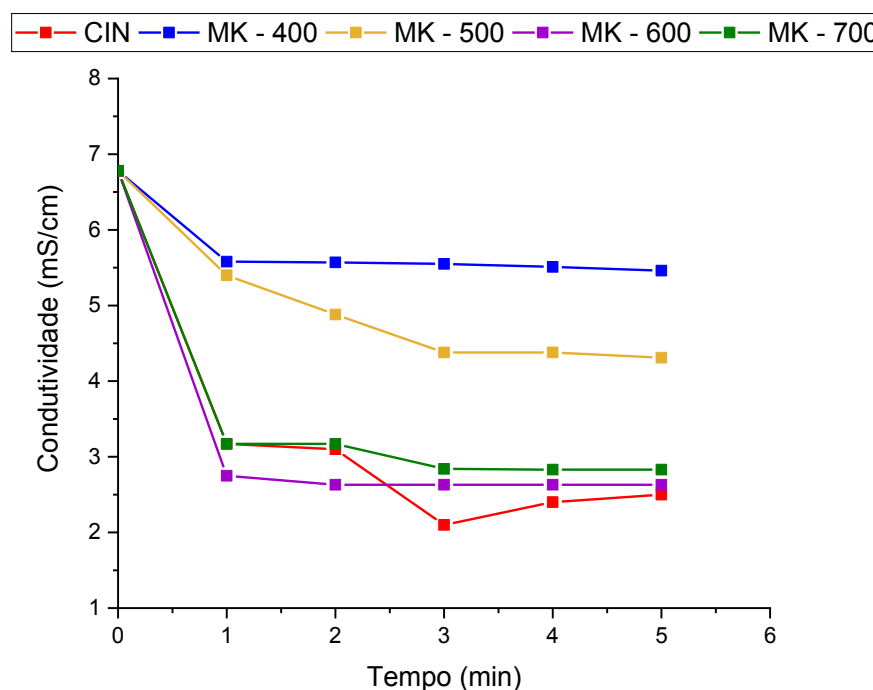
4.3 ESTUDO DE POZOLANICIDADE

4.3.1 Condutividade elétrica

Os valores obtidos no ensaio de condutividade elétrica, pelo método indireto proposto por Luxan et al. (1989) são apresentados na Figura 15 e Tabela 3 de condutividade, presentes a seguir.

Os autores do método em questão afirmam que o tempo necessário para obter resultados confiáveis é de 2 minutos, pois os fenômenos de adsorção são predominantes, assim como neste tempo é possível realizar a classificação pozolânica do material, diante disto resolveu-se realizar o ensaio por 5 minutos, de forma verificar a sua tendência de estabilização.

Figura 15 – Curva de condutividade elétrica - caulim e metacaulim



Fonte: Autoria própria (2022).

Analisando a Figura 15, compreende-se que em todas as amostras, CIN e MK, houve o consumo de hidróxido de cálcio. Somente no primeiro minuto da reação tivemos uma variação de condutividade acentuada.

Tabela 3 – Condutividade elétrica do caulim e metacaulim

Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)					
	0	1	2	3	4	5
CIN	6,78	3,17	3,10	2,10	2,83	2,55
MK-400	6,78	5,58	5,57	5,55	5,51	5,46
MK-500	6,78	5,40	4,88	4,38	4,38	4,31
MK-600	6,78	2,75	2,63	2,63	2,63	2,63
MK-700	6,78	3,17	3,17	2,84	2,83	2,83

Fonte: Autoria própria, 2022.

Com auxílio da Tabela 3 e da Figura 15, vê-se que a variação de condutividade do tempo 0 para o tempo de 2 minutos é em torno de 3,68 para a amostra CIN; 1,21 para a amostra de MK- 400; 1,90 para a amostra de MK- 500; 4,15 para a amostra de MK- 600; 3,61 para a amostra de MK-700.

É possível observar, com base na Figura 15, que a partir do 2º minuto, o consumo de hidróxido já é bem menor, e a curva vai se praticamente retilínea, do terceiro minuto em diante percebemos que a curva vai ficando sem grandes alterações, quase constante, demonstrando que apesar de ainda ocorrer consumo de hidróxido de cálcio, já está se chegando no equilíbrio químico.

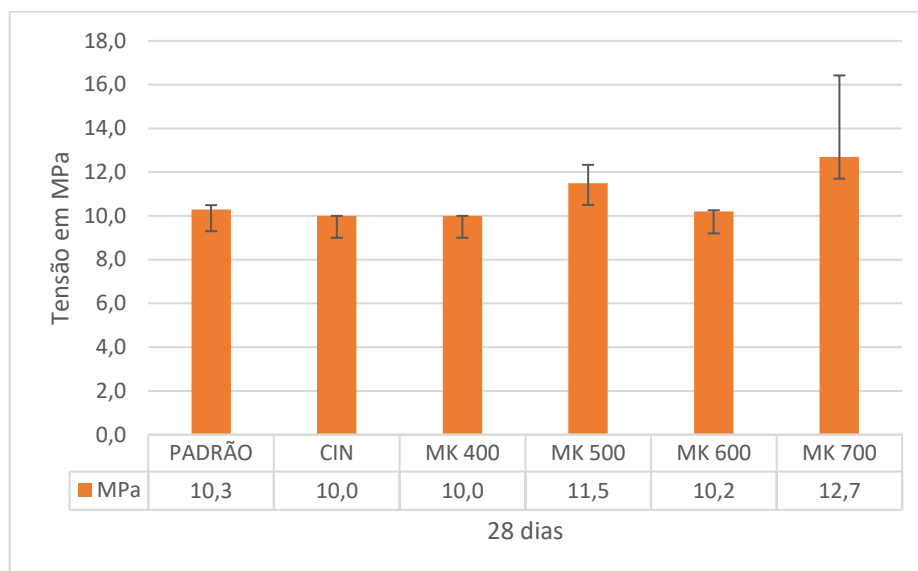
Outra coisa que se observa é que na amostra de CIN, no tempo decorrido de 3 minutos de ensaio houve um leve aumento de condutividade, este sinistro pode ser devido a alguma impureza presente no material, haja visto que o material apresenta uma quantidade considerável de quartzo (BADOGIANNIS et al, 2005).

O que de fato classifica o material em pozolana é a variação de condutividade elétrica decorrida entre o tempo 0, que continha apenas a solução de hidróxido de cálcio e o tempo de 2 minutos no qual já se adicionou a amostra, sendo assim, podemos classificar as amostras como material de boa pozolanicidade.

4.3.2 Resistência à compressão

Os resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão são apresentados na Figura 16, presente a seguir.

Figura 16 – Resistência à compressão das argamassas



Fonte: Autoria própria, 2022.

É possível estudar a pozolanicidade de um material com base na resistência à compressão do mesmo, bastando seguir a NBR 12653:2014 e a NBR 5752:2014, as argamassas com adições deveriam apresentar uma tensão de resistência de no mínimo 75% o valor da amostra padrão, para ser classificada como pozolana.

Conforme exposto na Figura 16, a argamassa padrão, ou seja, aquela o qual não contém nenhuma adição dos materiais aditivos, apresentou uma resistência a compressão de 10,3 MPa, 75% deste valor é 7,7 MPa e o IAP das amostras CIN, MK-400, MK-500, MK-600 e MK-700, respectivamente os seguintes índices de IAP, 97%, 97%, 112%, 99%, 123%, logo, como pode-se observar todas as argamassas que contêm adição, superam este limite.

Resultados positivos nas propriedades mecânicas das argamassas que contém a adição foram vistas por Antoni et al., 2012; Abdelli et al., 2017; Abiodun et al., 2022; Arslan et al., 2020; Barbosa, 2019; Fernandez et al., 2011; Hassannezhad et al., 2022; Keerio et al., 2021; Marfo et al., 2019; Meddah, 2018; Mehsas et al., 2021; Sour et al., 2015; Tebbal et al., 2019; Tironi et al., 2015.

Ao recordar a composição química do MK-400 vê-se que a porcentagem de óxidos desta amostra estava mais próxima dos valores presentes no material in natura, CIN, do que dos demais materiais calcinados, esse comportamento de

semelhança é estendido na análise do DRX, FTIR, ATG.

Em se tratando dos demais materiais calcinados, observa-se que seu comportamento é semelhante entre si, evidenciado mais uma vez pela análise comparativa do FRX, DRX, FTIR, ATG, por isto observa-se que as resistências destes valores ficaram próximas. As argamassas MK-500 e MK-700 apresentaram os melhores desempenho, superando a padrão, a possível explicação vem a ser que estes materiais possam conter mais porcentagens de partículas amorfas do que os demais.

Os bons resultados, vistos em todas as amostras, provam que houve uma adequada interação entre a adição e o cimento, assim denominada de reação pozolânica. Isso foi observado por Ilic et al., 2016, assim como por Liu et al., 2021, esses afirmam ainda que a amorfização, da caulinita favorece a atenuação das hidroxilas e White et al., 2011 que diz que os tratamentos térmicos, produzem falhas de empilhamento na estrutura do material e podem favorecer a reatividade desses.

O tratamento térmico ainda é justificado no ponto de vista que, a temperatura de obtenção de materiais pozolânicos é de no máximo 700°C, como vimos nesta pesquisa, enquanto na produção cimentícia, em larga escala, utiliza-se temperaturas superiores a 1000°C, produções como esta são prejudiciais ao meio ambiente.

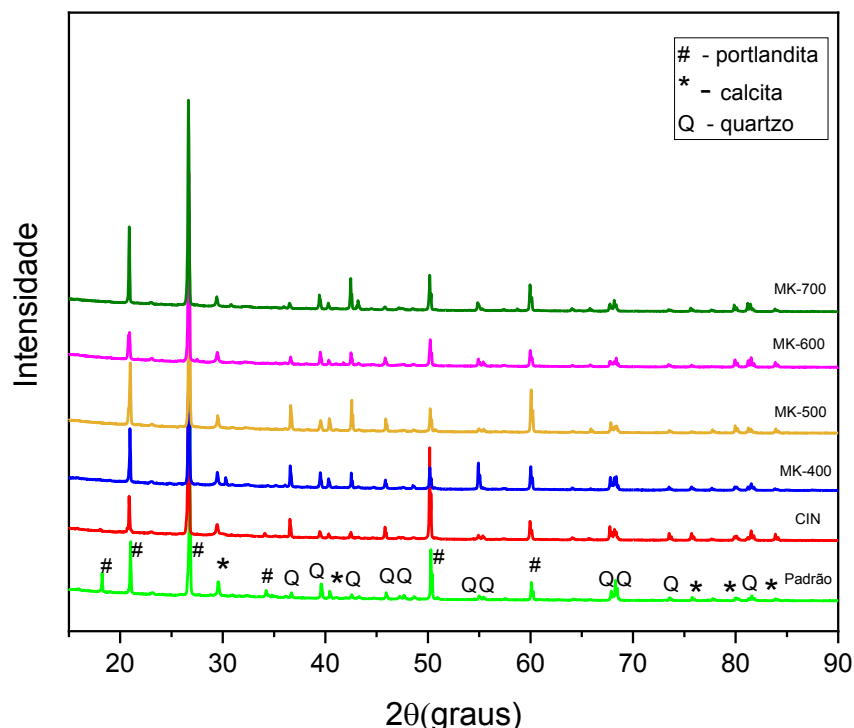
4.3.3 Análise da atividade pozolânica por Difração de Raios X - DRX

Para complementar o ensaio da resistência à compressão e como forma de estudar o comportamento do material durante seu período de hidratação realizou-se a análise do perfil mineralógico das amostras, e as fases formadas foram identificadas e estão presentes na Figura 17, a seguir.

É visível na Figura 17, que as amostras se apresentaram com fases bastante semelhantes, suas diferenças são sutis e se referem basicamente a picos de intensidades reduzidas, na proporção que se tem um metacaulim mais calcinado, e se tem a presença de alguns poucos picos distintos e de menor intensidade.

Este padrão justifica o porquê das resistências à compressão das amostras se tornaram tão próximas, pois as fases e intensidade presentes são semelhantes, assim como já era esperado, quando se compara a composição na fluorescência de raios X, o padrão mineralógico no difratograma, assim como o comportamento térmico no TG e FTIR, destes materiais.

Figura 17 – Difratoograma dos corpos de prova aos 28 dias



Fonte: Autoria própria, (2022).

Na argamassa padrão observa-se um pico de menor intensidade próximo de 2θ 18° e 34° , e picos mais intensos em 2θ 21° e 27° são picos típicos da portlandita, pico presente em 2θ 27° , é menor nas amostras que contêm a metacaulinita, enquanto os picos 2θ 18° e 34° desaparecem por completo, a redução e desaparecimentos de picos de portlandita é esperado haja vista que deve haver a redução do hidróxido de cálcio das amostras, comprovando a ocorrência da reação pozolânica (GO et al., 2010; El DIADAMONY et al., 2016; BARBOSA, 2019).

São vistos ainda picos de quartzo em torno de 2θ a 36° , 38° , 41° , 42° , 46° , 55° , 59° , 68° , 80° nas amostras, esta quantidade de quartzo remanescente, que não reagiu com o cálcio do cimento, vem a ser a parcela que constituiu o componente areia presente nas argamassas cimentícias.

Com olhar mais atento visualiza-se que o pico mais intenso, em 2θ 27° é produzido pela amostra padrão, seguida pela argamassas MK- 500, MK-700 e MK - 600, CIN e por fim MK-400, este detalhe em conjunto com a semelhança no padrão mineralógico reforça o motivo da proximidade nos valores de resistência à compressão.

4.3.4 Padrão de fratura dos corpos de prova

Uma breve análise dos padrões de ruptura foi realizada, como forma de aprimorar os resultados acerca da resistência das argamassas produzidas com o material aditivo, com base na Figura 18, a seguir e segundo a NBR 5739 (1994).

Figura 18 – Corpos de prova rompidos após o ensaio de resistência



Legenda: a-Padrão; b- CIN; c- MK400; d-MK-500; e-MK-600; f-MK-700.

Fonte: Autoria própria (2022).

A respeito da Figura 18, notou-se que o padrão destas rupturas puderam ser classificadas como ruptura do tipo cisalhada, lembrando que como o esforço de cisalhamento ocorre no planos inclinados, ou seja, ele é tangente a área de contato, por este motivo o traçado desta ruptura ocorreu na diagonal do corpo de prova, no plano de 45°, e isto classifica o material como do tipo frágil. Tal fato é comum de ocorrer, são possivelmente oriundos de tensões trativas secundárias e são aceitos por normativas (ABNT,1994; GARCIA et al, 2012).

O fato de ter a classificação como tipo frágil corrobora com a própria característica do material cerâmico, sendo compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, como a porcelana, cimento, o vidro, cujo comportamento mecânico é de rígidos e resistentes no qual sempre exibiram extrema fragilidade e são altamente suscetíveis à fratura (CALLISTER; RETHWISCH,2020).

5 CONCLUSÃO

Minerais como a caulinita e a mica apresentam em suas composições quantidade de sílica maior que de alumina, o que está condizente com as amostras analisadas, entanto os sítios podem ser ocupados por outros cátions como magnésio ou ferro, então compreende-se assim a presença dos óxidos de Ti, K, Fe. O acréscimo nas percentagens de alumina e decréscimo de silício pode ser interpretado como o rearranjo dos átomos, decorrente da desidroxilação, para a formação do metacaulim.

O caulim apresenta valores elevados para óxido de silício (63,68%), o caulim in natura (CIN) e o metacaulim (MK) produzido em laboratório apresentaram mais de 95% do somatório dos seguintes componentes $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, o que está acima do valor mínimo exigido de 70% para classificação como pozolana.

Analisando a mineralogia das amostras, viu-se que, segundo o difratograma as amostras de CIN e MK são semelhantes, à primeira vista, no entanto vê-se que os picos de caulinita vão diminuindo de intensidade à medida que ocorre a calcinação das amostras e alguns até desaparecem completamente como os picos de 2θ de $12,5^\circ$, 25° , 30° e 35° , a illita presente segue os mesmos passos da caulinita, tem seus picos reduzidos e outros desaparecem, assim como os picos de hematita que também tiveram pequenas reduções em suas intensidades conforme aquecidas.

Com o estudo do FTIR, observou-se bandas que aparecem e são característicos das caulinitas entre 1100 e 1000 cm^{-1} ($1115, 1032, 1008\text{ cm}^{-1}$), esses correspondem ao estiramento do óxido de silício (SiO) ocasionados por distorções na rede, compreende-se a presença da desidroxilação pela diminuição progressiva da intensidade das bandas de 3700 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} , indicando que a estrutura está tornando-se amorfa, assim como pela ausência do hidróxido de alumínio em 920 e 940 cm^{-1} e o alargamento da banda entre $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída à sílica amorfa.

Dentro do estudo térmico observou-se, tem-se que as perdas de massas, decorrentes do primeiro pico endotérmico, ocorre próximo dos 100°C , são referentes a perda de água de hidratação, perceptível dois fenômenos endotérmicos de perda de massa, mais acentuado na amostra in natura, já nas amostras de metacaulim a perda de massa é pequena, não se tendo fenômenos endotérmicos significativos. A amostra de MK-500, foi a única que apresentou apenas um único evento de perda de massa, que ocorreu na faixa de 80°C a 450°C .

Em se tratando da condutividade elétrica do material, compreende-se que em todas as amostras, natural ou calcinada, obteve um consumo de hidróxido de cálcio considerável, no primeiro minuto o consumo de hidróxido é bem acentuado, a partir do segundo minuto o consumo de hidróxido já é bem menor, do terceiro minuto percebe-se poucas alterações, os valores obtidos são quase constantes, demonstrando que apesar de ainda ocorrer consumo de hidróxido de cálcio, já está se chegando no equilíbrio químico. Para todas as amostras obteve-se produtos com boa atividade pozolana.

Sobre o ensaio de resistência a compressão, o qual tem relação com o índice de atividade pozolânica, notou-se que a argamassa padrão, obteve uma resistência a compressão de 10,3 MPa, e segundo a NBR 12653:2014 às argamassas com adições deveriam apresentar um limite mínimo de resistência de 75% sobre valor desta, assim sendo, todas as argamassas que continha adição, superaram este limite.

Apesar dos valores de resistência não terem sido tão elevados, como encontrado em outras literaturas, apresentou-se, de forma geral, bons resultados demonstrando que os seus componentes químicos interagiram adequadamente com o hidróxido de cálcio na presença de água, originando as fases hidratadas, atestando assim a denominada de reação pozolânica.

Sugestões para trabalhos futuros

- ❖ Realização da microscopia eletrônica de varredura nas amostras in natura e dos corpos de prova.
- ❖ Utilizar diferentes percentagens de composição para a preparação das argamassas.
- ❖ Adição de outros materiais na composição da argamassa, formando estruturas binárias ou ternárias.
- ❖ Realizar o estudo por granulometria a laser das amostras de caulim e metacaulim.
- ❖ Realizar o estudo quantitativo das fases presentes no difratograma das amostras.
- ❖ Aplicar outros métodos de beneficiamento no preparo das amostras como por exemplo a moagem.
- ❖ Acompanhar o padrão da difração nas argamassas ao longo de outras idades de cura.
- ❖ Analisar a viabilidade econômica da produção em larga escala do cimento convencional e do cimento com uso do caulim como substituto parcial.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.894**. Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739**. Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**. Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ABCERAM. **Materias Primas Naturais**. São Paulo. Disponível em <<https://abceram.org.br/materias-primas-naturais/>> Acesso em out.2022.

ABDELJOUAD, L. et al. **Effect of Clay Content on Soil Stabilization with Alkaline Activation**. *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, 5 (4), 2019.

ABDELLI, K, et al. **Influence of the pozzolanic reactivity of the Blast Furnace Slag (BFS) and metakaolin on mortars**. *Energy Procedia*, 139 (224-229), 2017.

ABIODUN, Y. O. et al. **Mineralogical Properties of Kaolin and Metakaolin from Selected Areas in Nigeria and Its Application to Concrete Production**. *West Indian Journal of Engineering*, 42 (1), 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO - ANM. **Série estatística: Sumário Mineral**. Brasília – Distrito Federal. Disponível em < <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral> > Acesso em dez.2022.

ANTONI, M, et al. **Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone**. *Cement and concrete research*, 42(12), p.1579–1589, 2012.

ARAÚJO, E. H. A. D. Estudo da amorfização do caulim para aplicação como material pozolânico. **Dissertação** (Mestrado) - Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

ARSLAN, F, et al. **Effect of high temperature on the performance of self-compacting mortars produced with calcined kaolin and metakaolin**. *Construction and Building Materials*, 256 (119497), 2020.

ASHOUR, E. A., TONY, M. A. **Eco-friendly removal of hexavalent chromium from aqueous solution using natural clay mineral: activation and modification effects.** *SN Applied Sciences*, 2 (1-13), 2020.

AUTEF, A., et al. **Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis.** *Powder technology*, v. 250, p.(33-39), 2013.

BADOGIANNIS, E., et al. **Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion.** *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 81 (457–462), 2005.

BARBOSA, E. P. Estudo da produção e caracterização de metacaulinita para utilização como material cimentício. **Dissertação** (Mestrado) - Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

BERGAYA, F., LAGALY, G. **General introduction: Clays, clay minerals, and clay science.** *Developments in clay science*, (1–18), 2006.

BICH, C., et al. **Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin.** *Applied Clay Science*. 44, (194–200), 2009.

BILJANA, R. et al. **Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin.** *Hemjska industrija*, 64 (4), 2010.

BRITO, C., et al. **Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro.** *Química Nova*. São Paulo, 36, (40-45), 2013.

BROWM, I., et al. **Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance: II. High-temperature transformations of metakaolinite.** *Journal of the American Ceramic Society*, 68 (298–30), 1985.

CALLISTER JUNIOR, W. D., RETHWISCH, D. G.. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 10ed. *Rio de Janeiro: LTC*, 2020.

COELHO A., et al.. **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades.** *Química Nova*. São Paulo, 30(146-52), 2007.

DAOU, I., et al. **Probing the dehydroxylation of kaolinite and halloysite by in situ high temperature x-ray diffraction.** *Minerals*, 10 (480), 2020.

DARÉ, R. G., et al. **Significância dos argilominerais em produtos cosméticos.** *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, São Paulo, 36, 2015.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications.** *Institut Géopolymère*, Saint-Quentin, France, 2008.

DELLISANTI, F., VALDRE, G.. **The role of microstrain on the thermostructural behaviour of industrial kaolin deformed by ball milling at low mechanical load.** *International journal of mineral processing*, 102 (69-77), 2012.

DIFFO, B. K., et al. **Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers.** *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3 (130-138), 2015.

DING, J.T.; LI, Z.J. **Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete.** *Materials Journal*, 99 (393-398), 2002.

DONATELLO, S., et al. **Comparison of test methods to assess pozzolanic activity.** *Cement and Concrete Composites*, v.32, n.2, p.(121-127), 2010.

ELBOKL, T. A., DETELLIER, C. **Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.6, n.5-6 p.(950-955), 2006.

El-Diadamony, H. et al. **Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes.** *Jornal Housing and Building National Research Center - HBRC*, v.14, n.2, p.(150-158), 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIOS - EMBRAPA. **Classes de solos do Brasil.** Brasília – Distrito Federal. Disponível em<
<https://www.embrapa.br/documents/1355219/1529306/Poster+Classes+de+Solos+do+Brasil/5e839114-06b6-2005-38e1-c32021db1732>> Acesso em set.2022.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIOS - EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos.** Brasília – Distrito Federal. Disponível em<
<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094003/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos>> Acesso em set.2022.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIOS - EMBRAPA. **Solos brasileiros.** Brasília – Distrito Federal. Disponível em<
<https://www.embrapa.br/tema-solos-brasileiros/solos-do-brasil>> Acesso em set.2022.

FABBRI, B. et al. **Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin.** *Applied Clay Science*, v.73, p.(2-10), 2013.

FERNANDEZ, R., et al. **The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite.** *Cement and concrete research*, v.4. n.1, p.(113-122), 2011.

FERRAZ, E., et al. **Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: a direct methodology.** *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, v.12. n.3, p.(289-298), 2015.

FITOS, M., et al. **Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin.** *Applied Clay Science*, v.116, p.(182-192), 2015.

FROST, R. L. **Fourier transform raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite**. *Clays and clay minerals*. v. 43. n. 2, p.(191-195), 1995.

FROST, R.L., et al. **Mechanical treatment of kaolinite**. *Journal of Colloid and Interface Science*,v. 239, p.(458–466), 2001.

GAMEIRO, A., et al. **Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing**. *Thermochimica Acta*, v.535, p.(36-41), 2012.

GARCIA, A., et al. **Ensaio dos Materiais**. 2ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GARCIA, E. et al. **Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de São Paulo**. *Cerâmica*, v.61, p.(251-258), 2015.

GOMES, C. S. F. **Argilas: Aplicações na Indústria**. *O Liberal*, Câmara de Lobos, Região Autónoma da Madeira, p.(338), 2002.

GONÇALVES, M. V. B. Síntese e caracterização de nanotubos de haloisita a partir de argilominerais presente em rejeitos de mineração de ferro. **Dissertação** (Mestrado) - Engenharia de Materiais. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

GO, S. S., et al. **Pozzolanic activity of Hwangtoh clay**. *Construction and Building Materials*, v.24, n.12, p.(2638-2645), 2010.

GRELA, A., et al. **Characterization of the products obtained from alkaline conversion of tuff and metakaolin**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.133, n.1, p.(217-226), 2018.

HAMZAOU, R., et al. **Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process**. *Powder Technology*, v.271, p.(228–237), 2015.

HASSANNEZHAD, K., et al. **Effect of Metakaolin and Lime on Strength Development of Blended Cement Paste**. *Construction Materials*, v.2, n.4, p. (297-313), 2022.

HOPPE FILHO, J., et al. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado**. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, 22, 2017.

HU, Y.-H; LIU, X.-W. **Chemical composition and surface property of kaolins**. *Minerals Engineering*, v.16, n.11, p.(1279-1284),2003.

ILIC, B. R., et al. **Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin**. *Hemijaska industrija*, v. 64, n.4, p.(351-356), 2010.

ILIC, B.R., et al. **Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic**

activity of kaolin containing mica. *Applied Clay Science*, v.123, p.(173-181), 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Cidades e estados.** Rio de Janeiro. Disponível em<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pi/cocal-de-telha/panorama>> Acesso em out.2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. **Mineração em números.** Belo Horizonte - Minas Gerais. Disponível em<<http://ibram.org.br/mineracao-em-numeros/>> Acesso em dez.2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. **Publicações.** Belo Horizonte - Minas Gerais. Disponível em<<https://ibram.org.br/publicacoes/?txtSearch=&checkbox-section%5B%5D=1236>> Acesso em dez.2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. **Portal da Mineração.** Belo Horizonte - Minas Gerais. Disponível em< <https://portaldamineracao.com.br/wp-content/uploads/2021/03/Economia-Mineral-Brasileira-IBRAM-2020.pdf>> Acesso em dez.2022.

JASKULSKI, R., et al. **Calcined clay as supplementary cementitious material.** *Materials*, v.13, n.21, p.4734, 2020.

JUENGER, M.C.G., et al. **Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights.** *Cement and Concrete Research*. v.122, p.(257–273), 2019.

JUENGER, M.C.G., SIDDIQUE, R. **Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete.** *Cement and Concrete Research*, v.78, p.(71–80), 2015.

KEERIO, M.A., et al. **The Effect of Local Metakaolin Developed from Natural Material Soorh on Selected Properties of Concrete/Mortar.** *Silicon*, v.14, p.(1807–1816), 2022.

KHALIFA, A.Z., et al. **Advances in alkali-activation of clay minerals.** *Cement and Concrete Research*, v.132, p.106050, 2020.

KHAN, M. I., et al. **The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin.** *Applied Clay Science*, v.146, p.(152-161), 2017.

KHATIB, J. M., et al. **Supplementary Cementitious Materials in Concrete.** *Woodhead Publishing*, v. 493 p.511, 2018.

KRIVENKO, P., et al. **A review on alkaline activation: new analytical perspectives.** *Materiales de Construcción*, v.64, p.(315), 2014.

LIDUÁRIO, A., et al. **Estudo da influência de adições pozolânicas e minerais no concreto.** *Furnas*, 2008.

- LIEW, Y.-M., et al. **Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review**. *Progress in Materials Science*. v.83, p.(595–629), 2016
- LIPSON, S.M, STOTZKY, G. **Adsorption of reovirus to clay minerals: effects of cation-exchange capacity, cation saturation, and surface area**. *Applied and environmental microbiology*, v. 46, n.3, p.(673-682), 1983.
- LIU, Y., et al. **Influence of kaolinite crystallinity and calcination conditions on the pozzolanic activity of metakaolin**. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management*, p.(39-56), 2021.
- LUXÁN, M.P., et al. **Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement**. *Cement and concrete research*,v.19, n.1, p.(63-68), 1989.
- LUZ, A.B., et al. **Caulim**. *Rochas e minerais industriais do Nordeste: usos e especificações*. cap.12, 2ed. p(256-290), 2008.
- MAÑOSA, J., et al. **Water treatment sludge as precursor in nondehydroxylated kaolin-based alkali-activated cements**. *Applied Clay Science*, v. 204, 2021.
- MAÑOSA, J., et al. **Potential reactivity assessment of mechanically activated kaolin as alternative cement precursor**. *Applied Clay Science*, v.228, p.106648, 2022.
- MARFO, K. K., et al. **The physico-mechanical influence of dehydroxylized activated local kaolin: A supplementary cementitious material for construction applications**. *Case Studies in Construction Materials*, v. 12, p.00306, 2020.
- MEDDAH, M. S. et al. **Performances evaluation of binary concrete designed with silica fume and metakaolin**. *Construction And Building Materials*, v. 166, p.(400-412), 2018.
- MEHSAS, B., et al. **Development of supplementary cementitious materials from Algerian kaolin: elaboration of metakaolin and assessment of pozzolanicity**. *Innovative Infrastructure Solutions*, v. 6, p.50, 2021.
- MEUNIER, A., BRUCE, V. **The origin of clay minerals in soils and weathered rocks**. *Springer Science & Business Media*, 1ed., p. (12-20), 2008.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Boletim do Setor Mineral**. Brasília - Distrito Federal. Disponível em <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/boletim-do-setor-mineral/boletim_sgm_dez2021_digital_7-edicao.pdf/view> Acesso em dez 2022.
- MITROVIĆ, A., ZDUJIĆ, M. **Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay**. *International Journal of Mineral Processing*, v.132, p.(59-66), 2014.

NASCIMENTO, R. A. Caracterização de argilomineral proveniente da região sudeste do estado de São Paulo por difração de raios x: cristais orientados. **Monografia** (Graduação). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

NAVRÁTILOVÁ, E., ROVNANÍKOVÁ, P. **Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars.** *Construction and Building Materials*, v.120, p.(530-539), 2016.

OLIVEIRA, G. C. D. Desenvolvimento de argamassa colante utilizando resíduo de caulim. **Dissertação** (Mestrado) - Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, 2016.

ONDRUŠKA, J., et al. **Influence of mechanical activation on DC conductivity of kaolin.** *Applied Clay Science*. v.154, p.(36–42), 2018.

PATRÍCIO, A. C. L. Potencial de adsorção do resíduo do beneficiamento do caulim. **Dissertação** (Mestrado) - Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, 2016.

PINTO, C.S., **Curso básico de Mecânica dos Solos.** São Paulo: Oficina de Textos, 2016.

PRASAD, M. S., et al. **Kaolin: processing, properties and applications.** *Applied Clay Science*, v.6, n.2, p.(87-119), 1991.

PROVIS, J. L., & BERNAL, S. A. **Geopolymers and related alkali-activated materials.** *Annual Review of Materials Research*, v.44, p.(299-327), 2014.

PTÁČEK, P., et al. **Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study.** *Thermochimica Acta*, v. 501, p. (24-29), 2010.

PTÁČEK, P., et al. **The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique.** *Powder Technology*. v. 208, p.(20–25), 2011a.

PTÁČEK, P., et al. **Midinfrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin.** *Journal of Solid State Chemistry*. v.184, p.(2661–2667), 2011b.

PTÁČEK, P., et al. **Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite.** *Powder Technology*, v.264, p.(439–445), 2014.

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

RASHAD, A.M. **Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer–An overview.** *Construction and Building Materials*. v.41, p.(751-765), 2013b.

RAMACHANDRAN, V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**, New York, United States of America: *Chemical Publishing Company*, p.308, 1969.

RAMACHANDRAN, V. S., et al. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Ottawa, Canadá: *William Andrew*, p.691, 2002.

RUSSEL, J.D., **Infrared spectroscopy of inorganic compounds. Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy**. New York, United States of America: *Wiley*, 1987.

SAIKIA, N.J., et al. **Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam India**. *Applied Clay Science*, v.24, p.(93–103),2003.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**, São Paulo: *Edgard Blücher*, v.1, 1989.

SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): ensaios de argilominerais. **Dissertação** (Mestrado) - Ciências, Tecnologia Nuclear. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SCHIFFENBAUER M, STOTZKY G. **Adsorption of coliphages T1 and T7 to clay minerals**. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 43, n.3, p. (590-596), 1982.

SCHROEDER, P.A. **Infrared Spectroscopy in clay science: Teaching Clay Science**, v. 11, p.(181-206), 2002.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL - SGB. **Minerais Argilosos**. Brasília - Distrito Federal. Disponível em<
<http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Minerais-Argilosos-1255.html>> Acesso em nov.2022.

SHAFIQ, N., et al. **Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete**. *Construction and Building Materials*, v. 81, p.(313–323), 2015.

SHARMA, M., et al. **Limestone calcined clay cement and concrete: a state-of-the-art review**. *Cement and Concrete Research*, v.149, p.106564, 2021.

SHVARZMAN, A., et al. **The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite**. *Cement and Concrete Research*, v.33, n.3, p.(405-416), 2003.

SILVA, A. A. P. (2022). Microconcretos de alta resistência contendo polímero superabsorvente e metacaulim. **Dissertação** (Mestrado) - Estruturas e Construção Civil. Universidade de Brasília, Brasília, 2022.

SOURI, A., et al. **Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement**. *Cement and Concrete Research*, v.77, p.(47-59), 2015a.

SOURI, A., et al. **An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment.** *Applied Clay Science*, v.103, p.(34-39), 2015b.

SUPERINTENDÊNCIA DE ESTUDOS ECONÔMICOS E SOCIAIS - CEPRO-PI. **Piauí em Números: Situação Socioeconômica.** Teresina – Piauí. Disponível em< http://www.cepro.pi.gov.br/download/201310/CEPRO13_aab5263f9a.pdf> Acesso em out.2022.

TEBBAL, N., RAHMOUNI, Z. E. A. **Rheological and Mechanical Behavior of Mortars with Metakaolin Formulation.** *Procedia Computer Science*, v. 158, p.(45–50), 2019.

TIRONI, A., et al. **Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays.** *Procedia Materials Science*, v.8, p.(211–217), 2015.

TOLE, I., et al. **Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders—review.** *Mineralogy and Petrology*, v.113, p.(449-462), 2019.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS - Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. **Kaolinite.** New York - United States of America. Disponível em< <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm>> Acesso em set.2022.

VALÁŠKOVÁ, M., et al. **Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures.** *Applied Clay Science*, v.54, p.(70–76), 2011.

VISERAS C., et al. **Uses of Clay minerals in semisolid health care and therapeutic products.** *Applied Clay Science*, v. 36, p.(37-50), 2007.

WANG, F., et al. **Metakaolin.** *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials.* RILEM Technical Committee, v. 25, p.(153-179), 2018.

WHITE, C.E., et al. **Combining density functional theory (DFT) and pair distribution function (PDF) analysis to solve the structure of metastable materials: the case of metakaolin.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.12, p.(3239–3245), 2010a.

WHITE, C.E., et al. **Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.114, p.(4988–4996), 2010b.

YANGUATIN, H., et al. **Pozzolanic reactivity of kaolin clays, a review | Reactividad pozolánica de arcillas caoliníticas, una revisión.** *Revista Ingeniería de construcción*, v.32, p.(13–24), 2017.

ZHANG, Z. H., et al. **Geopolymer from kaolin in China: An overview.** *Applied Clay Science*, v.119, p.(31-41), 2016.

ZHANG, L. J., et al. **Comparison of microwave and conventional heating routes for kaolin thermal activation.** *Journal of Central South University*, v.27, n.9, p.(2494-2506), 2020.

ZHOU, D. et al. **Sustainable infrastructure development through use of calcined excavated waste clay as a supplementary cementitious material.** *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p.(1180-1192), 2017.