

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE POZOLANAS NO BRASIL (*)

Yushiro Kihara(**)

e

Jorge Kiyoshi Shukuzawa

Associação Brasileira de Cimento Portland

Av. Torres de Oliveira, 76 - C. Postal 30886

CEP 05347 - Jaguaré, São Paulo, SP.

ABSTRACT: CONTRIBUTION TO THE STUDY OF POZZOLANS IN BRAZIL

Pozzolans are very important to the cement industry. They are one of the alternatives to economize fuel, through the manufacture of pozzolanic cement; they also provide many advantages to the making and performance of concrete. The purpose of the present study is to present a general approach of the distribution of available and potentially available pozzolans in Brazil, as well as to describe chemically and mineralogically some of the materials. Fly ashes, by-products of the thermoelectrical plants, represent nowadays about 90% of the pozzolans added to the cement, and are restricted to the Southern region of the country. Clays, although having a broad distribution in the country, are less used because of the great amount of thermal energy need to develop the pozzolanic activity. Diatomaceous and acid volcanic rocks are, at first, potentially pozzolanic materials.

INTRODUÇÃO

A necessidade de diminuir o consumo de energia, imposta pela crise do petróleo, particularmente após 1974, vem requerendo de todos os setores um esforço no sentido de otimizar o emprego de energia. Na indústria cimenteira, uma das alternativas para atenuar o problema é incrementar o uso de pozolanas, com conseqüente economia de um produto mais nobre e energeticamente mais dispendioso, que é o clínquer de cimento

portland. Entretanto, o incremento da utilização de pozolanas carece de um conhecimento mais íntimo desses materiais e é com esse intuito que este trabalho apresenta as características mineralógicas de algumas pozolanas nacionais e sua disponibilidade para utilização em cimentos pozolânicos.

Pozolanas são materiais naturais ou artificiais, silicosos e aluminosos que por si só não possuem poder aglomerante, mas que em presença de água, à temperatura ambiente, reagem com hidróxido de cálcio, dando compostos de poder aglomerante(1; 27). Não se consideram pozolanas aqueles materiais inertes que, em

condições excepcionais de finura ou de reação (tratamento hidrotérmico com vapor de água a pressões e temperaturas elevadas), podem dar lugar a compostos hidráulicamente ativos. Desse modo, o quartzo por exemplo, quando finamente moído e misturado com cal, forma silicatos cálcicos hidratados por tratamento em autoclave(2).

A Figura 1 mostra a distribuição da composição química das pozolanas no diagrama ternário $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, comparativamente a outros materiais.

A aplicação da pozolana remonta a séculos anteriores a era cristã. Seu nome tem origem na localidade de Pozzoli ou

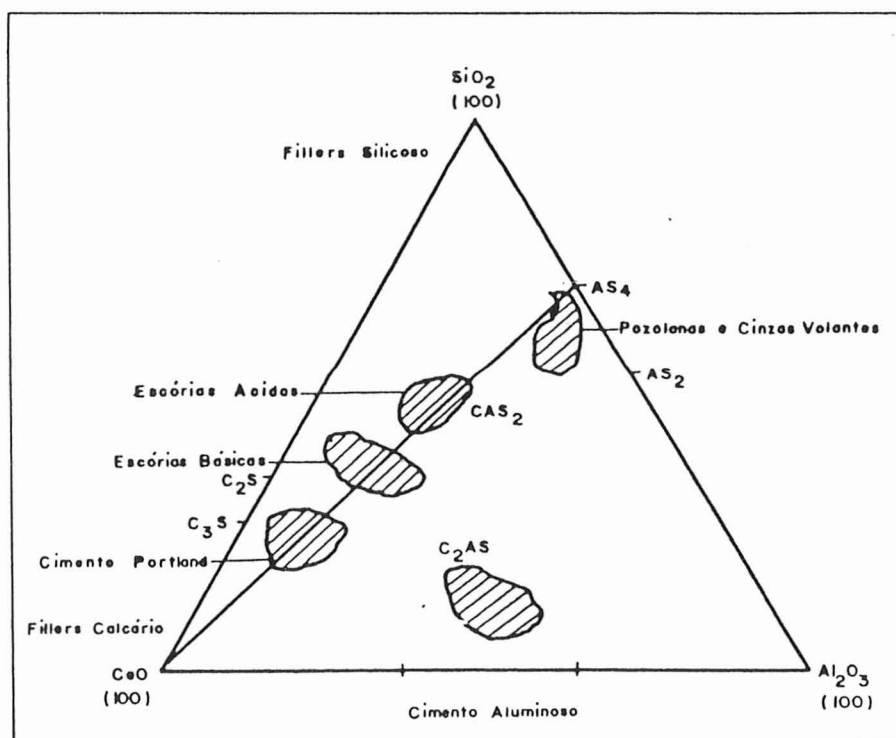


Figura 1 — Composição química das pozolanas em relação a outros materiais.

(*) Trabalho apresentado ao XXV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, Paraná, Abril de 1981.

(**) Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

Puzzioli, ainda hoje existente na Itália, com esse nome, onde havia e ainda há materiais de origem vulcânica de excelentes propriedades pozolânicas. Com o desenvolvimento da aplicação das pozolanas, os romanos estenderam seu uso para as áreas mais remotas do Império Romano. A utilização da pozolana foi muito difundida até o século XIX, quando foi inventado o cimento portland por Joseph Aspdin, que o patenteou em 1824, embora as investigações que possibilitaram a fabricação do cimento portland remontassem a Vicat em 1818. Atualmente, com as exigências técnicas cada vez maiores impostas a certos tipos de obras, verificou-se que o emprego de pozolanas permitia um melhor desempenho do concreto. São comentadas, a seguir, algumas das vantagens advindas da utilização de materiais pozolânicos.

a) reação álcali-agregado — determinados tipos de agregados tem a propriedade de reagirem com os álcalis liberados durante a hidratação do cimento, provocando expansões no concreto endurecido, caracterizadas por trincas e fraturas. A adição de pozolanas pode diminuir a intensidade da reação álcali-agregado, devido à reação dos compostos da pozolana com os álcalis do cimento, impedindo que esses reajam com a sílica "ativa" dos agregados.

b) resistência química ao ataque de águas agressivas — as águas agressivas são aquelas que contém, em dissolução, compostos suscetíveis de atacar e decompor os ligantes hidráulicos. Tem-se constatado como elementos agressores do cimento: água do mar, águas sulfatadas, soluções alcalinas, águas puras e águas saturadas de anidrido carbônico. Na prática, tem-se observado que a aplicação de pozolanas conferem resistência química ao concreto, principalmente às águas sulfatadas.

c) permeabilidade do concreto — a influência dos materiais pozolânicos na permeabilidade do concreto parece estar ligado ao fato de funcionarem como material de enchimento dos poros da pasta de cimento devido à sua alta finura, reduzindo, desse modo, a permeabilidade do concreto.

d) resistência mecânica — concretos com pozolanas diminuem a resistência à com-

pressão até a idade de 28 dias e, as idades mais avançadas, é de se esperar que apresentem valores mais altos, em relação a concretos similares sem pozolana. A resistência à tração de concretos com pozolanas torna-se maior que os equivalentes sem pozolana após 7 dias.

e) calor de hidratação — embora misturas de concreto com pozolanas e sem pozolanas desprendam a mesma quantidade de calor, a distribuição do calor é mais uniforme em concretos com pozolana, contribuindo, em pequena parcela, para evitar o trincamento de estrutura maciças.

f) trabalhabilidade da mistura fresca — as pozolanas aumentam a plasticidade do concreto fresco e diminuem a exsudação de água e a segregação.

A classificação dos materiais pozolânicos não é simples, pois o termo pozolana engloba materiais de naturezas e origens distintas, mas que, entretanto, apresentam comportamento semelhante quando são misturados com água e cal. Mielenz et al(3), em 1949, dividiram os materiais pozolânicos em dois grupos: pozolanas naturais e sub-produtos industriais (pozolanas artificiais). Pozolanas naturais são materiais que apresentam atividade pozolânica no estado natural ou que podem ser facilmente transformados em pozolanas, incluindo-se nessa categoria cinzas e tufos vulcânicos, argilas, folhelhos e diatomitos; sub-produtos industriais incluem cinzas volantes, cinzas de folhelhos betuminosos, cinzas de coque e tijolos ou telhas moídos, sendo que o componente com atividade pozolânica desses materiais é o argilomineral desidroxilado acima de 500°C.

Mais recentemente, Massazza(4), em 1974 e Sersale(5), em 1980 propuseram classificações, também baseadas na origem dos materiais pozolânicos, onde consideram pozolanas naturais apenas os materiais que não requerem tratamentos para modificação da composição química ou mineralógica. No grupo das pozolanas artificiais encontrar-se-iam subprodutos industriais e materiais resultantes de modificações químicas ou estruturais que, originalmente, possuíam pouca ou nenhuma atividade pozolânica, como, por exemplo, as argilas e folhelhos não-calcinados acima de 500°C.

Considerando a divergência dos pesquisadores quanto à classificação das pozolanas, adotou-se neste trabalho o esquema de classificação proposto por Massazza(4) no VI Congresso Internacional de Química do Cimento, realizado em 1974, em Moscou.

POZOLANAS NATURAIS

Materiais de Origem Piroclástica (Vulcânica) — São formados a partir de erupções vulcânicas, que expõem o magma no estado fundido na atmosfera, cujo resfriamento brusco dá origem a minúsculas partículas vitrificadas bastante reativas. Por outro lado, erupções não explosivas produzem cinzas vulcânicas menos reativas, por causa do menor grau de vitrificação, decorrente de um resfriamento mais lento. Materiais vulcânicos parcialmente inconsolidados podem formar depósitos que apresentam certa coesão, constituindo os tufos vulcânicos. Dentre os depósitos piroclásticos, apenas os de composição ácida e ricos em vidro, ou contendo zeólitos, apresentam atividade pozolânica, segundo as conclusões de Turriziani e Schippa(6). De acordo com Sersale(5), a composição química desses materiais varia entre os seguintes limites: $\text{SiO}_2 = 45 - 60\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 15 - 30\%$; $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{álcalis} \cong 15\%$ e perda do fogo menor que 10%. Mineralogicamente são formados por uma pequena quantidade de minerais cristalizados imersos numa massa vítrea abundante. A Tabela I apresenta a composição química de algumas rochas vulcânicas de diversas procedências, empregadas como pozolanas.

As pozolanas de origem piroclástica ocorrem principalmente na Europa, em países como Itália, Alemanha e Rússia. Os depósitos piroclásticos da região de Roma e Nápoles constituem os depósitos mais antigos explorados e estudados até hoje. Quimicamente, as pozolanas da região de Nápoles são mais ricas em sílica, enquanto as de Roma contém mais cal. Do ponto de vista mineralógico, apresentam diferenciações importantes sendo as pozolanas romanas do tipo leucítico, contendo feldspatóides (leucita), augita e olivina, ao passo que as napolitanas são do tipo álcali-traquítico,

TABELA I									
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ROCHAS VULCÂNICAS UTILIZADAS COMO POZOLANAS(4)									
Pozolana	P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Itália	3,05	53,08	18,20	4,29	9,05	1,23	3,08	7,61	0,65
Itália	4,03	45,47	19,59	9,91	9,27	4,52	0,85	6,35	0,16
Alemanha	11,10	52,12	18,29	5,81	4,94	1,20	1,48	5,06	—
Alemanha	7,41	62,45	16,47	4,41	3,39	0,94	1,91	2,06	—
França	0,24	46,60	17,60	11,80	9,84	5,58	3,14	1,76	0,02
Grécia	4,8	63,8	13,0	5,7	4,0	2,0	3,8	2,5	—

apresentando feldspato alcalino (sanidina) e, mais raramente, inclusões de plagioclásios e piroxênios.

No Brasil, as áreas onde ocorrem rochas ligadas ao vulcanismo ácido são restritas, sendo o vulcanismo básico o mais frequente. Ocorrências de vulcanismo ácido são encontrados nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, na região Nordeste e no Leste da Amazônia. No Estado do Rio Grande do Sul, no topo do Planalto Meridional Brasileiro, tem sido encontrados derrames mais ácidos de rochas vulcânicas, inclusive com alto teor de fase vítrea. Na região de Lavras — Caçapava do Sul, foram estudados e caracterizados por Mau(7), tufos e brechas piroclásticas ácidas. Leinz(8) na rodovia Três Forquilhas até o alto da Serra das Tainhas, descreveu derrames de rochas vulcânicas ácidas, de espessuras de 10, 20 m, onde o teor de vidro vulcânico, em média, foi maior que 50%. Sartori(9), ao estudar as rochas vulcânicas da região de Santa Maria, encontrou derrames que continham teores de vidro de até 73%, associados a riólitos. Tais rochas, classificadas como vitrófiros, tiveram suas idades determinadas em 120 milhões de anos (Cretáceo).

No Estado do Paraná ocorrem rochas vulcânicas ácidas do grupo Castro com 450 a 500 milhões de anos de idade, pertencente ao período Cambro-Ordoviciano, nos arredores de Piraí do Sul e Castro, tendo sido descritos por Trein(10). São formações de natureza riolítica, comportando riólitos, aglomerados vulcânicos, tufos, brechas e ignimbritos. A formação Guaratubinha, próxima a São José dos Pinhais, a Sudoeste

de Curitiba, apresenta também, ocorrências vulcânicas ácidas de idades não conhecidas, podendo entretanto, ser correlacionadas com o Grupo Castro e Itajaí. Na região Nordeste, têm sido descritas ocorrências de vulcanismos ácido-intermediário, representados por riólitos e dacitos no Grupo Jaibaras de Idade Pré-Cambriana. Próximo a Recife/PE, associado ao granito do cabo de Santo Agostinho, ocorrem riólitos, tufos e aglomerados vulcânicos de idade cretácea. No Leste da Amazônia, na região compreendida pelo Rio Iriri até a Serra de Cubencraquem, encontram-se rochas vulcânicas ácidas, pertencentes a formação Iriri do grupo Uatumã, representados por riólitos, riódacitos, ignimbritos e piroclastos, de idades pré-Cambrianas (Araújo)(11).

Estudos recentes desenvolvidos em rochas basálticas por Faure(12) na França, tem evidenciado uma certa pozolanidade desse tipo de rocha, o que torna atraente o estudo dos basaltos que ocorrem, em abundância, na bacia do Paraná. No Brasil, ainda não se tem notícias de pesquisas sistemáticas, visando o estudo e aproveitamento de rochas vulcânicas ácidas como pozolanas. O vulcanismo ácido, do tipo piroclástico, é pouco frequente e pouco estudado no Brasil. Entretanto, devido a ocorrência de rochas vulcânicas ácidas, como alto teor de vidro, torna-se interessante e necessário, sob o ponto de vista econômico, o desenvolvimento de estudos e pesquisas sistemáticas, visando o possível aproveitamento destas rochas como pozolanas. **Materiais de Origem Sedimentar** — Nesse grupo enquadram-se as argilas, os cherts

opalinos e as chamadas terras diatomáceas ou diatomitos. As argilas são simplesmente sedimentos ou rochas sedimentares e, embora possam combinar quantidades consideráveis com cal, o seu uso sem calcinação como pozolana não é recomendado, por reduzir a resistência mecânica da mistura.

Chert é uma designação geral utilizada para sedimentos muito compactos, compostos de opala, calcedônia e quartzo cripto-cristalino ou microcristalino ou mistura desses componentes. Os cherts opalinos são rochas duras, compactas e, em geral, contém mais de 80% de sílica, principalmente sob a forma de opala. Mielenz(13) cita os cherts opalinos como as melhores pozolanas para o controle da reação álcali-agregado.

A terra diatomácea ou diatomito é um material pulverulento, muito leve, formado por minúsculas frústulas silicosas de algas diatomáceas (sílica amorfa), de formas alongadas, discóides ou irregulares, que possuem um intrincado sistema interno de poros. Os esqueletos dos diátomos possuem dimensões que variam de 10 a 500µm, estando a superfície específica geralmente compreendida entre 17.000 e 45.000 cm²/g. Segundo Mielenz(13), são as pozolanas naturais que, juntamente com os cherts opalinos, apresentam maior atividade. Contudo, no estado natural devem ser utilizados com cautela, porque exigem um consumo elevado de água, devido à morfologia das partículas. Consequentemente, há uma diminuição da resistência mecânica e resistência aos ataques de águas agressivas, provocando também, uma maior retração do concreto. Experiências realizadas por esse autor evidenciaram que há um aumento da resistência mecânica, quando a diatomita é aquecida a 750°C-1000°C. Quimicamente apresentam variação no teor de sílica de 58% a 91% e, em geral, apresentam impurezas tais como: argila, quartzo, halita, matéria orgânica, etc. Como exemplo da composição desses materiais, cita-se o trabalho de Souza Santos(14), que estudando o diatomito da Lagoa João Gomes, Vitória da Conquista, Bahia, encontrou as seguintes composição: sílica de diatomáceas = 82,3%, caulinita = 6,2%, matéria orgânica = 4,46% e umidade = 5,35%. Na Tabela II,

TABELA II						
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DIATOMITOS						
Procedência	P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1. Estados Unidos	8,29	85,97	2,30	1,84	traços	0,61
2. Estados Unidos	11,93	60,04	16,30	5,80	1,92	2,29
3. Lagoa Gracuí - CE	7,7	75,03	9,3	0,6	traços	
4. Lagoa dos Doidos - RN	10,8	72,7	10,5	2,9	traços	
5. Ibiquara - BA (amostra M)		79,9	14,8	1,62	0,43	0,15

1 - 2 = Mielenz(3).

3 - 4 = Abreu(15).

5 = Souza(16)

é possível visualizar a composição química de diatomitos de diversas procedências; ou também a referência(34). No Brasil; o diatomito é encontrada nas baixadas, terras pantanosas e no fundo das lagoas, formando camadas puras ou contaminadas de argilas. Há também, depósitos em terras enxutas ou lugares elevados, onde em épocas mais antigas foram depositadas em ambiente aquoso. De acordo com Abreu(15), as jazidas conhecidas no Brasil são formações Pleis-

tocênicas e Contemporâneas de diatomáceas de água doce. Ocorrem em quase todo o território nacional (Figura 2), sendo que as reservas mais importantes encontram-se nos Estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro e Santa Catarina(16).

No Estado do Ceará, encontra-se diatomitos nas inúmeras lagoas que bordejam a costa atlântica do Estado, tanto ao Norte como ao Sul de Fortaleza, tendo sido estimadas as suas reservas em torno

de 550.000 t. No Estado do Rio Grande do Norte, os depósitos estão nas lagoas ou em áreas extensas dos baixios de aluviões, riachos ou rios. Atualmente as reservas estão concentradas nos municípios de Ceará-Mirim e Macaíba, com reservas estimadas em aproximadamente 700.000 t de diatomito. Na Bahia, as reservas estão localizadas, principalmente, nos municípios de Vitória da Conquista, Mucugê, Ibiquara e Morro do Chapéu. Suas reservas são estimadas em 500.000 t. No Rio de Janeiro, os depósitos estão concentrados no município de Campos, com reservas ainda desconhecidas que podem atingir 200.000 t. No Estado de Santa Catarina, os depósitos encontram-se nos municípios de Jaguaruna e Imbitubá, com reservas medidas de 787.000 t. As reservas brasileiras medidas, no início da década de 70, tinham sido avaliadas em 1.577.577 t(16).

POZOLANAS ARTIFICIAIS

Cinzas Volantes — Cinza volante é o sub-produto de usinas termoeletricas resultante da combustão de carvão mineral. É o resíduo sólido, finamente dividi-



Figura 2 — Ocorrências de diatomito no Brasil.

do, proveniente da combustão do carvão mineral pulverizado, coletado por ciclones mecânicos e precipitadores eletrostáticos ou combinação destes. Devido à alta temperatura alcançada durante a queima do carvão, a maioria dos minerais (a maioria deles costuma ser argilo-minerais) que se encontram no carvão, se fundem, formando pequenas gotas que ao se resfriarem bruscamente, transformam-se em partículas esféricas vítreas. De acordo com Paprocki(17), as cinzas formadas a temperaturas de 1200°C-1400°C podem ser utilizadas no

cimento, mas a alta qualidade pode ser obtida somente a 1500°C-1700°C.

Quimicamente são materiais sílico-aluminosos que, segundo as investigações realizadas por Jarrige(18), apresentam grandes variações químicas entre as diferentes partículas, mas que não refletem na composição química global. Na Tabela III, é possível visualizar a composição química de cinzas volantes de vários países, inclusive do Brasil.

Mineralogicamente, as cinzas volantes são constituídas principalmente por material vítreo sílico-aluminoso, com pe-

quenas quantidades de Fe, Na, K, Ca, Mg e Ti, sendo que o teor de vidro pode ser considerado como um dos índices de qualidade de uma cinza. Os outros componentes mineralógicos cristalizados são quartzo, mulita, magnetita e hematita, podendo se encontrar, também, material carbonoso.

A tabela IV apresenta a composição mineralógica de várias cinzas obtidas por Kokubu(19), Simons e Jeffery(21) e Watt e Thorne(22). Em caráter experimental, são apresentados também, os teores de quartzo, mulita e carbono,

TABELA III									
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CINZAS VOLANTES									
Cinzas Volantes	P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Japão	0,73	57,96	25,86	4,31	3,98	1,58	0,34	1,49	2,15
USA	7,83	44,11	20,81	17,49	4,75	1,12	1,19	0,73	1,97
Grã-Bretanha	3,86	46,16	26,99	10,44	3,06	1,96	1,59	0,90	3,26
França	3,72	48,45	25,89	8,07	5,95	2,36	1,01	0,64	3,94
Alemanha	3,72	41,13	24,39	13,93	5,06	1,85	0,77	—	—
Rússia	—	55,08	25,97	7,83	5,08	1,81	1,63	—	—
Brasil (PR)	12,86	39,59	13,40	27,01	—	—	0,83	—	—
Brasil (SC)	5,44	56,60	30,13	5,09	0,15	0,55	—	0,25	1,08
Brasil (RS)	0,54	71,00	20,60	5,38	0,16	0,59	2,09	0,13	1,50
Brasil (RS)	1,21	64,70	26,20	3,29	1,12	0,85	0,15	0,70	1,85

Tabela adaptada de Kokubu(19) e Soares(20).

TABELA IV					
COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DE CINZAS VOLANTES					
Componente	Cinzas do Japão (1)	Cinzas da Inglaterra		Cinzas dos Estados Unidos	Brasil (4)
		(1)	(2)		
Quartzo	5,4 - 11,8%	2,2 - 8,5%	1 - 6,5%	até 4%	15 - 26%
Mullita	7,8 - 18,2%	6,5 - 14%	9 - 35%	até 16%	até 26%
Magnetita	0,4 - 5,3%	1,1 - 2,7%	até 5%	até 40%	
Hematita		0,8 - 2,6%	até 1%	até 8%	
Vidro	69,4 - 84,4%	71 - 86%	52 - 87%	64 - 80%	
Carbono	0,5 - 1,2%	0,6 - 3,1%	2 - 20%	até 19%	2,5 - 33,8%

(1) Kokubo em 12 amostras(19).

(2) Simons e Jeffery em 12 amostras(21).

(3) Watt e Thorne em 7 amostras(22).

(4) Kihara em 9 amostras(23).

obtidos por Kihara(23) para cinzas volantes brasileiras. Ver também a dissertação de mestrado de Priszkulnic(35). As cinzas, vistas no microscópio eletrônico de varredura, apresentam-se sob a forma de pequenas partículas esféricas, cujas dimensões variam de 0,5 a 200 µm. A área específica também é extremamente variável, oscilando entre valores menores que 2000 e maiores que 8000 cm²/g. Kokubu(19) e Luhr(24), demonstraram que as frações mais finas de cinzas volantes exercem uma influência marcante sobre a resistência dos cimentos pozolânicos a idades mais avançadas. Para Kokubu(25), os três parâmetros que controlam o desempenho da cinza volante no concreto são a finura e os teores de carbono e de fase vítrea. A Tabela V apresenta um resumo das características químicas exigi-

TABELA V

ESPECIFICAÇÕES QUÍMICAS DE CINZAS VOLANTES

Características	em %	Austrália (AS 1129)	Inglaterra (BS 3892)	Japão (JIS 6201)	U.S.S.R. (GOST 6269)	Alemanha Occidental	U.S.A. (ASTM C 618)
Componente Vítreo	mín.	—	—	—	—	95,0	—
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	mín.	—	—	—	—	—	70,0
MgO	máx.	—	4,0	—	—	—	—
SO ₃	máx.	2,5	2,5	—	3,0	4,0	5,0
Álcali solúvel (equivalente Na ₂ O)	máx.	—	—	—	—	—	1,5
Cl	máx.	—	—	—	—	0,1	—
Perda ao fogo	máx.	8,0	7,0	5,0	10,0	5,0	12,0
Umidade	máx.	1,5	1,5	1,0	—	—	3,0

Fonte: F.L. Smidth(26).

das em normas de diferentes países, para que uma cinza volante possa ser utilizada em concretos.

No Brasil, as usinas termoeletricas localizam-se na região Sul, nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Figura 3), sendo que neste último, as cinzas tem sido utilizadas na substituição parcial do cimento portland ou na produção de concreto massa e peças de concreto simples e armado, desde 1964. Estima-se que a produção de cinzas volantes no Brasil, em 1977, foi de 550.000 t, e que apenas 40% foi utilizado para a fabricação de cimento portland pozolânico(35). As cinzas volantes constituem, atualmente, o principal tipo de pozolana empregada no Brasil, respondendo por mais de 90% dos materiais pozolânicos adicionados ao cimento, mas infelizmente não podem ser consumidas em outras regiões do País, pelo elevado custo de transporte.

Argilas e Folhelhos Calcinados — Argila é o material natural, terroso, de granulacão fina, constituído essencialmente por argilominerais. O termo argila, é usado ainda, para designar a fração granulométrica de um sedimento inferior a 0,002 ou 0,005 mm. O termo folhelho refere-se a argilas finamente laminadas ou estratificadas naturalmente. Os argilomi-

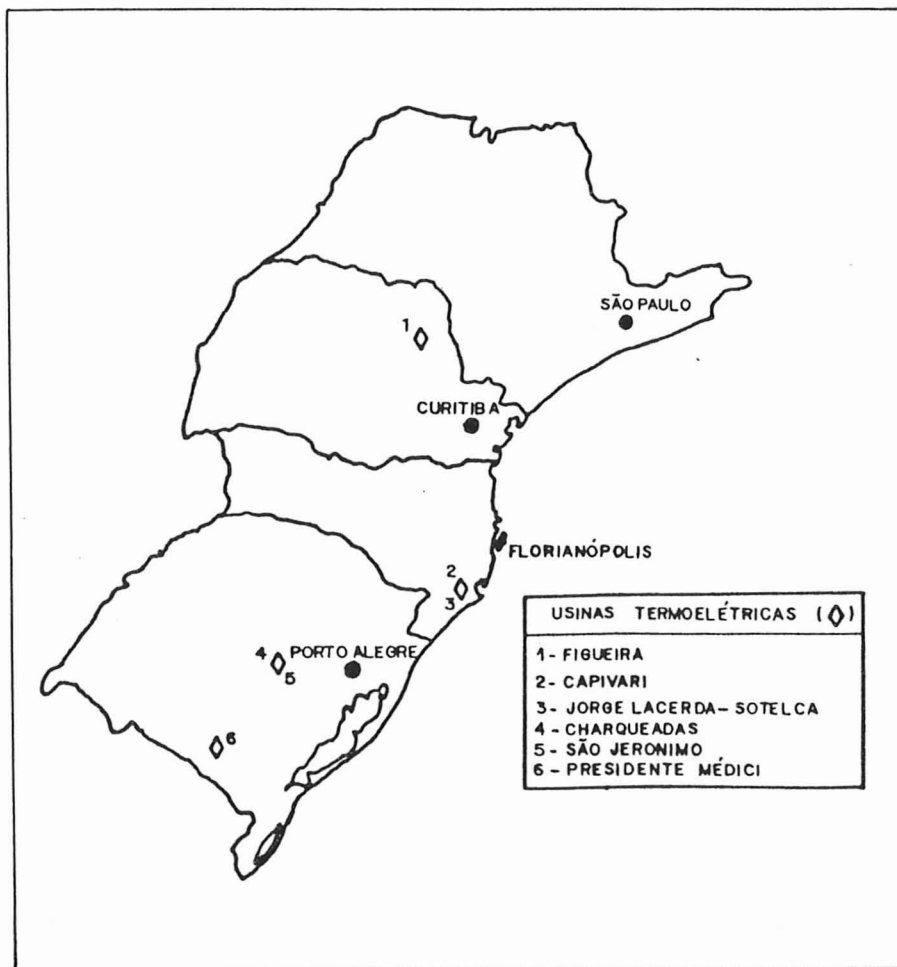


Figura 3 — Localização das usinas termelétricas no Brasil.

nerais são silicatos hidratados cuja estrutura e composição molecular permite classificá-los em diversos grupos. Apresenta-se a seguir na Tabela VI a classificação simplificada de Grim(27).

As argilas são formadas por processos de alteração de silicatos de alumínio (principalmente feldspatos) que são os constituintes essenciais das rochas da crosta terrestre. Os principais modos de ocorrência podem ser agrupados da seguinte maneira: a) Depósitos residuais de argilas na superfície de corpos rochosos ígneos, metamórficos e sedimentares. b) Depósitos residuais de argilas em diques e veios pegmatíticos, resultantes da decomposição dos feldspatos por intemperismo ou soluções hidrotermais. c) Depósitos transportados de argilas

inconsolidadas ou consolidadas em camadas sedimentares de diversas idades geológicas, depositadas em ambiente continental, marinho ou glacial.

Os depósitos de argilas para a fabricação de pozolanas, além das condições técnicas e econômicas de lavra, devem apresentar características químicas, mineralógicas e calcinação adequadas.

Segundo Lea(1), a composição química de argilas utilizadas para pozolanas, geralmente apresentam valores de SiO_2 entre 50% e 65% e Al_2O_3 entre 17% e 38%. A atividade pozolânica aumenta com o teor de Al_2O_3 e este fato sugere a formação de um composto de alumínio, provavelmente um aluminato cálcico. A Tabela VII apresenta a composição química de algumas argilas para

emprego como pozolana.

Dentre os argilomierais mais promissores estão as caulinitas e montmorilonitas, embora paligorsquitas, mais raramente, possam também ser utilizadas.

De acordo com Mielenz(3), a atividade pozolânica de argilas caulíníticas e montmoriloníticas desenvolve-se principalmente entre 550°C e 1000°C . Ilitas e argilominerais de camadas mistas com vermiculita desenvolvem atividade pozolânica entre 900°C e 950°C . As especificações indianas para argilas calcinadas(28) recomendam faixas de temperaturas mais estreitas, com a ressalva de que as temperaturas ótimas de calcinação podem variar de argila para argila. Assim, para argilas montmoriloníticas, a temperatura ideal estaria entre 600°C e 800°C , para as caulinitas entre 700°C e 800°C e para as ilitas entre 900°C e 1000°C .

Nas argilas caulíníticas, a atividade pozolânica é devida à formação de metacaulinita entre 500°C e 800°C , composto esse de elevado grau de desordem cristalina e portanto de elevada superfície específica e grande atividade química. No caso das montmorilonitas, a atividade é decorrente de alterações estruturais e não da destruição do retículo cristalino. Informações mais detalhadas sobre o comportamento das argilas, quando submetidas a tratamento térmico, podem ser encontradas nos estudos realizados por Souza Santos(27).

Ensaio de laboratório executados por Gitahy(29), em argilas caulíníticas com matéria orgânica e montmorilonita, para

TABELA VI	
CLASSIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS(27)	
I.	Amorfos — grupo dos Alofanos
II.	Cristalinos
A.	Tipos de duas camadas (1:1)
1.	eqüidimensional: caulinita
2.	alongada: haloisita
B.	Tipos de três camadas (2:1)
1.	com retículo cristalino expansivo:
a.	eqüidimensional: montmorilonita e vermiculita
b.	alongado: saponita e nontronita
2.	com retículo cristalino não-expansivo: ilita
C.	Camadas mistas regulares: clorita
D.	Tipos estruturais em cadeira: paligorsquita e sepiolita

TABELA VII								
ANÁLISES QUÍMICAS DE ARGILAS PARA POZOLANAS								
Argilas	P.F.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
1. Brasília (GO) - natural	13,58	55,42	21,41	6,81	0,56	2,49	0,03	0,07
2. Brasília (GO) - calcinada	6,62	62,96	19,51	6,74	1,24	1,45	0,07	0,10
3. João Pessoa (PB) - calcinada	1,71	75,95	15,49	3,74	2,62	0,28	0,26	0,48
4. Jupiá (MS) - calcinada (A)	0,79	68,60	20,00	5,42	1,80	0,69	n. det.	n. det.
5. Jupiá (MS) - calcinada (B)	1,02	69,71	20,14	5,41	1,41	0,81	n. det.	n. det.
6. Jupiá (MS) - natural	8,7	55,9	24,7	5,36	traços	0,68	0,23	1,86

1 a 5 — Análises realizadas na Associação Brasileira de Cimento Portland.

6 — Souza Santos(27).

a fabricação de pozolana, na ocasião da construção da barragem de Jupia no Rio Paraná, indicaram que a calcinação entre 650°C e 850°C proporcionava reatividade de pozolânica apreciável. Ruas(30) trabalhando em laboratório com argila caulínica do município de Volta Redonda (RJ), contendo quartzo e secundariamente gipsita, óxido de ferro e feldspato, obteve os melhores resultados nos ensaios de compressão, quando a calcinação era efetuada a 750°C. Entretanto, em escala industrial, a temperatura de 750°C revelou-se insuficiente para transformar toda caulinita em metacaulinita, tornando necessária a elevação da temperatura para 900°C. Ensaios em desenvolvimento na Associação Brasileira de Cimento Portland com argilas montmoriloníticas da região de Brasília (GO), calcinadas a 800°C, tem revelado reatividade pozolânica apreciável, demonstrando a potencialidade de argilas montmoriloníticas brasileiras.

O Brasil, em termos de recursos minerais, apresenta abundância de argilas, com depósitos distribuídos em todo o país. Estudos desenvolvidos durante a execução da barragem de Jupia, viabilizaram o emprego de argilas calcinadas brasileiras como pozolanas, principalmente em concretos de grandes barragens como Jupia (MS) e Tucuruí (PA). Em termos de disponibilidade, as argilas e folhelhos constituem os materiais pozolânicos mais acessíveis para a utilização industrial, devido à extensa distribuição por todo o território nacional. Contam também, com a vantagem de serem materiais extensivamente estudados pela indústria cerâmica. Por outro lado, sofrem restrições de ordem econômica, por necessitarem de energia térmica para aproveitamento como pozolanas.

ATIVIDADE POZOLÂNICA

A expressão atividade pozolânica define aqueles fenômenos que, a temperatura ambiente, transformam misturas de cal, pozolana e água em compostos de poder aglomerante. No passado acreditava-se que a atividade pozolânica era devida a uma atividade do tipo zeólitos, pois muitos pesquisadores tinham encontrado materiais zeolíticos em pozolanas, materiais esses conhecidos por serem capazes

de absorver cal no contato com soluções, através de um mecanismo de troca de bases. A maioria das pozolanas contém fases não cristalizadas em maior ou menor proporção. Em muitos casos, essas fases são verdadeiros vidros, mas em se tratando de argilas calcinadas, diatomitos e cherts opalinos, os constituintes não possuem uma estrutura vítrea e sim uma estrutura amorfa. Desse modo, considera-se, como fator determinante da atividade pozolânica, a instabilidade termodinâmica dos constituintes pozolânicos vítreos ou amorfos. Entretanto, este critério não é suficiente para explicar a alta reatividade mostrada, também, por minerais cristalizados como os zeólitos. Portanto, do ponto de vista genérico, a atividade pozolânica pode ser explicada por uma instabilidade do sistema composto de cal, pozolana e água. Esta instabilidade, em condições adequadas, causa uma série de reações acompanhadas de endurecimento do sistema, que assume alta resistência mecânica. Quando os compostos do cimento portland, C_3S (silicato tricálcico), C_2S (silicato bicálcico), C_3A (aluminato tricálcico) e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico) se hidratam, há liberação de $Ca(OH)_2$, que reage quimicamente com a pozolana, dando compostos de silicatos e aluminatos cálcicos estáveis.

Segundo Malquori(31) os produtos dessa hidratação são: a) CSH(I) - gel de silicato de cálcio hidratado de baixa cristalinidade e composição variável; b) aluminato cálcico hidratado hexagonal, provavelmente C_4AH_{13} ; em condições específicas é possível encontrar: c) gehlenita hidratada - $C_2AS \cdot H_x$; d) etringita - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$; e) monosulfoaluminato de cálcio - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

Costa e Massazza(32) observaram que, a curto período, a atividade pozolânica está relacionada fundamentalmente à superfície específica e, a longo prazo, ao conteúdo de sílica e alumina reativa da pozolana. Na Tabela VIII, são apresentados os índices de atividade pozolânica com cimento e com cal, e algumas características físicas e químicas de pozolanas de diversas naturezas e procedências, inclusive de algumas argilas estudadas na Associação Brasileira de Cimento Portland.

CONCLUSÕES

O emprego de pozolanas para a fabricação de cimentos portland pozolânicos no Brasil tem-se restrito somente ao uso de pozolanas artificiais, tais como cinzas volantes e argilas calcinadas. Embora haja pesquisas em andamento para o aproveitamento de pozolanas naturais, ainda não se tem conhecimento do emprego sistemático desses materiais na indústria cimenteira. Depósitos vulcânicos utilizados como pozolanas são geralmente de natureza piroclástica ácida, e de idades recentes (Cretáceo). Infelizmente, no Brasil, as ocorrências de rochas vulcânicas ácidas de que se tem notícia na literatura, são pouco expressivas e de idades muito antigas. Entretanto, a ocorrência de rochas mais recentes com alto teor de vidro no Rio Grande do Sul (Cretáceo) e as pesquisas em desenvolvimento na França, sobre a pozolanicidade dos basaltos, abrem novas perspectivas para o aproveitamento de rochas vulcânicas como pozolanas no Sul do Brasil.

Os diatomitos podem ser encontrados em quase todas as regiões do Brasil, sendo que as principais reservas se encontram nos Estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro e Santa Catarina. Tradicionalmente no Brasil, são utilizadas para fins mais nobres como elementos de filtração, isolamento e carga industrial, mas os depósitos impuros poderiam ser pesquisados mais detalhadamente, por meio de estudos tecnológicos, para possível aplicação como pozolanas. As usinas termelétricas, que são as fontes produtoras de cinzas volantes, localizam-se nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Apesar de estarem concentradas no Sul do País, as cinzas volantes são as pozolanas mais empregadas, respondendo por mais de 90% dos materiais pozolânicos utilizados no Brasil em 1979. Lamentavelmente, a sua distribuição para outros centros consumidores está limitada pelo elevado custo de transporte.

As argilas, embora ocorram abundantemente em todas as regiões, representam menos de 10% das pozolanas empregadas no Brasil. Constituem uma das opções mais onerosas para a fabricação de pozolanas, porque exigem tratamento térmico para o desenvolvimento da

TABELA VIII									
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE POZOLANAS									
Pozolana	Ensaio Físicos					Ensaio Químicos			
	Densidade (g/cm ³)	Finura		Índice de atividade pozolânica		Perda ao Fogo (%)	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
		# 325 (% ret.)	Blaine (cm ² /g)	Com Cimento (%)	Com Cal (kgf/cm ²)				
1. Argila calcinada de Jupia (MS) (650°C)	—	15	—	85	61	8,70	85,96	0,68	—
2. Argila calcinada de Jupia (MS) (750°C)	—	15	—	96	59	8,70	85,96	0,68	—
3. Argila calcinada de Jupia (MS) (850°C)	—	15	—	90	63	8,70	85,96	0,68	—
4. Argila calcinada de João Pessoa (PB)	2,68	18,6	8,380	75	68	1,71	95,18	0,28	—
5. Argila calcinada de Brasília (GO)	2,54	8,8	11,610	112,5	102	6,62	89,21	1,45	—
6. Cinza volante de Santa Catarina	2,12	30,7	8,103	75,4	—	4,12	90,65	0,69	0,60
7. Cinza volante do Rio Grande do Sul - Nº 1	2,30	7,0	4,100	89	45	0,4	94,5	0,7	traços
8. Cinza volante do Rio Grande do Sul - Nº 2	2,13	16,8	3,700	80,0	42	—	—	—	—
9. Diatomito natural de Jupia (MS)	2,19	11,6	13,700	85,0	73	4,8	92,0	—	—
10. Diatomito calcinado de Jupia (MS)	2,31	12,2	10,200	89,4	87	3,5	94,7	1,7	traços
11. Cinza volante Chicago - U.S.A.	2,50	—	3,200	92	68	0,9	84,4	1,0	1,8
12. Especificações ASTM		Máx. 34		Mín. 75	Mín. 56	Máx. 10,0	Mín. 70,0	Máx. 5,0	Máx. 3,0

Tabela adaptada de Castro Sobrinho(33).

1 - 3 = Gitahy(29).

4 - 6 = Associação Brasileira de Cimento Portland.

atividade pozolânica, ao contrário das cinzas volantes que não necessitam desse tipo de tratamento. A localização das fontes produtoras de cinzas volantes no Sul do Brasil, aliada à pequena ocorrência de rochas vulcânicas ácidas e a inexistência de pesquisas visando o emprego de depósitos impuros de diatomito, fazem das argilas os materiais de maior potencialidade para utilização como po-

zolanas em âmbito nacional, uma vez que são encontradas em abundância em todo o Brasil. Além disso, contam com o suporte dos estudos tecnológicos desenvolvidos sistematicamente no campo da cerâmica e na fabricação de pozolanas para uso em obras de grande porte. Opcionalmente, os diatomitos e rochas vulcânicas ácidas podem ser consideradas como soluções interessantes no caso

de projetos mais específicos, que visem o aproveitamento *in loco* de um determinado depósito.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar seus melhores agradecimentos à Associação Brasileira de Cimento Portland pelo incentivo e apoio técnico que possibilitaram a realização deste trabalho.

Referências

1. Lea, F.M. — The chemistry of pozzolans. In: "Symposium on the Chemistry of Cement, Proc.", p. 460, Stockholm, 1938.
2. Calleja Carrete, J. — "Las Puzolanas", Madrid, 1958.
3. Mielenz, R.C., Witte, L.P. e Glantz, O.J. — Effect of calcination on natural pozzolans. In: "ASTM Symposium on Use of Pozzolan Materials in Mortars and Concretes", p. 43-92, Philadelphia, 1949, (STP-99).
4. Massazza, F. — Chimica delle aggiunte pozzolaniche e dei cementi di miscela — Il Cemento 73 (1), 3, (1976).
5. Sersale, R. — Structure and characterization of pozzolanas and of fly-ashes. In: "International Congress on the Chemistry of Cement", 7th, v. 1, p. IV-1/3 - IV-1/18, Paris, 1980.
6. Turriziani, R. e Schippa, G. — Sull'esistenza del monocarboalluminato di calcio idrato — Ricerca Sci. 26 (9), 2792, (1956).
7. Mau, H. — "Atividades Magmáticas na Região de Caçapava — Lavras, Estado do Rio Grande do Sul, FFCLUSP, SP, 1962. (Geologia nº 19)
8. Leinz, V. — "Contribuição à Geologia dos Derrames Basálticos do Sul do Brasil", FFCLUSP, SP, 1949, (Geologia nº 5).
9. Sartori, P.L., Maciel Filho, C. e Mene-gotto, E. — Contribuição ao estudo das rochas vulcânicas da bacia do Paraná na região de Santa Maria, RS — Revista Brasileira de Geociências 5, 141, (1975).
10. Trein, E. e Fuck, R.A. — O grupo Castro — Boletim Paranaense de Geociências (23/25), 257, (1967).
11. Araújo, J.F.V. e Dreher, A.M. — Rochas vulcânicas ácidas e subvulcânicas no leste da Amazônia. In: "Anais do Congresso Brasileiro de Geologia", 28º, p. 161-170, Porto Alegre, 1974.
12. Faure, B. e Geoffray, J.M. — Planches expérimentales basaltechaux — Bull. Liaison de Laboratoire des Ponts et Chaussées (94), 53, (1978).
13. Mielenz, R.C., Greene, K.T. e Schieltz, N.C. — Natural pozzolans for concrete — Economic Geology 46, 311, (1951).
14. Souza Santos, P., Santini, P. e Souza Santos, H. — Determinação da composição quantitativa de um diatomito da Bahia — Cerâmica 17 (66), 154, (1971).
15. Abreu, S.F. — "Recursos Minerais do Brasil", 2ª ed., v. 1, Editora da Universidade de São Paulo e Editora Edgard Blücher, SP, 1973.
16. Sousa, J.F. — "Perfil Analítico da Diatomita", p. 1-20, DNPM, RJ, 1973, (Bol. nº 11).
17. Paprocki, A. — L'emploi des cendres volantes dans l'industrie du bâtiment — Tonind. Zeit. Keram. Rund. 102 (8), 453, (1978).
18. Jarrige, A. — "Les cendres volantes: propriétés, applications industrielles", Eyrolles, Paris, 1971.
19. Kokubu, M. — Fly ash and fly ash cement. In: "International Symposium on the Chemistry of Cement", 5th, v. 4, p. 73-103, Tokyo, 1968.
20. Soares, A.K. — "Cimento Portland Pozolânico", ABCP, SP, 1978.
21. Simons, H.S. e Jeffrey, J.W. — An X-ray study of pulverised fuel ash — Journal of Applied Chemistry 10, 328, (1960).
22. Watt, J.D. e Thorne, D.J. — The composition and pozzolan properties of pulverized fuel ashes — Journal of Applied Chemistry 15, 585, (1965); 16, 33, (1966).
23. Kihara, Y. — Características físico-químicas de cinzas volantes. In: "Reunião de Técnicos da Indústria de Cimento", 27ª, ABCP, SP, 1978.
24. Luhr, H.P. e Efes, Y. — Influence of the granulometry of flyashes with low ignition losses on the strength develop-ment of mortar prisms — CRI Abstracts 8 (1), 89, (1975).
25. Kokubu, M. e Vamada, J. — Flyash cements — CRI Abstracts, 8 (1), 84, (1975).
26. Schultz, H., Jensen, S.A. e Nepper-Christensen, P. — "Fly-ash and concrete", F.L. Smidth, Copenhagen, (FLS-Review 16).
- 27a. Souza Santos, P. — "Tecnologia de Argilas Aplicadas às Argilas Brasileiras", 2ª vol., p. 423, Editora Edgard Blücher e Editora da USP, SP, 1975.
- 27b. Souza Santos, P. — Argilas para pozolanas — Cerâmica 12 (47/48), 284 (1966).
28. Indian Standards Institution — "Specification for Burnt Clay Pozzolana", New Delhi, 1969, (IS 1344).
29. Gitahy, H.S. — "O Problema dos Agregados para os Concretos da Barragem de Jupia", IPT, SP, 1963.
30. Ruas, A.P. de L. — Produção de Pozolana Artificial. In: "Reunião de Técnicos da Indústria de Cimento", 25ª, ABCP, SP, 1972.
31. Malquori, G. — Portland-pozzolan cement. In: "International Symposium on the Chemistry of Cement", 4th, v. 2, p. 983-1006, Washington, 1962.
32. Massazza, F. e Costa, U. — Aspetti dell'attività pozzolanica e proprietà dei cement pozzolanici — Il Cemento (1), 3, (1979).
33. Castro Sobrinho, J.F. de — "Pozolana como Material de Construção: sua Fabricação Artificial em Urubupungá", Centrais Elétricas de São Paulo, SP, 1970.
34. Moro, S.L., Kiyohara, P.K. e Souza Santos, P. — Estudo de alguns diatomitos do Brasil — Cerâmica, Dezembro de 1981.
35. Priszkulnic, S. — Estudo tecnológico dos cimentos portland brasileiros — Dissertação de mestrado, Depto. de Engenharia Química, EPUSP, São Paulo, SP, 1977.

Registro na ABC - Trabalho nº 116.