UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA – PPGG

TESE DE DOUTORADO

ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES POZOLÂNICAS ADICIONADAS AO CIMENTO PORTLAND

Tese apresentada por:

MARCELO DE SOUZA PICANÇO
Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)
Coorientador: Prof. Dr. Márcio Santos Barata

Belém
2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

P585a Picanço, Marcelo de Souza

Arenito zeolítico com propriedades pozolânicas adicionadas ao cimento Portland / Marcelo de Souza Picanço; Orientador: Rômulo Simões Angélica; Coorientador, Márcio Santos Barata – 2011

xv, 88 f.: il.

Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2011.

1. Cimento Portland. 2. Pozolana. 3. Arenito. 4. Zeolita. 5. Estilbita. I. Angélica, Rômulo Simões, *orient*. II. Barata, Márcio Santos, *coorient* III Universidade Federal do Pará. IV. Título.

CDD 22º ed.:666.94

Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES POZOLÂNICAS ADICIONADAS AO CIMENTO PORTLAND

TESE APRESENTADA POR

MARCELO DE SOUZA PICANÇO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: 29/08/2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro (Orientador-UFPA)

Prof. Dr. Luis Augusto Conte Mendes Veloso
Membro (UFPA)

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury
Membro (IFMA)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
Membro (UFPA)

Prof.ª Dr.ª Vanda Porpino Lemos
Membro (UFPA)

Aos meus filhos Arthur e Felipe.
À minha esposa Luciana.
Aos meus pais Herson e Zelea.
Aos meus irmãos Mauro e Junior.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à DEUS por tornar possível a realização do trabalho.

Ao Instituto de Geociências, por ter aceitado este trabalho de pesquisa.

Ao Professor Rômulo S. Angélica pela orientação do trabalho, pelos conselhos de vida e pelo apoio nos momentos difíceis.

Ao Professor Thomas Scheller pelos ensinamentos das técnicas instrumentais.

Ao Professor Márcio Barata pela participação como co-orientador, sua participação foi essencial para realização do trabalho.

Aos laboratoristas Maneca, Natalino e Liomar pela ajuda nos ensaios.

Aos alunos de iniciação científica Pedro, Marcos e Raquel.

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa, na forma de bolsa de doutorado.

À todas as pessoas que contribuíram diretamente ou indiretamente para realização deste trabalho.

Ao meu Tio Vespasiano pelos ensinamentos de vida, a toda minha família e amigos.

Aos meus amigos de trabalho da CDP.

Muito obrigado à todos.

“O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

RESUMO

O uso adequado de pozolanas possibilita a produção de cimentos especiais, de menor custo de fabricação e de maior durabilidade que os correspondentes sem adição. O emprego dessas adições minerais possibilita ganhos significativos em termos de produtividade e uma extensão da vida útil dos equipamentos de produção e da própria jazida de calcário, também ajudando na diminuição de CO_2 lançados na atmosfera. As zeólitas têm sido utilizadas como material pozolânico em misturas com “terras vulcânicas” e água, nas construções, desde o tempo do antigo Império Romano. Nos dias atuais, existem poucos trabalhos na literatura científica envolvendo reatividade pozolânica de zeólitas naturais na incorporação das mesmas na composição do Cimento Portland. Na Região nordeste do Brasil é conhecida a ocorrência de zeolitas sedimentares relacionadas a arenitos da Formação Corda (Bacia do Parnaíba), descoberta nos anos 2000, pelo Serviço Geológico do Brasil. Estes arenitos são constituídos principalmente por quartzo, zeolitas (estilbita) e argilominerais (esmectita). Vale ressaltar que, apesar de terem sido bem investigadas do ponto de vista geológico, ainda não há perspectivas de exploração desses depósitos, e nem aplicações industriais definidas. O objetivo principal desse trabalho consiste em avançar na compreensão dos fatores que governam a qualidade e o desempenho dos Cimentos Portland aditivados com este arenito zeolítico. Para isto a estrutura do trabalho foi dividida em três etapas principais, relacionadas a três objetivos específicos, de modo que os resultados sejam apresentados na forma de três artigos científicos, descritos a seguir: - Avaliação da atividade pozolânica de zeolita natural presente no arenito, para ser empregada como adição mineral em cimentos Portland. - Determinar qual a fração granulométrica que proporciona a maior concentração de zeolita e esmectita e a temperatura de calcinação que acarreta a maior atividade pozolânica. - Estabelecimento da melhor proporção de arenito zeolítico ativado termicamente para ser incorporada como adição mineral em cimentos Portland. Em todas as etapas, diferentes técnicas instrumentais foram utilizadas para a caracterização química e mineralógica dos materiais de partida e produtos derivados (argamassas com cal + arenito, argamassas com cimento Portland + arenito, pastas de cimento Portland + arenito), como: a espectroscopia de fluorescência de raios-x, difratometria de raios-x, análise termogravimétrica e termodiferencial, e microscopia eletrônica de varredura. Para avaliação das propriedades físicas foram realizadas a calorimetria de condução e os ensaios mecânicos de resistência à compressão simples em argamassas de cimento Porltand. No programa experimental da primeira etapa, o arenito zeolítico passou por beneficiamento através da remoção, por peneiramento, do quartzo e

outros minerais inertes, de modo a concentrar a zeólita estilbita e com isto verificar as propriedades pozolânicas deste mineral. Na segunda etapa, após caracterização das amostras do primeiro, empregou-se o arenito zeolítico passante nas peneiras 200# e 325# e calcinados às temperaturas de 150ºC, 300ºC e 500ºC. Finalmente, na terceira etapa, utilizou-se o arenito zeolítico passante na peneira 200# e calcinado à temperatura de 500ºC misturados em proporções diferenciadas (10, 20 e 30%) nas argamassas. Os resultados da primeira etapa, que culminaram no primeiro artigo, mostraram que o arenito zeolítico acelerou a hidratação do cimento Portland devido à extrema finura do material. O arenito apresentou atividade pozolânica, sendo a estilbita responsável por este comportamento. Entretanto, a reatividade foi ligeiramente inferior ao mínimo exigido para ser empregado em escala industrial como pozolana. Estudos complementares foram necessários para averiguar se o tratamento térmico entre 300^{o}C e 400^{o}C poderiam aumentar a atividade pozolânica do arenito devido a destruição da estrutura cristalina tanto da estilbita quanto da esmectita presente no arenito. Para a segunda etapa, os resultados da amostra peneirada em 200# foi a mais adequada porque apresentou elevada concentração de estilbita e um percentual maior de material passante em comparação a amostra da peneira 325#, 15% contra 2%. A temperatura de calcinação de 500ºC foi a que proporcionou a maior atividade pozolânica em razão da destruição mais efetiva da estrutura cristalina, tanto da estilbita como da esmectita. As temperaturas mais moderadas com 150ºC e 300ºC não foram suficientes. As argamassas com o arenito passante na peneira 200# e calcinado a 500ºC alcançaram os valores limites mínimos exigidos para que um material seja considerado pozolânico, no caso, 6 MPa para argamassas de cal hidratada e 75% para o índice de atividade pozolânica (IAP). Os resultados da terceira etapa mostraram que, o arenito zeolítico AZ2-3 com a proporção de 10% incorporado no Cimento Portland do tipo CPI-S, apresentou melhor resultado de resistência à compressão simples e propriedades mineralógicas adequadas entre as amostras analisadas para a provável produção de um cimento comercial do tipo CPII-Z. De um modo geral, conclui-se que o arenito zeolítico da Região nordeste do Brasil possui potencial na viabilização de produção de um cimento CPII-Z, que tem segundo norma ABNT – NBR 11578, de 6 a 14% de pozolana como adição mineral no cimento Portland. Apesar da resistência da argamassa com 10% de AZ2-3 ter ficado bem próximo a resistência da argamassa de referência com 100% de CPI-S, estudos mais aprofundados de outras proporções de arenito adicionados no cimento deverão ser realizados para verificação das propriedades exigidas por norma para sua eventual comercialização.

Palavras chave: Cimento Portland. Pozolana. Arenito. Zeolita. Estilbita.

ABSTRACT

The proper use of pozzolans enables the production of special cements with lower manufacturing cost and higher durability in comparison with cements without mineral additions. It also enables significant gains in productivity and extending equipments life in the fabric, limestone reserves, and also helping in the reduction of CO_2 release into the atmosphere. Zeolites have been used as pozzolanic material in mixtures with Fuller's Earth and water in buildings from the ancient Roman Empire. Nowadays, there are many discussions involving pozzolanic reactivity of natural zeolites in the incorporation of Portland cement. In the Northeastern region of Brazil, sedimentary zeolites related to sandstones of the Parnaiba Basin wer discovered by the Geological Survey of Brazil in the 2000s. These sandstones are mainly composed by quartz, natural zeolites (estilbity) and clay (smectite). Preliminary studies have pointed that this sandstone may be used as pozzolanic material in Portland cements. The material must be previously sieved to remove quartz and thermally activated, since stilbite is a zeolite with low pozzolanic activity. The main objective of this work is to advance the understanding of the factors that govern the quality and performance of Portland cement modified with this zeolitic sandstone. For this work the structure was divided into three main stages, related to three specific objectives, so that the results are presented in the form of three scientific papers, described as follow: - Evaluation of the natural pozzolanic activity of the zeolitic sandstone to be used as mineral addition in the Portland cement. - The determination of which particle size provides the highest zeolite and smectite concentration, besides the calcination temperature that leads to a higer pozzolanic activity. - The establishing of the best amount of thermally activated zeolitic sandstone to be incorporated as a mineral addition in the Portland cement. During all phases, different instrumental techniques were used for the chemical and mineralogical characterization of the starting materials and products (sandstone + lime mortar, mortar with Portland cement + sandstone + Portland cement pastes sandstone), including: spectroscopy x-ray fluorescence, x-ray diffraction, thermal analysis and scanning electron microscopy. Heat-flow calorimetru assays were carried out to evaluate the physical properties, besides mechanical testing of compressive strength of cement mortars Porltand. In the first stage of the experimental program, the zeolitic sandstone was sieved into different granulometric fractions in order to remove the inert phases (quartz and other minerals), and concentrate the zeolite for further pozzolanic assays. In the second stage, after the first characterization of the samples, we used the zeolitic sandstone that passed in the # 200 and # 325 sieves and calcined at temperatures of 150º C, 300° C and 500° C. Finally, in

the third stage, # 200 fraction was calcined at 500 ° C and mixed in different proportions (10, 20 and 30%) in the mortar. The results of the first stage, which culminated in the first article showed that the zeolitic sandstone accelerated the hydration of Portland cement due to the extreme fineness of the material. The sandstone showed pozzolanic activity, and estilbite is the main responsible for this behavior. However, the reactivity was slightly lower than the minimum required to be employed as pozzolan on an industrial scale. Additional studies are needed to ascertain if the thermal treatment between 400° C and 300^{o} C could increase the pozzolanic activity of the sandstone due to the destruction of the crystalline structure of both estilbite and smectite. For the second stage, the results showed that the # 200 fraction was the most suitable because of the higher estilbite concentration (15%) in comparison to the # 325 ssample (2%). The calcination temperature of 500º C has provided the highest pozzolanic activity due to more effective destruction of the crystalline structure of both estilbite and smectite. More moderate temperatures of 150° C and 300° C were not enough. Mortars with the 200 # sample calcined at 500 ° C reached values smaller as those required for a material to be considered as a pozzolane, in this case, 6 MPa for mortar of lime and 75% for the pozzolanic activity index (IAP). The results showed from the third stage showed that the AZ2-3 mixture (10% of zeolitic sandstone incorporated in Portland cement type CPI-S), showed the best result of compressive strength and mineralogical properties of the samples suitable for the production a commercial cement type CPII-Z. In general, one concludes that the zeolitic sandstone from northeastern Brazil has the potential feasibility of producing a CPII-Z cement, whose pozolan contents ranges from 6 to 14% in the Portland cement, according to the ABNT - NBR 11578. Although the strength of the mortar with 10% of AZ2-3 has reached resistance values close to the reference mortar with 100% of CPI-S, further studies should be carried out in order to find better proportion of sandstone and to meet the requirements for future commercialization.

Key words: Portland cement. Pozzolan. Limestone. Zeolite. Stilbite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Fluxograma do processo de fabricação do Cimento Portland..... 05
Figura 2.2 – Reações de Formação do clinker Portland..... 08
Figura 2.3 – Estrutura Cristalina da alita 09
Figura 2.4 – Estrutura cristalina da belita 09
Figura 2.5 – Estrutura cristalina do aluminato de cálcio 10
Figura 2.6 – Estrutura Cristalina do C_4AF 11
Figura 2.7 – Reações do cimento portland e cimento portland pozolânico..... 19
Figura 2.8 – Classificação de materiais pozolânicos – NBR 5736/91..... 20
Figura 2.9 – Parâmetros da cela unitária das zeólitas naturais..... 21
Figura 3.1 - Mapa com a localização dos pontos de coleta do arenito zeolítico..... 28
Figura. 3.2 - Detalhe de amostra de mão dos arenitos zeolíticos da Formação Corda.... 29
Figura 3.3 - Vista geral do Afloramento dos arenitos zeolíticos da Formação Corda.... 29
Figura 3.4 - Análise de identificação das amostras AZ-1, AZ-2 e AZ-3..... 33
Figura 3.5 - Análise dos resultados do ensaio de calcinação das amostras AZ2..... 35
Figura 3.6 - Análise dos resultados do ensaio de calcinação das amostras AZ2..... 36
Figura 3.7 - Resultado do ensaio de calorimetria de cimento Portland e zeólita..... 36
Figura 4.1 – ATD/ATG do arenito AZ2..... 52
Figura 4.2 – ATD/ATG do arenito AZ3..... 52
Figura 4.3 – Difratogramas das amostras de arenito zeolítico..... 54
Figura 4.4 – Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas..... 54
Figura 4.5 – Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas..... 55
Figura 4.6 – Correlação entre temperatura e atividade pozolânica de argamassas..... 57
Figura 5.1 – Granulometria do Arenito Zeolítico AZ2-3..... 70
Figura 5.2 – Difratogramagas de raiso-x do Arenito Zeolítico..... 71
Figura 5.3 – ATD/ATG do arenito..... 72
Figura 5.4 – ATD/ATG das Pastas aos 7 dias de cura..... 73
Figura 5.5 – Detalhe da ATD/ATG das Pastas aos 07 dias de cura..... 74
Figura 5.6 – Difratogramas de raios-x das Pastas Hidratadas com 07 dias..... 74
Figura 5.7 – Calorimetria de CPI com proporções diferenciadas de AZ23..... 75
Figura 5.8 – Resultados à Compressão..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição Química do Clinker..... 05
Tabela 2.2 – Os Principais Constituintes do Cimento..... 06
Tabela 2.3 – Calores de Hidratação dos Compostos do Cimento Portland..... 16
Tabela 2.4 – Tipos de Cimento Portland normalizados no Brasil (ABNT)..... 17
Tabela 2.5 - Aplicações dos diferentes tipos de cimento portland (ABCP)..... 18
Tabela 3.1 - Resultados da análise química da amostra AZ-2..... 34
Tabela 3.2 - Resultados da análise química da amostra AZ-2 (Elementos traços)..... 34
Tabela 3.3 - Análise das reações de hidratação do cimento Portland com zeólita..... 37
Tabela 3.4 - Índice de atividade pozolânica com a cal da amostra AZ-2..... 39
Tabela 3.5 – Índice de atividade pozolânica com cimento da amostra AZ-2..... 39
Tabela 4.1 - Nomenclatura das amostras analisadas..... 47
Tabela 4.2 - Resultados das análises químicas..... 50
Tabela 4.3 - Quantidade de calor gerada pelas pastas de cimento Portland..... 55
Tabela 4.4 - Atividade pozolânica com cal hidratada..... 56
Tabela 4.5 – Atividade pozolânica com cimento Portland CPI-S..... 56
Tabela 5.1 - Resultados das análises químicas..... 69
Tabela 5.2 - Cálculo do consumo de $CaOH_2$ pela pozolana aos 07 dias..... 74
Tabela 5.3 - Resistência à Compressão aos 07 dias..... 76
Tabela 5.4 - Resistência à Compressão aos 28 dias..... 77

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA..... iv

AGRADECIMENTOS..... v

EPÍGRAFE..... vi

RESUMO..... vii

ABSTRACT..... ix

LISTA DE ILUSTRAÇÕES..... xi

LISTA DE TABELAS..... xii

1 **INTRODUÇÃO**..... 001

2 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**..... 004

2.1 CIMENTO PORTLAND..... 004

2.1.1 **Alita**..... 008

2.1.2 **Belita**..... 009

2.1.3 **Fase Aluminato**..... 009

2.1.4 **Fase Ferrita**..... 010

2.1.5 **Hidratação do Cimento Portland**..... 011

2.1.6 **Calor de Hidratação**..... 015

2.1.7 **Tipos de Cimento Portland**..... 016

2.2 ADIÇÕES MINERAIS..... 019

2.3 ZEÓLITAS NATURAIS..... 020

3 **AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO EMPREGO DE ARENITO ZEOLÍTICO DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL COMO MATERIAL POZOLÂNICO PARA CIMENTO PORTLAND**..... 023

3.1 RESUMO..... 023

3.2 ABSTRACT..... 024

3.3 INTRODUÇÃO..... 025

3.4 LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA OCORRÊNCIA..... 027

3.5 MATERIAIS E MÉTODOS..... 030

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 032

3.6.1 **Caracterização Mineralógica**..... 032

3.6.2 **Análise Química**..... 033

3.6.3 **Estudo da Temperatura**..... 034

3.6.4 **Avaliação da Reatividade do Arenito**..... 036

3.6.5 **Avaliação da Atividade Pozolânica**..... 038

3.7 CONCLUSÕES..... 039
3.8 AGRADECIMENTOS..... 040
3.9 REFERÊNCIAS..... 040
4 **ATIVIDADE POZOLÂNICA DE ARENITO ZEOLÍTICO DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL**..... 042
4.1 RESUMO..... 042
4.2 ABSTRACT..... 043
4.3 INTRODUÇÃO..... 044
4.4 MATERIAIS E MÉTODOS..... 046
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 050
4.5.1 **Análise Química dos Arenitos**..... 050
4.5.2 **Análise Mineralógica das Amostras Calcinadas**..... 051
4.5.3 **Calorimetria**..... 054
4.5.4 **Avaliação da Atividade Pozolânica**..... 056
4.6 CONCLUSÕES..... 058
4.7 AGRADECIMENTOS..... 059
4.8 REFERÊNCIAS..... 060
5 **CIMENTOS PORTLAND ADITIVADOS COM ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES POZOLÂNICAS**..... 062
5.1 RESUMO..... 062
5.2 ABSTRACT..... 063
5.3 INTRODUÇÃO..... 064
5.4 MATERIAIS E MÉTODOS..... 066
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 069
5.5.1 **Caracterização do Arenito zeolítico**..... 069
5.5.2 **Análise Mineralógica das pastas hidratadas**..... 072
5.5.3 **Calorimetria das pastas hidratadas**..... 075
5.5.4 **Avaliação do Comportamento mecânico**..... 076
5.6 CONCLUSÕES 077
5.7 AGRADECIMENTOS..... 078
5.8 REFERÊNCIAS..... 079
6 **CONCLUSÕES**..... 081
REFERÊNCIAS..... 083
ANEXOS..... 085
ANEXO A..... 086

ANEXO B..... 087
ANEXO C..... 088

1. **INTRODUÇÃO**

As cidades, atualmente, são muito amplas, superpovoadas e a vasta poluição tanto no ar quanto na superfície torna a vida insalubre e desagradável. Em quase todas as grandes cidades, ou em torno delas, especialmente nos países em vias de desenvolvimento, existem favelas com barracos nos quais a população vive em condições inferiores ao padrão mínimo de vida. Suas casas (se elas assim podem ser chamadas) são feitas de papelão, madeira podre, chapa de aço corroído, etc. Os habitantes destas cidades-favelas são geralmente a mão-de-obra para as próprias indústrias destas cidades. Uma das principais preocupações atuais está, exatamente, nas condições de vida do homem pós-moderno. Na construção civil, por exemplo, o cimento é um material cuja produção é extremamente degradante ao meio ambiente. Por outro lado, diversos trabalhos têm mostrado que esse material pode ser substituído por cimentos alternativos, ou seja, menos agressivos a natureza (Taylor, 1990).

A utilização de produtos com propriedades cimentícias é de longos anos. Egípcios, Gregos e Romanos construíram suas obras a partir de misturas de gesso, cal e ou terras vulcânicas com a água, formando compostos endurecidos. Em 1818, Maurice de Sant-Léger sob a orientação de Louis Vicat - um dos pesquisadores franceses pioneiros no estudo de ligantes e conglomerados hidráulicos é quem leva o título de inventor do cimento artificial. O cimento Portland foi patenteado em 1824 por John Aspdin, por apresentar semelhança de coloração e ter propriedades parecidas com as rochas da ilha Britânica de Portland e, sendo uma mistura em dosagens pré-estabelecidas e materiais calcários e argilosos calcinados e moídos com posterior adição de gesso (Helene & Terzian, 1992).

“Cimento Portland” é um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clinker, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfatos de cálcio como um produto de adição. Os clinkeres são nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro de um material sinterizado, produzido quando a mistura de matérias-primas de composição pré-determinada é aquecida a altas temperaturas” (Metha & Monteiro,1994).

Até algum tempo atrás, não havia um engajamento mais intenso entre a questão da produção de materiais de construção e as questões ambientais, tal como surge agora. Com o advento do novo milênio, o homem passa a refletir mais profundamente sobre a sua existência e a importância da preservação de sua espécie. Nos países industrializados, há uma maior mobilização em torno dessas questões. Aqui no Brasil, as iniciativas são poucas, ainda embrionárias, e tendem a crescer. Isso porque, além da questão da globalização, que ajuda a difundir essa idéia de ciências alternativas, o Brasil é um país muito rico em recursos naturais

propícios ao desenvolvimento de projetos relacionados à utilização de materiais adequados à realidade do país.

Nos dias atuais diversos tipos de cimentos são fabricados com várias características dependentes das propriedades e adições de matéria prima dos seus componentes, onde os mesmos são regidos pelas normas elaboradas pela ABNT. A busca por cimentos de melhores desempenhos e de menores custos de produção tem feito das “adições ativas” e dos “cimentos compostos” um dos temas de maior interesse da indústria cimenteira atual.

Ao longo do tempo, dois tipos de materiais se consagraram em todo mundo por sua vantajosa adição ao cimento portland que são as escórias de alto forno e os materiais pozolânicos (Zampieri, 1993). A norma (ABNT-1991) NBR 5736-Cimento Portland Pozolânico, classifica os materiais pozolânicos em dois grandes grupos: a) naturais (materiais de origem vulcânica, geralmente ácidos, ou de origem sedimentar) e b) artificiais (materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica).

Uma pozolana é definida como um material silicoso ou sílico-aluminoso que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes para formar compostos com propriedades cimentantes (Metha & Monteiro,1994). A cal hidratada, $Ca(OH)_2$, é instável em água. No entanto, pode carbonatar-se lentamente ao ar para formar um produto estável ($CaCO_3$). Quando a pozolana (sílica reativa) está presente no sistema, os silicatos de cálcio hidratados formados como resultados da reação entre a cal e a pozolana são estáveis em água, a zeólita estilbita tem todos os requisitos para ter propriedade pozolânica e reagir com a cal.

As principais vantagens dos cimentos aditivados dizem respeito a maior durabilidade frente a meios agressivos, a menor susceptibilidade a reações expansivas do tipo álcali-agregado, ao menor desprendimento de calor durante a hidratação, além da maior impermeabilidade e da resistência mecânica superior a longas idades (> 28 dias) (Zampieri, 1993).

As zeólitas têm sido usadas como material pozolânico em misturas com terras vulcânicas e água, nas construções, desde o tempo do antigo Império Romano. Nos dias atuais, existem poucas discussões envolvendo as reatividades pozolânicas das zeólitas naturais na incorporação das mesmas na composição do cimento Portland (Türkmenoglu & Tankut, 2002).

As zeólitas com propriedades pozolânicas adicionadas na produção do cimento Portland, são muito importantes, economicamente, pois reduzem a energia de produção, principalmente

quando são de ocorrência natural, tendo que ser adicionadas em proporções adequadas no clinker do cimento Portland (Perraki et al, 2003).

O objetivo principal desse trabalho consiste em avançar na compreensão dos fatores que governam a qualidade e o desempenho dos Cimentos Portland aditivados com este arenito zeolítico. Para isto a estrutura do trabalho foi dividida em três etapas principais, relacionadas a três objetivos específicos, de modo que os resultados sejam apresentados na forma de três artigos científicos, descritos a seguir:

- Avaliação da atividade pozolânica de zeolita natural presente no arenito, para ser empregada como adição mineral em cimentos Portland.
- Determinar qual a fração granulométrica que proporciona a maior concentração de zeolita e esmectita e a temperatura de calcinação que acarreta a maior atividade pozolânica.
- Estabelecimento da melhor proporção de arenito zeolítico ativado termicamente para ser incorporada como adição mineral em cimentos Portland.

Para tal, espera-se contribuir com um trabalho no qual se produzirá um tipo de cimento alternativo. O intuito do mesmo é produzir menos poluição ao meio ambiente (diminuição de CO_2 na atmosfera) e ter uma economia de custo, o que foi uma razão original para o desenvolvimento de cimentos Portland compostos. Adicionalmente, espera-se contribuir para a valorização dessas ocorrências de zeolitas sedimentares, que já foram relativamente bem estudadas, do ponto de vista geológico (Rezende & Angélica, 1999; Rezende, 2002), mas que ainda não apresentam potencial de aproveitamento/exploração. Como suas ocorrências se encontram em região de fácil acesso e cortadas por rodovias e ferrovias, próximas a duas importantes fábricas de cimento no Pará (Grupo Cibrasa, em Capanema) e no Maranhão (Cimentos Poti, em Codó), acredita-se que as mesmas possam vir a ser utilizadas, de fato, como pozolanas na fabricação de cimentos especiais.

2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

2.1 CIMENTO PORTLAND

Os aglomerantes hidráulicos são constituídos em sua maioria essencialmente de Cimento Portland e suas diversas modificações. Para entender as propriedades do Cimento Portland, é necessário adquirir alguma familiaridade com o seu processo de fabricação, sua composição química e mineralógica, sua estrutura cristalina e a reatividade dos seus compostos constituintes como os silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio.

Os silicatos de cálcio são os principais constituintes do Cimento Portland, as matérias-primas básicas para a produção do cimento devem suprir cálcio e sílica em formas e proporções adequadas. Os minerais de carbonato de cálcio, que ocorrem naturalmente como calcário, mármore, e conchas do mar são as fontes industriais comuns de cálcio, tendo argilominerais e dolomita como as principais impurezas. Argilas e xistos argilosos, ao invés de quartzos e arenitos, são as fontes preferidas de sílica suplementar na mistura de matérias-primas para a produção de silicatos de cálcio, pois a sílica quartzítica não reage facilmente.

Existem basicamente dois tipos de processo de produção de Cimento, por via úmida e seca. No primeiro processo a moagem e a homogeneização das misturas de matérias-primas são executadas em forma de lama contendo de 30 a 40% de água. Atualmente as fábricas modernas de cimento priorizam o processo por via seca, pois o mesmo é mais eficiente do que o processo por via úmida, por causa da água usada para produzir a lama, pois a mesma deverá ser subseqüentemente evaporada antes da operação de clinkerização aumentando o consumo de energia (Metha & Monteiro,1994).

A produção de cimento realizada por fábricas de grande porte movimentam consideradas quantidades de material (centenas ou milhares de toneladas/dia), a Figura 2.1 apresenta o fluxograma do processo de fabricação do cimento portland por via seca. Neste fluxograma simplificado é mostrado uma das etapas mais importantes no processo que é a operação de clinkerização realizada em forno rotativo, que consiste de um cilindro metálico inclinado revestido com tijolos refratários. A farinha (cru) pré-aquecida é parcialmente calcinada e entra pela extremidade superior do forno que gira constantemente e é transportada para a extremidade inferior a uma taxa controlada pela inclinação e pela velocidade de rotação do forno. Carvão pulverizado, óleo ou gás combustível é injetado na parte inferior da zona de calcinação onde podem ser atingidas temperaturas da ordem de 1450 a 1550ºC e as reações químicas envolvendo a formação dos compostos do cimento portland são completadas.

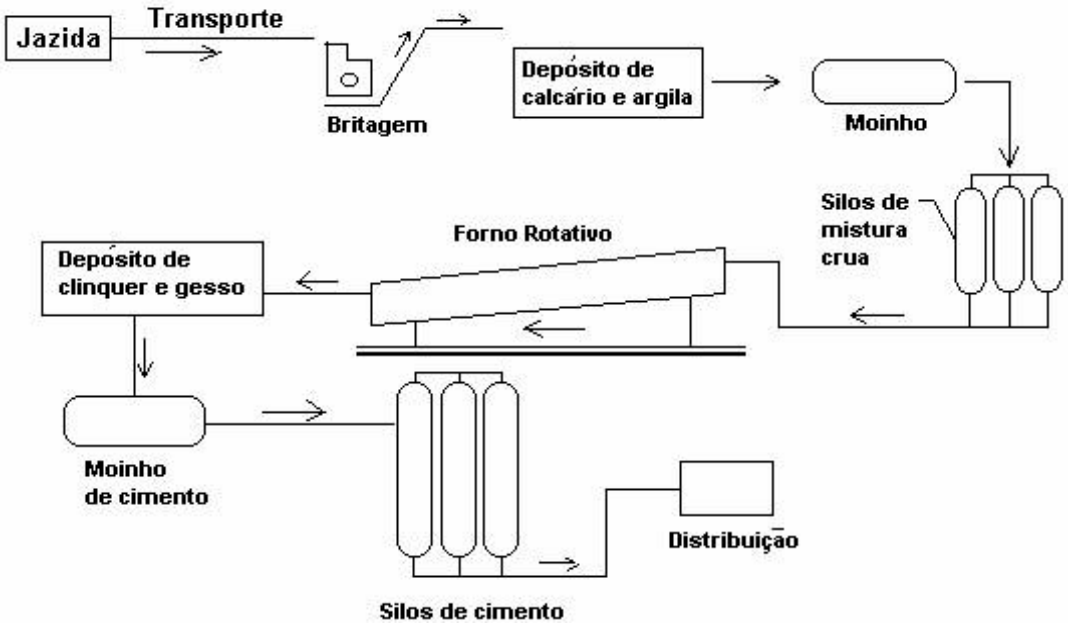


Figura 2.1 – Fluxograma do processo de fabricação do Cimento Portland por via seca

A operação final no processo de produção consiste na moagem do clinker em partículas na maioria menores que 75 μm de diâmetro. A operação é realizada em moinhos de bola também chamados de ajuste final de granulometria (Metha & Monteiro,1994).

Para formação dos compostos químicos desejados no clinker (Tabela 2.1 – Taylor, 1990) de cimento portland é necessário que a mistura de matérias-primas esteja bem homogeneizada antes do tratamento térmico. Isto explica porque os materiais extraídos têm que ser submetidos a uma série de operações de britagem, moagem e mistura.

Tabela 2.1 – Composição Química do Clinker

Composição	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Outros Componetes
Clinker	67%	22%	5%	3%	3%

A partir da análise química das pilhas de materiais estocados, as suas proporções individuais são determinadas pela composição desejada no produto final. Embora o cimento portland consista essencialmente de vários compostos de cálcio, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. Isto por causa da determinação direta da composição dos compostos que requerem equipamentos e técnicas especiais (Peukert, 1992). Para facilitar costuma-se expressar os compostos individuais dos

óxidos do clinker usando-se as seguintes abreviações, como mostra a Tabela 2.2 (ABCP, 1983).

TABELA 2.2 – Os Principais Constituintes do Cimento.

Denominação	Composto	Abreviações
Silicato Tricácio (alita)	$3Ca.SiO_2$	C_3S
Silicato Dicácio (belita)	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Aluminato Tricálcio	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Ferro Aluminato Tetracálcio	$4CaO.Al_2O_3Fe_2O_3$	C_4AF
Óxido de Magnésio e cal livre	MgO e Cal	-
Álcalis	Na_2O e K_2O	-

Normalmente o clínker é constituído de quatro fases principais chamadas de alita, belita, fase aluminato e fase ferrita como mostra a Tabela 2.2. Varias outras fases são encontradas em pequenas proporções como álcalis, sulfatos e oxido de cálcio (Taylor, 1990).

A alita é o mais importante constituinte do cimento portland, constitui cerca de 50 a 70% da composição dos clinkeres. Quimicamente conhecido como silicato tricalcio, possui fórmula química igual a (Ca_3SiO_5), sua composição e estrutura cristalina são modificadas pela incorporação de íons, principalmente por Mg^{2+}, Al^{3+} e Fe^{3+}. Estes dissolvidos em água. Esta fase é responsável pela resistência desenvolvida de acordo com o tempo, chegando a 100% aos 28 dias, por isso é a fase mais importante do cimento portland.

A belita constitui cerca de 15 a 30% da composição dos clinkeres, conhecido quimicamente como silicato dicalcio, possui formula química igual a (Ca_2SiO_4).

Modificado por incorporação de íons estrangeiros normalmente presentes no todo ou em grande parte como os polimorfos •. Ele retorna lentamente com água, contribuindo, assim, pouco para a resistência durante os primeiros 28 dias. No entanto contribui mais substancialmente para o aumento da resistência posterior (no caso um ano), os pontos fortes obtidos pela alita e belita puras são praticamente os mesmos em condições comparáveis.

A fase aluminato constitui 5-10% da composição do clinker do cimento Portland. É conhecido como trialuminato de cálcio ($Ca_3Al_2O_6$). Moderadamente modificado em composição e, em alguns casos, ocorre à incorporação de íons externos, especialmente Si^{4+}, Fe^{3+}, Na^+ e K^+. Ele reage rapidamente com água. E podem causar uma reação insuficiente (fica íons sem reagir), para que não ocorra este problema deve-se colocar um agente controlador da reação. Normalmente o gesso é adicionado.

A fase ferrita constitui de 5 - 15% a composição do clinker do cimento Portland. É conhecido como tetracalcio ferritoaluminato (Ca_2AIFeO_5), substancialmente modificado na composição pela variação da razão de Al/Fe e incorporação de íons externos. A taxa a que ele reage com a água parece ser um pouco variável. Talvez devido a diferenças na composição de outras características.

A energia necessária para a formação do clinker varia de 730-800 Kcal/Kg a 1400-1500 Kcal/Kg de clinker produzido, a seqüência das reações segue a seguinte configuração: As reações de formação do clinker do cimento portland ocorrem em diversos intervalos de temperatura. Aos 100ºC ocorre a perda de água livre, de 500 a 600ºC desidroxilação dos argilominerais, com subseqüente colapso de suas estruturas cristalinas e incremento de suas reatividades, transformação do quartzo α em β. De 700 a 900ºC descarbonatação do $CaCO_3$, simultaneamente registram-se as primeiras reações de estado sólido entre o CaO neoformado e o ferro e alumínio, proporcionando a geração de aluminatos e ferroaluminatos cálcios ($C_{12}A_7$ e C_2A, F), a sílica reativa, decorrente da desestruturação dos argilominerais, começa igualmente a se combinar com CaO, permitindo a formação dos primeiros cristais de belita (C_2S), próximo de 900ºC tem-se a conversão do quartzo β em cristobalita.

De 900 a 1200ºC intensifica-se a cristalização da belita, as custas da sílica remanescente e dos cristais de CaO, por outro lado, ocorre a conversão do $C_{12}A_7$ e C_2(A, F) em C_3A e C_4AF, respectivamente, registra-se a fusão dos cristais de cristobalita, até esse limite de temperatura somente ocorrem reações de estado sólido. Em 1250 a 1350ºC ocorre a fusão dos constituintes de fases intersticial (C_3A e C_4AF) e a geração dos primeiros cristais de alita (C_3S) a partir dos cristais pré-existentes de belita e CaO. E por fim de 1350 a 1450ºC desenvolvimento dos cristais de alita (Zampieri, 1993). A Figura 2.2 explica o estabelecimento da mineralogia específica do clinker de cimento portland.

O clinker formado durante a queima é resfriado e moído conjuntamente com 4 a 5% de gesso de modo a alcançar a finura desejada para cada tipo de cimento. Geralmente são adicionados no processo de moagem compostos polares para melhorar o rendimento desta etapa (Walter, 1985, Taylor, 1992).

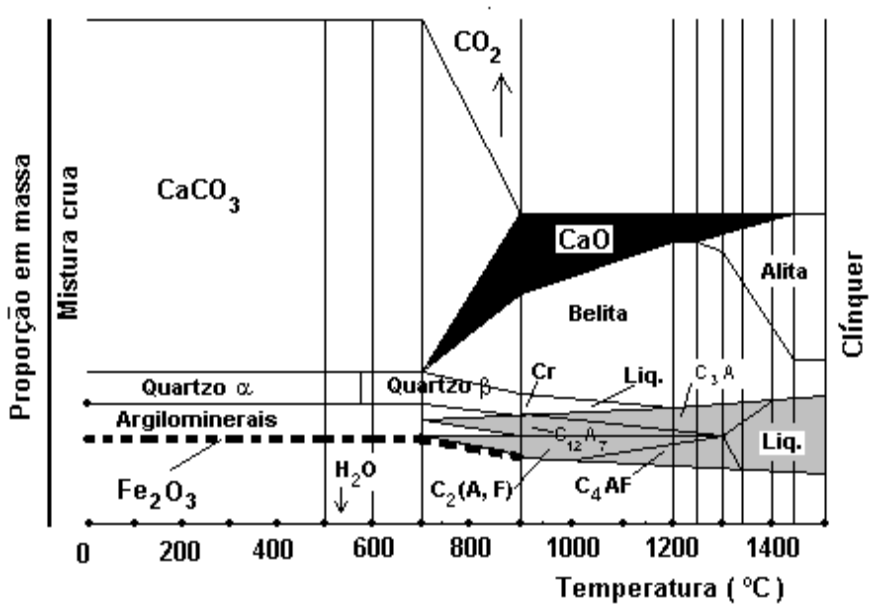


Figura 2.2 – Reações de Formação do clinker portland (Wolter, 1985)

As propriedades do cimento portland são relacionadas ao teor dos compostos, é difícil extrair quaisquer conclusões a partir da análise do cimento expressa em óxidos como as mostradas na Tabela 2.2. É prática comum na indústria do cimento, calcular o teor dos compostos a partir da análise dos óxidos usando-se uma série de equações que foram desenvolvidas por R. H. BOGUE, citado por (Metha & Monteiro, 1994). No entanto, como já citado, a determinação direta desses compostos, requerem habilidades e equipamentos especiais como exemplo micrografia (Microscopia óptica) e Difratograma de raios X (Difração de Raios-X) no clinker.

2.1.1 **Alita**

No clinker comercial as fases puras (alita, belita, fase aluminato e fase ferrita) não existem, o C_3S é uma solução sólida contendo Mg, Al, álcalis, Zn, Ga, Fe, chamada como já dito de mineral alita, com simetria monoclínica ou trigonal, podendo ser sinterizada na forma triclínica e pode ser metaestabilizado através do rápido resfriamento da mistura calcinada. A sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de (SiO_4^-) associados aos íons Ca^{+2}, que são coordenados com oito oxigênios (Figura 2.3). A alita é responsável pelo rápido desenvolvimento de resistência, possuindo uma rápida taxa de reação com a água, com a liberação de 120cal/g.

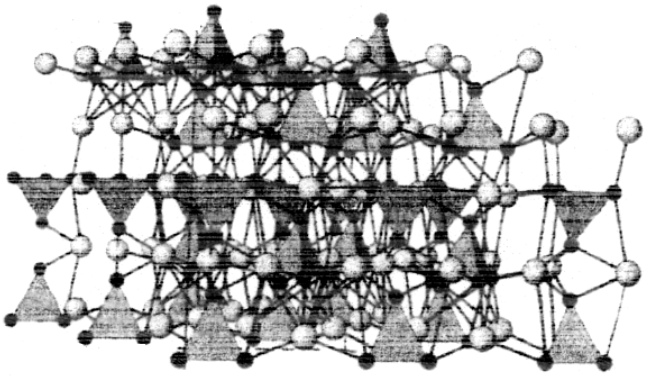


Figura 2.3 – Estrutura Cristalina da alita (Pöllmann, 2002).

2.1.2 **Belita**

O C_2S ocorre sob a forma •, sendo denominada de belita, contendo Al, Mg e K_2O, com simetria monoclínica, muito embora existam quatro formas conhecidas de C_2S: •, •', •, • (PAMA), a taxa de reação com a água é lenta, muito menor que a do C_3S, acarretando em uma liberação de calor de hidratação de 60cal/g (Zampieri, 1993). O seu modelo estrutural é apresentado na Figura 2.4, sendo constituído por ligações de tetraedros de (SiO_4^-) associados a íons Ca^+.

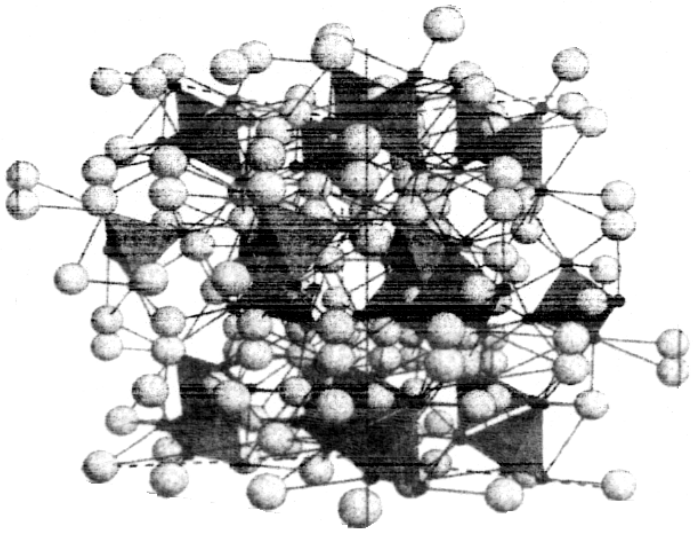


Figura 2.4 – Estrutura cristalina da belita (Pöllmann, 2002).

2.1.3 **Fase aluminato**

O aluminato tricálcio, C_3A, segundo Pöllmann (2001), o mesmo cristaliza no retículo cúbico, entretanto, devido à incorporação de outros íons, a sua simetria se modifica para monoclínica e ortorrômbica. A sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de $(AlO_4)^{5-}$

ligados a anéis de $(Al_6O_{18})^{18-}$ que por sua vez são conectados a íons Ca^{+} (Figura 2.5). O C_3A devido sua capacidade de reagir rapidamente com a água geralmente ocasiona problemas como pega instantânea quando agentes reguladores da pega como gesso não são adicionados ao cimento Portland.

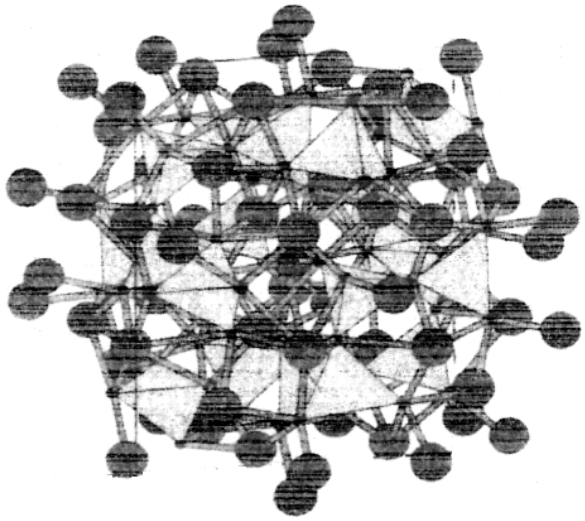


Figura 2.5 – Estrutura cristalina do aluminato de cálcio (Pöllmann, 2002).

2.1.4 **Fase ferrita**

A fase ferrita, chamada de C_4AF, é uma solução sólida de composição que varia do C_2F a C_6A_2F. De acordo com Büssem (1973 IN Pöllmann, 2001), a estrutura do C_4AF é construída por camadas de octaedros (Al, Fe)O_6 e tetraedros (Al, Fe)O_4 ligados entre si por diversos extremos. Nos espaços vazios entre os tetraedros e octaedros, encontram-se os átomos de Ca. O mineral natural equivalente é a brownmillerita, entretanto, como geralmente o Al e o Fe ocupam posições nos tetraedros e octaedros, ocorre à mudança do grupo espacial Pcmn para o Ibm2 (Colville e Geller, 1972 in Pöllmann, 2001). A Figura 2.6 apresenta a estrutura cristalina do C_4AF.

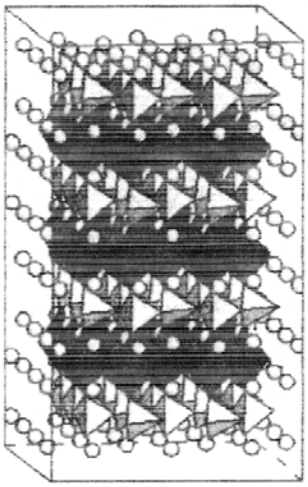


Figura 2.6 – Estrutura Cristalina do C_4AF (Pöllmann, 2002).

2.1.5 **Hidratação do cimento Portland**

O cimento Portland anidro não aglomera areia e agregado graúdo, ele só adquire a propriedade adesiva quando misturado à água (concreto), geralmente chamada de hidratação do cimento, gera produtos que possuem características de pega e endurecimento (Metha & Monteiro, 1994).

A hidratação do cimento Portland pode ser entendida como transformação das fases anidras e metaestáveis do clinker portland (alita, belita, fase aluminato e fase ferrita), cujos campos de estabilidade envolvem temperaturas superiores a 1000ºC, em novas fases hidratadas estáveis sob condições ambientes.

Ao se adicionar água ao cimento Portland tem-se, o início instantâneo de uma série de reações de dissolução e de formação de novas fases, estas últimas responsáveis pelo endurecimento do cimento. A micro textura estabelecida pelos produtos de hidratação evoluem ao longo do tempo, sendo possível correlacionar a densificação dos mesmos com o crescente ganho de resistência mecânica das peças estruturais do concreto (Zampieri, 1993).

Os avanços proporcionados pelas modernas técnicas de análise (microscopia eletrônica, microanálise por EDS, ESCA, DRX, etc.) têm contribuído bastante, no entanto, apesar de bastante investigada, as reações de hidratação do cimento Portland ainda revelam aspectos não totalmente esclarecidos. Além de evoluírem no tempo, a interdependência do grande número de variáveis torna o acompanhamento dessas reações complicadas. Entre todas as que mais são complicadas, destacam-se a constituição variável, o aspecto pluriminerálico e a hidraulicidade diferenciada das fases do clinker, além dos efeitos da finura, da relação água/sólido, da temperatura e das eventuais adições utilizadas. A esses aspectos, deve-se

acrescentar a dimensão reduzida, a baixa cristalinidade e, ainda, as freqüentes oscilações de composição dos produtos de hidratação.

Segundo (Metha & Monteiro, 1994) propuseram dois mecanismos de hidratação do cimento Portland. A hidratação por dissolução-precipitação que envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução e, devido a sua baixa solubilidade, uma eventual precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada. Logo, o mecanismo dissolução-precipitação visa uma completa reorganização dos constituintes dos componentes originais durante a hidratação do cimento. De acordo com outro mecanismo, denominado topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro sem entrarem em solução.

Uma vez que o cimento Portland é composto de uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação consiste na ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros com água. Entretanto, todos os compostos não hidratam a mesma velocidade. Os aluminatos são conhecidos por hidratarem muito mais rapidamente do que os silicatos. Na verdade, o enrijecimento (perda de consistência) e a pega (solidificação) características da pasta do cimento Portland, são amplamente determinados por reações de hidratação envolvendo os aluminatos.

Os silicatos, que compõem aproximadamente 75% do cimento Portland comum, tem um importante papel na determinação das características de endurecimento (taxa de desenvolvimento da resistência). Com o propósito de obter um claro entendimento das mudanças físicas e químicas durante a hidratação do cimento Portland, é de interesse discutir separadamente as reações de hidratação dos aluminatos e silicatos.

a) Hidratação dos aluminatos

A reação do C_3A com água é imediata. Formam-se rapidamente hidratos cristalinos, tais como C_3AH_6, C_4AH_9 e C_2AH_8, com liberação de uma grande quantidade de calor de hidratação. A menos que a reação rápida de hidratação do C_3A seja de alguma forma desacelerada, o cimento Portland não terá utilidade para a maioria dos propósitos de construção. Isto é geralmente conseguido por adição de gipsita. Portanto, na prática, não são importantes as reações de hidratação do C_3A sozinho, mas sim a hidratação do mesmo com a gipsita.

As reações de hidratação do C_3A em conjunto com a do C_4AF são importantes, pois os produtos formados quando o segundo reage com a água na presença de sulfato são estruturalmente semelhantes àquelas formados do C_3A. Por exemplo, dependendo da

concentração de sulfatos, a hidratação do C_4AF pode produzir $C_6A(F)S_3H_{32}$ ou $C_4A(F)SH_{18}$, que possuem composições químicas variáveis, porém estruturas similares à ettringita e ao monossulfoaluminato, respectivamente. Entretanto, o papel desempenhado pelo C_4AF no cimento, nas fases iniciais das reações de pega e endurecimento da pasta de cimento, depende principalmente da sua composição química e temperatura de formação. Geralmente, a reatividade da fase ferrita é de certa forma mais lenta do que a fase aluminato, mas cresce com o aumento do teor de alumina e diminuição da temperatura de formação durante o processo de produção do cimento. Em todo caso, deve-se notar que as reações de hidratação dos aluminatos descritas abaixo são aplicáveis ao C_3A do cimento, embora as mesmas sejam aplicadas em outras fases do cimento, logo para simplificar somente o C_3A seja discutido.

Varias teorias tem sido postuladas para explicar o mecanismo de retardo do C_3A pala gipsita. De acordo com a teoria, uma vez a gipsita e os álcalis de íons hidroxila, álcalis e sulfato. Dependendo da concentração do aluminato e dos íons sulfatos na solução, o produto cristalino de precipitação é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou o monossulfoaluminato de cálcio hidratado. Em soluções saturadas com íons cálcio e hidroxila, o primeiro cristaliza-se como pequenas agulhas prismáticas e é também denominado alto-sulfato ou pela designação mineralógica ettringita. O monossulfato é também denominado baixo-sulfato e cristaliza-se como placas hexagonais delgadas. As reações químicas relevantes podem ser expressas como:

$$[AlO_4]^- + 3[SO_4]^{-2} + 6[Ca]^{+2} + aq. \bullet \quad C_6AS_3H_{32} \text{ (ettringita) (1)}$$

$$[AlO_4]^- + [SO_4]^{-2} + 4[Ca]^{+2} + aq. \bullet \quad C_4ASH_{18} \text{ (monossulfato) (2)}$$

A ettringita é geralmente o primeiro hidrato a cristalizar-se devido à elevada relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação. Nos cimentos Portland normalmente retardados que contem 5 a 6% de gipsita, a precipitação da ettringita contribui para o enrijecimento (perda de consistência) para a pega (solidificação da pasta), e desenvolvimento da resistência inicial. Mais tarde, depois do sulfato da solução ter sido consumido, quando a concentração de aluminatos se eleva novamente devido à renovação da hidratação do C_3A e do C_4AF, a ettringita torna-se instável e é gradativamente convertida em monossulfato, que é o produto final da hidratação do cimento Portland que contém mais de 5% de C_3A:

$$C_6AS_3H_{32} + 2\ C_3A \bullet \quad C_4ASH_{18} \text{ (3)}$$

Embora a gipsita seja adicionada ao cimento para servir como um retardador, o que é conhecido como teor ótimo de gipsita no cimento, é geralmente determinado por ensaios normalizados que mostram a resistência máxima do cimento e a retração mínima para dadas idades de hidratação. Os íons sulfato que entram em solução pela dissolução da gipsita tem um efeito retardador sobre os aluminatos, mas um efeito acelerador na hidratação dos silicatos, os quais são os principais compostos do cimento Portland. Logo, dependendo da composição de um cimento, é indicado um teor de gipsita para o desempenho ótimo do cimento.

b) Hidratação dos Silicatos

A hidratação da alita e belita no cimento Portland produz uma família de silicatos de cálcio hidratados estruturalmente similares, mas que variam largamente quanto à relação cálcio/sílica e ao teor de água quimicamente combinada. Considerando que a estrutura determina as propriedades, a diferença de composição entre os silicatos de cálcio hidratados tem pequeno efeito sobre as suas características físicas.

Em geral o cimento Portland é pouco cristalino e forma um sólido poroso que apresenta características de um gel rígido. A literatura refere-se a este gel de tobermorita, de acordo com um mineral natural de estrutura aparentemente similar. O uso deste nome não é mais aceito pois a similaridade nas estruturas cristalinas é muito pobre (Metha & Monteiro, 1994). Além disso, considerando que a composição química dos silicatos de cálcio hidratados em pastas de cimento em hidratação varia com a relação água/cimento, temperatura e idade de hidratação, tornou-se mais comum referir-se a esses hidratos simplesmente como C-S-H, uma notação que não implica em uma composição fixa. No caso da hidratação, completa a composição aproximada do material correspondente ao $C_3S_2H_3$, esta composição é então utilizada para cálculos estequiométricos.

As reações estequiométricas para pastas completamente hidratadas da alita e belita podem ser expressas como:

$$2C_3S + 6H \bullet \quad C_3S_2H_3 + 3CH \quad (4)$$

$$2C_2S + 4H \bullet \quad C_3S_2H_3 + CH \quad (5)$$

Segundo (Metha & Monteiro, 1994) além do fato de que produtos de reações similares são formados na hidratação de ambos os silicatos de cálcio presentes no cimento, há diversos pontos que precisam ser destacados.

Primeiro, cálculos estequiométricos mostram que a hidratação da alita produziria 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de hidróxido de cálcio. Se a área específica e, consequentemente, a propriedade adesiva da pasta de cimento for principalmente devida à formação de silicato de cálcio hidratado espera-se que a resistência final de um cimento Portland de alto teor de alita seja menor do que um cimento de alto teor de belita. Na verdade, isto se confirma através de dados de muitas pesquisas.

Segundo, se a durabilidade de uma pasta endurecida de cimento a águas ácidas e sulfáticas é reduzida devido à presença de hidróxido de cálcio, pode-se esperar que um cimento contendo uma proporção maior de belita seja mais durável em ambientes ácidos e sulfatados do que outros contendo uma proporção maior de alita. Esta observação é também geralmente confirmada por experiências de campo e laboratório. Do ponto de vista da durabilidade a ataques químicos, muitas especificações objetivam limitar o teor máximo permissível de alita nos cimentos, algumas recomendam o uso de pozolanas para remover o excesso de hidróxido de cálcio da pasta de cimento hidratado. Terceiro, a partir das equações acima pode-se calcular que para a hidratação completa, a alita e a belita exigem 24% e 21% de água, respectivamente.

2.1.6 **Calor de Hidratação**

Os compostos de cimento Portland são produtos de reações à alta temperatura que não estão em equilíbrio e por isso estão em um estado de energia elevada. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com a água para atingir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de energia na forma de calor, ou seja, essas reações são exotérmicas.

Os dados de estudos de calor de hidratação podem ser usados para caracterizar o comportamento de pega e endurecimento do cimento e para prever a elevação da temperatura. O equipamento utilizado para tal medição de calor de hidratação é o calorímetro de condução.

Verbeck e Foster citado por (Metha & Monteiro, 1994), calcularam as taxas individuais de evolução de calor devido aos quatro compostos principais do cimento Portland (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Calores de Hidratação dos Compostos do Cimento Portland (Verbeck e Foster)

Compostos	Calores de hidratação a uma dada idade (cal/g)		
	3 dias	90 dias	13 anos
C_3S	58	104	122
C_2S	12	42	59
C_3A	212	311	324
C_4AF	69	98	102

Para um cimento Portland típico, parece que aproximadamente 50% do calor potencial é liberado durante os 3 primeiros dias, e 90% nos 3 primeiros meses de hidratação. Para cimentos de baixo calor de hidratação ASTM tipo IV, a ASTM C 150 requer que o calor de hidratação aos 7 e aos 28 dias seja limitada a 60 e 70 cal/g, respectivamente. Os cimentos normais, ASTM tipo I, geralmente produzem de 80 a 90 cal/g aos 7 dias, e de 90 a 100 cal/g aos 28 dias.

2.1.7 – **Tipos de Cimentos Portland**

Pode-se afirmar que hoje em dia a grande maioria dos cimentos produzidos são do tipo de adição mineral, a Tabela 2.4 apresenta o tipo e a constituição dos cimentos Portland normalizados no Brasil. O objetivo dessa adição é reduzir os custos energéticos gastos com a produção do clinker. Para ilustrar o quadro, recentemente na região metropolitana de Belém, a única empresa que fornece cimento a granel, a cimentos do Brasil S.A. (CIBRASA), deixou de fornecer o cimento CP II Z, com incorporação de até 14% de pozolana (argila calcinada), em prol da fabricação do CP IV, com percentuais de 32% da mesma pozolana.

Tabela 2.4 – Tipos de Cimento Portland normalizados no Brasil (ABNT)

Tipo de Cimento Portland	sigla	Constituição				Norma ABNT/NBR
		Clinker + gesso	escória	pozolana	Material carbonático	
Comum	CPI	100%		0%		5732
	CPI-S	95-99%		1-5%		
Composto	CP II – E	56-94%	6-34%	0%	0-10%	11578
	CP II – Z	76-94%	0%	6-14%	0-10%	
	CP II – F	90-94%	0%	0%	6-10%	
Alto forno	CP III	25-65%	35-70%	0%	0-5%	5735
Pozolânico	CP IV	45-85%	0%	15-50%	0-5%	5736
Alta resistência inicial (ARI)	CP V	95-100%	0%	0%	0-5%	5733
Resistente aos sulfatos	RS	Idêntico a um dos cincos anteriores do qual é derivado				5737
Destinados à cimentação de poços petrolíferos	CPP classe G	100%		0%		9831

A Tabela 2.5 apresenta a diversas aplicações dos mais variados tipos de cimentos segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland–ABCP.

Tabela 2.5 - Aplicações dos diferentes tipos de cimento portland (ABCP)

Aplicação	Tipos de cimento portland
Argamassa de revestimento e assentamento de tijolos e blocos	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z), CP II-F), de Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV)
Argamassa de assentamento de azulejos e ladrilhos	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F) e Pozolânico (CP IV)
Argamassa de rejuntamento de azulejos e ladrilhos	Branco (CPB)
Concreto simples (sem armadura)	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV)
Concreto magro (para passeios e enchimentos)	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV)
Concreto armado com função estrutural	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV), de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Concreto protendido com protensão das barras antes do lançamento do concreto	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-Z, CP II-F), de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Concreto protendido com protensão das barras após o endurecimento do concreto	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV), de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Concreto armado para desforma rápida, curado por aspersão de água ou produto químico	de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI), Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Concreto armado para desforma rápida, curado a vapor ou com outro tipo de cura térmica	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV), de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Elementos pré-moldados de concreto e artefatos de cimento curados por aspersão de água	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV), de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) e Branco Estrutural (CPB Estrutural) (*)
Elementos pré-moldados de concreto e artefatos de cimento para desforma rápida, curados por aspersão de água	de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI), Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Elementos pré-moldados de concreto e artefatos de cimento para desforma rápida, curados a vapor ou com outro tipo de cura térmica	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV) e Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Pavimento de concreto simples ou armado	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV)
Pisos industriais de concreto	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV) e de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI)
Concreto arquitetônico	Branco Estrutural (CPB Estrutural)
Argamassa armada	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) e Branco, Estrutural (CPB Estrutural)
Solo-Cimento	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV)
Argamassas e concretos para meios agressivos (água do mar e de esgotos)	de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV) e Resistente a Sulfatos
Concreto-massa	de Alto-Forno (CP III), Pozolânico (CP IV) e de Baixo Calor de Hidratação
Concreto com agregados reativos	Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F), de Alto-Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV)

2.2 ADITIVOS MINERAIS

As adições minerais são de grande importância, pois os mesmos adicionados ao cimento portland melhoram suas propriedades físicas, química e mecânica no produto final dependendo do tipo de uso. Na maioria são materiais silicosos finamente moídos, adicionados em quantidades relativamente grande de 20 a 100% da massa de cimento.

O desenvolvimento de cimentos portland composto foi provavelmente a razão original de uma economia de custo. No entanto em vários países da Europa e Ásia veio como resultado da economia de energia. Sabendo-se que os cimentos portland compostos possuem propriedades melhores do que o simples, a produção de cimento com escória representa aproximadamente um quarto da produção total de cimento na Alemanha, já na Itália a produção de cimentos pozolânicos representam um terço. Nos Estados Unidos as pesquisas avançam para produção de cimentos com adições minerais, como exemplo cinzas volantes e escória de alto-forno moída, a primeira como material pozolânico e a segunda como material cimentante.

As escória de alto-forno comparadas às pozolanas, observa-se que para pozolanas necessita-se de hidróxido de cálcio para formar produtos cimentantes como C-S-H, as escória finamente moída já são auto-cimentante. Entretanto, quando a escória granulada hidrata por si mesma, a quantidade de produtos cimentantes formados e as taxas de formação são insuficientes para aplicação do material com fins estruturais.

Na reação pozolânica com relação principal de C-S-H é útil uma comparação entre cimento simples e cimento pozolânico, com finalidade de compreender as diferenças entre seus comportamentos. A Figura 2.7 apresenta as reações dos dois tipos de cimentos (Metha & Monteiro, 1994).

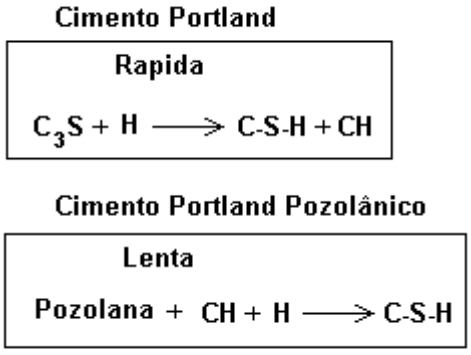


Figura 2.7 – Reações do cimento portland e cimento portland pozolânico.

A reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio é chamada de reação pozolânica. A importância disto é que a reação é lenta, portanto a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento de resistência serão consequentemente lentas, a reação consome óxido de cálcio, ao invés de produzi-lo, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente aos meios ácidos, e por fim estudo mostram que os produtos da reação são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando assim a resistência e impermeabilidade do sistema (Metha & Monteiro, 1994).

Existem muitos materiais com propriedades pozolânicas, o que torna-se necessário classificá-los segundo critérios que possibilitem uma prévia avaliação de seus desempenhos e características químicas e mineralógicas (Zampieri, 1993). A Figura 2.8 apresenta segundo a norma NBR 5736/91 à classificação de materiais pozolânicos.

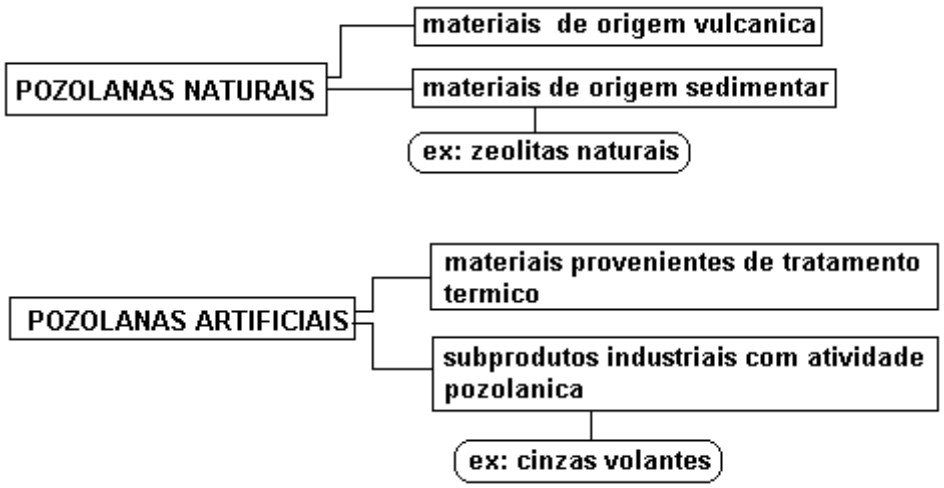


Figura 2.8 – Classificação de materiais pozolânicos – NBR 5736/91.

2.3 ZEÓLITAS NATURAIS

Zeólitas são silicatos de alumínio hidratados com estruturas (interna e externa) em forma de gaiolas que oferecem grandes áreas de superfície. Estas grandes áreas de superfície são responsáveis pela alta reatividade da mesma (Perraki et al, 2003).

O tipo de zeólitas mais abundantes e úteis encontradas na natureza é a “heulandita”, com uma relação de Si/Al que varia de 3 a 5 e com uma composição química igual a $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}).24H_2O$, no entanto existe também a Clinoptilolita ou “sílica elevada” de heulandita com composição igual a $(Na, K)_6\ Al_6(Si_{30}O_{72}).\ 20\ H_2O$. A heulandita é

definida como um mineral de relação Si/Al < 4, quando a clinoptilolita tiver uma relação Si/Al > 4. Ambos são minerais classificados no sistema monoclínico seguido do grupo cristalino do tipo C2/m, com os seguintes parâmetros da cela unitária, como mostra a Figura 3.9.

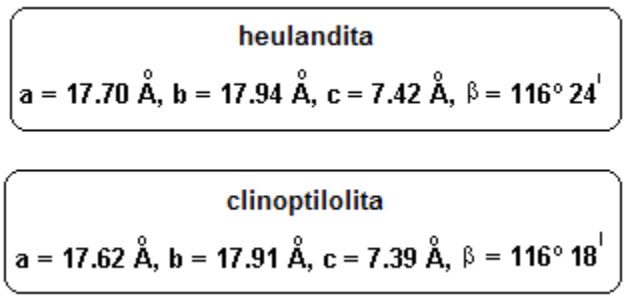


Figura 2.9 – Parâmetros da cela unitária das zeólitas naturais

A estrutura das zeólitas é caracterizada por grandes canais abertos cruzando-se em forma de anéis tetraedral de 10 a 8 membros. Nas zeólitas naturais, estes canais são ocupados predominantemente pelo Na, K, Ca e água. Esse tipo de estrutura contribui para a reação da zeólita e o hidróxido de sódio, quando a mistura de cimento e água entram em contato com a zeólita, a rede de silicatos de alumínio da zeólita começa a se decompor, por causa do ataque da OH^- em solução com o pH elevado. As espécies Depolymerized, tais como $[SiO(OH)_3]^-$ e $[Al(OH)_4]^-$, incorporam na solução e reagem com o Ca^{2+}, dando forma aos compostos hidratados de silicatos e aluminatos de cálcio (Perraki et al, 2003).

As propriedades pozolânicas das zeólitas somente acontecem devido seus componentes de SiO_2 e Al_2O_3 reativos, que reagem com o $Ca(OH)_2$, liberando-se durante a hidratação do cimento e convertendo-se em C-S-H (Perraki et al., 2003). No entanto, nem todas as zeólitas possuem propriedades pozolânicas, porém possuem outras propriedades e podem servir para outros fins, como é o caso de zeólitas utilizadas como agregados miúdos em argamassa de cimento portland (Nan Su et al., 2000).

Podem e devem servir para fins industriais também em diversas áreas, como exemplo temos aplicações na agricultura, como aditivo alimentar, descontaminante radioativo, tratamento de água e etc. Isto devido suas propriedades que são: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando hidratada, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, troca catiônica, canais uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalítica. Existem cerca de 40 espécies

de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas (mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita) (Luz, 1995).

Pelo conhecimento atual da geologia do país, não há registro de depósito de zeólitas naturais, de significado comercial. Com a descoberta da estilbita em 1756 pelo sueco Baron Axel Frederick Consted, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez (Luz, 1995), agora no Brasil com a descoberta de Rezende & Angélica (1999) de uma zeólita do tipo estilbita, e com intuito de empregar a mesma como material pozolânico no cimento portland, pode-se ter o primeiro aproveitamento em escala industrial de zeólitas naturais no Brasil.

Atualmente já existem trabalhos no mundo utilizando zeólitas naturais adicionadas no cimento Portland com propriedades pozolânicas, no entanto seu emprego ainda exige avanços. Com uma caracterização mineralógica adequada Perraki (2002) e Poon et al. (1999), concluíram que algumas zeólitas naturais, através de estudos da hidratação do cimento possuem uma boa atividade pozolânica (0,555g de $Ca(OH)_2$ por grama de zeólita de acordo com o teste de Chapelle (Perraki, 2002), além do que a mesma contribui para o consumo de $Ca(OH)_2$ durante a hidratação do cimento.

3. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO EMPREGO DE ARENITO ZEOLÍTICO DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL COMO MATERIAL POZOLÂNICO PARA CIMENTO PORTLAND

Marcelo de Souza Picanço, Rômulo Simões Angélica e Márcio Santos Barata
marcelopicanco2004@yahoo.com.br
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém – PA

3.1 RESUMO

As zeolitas possuem atividade pozolânica normalmente sem a necessidade de ativação térmica, por isto têm sido empregadas na produção de cimento e concreto hidráulicos desde a época do império romano. Hoje em dia são utilizadas na fabricação do cimento Portland através da substituição do clinquer em percentuais que variam entre 5 e 20%, dependendo da reatividade e da finura da zeólita. Em razão disto, são muito importantes do ponto de vista econômico e ambiental, principalmente quando não necessitam de tratamento térmico para adquirirem caráter pozolânico satisfatório, porque reduzem significativamente a energia de produção do clinquer e a liberação de CO_2 proveniente tanto da descarbonatação da calcita como da combustão de combustíveis fósseis. Contudo, dados sobre reservas de zeólitas naturais são escassos e imprecisos. No Brasil, não existe conhecimento sobre depósitos naturais de zeólitas que possam ser explorados comercialmente.

No nordeste do Brasil existe a ocorrência de zeolitas sedimentares relacionadas a arenitos descoberta nos anos 2000. Estes arenitos são constituídos de quartzo, argilominerais e zeolitas naturais (estilbita). O objetivo geral desse trabalho foi avaliar se esta zeolita natural presente no arenito possui atividade pozolânica satisfatória para ser empregada como adição mineral em cimentos Portland.

No programa experimental o arenito zeolítico passou por beneficiamento através da remoção, por peneiramento, do quartzo e outros minerais inertes, de modo a concentrar a zeólita estilbita e com isto verificar as propriedades pozolânicas deste mineral. No estudo experimental foram empregadas as técnicas de difratometria de raios-X, calorimetria, ensaios químicos e de determinação da atividade pozolânica em argamassas de cal hidratada e cimento Portland.

Os resultados mostraram que o arenito zeolítico acelerou a hidratação do cimento Portland devido a extrema finura do material. O arenito apresentou atividade pozolânica, sendo a estilbita responsável por este comportamento. Entretanto, a reatividade foi ligeiramente inferior ao mínimo exigido para ser empregado em escala industrial como pozolana. Estudos complementares são necessários para averiguar se o tratamento térmico entre 300^{o}C e 400^{o}C pode aumentar a atividade pozolânica do arenito devido a destruição da estrutura cristalina tanto da estilbita quanto da esmectita presente no arenito. O objetivo é contribuir para a exploração comercial destas ocorrências de zeolitas sedimentares que foram muito bem investigadas do ponto de vista geológico, porém ainda não em termos de aplicação industrial.

Palavras chaves: Cimentos Portland, adições minerais, materiais pozolânicos, zeólitas, estilbita.

3.2 ABSTRACT

Natural zeolites usually exhibit pozzolanic activity without any additional treatment, e.g. thermal activation. They have been used for building since the ancient Roman Empire times in the production of hydraulic cements and concretes. Nowadays, there are many discussions involving the natural zeolites pozzolanic reactivity in the incorporation of the Portland cement composition. The appropriate use of pozzolanes enables the production of special cements with lower manufacturing cost and with a greater durability in comparison with the corresponding cements without addition.

In Brazil, zeolite consumption comes either from the importation of foreign countries or synthetic products. No zeolite mine is available in the country and only few geological occurrences were already described in the literature without any commercial interest.

In northeast Brazil, the Geological Survey (CPRM) discovered zeolite-bearing sandstones related to Cretaceous sedimentary rocks of the Parnaíba Paleozoic Basin. The main purpose of this paper is to evaluate the possible use of such sandstones as pozzolane for using in Portland cements (CPI-S).

A bulk sample of the zeolitic sandstone (AZ) was collected in the field. In the laboratory, preparation included drying, milling and sieving at the following grain-size fractions, in order to remove quartz and concentrate the zeolite: 100# (AZ-1), 200# (AZ-2) and 325# (AZ-3). After mineralogical evaluation, the AZ-2 fraction was selected for further analysis and assays.

The experimental study was mainly based on mineralogical characterization, including: X-ray diffraction (XRD), chemical analysis and heat flow calorimetry, besides pozzolanic activity assay and compressive strength.

The results show that the mineralogical composition of the zeolitic sandstone is mainly quartz, zeolite (stilbite) and smectite. Stilbite is the main pozolanic phase, and the smectite can also play an important role. The hydration of the Portland cement was accelerated due to the very fine grained nature of the material. Meanwhile, the reactivity obtained was slightly below the standard requirements to be used in industrial scale. Additional studies should be carried out in order to evaluate if a further thermal treatment (between 300^{o}C e 400^{o}C) may increase the pozzolanic activity due to the stilbite destruction around this temperature. In addition, it is expected to contribute for the exploitation of the sedimentary zeolites occurrences which have been relatively well studied from a geological point, but are still not mined.

Keywords: Portland Cement, pozzolane, zeolites, stilbite.

3.3 INTRODUÇÃO

As zeólitas naturais são formadas pela alteração de vidros vulcânicos ou a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros nas ocorrências hidrotermais. Dependendo das condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e a pressão parcial da água, serão formados diferentes tipos de zeólitas. A maioria das zeólitas encontradas está relacionada aos ambientes geológicos salino ou lagos salinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos (DAVID, et al 2001). O uso das zeólitas data desde a época do império romano, quando empregavam misturas de cinzas vulcânicas ou tufos alterados, cal e água para fabricação dos primeiros cimentos hidráulicos, resistentes à ação da água. Posteriormente, tufos vulcânicos zeolíticos passaram a ser empregados na construção de muitas catedrais e prédios públicos na Europa devido à baixa densidade aparente que facilitava o corte em blocos. Contudo, somente na década de 40, com o aumento do interesse comercial pelos depósitos sedimentares de zeólitas devido ao baixo custo de lavra, é que estes minerais foram identificados na composição das cinzas e tufos vulcânicos (PERRAKI, et al 2003).

As misturas de cinzas ou tufos, cal e água, foram os primeiros cimentos com compostos hidráulicos resistentes a ação da água. Foram os precursores do cimento Portland,

aglomerante hidráulico produzido pela sinterização e moagem do clínquer. Este é constituído de nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro de material sinterizado, formado a partir da calcinação a altas temperaturas de misturas pré-determinadas de matérias primas de cálcio e sílica, que originam os silicatos de cálcio hidráulicos, acrescido de uma ou mais formas de sulfatos de cálcio como um produto de controle da pega (MEHTA, et al 1994).

Uma vasta gama de cimentos Portland é produzida, atualmente, a partir do tipo e da quantidade de adições minerais incorporadas ao cimento. A busca por cimentos de baixo consumo energético e de baixa emissão de CO_2 faz das adições minerais um dos temas de maior interesse nas pesquisas sobre química e mineralogia do cimento. A pozolana é uma destas adições minerais, definida como um material silicoso ou aluminossílicoso, que por si só não possui propriedade cimentante. Porém, quando finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com a cal hidratada ou hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), a temperaturas ambientes, para formar compostos com propriedades cimentantes. O hidróxido de cálcio é instável em água, no entanto, pode carbonatar-se lentamente ao ar para formar um produto estável, a calcita ($CaCO_3$). Quando a pozolana (sílica reativa) está presente no sistema são formados os silicatos de cálcio hidratados, que são estáveis à ação da água a partir da reação entre o hidróxido de cálcio e a pozolana (MEHTA, et al 1994).

A atividade pozolânica das zeólitas se deve a sua estrutura cristalina microporosa, com canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, que faz com que possuam uma área superficial específica muito elevada. Estas características proporcionam às zeólitas reatividade considerável com a cal hidratada e por isto são muito importantes do ponto de vista econômico e ambiental, principalmente quando não necessitam de tratamento térmico para adquirirem um caráter pozolânico satisfatório, o que faz com que haja uma redução significativa na energia de produção do clinquer e na liberação de CO_2 proveniente tanto da descarbonatação da calcita como da combustão de combustíveis fósseis (MEHTA, et al 1994). Cerca de 95% das zeólitas naturais podem ser utilizadas como material ativo na produção de cimento Portland pozolânico, com destaque para a crinoptilonita, phillipsita, herschelita e a analcima entre outras. O percentual de incorporação no cimento geralmente encontra-se entre 5 e 20% (PERRAKI, et al 2003).

Os dados sobre as reservas mundiais de zeólitas são pouco conhecidos, mas Cuba apresenta-se como o maior detentor, com 669 milhões de toneladas dos depósitos conhecidos (PERRAKI, et al 2003) e (REZENDE, et al 2002). No Brasil não foram ainda encontrados depósitos naturais para a exploração comercial. Existem apenas estudos sobre ocorrências que não apresentam potencialidade de aproveitamento como os basaltos e diabásios da bacia do

Paraná e as drusas e cavidades da zona de contato dos tactitos e micaxistos na Mina Barra Verde em Currais Novos, Rio Grande do Norte (REZENDE, N., ANGÉLICA, R. 1999).

Em meados dos anos 1990, em trabalhos realizados pela CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais), foi descoberto no nordeste brasileiro, mais especificamente na Bacia do Parnaíba, zeólitas sedimentares que estão relacionadas a arenitos pertencentes à Formação Corda, de idade eo-mesozóica. De acordo com os primeiros trabalhos geológicos e de caracterização química e mineralógica que foram realizados nestas ocorrências, as zeolitas constituintes deste tipo de arenito são as estilbitas (REZENDE, N. 1997).

Este trabalho teve como objetivo avaliar, preliminarmente, a atividade pozolânica do arenito zeolítico beneficiado por peneiramento, caracterizando-o química, física e mineralogicamente, com vistas a sua utilização como adição mineral em cimentos Portland.

3.4 LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA OCORRÊNCIA

A área de ocorrência dos arenitos zeolíticos da Formação Corda ocupa uma vasta área ao longo da BR-010 (Belém-Brasília), nos arredores da cidade de Imperatriz, no Maranhão, estendendo-se até o estado do Tocantins, estando bastante próximos de várias fábricas de cimento Portland localizadas nos Estados do Pará, Maranhão e Tocantins, e por isto, podem se constituir em uma fonte potencial de matéria-prima para fabricação de pozolana. A localização dos depósitos é mostrada na Figura 3.1.

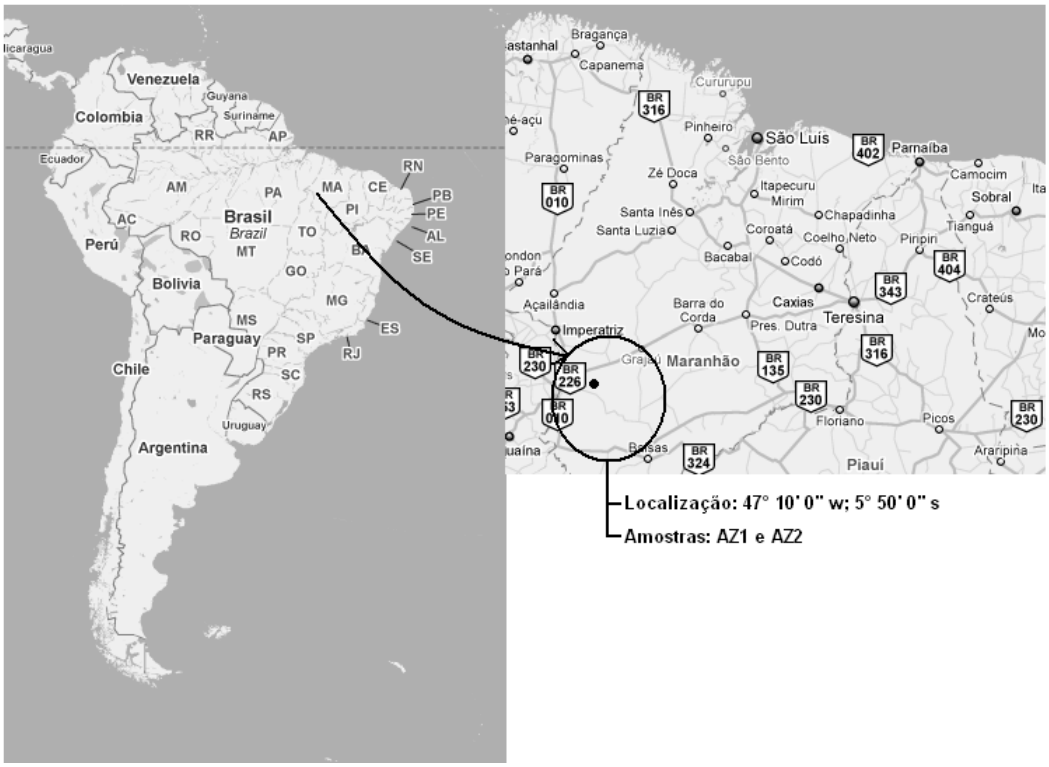


Figura.3.1: Mapa com a localização dos pontos de coleta do arenito zeolítico. Fonte: CPRM.
[Figure 3.1: Map showing the location of the collection sites of zeolitic sandstone. Source: CPRM.]

O contexto geológico local reflete um amplo sistema sedimentar predominantemente eólico e fluvial, desenvolvido sobre derrames basálticos (REZENDE, N. 2002), (REZENDE, N., ANGÉLICA, R. 1999) e (REZENDE, N. 1997). A composição mineralógica foi determinada, principalmente, por difração de raios-X, na qual duas fases distintas podem ser destacadas: a) uma detrítica, contendo grãos de composição diversificada, na qual predomina o quartzo e, subordinadamente, fragmentos de basalto, além de feldspatos, quartzito, chert e calcário, entre outros; b) uma fase autigênica, com a paragênese envolvendo um *coating* ferruginoso recobrindo os grãos de quartzo, esmectitas (predominatemente montmorillonitas), zeolitas (estilbita e laumontita) e calcita. É muito importante destacar que, geologicamente, este é um caso raro de uma rocha sedimentar, um arenito, com proporções relativamente tão elevadas de cimento zeolítico A textura do arenito é caracterizada por um empacotamento predominantemente flutuante e/ou pontual. Na Figura 3.2, observa-se uma amostra de mão do arenito zeolítico, enquanto a Figura 3.3 mostra um aspecto típico de campo dos afloramentos desse arenito. Em outros pontos de afloramento também foram identificadas, em menores quantidades, outras zeólitas do tipo laumontita e clinoptilolita (REZENDE, N., ANGÉLICA, R. 1999).

Figura. 3.2: Detalhe de amostra de mão dos arenitos zeolíticos da Formação Corda, 1º ponto de amostragem (AZ1) utilizado neste trabalho. Os grãos de quartzo apresentam coloração avermelhada, em função de coating de goethita, enquanto as porções esbranquiçadas são o cimento zeolítico.

[Figure 3.2: Detail of hand sample of the sandstone formation of zeolitic Rope, 1st sampling point (AZ1) used in this work. The quartz grains exhibit reddish, depending on the coating of goethite, while the white portions are the zeolitic cement.]

Figura 3.3: Vista geral do Afloramento dos arenitos zeolíticos da Formação Corda, 1º ponto de amostragem (AZ1) utilizado neste trabalho.

[Figure 3.3: Overview of the outcrop of sandstones zeolitic Training Rope, 1st sampling point (AZ1) used in this work.]

3.5 MATERIAIS E MÉTODOS

No programa experimental foram analisadas amostras de arenito zeolítico da Bacia do Paraíba, pertencente a Formação Corda, coletadas nas proximidades da cidade de Imperatriz. A preparação das amostras de arenito consistiu de um processo de peneiramento a seco, com o aproveitamento do material passante, tendo em vista que nestas frações de granulometria mais fina estão concentradas as fases pozolânicamente ativas como as zeólitas e os argilominerais.

O tratamento inicial da amostra de arenito zeolítico coletada no campo (cerca de 20 kg) consistiu de secagem ao ar livre, desagregação e posterior moagem em moinho de bolas por duas horas. Depois a amostra foi passada nas peneiras 100# (AZ1), 200# (AZ2) e 325# (AZ3). O material passante teve sua constituição mineralógica determinada por difração de raios-x (DRX). Este estudo subsidiou a escolha da melhor fração (mais enriquecida em zeólita) que seria utilizada para os ensaios de caracterização química e mineralógica, calorimetria de condução e determinação da atividade pozolânica com cimento Portland e cal. Os critérios de determinação adotados neste estudo preliminar foram o percentual de material passante em relação à amostra total, os minerais constituintes e suas concentrações na amostra.

As análises químicas foram feitas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), pastilhas fundidas (elementos maiores), em que cerca de 1g de amostra pulverizada é misturado a 8g de fundente tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$). Essa mistura é previamente submetida à homogeneização para melhor agregar a amostra. Em seguida essa mistura foi fundida a aproximadamente 1200ºC em um cadinho de platina. Os elementos traços foram analisados em pastilha prensada. Os dados foram adquiridos através do software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados foi realizado pelo software *IQ+*, ambos da PANalytical.

A composição mineralógica foi determinada por Difratometria de Raios-X (DRX), Método do Pó. As análises foram realizadas em difratômetro modelo X´PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60•(/•), tubo de raios X cerâmico com anodo de Co (K•$_1$=1,789 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro K• de Ferro. As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5 a 70° em•2, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, tamanho do passo 0,02° em 2• e tempo/passo de 60 s, fenda divergente de 1/8º e anti-espalhamento de 1/4º; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com freqüência de 1 rotação/s. Além da análise das amostras *in natura*, foi realizada a identificação de fases da amostra calcinada a temperaturas compreendidas entre 100°C e 1.000°C, em intervalos de 100°C com vistas a observar a

ocorrência e/ou formação de novas fases mineralógicas. A identificação das fases é feita através do *Software High Score Plus*, também da Panalytical, por comparação do padrão difratométrico com fichas/padrões do Banco de Dados do ICDD-PDF (Internacional Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File).

Na análise da calorimetria de condução foi empregado um microcalorímetro isotermal que se fundamenta no princípio da condução de calor. O fluxo de calor produzido durante as reações de hidratação passa por termopares especiais, constituídos por 71 elementos semicondutores de BiTe, conectados em série. A mudança na temperatura, causada pela evolução do calor durante a hidratação, excita os semicondutores, resultando em uma voltagem, medida por um multímetro digital. Os dados adquiridos em nV ou μV são gravados instantaneamente por um computador e são convertidos para unidades de fluxo de calor através da calibração do equipamento (mW/g). Os ruídos são reduzidos significativamente através da ligação de termopares em pólos opostos, sendo um termopar para a amostra e outro para uma referência inerte (alumina pulverizada), que possui a mesma capacidade térmica do material da amostra. O equipamento possui quatro portas-amostra, sendo um para a referência (alumina pulverizada) e os demais para as pastas. Como referencia utilizou-se uma mistura de 2g de água com 2g de óxido de alumínio (Al_2O_3) e cadinhos de aço nas seguintes características: quantidade de amostra em cada cadinho 4g (2g de amostra e 2g de água), constante de tempo 50 seg, sensibilidade a 25 °C: 98μV/mW cadinho de aço e resolução de 2μW. Três pastas foram analisadas, a primeira constituída apenas com cimento Portland CPI-S e água, na segunda e terceira amostras, 25 e 50% do cimento Portland foi substituído pelo arenito zeolítico AZ2, respectivamente. A relação água/aglomerante (cimento + adição mineral) das pastas foi 1,00 e o cimento empregado, no caso o CPI-S, é isento de adições minerais ativas, sendo constituído por 95% de clinquer e 5% de gesso e outras adições inertes.

Todos os equipamentos anteriormente descritos pertencem ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

A atividade pozolânica do arenito foi determinada tanto com a cal hidratada quanto com o cimento Portland (CPI-S). O ensaio que mediu a atividade pozolânica através de resultados mecânicos de argamassas com cal hidratada obedeceu às prescrições da NBR 5751. O proporcionamento da argamassa, constituída de cal hidratada, pozolana (no caso o arenito AZ2), areia normal e água, é feito de forma que o volume de pozolana seja duas vezes o volume do hidróxido de cálcio (cal hidratada). A quantidade de água a ser adicionada é aquela necessária à obtenção de uma consistência de 225±5 mm, medida na mesa de consistência. As pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos 07 (sete) dias valores de

resistência à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa. Foi empregado na elaboração da argamassa hidróxido de cálcio p.a.

Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland (CPI-S) seguiram-se as diretrizes da NBR 5752, na qual a determinação da atividade pozolânica de um material é função do comportamento mecânico de duas argamassas, preparadas com traço em massa de 1:3 e consistência padronizada de 225 ± 5 mm (mesa de consistência). A primeira argamassa, admitida como de referência, utiliza apenas cimento, areia normal e água, enquanto que na segunda argamassa, parte do volume de cimento (35%) é substituído pela pozolana que se pretende analisar. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) é definido como a relação entre as resistências à compressão aos 28 dias da argamassa com pozolana e cimento Portland e a de referencia (somente com cimento Portland). Para que um material seja considerado pozolânico, este índice, normalmente expresso em porcentagem, deve ser superior a 75%. Foram moldadas duas argamassas, sendo uma de referência e a outra com o arenito AZ2. O cimento utilizado foi o mesmo da análise da calorimetria.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 **Caracterização Mineralógica**

Os difratogramas de Raios-X com os minerais identificados nas amostras AZ-1, AZ-2 e AZ-3 estão apresentados na Figura 3.4. Em todas, a composição mineralógica é representada por quartzo, zeólita estilbita e esmectita. No caso da estilbita, a melhor ficha desse mineral no ICDD-PDF é a 44-1479. Outras zeólitas podem estar presentes, em pequenas quantidades, como laumontita e heulandita, sugeridas a partir da presença apenas do pico principal de cada uma. Na figura, é nítido o aumento da intensidade do pico principal da estilbita (e diminuição do quartzo), ou seja, o aumento relativo da sua concentração, da amostra AZ-1 (100#, mais rica em quartzo), em direção a amostra AZ-3 (325#). A decisão sobre a fração granulométrica a ser utilizada para os ensaios seguintes recaiu sobre a amostra AZ2 (200#), em função do volume de material passante (15%, em relação a massa total). A amostra AZ-3 (325#), apesar de mostrar a maior concentração de zeólita, apresentou apenas 2% de material passante, o que poderia inviabilizar futuro aproveitamento em larga escala. O volume passante na amostra AZ-1 (100#) foi de mais de 70%, porém com baixa concentração de zeólita.

Adicionalmente, podem estar presentes, em pequena quantidade, K-feldspatos e goethita, representados pelos seus picos principais, de pequena intensidade.

Em relação a esmectita, a mesma é identificada, nos difratogramas, pelo pico principal ou banda larga, no início do difratograma, representando o espaçamento interlamelar (d_{001}), em torno de 15Å (aproximadamente 7º 2θ, na Figura 4). Trabalhos anteriores de Rezende (2002) [4] já descreveram a presença de esmectita associada aos arenitos zeolíticos da Formação Corda e mostraram que se trata de uma montmorilonita, após separação da fração argila, e análise por DRX das lâminas orientadas (seca ao ar, glicolada e aquecida a 550º C), além da análise do pico (060). Maiores considerações em relação a este argilomineral serão feitas posteriormente, já que o mesmo também pode apresentar propriedades pozolânicas.

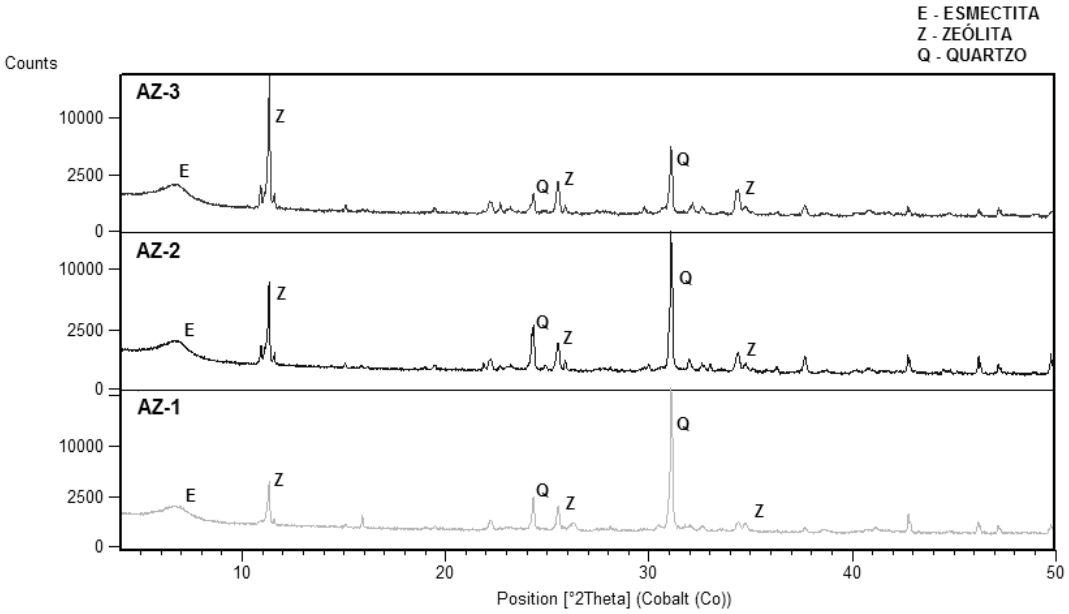


Figura 3.4: Análise de identificação das amostras AZ-1, AZ-2 e AZ-3.
[Figure3. 4: Analysis of samples identification AZ-1 and AZ-2 AZ-3.]

3.6.2 **Análise Química**

Com base na seleção da melhor fração a ser trabalhada, conforme descrito anteriormente, as análises químicas foram realizadas apenas na amostra AZ2, cujos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.1 (elementos maiores) e na Tabela 3.2 (elementos traços). A mesma apresentou teor bastante elevado de SiO_2 (76,16%), relacionado a estrutura dos principais minerais descritos (quartzo, estilbita e esmectita), além de Al_2O_3 (7,68%), relacionado a estilbita e a esmectita e Fe_2O_3 (2,73%), relacionado a goethita. A soma dos percentuais desses três óxidos é igual a 86,57%, valor este maior que 70% proposto pela norma NBR 12653. Isto

significa que o material estudado provavelmente tem potencial para possuir atividade pozolânica. Outros elementos analisados, como CaO (2,07%) e K_2O (1,48%), estão relacionados a estrutura da estilbita e K-feldspato, respectivamente. O valor de Perda ao Fogo obtido é de 8,00% e está relacionado, principalmente, a água e/ou hidroxilas nas estruturas da estilbita e da esmectita.

Tabela 3.1: Resultados da análise química da amostra AZ-2.
[Table 3.1: Results of chemical analysis of the sample AZ-2]

Elementos Maiores (%)	**AZ-2**
SiO_2	76,16
Al_2O_3	7,68
Fe_2O_3	2,73
TiO_2	0,37
CaO	2,07
MgO	1,01
Na_2O	0,19
K_2O	1,48
Cr_2O_3	0,02
MnO	0,06
P_2O_5	0,06
TiO_2	0,37
P.F.	8,00
Total	**99,82**

P.F. = Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 ºC.

Tabela 3.2: Resultados da análise química da amostra AZ-2 (Elementos traços).
[Table 3.2: Results of chemical analysis of the sample AZ-2 (trace elements)]

Elementos-Traço (ppm)	**AZ-2**
Ni	24
Sc	7
Ba	1089
Be	< 1
Co	25
Cs	< 1
Ga	5
Hf	2
Nb	4
Rb	33

3.6.3 **Estudo da Temperatura**

Foi realizado um estudo da estabilidade térmica do material estudado, em função do aumento da temperatura, acompanhado da avaliação das transformações de fase com a DRX. Os difratogramas obtidos dos produtos calcinados, de 100º C a 1000º C estão apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6, com as principais fases identificadas. Quartzo está presente em todas as amostras, pois não sofre modificação de sua estrutura cristalina nesta faixa de temperatura. O mesmo acontece com o K-feldspato, que apresenta grandes variações na intensidade do pico

principal. Acredita-se que pode ser efeito de orientação preferencial (preenchimento do pó no porta-amostra), já que esses picos correspondem aos planos principais de clivagem desse mineral. Porém, o principal efeito do tratamento térmico é o desaparecimento do pico principal da esmectita, a partir de 200º C e a diminuição progressiva do pico principal da estilbita, com o seu total desaparecimento a partir de 400º C. O desaparecimento dos picos revela a destruição da estrutura dos minerais, principalmente da estilbita, nas temperaturas indicadas, a partir das quais, essas fases passariam a demonstrar suas atividades pozolânicas. Vale destacar que, a caulinita, um abundante argilomineral da natureza é convertido em metacaulinita (amorfo) a partir de 550º C, quando passa a ter atividade pozolânica e ampla aplicação na indústria do cimento, para aumentar a resistência de concretos (MEHTA, et al 1994) e (BARATA, 2007). Em relação a esmectita, a destruição ou colapso do pico principal, de fato, não implica na completa desordem estrutural da mesma, a partir de 200º C. A princípio, ocorre a perda da água interlamelar e a estrutura resultante se assemelha a da mica (d_{001} = 10Å). A destruição completa se daria acima de 550º C, semelhante a da caulinita.

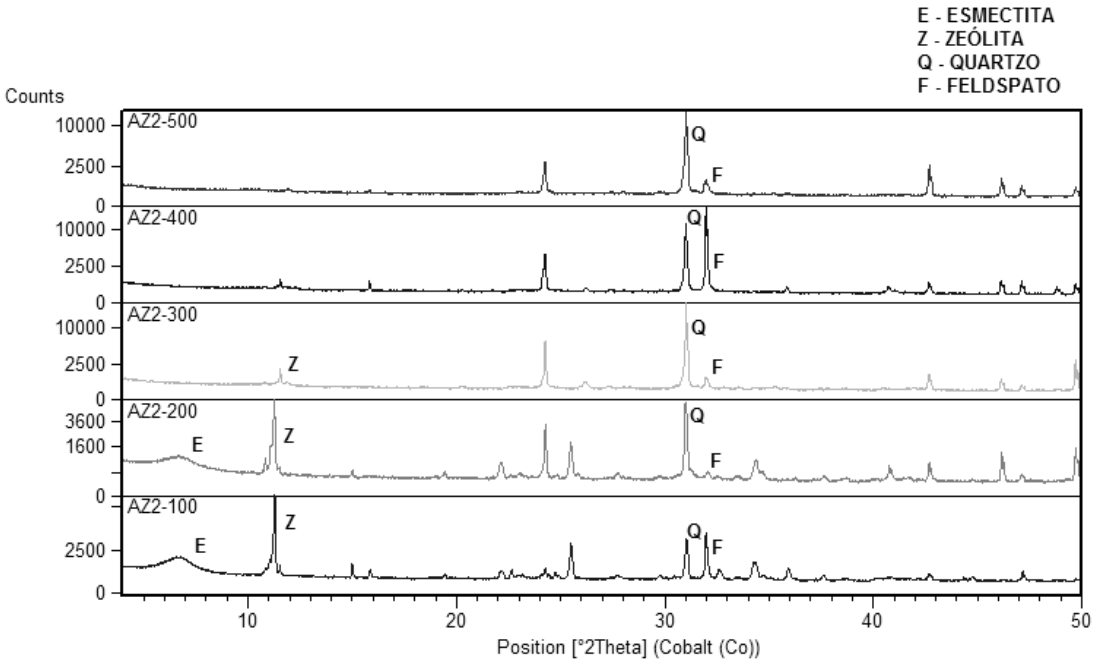


Figura 3.5: Análise dos resultados do ensaio de calcinação das amostras AZ2 de 100 a 500 °C.
[Figure 3.5 Analysis of test results of samples calcined AZ2 100-500 ° C.:]

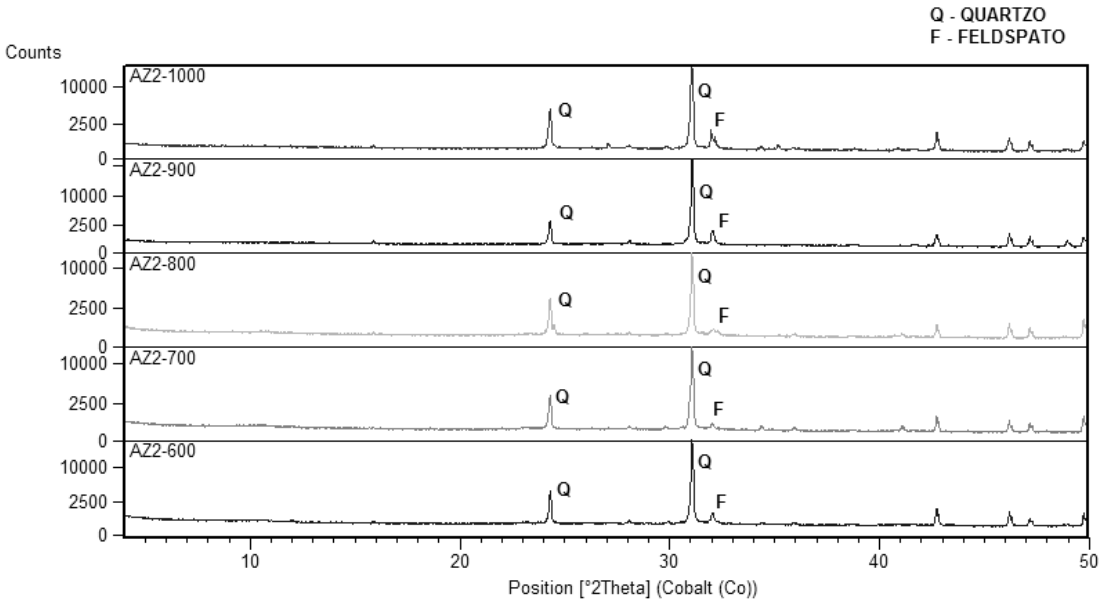


Figura. 3.6: Análise dos resultados do ensaio de calcinação das amostras AZ2 de 600 a 1000 °C.
[Figure 3.6: Analysis of test results of samples calcined AZ2 600-1000 ° C.]

3.6.4 **Avaliação da reatividade do arenito**

A Figura 3.7 mostra a evolução do fluxo de calor da pasta de referência somente com cimento Portland CPI S e com 25% e 50% de substituição do cimento Portland pelo AZ2, determinada no microcalorímetro de condução. A Tabela 3.3 apresenta a quantidade de calor gerada pelas reações de hidratação das pastas com cimento Portland, com e sem o AZ2.

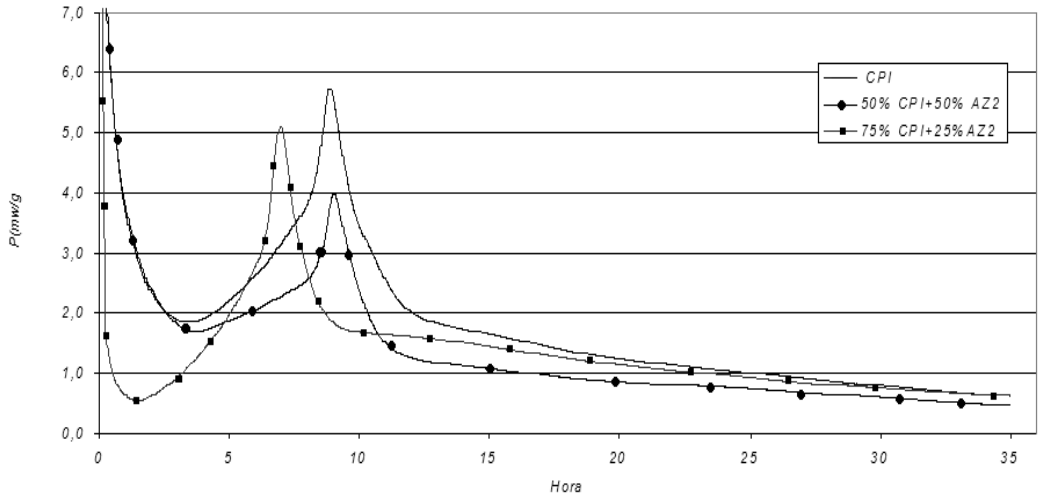


Figura 3.7: Resultado do ensaio de calorimetria de cimento Portland e zeólita.
[Figure 3.7: Test result calorimetry of Portland cement and zeolite.]

A incorporação de 25% do arenito zeolítico (AZ-2) modificou a configuração da curva de evolução de calor, antecipando a reações de hidratação em pelo menos 03 horas. Enquanto a pasta de referencia, com cimento Portland, gerou um calor total de 59,00 mW.h/g, a pasta com 25% de AZ2 gerou 52 mW.h/g ao final de 60 horas de hidratação (Tabela 3.3). A aceleração na hidratação dos compostos do cimento, C_3S e C_3A, foi ocasionada pela finura das partículas do arenito como também pela presença do Al de coordenação tetraédrica no AZ-2. Neste último caso, o Al de coordenação tetraédrica na zeólita atua na estrutura do C-S-H não como monômeros ou grupos terminais, mas sim como ponte de ligação para originar dímeros, pentâmeros e octameros (RICHARDSON, 1999). A aceleração da hidratação do cimento Portland também ocorre porque as partículas extremamente finas desse material atuam como pontos de nucleação para cristalização dos produtos de hidratação (WILD, et al, 1996).

Tabela 3.3: Análise das reações de hidratação do cimento Portland com zeólita.
[Table 3.3: Analysis of the hydration reactions of Portland cement with zeolite.]

Amostra	Quantidade (%)		Energia de hidratação (mW.h/g)
	Cimento	Arenito Zeolítico	
CPI – S	100	0	58,87
50% CPI + AZ-2 – 50	50	50	39,96
75% CPI + AZ-2 – 25	75	25	52,03

Com relação à amostra com 50% de substituição, o efeito de diluição do cimento foi preponderante sobre a aceleração da hidratação do cimento induzida pelo arenito, o que repercute em uma área da curva de evolução de calor inferior a da gerada pela pasta de referência, sem antecipação das reações de hidratação (Figura 3.7). O calor total gerado pela pasta com 50% de arenito foi substancialmente menor que o da pasta de referencia, cerca de 40 mW.h/g em comparação ao 59,00 mW.h/g da pasta de referencia .

A calorimetria demonstrou que a incorporação de 25% do arenito zeolítico AZ-2 ao cimento Portland apresentaram reatividade satisfatória, corroborando com os relatos da literatura e da prática industrial, que incorporam percentuais de substituição de cimento Portland por zeólitas de até 20%.

3.6.5 **Avaliação da Atividade Pozolânica**

Na Tabela 3.4 são mostrados os resultados da atividade pozolânica do arenito zeolítico com a cal hidratada. É estabelecido o limite mínimo de 6,00MPa para argamassas de pozolana, cal e areia normal para que um material seja considerado pozolânico (NBR 5751). O arenito AZ-2 não atendeu a esta exigência uma vez que a média da resistência a compressão dos corpos-de-prova foi de 5,00MPa, cerca de 83% do limite mínimo estipulado pela norma. De modo análogo ao observado no ensaio com a cal hidratada, a argamassa de cimento Portland com a incorporação do AZ-2 não atendeu ao limite mínimo estabelecido de 75% da resistência da argamassa de referência (Tabela 3.5). O IAP da argamassa com AZ-2 foi de aproximadamente 55%, bastante inferior ao limite de 75% estabelecido pela norma (NBR 5752). Neste caso, a baixa reatividade se deve a metodologia do ensaio prescrito na norma, que contribui para este tipo de distorção nos resultados, pois prevê percentuais de incorporação superiores a 30%, valor muito superior ao recomendado para o emprego de zeolitas em cimento, que é de 5 a 20%.

Os resultados da atividade pozolânica com cal hidratada e cimento Portland, portanto, não significam que o material seja inerte e sua aplicação inviável, apenas que sua reatividade não foi suficiente para atender aos limites mínimos estabelecidos pelas condições de ensaio da norma. Vale ressaltar que essa reatividade incipiente é atribuída a zeolita estilbita, uma vez que a esmectita presente no arenito não possui atividade pozolânica, a menos que suas estrutura cristalina seja desordenada, como, por exemplo, quando submetida ao tratamento térmico. A reatividade pode ser incrementada com tratamento térmico a baixas temperaturas. Acredita-se que se este material for calcinado a temperaturas entre 300 e 400°C pode facilmente alcançar a reatividade prescrita na norma tendo em vista que as estruturas cristalinas, tanto da zeolita quanto da esmectita serão desordenadas parcial ou completamente, potencializando a reatividade do arenito.

Tabela 3.4: Índice de atividade pozolânica com a cal da amostra AZ-2.
[Table 3.4:Pozolanic activity index with lime sample AZ-2.]

Argamassa	Resistência a Compressão simples (MPa)			Média
	1	2	3	
Mistura AZ-2 com Cal	4,94	5,12	4,96	5,01

Tabela 3.5 – Índice de atividade pozolânica com cimento da amostra AZ-2.
[Table 3.5:Pozolanic activity index with cement sample AZ-2.]

Argamassa	Resistência a Compressão simples (MPa)			Média	I.A.P. CP(%)
	1	2	3		
Argamassa de Referência	33,68	36,43	37,61	35,91	-
Mistura AZ-2 com Cimento	19,57	19,67	19,72	19,65	54,72

3.7 CONCLUSÕES

- O arenito zeolítico somente pode ser utilizado após ser submetido ao processo de peneiramento, de modo a reduzir o quartzo e aumentar a concentração das fases pozolânicamente ativas, que no caso são as zeolita estilbita e a esmectita, esta última quando calcinada;

- Os percentuais de aproveitamento do arenito após peneiramento são relativamente reduzidos, entre 5 e 15% da amostra total, o que pode inviabilizar o seu aproveitamento como material pozolânico para a indústria do cimento. Contudo, isto depende de estudos econômicos aprofundados que não constituem o escopo deste trabalho;

- O arenito quando empregado em teores intermediários de substituição do cimento Portland, no caso 25%, acelera a hidratação do cimento Portland e diminui a quantidade de calor gerado, ao passo que percentuais elevados como 50% reduzem o calor total gerado e o efeito da aceleração da hidratação é suplantado pelo efeito de diluição do cimento. Estes resultados dão indícios que os teores recomendáveis de incorporação das zeolítas não devem exceder a 25%, apresentando boa concordância com a literatura técnica;

- A atividade pozolânica do arenito zeolitico “in natura” não alcançou os limites mínimos exigidos pelas normas, mas a reatividade pode ser incrementada quando a calcinado a baixas temperaturas, entre 300 e 400°C, pois as fases pozolanicamente ativas, presentes no arenito, no caso a estilbita e a esmectita, terão suas estruturas cristalinas destruídas;

- Em suma, estudos complementares e aprofundados sobre o comportamento pozolânico deste arenito zeolítico quando submetido a tratamento térmico a baixas temperaturas são necessários para obtenção de resultados conclusivos a respeito da sua viabilidade técnica e econômica.

3.8 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor e bolsa de produtividade em pesquisa ao segundo (Processos 304.566/2007-1 e 303.871/2010-5). A CPRM pelo auxílio nos trabalhos de campo e coleta do material estudado. Esse trabalho contou com recursos financeiros do Projeto MINOMAT: DOS MINERAIS AOS NOVOS MATERIAIS - Caracterização de matérias-primas e rejeitos minerais, modificação, síntese e aplicações industriais. Agência/Financiador: EDITAL N° 02/2007 Seleção de Projetos de Pesquisa do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA) e do CNPq, sob a coordenação do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa.

3.9 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT - NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT 1977 – NBR 5751 – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cal.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT 1992 – NBR 5752 – Pozolanas – Determinação do índice de atividade pozolânica com cimento portland.

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

DAVID BISH; MING, D. 2001. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy, vol 45. Mineralogical Society of America, 452 p.

MEHTA, K.; MONTEIRO, J.P. 1994. Concreto: Estrutura, Propriedade e Materiais, São Paulo, SP – Ed. Pini.

PERRAKI, TH; KAKALI, G; KONTOLEON, F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and Mesoporous Materials, 61: 205-212.

REZENDE, N.G.A.M. 1997. Agilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba. Informe de Recursos Minerais, Série Diversos, Nr. 2. CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 50 p.

REZENDE, N.G.A.M. 2002. A zona zeolítica da Formação Corda na Bacia do Parnaíba. Belém. Universidade Federal do Pará. 142p. Tese de Mestrado.

REZENDE, N.G.A.M., ANGÉLICA, R.S. 1999. Sedimentary Zeolites in Brasil. Mineralogica et Petrografica Acta, 42: 71-82.

RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 1131-1147, 1999.

WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES. A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.10, p.1537-1544, 1996.

4. ATIVIDADE POZOLÂNICA DE ARENITO ZEOLÍTICO DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL

Marcelo de Souza Picanço, Rômulo Simões Angélica e Márcio Santos Barata
marcelopicanco2004@yahoo.com.br
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém – PA

4.1 RESUMO

No nordeste do Brasil existe a ocorrência de zeolitas sedimentares relacionadas a arenitos, descoberta nos anos 2000. Estes arenitos são constituídos de quartzo, zeolitas naturais (estilbita) e argilominerais (esmectita). Estudos preliminares constataram que este arenito pode ser empregado como material pozolânico em sistemas a base de cimento Portland, desde que o material seja peneirado para remoção do quartzo e ativado termicamente, uma vez que a estilbita é zeolita de baixa atividade pozolânica. O objetivo geral desse trabalho foi determinar qual a fração granulométrica que proporciona a maior concentração de zeolita e esmectita e a temperatura de calcinação que acarreta a maior atividade pozolânica.

No programa experimental empregou-se o arenito zeolítico passante nas peneiras 200# e 325# e calcinados às temperaturas de 150ºC, 300ºC e 500ºC. A análise química das amostras peneiradas foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios-x e a caracterização mineralógica por difração de raios-x e análises termogravimétrica e termodiferencial. Para avaliação da reatividade foi realizada a calorimetria de condução e os ensaios mecânicos de atividade pozolânica em argamassas de cal hidratada e cimento Porltand.

Os resultados mostraram que a amostra peneirada na peneira 200# foi a mais adequada porque apresentou elevada concentração de estilbita e um percentual maior de material passante em comparação a amostra da peneira 325#, 15% contra 2%. A temperatura de calcinação de 500ºC foi a que proporcionou a maior atividade pozolânica em razão da maior destruição mais efetiva da estrutura cristalina, tanto da estilbita como da esmectita. As temperaturas mais moderadas com 150ºC e 300ºC não foram suficientes. As argamassas com o arenito passante na peneira 200# e calcinado a 500ºC alcançaram os valores limites mínimos

exigidos para que um material seja considerado pozolânico, no caso, 6 MPa para argamassas de cal hidratada e 75% para o índice de atividade pozolânica (IAP).

Palavras chaves: pozolana, cimento Portland, arenito, zeolita, estilbita.

4.2 ABSTRACT

In northeastern Brazil, sedimentary zeolites occur associated to sandstones of the Corda Formation (Paraniba Paleozoic Basin), discovered in the 2000s. These sandstones are composed of quartz, natural zeolites (estilbite) and clay minerals (smectite). Preliminary studies have shown that this sandstone can be used as pozzolanic material systems on the basis of Portland cement, since the material is sieved to remove quartz and after thermal activation, because the pozzolanic activity of estilbite is rather low. The main objective of this study was to evaluate the better granulometric fraction that allows the highest smectite and zeolite concentration, besides the better temperature which leads to higher pozzolanic activity.

The experimental program employed the zeolitic sandstone passing in 200# and 325# sieve and calcined at the following temperatures: 150 ° C, 300 ° C and 500 ° C. Chemical analysis of the sieved samples was carried out by x-ray fluorescence spectroscopy and x-ray diffractometry and mineralogical characterization by x-ray and thermogravimetric analysis and thermogravimetry. To assess the reactivity was performed calorimetry driving and mechanical tests on mortars pozzolanic activity of hydrated lime and cement Porltand.

The results showed that the sample sieved through sieve # 200 was the most suitable because it has a higher concentration of estilbite and a higher percentage of material passing compared to sample # 325 sieve, 15% versus 2%. The calcination temperature of 500 ° C was accompanied by increased pozzolanic activity due to increased destruction of structural estilbite and smectite.

The more moderate temperatures of 150 ° and 300 ° C were not sufficient to. The mortars with sandstone passing through the 200 # sieve and calcined at 500 ° C reached minimum limits required for a material to be considered as pozzolanic, i.e, 6MPa for hydrated lime mortars and 75% for the pozzolanic activity index (PAI).

Keywords: pozzolan, portland cement, limestone, zeolite, estilbite.

4.3 INTRODUÇÃO

A pozolana é uma adição mineral incorporada ao cimento Portland com o intuito de proporcionar maior durabilidade às argamassas e concretos. Por si só não possui propriedades cimentícias, mas pelo fato de ser um material silicoso ou aluminossilicoso, finamente dividido; reage na temperatura ambiente com o hidróxido de cálcio (portlandita) - produto resultante das reações de hidratação do clinquer Portland - para formar silicatos de cálcio hidratados, que são os responsáveis pela resistência do cimento Portland. Além disto, pelo fato de terem a granulometria mais fina que a do cimento, as pozolanas preenchem os espaços vazios deixados pelas partículas de cimento próximos à superfície do agregado, alterando a microestrutura do concreto ou da argamassa. Todos esses efeitos repercutem normalmente no aumento da impermeabilidade, da resistência final e da durabilidade do concreto a certos ataques químicos (MEHTA et al., 1994).

As pozolanas também reduzem o calor gerado a partir da hidratação do cimento, que normalmente ocasionam fissuras de origem térmica. Atribui-se isto ao efeito de diluição da substituição do cimento pela pozolana e ao fato da reação pozolânica ser lenta e secundária, ocorrendo somente a partir das reações de hidratação do cimento, o que faz com que o calor seja diluído ao longo de um tempo maior (MALHOTRA et al., 1996).

Outro aspecto favorável da incorporação de pozolanas ao cimento Portland é a redução na utilização de boa parte da matéria-prima, principalmente o calcário, possibilitando não somente uma economia deste insumo como também reduções substanciais no consumo de energia e principalmente na liberação de CO_2 para a atmosfera, uma vez que esses materiais são incorporados em teores que variam entre 14 e 50% sobre a massa de cimento (BARATA, 2007).

De modo geral, as pozolanas são oriundas de depósitos naturais, ou resultantes de subprodutos industriais ou produzidas artificialmente. As pozolanas naturais procedem de ambientes geológicos distintos como os depósitos piroclásticos, cujos materiais são enriquecidos com fases vítreas, assim como os produtos das suas alterações secundárias como os vidros alterados por processos hidrotermais e as zeólitas. Além destes, sedimentos clásticos como cherts, diatomitas entre outros são considerados depósitos naturais de pozolanas. No grupo dos subprodutos industriais destacam-se as escórias de alto forno granulada e outras resfriadas rapidamente, as cinzas volantes resultantes da combustão do carvão mineral (lignito ou antracito), a sílica ativa (resíduo da indústria de produção do silício metálico), a cinza de casca de arroz, entre outras. As pozolanas produzidas artificialmente possuem grande

interesse industrial quando se pretende obter propriedades de qualidade superior ou quando não há disponibilidade de pozolanas naturais ou subprodutos industriais, são elas as argilas e rochas vulcânicas ativadas termicamente, o metacaulim e as piçarras e margas calcinadas (OLGUÍN, 2003).

Dentro deste contexto de redução energética, as zeólitas são materiais interessantes do ponto de vista econômico e ambiental, porque na sua grande maioria não necessitam de tratamento térmico para adquirirem atividade pozolânica e geralmente podem ser incorporadas entre 5 e 20% ao cimento Portland. Cerca de 95% das zeólitas naturais podem ser utilizadas como material ativo na produção de cimento Portland pozolânico, com destaque para a crinoptilonita, phillipsita, herschelita e a analcima entre outras. A reatividade das zeólitas está associada a sua composição química e à complexidade de sua estrutura cristalina. A relação Si/Al baixa, a maior concentração de cátions trocáveis (Na^+, K^+, Mg^{2+}), a presença de Al^{3+} na estrutura do retículo cristalino em substituição ao Si^{4+}, menores concentrações de Ca^{2+} e um sistema interno favorável de passagem e vazios nos canais e cavidades da estrutura da zeólita são os fatores que determinam a maior atividade pozolânica com o hidróxido de cálcio (JIEXIANG et al., 1993; LUZ, 1995).

No Brasil, até o presente momento, não existem depósitos naturais de zeólitas conhecidos que possam ser explorados comercialmente para fabricação de cimento, ou para qualquer outra aplicação industrial. Contudo, nos anos 1990, foi descoberta na Bacia do Parnaíba, uma ocorrência de zeolita sedimentar, do tipo predominantemente estilbita, associada a arenitos pertencentes à Formação Corda. Esta ocorrência é bastante extensa, localizada nos arredores da cidade de Imperatriz, estendendo-se até o estado do Tocantins (REZENDE & ANGÉLICA, 1999). As propriedades pozolânicas desta zeolita foram primeiramente investigadas por pesquisadores da Universidade Politécnica de Madri através da técnica de condutividade elétrica. Concluiu-se que a estilbita da Bacia do Parnaíba possui baixa atividade pozolânica em razão da sua composição química, ao alto teor de quartzo e a presença do Ca^{2+}, que reduz a capacidade de troca catiônica (MUSTELIER, 2008).

Outro trabalho de investigação preliminar realizado recentemente no Brasil sobre o mesmo material obteve a mesma constatação, que os arenitos da Bacia do Parnaíba, quando peneirados, apresentaram atividade pozolânica devido à presença da estilbita, contudo, incipiente para atender aos critérios de produção de cimento (PICANÇO et al., 2011). Todavia, como o arenito zeolítico é constituído não somente de estilbita, mas também de esmectita, a pesquisa concluiu que se este material for calcinado a temperaturas moderadas (até 500 °C), o tratamento térmico poderá incrementar a sua atividade pozolânica em razão do

desordenamento parcial das estruturas cristalinas tanto da estilbita quanto da esmectita (PICANÇO et al., 2011).

A pesquisa anteriormente citada faz parte de um projeto de pesquisa mais amplo conduzido pelo Grupo de Mineralogia Aplicada do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, que visa encontrar uma aplicabilidade industrial a estas zeólitas sedimentares que já foram amplamente estudadas e caracterizadas do ponto de vista geológico, mas não do tecnológico. Estes depósitos possuem grande potencial de aplicação em termos de logística devido à proximidade da ocorrência a várias fábricas de cimento Portland localizadas no sudeste do Estado do Pará, sudoeste do Maranhão e norte do Tocantins. Esta região não dispõe de depósitos de pozolanas naturais para fabricação de cimento Portland pozolânico, o que induz as fábricas a produzir cimentos Portland sem a incorporação de adições minerais, que em termos da qualidade do produto não é favorável, além de elevar em demasia o custo energético e aumentar a emissão de CO_2 para a atmosfera.

O presente trabalho constitui-se em um segundo passo deste programa experimental mais amplo, no qual objetiva avaliar a influência do teor de pureza do material (percentual de estilbita e esmectita sobre a massa total) e o efeito da temperatura de calcinação na atividade pozolânica do arenito zeolítico, de modo a determinar qual a temperatura ótima que proporciona a maior reatividade e a fração granulométrica mais adequada para sua produção em escala industrial.

4.4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste programa experimental foi utilizada a mesma amostra e os mesmos procedimentos de preparação do arenito zeolítico da Bacia do Parnaíba, pertencente à Formação Corda, estudado no trabalho preliminar de investigação (PICANÇO et al., 2011). A amostra foi coletada no campo, secada ao ar, desagregada e moída por duas horas em moinho de bolas. Em seguida, a amostra foi passada nas peneiras 100# (AZ1), 200# (AZ2) e 350# (AZ3), sendo o material passante aproveitado para a análise. Neste trabalho, investigaram-se apenas as amostras AZ2 e AZ3, uma vez que o material passante na peneira 100#, apesar da sua quantidade ser elevada em relação à amostra total, 70%, apresentou uma concentração muito elevada de quartzo, mineral inerte do ponto de vista da atividade pozolânica, o que inviabiliza sua aplicação como pozolana. O volume de material passante sobre a massa total das amostras AZ2 e AZ3 são de 15% e 2%, respectivamente.

As pozolanas produzidas neste trabalho foram provenientes da calcinação das amostras AZ2 e AZ3 às temperaturas de 150ºC, 300ºC e 500ºC. O procedimento consistiu da secagem das amostras até a constância de massa em estufa a 95ºC. Em seguida, 400g de cada amostra seca de arenito foram submetidas à calcinação durante 4 horas na temperatura específica. A Tabela 4.1 apresenta a nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Nomenclatura das amostras analisadas.

Amostras	Peneira	Temperatura de calcinação (° C)
AZ2-1	200 #	150
AZ2-2	200 #	300
AZ2-3	200 #	500
AZ3-1	325 #	150
AZ3-2	325 #	300
AZ3-3	325 #	500

As amostras dos arenitos zeolíticos peneirados (AZ2 e AZ3) foram submetidos à espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX) para determinação da composição química, além da análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD). Para as amostras calcinadas (pozolanas), a mineralogia e as fases formadas foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX) enquanto a reatividade e a atividade pozolânica foram avaliadas pela calorimetria de condução e pelos tradicionais ensaios mecânicos em argamassas de cal hidratada e cimento Portland. Os resultados desses testes acelerados permitiram a escolha da amostra ideal e da temperatura ótima de calcinação.

As análises químicas por FRX, espectrômetro utilizado foi o modelo Axios-Minerals, da PANALYTICAL, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com máximo nível de potência 2,4 KW. As análises foram feitas em pastilhas fundidas (elementos maiores), com a utilização de cerca de 1g de amostra pulverizada, misturada a 8g de fundente tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$). Essa mistura é previamente submetida à homogeneização para melhor agregar a amostra. Em seguida, a mistura foi fundida a aproximadamente 1200ºC em cadinho de platina. Os elementos traços foram analisados em pastilha prensada. Os dados foram adquiridos através do software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados foi realizado pelo software *IQ+*, ambos da PANALYTICAL.

Para as análises térmicas (ATD-ATG) foi empregado um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda. O equipamento possui um forno cilíndrico vertical e conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1100 ºC, com taxa

de aquecimento de 5 a 20 ºC/min e alumina calcinada como referência. A taxa de calcinação adotada foi de 10ºC /minuto.

Na DRX foi empregado o método do pó. As análises foram realizadas em difratômetro modelo X´PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANALYTICAL, com goniômetro PW3050/60 (•/•), tubo de raios X cerâmico com anodo de Cu (K•$_1$=1,789 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro K• de Ni. As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5 a 70° em 2•, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, tamanho do passo 0,02° em 2• e tempo/passo de 60 s, fenda divergente de 1/8º e anti-espalhamento de 1/4º; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com freqüência de 1 rotação/s. Além da análise das amostras *in natura*, foi realizada a identificação de fases da amostra calcinada a temperaturas compreendidas entre 100°C e 1.000°C, em intervalos de 100°C com vistas a observar a ocorrência e/ou formação de novas fases mineralógicas. A identificação das fases é feita através do *Software High Score Plus*, também da Panalytical, por comparação do padrão difratométrico com fichas/padrões do Banco de Dados do ICDD-PDF (Internacional Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File).

Na análise da calorimetria de condução foi empregado um microcalorímetro isotermal que se fundamenta no princípio da condução de calor. O fluxo de calor produzido durante as reações de hidratação passa por termopares especiais, constituídos por 71 elementos semicondutores de BiTe, conectados em série. A mudança na temperatura, causada pela evolução do calor durante a hidratação, excita os semicondutores, resultando em uma voltagem, medida por um multímetro digital. Os dados adquiridos em nV ou µV são gravados instantaneamente por um computador e são convertidos para unidades de fluxo de calor através da calibração do equipamento (mW/g). Os ruídos são reduzidos significativamente através da ligação de termopares em pólos opostos, sendo um termopar para a amostra e outro para uma referência inerte (alumina pulverizada), que possui a mesma capacidade térmica do material da amostra. O equipamento possui quatro portas-amostra, sendo um para a referência (alumina pulverizada) e os demais para as pastas. Como referencia utilizou-se uma mistura de 2g de água com 2g de óxido de alumínio (Al_2O_3) e cadinhos de aço nas seguintes características: quantidade de amostra em cada cadinho 4g (2g de amostra e 2g de água), constante de tempo 50 seg, sensibilidade a 25 °C: 98µV/mW cadinho de aço e resolução de 2µW. Sete pastas foram analisadas, a primeira constituída apenas com cimento Portland CPI-S e água, nas demais, 25 % do cimento Portland foi substituído pelos arenitos zeolíticos AZ2 e AZ3 calcinados as temperaturas de 150ºC, 300ºC e 500ºC, de acordo com procedimento experimental. A relação água/aglomerante (cimento + adição mineral) das pastas foi 1,00 e o

cimento empregado, no caso o CPI-S, é isento de adições minerais ativas, sendo constituído por 95% de clínquer e 5% de gesso e outras adições inertes.

Todos os equipamentos anteriormente descritos pertencem ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

A atividade pozolânica do arenito foi determinada tanto com a cal hidratada quanto com o cimento Portland (CPI-S). O ensaio que mediu a atividade pozolânica através de resultados mecânicos de argamassas com cal hidratada obedeceu às prescrições da ABNT NBR 5751. O proporcionamento da argamassa, constituída de cal hidratada, pozolana (no caso o arenito AZ2 de acordo com procedimento experimental), areia normal e água, é feito de forma que o volume de pozolana seja duas vezes o volume do hidróxido de cálcio (cal hidratada). A quantidade de água a ser adicionada é aquela necessária à obtenção de uma consistência de 225±5 mm, medida na mesa de consistência. As pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos 07 (sete) dias valores de resistência à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa. Foi empregado na elaboração da argamassa hidróxido de cálcio p.a.

Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland (CPI-S) seguiram-se as diretrizes da ABNT NBR 5752, na qual a determinação da atividade pozolânica de um material é função do comportamento mecânico de duas argamassas, preparadas com traço em massa de 1:3 e consistência padronizada de 225 ± 5 mm (mesa de consistência). A primeira argamassa, admitida como de referência, utiliza apenas cimento, areia normal e água, enquanto que na segunda argamassa, parte do volume de cimento (35%) é substituído pela pozolana que se pretende analisar. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) é definido como a relação entre as resistências à compressão aos 28 dias da argamassa com pozolana e cimento Portland e a de referencia (somente com cimento Portland). Para que um material seja considerado pozolânico, este índice, normalmente expresso em porcentagem, deve ser superior a 75%. Foram moldadas sete argamassas, sendo uma de referência e a demais com os arenitos AZ2 e AZ3 calcinados as 150ºC, 300ºC e 500ºC. O cimento utilizado foi o mesmo da calorimetria de condução.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.5.1 **Análise química dos arenitos**

A Tabela 4.2 mostra os resultados das análises químicas dos arenitos zeolíticos AZ2 e AZ3, e os compara com os obtidos nos trabalhos de Angélica e colaboradores sobre os mesmos arenitos da Bacia do Parnaíba e os de outras estilbitas na literatura (ANGÉLICA et al., 1995) (DEER et al., 1996). De modo geral, a composição química de ambos os arenitos são muito semelhantes entre si, demonstrando que submeter o arenito ao peneiramento na peneira #325 é desnecessário porque praticamente não há enriquecimento significativo de zeólita na amostra do arenito AZ3 em relação a AZ2. Além disto, o nível de aproveitamento do material passante naquela peneira em relação à amostra total é muito reduzido, em torno de 2%, o que inviabiliza o processo em escala industrial. Outro aspecto que ratifica o nível de concentração satisfatória de zeolita na amostra AZ2 (submetido a peneira 200#) é que o material passante nesta peneira, em torno de 15 a 17%, apresenta excelente concordância com a constatação do Serviço Geológico Britânico (BGS) de que o conteúdo zeolítico nos arenitos é de aproximadamente de 18% (INGLETHORPE et al., 1996).

Tabela 4.2: Resultados das análises químicas.

Elementos Maiores (%)	**AZ2**	**AZ3**	**Angelica et al [12][1]**	**Deer et al [13]**
SiO_2	55,67	54,65	59,84 – 60,22	56,24
Al_2O_3	13,67	13,97	16,30 – 14,53	17,16
Fe_2O_3	4,47	5,14	-	
TiO_2	0,45	0,47	-	
CaO	5,27	4,66	7,07	8,56
MgO	3,48	3,91	-	0,40
Na_2O	0,17	0,14	0,08	Tr
K_2O	1,13	1,15	0,81	0,32
Cr_2O_3	0,06	0,03	-	
MnO	0,09	0,14	-	
P_2O_5	0,18	0,19	-	
SO_3	0,21	0,16	-	
BaO	0,22	0,21	-	
SrO	0,37	0,01	-	
Y_2O_3	0,01	0,02	-	
P.F.	14,54	15,16	15,90	17,76
SiO_2 / Al_2O_3	4,07	3,91	3,67 – 4,14	3,27
Total	**99,99**	**100,01**	-	-

Observação:
[1] Análise química realizada por MEV - EDS

Os percentuais de SiO_2, Al_2O_3 e de perda ao fogo estão muito próximos aos valores da zeólita pura (ANGÉLICA et al., 1995), o que denota que os arenitos peneirados analisadas apresentam grande concentração da zeólita estilbita, ratificando a eficiência do peneiramento no enriquecimento das amostras. As relações Si/Al para as amostras AZ2 e AZ3 são de 4,07 e 3,91, respectivamente, enquadrando-se no intervalo de 2,50 a 5,00 atribuído a estilbita na classificação de Meier (MEIER, 1968). O teor de Fe_2O_3 de 4,47% para AZ2 e 5,14% para AZ3 estão relacionados à goethita. A soma dos percentuais desses três óxidos é superior a 70%. Segundo a norma brasileira ABNT NBR 12653, este é um dos critérios para que o material seja considerado pozolânico, o que significa que os arenitos estudados têm potencial para aplicação como pozolana, tendo em vista que estes elementos químicos estão relacionados aos aluminossilicatos presentes no arenito.

O percentual de CaO de 5,27% para AZ2 e 4,66% para AZ3 estão associados a estrutura da estilbita. É notório o domínio do CaO em detrimento do Na_2O (0,17% e 0,14%) e K_2O (1,13% e 1,15%). Esses resultados se aproximam dos obtidos para estilbitas em basaltos (DEER ET AL., 1996).

4.5.2 **Análise mineralógica das amostras calcinadas**

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados das análises térmicas (ATD-ATG) dos arenitos zeolíticos AZ2 e AZ3. Os comportamentos das curvas termodiferencial e termogravimétrica foram muito semelhantes para as duas amostras, tendo em vista que ambas são constituídas pelas mesmas fases mineralógicas, no caso estilbita e esmectita.

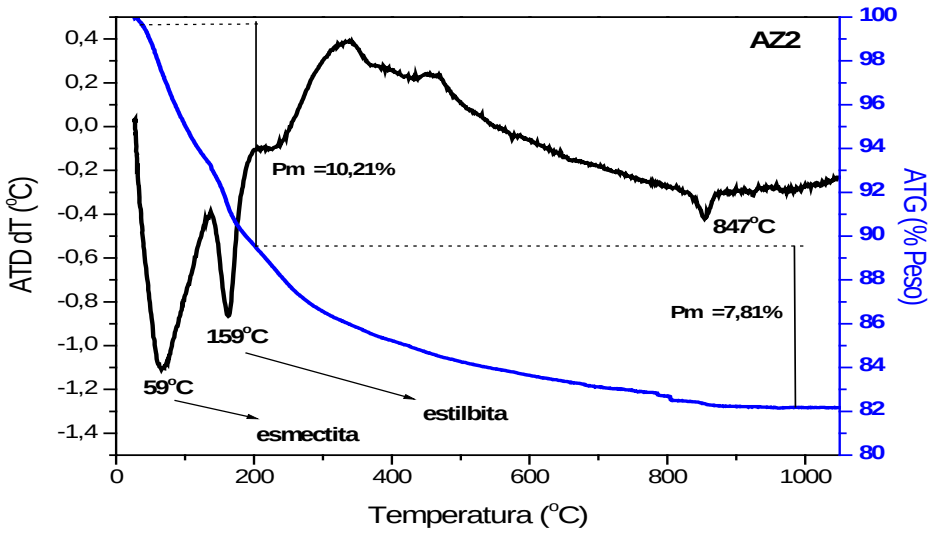


Figura 4.1 – ATD/ATG do arenito AZ2.

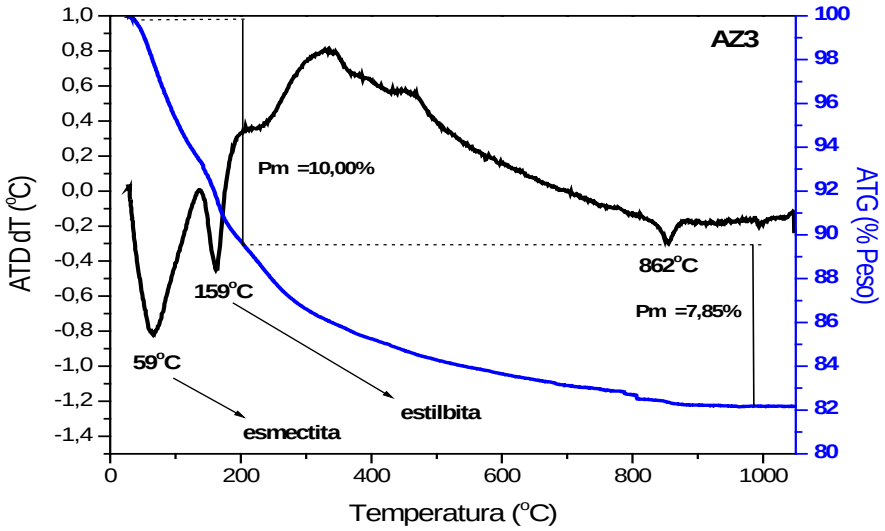


Figura 4.2 – ATD/ATG do arenito AZ3.

Devido à semelhança no comportamento dos termogramas, as considerações expostas a seguir dizem respeito às duas amostras de arenito. O primeiro evento térmico ocorre no intervalo de temperatura entre 40ºC e 129ºC, que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 6,50%, no qual há um pico endotérmico a 59ºC. Isto se deve a uma rápida perda de umidade superficial, de fases gasosas adsorvidas na superfície e nos nanoporos das amostras, da água nos vazios da estrutura da estilbita e, principalmente, da perda de água interlamelar da esmectita. Entre 129 e 194ºC, a curva da ATG indica uma perda de massa de 3,50 a 3,70% e na ATD ocorre um pico endotérmico intenso a 159ºC, que retrata a continuação da perda da água que preenche os canais e cavidades da estilbita. A partir de

200ºC ocorre uma perda de massa de 7,80% que se pode atribuir em grande parte à perda da água de constituição da estrutura cristalina da estilbita e, em menor proporção, a perda das hidroxilas da esmectita. Na temperatura de 847ºC na amostra AZ2 e de 862ºC na amostra AZ3 ocorreu um pico endotérmico devido à destruição do retículo cristalino da esmectita. Contudo, não se observou na ATD o pico endotérmico referente à remoção das hidroxilas da esmectita, que normalmente ocorre entre 400 e 700ºC ABNT NBR 12653.

Os difratogramas de Raios-X das amostras AZ2-1, AZ2-2, AZ2-3 e AZ3-1, AZ3-2 e AZ3-3 são mostrados na Figura 4.3. Nas amostras calcinadas a 150ºC e 300ºC, independentemente do tipo de arenito, AZ2 ou AZ3, a composição mineralógica é constituída por quartzo, estilbita e esmectita. No caso da estilbita, a melhor ficha desse mineral no ICDD-PDF é a 44-1479. Outras zeólitas podem estar presentes, em pequenas quantidades, como laumontita e heulandita, sugeridas a partir da presença apenas do pico principal de cada uma (PICANÇO et al., 2011). Em relação à esmectita, a mesma é identificada nos difratogramas de todas as amostras calcinadas a 150ºC e 300ºC por uma banda amorfa, localizada a aproximadamente 7º 2θ, representando o espaçamento interlamelar (d_{001}), em torno de 15Å (Figura 3). Trabalhos anteriores já descreveram a presença de esmectita associada aos arenitos zeolíticos da Formação Corda e mostraram que se trata de uma montmorilonita, identificada após separação da fração argila e análise por DRX das lâminas orientadas (seca ao ar, glicolada e aquecida a 550º C), além da análise do pico (060) (REZENDE & ANGÉLICA, 1999).

À medida que se aumenta a temperatura de calcinação ocorre à diminuição da intensidade dos picos da estilbtia e da esmectita nas amostras AZ2 e AZ3 em decorrência da destruição parcial e gradativa das estruturas cristalinas. Concomitantemente a este comportamento, observou-se o aumento na intensidade do pico principal do quartzo em decorrência do aumento relativo de sua concentração nas amostras. Nas temperaturas de 150ºC e 300ºC, como era esperado, não houve nenhuma alteração na estrutura cristalina da esmectita, apenas a remoção da água intermelar a 59ºC, conforme visto na análise térmica.

A temperatura de 300ºC há uma redução da intensidade dos picos da estilbita, mas o seu desaparecimento acontece somente a 500 ºC. A destruição estrutural da estilbita em decorrência principalmente da remoção da água presente na estrutura cristalina ocorre para temperaturas superiores a 200 ºC, o que explica porque no difratograma a 300ºC parte do retículo cristalino da zeolita ainda permanece preservado. Na temperatura de 500 ºC, em ambos os grupos de arenitos zeolíticos (AZ2 e AZ3), as estruturas cristalinas tanto da estilbita quanto da esmectita foram destruídas, permanecendo apenas o quartzo como mineral residual. No caso da esmectita, o que ocorre é uma reordenação da estrutura cristalina à temperatura de

500ºC, visto que ocorre apenas a remoção da água interlamelar e perda de parte das hidroxilas do retículo cristalino (SOUZA SANTOS, 1992).

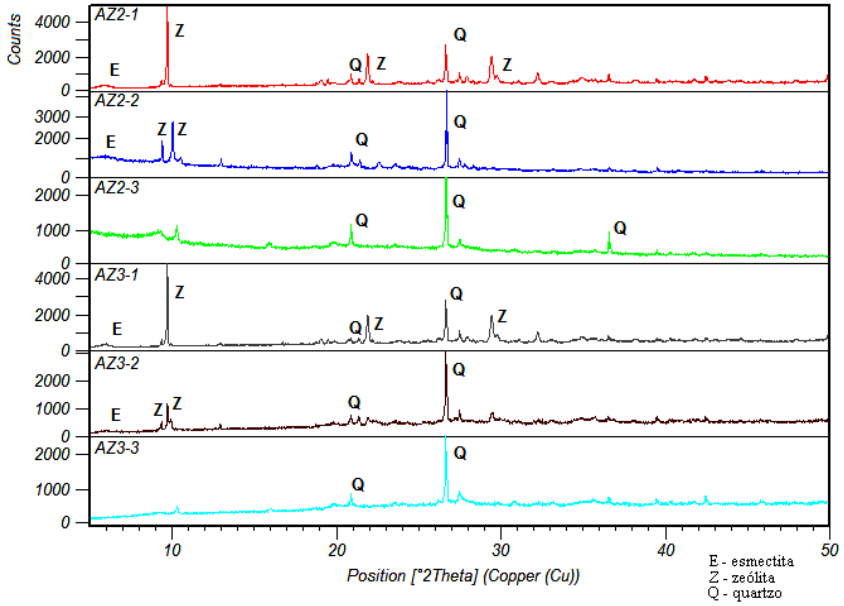


Figura 4.3 – Difratogramas das amostras de arenito zeolítico.

4.5.3 **Calorimetria**

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as curvas de evolução do fluxo de calor das pastas de cimento Portland pura e com incorporações de 25% dos arenitos AZ2 e AZ3, calcinados as temperaturas de 150ºC, 300ºC e 500ºC. A Tabela 4.3 mostra a quantidade de calor gerada para cada pasta durante 60 horas de hidratação.

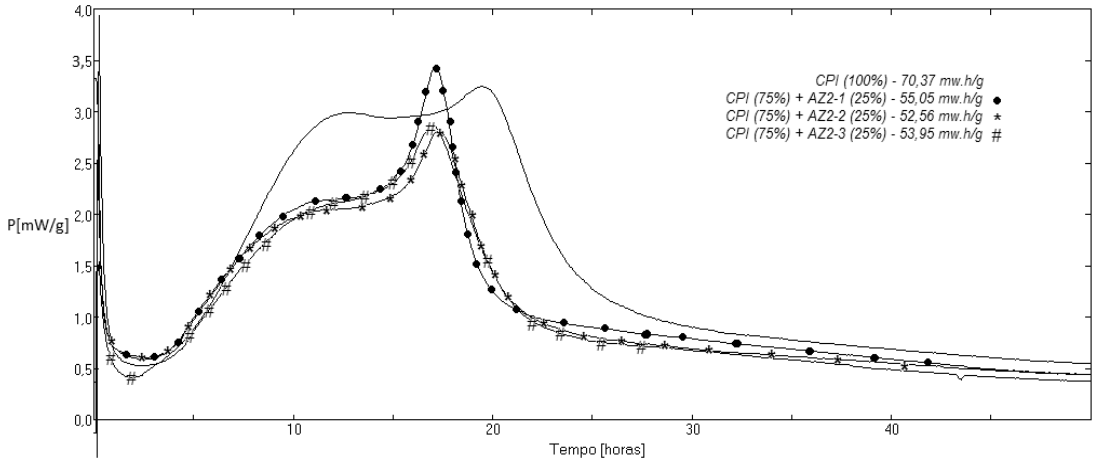


Figura 4.4 – Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência e com 25% de AZ2-1, AZ2-2 e AZ2-3.

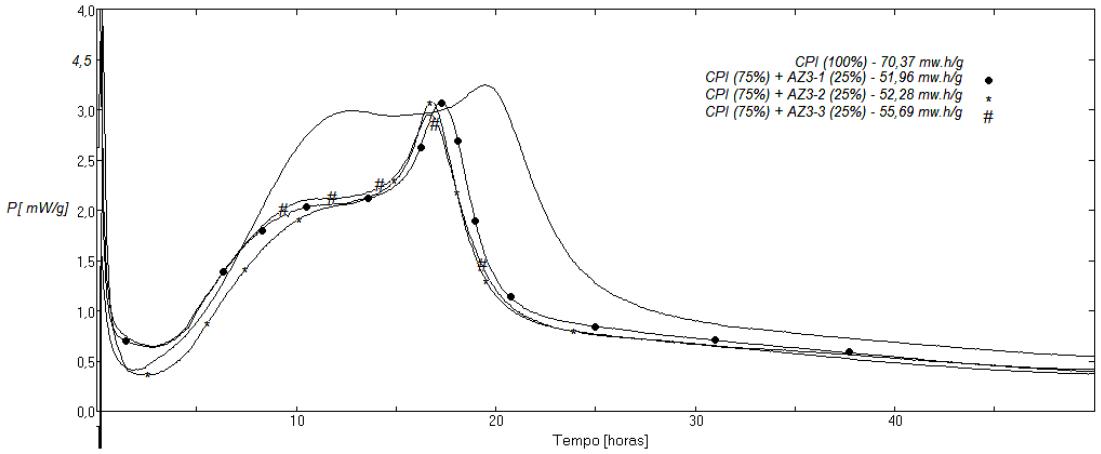


Figura 4.5 – Curvas de evolução do fluxo de calor de pastas de referência e com 25% de AZ3-1, AZ3-2 e AZ3-3.

Tabela 4.3: Quantidade de calor gerada pelas pastas de cimento Portland.

Amostras	Calor gerado (mW.h)
Referência (100% CPI-S)	70,37
CPI (75%) + 25% AZ2-1	55,05
CPI (75%) + 25% AZ2-2	52,56
CPI (75%) + 25% AZ2-3	53,95
CPI (75%) + 25% AZ3-1	51,96
CPI (75%) + 25% AZ3-2	52,28
CPI (75%) + 25% AZ3-3	55,69

A incorporação dos arenitos zeolíticos calcinados às pastas de cimento Portland, independentemente da temperatura de ativação térmica, ocasionou a redução na quantidade de calor gerada pelas reações de hidratação em razão da menor reatividade destas adições, o que fez com que o efeito de diluição do cimento fosse preponderante sobre o calor gerado pela reação pozolânica. As pastas de cimento Portland com 25% de AZ2 e AZ3 apresentaram valores de calor de hidratação entre 51 a 56 mw.h/g em comparação aos 70 mw.h/g gerados pela pasta pura, constituída apenas de cimento Portland. Este fato é extremamente positivo em termos de durabilidade do material, pois quanto menor o calor liberado pelas reações de hidratação e pozolânica, menor a probabilidade de ocorrência de fissuras.

A incorporação dos arenitos zeolíticos calcinados ocasionou a intensificação e antecipação do segundo pico exotérmico ocorrido às 20 horas na pasta de referência para às 17 horas de hidratação nas pastas com pozolanas. Este pico corresponde à conversão parcial da etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado) em monossulfoaluminato de cálcio hidratado. A conversão é uma reação inerente da hidratação do cimento Portland. Contudo, foi acelerada pela presença dos aluminossilicatos presentes nos arenitos (estilbita e esmectita). O aumento da concentração de aluminatos na solução da pasta torna a etringita instável, convertendo-a

em monossulfoaluminato de cálcio hidratado, além de antecipar a reação de conversão (SOUZA SANTOS, 1992).

4.5.4 **Avaliação da atividade pozolânica**

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são mostrados os resultados do ensaio de determinação do IAP com a cal hidratada e cimento Portland, respectivamente. Para as argamassas com cal hidratada, a amostra que apresentou melhor resultado foi a AZ2-3, calcinada a 500ºC, alcançando a resistência à compressão de 5,83 MPa, valor muito próximo do limite mínimo de 6,00 MPa estipulado pela ABNT NBR 5751 para que um material seja considerado pozolânico ABNT NBR 5751.

Tabela 4.4: Atividade pozolânica com cal hidratada.

Amostras	Resistência a Compressão simples (MPa)			Média
	1	2	3	
AZ2-1 (#200 - 150 °C)	3,87	3,62	4,02	3,84
AZ2-2 (#200 - 300 °C)	5,76	4,59	4,94	5,10
AZ2-3 (#200 - 500 °C)	5,65	5,5	6,32	**5,83**
AZ3-1 (#325 - 150 °C)	5,4	5,5	5,15	5,35
AZ3-2 (#325 - 300 °C)	4,19	4,27	4,58	4,35
AZ3-3 (#325 - 500 °C)	4,08	4,04	4,05	**4,06**

Tabela 4.5 – Atividade pozolânica com cimento Portland CPI-S.

Argamassa	Resistência a Compressão simples (MPa)			Média	I.A.P. CP(%)	**a/c**
	1	2	3			
Argamassa de Referência	35,00	29,65	35,00	33,22	-	0,63
AZ2-1 (#200 - 150 °C)	18,80	18,95	18,59	18,78	56,54	1,02
AZ2-2 (#200 - 300 °C)	22,72	23,33	23,48	23,18	69,77	0,99
AZ2-3 (#200 - 500 °C)	25,88	23,89	24,45	24,74	**74,48**	0,97
AZ3-1 (#325 - 150 °C)	21,76	18,49	20,07	20,11	60,53	1,01
AZ3-2 (#325 - 300 °C)	24,66	24,91	23,33	24,30	**73,16**	0,95
AZ3-3 (#325 - 500 °C)	28,68	28,22	28,88	28,59	**86,08**	0,94

As demais amostras, calcinadas a temperaturas menores, 150 e 300ºC, não apresentaram reatividade suficiente para alcançar o limite mínimo de resistência à compressão. Atribui-se isto ao fato destas temperaturas não ocasionarem a destruição completa das estruturas cristalinas da estilbita e esmectita, estando ainda estes minerais com a estrutura cristalina preservada nos arenitos, o que reduz a reatividade, conforme visto no trabalho de investigação preliminar com arenito não calcinado (PICANÇO et al., 2011). Os valores de resistência à

compressão das amostras calcinadas a 150 e 300ºC ficaram entre 3,84 e 5,35MPa, similares a resistência de 5,10MPa da argamassa de cal hidratada moldada com o arenito AZ2 não calcinado (PICANÇO et al., 2011).

A diferença entre essas temperaturas menores e a de 500ºC, conforme observado na DRX e na ATD, é que nesta última ocorre a destruição estrutural de grande parte da estilbita e da esmectita em decorrência da remoção tanto da água presente nos vazios da estilbita quanto da constituinte da estrutura cristalina, e da remoção da água interlamelar e de parte das hidroxilas na esmectita.

Nos ensaios com argamassas de cimento Portland, o comportamento foi em parte semelhante ao das misturas com cal hidratada. As amostras calcinadas a 500ºC, tanto a AZ2 quanto a AZ3, mostraram reatividade satisfatória a ponto de proporcionarem IAP iguais ou superiores ao limite mínimo de 75% estipulado pela ABNT NBR 5752. Diferentemente do que ocorreu com as argamassas com cal, o IAP de 86% da argamassa com AZ3 calcinada a 500ºC foi superior ao da argamassa com AZ2 calcinado na mesma temperatura, e satisfatório do ponto de vista pozolânico.

Nas argamassas com cimento Portland se constatou uma correlação bem definida entre a temperatura e a atividade pozolânica. Independentemente do tipo de arenito, acréscimos na temperatura de calcinação ocasionaram incrementos proporcionais na atividade pozolânica, o que não foi constatado nas argamassas com cal hidratada (Figura 4.6).

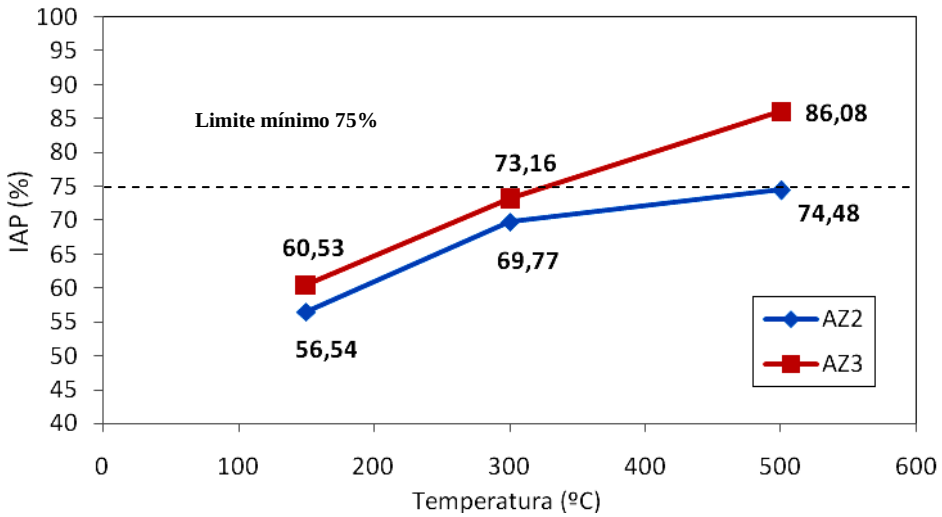


Figura 4.6 – Correlação entre temperatura e atividade pozolânica de argamassas de cimento Portland.

4.6 CONCLUSÕES

- O peneiramento mais apropriado para a produção do arenito zeolítico é o da peneira 200#, visto que não houve diferenças significativas na composição química e mineralógica desta amostra em relação a da passante na peneira 325#. Além disto, o percentual de aproveitamento do material passante nesta peneira fica compreendido entre 15 e 17%, bastante superior a 2% do passante na peneira 325# e muito próximo do conteúdo zeolítico presente no arenito "in natura", em torno de 18%;

- O grau de concentração de estilbita nas amostras peneiradas AZ2 e AZ3 é bastante elevado. As composições químicas dos arenitos foram bastante próximas a da zeolita pura. A presença da esmectita também foi detectada nos espectros de raios-x e nos termogramas, contudo, seu percentual é muito inferior ao da estilbita;

- O arenito zeolítico possui baixa reatividade em razão da estilbita ser uma zeolita de baixa capacidade de troca iônica. Isto se deve a alta relação Si/Al, a menor concentração de cátions trocáveis (Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}), a reduzida presença de Al^{3+} na estrutura do retículo cristalino em substituição ao Si^{4+} e concentrações elevadas de Ca^{2+};

- As temperaturas de calcinação de 150 e 300ºC não proporcionaram reatividade adequada aos arenitos zeolíticos. A atividade pozolânica dos arenitos AZ2 e AZ3 calcinados nestas temperaturas mais baixas não alcançaram o limite mínimo estabelecido para emprego como pozolanas. Nas argamassas com cal, os valores de resistências à compressão foram inferiores a 6,00MPa, enquanto que nas misturas com cimento Portland os IAP foram abaixo de 75%. Isto se deve a estrutura parcialmente preservada da estilbita e da esmectita nas amostras calcinadas nestas temperaturas, que não proporcionaram energia suficiente para destruição da estrutura cristalina destes minerais;

- Para as temperaturas de 500ºC, os arenitos zeolíticos AZ2 e AZ3 apresentaram reatividade satisfatória do ponto de vista pozolânico. Nesta temperatura ocorre a destruição estrutural de grande parte da estilbita e da esmectita. Nas argamassas com

cimento Portland, os IAP do AZ2 e AZ3 foram de 75% e 86% respectivamente. A maior atividade pozolânica do arenito zeolítico AZ3 é atribuída ao peneiramento mais refinado, que proporcionou um aumento na área superficial específica e na finura deste material, e não devido à maior concentração de estilbita, uma vez que não se constataram na análise química diferenças significativas de concentração deste mineral entre os dois arenitos;

- Nas argamassas com cal hidratada, o comportamento foi diferente do observado nas misturas com cimento Portland. Somente a mistura de cal e arenito AZ2 calcinado a 500ºC alcançou a resistência de 6,00 MPa, ao passo que o arenito AZ3 não atendeu ao limite mínimo. Atribui-se este anomalia ao fato dos ensaios de atividade pozolânica com cimento Portland serem mais representativos que os desenvolvidos com a cal hidratada. No sistema com cimento Portland outras fases estão presentes como os aluminatos e sulfatos, que interferem na cinética da reação pozolânica, constituindo-se em um sistema muito mais complexo e realístico que o da cal hidratada;

- Em suma, o arenito zeolítico da Bacia do Parnaíba mostrou-se viável para produção de pozolanas desde que sejam submetidos ao peneiramento na peneira 200# e ativados termicamente a 500 ºC. Estudos mais aprofundados são necessários para verificar a influência de diversos percentuais de incorporação deste arenito nas propriedades mecânicas e na durabilidade de concretos e argamassas.

4.7 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor e bolsa de produtividade em pesquisa ao segundo (Processos 304.566/2007-1 e 303.871/2010-5). A CPRM pelo auxílio nos trabalhos de campo e coleta do material estudado. Esse trabalho contou com recursos financeiros do Projeto MINOMAT: DOS MINERAIS AOS NOVOS MATERIAIS - Caracterização de matérias-primas e rejeitos minerais, modificação, síntese e aplicações industriais. Agência/Financiador: EDITAL N° 02/2007 Seleção de Projetos de Pesquisa do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA) e do CNPq, sob a coordenação do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa.

4.8 REFERÊNCIAS

ANGÉLICA, R.S., REZENDE, N.G.A.M., COSTA, M.L., PÖLLMANN, H. 1995. Estudos mineralógicos e geoquímicos preliminares da ocorrência de zeolitas em sedimentos mesozóicos da bacia do Parnaíba, Brasil. In: CONGR. BRAS. GEOQUIM., 5, Niterói, 1995. *Resumos Expandidos*... Niterói, SBGq (em CD-ROM).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 12653: Materiais pozolânicos: Especificação. Rio de Janeiro, 1992e.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 5752: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com Cimento Portland - Índice de Atividade Pozolânica com Cimento: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT 1992 - NBR 5751: Materiais pozolânicos – Índice de atividade pozolânica com a cal: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992c.

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

DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. 1966. Introduction to the rock-forming minerals. Longmans, Londres, 528 p.

INGLETHORPE, S.D.J., EVANS, E.J., MITCHELL, C.J. 1996. Mineral Processing of a zeolite-bearing sandstone from the Parnaíba Basin, Brazil: Interim Report. British Geological Survey, Mineralogy & Petrology Group. Short Report Series, MPSR/96/51C, 18p.

JIEXIANG, G., SUREN, T. The application of natural zeolite in China, *In*: PROCEEDING OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY; ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 2, 1993.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais/Adão Benvindo da Luz – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. Pozzolanic and cementitious materials. Ottawa: Advanced Concrete Technology Program: CANMET, 1996, 191p.

MEHTA, K.; MONTEIRO, J.P. 1994. Concreto: Estrutura, Propriedade e Materiais, São Paulo, SP – Ed. Pini.

MEIER, W. M. (1968). Molecular Sieves. *Soc. Chem. Ind.*, London. 10 p.

MUSTELIER, J. L. C., Geología, Caracterización y Aplicaciones de las rocas zeolíticas Del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería), Universidad Politécnica de Madrid Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Madrid, 2008, 515 p.

OLGUÍN, M. (2003). Zeolitas. Características y propiedades. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Departamento de Química*. México. 14 p.

PICANÇO, M. S., ANGÉLICA, R. S., BARATA, M. S. Arenito Zeolítico da região Nordeste do Brasil com propriedades pozolânicas, 2011.

REZENDE, N.G.A.M., ANGÉLICA, R.S. 1999. Sedimentary Zeolites in Brasil. Mineralogica et Petrografica Acta, 42: 71-82.

SOUZA SANTOS, Pérsio de. Ciência e tecnologia de argilas. 2ª ed. v.2. São Paulo: Edgard Blücher, 1992, 461p.

SCRIVENER, K.L. In: Materials Science of Concrete I, Westerville, OH, USA: J.P. Skalny (ed.)/American Ceramic Society, 1989, p.121.

5. CIMENTOS PORTLAND ADITIVADOS COM ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES POZOLÂNICA

Marcelo de Souza Picanço, Rômulo Simões Angélica e Márcio Santos Barata
marcelopicanco2004@yahoo.com.br
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém – PA

5.1 RESUMO

O uso adequado de pozolanas possibilita a produção de cimentos especiais, de menor custo de fabricação e de maior durabilidade que os correspondentes sem adição. O emprego dessas adições minerais possibilita ganhos significativos em termos de produtividade e uma extensão da vida útil dos equipamentos de produção e da própria jazida de calcário, também ajudando na diminuição de CO_2 lançados na atmosfera.

As zeólitas têm sido utilizadas como material pozolânico em misturas com “terras vulcânicas” e água, nas construções, desde o tempo antigo Império Romano. Nos dias atuais, existem muitas discussões envolvendo reatividade pozolânica das zeólitas naturais na incorporação das mesmas na composição do Cimento Portland.

Na Região nordeste do Brasil observou-se a ocorrência de zeolitas sedimentares relacionadas a arenitos, descoberta nos anos 2000. Estes arenitos são constituídos em maioria de quartzo, zeolitas naturais (estilbita) e argilominerais (esmectita). Estudos preliminares constataram que este arenito pode ser empregado como material pozolânico em sistemas a base de cimento Portland, desde que o material seja peneirado para remoção do quartzo e ativado termicamente, uma vez que a estilbita é zeolita de baixa atividade pozolânica.

O objetivo geral desse trabalho foi determinar qual proporção de arenito zeolítico ativado termicamente possui melhores propriedades mineralógicas e mecânicas do cimento Portland produzido em questão.

No programa experimental empregou-se o arenito zeolítico passante na peneira 200# e calcinado à temperatura de 500ºC. A análise química das amostras foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios-x e a caracterização mineralógica por difração de raios-x e análise termogravimétrica e termodiferencial. O comportamento da hidratação dos

cimentos foi avaliado através de calorimetria de condução, difratometria de raio-x e análises termodiferencial e termogravimétricas. Para avaliação das propriedades físicas foram realizados os ensaios mecânicos de resistência à compressão simples em argamassas cimento Porltand, com proporções de arenito diferenciadas (10, 20 e 30% de AZ2-3).

Os resultados mostraram que o arenito zeolítico AZ2-3 com a proporção de 10% incorporado no Cimento Portland do tipo CPI-S, apresentou melhor resultado tem termos de resistência à compressão simples, contudo estudos mais aprofundados de durabilidade e a idades mais avançadas podem indicar que teores mais elevados do arenito zeolítico podem também ser apropriados para a produção de concretos, principalmente em obras de infra-estrutura como barragens, canais, entre outras.

Palavras chaves: pozolana, cimento Portland, arenito, zeolita, estilbita.

5.2 ABSTRACT

The proper use of pozzolans enables the production of special cements with lower manufacturing cost and higher durability in comparison with cements without mineral additions. It also enables significant gains in productivity and extending equipments life in the fabric, limestone reserves, and also helping in the reduction of CO_2 release into the atmosphere.

Zeolites have been used as pozzolanic material in mixtures with Fuller's Earth and water in buildings from the ancient Roman Empire. Nowadays, there are many discussions involving pozzolanic reactivity of natural zeolites in the incorporation of Portland cement.

In the Northeastern region of Brazil, sedimentary zeolites related to sandstones of the Parnaiba Basin wer discovered by the Geological Survey of Brazil in the 2000s. These sandstones are mainly composed by quartz, natural zeolites (estilbity) and clay (smectite). Preliminary studies have pointed that this sandstone may be used as pozzolanic material in Portland cements. The material must be previously sieved to remove quartz and thermally activated, since stilbite is a zeolite with low pozzolanic activity.

The aim of this study was to evaluate the ideal amount of thermally activated zeolitic sandstone to be incorporated in the Portland cement in order to improve its mechanical and mineralogical properties.

In the laboratory, the < # 200 fraction of the zeolitic sandstone was calcined at 500 º C. Chemical and mineralogical analysis were carried out by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and X-ray Diffractometry (XRD), respectively. The hydration behavior of the cements

was evaluated using heat-flow calorimetry, besides thermal analysis and XRD. To evaluate the physical properties, mechanical testing of compressive strength in cement mortar Portland with different proportions of sandstone was carried out.

The results showed that the AZ2-3 zeolitic sandstone with the proportion of 10% incorporated in Portland cement type CPI-S, showed the best result of compressive strength and mineralogical properties of the samples suitable for the production of CPII-Z type commercial cement.

Keywords: pozzolan, Portland cement, limestone, zeolite, stilbite.

5.3 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais diversos tipos de cimento Portland são fabricados com várias características dependentes das propriedades e adições de matéria prima dos seus componentes, onde os mesmos são regidos pelas normas elaboradas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A busca por cimentos de melhores desempenhos e de menores custos de produção tem feito das “adições ativas” e dos “cimentos compostos” um dos temas de maior interesse da indústria cimenteira atual. Sendo uma das adições minerais mais utilizadas a pozolana.

A pozolana é definida como um material silicoso ou sílico-aluminoso que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, diferente da escória de alto forno, que por si só possui propriedade de aglomerante hidráulico. No entanto a pozolana, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes para formar um produto estável ($CaCO_3$). Quando a pozolana (sílica reativa) está presente no sistema, os silicatos de cálcio hidratados formados como resultados da reação entre a cal e a pozolana são estáveis em água (METHA & MONTEIRO, 1994).

As principais vantagens da adição de pozolanas em cimento Portland é a redução da reação álcali-agregado, possível aumento da resistência mecânica, resistência à cloretos, sulfatos, água do mar, diminuição do calor de hidratação e redução da permeabilidade (ZAMPIERI, 1989).

Atualmente a indústria cimenteira com intuito de se diminuir a energia de produção e a poluição (CO_2 lançado na atmosfera), a pozolana aparece como uma das adições minerais mais utilizadas e procuradas no Brasil. Alguns tipos de zeólitas possuem propriedades pozolanicas adicionadas na produção do cimento Portland, como já citado, são muito importantes, economicamente, pois se enquadram em todas as vantagens já relatadas,

principalmente quando são de ocorrência natural, tendo que ser adicionadas em proporções adequadas no clinker do cimento Portland (PERRAKI et al., 2003).

As zeólitas são silicatos de alumínio hidratados com estruturas (interna e externa) em forma de gaiolas que oferecem grandes áreas de superfície. Estas grandes áreas de superfície são responsáveis pela alta reatividade da mesma (PERRAKI ET AL, 2003).O tipo de zeólitas mais abundantes e úteis encontradas na natureza é a "heulandita", com uma relação de Si/Al que varia de 3 a 5 e com uma composição química igual a $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}).24H_2O$, no entanto existe também a Clinoptilolita ou "sílica elevada" de heulandita com composição igual a $(Na, K)_6\ Al_6(Si_{30}O_{72})$. 20 H2O. A heulandita é definida como um mineral de relação Si/Al < 4, quando a clinoptilolita tiver uma relação Si/Al > 4. Ambos são minerais classificados no sistema monoclínico seguido do grupo cristalino do tipo C2/m.

No entanto no Brasil, até o momento não existem depósitos naturais de zeólitas conhecidos que possam ser explorados comercialmente para fabricação de cimento, ou para qualquer outra aplicação industrial. Porém com a descoberta, nos anos 1990, na Bacia do Parnaíba, encontrou-se uma ocorrência de zeólita sedimentar, do tipo predominantemente estilbita, associada a arenitos pertencentes à formação corda(REZENDE & ANGÉLICA, 1999). Preliminarmente, através da técnica de condutividade elétrica, para efeito de comparação com outro material, foram feitos estudos sobre a atividade pozolânica desse arenito,concluiu-se que a estilbita da Bacia do Parnaíba possui baixa atividade pozolânica em razão da sua composição química, ao alto teor de quartzo e a presença do Ca^{2+}, que reduz a capacidade de troca catiônica (MUSTELIER, 2008).

Outros dois trabalhos, mais completos e exclusivos sobre este material, de identificação e otimização realizado recentemente no Brasil, obtiveram que o arenito da Bacia do Parnaíba, quando peneirado e calcinado apresenta atividade pozolânica devido à presença da estilbita e esmectita, este ultimo em pequena quantidade, contudo, para atender aos critérios de produção do cimento é preciso beneficiar o material em peneiras 200# e 325# e realizar tratamento térmico à 500 ºC. O tratamento térmico incrementa a atividade pozolânica em razão do desordenamento parcial das estruturas cristalinas, tanto da estilbita quanto da esmectita (PICANCO et al., 2011) e (PICANCO, ANGÉLICA et al., 2011).

Os dois trabalhos anteriormente citados fazem parte de um projeto de pesquisa mais amplo conduzido pelo Grupo de Mineralogia Aplicada do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, que visa encontrar uma aplicabilidade industrial a estas zeólitas sedimentares que já foram amplamente estudadas e caracterizadas do ponto de vista geológico, mas não do tecnológico. Estes depósitos possuem grande potencial de aplicação

em termos de logística devido à proximidade da ocorrência a várias fábricas de cimento Portland localizadas no sudeste do Estado do Pará, sudoeste do Maranhão e norte do Tocantins. Esta região não dispõe de depósitos de pozolanas naturais para fabricação de cimento Portland pozolânico, o que induz as fábricas a produzir cimentos Portland sem a incorporação de adições minerais, que em termos da qualidade do produto não é favorável, além de elevar em demasia o custo energético e aumentar a emissão de CO_2 para a atmosfera.

O presente trabalho constitui-se em um terceiro passo deste programa experimental mais amplo, no qual objetiva avaliar a influência do material (percentual do arenito 10, 20 e 30%, sobre a massa total de cimento CPI-S) e o efeito na resistência à compressão e mineralogia desses cimentos para uma possível produção em escala industrial.

5.4 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de partida consistiu de arenito zeolítico da Bacia do Paraíba, pertencente à Formação Corda, coletadas nas proximidades da cidade de Imperatriz, sul do Maranhão. Todos os detalhes do contexto geológico desse arenito, da amostragem, preparação da amostra e a caracterização química e mineralógica foram apresentada pelos autores em PICANÇO et al. 2011. A partir dos resultados obtidos pelos autores em (PICANÇO et al., 2011), selecionou-se apenas as amostras AZ2 e AZ3, os detalhes das justificativas, caracterização e resultados das análises dessas amostras estão apresentadas pelos autores em (PICANÇO, ANGÉLICA et al., 2011).

Sendo assim, neste trabalho, investigou-se apenas a amostra AZ2-3, uma das amostras analisadas em (PICANÇO, ANGÉLICA et al., 2011), uma vez que, o peneiramento mais apropriado para a produção do arenito é o da peneira 200#, visto que não houve diferenças significativas na composição química e mineralógica desta amostra em relação a da peneira 325#. Além disto, o percentual de aproveitamento do material passante nesta peneira fica entre 15 e 17%, bastante superior a 2% do passante na peneira 325# e muito próximo do conteúdo zeolítico presente no arenito “in natura”, em torno de 18%.

Também foi de fundamental importância a escolha da temperatura de calcinação da amostra (500 °C), pois o arenito AZ2 apresentou reatividade satisfatória do ponto de vista pozolânico, sendo a IAP (índice de atividade pozolânica) em torno de 75%, valor limite mínimo para atividade pozolânica, segundo a norma ABNT 1992 – NBR 5752, que apesar de ser menor do que a amostra AZ3-3, com IAP igual a 86%, no entanto essa maior atividade pozolânica desse arenito é atribuída do peneiramento mais refinado, que proporcionou um

aumento na área superficial específica e na finura deste material e não devido à maior concentração de estilbita, uma vez que, não se constatou na análise química diferenças significativas de concentração deste mineral entre os dois arenitos.

As pozolanas produzidas neste trabalho foram provenientes da calcinação da amostra AZ2 à temperatura de 500ºC (AZ2-3), como já citado. O procedimento consistiu da secagem da amostra até a constância de massa em estufa a 95ºC. Em seguida, 400g da amostra seca de arenito foram submetidas à calcinação durante 4 horas na temperatura específica.

A amostra do arenito zeolítico peneirado e calcinado (AZ2-3) foi submetido à espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX) para determinação da composição química, além da análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) e granulometria a laser.

A mineralogia e as fases formadas foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX) enquanto a reatividade e a resistência mecânica foram avaliadas pela calorimetria de condução e pelos tradicionais ensaios mecânicos em argamassas de cimento Portland em proporções diferenciadas de 10, 20 e 30% do total da massa (AZ2-3(10%), AZ2-3(20%) e AZ2-3(30%)). Os resultados desses testes permitiram a escolha da amostra ideal (melhor proporção do arenito como adição mineral no Cimento Portland).

As análises químicas por FRX, espectrômetro utilizado foi o modelo Axios-Minerals, da PANALYTICAL, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com máximo nível de potência 2,4 KW. As análises foram feitas em pastilhas fundidas (elementos maiores), com a utilização de cerca de 1g de amostra pulverizada, misturada a 8g de fundente tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$). Essa mistura é previamente submetida à homogeneização para melhor agregar a amostra. Em seguida, a mistura foi fundida a aproximadamente 1200ºC em cadinho de platina. Os elementos traços foram analisados em pastilha prensada. Os dados foram adquiridos através do software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados foi realizado pelo software *IQ+*, ambos da PANALYTICAL.

Para as análises térmicas (ATD-ATG) foi empregado um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da StantonRedcroft Ltda. O equipamento possui um forno cilíndrico vertical e conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1100 ºC, com taxa de aquecimento de 5 a 20 ºC/min e alumina calcinada como referência. A taxa de calcinação adotada foi de 10ºC /minuto.

Na DRX foi empregado o método do pó. As análises foram realizadas em difratômetro modelo X´PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANALYTICAL, com goniômetro PW3050/60 (•/•), tubo de raios X cerâmico com anodo de Cu (K•$_1$=1,789 Å), modelo

PW3373/00, foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro K• de Ni. As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5 a 70° em 2•, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, tamanho do passo 0,02° em 2• e tempo/passo de 60 s, fenda divergente de 1/8º e anti - espalhamento de 1/4º; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com freqüência de 1 rotação/s. Além da análise das amostras *in natura*, foi realizada a identificação de fases da amostra calcinada a temperaturas compreendidas entre 100°C e 1.000°C, em intervalos de 100°C com vistas a observar a ocorrência e/ou formação de novas fases mineralógicas. A identificação das fases é feita através do *Software High Score Plus*, também da Panalytical, por comparação do padrão difratométrico com fichas/padrões do Banco de Dados do ICDD-PDF (Internacional Center for Diffraction Data, PowderDiffraction File).

Na análise da calorimetria de condução foi empregado um microcalorímetroisotermal que se fundamenta no princípio da condução de calor. O fluxo de calor produzido durante as reações de hidratação passa por termopares especiais, constituídos por 71 elementos semicondutores de BiTe, conectados em série. A mudança na temperatura, causada pela evolução do calor durante a hidratação, excita os semicondutores, resultando em uma voltagem, medida por um multímetro digital. Os dados adquiridos em nV ou µV são gravados instantaneamente por um computador e são convertidos para unidades de fluxo de calor através da calibração do equipamento (mW/g). Os ruídos são reduzidos significativamente através da ligação de termopares em pólos opostos, sendo um termopar para a amostra e outro para uma referência inerte (alumina pulverizada), que possui a mesma capacidade térmica do material da amostra. O equipamento possui quatro portas-amostra, sendo um para a referência (alumina pulverizada) e os demais para as pastas. Como referencia utilizou-se uma mistura de 2g de água com 2g de óxido de alumínio (Al_2O_3) e cadinhos de aço nas seguintes características: quantidade de amostra em cada cadinho 4g (2g de amostra e 2g de água), constante de tempo 50 seg, sensibilidade a 25 °C: 98µV/mW cadinho de aço e resolução de 2µW. quatro pastas foram analisadas, a primeira constituída apenas com cimento Portland CPI-S e água, nas demais, 10, 20 e 30% do cimento Portland foram substituído pelo arenito zeolítico AZ2-3, de acordo com procedimento experimental. A relação água/aglomerante (cimento + adição mineral) das pastas foi 1,00 e o cimento empregado, no caso o CPI-S, é isento de adições minerais ativas, sendo constituído por 95% de clínquer e 5% de gesso e outras adições inertes.

Na granulometria a laser do arenito zeolítico AZ2-3, foi utilizado o equipamento ANALYSETTE 22 MICROTEC PLUS ANALISADOR DE PARTÍCULAS A LASER.

Métedo Fourier Invertido – Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada – LMGA/ UFPA, Amplitude de Leitura 0,08 µm a 2.000 µm.

Todos os equipamentos anteriormente descritos pertencem ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland (CPI-S) seguiram-se as diretrizes daABNT NBR 7215, na qual a determinação da resistência mecânica de um material é em função do comportamento mecânico de cada argamassa, preparadas com traço em massa de 1:3 e fator água cimento a/c = 0,55. A primeira argamassa, admitida como de referência, utiliza apenas cimento, areia normal e água, enquanto que na outras três argamassa, parte do volume de cimento (10, 20 e 30%) é substituído pela pozolana que se pretende analisar. Cada argamassa produzirá seis corpos de provas, três para serem rompidos aos 7 dias e os outros 28 dias.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.5.1 **Caracterização do Arenito Zeolítico**

5.5.1.1 Análise química e física dos arenitos zeolíticos

Os resultados obtidos nas análises químicas das amostras do Arenito zeolítico AZ2 e AZ2-3 estão apresentados na Tabela 5.1, sendo a análise da primeira amostra já caracterizada e apresentada por PICANÇO ET ALL (2011). Na Figura 5.1 é apresentada característica física das partículas da zeolita calcinada.

Tabela 5.1: Resultados das análises químicas.

Elementos Maiores (%)	**AZ2**	**AZ2-3**
SiO_2	55,97	63,93
Al_2O_3	13,50	15,17
Fe_2O_3	3,92	4,50
TiO_2	0,49	0,50
CaO	5,36	5,93
MgO	2,95	3,45
Na_2O	0,15	0,20
K_2O	1,14	1,40
Cr_2O_3	<0,10	<0,10
MnO	0,12	0,11
P_2O_5	0,16	0,18
SO_3	0,28	0,26
BaO	0,25	0,25
SrO	0,44	0,41
P.F.	15,19	3,64
SiO_2 / Al_2O_3	4,14	4,21
Total	**100,01**	**100,03**

Observação: [1]Análise química realizada por MEV - EDS

A composição química do arenito "in natura" é muito semelhante aos resultados apresentados por outros pesquisadores que estudaram o mesmo arenito zeolitico e caracterizaram quimicamente a estilbita presente no arenito através de análise por microsonda (Angelica et AL, 1995). Na amostra "in natura" os percentuais de SiO_2, Al_2O_3 e de perda ao fogo estão muito próximos aos valores da zeólita pura. A relação Si/Al de 4,14 enquadra-se no intervalo de 2,50 a 5,00 atribuído a estilbita na classificação de Meier (MEIER, 1968). O teor de Fe_2O_3 de 3,92% está relacionado à goethita. O percentual de CaO de 5,36% está associado a estrutura da estilbita, sendo notório o domínio do CaO em detrimento do Na_2O (0,15%) e K_2O (1,14%).

Na amostra calcinada do arenito ocorre o aumento nas concentrações dos óxidos em função da perda de massa referente à remoção da água de constituição da estrutura cristalina da estilbita e, em menor proporção, da perda das hidroxilas da esmectita. A soma dos percentuais do SiO_2, Al_2O_3 e do Fe_2O_3 é superior a 70%. Segundo a norma brasileira ABNT NBR 12653, este é um dos critérios para que o material seja considerado pozolânico. Contudo, este não é o parâmetro mais importante, tendo a vista que a atividade pozolânica está estritamente relacionada com o grau de desordem cristalina das fases constituintes, e no caso de zeolitas, a sua capacidade de troca catiônica.

Com relação às características físicas das amostras, destaca-se que o arenito calcinado e submetido à moagem que apresentou uma granulometria mais fina que a do cimento Portland empregado na pesquisa, com diâmetro médio (D_{50}) de 32µm enquanto que D_{50} do cimento Portland é de 65µm. A Figura 5.1 mostra a distribuição granulométrica das partículas do arenito zeolítico calcinado.

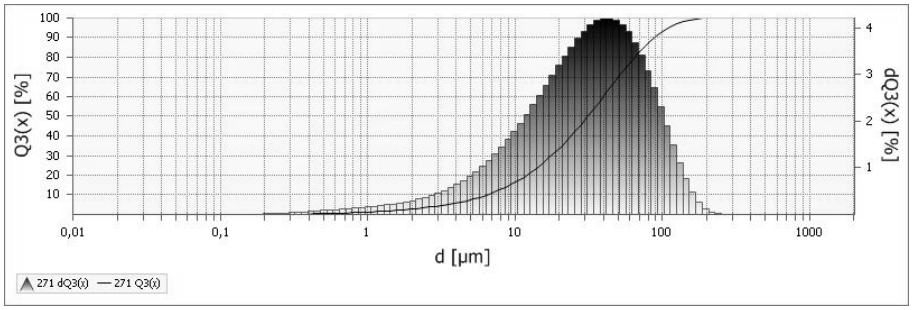
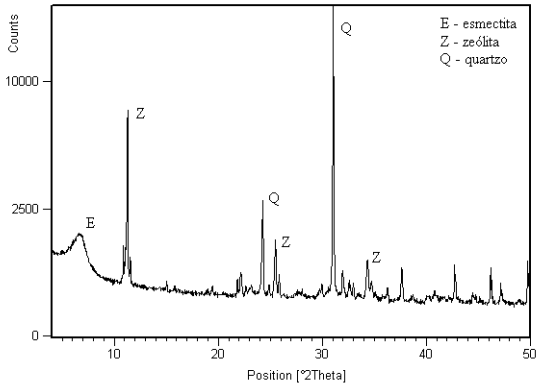


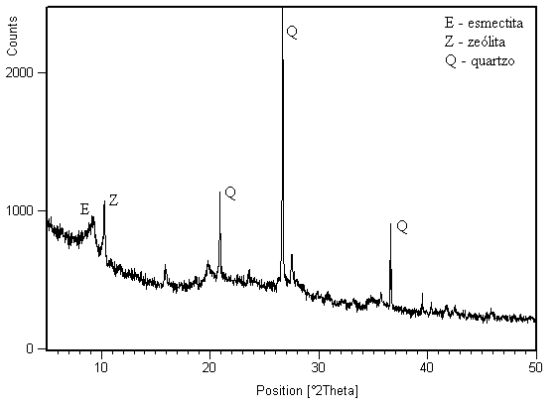
Figura 5.1 – Granulometria do Arenito Zeolítico AZ2-3

5.5.1.2 Análise mineralógica do Arenito Zeolítico

As Figuras 5.2a e b apresentam os difratogramas das amostras de arenito zeolítico “in natura” (AZ2) e calcinado a 500ºC (AZ2-3), respectivamente. A ativação térmica a 500ºC ocasionou mudanças nas estruturas dos minerais que constituem o arenito zeolítico. Na amostra “in natura”, os principais minerais identificados foram a esmectita, o quartzo e a zeólita do tipo estilbita, enquanto que na amostra calcinada, além da presença do quartzo, constatou-se outros minerais diferentes dos originais encontrados na amostra “in natura”. Uma esmectita com estrutura cristalina diferente da encontrada na amostra “in natura” e uma zeolita que não pode ser identificada pelos padrões do ICDD-PDF foram formadas após a calcinação. A ativação térmica acarretou em perdas parciais da água presente nas cavidades e na estrutura cristalina da estilbita, além das hidroxilas da esmectita, conforme será discutido na análise térmica, ocasionando mudanças nos arranjos estruturais desses aluminossilicatos originais a ponto de transformá-los em outros minerais.



(a)



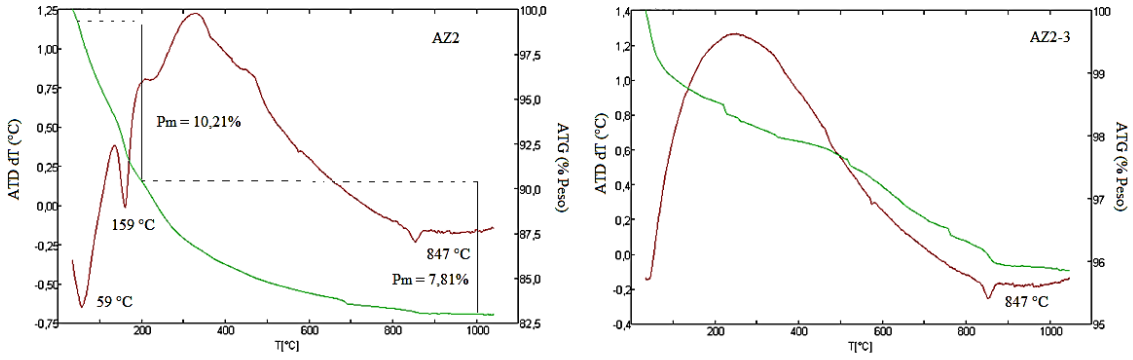
(b)

Figura 5.2 – Difratogramas de raios-x do Arenito Zeolítico. (a) Arenito zeolítico AZ2 in natura, (b) Arenito zeolítico AZ2-3.

As análises térmicas (ATD-ATG) dos arenitos “in natura” (AZ2) e calcinado a 500ºC (AZ2-3) são mostradas nas Figuras 5.3 a e 5.3b, respectivamente. No termograma do arenito “in natura” (AZ2), o primeiro evento térmico ocorre no intervalo de temperatura entre 40ºC e 129ºC, que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 6,50%, no qual há um pico endotérmico a 59ºC. Isto se deve a uma rápida perda de umidade superficial, de fases gasosas adsorvidas na superfície e nos nanoporos das amostras, da água nos vazios da estrutura da estilbita e, principalmente, da perda de água interlamelar da esmectita. Entre 129 e 194ºC, a curva da ATG indica uma perda de massa de 3,50 a 3,70% e na ATD ocorre um pico endotérmico intenso a 159ºC, que retrata a continuação da perda da água que preenche os

canais e cavidades da estilbita. A partir de 200ºC ocorre uma perda de massa de 7,80% que se pode atribuir em grande parte à perda da água de constituição da estrutura cristalina da estilbita e, em menor proporção, a perda das hidroxilas da esmectita. Na temperatura de 847ºC na amostra AZ2 ocorreu um pico endotérmico devido à destruição do retículo cristalino da esmectita.

Na amostra calcinada, AZ2-3, a perda ao fogo de 4,10% é semelhante à obtida na análise química. No intervalo entre 40º e 200ºC ocorre uma perda de massa de aproximadamente 2%, atribuída às perdas da água residual nos vazios da estrutura da nova fase zeolítica formada e da água interlamelar da esmectita. A partir de 200ºC ocorre a perda do restante da água que constitui a estrutura cristalina da nova zeólita, que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 2%.



(a) (b)

Figura 5.3 – ATD/ATG do arenito.

5.5.2 **Análise Mineralógica das Pastas Hidratadas**

A Figura 5.4 mostra as análises térmicas (ATD-TG) aos 07 dias de hidratação das pastas de referência (somente cimento Portland CPIS) e com substituição de 10, 20 e 30% de cimento Portland CPI-S por arenito zeolítico calcinado (AZ2-3). As fases hidratadas identificadas na ATD e DRX (Figura 5.6 a) de todas as pastas foram semelhantes: C-S-H (112ºC), etringita, o hidróxido de cálcio (503ºC) e a calcita (759º). A diferença está na quantidade de hidróxido de cálcio presente nas diferentes pastas. À medida que se aumenta o percentual de incorporação do AZ2-3 ocorre à redução na quantidade de hidróxido de cálcio presente na pasta, conforme pode ser visto na Figura 5.5 e na Tabela 5.2. Isto se deve a dois fatores, o efeito de diluição do cimento Portland e a reação pozolânica entre o AZ2-3 e o hidróxido de cálcio. Entretanto, para se avaliar a capacidade da pozolana em consumir o $Ca(OH)_2$ é necessário estimar o

conteúdo do mesmo levando em consideração o efeito de diluição do cimento em decorrência da sua substituição pela pozolana para cada teor estudado e subtraí-lo do valor de $Ca(OH)_2$ determinado na ATD, conforme mostra Tabela 5.2. Os resultados demonstram que aos 07 dias de hidratação o maior consumo de hidróxido de cálcio ocorreu para o percentual de 10% de substituição da pozolana por cimento, enquanto que para teores mais elevados de incorporação, como 20 e 30% de pozolana, menores quantidades de $Ca(OH)_2$ são combinadas com a pozolana. Isto se deve a baixa reatividade desta pozolana, que combina lentamente com o $Ca(OH)_2$. Por esta razão, o menor percentual de pozolana foi capaz de consumir mais rapidamente o $Ca(OH)_2$ gerado na hidratação do cimento aos 07 dias do que os maiores percentuais de 20 e 30%, que consumirão o $Ca(OH)_2$ no maior espaço de tempo, provalmente para idades mais avançadas. De acordo com MEHTA E MONTEIRO (1994), pozolanas de menor reatividade quando incorporadas em percentuais elevados como de 20 e 30% irão consumir o $Ca(OH)_2$ para formação de C-S-H de modo a repercutir de forma significativa na resistência e na redução da permeabilidade a partir de 60 dias. Portanto, acredita-se que incorporação maiores do arenito zeolítico calcinado, entre 20 e 30%, irão proporcionar efeitos positivos na resistência somente a partir de idades mais avançadas.

Comportamento semelhante foram observados através da difração de raio-x das pastas hidratadas. Na Figura 5.6b, através da observação da intensidade do primeiro pico identificado da portlandita, constatou-se que o maior consumo do hidróxido de cálcio ocorreu para o percentual de 10% de incorporação do AZ2-3, tendo em vista a menor intensidade do pico, que se traduz em uma menor quantidade desta fase mineral na pasta aos 07 dias.

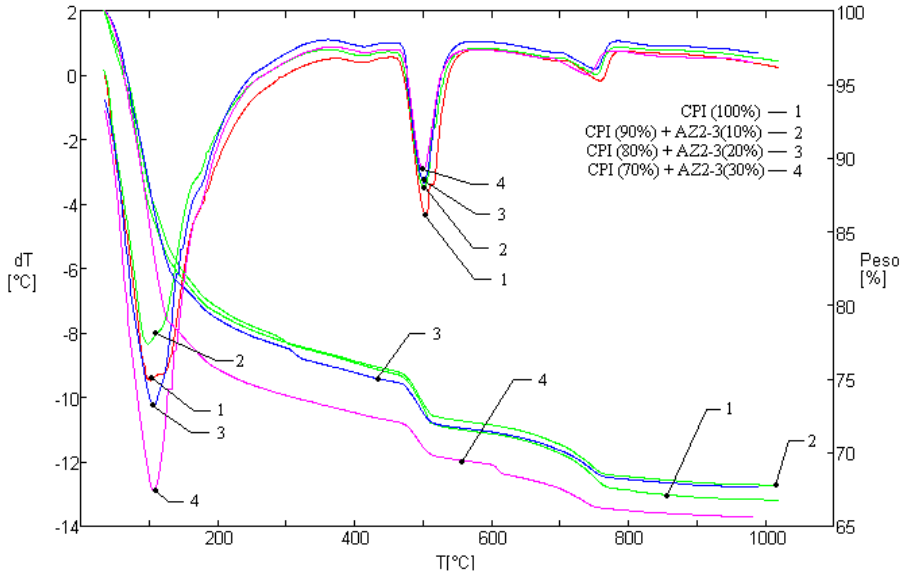


Figura 5.4 – ATD/ATG das Pastas aos 07 dias de cura.

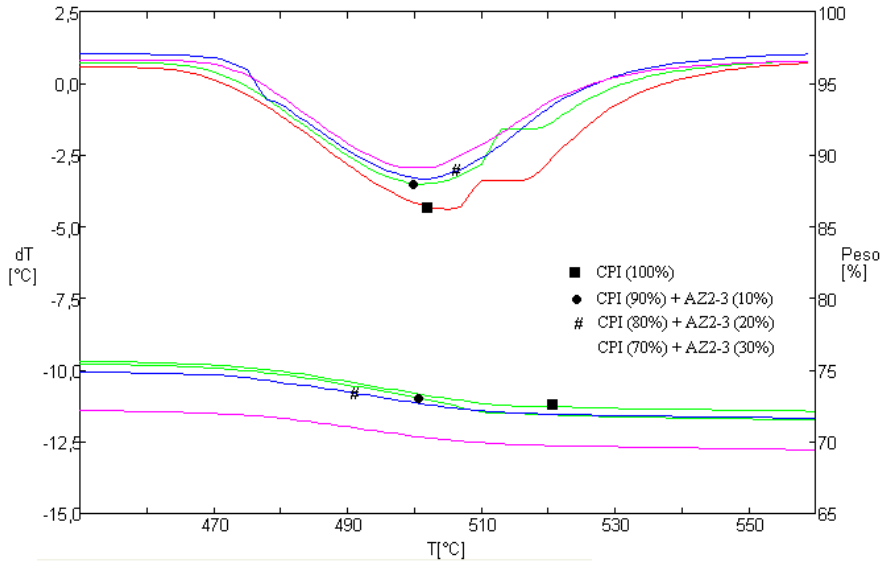
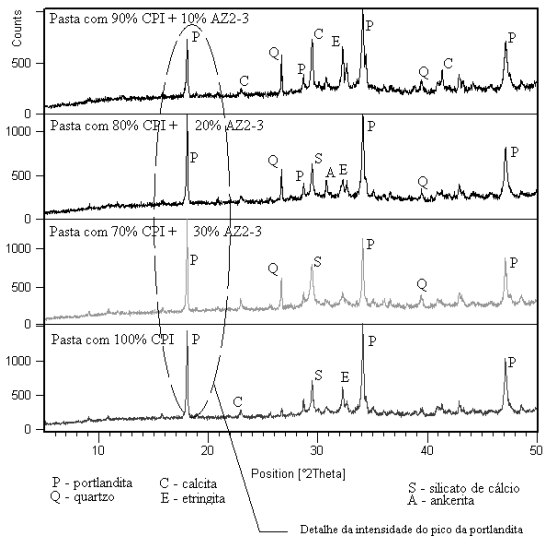


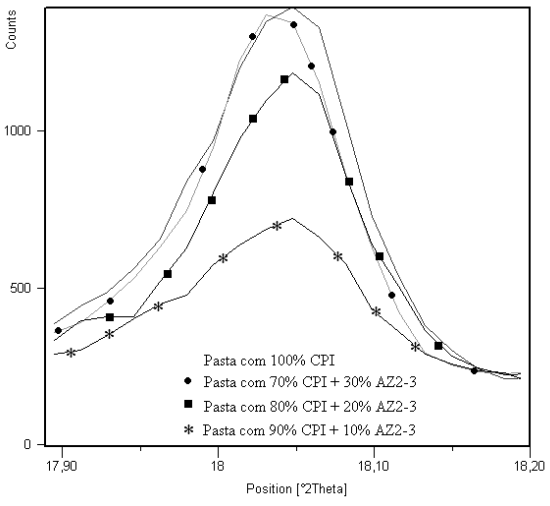
Figura 5.5 – Detalhe da ATD/ATG das Pastas aos 07 dias de cura no intervalo entre 459 e 558ºC.

Tabela 5.2 – Cálculo do consumo de $Ca(OH)_2$ pela pozolana aos 07 dias.

AMOSTRAS	Área efetiva	Efeito de diluição	$Ca(OH)_2$ consumido pela pozolana
CPI (100%)	21,85	21,85	0,00
CPI (90%) + AZ2-3 (10%)	18,36	19,67	**1,31**
CPI (80%) + AZ2-3 (20%)	16,89	17,48	0,59
CPI (70%) + AZ2-3 (30%)	14,75	15,30	0,55



(a)



(b)

Figura 5.6 – Difratogramas de raios-X das pastas hidratadas com 07 dias: (a) Pastas com CPI e AZ2-3; (b) Detalhe do primeiro pico da portlandita (d=4,92Å) das pastas com CPI e AZ2-3.

5.5.3 **Calorimetria das Pastas Hidratadas**

Os resultados obtidos para calorimetria conforme procedimento experimental do arenito zeolítico, encontra-se na Figura 5.7, as amostras indicaram valores próximos, variando de 50,19 a 61,67. Fazendo-se a comparação com a amostra de referência (70,37mw.h/g) as mesmas ficaram abaixo em aproximadamente 20,00%.

A incorporação do arenito zeolítico calcinado às pastas de cimento Portland, ocasionou a redução na quantidade de calor gerada pelas reações de hidratação em razão da menor reatividade destas adições, o que fez com que o efeito de diluição do cimento fosse preponderante sobre o calor gerado pela reação pozolânica. A pasta de cimento Portland com 30% de AZ2-3 apresentou menor valor de calor de hidratação 50,19mw.h/g em comparação aos 70,37mw.h/g gerados pela pasta de referência, constituída apenas de cimento Portland. Este fato é extremamente positivo em termos de durabilidade do material, pois quanto menor o calor liberado pelas reações de hidratação e pozolânica, menor a probabilidade de ocorrência de fissuras.

A incorporação do arenito zeolítico calcinado ocasionou a intensificação e antecipação do segundo pico exotérmico ocorrido às 20 horas na pasta de referência para às 17 horas de hidratação nas pastas com pozolanas. Este pico corresponde à conversão parcial da etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado) em monossulfoaluminato de cálcio hidratado. A conversão é uma reação inerente da hidratação do cimento Portland. Contudo, foi acelerada pela presença dos aluminossilicatos presentes nos arenitos (estilbita e esmectita). O aumento da concentração de aluminatos na solução da pasta torna a etringita instável, convertendo-a em monossulfoaluminato de cálcio hidratado, além de antecipar a reação de conversão.

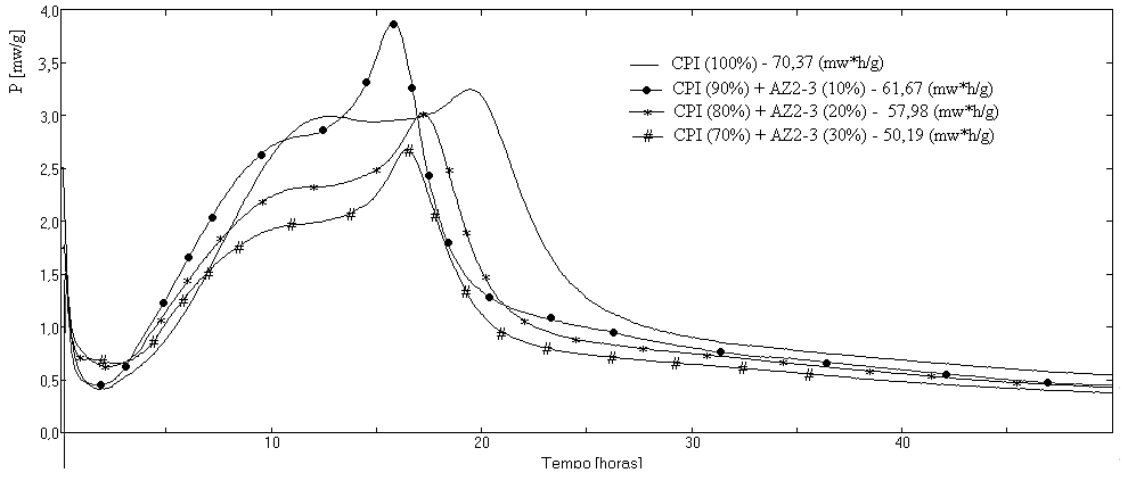


Figura 5.7 – Calorimetria de CPI com proporções diferenciadas de AZ23.

5.5.4 **Avaliação do Comportamento Mecânico**

5.5.4.1 Ensaios Mecânicos – Resistência à Compressão Simples

Nas Tabelas 5.3 e 5.4 e Figura 5.8 são mostrados os resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas de referência, com 10, 20 e 30% de arenito zeolítico AZ2-3. Em todas as argamassas constatou-se uma evolução da resistência de 7 para 28 dias. As argamassas com pozolanas, independentemente do teor de incorporação, apresentaram resistências inferiores a da argamassa de referência para ambas as idades. Isto se deve ao fato do arenito ser uma pozolana de baixa reatividade, cuja capacidade de reagir com o $Ca(OH)_2$ é mais lenta. Entretanto, para o teor de 10% de incorporação, a argamassa com arenito já alcançou resistências satisfatórias do ponto de vista de utilização comercial.

Com relação aos percentuais de incorporação de arenito, a argamassa com 10% foi a que apresentou a maior resistência em relação ao demais percentuais de 20 e 30%. Neste percentual não tão elevado de incorporação, a pozolana é capaz de converter o $Ca(OH)_2$ em C-S-H mais rapidamente, conforme pode ser constatado nas análises térmicas e de difração de raio-x. Pelo fato do arenito ser uma pozolana de baixa reatividade, acredita-se que as argamassas com teores de 20 e 30% de incorporação continuarão a apresentar desenvolvimento de resistência ao longo de tempo. Trabalhos anteriores constataram que as zeolitas de baixa reatividade são capazes de combinar com o $Ca(OH)_2$ até a idade de 365 dias (LILKOV, et al 2011). Diante, parte da hipótese que a argamassa com teor de 10% de arenito possa suplantar a de referência para idades mais avançadas.

Tabela 5.3: Resistência à Compressão aos 7 dias.

Amostras	Resistência a Compressão simples (MPa)			Média
	1	2	3	
Argamassa de ref.	33,40	32,60	29,90	31,97
CPI (90%) + AZ23 (10%)	30,60	29,70	31,20	**30,50**
CPI (80%) + AZ23 (20%)	18,70	21,20	19,20	19,70
CPI (70%) + AZ23 (30%)	16,00	15,60	15,80	15,80

Tabela 5.4: Resistência à Compressão aos 28 dias.

Amostras	Resistência a Compressão simples (MPa)			Média
	1	2	3	
Argamassa de ref.	37,50	36,20	38,20	37,30
CPI (90%) + AZ23 (10%)	32,90	32,30	32,10	**32,44**
CPI (80%) + AZ23 (20%)	22,10	23,60	22,40	22,70
CPI (70%) + AZ23 (30%)	17,70	18,60	19,00	18,43

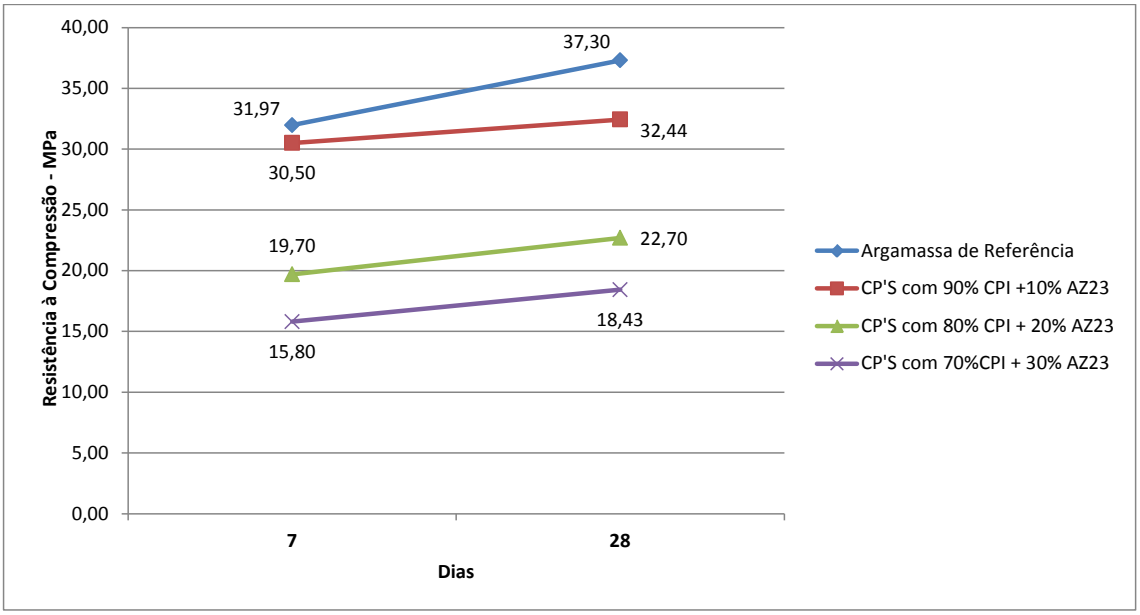


Figura 5.8 – Resultados à Compressão com CPI-S, CPII-Z e amostras de AZ23 em proporções diferenciadas.

5.6 CONCLUSÕES

- O arenito zeolítico quando ativado termicamente a 500ºC tem sua estrutura cristalina alterada. A estilbita e a esmectita existentes originalmente são transformadas em outras fases. A estilbita transformou-se em uma outra zeólita cujo padrão cristalográfico não foi possível identificar nas fichas do ICDD-PDF.

- O arenito zeolítico AZ2-3 calcinado a 500ºC apresentou uma baixa atividade pozolânica, tendo em vista a lenta taxa de desenvolvimento da reação pozolânica. Aos 07 dias, grande parte do hidróxido de cálcio ainda estava presente nas pastas. Este efeito repercute de forma mais significativo para os teores mais elevados de incorporação como 20 e 30%, pois a capacidade de reação da pozolana é incipiente para consumir o hidróxido de cálcio gerado pela hidratação do cimento, principalmente para as idades menos avançadas como 07 e 28 dias.

- Isto se reflete no comportamento mecânico das argamassas. As resistências das misturas com arenito zeolítico calcinado não ultrapassaram as da argamassa de referência aos 28 dias. No caso das argamassas com percentuais elevados de incorporação como 20 e 30%, as resistências foram muito inferiores em relação à da argamassa de referencia. Contudo, para teores menores como 10% a argamassa já apresentou resistência de 32MPa, considerada satisfatória para uso na indústria da construção. O arenito zeolítico caracteriza-se como uma pozolana de baixa reatividade, por esta razão acredita-se que os teores mais elevados de incorporação como 20 e 30% alcancem resistências mais elevadas para idades mais avançadas como 180 a 365 dias;

- Estudos mais aprofundados sobre as propriedades do concreto para idades mais avançadas são importantes para avaliar o efeito do arenito zeolítico sobre a resistência e a durabilidade do concreto. Entretanto, os resultados encontrados nestes trabalhos demonstram que o arenito zeolítico enquadra-se como uma pozolana de emprego comercial, principalmente nas obras de infra-estrutura como barragens, diques, canais, entre outras, na qual a durabilidade é um requisito importante.

5.7 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor e bolsa de produtividade em pesquisa ao segundo (Processos 304.566/2007-1 e 303.871/2010-5). A CPRM pelo auxílio nos trabalhos de campo e coleta do material estudado. Esse trabalho contou com recursos financeiros do Projeto MINOMAT: DOS MINERAIS AOS NOVOS MATERIAIS - Caracterização de matérias-primas e rejeitos minerais, modificação, síntese e aplicações industriais. Agência/Financiador: EDITAL N° 02/2007 Seleção de Projetos de Pesquisa do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA) e do CNPq, sob a coordenação do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa.

5.8 REFERÊNCIAS

ANGÉLICA, R.S., REZENDE, N.G.A.M., COSTA, M.L., PÖLLMANN, H. 1995. Estudos mineralógicos e geoquímicos preliminares da ocorrência de zeolitas em sedimentos mesozóicos da bacia do Parnaíba, Brasil. In: CONGR. BRAS. GEOQUIM., 5, Niterói, 1995. *Resumos Expandidos*... Niterói, SBGq (em CD-ROM).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT - NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão. Rio de Janeiro, 1997p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 5752: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com Cimento Portland - Índice de Atividade Pozolânica com Cimento: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT 1992 - NBR 5751: Materiais pozolânicos – Índice de atividade pozolânica com a cal: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 12653: Materiais pozolânicos: Especificação. Rio de Janeiro, 1992e.

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

MEHTA, K.; MONTEIRO, J.P. 1994. Concreto: Estrutura, Propriedade e Materiais, São Paulo, SP – Ed. Pini.

MEIER, W. M. (1968). Molecular Sieves. *Soc. Chem. Ind.*, London. 10 p.

MUSTELIER, J. L. C., Geología, CaracterizaciónyAplicaciones de las rocas zeolíticas Del complejovolcánico de Cabo de Gata (Almería), Universidad Politécnica de Madrid Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Madrid, 2008, 515 p.

V. LILKOV, O. PETROV, V. PETKOVA, N. PETROVA and Y. TZVETANOVA, Sttudy of the pozzolanic actity and hydration produts of cement pastes with addition of natural zeolites, Edtitor: Johon Adams, january 2011 – CLAY MINERALS, (2011) 46, 241-250.

PERRAKI, TH; KAKALI, G; KONTOLEON, F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and Mesoporous Materials, 61: 205-212.

PICANÇO, M. S., ANGÉLICA, R. S., BARATA, M. S.Arenito Zeolíticoda região Nordeste do Brasil com propriedades pozolânicas, 2011.

PICANÇO, M. S., ANGÉLICA, R. S., BARATA, M. S. Atividade Pozolânica de Arenito Zeolítico da Região Nordeste do Brasil, 2011.

REZENDE, N.G.A.M., ANGÉLICA, R.S. 1999. SedimentaryZeolites in Brasil. MineralogicaetPetrografica Acta, 42: 71-82.

ZAMPIERI, V.A. 1993. Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho Mecânico, Tese de Doutoramento, Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrografia, São Paulo-SP, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.

6. CONCLUSÕES

A investigação da aplicação do arenito zeolítico como pozolana na composição do cimento Portland do tipo CPI-S teve como principal objetivo a produção de um cimento em escala comercial, com propriedades definidas por norma. O fundamento principal está na diminuição de emissão de CO_2 na atmosfera, e permitir dentro dos padrões normativos, destino ao material descoberto que ainda não possui utilidade de exploração.

Na primeira parte do trabalho, relacionada ao primeiro artigo, após análise do arenito zeolítico (amostra AZ2), foi concluído que o mesmo somente pode ser utilizado após ser submetido ao processo de peneiramento, de modo a reduzir o quartzo e aumentar as fases pozolânicamente ativas. No entanto, a atividade pozolânica do arenito "*in natura*" não alcança o limite mínimo exigido por norma para se chegar a elevados valores de reatividade. Sendo assim, propõem-se em ativar o mesmo a temperatura baixas, entre 300 a 400 °C.

Na segunda parte do trabalho (segundo artigo), duas amostras foram selecionadas, baseadas na conclusão do primeiro artigo. O peneiramento mais apropriado para a produção do arenito zeolítico foi o da peneira 200#, visto que não houve diferenças significativas na composição mineralógica desta amostra em relação a da passante na peneira 325#. Além disto, o percentual de aproveitamento do material passante nesta peneira fica compreendido entre 15 e 17%, bastante superior a 2% do passante na peneira 325# e muito próximo do conteúdo zeolítico presente no arenito "in natura", em torno de 18%.

Para as temperaturas de 500ºC, os arenitos zeolíticos AZ2 e AZ3 apresentaram reatividade satisfatória do ponto de vista pozolânico. Nesta temperatura ocorre a destruição estrutural de grande parte da estilbita e da esmectita. Nas argamassas com cimento Portland, os IAP do AZ2 e AZ3 foram de 75% e 86%, respectivamente. A maior atividade pozolânica do arenito zeolítico AZ3 é atribuída ao peneiramento mais refinado, que proporcionou um aumento na área superficial específica e na finura deste material, e não devido à maior concentração de estilbita, uma vez que não foi observado, nos resultados das análises químicas, diferenças significativas de concentração deste mineral entre os dois arenitos.

Em suma, o arenito zeolítico da Bacia do Parnaíba mostrou-se viável para produção de pozolanas, desde que sejam submetidos ao peneiramento na peneira 200# e ativados termicamente a 500 ºC.

Estudos mais aprofundados foram necessários para verificar a influência de diversos percentuais de incorporação deste arenito nas propriedades mecânicas de argamassas e pastas, o que deu origem ao terceiro artigo deste trabalho.

De um modo geral, conclui-se que o material em questão ainda precisa ser mais bem estudado, pois para idades mais avançadas, é necessário avaliar o efeito do arenito zeolítico sobre a resistência e a durabilidade do concreto. De qualquer maneira, os resultados encontrados nestes trabalhos demonstram que o arenito zeolítico enquadra-se como uma pozolana de emprego comercial, principalmente nas obras de infra-estrutura, como barragens, diques, canais, entre outras, na qual a durabilidade é um requisito importante.

Nas argamassas com cimento Portland, a proporção com 10% de AZ2-3 apresentou resistência mínima para a produção de um cimento comercial. As outras duas proporções (20 e 30%) ficaram com resistência bem abaixo para a produção de um cimento em escala comercial, para pequenas idades.

Finalmente, conclui-se que o arenito zeolítico da Bacia do Parnaíba mostrou-se viável para produção de pozolanas, desde que sejam submetidos ao peneiramento a 200#, ativados termicamente a 500 ºC e adicionados à composição do cimento na proporção máxima de 10%. Estudos mais aprofundados são necessários para verificar a influência de percentuais menores que 10%, sendo que o mínimo permitido por norma é de 6%. Também é fundamental a avaliação da incorporação deste arenito nas propriedades mecânicas e na durabilidade de concretos e argamassas, principalmente em idade longas, pois na literatura encontra-se que as zeólitas possuem aumento da atividade pozolânica ao longo do tempo (em torno de 365 dias).

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 2005c. Standard test method for half-cell potencials of uncoated refinforcing steel in concrete: ASTM C 876, 6p. In: Anual book of ASTM standards, 6p

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. 2002. Guia básico de utilização do cimento portland. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p. (BT-106) Cimento portland, Escória de alto-forno, Pozolanas.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT - NBR 5738: Concreto – Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto: Procedimento. Rio de Janeiro, 1992f.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT - NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992g.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT 1977 – NBR 5751 – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cal.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT 1982 - NBR 7251- Agregado em estado solto - Determinação da massa unitária.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT 1987 - NBR 7217 – Agregados - Determinação da composição granulométrica.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT 1987 - NBR 9776 – Agregados – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT 1991 – NBR 5736 – Cimento Portland pozolânico.

Poon, C. S., Lam, L., Kou, S. C., Lin, Z. S.. A study on the hydration rate of natural zeólita blended cement pastes, 1999.

Helene, P.R.L.; Terzian, P. 1992. Manual de Dosagem e Controle do Concreto, São Paulo, SP, Ed. Pini.

Luz, Adão Benvindo, 1995 – Zeólitas: Propriedades e usos industriais- Rio de Janeiro, CETEM/Cnpq, 35 p-(série tecnologia mineral, 68).

Metha, K.; Monteiro, J.P. 1994. Concreto: Estrutura, Propriedade e Materiais, São Paulo, SP – Ed. Pini.

Nan Su, Zong-Huei Chen, Hung-Yuan Fang. 2000. Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. Cement & Concrete Composites, 23 (2001) 111-118.

Perraki, Th.; Kakali, G.; Kontoleon, F. 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and Mesoporous Materials, 61: 205-212.

Pöllmann, H. Composition of cement phases. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (ed.). Structure and Performance of Cements, 2nd ed. London and New York: Spon Press, 2002. p. 25-56.

Rezende, N.G.A.M. 2002. A zona zeolítica da Formação Corda na Bacia do Parnaíba. Belém. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 142p.

Rezende, N.G.A.M., Angélica, R.S. 1999. Sedimentary Zeolites in Brasil. Mineralogica et Petrografica Acta, 42: 71-82.

Taylor, H.F.W. 1990. Cement Chemistry. Academic Press Ltd., London, 475 p.

Türkmenoglu, A.G. & Tankut, A. 2002. Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements – Assessment of their petrographical properties. Cement and Concrete Research, 32: 629-637.

Walter, A. – 1985 – Influence of the kiln systen on the clinker properties. Zement-kalk-gips, vol. 38, n° 10, p. 612-4.

Zampieri, V.A. 1993. Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho Mecânico, Tese de Doutoramento, Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrografia, São Paulo-SP, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.

ANEXOS

ANEXO A

De: ceramica@ipen.br (ceramica@ipen.br)
Para: marcelopicanco2004@yahoo.com.br;
Data:Dom, 13 Fev 2011 16:38:57

Cerâmica
órgão oficial da Associação Brasileira de Cerâmica

S. Paulo, 13 de Fevereiro de 2011

Referência: 1524

Título: Avaliação preliminar do emprego de arenito zeolítico da região nordeste do Brasil como material pozolânico para cimento Portland
Autores: M. S. Picanço, R. S. Angélica, M. S. Barata
Recebido ...03/09/2010... Revisado...15/01/2011.... Aceito...12/02/2011...

Este trabalho foi aceito para publicação e, após edição do texto, será programado para um dos próximos números da revista Cerâmica.

Agradecemos a colaboração

Atenciosamente

R. Muccillo
Editor
Cerâmica

This message was sent using IMP, the Internet Messaging Program.

ANEXO B

Assunto:[REM] Agradecimento pela Submissão
De: Jório Coelho (suporte.aplicacao@scielo.org)
Para: marcelopicanco2004@yahoo.com.br;
Data: Qui, 21 Jul 2011 00:20:35

Marcelo de Souza Picanco,

Agradecemos a submissão do seu manuscrito "ATIVIDADE POZOLÂNICA DE ARENITO ZEOLÍTICO DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL" para Rem: Revista Escola
de Minas. Através da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastanto logar no sistema localizado em:

URL do Manuscrito:
http://submission.scielo.br/index.php/rem/author/submission/64443
Login: marcelopicanco

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este email. Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Jório Coelho
Rem: Revista Escola de Minas

Rem: Revista Escola de Minas
http://submission.scielo.br/index.php/rem

ANEXO C

Assunto:Artigo cadastrado no SARRA
De: SARRA - Revista Matéria (sarra@labh2.coppe.ufrj.br)
Para:
Data: Seg, 01 Ago 2011 11:43:36

Prezado autor,

Você foi cadastrado como autor do seguinte artigo no Sistema de Acesso Restrito de Revisão de Artigos da Revista Matéria (SARRA):

Título: Cimentos Portland aditivados com arenito zeolítico com propriedades pozolânicas
Evento/Revista: Artigos submetidos diretamente à Revista Matéria
Autores:
Marcelo de Souza Picanço <marcelopicanco2004@yahoo.com.br>
Romulo Simões Angelica <angelica@ufpa.br>
Marcio Santos Barata <marciosbarata@yahoo.com.br>

Em 01/08/11 por Marcelo de Souza Picanço.

Para ter acesso ao artigo faça seu login por meio do site da revista Matéria.
http://www.materia.coppe.ufrj.br

Caso tenha esquecido sua senha solicite uma nova no link:
http://www.materia.coppe.ufrj.br/esqueci.htm

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de MARCELO DE SOUZA PICANÇO

A banca examinadora da tese de doutorado de **MARCELO DE SOUZA PICANÇO** intitulada "**ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES POZOLÂNICAS ADICIONADAS AO CIMENTO PORTLAND**", composta pelos Professores Doutores **Rômulo Simões Angélica** (Orientador-UFPA), **José Manuel Rivas Mercury (IFMA), Luis Augusto Conte Mendes Veloso (UFPA), Vanda Porpino Lemos (UFPA) e Roberto de Freitas Neves (UFPA),** após a apresentação oral e arguição do candidato, emite o seguinte parecer:

O candidato fez uma apresentação pública clara, bem estruturada e de conteúdo atualizado e relevante. Na argüição, o candidato mostrou segurança, domínio do assunto e maturidade científica, respondendo adequadamente aos questionamentos dos membros da banca examinadora.

O documento, elaborado na forma de agregação de três artigos científicos, sendo um aceito e dois submetidos a revistas nacionais, constitui uma contribuição para o tema dos materiais pozolânicos aplicados a indústria do cimento, com ênfase para a integração multidisciplinar das geociências com a engenharia civil e utilização de diferentes técnicas instrumentais de análises química e mineralógicas.

Com base no exposto, a banca examinadora, por unanimidade, considera o candidato aprovado.

Belém, 29 de agosto de 2011

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro (Orientador-UFPA)

Prof. Dr. Luis Augusto Conte Mendes Veloso
Membro (UFPA)

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury
Membro (IFMA)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
Membro (UFPA)

Prof.ª Dr.ª Vanda Porpino Lemos
Membro (UFPA)