UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM POZOLANAS DE
ARGILAS CALCINADAS: FABRICAÇÃO, HIDRATAÇÃO E
DESEMPENHO MECÂNICO

Valdir Aparecido Zampieri

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. Y. Kihara
Examinadores:	Dr. E. C. Damasceno
	Dr. C. Sbrighi Neto
	Dr. J. V. Valarelli
	Dr. J. S. Bettencourt	Jorge Silva Bettencourt

SÃO PAULO
1993

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005933

*A batalha mais difícil e de maior
mérito é aquela que realizamos
internamente, na constante busca
para suplantar nossas limitações.*

CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS:
FABRICAÇÃO, HIDRATAÇÃO E DESEMPENHO MECÂNICO

S U M Á R I O

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE QUADROS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS	xii
1 INTRODUÇÃO/OBJETIVOS DO ESTUDO	01
2 OS MATERIAIS POZOLÂNICOS	05
2.1 Histórico/Definição	05
2.2 Classificação dos Materiais Pozolânicos	06
3 O CIMENTO PORTLAND	10
3.1 Evolução dos Materiais Cimentícios	10
3.2 Fabricação e Mineralogia do Cimento Portland	13
3.3 Os Processos de Hidratação e Endurecimento	21
3.4 Tipos e Constituição dos Cimentos Portland Nacionais	31
4 A INFLUÊNCIA DAS POZOLANAS NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO	36
4.1 Mecanismos e Produtos da Reação Pozolânica	36
4.2 Desempenho e Durabilidade dos Cimentos Portland com Adição de Pozolanas	43
5 PERFIL DOS CIMENTOS POZOLÂNICOS BRASILEIROS	47
5.1 Tipos, Características e Consumo de Pozolanas no Brasil	47
5.2 Produção e Características dos Cimentos Portland Pozolânicos Nacionais	50
6 AS POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS	56
6.1 Generalidades	56
6.2 Qualificação dos Materiais Argilosos para a Obtenção de Pozolanas	57
6.3 A Experiência Brasileira com as Pozolanas de Argilas Calcinadas	64
6.3.1 Histórico da Utilização	64

6.3.2	Aspectos Geológicos e Mineralógicos das Matérias-Primas	68
6.3.3	Características Químicas e Físico-Mecânicas das Pozolanas de Argilas Nacionais	69
7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS	72
8	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SELECIONADAS	86
8.1	Clínqueres	86
8.2	Pozolanas	95
9	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	118
9.1	Aspectos Conceituais e Análise das Metodologias Disponíveis	118
9.2	A Atividade Pozolânica com Cal das Pozolanas Seleccionadas (Seg. NBR 5751/77)	123
9.3	Justificativa e Principais Características da Metodologia Proposta	124
9.3.1	Resultados Obtidos	127
9.3.2	Mineralogia e Microtextura dos Corpos-de-Prova de Pozolana e Cal	135
9.3.3	Parâmetros Para Previsão do Comportamento Mecânico dos Cimentos com Pozolanas	158
10	DESEMPENHO MECÂNICO E HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS EXPERIMENTAIS ADITIVADOS COM POZOLANAS DE ARGILA	165
10.1	Influência da Constituição, Reatividade e Teor da Adição Pozolânica	165
10.2	Influência da Mineralogia do Clínquer Portland ..	199
11	ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS.....	209
12	CONCLUSÕES	218
13	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	228

ZAMPIERI, Valdir A. - Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Fabricação, Hidratação e Desempenho Mecânico. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 1993, 233 p.

RESUMO

O uso adequado de pozolanas de boa qualidade possibilita a produção de cimentos especiais, de menor custo de fabricação e de maior durabilidade que os correspondentes sem adição. O emprego de pozolanas proporciona, adicionalmente, ganhos significativos em termos de produtividade e uma extensão da vida útil dos equipamentos de produção e do próprio jazimento calcário.

A diversidade de características e desempenhos das pozolanas dificulta sobremaneira a seleção e qualificação dos diversos materiais disponíveis.

Face às limitações dos métodos tradicionais de determinação da "atividade pozolânica", propõe-se uma metodologia alternativa, na qual as pozolanas são investigadas sob diferentes conteúdos de Ca(OH)_2 . A metodologia proposta proporciona uma melhor definição da qualidade e desempenho da pozolana e, paralelamente, o conhecimento da exata proporção de hidróxido de cálcio que a mesma fixa após um determinado período de reação.

No que se refere à evolução da resistência mecânica, verifica-se que o desempenho dos cimentos aditivados com pozolanas de argila é variável e grandemente dependente das características da pozolana, do teor de adição e do tempo de cura considerado.

Os cimentos de melhor evolução de resistência foram obtidos com as pozolanas mais reativas (de rápida reação) e que desenvolvem produtos de reação de grande capacidade cimentícia. As argilas calcinadas que apresentam elevados teores de quartzo (> 30%) e demandam maior quantidade de água são de desempenho inferior. Constata-se, por outro lado, que a resistência dos cimentos aditivados não cresce linearmente com a capacidade de fixação de hidróxido da pozolana.

As pozolanas de argila de grande capacidade de fixação de Ca(OH)_2 são particularmente adequadas para aquelas situações onde se requer pastas com a menor basicidade possível. Quando adicionadas em elevadas proporções (acima de 40%), todavia, a parcela de clínquer do cimento não produz hidróxido suficiente para a completa reação dessas pozolanas, verificando-se, nestes casos, uma sensível redução nos valores de resistência mecânica dos cimentos.

Embora em geral não utilizadas pela indústria cimenteira, as argilas que originalmente exibem uma certa quantidade de carbonatos associados podem proporcionar pozolanas de excelente desempenho. A queima necessária à ativação dos argilominerais (700-800°C) promove uma descarbonatação parcial dos carbonatos e a geração simultânea de fases hidraulicamente ativas ("proto-clínquer"). Obtém-se, como consequência, uma pozolana de maior reatividade e que proporciona cimentos de melhor evolução de resistência nas idades iniciais. O menor requerimento de Ca(OH)_2 das mesmas, face ao caráter pouco básico, permite que sejam adicionadas em elevadas proporções (até 50-60%), sem que se esgote o hidróxido liberado pelo clínquer. Mesmo nessas proporções, a resistência pode superar o limite de 32 MPa imposto por norma.

As características mineralógicas e composicionais dos clínqueres também influenciam o desempenho mecânico dos cimentos aditivados. As influências do clínquer são entretanto menos expressivas que aquelas decorrentes das alterações na constituição, reatividade e teor da adição pozolânica.

Idealmente, o clínquer empregado na produção de cimentos com pozolanas deve exibir um elevado teor de alita (65-70%), ser constituído de cristais pequenos e reativos (dimensão média próxima de 30 μm) e, adicionalmente, mostrar uma relação $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ superior a 1.

Palavras-chave: Cimento Portland; Argilas Calcinadas; Pozolanas; Mineralogia Aplicada.

A B S T R A C T

The proper use of good quality pozzolans assures the production of special cements of lower manufacturing costs and higher durability than the corresponding cement without pozzolan. In addition, the use of pozzolans allows significant productivity gain and also increases the useful life of equipments and limestone deposits.

However, the different characteristics and performance of pozzolans raise difficulties for the adequate selection and qualification of the available materials.

In view of the inaccuracy of the traditional "pozzolanic activity" determination methods, an alternative methodology is proposed, whereby the pozzolans are investigated under different contents of calcium hydroxide. The proposed methodology outlines a better prediction of the pozzolan quality and performance and permits, at the same time, the knowledge of the correct proportion of calcium hydroxide combined by the pozzolan, after a given reaction period.

Regarding the mechanical strength evolution, it has been found that cements added with clay pozzolans have a variable performance, which is influenced by the pozzolan characteristics, the admixture content and the curing time.

Cements with the best strength evolution were obtained from reactive pozzolans, which usually develop reaction products of a high binding capacity. Burned clays which have a high content of quartz (> 30%) and require a greater quantity of water showed a poorer performance. On the other hand, it is realized that cements with pozzolanic admixtures do not show a linear increase of the strength with the hydroxide combining capacity of the employed pozzolan.

Clay pozzolans with great Ca(OH)_2 combining capacity are particularly suitable to situations where pastes with a minimum basicity are required. However, when such pozzolans are added in large quantities (over 40%), the remaining clinker does not produce enough hydroxide for the complete reaction of the pozzolan, in which case the mechanical strength of the cements undergoes a substantial reduction.

Although in general not used by the cement industry, clays which originally show a certain amount of associated carbonates can produce pozzolans of excellent performance. The burning required for the activation of clay minerals (700 - 800°C) causes a partial decomposition of the carbonates and a simultaneous generation of hydraulically active phases ("protoclinker"). As a consequence, a pozzolan of higher reactivity is obtained which allows the manufacturing of cements of better strength evolution at earlier ages. The smaller requirement of Ca(OH)_2 , in view of its more basic nature, allows the addition of high percentages (up to 50-60%) of such pozzolans, without exhausting the hydroxide released by the clinker. Even with such contents, the strength after 28 days reaction can exceed the limit of 32 MPa dictated by Brazilian standards.

The mineralogical and compositional characteristics of the clinker also affect the mechanical performance of the blended cements. The effects of clinker alterations are however less expressive than those derived from changes in composition, reactivity and content of pozzolanic admixture.

Ideally, the clinker used for the production of pozzolan blended cements should exhibit a high content of alite (65-70%), should consist of small and reactive crystals (with average dimensions of approximately 30 μm) and should also show a $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ ratio greater than 1.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração e ao apoio de diversas pessoas e entidades, às quais desejo agradecer.

Ao professor Yushiro Kihara, amigo e orientador, pela confiança e pelo exemplo de perseverança e de integridade.

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), por permitir e promover os recursos materiais para a realização deste estudo. Agradecimentos especiais ao corpo de técnicos do Departamento de Cimento (DECIM), Química (DEQUI), Solo-Cimento (DESOL) e, em particular, aos companheiros do Departamento de Físico-Química (DEFIQ), pelo indispensável apoio analítico em toda a parte experimental da tese.

Aos colegas do DEFIQ, de cujo convívio desfruto há vários anos e com os quais compartilho sonhos e angústias, dedico o que de melhor existe neste trabalho. Obrigado, Marcelo Batista, Flávio, Alexandre, Vanda, José Benedito, Hédula, Pecchio, Marcelo Tonhi, Moacyr e Marcelo Mena. Ao amigo Sérgio Luiz Centurione sou ainda grato pelo companheirismo e encorajamento em vários momentos difíceis.

Aos diretores e amigos da Companhia Paraíba de Cimento Portland - CIMEPAR, Companhia de Cimento Portland Poty, Cimento Poty da Paraíba - CIPASA, Companhia de Cimento Atol e CIPLAN - Cimento Planalto S/A., pela presteza com que cederam amostras e informações.

Ao Valdecir de Assis Janasi, ao Arnaldo Forti Battagin e à Sílvia Regina Soares da Silva Vieira pela leitura crítica da tese e pelas valiosas sugestões.

À Ada Castro e ao Marcelo Batista de Souza pela elaboração cuidadosa de muitos dos desenhos aqui incluídos.

À Hédula e à Sandra, secretárias da ABCP, pelo zelo e carinho com que datilografaram os quadros apresentados.

Às funcionárias da biblioteca da ABCP, Gisele, Márcia e Gilda, pelo apoio e tratamento atencioso que sempre me dispensaram.

À Milva e à Carolina, esposa e filha, pelo apoio, compreensão e incentivo constantes. Às duas agradeço ainda pelo carinho e pela forma paciente com que aceitaram minhas ausências e as horas que foram subtraídas de nosso convívio para que pudesse finalizar este estudo.

Agradeço finalmente a Deus a graça de concluir este trabalho e, por meio dele, ter podido lapidar meus valores.

ÍNDICE DE FIGURAS

Nº	TÍTULO	PG.
1	Classificação dos materiais pozolânicos.	9
2	Esquema de fabricação do cimento portland.	14
3	Reações de formação do clínquer portland (Cf. Wolter, 1985).	16
4	Produção do clínquer portland em um forno rotativo equipado com pré-aquecedor de ciclones (Cf. Wolter, 1985).	21
5	Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor nos vários períodos de hidratação do cimento portland.	24
6	Influência do balanço sulfato/alumínio da solução das pastas sobre o processo de pega dos cimentos portland (Seg. Locher et alii, 1980).	29
7	Evolução dos produtos de hidratação e da microtextura da pasta de cimento portland ao longo dos vários períodos de hidratação.	30
8	Curva de resistência à compressão de um cimento portland comum em função do tempo de hidratação.	31
9	Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sob condições normais de pressão e temperatura (extraído de Dron, 1974).	37
10	Esquema ilustrando a evolução das reações de hidratação no sistema C_3S -pozolana (extraído de Ogawa et alii, 1980).	41
11	Variação da relação Ca/Si dos hidratados desenvolvidos entre uma partícula de pozolana (cinza volante) e um grão de alita (C_3S) (Takemoto & Uchikawa, 1980).	43
12	Evolução das resistências à compressão de concretos contendo 0, 30 e 50% de adição pozolânica em função do tempo. A resistência do concreto com 0% de pozolana aos 365 dias de hidratação foi tomada como referência e admitida como 100% (extraída de Saad et alii, 1983).	44
13	Eficácia da pozolana de argila calcinada de Jupia na redução da expansão devido à reação álcali-silica (extraída de Saad et alii, 1983).	45

14	Distribuição das unidades produtoras de cimento portland pozolânico no Brasil em 1991.	52
15	Evolução dos valores de atividade pozolânica e da água de amassamento para igual trabalhabilidade de uma pozolana de argila calcinada em função de sua finura.	59
16	Variação da resistência à compressão aos 28 dias de misturas de metacaulinita e hidróxido de cálcio, em função do teor de água e da relação pozolana/cal adotada. A argila original era essencialmente caulinitica (98%), mal cristalizada, e foi ativada a 750°C durante 5 horas (Ambroise et alii, 1986).	61
17	Difratograma de raios X de uma argila caulinitica bem cristalizada calcinada durante 30 minutos a diferentes temperaturas (Zampieri, 1989).	63
18	Valores de resistência à compressão dos materiais argilosos ativados a diferentes temperaturas. Relação pozolana/cal = 1; Proporção água/sólido = 0,65 (Zampieri, 1989).	64
19	Fluxograma do processo de fabricação de pozolana de argila calcinada em Jupia (Cf. Andriolo, 1975).	66
20	Difratograma de raios X da argila A.	99
21	Difratograma de raios X da pozolana A (argila A ativada termicamente).	99
22	Difratograma de raios X da argila B.	100
23	Difratograma de raios X da pozolana B (argila B ativada termicamente).	100
24	Difratograma de raios X da argila C.	101
25	Difratograma de raios X da pozolana C (argila C ativada termicamente).	101
26	Curvas termodiferenciais e termogravimétricas das pozolanas e respectivos materiais de partida (não calcinados).	104
27	Espectros de EDS obtidos para os quatro pontos mostrados na Foto 16. O ouro decorre do processo de metalização.	115
28	Valores de resistência à compressão de minicorpos-de-prova (2 x 4 cm) de misturas pozolana/cal hidratadas durante 28 dias.	128

29

a

- 31 Curvas de resistência à compressão obtidas para pastas de diferentes proporções pozolana/cal curadas durante 28 e 91 dias (método de minicorpos-de-prova). 133
- 32 Evolução esperada para as curvas de resistência à compressão de pastas de pozolana e cal na medida em que se altera o tempo de cura e/ou a reatividade das pozolanas de composições similares. 134
- 33 Difrátogramas de raios X da pozolana A e das pastas hidratadas preparadas com diferentes proporções dessa pozolana e hidróxido de cálcio (28 dias de cura). 136
- 34 Difrátogramas de raios X da pozolana B e das pastas hidratadas preparadas com diferentes proporções dessa pozolana e hidróxido de cálcio (28 dias de cura). 137
- 35 Difrátogramas de raios X da pozolana C e das pastas hidratadas preparadas com diferentes proporções dessa pozolana e hidróxido de cálcio (28 dias de cura). 138
- 36 Curvas termodiferenciais obtidas para a pozolana A e para as pastas hidratadas contendo proporções variadas dessa pozolana e de Ca(OH)_2 - (28 dias de reação). 143
- 37 Curvas termodiferenciais obtidas para a pozolana B e para as pastas hidratadas contendo proporções variadas dessa pozolana e de Ca(OH)_2 - (28 dias de reação). 144
- 38 Curvas termodiferenciais obtidas para a pozolana C e para as pastas hidratadas contendo proporções variadas dessa pozolana e de Ca(OH)_2 - (28 dias de reação). 145
- 39 Representação gráfica das situações de equilíbrio entre o Ca(OH)_2 gerado pelo clínquer e o Ca(OH)_2 consumido pelas três pozolanas ensaiadas. Para efeito de cálculo considerou-se a adição simultânea de 5% de gesso e que o clínquer gere o equivalente a 20% de Ca(OH)_2 após 28 dias de cura. 162
- 40
- a
- 42 Comportamento mecânico esperado para cimentos aditivados com pozolanas de reatividades e capacidades de fixação de Ca(OH)_2 distintas. Notar a composição das resistências e o traçado das curvas resultantes (28 dias de cura). 164

- 43 Gráfico comparativo mostrando a evolução de resistência mecânica do cimento referência (puro) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções variadas da pozolana A. 170
- 44 Gráfico comparativo mostrando a evolução de resistência mecânica do cimento referência (puro) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções variadas da pozolana B. 171
- 45 Gráfico comparativo mostrando a evolução de resistência mecânica do cimento referência (puro) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções variadas da pozolana C. 172
- 46 Comparação de resistências mecânicas dos cimentos produzidos com mesmo teor de adição das três pozolanas investigadas. Para melhor análise apresenta-se também as resistências obtidas com o cimento referência (puro). 173
- 47 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento referência (sem adição), investigadas após 1, 3, 28 e 91 dias. A título de comparação apresenta-se também o difratograma obtido com o cimento anidro. 178
- 48 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana A, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. 179
- 49 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana A, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. 180
- 50 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana B, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. 181
- 51 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana B, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. 182
- 52 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana C, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. 183
- 53 Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana C, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. 184
- 54 Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento referência (sem adição) após 1, 3, 7, 28 e 91 dias de cura. A título de comparação apresenta-se também o termograma do cimento anidro.

	À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	185
55	Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana A após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	186
56	Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana A após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	187
57	Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana B após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	188
58	Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana B após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	189
59	Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana C após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	190
60	Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana C após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).	191
61	Evolução de resistência mecânica dos cimentos puros produzidos com os quatro clínqueres selecionados. Água/cimento = 0,48; gesso = 4%.	201
62	Evoluções de resistência mecânica dos cimentos puros e dos cimentos aditivados com a pozolana A, preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados.	205
63	Evoluções de resistência mecânica dos cimentos puros e dos cimentos aditivados com a pozolana B, preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados.	206

ÍNDICE DE QUADROS

Nº	TÍTULO	PG.
1	Reações de formação do clínquer portland nos diversos intervalos de temperatura.	15
2	Características composicionais e de reatividade dos principais componentes do clínquer portland.	18
3	Tipos e constituição dos cimentos portland normalizados no Brasil.	34
4	Classes de resistência dos cimentos portland nacionais.	35
5	Consumo estimado dos vários tipos de pozolanas brasileiras em 1991.	50
6	Produção de cimentos portland no Brasil em 1991.	53
7	Produção de cimento portland pozolânico nas várias fábricas nacionais em 1991.	54
8	Natureza e teor da adição pozolânica incorporada aos cimentos portland nacionais em 1991.	55
9	Análises químicas de algumas pozolanas de argila calcinada brasileiras.	69
10	Resultados físico-mecânicos de algumas pozolanas de argila calcinada brasileiras.	70

ÍNDICE DE TABELAS

Nº	TÍTULO	PG.
1	Análises químicas dos clínques selecionados.	86
2	Composição mineralógica potencial e parâmetros de dosagem dos clínques.	88
3	Constituição mineralógica dos clínques (microscopia de luz refletida).	90
4	Características mineralógicas dos clínques considerados.	92
5	Reconstituição das condições de fabricação dos clínques.	95
6	Análises químicas das pozolanas consideradas.	96
7	Descrição e interpretação das reações caracterizadas nas análises termodiferenciais.	105
8	Valores de perdas de massa revelados pelas análises termogravimétricas e respectivos teores das fases envolvidas (entre parênteses).	106
9	Constituição mineralógica das argilas <i>in natura</i> e das respectivas pozolanas.	108
10	Resultados químicos obtidos para a pozolana A antes e após a dissolução com HCl diluído.	109
11	Características físicas das pozolanas selecionadas.	117
12	Constituição das argamassas para determinação da atividade pozolânica com cal (NBR 5751/77).	123
13	Valores de atividade pozolânica com cal das pozolanas (NBR 5751/77).	124
14	Quantidade de hidróxido de cálcio combinado por cada pozolana após 28 dias de hidratação.	130
15	Dados termogravimétricos das pastas de pozolana e hidróxido de cálcio hidratadas durante 28 dias.	147
16	Constituição das pastas hidratadas de pozolana e cal após 28 dias de cura.	151
17	Resultados dos ensaios físicos e de início e fim de pega do cimento referência (clínquer CIM) e dos cimentos aditivados com proporções variadas e	

	crescentes das três pozolanas selecionadas.	166
18	Valores de resistência à compressão do cimento referência (sem adição) e dos cimentos aditivados com proporções variadas das três pozolanas.	169
19	Teores de portlandita das pastas preparadas com os cimentos experimentais.	194
20	Características mineralógicas e físico-mecânicas dos clínqueres e respectivos cimentos experimentais (sem incorporação de pozolanas).	200
21	Valores de resistência à compressão dos cimentos puros e dos cimentos aditivados preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados.	204

ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS

Nº	TÍTULO	PG.
1	Fotomicrografia do clínquer portland, observado ao microscópio polarizador de luz refletida, onde se notam cristais pseudo-hexagonais de alita (A), cristais arredondados de belita (B) e a fase intersticial vítrea (F). Ataque: NH_4Cl - 0,1%, 20 segundos.	19
2	Detalhe da morfologia dos cristais de alita (A) e belita (B) observados ao microscópio eletrônico de varredura. F = fase intersticial (imagem de elétrons secundários). A escala é expressa em micrometros.	19
3	Microtextura de uma pasta hidratada de cimento portland após 3 dias de reação. Notam-se a "trama" estabelecida pelos cristais aciculares de etringita (E) e as partículas de cimento (C) recobertas por uma fina película de C-S-H. CH = Portlandita. Imagem de elétrons secundários. A escala equivale a $10\mu\text{m}$.	27
4	Microtextura da pasta de um concreto onde se observam cristais prismáticos-aciculares de etringita (E), placas de portlandita (CH), pequenos romboedros de calcita (CC) e o hábito alveolar típico do C-S-H (CSH). Imagem de elétrons secundários. A escala equivale a $1\mu\text{m}$.	27
5	Aspecto da mistura de metacaulinita e hidróxido de cálcio após 3 dias de cura, onde se observam partículas argilosas (MK) recobertas por uma fina camada de silicato cálcico hidratado. Notam-se, também, cristais placóides de aluminato cálcico hidratado (AC) e cristais de portlandita (PO). Escala em micrometros. Imagem de elétrons secundários.	39
6	Embricamento dos produtos de reação após 14 dias de cura, ilustrando a gradual densificação da mistura de metacaulinita e hidróxido de cálcio. GE = gehlenita hidratada. CSH = Silicato cálcico hidratado. Escala em micrometros.	39
7 a 10	Aspecto comparativo dos quatro clínqueres selecionados, investigados com igual aumento (400x) ao microscópio de luz refletida. Notar as diferenças na dimensão e no grau de idiomorfismo dos cristais de alita e belita. Ataque: HNO_3 0,1% em álcool (5 s) + NH_4Cl 0,02% em água (20 s). Simbologia: A = alita; B = belita; M = periclásio; P = poros; F = fase intersticial ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$); R = resina.	93

- 11 Aspecto geral do nódulo de pozolana observado ao microscópio óptico de luz refletida. Notar os grãos angulosos de quartzo (QZ), carapaças carbonáticas de microorganismos (N), cristais romboédricos de carbonato (C) e a "massa" de argila (M). 111
- 12 Detalhe dos cristais romboédricos e parcialmente decompostos de carbonato (C). Observar a grande dispersão de luz na superfície desses cristais. QZ = quartzo; M = "massa" de argila. 111
- 13 Detalhe de uma carapaça de microorganismo (N), destacando-se a sua estrutura compartimentada e algumas inclusões ferríferas (F) em seu interior. C = carbonatos; QZ = quartzo; M = argila. 112
- 14 Aspecto de detalhe de um cristal de dolomita (DO) observado ao microscópio eletrônico de varredura (elétrons secundários). Notar o hábito romboédrico, a superfície rugosa decorrente do processo de descarbonatação e a massa de argila circundante (M). A escala corresponde a 10µm. 113
- 15 Visão tridimensional de outro cristal de dolomita (DO) parcialmente decomposto. Imagem de elétrons secundários. A escala equivale a 10µm. 114
- 16 Detalhe de uma dolomita bastante decomposta (DO), notando-se um produto interno poroso (1), uma incipiente "borda de reação" (2) e a massa de argila (M) circundante (3 e 4). A escala corresponde a 1µm. Os espectros de EDS obtidos para cada ponto são mostrados na Figura 27. 114
- 17 Aspecto ao microscópio eletrônico de varredura da pasta de pozolana A e Ca(OH)_2 hidratada durante 28 dias. Notar o aspecto pouco poroso do material e a ocorrência de cristais placóides e hexagonais de aluminatos cálcicos hidratados (AC) e de um gel de C-S-H (CSH). Elétrons secundários. A escala equivale a 10µm. Proporção pozolana/cal = 80/20. 154
- 18 Detalhe da foto anterior destacando a dimensão reduzida dos produtos de reação e o íntimo entrelaçamento dos cristais de aluminato cálcico hidratado (AC) e do gel de C-S-H (CSH). A escala corresponde a 1µm. Proporção pozolana/cal = 80/20. 154
- 19 Detalhe de um cristal de aluminato cálcico hidratado (AC), circundado por um gel de C-S-H (CSH) bastante denso. Pozolana A/ Ca(OH)_2 = 80/20. 28 dias de cura. A escala equivale a 1µm. 155
- 20 Aspecto da pasta de pozolana B e Ca(OH)_2 após 28 dias de hidratação. Notar o aspecto "rendilhado" do C-S-H (CSH) e a sua associação com produtos cristalizados

- de hábito placóide-hexagonal (gehlenita e aluminatos cálcicos hidratados) - (HE). Observam-se, ainda, pequenos romboedros de calcita (CC) e uma "pilha" de caulinita residual (K). Proporção pozolana/cal = 80/20. A escala corresponde a 1 μ m. 155
- 21 Detalhe de um grão de quartzo (QZ) circundado por produtos de hidratação de hábito placóide-hexagonal (HE) e por C-S-H (CSH). Notam-se também alguns romboedros de calcita (CC), decorrentes da carbonatação parcial da amostra. Proporção pozolana/cal = 80/20. A escala equivale a 1 μ m. 156
- 22 Aspecto de um poro parcialmente preenchido por aluminatos cálcicos hexagonais (AC), observado na pasta produzida com a pozolana B. A escala corresponde a 10 μ m. Proporção pozolana/cal = 80/20. 156
- 23 Aspecto da pasta de pozolana C e Ca(OH)₂, após 28 dias de reação, mostrando a microtextura dos produtos de reação (PR) e cristais residuais de metacaulinita (K). A escala corresponde a 10 μ m. Proporção pozolana/cal = 70/30. 157
- 24 Detalhe da foto anterior, destacando a morfologia típica do gel de C-S-H (CSH), intimamente associado a hidratados placóides-hexagonais (gehlenita e aluminatos cálcicos hidratados) - (HE). Observar ainda a fina "borda de reação" (BR) que circunda as placas de metacaulinita residual (K). A escala equivale a 1 μ m. 157
- 25 Microtextura da pasta de cimento sem adição de pozolana observada após 28 dias de cura. Notar a ocorrência de cristais aciculares de etringita (ET), empilhamentos de cristais de Ca(OH)₂ - (CH) e a morfologia típica do gel de C-S-H (CSH). A escala equivale a 10 μ m. Imagem de elétrons secundários. 197
- 26 Aspecto da pasta de cimento com adição de 30% da pozolana A. Observam-se cristais de Ca(OH)₂ - (CH), prismas curtos de etringita (ET) e um C-S-H bastante denso (CSH). Ao centro observa-se um grão de quartzo (QZ). 28 dias de cura. A escala corresponde a 10 μ m. 197
- 27 Aspecto da pasta de cimento com incorporação de 30% da pozolana B. Notar o empacotamento dos produtos de hidratação (H) e um grão inerte de quartzo (QZ). 28 dias de cura. A escala equivale a 10 μ m. 198
- 28 Fotomicrografia da pasta de cimento hidratada com adição de 30% da pozolana C e investigada após 28 dias de cura. Observar o arranjo coeso dos hidratados (H) e uma partícula parcialmente "corroída" de metacaulinita (MK). A escala equivale a 10 μ m. 198

CIMENTO PORTLAND ADITIVADO COM POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS: FABRICAÇÃO, HIDRATAÇÃO E DESEMPENHO MECÂNICO

1 INTRODUÇÃO/OBJETIVOS DO ESTUDO

O "cimento portland" é o aglomerante hidráulico obtido pela queima a temperaturas elevadas (próximas de 1500°C) de uma mistura adequada de calcário e argila a qual, após o processo de queima, transforma-se em um material sinterizado e peletizado denominado "clínquer portland". A princípio, o cimento portland pode se constituir unicamente de uma mistura de clínquer finamente moído e de uma substância reguladora do tempo de "pega" ou endurecimento inicial do produto (normalmente sulfato de cálcio), caracterizando o que se convencionou denominar "cimento portland comum"

Entretanto, 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 o mundo por sua vantajosa adição ao cimento portland: as escórias granuladas de alto-forno, subproduto da fabricação do gusa, e os materiais pozolânicos.

As principais vantagens técnicas desses cimentos aditivados dizem respeito à maior durabilidade frente a meios agressivos, à 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).

Os benefícios proporcionados pela adição pozolânica são devidos às seguintes alterações físicas e mineralógicas:

- . combinação e redução do Ca(OH)_2 das pastas hidratadas, com o desenvolvimento de produtos ligantes adicionais e decréscimo de sua basicidade:
- . diluição dos minerais de clínquer, com reflexos diretos no incremento da resistência aos agentes agressivos (redução do teor de C_3A) e diminuição do calor de hidratação e da basicidade total;
- . refinamento e densificação dos produtos de hidratação, proporcionando uma microtextura mais compacta e mais impermeável;
- . desenvolvimento de produtos de hidratação mecanicamente mais resistentes e quimicamente mais estáveis;
- . maior capacidade de fixação de álcalis dos hidratados menos cálcicos (particularmente do C-S-H);
- . fortalecimento da interface pasta-agregado, em função da menor precipitação de Ca(OH)_2 ao redor dos agregados; e
- . complementação apropriada da distribuição granulométrica dos cimentos.

Do ponto de vista econômico, as vantagens do uso de pozolanas não se limitam à substituição de uma parcela do clínquer por um material, via de regra, de menor custo relativo. Ganhos adicionais são também registrados em função do aumento de produtividade (maior quantidade de cimento/tonelada de clínquer) e, para iguais níveis de produção, em decorrência do prolongamento da vida útil dos equipamentos e do próprio jazimento calcário.

Algumas pozolanas, como as cinzas volantes e a microsílica, são em realidade resíduos industriais poluidores.

A incorporação desses materiais ao cimento reveste-se assim também de grande importância ambiental e ecológica.

A distribuição restrita das cinzas volantes, condicionadas pela disposição das termelétricas movidas a carvão mineral, e a ocorrência pouco expressiva de pozolanas naturais no Brasil fazem da ativação térmica de argilas uma das opções mais interessantes para a fabricação de cimentos pozolânicos e cimentos compostos. As barragens de Jupia(MS), Ilha Solteira(MS), Capivara(SP), Água Vermelha(MG) e, mais recentemente, Tucuruí(PA) são exemplos de obras de vulto construídas com o emprego de pozolanas de argilas calcinadas.

Apesar dos estudos registrados na literatura e dos trabalhos de pesquisadores ligados às grandes barragens brasileiras e a algumas fábricas de cimento nacionais, são poucos os estudos que focalizam o processo de hidratação e a compatibilidade clínquer/pozolana dos cimentos portland aditivados.

Em estudo anterior, motivo de dissertação de mestrado, investigou-se a **"Mineralogia e os Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas"**. Os resultados obtidos durante esta pesquisa inicial propiciaram um melhor entendimento das transformações mineralógicas e do ganho de reatividade dos materiais argilosos ativados termicamente. Da mesma forma, investigando-se misturas de pozolana e hidróxido de cálcio, foi possível acompanhar os processos de hidratação e reação desses materiais e, também, estabelecer os critérios para uma melhor seleção das matérias-primas empregadas para essa finalidade.

A pesquisa atual representa uma continuidade desse estudo, com a qual pretende-se avançar na compreensão dos fatores que governam a qualidade e o desempenho dos cimentos portland aditivados. Apresenta-se, a seguir, os principais objetivos da pesquisa:

- desenvolvimento de um procedimento de análise para qualificar e estabelecer com exatidão a qualidade e desempenho futuro dos materiais pozolânicos;
- melhor conhecimento da cinética de hidratação e reação de cimentos portland aditivados com pozolanas de argilas;
- estudo da viabilidade de se incrementar a reatividade das pozolanas de argilas calcinadas;
- estudo da possibilidade de se melhorar o desempenho mecânico dos cimentos portland pozolânicos, em particular nas idades iniciais; e
- estudo da compatibilidade clínquer/pozolana, identificando-se as características mais adequadas de ambos os materiais para se obter cimentos de desempenhos e custos otimizados.

2 OS MATERIAIS POZOLÂNICOS

2.1 Histórico/Definição

Na história dos materiais de construção, é interessante observar que já na Antiguidade tanto os gregos quanto os romanos tinham conhecimento de que certos materiais vulcânicos, quando finamente moídos e adicionados à cal extinta e à areia, proporcionavam argamassas mais duráveis e de melhores desempenhos mecânicos, as quais exibiam ainda a propriedade de endurecer mesmo quando submersas em água.

Dessa forma, com o objetivo de elaborar obras mais resistentes e duráveis, os gregos utilizavam um tufo vulcânico encontrado na ilha de Thera (posteriormente denominada Santorim), enquanto os construtores romanos se valiam de outros depósitos, também de origem vulcânica, encontrados nas vizinhanças da Baía de Nápoles. Uma vez que os materiais de melhor qualidade eram obtidos ao redor do Monte Puzzuoli, nas proximidades do Vesúvio, atribuiu-se a esses materiais a designação de pozolana. A durabilidade de algumas obras romanas como o Coliseu e o Panteão Romano atestam os benefícios proporcionados por esses materiais.

Com o decorrer do tempo, o termo pozolana foi estendido a outros materiais que, embora de origens diversas, exibem igual comportamento quando em contato com a cal. Atualmente, considera-se pozolânico todo material natural ou artificial, silicoso ou silicoaluminoso, que por si só não possui nenhuma atividade hidráulica (não reage isoladamente na presença de água). Quando finamente moído, entretanto, exibe a capacidade de se combinar com o hidróxido de cálcio em meio aquoso e à temperatura ambiente, proporcionando a formação de novos compostos com propriedades cimentícias e insolúveis em água.

Não se consideram pozolanas, entretanto, aqueles materiais que necessitam de condições excepcionais de finura

e/ou tratamento hidrotermal para poderem reagir com hidróxido de cálcio e formar compostos hidraulicamente ativos.

2.2 Classificação dos Materiais Pozolânicos

Conforme se depreende da definição atualmente aceita para os materiais pozolânicos, a atribuição ou não desse qualificativo depende essencialmente da capacidade do material atender a dois requisitos básicos, quais sejam:

- . reagir com o hidróxido de cálcio em condições normais de pressão e temperatura; e
- . formar novos compostos de propriedades aglomerantes e insolúveis em água.

Uma vez que vários tipos de materiais satisfazem a essas duas condições, tem-se tornado necessário agrupá-los segundo critérios que possibilitem uma prévia avaliação de seus desempenhos e também de suas características químicas e mineralógicas.

Nesse sentido, a norma brasileira NBR 5736/91 classifica os materiais pozolânicos em dois grandes grupos, **naturais e artificiais**, de acordo com os critérios que a seguir se transcreve:

- . **pozolanas naturais** - materiais de origem vulcânica, geralmente ácidos, ou de origem sedimentar; e
- . **pozolanas artificiais** - materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica.

Ainda segundo essa especificação, as pozolanas artificiais podem ser subdivididas em:

- . **argilas calcinadas** - materiais provenientes da calcinação de determinadas argilas que, quando tratadas a temperaturas entre 500 e 900°C, adquirem a propriedade de reagir com o hidróxido de cálcio;

- . **cinzas volantes** - resíduos finamente divididos provenientes da combustão de carvão pulverizado ou granulado; e

- . **outros materiais** - são considerados ainda como pozolanas artificiais outros materiais não tradicionais, tais como escórias siderúrgicas ácidas, microsilica, rejeito silicoaluminoso de craqueamento de petróleo, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral.

Deve-se a MASSAZZA (1976) uma das mais abrangentes e detalhadas classificações dos materiais pozolânicos, a qual, da mesma forma como a anteriormente apresentada, procura agrupar esses materiais em função de suas características genéticas. Para MASSAZZA (op. cit.), as pozolanas naturais seriam todas aquelas que dispensam qualquer tipo de tratamento para revelar ou acentuar o seu caráter pozolânico, exceção feita aos processos normais de moagem. As pozolanas artificiais, por sua vez, abrangeriam os materiais que através de modificações do quimismo ou da mineralogia original passam a exibir acentuada atividade pozolânica. Nesse grupo incluem-se também os subprodutos industriais.

Além de ordenar os materiais pozolânicos de forma bastante lógica, a classificação de MASSAZZA (op. cit.) tem o grande mérito de enquadrar, dentro de cada subdivisão proposta, alguns dos mais famosos materiais pozolânicos que se tem referência na literatura técnica especializada.

A figura 1 apresenta, em essência, a proposição original de MASSAZZA (1976), a qual foi tão somente acrescida de alguns novos materiais (microssílica, cinzas de resíduos vegetais e escórias siderúrgicas ácidas) que somente mais recentemente tiveram a sua atividade pozolânica comprovada.

Figura 1: Classificação dos materiais pozzolânicos.
(Modificada de MASSAZZA, 1976)

3 O CIMENTO PORTLAND

3.1 Evolução dos Materiais Cimentícios

Genericamente utiliza-se o termo "cimento" para designar materiais particulados que misturados com água dão origem a misturas plásticas, as quais após algum tempo se solidificam e gradativamente adquirem resistência mecânica.

Assim definidos, os "materiais cimentícios" constituem de longa data importantes materiais de construção. A evolução dos conhecimentos e das técnicas de produção fizeram contudo com que estes materiais sofressem alterações ao longo do tempo.

As argamassas egípcias utilizadas para unir os blocos rochosos em algumas construções do baixo Nilo (séc. V a.C.) constituíram aparentemente o primeiro cimento produzido pelo homem. Análises recentes provaram que o mesmo era obtido a partir da queima de gessos impuros (GHORAB ET ALII, 1986). A baixa temperatura necessária à desidratação dessas rochas (<200°C) explica a facilidade de produção desse cimento, mesmo em tempos tão remotos.

Já na época greco-romana, os cimentos elaborados tinham por base a cal, obtida a partir da queima de rochas calcárias a temperaturas próximas de 800°C. Misturando-se a cal com água (cal extinta), areia e fragmentos de rocha, os romanos produziram um material semelhante aos concretos atuais. Valendo-se dessa mistura, elaboraram um grande número de obras que ainda hoje causam admiração por sua arquitetura e durabilidade.

Descobriu-se nessa época que, substituindo-se parte da areia por cinzas vulcânicas, obtinha-se um produto de desempenho superior, que endurecia mesmo quando submerso em água. Uma vez que as cinzas de melhor qualidade eram obtidas ao redor do **Monte Pozzuoli**, nas proximidades do Vesúvio, atribuiu-se a esses materiais a designação de **pozolanas**.

Como em outras áreas do conhecimento, a Idade Média (séc. V a XV) não trouxe qualquer avanço aos materiais ou técnicas construtivas conhecidas dos romanos. De fato, até meados do século XVIII, a mistura de cal extinta e pozolana ainda se constituía na principal opção para obras expostas à ação das águas.

Nessa época, entretanto, começava-se a se questionar porque algumas cales exibiam, mesmo sem a adição de pozolanas, a capacidade de endurecer embaixo da água (cales hidráulicas), enquanto outras, igualmente queimadas e preparadas, rapidamente deterioravam nas mesmas condições.

Neste particular, deve-se ao inglês John Smeaton uma importante contribuição para o estudo dos materiais cimentícios. Convidado em 1756 para reconstruir o farol de Eddystone, na costa da Inglaterra, esse engenheiro defrontou-se com a necessidade de identificar o material mais adequado para suportar a severa ação da água do mar. Para assegurar-se da qualidade do material a ser utilizado, levou a efeito uma série de experimentos, tendo concluído acertadamente serem as impurezas argilosas do calcário as responsáveis pela hidráulicidade das cales.

Um novo avanço foi proporcionado por Vicat, em 1818, quando provou ser possível fabricar uma cal hidráulica a partir de uma mistura artificial de rocha calcária e argila. A possibilidade de estabelecer e controlar a proporção ótima de matéria argilosa e, assim, a qualidade do produto final, constituíram os principais méritos da pesquisa de Vicat.

Paralelamente aos avanços científicos, surgiam nessa época (1800-1825) os primeiros cimentos comerciais na Inglaterra: o **Cimento Romano** (originalmente **Cimento de Parker**) de Joseph Parker, o **Cimento Inglês**, de James Frost e o **Cimento Portland** de Joseph Aspdin.

Embora normalmente se atribua a Joseph Aspdin o crédito de ter "inventado" o **cimento portland**, vale observar que todos os cimentos dessa época, inclusive o de Aspdin, em muito diferiam do que atualmente é comercializado com essa designação. A forma rudimentar de preparo e a temperatura relativamente baixa de queima (acredita-se não superior a 1000°C) permitiam apenas a obtenção de um produto semelhante ao que hoje se denomina **cal hidráulica**.

A designação **cimento portland** introduzida pela patente de Aspdin de 1824 foi motivada, muito provavelmente, pela semelhança entre o seu cimento endurecido e a "**pedra de Portland**", um calcário popular usado em construções na Inglaterra e que era extraído em Dorset (NEVILLE, 1982).

Um quarto de século ainda decorreria até que Johnson comprovasse em 1845 a real necessidade de uma queima mais enérgica. No relato de suas experiências, Johnson (in GOODING E HALSTEAD, 1952) comenta que a certa altura parte do material do forno ficou acidentalmente exposta a uma temperatura mais alta e se clinquerizou. Embora se acreditasse na época que tais materiais parcialmente fundidos não proporcionavam bons cimentos, resolveu considerá-los em seus estudos. Para sua surpresa, os cimentos preparados a partir dos mesmos mostraram desempenho muito superior.

Pouco tempo mais tarde, a continuidade dos experimentos de Johnson possibilitava otimizações no processo de queima, permitindo a obtenção de um cimento hidráulico de características similares às do cimento portland atualmente produzido.

Com a introdução dos fornos rotativos e dos moinhos tubulares no início deste século aumentou-se grandemente a capacidade de produção das fábricas de cimento, ao mesmo tempo em que se obtinha um produto de qualidade mais uniforme e com melhor evolução de resistência mecânica.

No Brasil, a primeira tentativa de se produzir cimento portland data de 1888. Nessa época, o comendador Antonio Proost Rodovalho tomava as providências iniciais para a implantação de uma fábrica em sua fazenda de Santo Antônio - Estado de São Paulo, onde posteriormente foi edificada a estação de Rodovalho, da E.F. Sorocabana. Mesmo depois de implantada, a usina de Rodovalho sofreu algumas interrupções, até ser finalmente desativada em 1918 (LOPES, 1977).

Outras tentativas igualmente pouco promissoras ocorreram posteriormente. Em 1892, uma pequena instalação chegou a funcionar por cerca de três meses na Ilha de Tiriri, na Paraíba. Em 1912, o governo do Estado do Espírito Santo inaugurava em Cachoeiro do Itapemirim uma fábrica de cimento, a qual esteve em atividade até 1924. Após um período de paralisação, essa unidade voltaria a funcionar em 1936.

Em vista do caráter precário das primeiras instalações e dos seus problemas de continuidade, considera-se normalmente como marco inicial da indústria cimenteira nacional a instalação em 1924 da **Companhia Brasileira de Cimento Portland**, fábrica de Perus, em São Paulo. As primeiras toneladas de cimento apareceriam no mercado dois anos mais tarde, em 1926.

Com uma produção aproximada de 24 milhões de toneladas em 1992, distribuída por 56 unidades, o Brasil ocupa o 11º lugar na relação dos maiores produtores, apresentando um consumo "per capita" de 185 kg de cimento/habitante.

3.2 Fabricação e Mineralogia do Cimento Portland

Atualmente, a produção de cimento portland é realizada em unidades de grande porte e que movimentam expressivas quantidades de material (centenas ou milhares de toneladas/dia). As várias etapas do processo produtivo, mostradas de forma

esquemática na figura 2, se processam de forma sincronizada e demandam um rigoroso controle de qualidade.

As matérias-primas básicas para a fabricação do cimento portland são o calcário e a argila, as quais após as etapas de extração, dosagem, moagem e homogeneização dão origem a uma mistura que macroscopicamente se assemelha a uma farinha ("cru"). Posteriormente, essa mistura é submetida a queima em fornos rotativos horizontais de grandes dimensões. Ao deixar o forno, o material se apresenta na forma de nódulos acinzentados subcentimétricos a centimétricos, sendo denominado **clínquer portland**.

Figura 2: Esquema de fabricação do cimento portland.

A elevação gradual da temperatura (até 1500°C) promove na farinha uma sequência de reações características (quadro 1), as quais ao final levarão ao estabelecimento de uma mineralogia bastante particular e específica do clínquer de cimento portland (figura 3).

Quadro 1: Reações de formação do clínquer portland nos diversos intervalos de temperatura.

TEMPERATURA (°C)	REAÇÃO(ÕES) CARACTERÍSTICAS
100	- perda de água livre
500-600	- desidroxilação dos argilominerais, com subsequente <i>colapso</i> de suas estruturas cristalinas e incremento de suas reatividades; transformação do quartzo α em quartzo β
700-900	- 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 cálcicos (C_{12}A_7 e C_2A , F); a sílica reativa, decorrente da desestruturação dos argilominerais, começa igualmente a se combinar com o CaO, permitindo a formação dos primeiros cristais de belita (C_2S); próximo de 900°C tem-se a conversão do quartzo β em cristobalita
900-1200	- intensifica-se a cristalização da belita, às custas da sílica remanescente e dos cristais de CaO; por outro lado, ocorre a conversão do C_{12}A_7 e $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ 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
1250-1350	- ocorre a fusão dos constituintes da <i>fase intersticial</i> (C_3A e C_4AF) e a geração dos primeiros cristais de alita (C_3S) a partir dos cristais pré-existentes de belita (C_2S) e CaO
1350-1450	- desenvolvimento dos cristais de alita

OBS: É freqüente, na literatura técnica cimenteira, adotar-se a seguinte abreviação: C = CaO; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; S = SiO_2 ; $\bar{\text{S}}$ = SO_3 .

Figura 3: Reações de formação do clínquer portland (WOLTER, 1985).

Embora uma análise descuidada pudesse sugerir tratar-se de uma mineralogia simples, estudos específicos registrados na literatura revelam para as fases constituintes do clínquer portland uma grande complexidade mineralógica.

De fato, as quatro fases principais se caracterizam por composições bastante variadas, nas quais os elementos menores desempenham papel de grande importância e proporcionam, a rigor, a formação de verdadeiras "soluções sólidas". A cristalização e a exata composição dessas fases dependem não somente da constituição química e mineralógica das matérias-primas, mas também das características do tratamento térmico imposto (temperatura de queima, taxa de aquecimento, condições de resfriamento), da finura do cru e das próprias reações de

difusão entre as fases. Aos problemas de indefinição composicional, acrescentam-se as várias e complexas transformações polimórficas que algumas dessas fases apresentam e, por fim, o fato da cristalização desses compostos nem sempre se processar sob condições de equilíbrio físico-químico.

As principais características composicionais e de reatividade dos cristais de alita, belita, C_3A e C_4AF são mostradas no quadro 2. Como fases secundárias, é comum ainda a ocorrência de duas outras fases mineralógicas: periclásio em clínqueres magnesianos ($MgO > 1,5\%$) e cristais de CaO livre. Quando em teores elevados ($> 1,5 - 2,0\%$), os cristais de CaO livre evidenciam problemas de preparação das matérias-primas (combinação inadequada dos constituintes), dosagem elevada de cal na mistura crua ou, ainda, uma queima incompleta.

As fotos 1 e 2 ilustram o aspecto microscópico das principais fases do clínquer portland, observadas ao microscópio óptico de luz refletida e ao microscópio eletrônico de varredura.

Quadro 2: Características composicionais e de reatividade dos principais componentes do clínquer portland.

SIMBOLOGIA*	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Fórmula aproximada**	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
Nome	Alita	Belita	-	Brownmillerita
Teor médio (%)	65	15	8	12
Principais impurezas	MgO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	MgO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	SiO ₂ , MgO, álcalis	SiO ₂ , MgO
Taxa de reação com água	Média	Lenta	Rápida	Lenta
Contribuição para resistência à compressão				
Idades iniciais (1-3 dias)	Excelente	Pouca	Excelente	Pouca
Idades posteriores	Boa	Excelente	Pouca	Pouca
Calor de hidratação (cal/g)	120	60	320	100

(*) É comum, na literatura técnica cimenteira, encontrar referência a esse tipo de simplificação (C = CaO; S = SiO₂; F = Fe₂O₃; A = Al₂O₃; $\bar{S}$ = SO₃, etc).

(**) Os termos puros expressam composições que de fato não ocorrem em clínqueres industriais, em função da significativa incorporação de elementos menores (K, Na, Ti, Mg etc).

Foto 1: Fotomicrografia do clínquer portland, observado ao microscópio polarizador de luz refletida, onde se notam cristais pseudo-hexagonais de alita(A), cristais arredondados de belita(B) e a fase intersticial vítrea (F). Ataque: NH_4Cl - 0,1%, 20 segundos.

Foto 2: Detalhe da morfologia dos cristais de alita(A) e belita(B) observados ao microscópio eletrônico de varredura. F = fase intersticial (imagem de elétrons secundários). A escala é expressa em micrometros.

É interessante observar que, embora a constituição mineralógica do clínquer portland não tenha sofrido mudanças expressivas ao longo do tempo, as inovações tecnológicas incorporadas ao processo produtivo, notadamente na etapa de queima, alteraram significativamente a produtividade, o consumo energético de fabricação e as próprias características dos fornos. De fato, enquanto os antigos fornos via úmida exibiam dimensões de até 150m e consumos energéticos da ordem de 1500kcal/kg de clínquer produzido, os fornos atuais exibem comprimentos da ordem de 50m e consumos energéticos de até 730 kcal/kg de clínquer (fornos via seca, equipados com pré-calcinadores). Apesar dos avanços, esse valor é ainda bastante superior ao valor teórico calculado (420kcal/kg de clínquer - ABCP, 1984).

A figura 4 apresenta esquematicamente o desenvolvimento das reações de formação do clínquer portland em um forno rotativo equipado com pré-aquecedor de ciclones, relativamente comum no Brasil. Com base nessa figura pode-se acompanhar as mudanças na constituição mineralógica das matérias-primas, o tempo de residência do material nas várias zonas e o perfil de temperatura do forno.

Figura 4: Produção do clínquer portland em um forno rotativo equipado com pré-aquecedor de ciclones (WOLTER, 1985).

3.3 Os Processos de Hidratação e Endurecimento

De uma maneira geral, a hidratação do cimento portland pode ser entendida como a transformação das fases anidras e metaestáveis do clínquer portland (alita, belita, C_3A e C_4AF), cujos campos de estabilidade envolvem temperaturas superiores a $1000^{\circ}C$, em novas fases hidratadas estáveis sob condições ambientes.

Dessa forma, ao se adicionar água ao cimento portland tem-se, quase que instantaneamente, o início de uma série de reações de dissolução e de formação de novas fases, estas últimas responsáveis, após algum tempo, pelo endurecimento do produto. A microtextura e a "trama" 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 e estruturas de concreto.

Apesar de largamente investigadas e dos avanços proporcionados pelas modernas técnicas de análise (microscopia eletrônica, microanálises por EDS, ESCA, etc), as reações de hidratação do cimento portland ainda revelam aspectos não totalmente esclarecidos. De fato, além de evoluírem no tempo, a interdependência de grande número de variáveis torna o acompanhamento dessas reações particularmente difícil. Dentre aquelas de maior expressão destacam-se a constituição variável, o aspecto pluriminerálico e a hidraulicidade diferenciada das fases do clínquer, 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.

Fundamentando-se em estudos experimentais recentes (MÉNÉTRIER ET ALII, 1979; REGOURD ET ALII, 1980; RAMACHANDRAN & GRUTZECK, 1986; GARTNER & JENNINGS, 1987) e em trabalhos-sínteses de maior expressão (SKALNY ET ALII, 1978; SKALNY & YOUNG, 1980; JAWED ET ALII, 1983; RILEM, 1984; TAYLOR, 1986; GRUTZECK & RAMACHANDRAN, 1987; MASSAZZA & DAIMON, 1992) apresenta-se na seqüência os aspectos mais relevantes do processo de hidratação do cimento portland, ordenados de forma a propiciar um melhor entendimento da ação das adições, em particular dos materiais pozolânicos.

O processo de hidratação do cimento portland pode ser simplifcadamente dividido em quatro períodos distintos. O

primeiro período, ou período inicial, caracteriza-se por reações quase instantâneas e bastante intensas, as quais se prolongam por apenas alguns minutos. Após esse período, caracteriza-se uma fase de baixa atividade, na qual se observam pequenas alterações na pasta de cimento (período de indução ou dormente). Este segundo período estende-se por aproximadamente 2 a 3 horas. Até este momento, a mistura ainda se apresenta no estado plástico, podendo ser trabalhada normalmente. Uma vez terminado o período dormente, tem início o período de aceleração, quando então se constata uma nova intensificação das reações de hidratação. Em decorrência dessas reações e dos produtos gerados nesta etapa, a mistura deixa o estado plástico e gradativamente adquire coesão e resistência mecânica. Nesse período ocorre o fenômeno denominado "pega" do cimento. O declínio na intensidade das reações de hidratação, verificado comumente após cerca de 12 horas, caracteriza o início do último período ou período de desaceleração.

Uma vez que as reações de hidratação são reações tipicamente exotérmicas, é possível acompanhar o desenvolvimento das mesmas através de medidas calorimétricas, nas quais se registra a quantidade de calor liberado em função do tempo. A figura 5 ilustra uma típica curva de evolução calorimétrica, acrescida de algumas interpretações mais imediatas. Superpostos à curva tem-se os períodos de hidratação definidos anteriormente.

Figura 5: Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor nos vários períodos de hidratação do cimento portland.

Conforme indicado no quadro 1, as fases do clínquer portland exibem reatividades distintas quando em contato com a água. Os cristais de C_3A e de alita, tipicamente mais reativos, exercem dessa forma papel preponderante sobre o processo de "pega" e desenvolvimento de resistências iniciais (1-3 dias). Nas idades mais longas, todavia, a hidratação dos cristais de belita passa a exibir importância crescente.

Simplificando-se a estequiometria das reações e abstraindo-se a influência dos elementos menores e de demais variáveis pode-se escrever as seguintes reações para a hidratação isolada das principais fases do clínquer portland em condições ambientes:

É interessante observar que os produtos decorrentes da hidratação isolada dos cristais de alita e belita são similares e constituem-se de uma mistura de um silicato cálcico hidratado (denominado genericamente de C-S-H) e de portlandita ($Ca(OH)_2$). O C-S-H é de fato o principal responsável pela resistência mecânica das pastas hidratadas. A cristalinidade, morfologia e composição desse produto é todavia bastante variável e depende do período de reação e de outras variáveis, como o teor e tipo das adições, a temperatura e a relação água/sólido adotada. Nas pastas de cimento apresenta-se na forma de "gel" ou como um composto de baixa cristalinidade, de hábito alveolar ou fibroso, e com uma relação CaO/SiO_2 média variando entre 1,6 e 1,9 (fotos 3 e 4).

Na ausência de outras fases, a hidratação do C_3A leva à formação de aluminatos cálcicos hexagonais (principalmente C_4AH_{13}) -- ver eq. 3 --, os quais são termodinamicamente instáveis em relação ao hidratado cúbico (C_3AH_6). Embora se processe com uma velocidade menor, a hidratação do C_4AF é similar à do C_3A . Os aluminatos cálcicos gerados neste caso são entretanto tipicamente mais ricos em ferro ($C_3(A,F)H_6$).

Se não se adotasse nenhuma substância reguladora, a alta reatividade do C_3A poderia limitar sensivelmente o tempo de manuseio do cimento portland sob condições plásticas. De fato, a

Foto 3: Microtextura de uma pasta hidratada de cimento portland após 3 dias de reação. Notam-se a "trama" estabelecida pelos cristais aciculares de etringita (E) e as partículas de cimento (C) recobertas por uma fina película de C-S-H. CH = Portlandita. Imagem de elétrons secundários. A escala equivale a $10\mu\text{m}$.

Foto 4: Microtextura da pasta de um concreto onde se observam cristais prismáticos-aciculares de etringita (E), placas de portlandita (CH), pequenos romboedros de calcita (CC) e o hábito alveolar típico do C-S-H (CSH). Imagem de elétrons secundários. A escala equivale a $1\mu\text{m}$.

Existe, entretanto, uma estreita relação entre as características do processo de pega e a disponibilidade dos íons sulfato e alumínio na solução intersticial das pastas. A concentração do íon sulfato em solução depende da forma mineralógica e do tipo e teor do sulfato de cálcio adicionado. A concentração do alumínio, por sua vez, relaciona-se com o conteúdo e reatividade do C_3A do clínquer.

A figura 6, elaborada por LOCHER ET ALII (1980), ilustra a influência do balanço sulfato/alumínio da solução das pastas sobre o processo de pega do cimento. Esclarece-se, tão somente, que durante o processo de "falsa pega" tem-se apenas uma perda parcial da consistência da pasta, a qual pode ser facilmente recuperada com uma vigorosa remistura dos materiais, sem a incorporação de água adicional.

Embora os íons sulfato atuem como retardadores da hidratação dos aluminatos, os mesmos exercem um efeito contrário sobre os silicatos, acelerando as suas reações de hidratação (MEHTA, 1986). Justifica-se, dessa forma, os ensaios de otimização do teor de sulfato de cálcio onde, além da análise dos tempos de pega, procura-se identificar o teor mais adequado para se obter o máximo de resistência mecânica e a menor retração por secagem dos cimentos.

Reatividade do C_3A	Disponibilidade de sulfato na solução	Tempo de hidratação			
		< 10 min.	10 - 45 min.	1 - 2 horas	2 - 4 horas
<u>Caso I</u>	Baixo	Trabalhável	Trabalhável	Menos trabalhável	Pega normal
	Alto	Trabalhável	Menos trabalhável	Pega normal	Etringita nos poros
<u>Caso III</u>	Alto	Trabalhável	Pega rápida
<u>Caso IV</u>	Alto	Pega Instantânea	C_4AH_{19} e $C_4A\bar{S}H_{18}$ nos poros		
<u>Caso V</u>	Baixo	Falsa pega	Desenvolvimento de cristais oculares de gipsito nos poros		

Figura 6: Influência do balanço sulfato/alumínio da solução das pastas sobre o processo de pega dos cimentos portland (LOCHER ET ALII, 1980)

Apesar de simplificado, o esquema da figura 7 (adaptado de LOCHER ET ALII, 1976) permite correlacionar o ganho de resistência das pastas de cimento hidratado com a evolução dos produtos de reação e com a microtextura característica dos vários períodos de hidratação. Na figura 8, por outro lado, apresenta-se uma típica curva de resistência mecânica à compressão de um cimento portland comum com o decorrer do tempo de cura.

Figura 7: Evolução dos produtos de hidratação e da microtextura da pasta de cimento Portland ao longo dos vários períodos de hidratação.

Figura 8: Curva de resistência à compressão de um cimento portland comum em função do tempo de hidratação.

3.4 Tipos e Constituição dos Cimentos Portland Nacionais

A princípio, o cimento portland pode constituir-se tão somente de clínquer portland finamente moído, ao qual se adiciona pequena proporção (da ordem de 5% em massa) de sulfato de cálcio para controlar o tempo de "pega" ou endurecimento inicial do produto. A esse cimento convencionou-se denominar "cimento portland comum".

Todavia, a busca por ligantes de desempenhos diferenciados e de menores custos de fabricação fizeram surgir os cimentos portland "especiais" ou "aditivados". De fato, algum tempo após o "descobrimento" do cimento portland (meados do século XIX), outros materiais começaram a ser cogitados para utilização conjunta. Dentre aqueles de uso mais difundido destacam-se as escórias de alto-forno, subprodutos da fabricação do gusa, e os materiais pozolânicos.

A incorporação de escórias siderúrgicas ao cimento portland deve ter sido motivada pela hidraulicidade latente desses materiais. De fato, quando expostas ao tempo, naturalmente adquirem coesão e resistência mecânica, terminando por dar origem a verdadeiras massas monolíticas. O uso de materiais pozolânicos, por outro lado, deve ter sido estimulado pelo excelente desempenho das antigas argamassas romanas a base de cal e pozolana.

Os primeiros cimentos portland comerciais com adição de escórias de alto-forno foram produzidos na Alemanha em 1892. Em 1909, o governo alemão já permitia a adição de até 30% de escória em seus cimentos. Embora o uso de argamassas de pozolana e cal remonte à época greco-romana, os primeiros cimentos portland pozolânicos com pozolanas de origem vulcânica só viriam a ser produzidos comercialmente na Itália a partir 1923 (PAPADAKIS & VENUAT, 1968; BATTAGIN, 1987).

No Brasil, a produção comercial de cimentos portland com adição de escórias de alto-forno iniciou-se em 1952 pela Cimento Tupi de Volta Redonda - RJ, empregando as escórias provenientes da Cia. Siderúrgica Nacional (CSN). Os cimentos pozolânicos, por sua vez, começaram a ser produzidos comercialmente em 1969, no Rio Grande do Sul, por iniciativa da S.A. Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo. Em sua produção eram empregadas as cinzas volantes coletadas na Termelétrica de Charqueadas. Anteriormente a essa data, registram-se usos esporádicos de cinzas volantes no Rio Grande do Sul e o emprego de argilas calcinadas na Barragem de Jupia, cuja fábrica de pozolana iniciou a sua operação em 1965.

Nos últimos anos, um novo material de adição começou a ser empregado pela indústria cimenteira nacional, qual seja o "filler" calcário (calcário finamente moído).

Novas terminologias foram então introduzidas para designar os cimentos resultantes da mistura do clínquer portland com

esses materiais. Surgiram assim os cimentos portland de alto-forno, os cimentos portland pozolânicos e, mais recentemente, os cimentos portland compostos.

Em vista da diversidade de aplicações, tornou-se necessário ainda criar outras designações para cimentos com características especiais de desempenho e/ou durabilidade. Nesse grupo incluem-se o cimento portland de alta resistência inicial (resistência à compressão mínima de 34 MPa aos 7 dias), o cimento portland resistente a sulfatos (baixo C_3A , para obras expostas a meios agressivos), o cimento portland branco (isento de C_4AF), o cimento portland para cimentação de poços petrolíferos (adequados para cimentação em profundidade) e, por fim, o cimento de alvenaria, empregado em argamassas de assentamento e em obras de pequeno porte.

Coerentemente com a importância e confiabilidade exigida para as construções e estruturas de concreto, os cimentos portland devem atender a uma série de requisitos químicos, físicos e de desempenho, os quais compõem o conjunto de normas de cimento da ABNT. Estas normas, em função dos avanços científicos e tecnológicos acumulados ao longo do tempo, demandam por sua vez uma atualização periódica. Com esse objetivo, e tendo como referência os padrões adotados pela Comunidade Econômica Européia, iniciou-se em 1990 uma ampla revisão das normas brasileiras de cimento.

As novas normas, que entraram em vigor em setembro de 1991, traziam como principal inovação a classificação dos cimentos compostos, os quais não dispunham de uma regulamentação específica em nosso País.

No quadro 3 são mostrados os tipos de cimentos portland normalizados nacionais, suas constituições e a identificação da norma da ABNT que os regulamenta.

Quadro 3: Tipos e constituição dos cimentos portland normalizados no Brasil.

TIPO DE CIMENTO PORTLAND	SIGLA	CONSTITUIÇÃO				NORMA ABNT
		CLINQUER + GESSO	ESCÓRIA	POZOLANA	MAT. CARBONÁTICO	
COMUM	CP I	100%	0%			NBR 5732
	CP I - S	95 - 99%	1 - 5%			
COMPOSTO	CP II - E	56 - 94%	6 - 34%	0%	0 - 10%	NBR 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%	NBR 5735
POZOLÂNICO	CP IV	45 - 85%	0%	15 - 50%	0 - 5%	NBR 5736
ALTA RESISTÊNCIA INICIAL	CP V - ARI	95 - 100%	0%	0%	0 - 5%	NBR 5733
RESISTENTES AOS SULFATOS	RS	idêntica a um dos cinco anteriores, do qual é derivado				NBR 5737
DESTINADO À CIMENTAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS	CPP classe G	100%	0%			NBR 9831

No que se refere à evolução de resistências mecânicas, os cimentos nacionais são subdivididos em três "classes de resistência", definidas em função da resistência mínima apresentada por corpos-de-prova padronizados após 28 dias de hidratação. Um cimento classe 32 deve, dessa forma, exibir aos 28 dias uma resistência à compressão de no mínimo 32MPa. O quadro 4 complementa as informações relativas às classes de resistência dos cimentos nacionais exibindo, também, os limites máximos de cada classe.

Quadro 4: Classes de resistência dos cimentos portland nacionais.

TIPO DE CIMENTO PORTLAND	CLASSE	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS (MPa) *	
		Limite Inferior	Limite Superior
Comum (CP I, CP I-S), Composto (CP II-E, CP II-Z, CP II-F) e Alto-Forno (CP III)	25	25,0	42,0
	32	32,0	49,0
	40	40,0	-
Pozolânico (CP IV)	25	25,0	42,0
	32	32,0	49,0
Alta Resistência Inicial (CP V-ARI)	-	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 7 DIAS (MPa) *	
		Limite Inferior	Limite Superior
		34,0	-

(*) MPa (Megapascal) = 10,1977kgf/cm²

4 A INFLUÊNCIA DAS POZOLANAS NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO

4.1 Mecanismos e produtos da reação pozolânica

Em estudo abrangente sobre a hidratação dos cimentos pozolânicos, TAKEMOTO & UCHIKAWA (1980) afirmam que apesar de existirem ligeiras variações nas proporções e tipos dos hidratados gerados pelas diferentes pozolanas quando em contato com o Ca(OH)_2 , esses produtos de reação constituem-se normalmente de combinações dos seguintes compostos:

- . silicato cálcico hidratado (C-S-H);
- . solução sólida de

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} & \text{--} & \text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}; \\ \text{(carboaluminato)} & & \text{(C}_4\text{AH}_{13}) \end{array}$$
- . gehlenita hidratada (C_2ASH_8);
- . hidrogranada ($\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$); e
- . em alguns casos, desde que haja disponibilidade de SO_3 , podem se formar ainda etringita e monossulfoaluminato cálcico.

Vale observar que, excetuando-se a gehlenita hidratada, que aparentemente não se desenvolve a partir da hidratação direta das fases do clínquer, as demais fases identificadas são, como visto anteriormente, aquelas características da hidratação do clínquer portland.

Particularmente úteis para a compreensão da seqüência de hidratados formados pela reação entre os materiais pozolânicos e o hidróxido de cálcio são os estudos teórico-práticos desenvolvidos por DRON (1974) sobre o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, a temperatura e pressão ambientes. Trabalhando com os produtos de solubilidade das diversas fases geradas neste sistema, esse autor estabeleceu o diagrama de equilíbrio mostrado na figura 9.

Segundo esse autor, durante o desenvolvimento das reações de hidratação, a composição da solução intersticial tende a migrar em direção a um dos pontos invariantes do diagrama. Durante a hidratação do clínger portland, por exemplo, o sistema fixa-se no **ponto K** e as fases geradas são um C-S-H mais cálcico, o C_4AH_{13} e a portlandita. No caso da hidratação das pozolanas, o sistema pode se estabelecer inicialmente no **ponto K**, porém com o prosseguimento das reações pozolânicas, e conseqüente fixação do hidróxido de cálcio, a composição da solução tende a deslocar-se ao longo da linha K-L até atingir o **ponto L**, quando então se tem a cristalização da gehlenita hidratada e de um C-S-H comparativamente menos cálcico.

Figura 9: Diagrama de equilíbrio para o sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ sob condições normais de pressão e temperatura (extraído de DRON, 1974).

Verifica-se, com base no diagrama anterior, que a gehlenita hidratada e o hidróxido de cálcio (portlandita) são fases que, sob condições de equilíbrio, não devem ocorrer juntas. Em condições de excesso de hidróxido de cálcio, a gehlenita se decompõe em C_4AH_{13} e C-S-H, de acordo com a seguinte reação:

Estudos específicos realizados com o objetivo de acompanhar as reações pozolânicas envolvendo argilas termicamente ativadas e o hidróxido de cálcio (in ZAMPIERI, 1989) possibilitaram constatar que essas reações são similares às aquelas observadas durante a hidratação isolada do cimento portland. Constituem-se, em essência, de reações de dissolução e formação de novas fases, essas últimas estáveis nas novas condições impostas ao material.

Com efeito, no meio fortemente alcalino das pastas hidratadas de cimento e nas misturas contendo hidróxido de cálcio (pH da ordem de 12), as pozolanas (materiais essencialmente silicoaluminosos) encontram-se em forte desequilíbrio físico-químico, proporcionando, na superfície das partículas, a dissolução do alumínio e do silício.

Numa etapa posterior, e em função da grande disponibilidade de cálcio desse meio, observa-se a cristalização de aluminatos, silicatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados, típicos produtos da reação pozolânica. Esses produtos que inicialmente formam uma película sobre as partículas das pozolanas começam, após algum tempo, a se desenvolver também nos espaços vazios do material, unindo as várias partículas e possibilitando uma gradual densificação da estrutura e um ganho crescente de resistência mecânica (fotos 5 e 6).

Foto 5: Aspecto da mistura de metacaulinita e hidróxido de cálcio após 3 dias de cura, onde se observam partículas argilosas (MK) recobertas por uma fina camada de silicato cálcico hidratado. Notam-se, também, cristais placóides de aluminato cálcico hidratado (AC) e cristais de portlandita (PO). Escala em micrometros. Imagem de elétrons secundários.

Foto 6: Embricamento dos produtos de reação após 14 dias de cura, ilustrando a gradual densificação da mistura de metacaulinita e hidróxido de cálcio. GE = gehlenita hidratada. CSH = Silicato cálcico hidratado. Escala em micrometros.

Através desses estudos foi possível observar ainda que a proporção e a sequência de formação dessas fases dependem da reatividade e do quimismo da pozolana, do tempo de reação considerado e, também, da proporção pozolana/cal adotada.

Conforme apontado por DRON (1974), a gehlenita hidratada e a portlandita são fases que, sob condições de equilíbrio, não ocorrem simultaneamente. Nas misturas ricas em hidróxido de cálcio tem-se, conseqüentemente, a geração inicial de aluminatos cálcicos hexagonais (carboaluminato e, posteriormente, C_4AH_{13}) e de um C-S-H relativamente mais cálcico. Numa etapa seguinte, quando em função do desenvolvimento das reações pozolânicas o teor de hidróxido de cálcio já diminuiu na mistura, observa-se a cristalização da gehlenita hidratada, a qual continua a se desenvolver juntamente com um C-S-H menos cálcico. Em misturas pobres em hidróxido de cálcio pode-se notar a cristalização direta da gehlenita hidratada e do C-S-H menos cálcico, sem necessariamente ocorrer a formação anterior de aluminatos cálcicos.

O mecanismo de hidratação das pastas de pozolana e cal foi também motivo de investigação detalhada de TAKEMOTO & UCHIKAWA (1980). Segundo esses autores, após a adição de água, as misturas tornam-se rapidamente saturadas em $Ca(OH)_2$ e com elevados valores de pH (superiores a 12,7). Nessas condições, os grupos SiOH da superfície das partículas de pozolana são dissociados em SiO^- e H^+ , deixando as mesmas carregadas negativamente. Os íons Ca^{2+} são adsorvidos na superfície negativa dos grãos de pozolana e os álcalis eventualmente presentes começam a entrar em solução.

Sobre a superfície das pozolanas desenvolve-se um delgado filme amorfo, constituído de silício e alumínio. Os íons SiO_4^{4-} e AlO_2^- desse filme são gradualmente dissolvidos e se combinam prontamente com o Ca^{2+} da solução para a cristalização dos produtos de reação. Os produtos gerados dispõem-se em uma camada de espessura crescente, que envolve o grão de pozolana. As

repetidas expansões e rompimentos parciais dessa camada de hidratados, em decorrência da pressão osmótica gerada pelas diferenças de concentrações iônicas, permitem a continuidade dessas reações.

A menor mobilidade do silício e o menor requerimento de cálcio para a formação dos silicatos cálcicos hidratados justificam o desenvolvimento dessas fases junto à superfície das pozolanas, enquanto os aluminatos cálcicos hidratados podem ocorrer pouco mais distantes.

De acordo com OGAWA ET ALII (1980), as reações pozolânicas envolvendo o sistema alita (" C_3S ")-pozolana são mais complexas que aquelas do sistema cal-pozolana (figura 10), sendo responsáveis também por uma aceleração na taxa de hidratação da alita nas idades iniciais.

Figura 10: Esquema ilustrando a evolução das reações de hidratação no sistema C_3S -pozolana (extraído de OGAWA ET ALII, 1980).

Inicialmente, os íons cálcio liberados da superfície dos cristais de alita (" C_3S ") saturam o líquido intersticial e são adsorvidos na superfície das partículas de pozolana. O C-S-H formado pela hidratação do C_3S precipita-se como um hidratado de elevada relação Ca/Si sobre os grãos de C_3S e como um hidratado poroso de baixa relação Ca/Si sobre os grãos de pozolana. O ataque da superfície da pozolana pela água (H_3O^+) promove uma gradual dissolução do Na^+ e do K^+ e a formação de uma película amorfa enriquecida em silício e alumínio.

Os íons Na^+ e K^+ liberados pela pozolana aumentam a concentração de OH^- da solução e aceleram a dissolução do SiO_4^{4-} e do AlO_2^- , os quais combinam com o Ca^{2+} para desenvolver uma camada de hidratados de espessura crescente ao redor dos grãos de pozolana.

A camada de hidratados atua como uma barreira física, gerando interna e externamente ambientes com diferentes concentrações iônicas. A pressão osmótica decorrente dessas diferenças de concentração iônica expande a camada de hidratados e um vazio é formado entre a partícula de pozolana e os hidratados. Quando a pressão osmótica atinge determinados valores, rompe-se a película de hidratados e íons SiO_4^{4-} , AlO_2^- , Na^+ e K^+ , anteriormente represados, são lançados na solução enriquecida em Ca^{2+} . Silicatos e aluminatos cálcicos hidratados adicionais desenvolvem-se externamente aos hidratados iniciais e também sobre a película rompida (hidratados externos secundários).

Antes da ruptura da película, a elevada concentração de álcalis inibe a precipitação de hidratados nas proximidades com a pozolana. No caso das pozolanas de baixo conteúdo alcalino, o Ca^{2+} é capaz de difundir-se para o interior da película rompida e promover a precipitação de silicatos e aluminatos cálcicos diretamente sobre a superfície da pozolana. Nestes casos, não se forma o vazio entre o grão de pozolana e a camada de hidratados.

Análises realizadas por TAKEMOTO & UCHIKAWA (op. cit.), com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (FESEM-EDX), permitiram comprovar a variabilidade de composição dos hidratados gerados nesse sistema. A figura 11 demonstra que a relação Ca/Si dos hidratados oscila ao redor de 2 nas proximidades do grão de C_3S , decaindo para aproximadamente zero no contato com a partícula de pozzolana.

Figura 11: Variação da relação Ca/Si dos hidratados desenvolvidos entre uma partícula de pozzolana (cinza volante) e um grão de alita (C_3S) - TAKEMOTO & UCHIKAWA, 1980.

4.2 Desempenho e Durabilidade dos Cimentos Portland com Adição de Pozzolanas.

A mistura adequada de pozzolanas ao cimento portland comum justifica-se, do ponto de vista mineralógico, pelo fato de que durante a hidratação dos grãos de clínquer gera-se, juntamente com os materiais de capacidade aglomerante (principalmente silicatos cálcicos hidratados - C-S-H), uma quantidade significativa de $Ca(OH)_2$. Após 28 dias de cura, o teor de $Ca(OH)_2$ das pastas corresponde a aproximadamente 20% da massa de cimento anidro inicial.

Apesar de promover uma proteção natural contra a corrosão das armaduras do concreto, o Ca(OH)_2 exerce um efeito negativo sobre a qualidade e durabilidade da pasta de cimento. De fato, além de pouco contribuir para a sua resistência mecânica, é o composto de mais fácil solubilização e lixiviação. Neste processo, a estrutura do material como um todo é enfraquecida e tem-se uma mais rápida deterioração do concreto. Da mesma forma, o hidróxido de cálcio da pasta dos cimentos é o composto mais suscetível à carbonatação.

A combinação desse hidróxido de cálcio com a pozolana levará à formação de compostos ligantes adicionais, de características similares àqueles decorrentes da hidratação direta dos grãos de clínquer. Como consequência, gera-se uma estrutura mais compacta, química e mecanicamente mais resistente que a dos cimentos portland comuns. Justifica-se, assim, a maior durabilidade frente aos meios agressivos (água do mar e sulfatadas) e as maiores compacidade e resistência à compressão dos cimentos pozolânicos a longas idades (>90 dias) - figura 12.

Figura 12: Evolução das resistências à compressão de concretos contendo 0, 30 e 50% de adição pozolânica em função do tempo. A resistência do concreto com 0% de pozolana aos 365 dias de hidratação foi tomada como referência e admitida como 100% (extraída de SAAD ET ALII, 1983).

Por outro lado, a menor basicidade da pasta de cimento e a maior capacidade de fixação de álcalis dos hidratados formados (em decorrência da mais baixa relação CaO/SiO_2) proporcionam uma inibição das expansões e fissuramentos decorrentes de reações do tipo álcali-agregado (figura 13). Digno de nota também é o menor desprendimento de calor dos cimentos pozolânicos durante a hidratação, devido ao efeito de diluição dos minerais do clínquer. Minimiza-se, dessa forma, as eventuais fissuras térmicas que também poderiam comprometer a durabilidade do concreto. Estes últimos fatores tornam os cimentos pozolânicos particularmente adequados para a construção de barragens.

Figura 13: Eficácia da pozolana de argila calcinada de Jupia na redução da expansão devido à reação álcali-sílica (extraída de SAAD ET ALII, 1983).

Alguns autores salientam ainda que determinadas pozolanas possibilitam melhorias acentuadas na trabalhabilidade, segregação e exsudação de misturas frescas, uma maior resistência a ciclos gelo-degelo e um comportamento mecânico mais favorável à cura térmica.

A todos esses aspectos, soma-se o fato de que os materiais pozolânicos se caracterizam normalmente por serem energeticamente mais econômicos que o clínquer portland, proporcionando o seu uso uma conseqüente redução no custo de fabricação do cimento.

Além das vantagens tecnológicas e econômicas, o uso de pozolanas tem implicações ecológicas, contribuindo para um melhor aproveitamento de resíduos industriais poluidores, como é o caso das cinzas volantes transportadas pelos gases de exaustão das termelétricas e da microssílica decorrente das indústrias de ferro-silício e silício metálico.

5 PERFIL DOS CIMENTOS POZOLÂNICOS BRASILEIROS

5.1 Tipos, Características e Consumo de Pozolanas no Brasil.

No Brasil empregam-se três tipos básicos de materiais pozolânicos: cinzas volantes e rejeitos carbopirritosos, argilas calcinadas e, em menor proporção, pozolanas naturais (rochas vulcânicas e diatomitos).

As cinzas volantes ("fly ash") são resíduos finamente divididos, normalmente de tonalidade cinza-claro, provenientes da queima do carvão mineral pulverizado nas caldeiras das termelétricas. Mineralogicamente constituem-se de uma fase vítrea silicoaluminosa (pozolanicamente ativa) e, em menor proporção, de quartzo, mulita, hematita, magnetita, carbono residual e, mais raramente, de cristobalita. As cinzas volantes são geradas a partir das fases minerais que ocorrem associadas ao carvão mineral (argilominerais, quartzo, sulfetos, carbonatos, etc), as quais fundem-se parcial ou totalmente quando submetidas a altas temperaturas.

O processo de fusão e o transporte aéreo imprimem a essas partículas uma morfologia arredondada típica. As oscilações de composição dos carvões e o curto tempo de permanência nas câmaras de combustão justificam o aspecto microscopicamente heterogêneo desses materiais. Nas cinzas de melhor qualidade, o carbono residual é pouco expressivo (<1%) e as partículas vítreas e esféricas ("esferólitos") abundantes. Frequentemente, notam-se agregados de aspecto translúcido, formados pela aglutinação de partículas menores. Partículas vítreas com estrutura vesicular e outras com inclusões de mulita são observadas com facilidade. Quartzo e óxidos de ferro são também fases comuns, as quais ocorrem isoladamente ou como inclusões na fase vítrea (KIHARA, 1983).

Os rejeitos carbopiritosos são até certo ponto semelhantes às cinzas volantes, uma vez que também derivam da queima, neste caso espontânea, de rejeitos de carvão mineral exposto ao tempo em grandes pilhas. O seu processo de formação leva todavia a geração de um produto mais grosseiro e freqüentemente com maior conteúdo de carbono residual. Quanto à composição, constituem-se de uma fase vítrea silicoaluminosa, intimamente associada com fases minerais cristalinas (quartzo, feldspato, mulita, cristobalita) ou atômicamente desarranjadas (argilominerais colapsados). As fases pozolanicamente ativas desses materiais são o vidro silicoaluminoso e os argilominerais estruturalmente desarranjados.

As pozolanas de argilas calcinadas são produtos artificiais obtidos através da calcinação adequada de materiais argilosos específicos. A reatividade desses materiais é devida à desordem provocada no retículo cristalino dos argilominerais, em função do aquecimento imposto aos mesmos. O tipo e teor dos argilominerais presentes no material de partida e as condições de calcinação são, portanto, fatores de fundamental importância para a qualidade da pozolana obtida.

Estudos desenvolvidos por ZAMPIERI (1989) demonstraram que as argilas cauliníticas, particularmente aquelas mal cristalizadas, são os materiais mais propícios para a fabricação de pozolanas. Para esses materiais, determinou-se o intervalo de 750 a 850°C como aquele mais adequado para a ativação térmica.

As pozolanas de argilas nacionais derivam de matérias-primas cauliníticas e, em menor proporção, de misturas envolvendo caulinítas e esmectitas. O quartzo é fase comum e, quando em teores elevados, pode reduzir a qualidade desses materiais, seja pelo seu caráter inerte ou pela elevada dureza.

Os depósitos vulcânicos utilizados mundialmente como pozolanas naturais são normalmente de natureza piroclástica, ácidos (silicosos), geologicamente recentes (Cretáceo) e ricos

em fase vítrea (40 a 100%) - (KIHARA, 1986). Da mesma forma, os tufos vulcânicos ou depósitos piroclásticos consolidados que ainda preservam parte da fase vítrea ou que se apresentam parcialmente devitrificados e alterados em minerais zeolíticos também têm sido empregados como materiais pozolânicos. Os materiais vulcânicos zeolitizados podem exibir atividade pozolânica similar ou até superior àquela demonstrada pelos piroclastos vítreos inconsolidados, visto serem os minerais zeolíticos mais reativos que o próprio vidro vulcânico. Por outro lado, os depósitos vulcânicos antigos e intensamente intemperizados e argilizados normalmente não apresentam atividade pozolânica apreciável.

Distintamente do observado em outros países como Chile, Itália e Alemanha, o emprego de pozolanas naturais é pouco expressivo no Brasil, decorrendo este fato em grande parte da quase ausência de ocorrências vulcânicas ácidas recentes em território nacional. As poucas unidades que fazem uso desse tipo de material utilizam tufos vulcânicos parcialmente alterados ou fonólitos (rocha alcalina insaturada).

O fonólito empregado constitui-se de microfenocristais euédricos de nefelina (feldspatóide) imersos em uma massa fundamental afanítica onde coexistem cristais de feldspato, nefelina, analcima (zeólita), egirina (clinopiroxênio), calcita e micrólitos minerais. A pozolanicidade do material é condicionada pela ocorrência da analcima, nefelina e pelos micrólitos minerais. Por sua vez, os tufos vulcânicos compõem-se mineralogicamente de quartzo, feldspato, caulinita e mica, os quais ocorrem distribuídos em uma matriz microcristalina e parcialmente devitrificada, responsável pela atividade pozolânica.

Em caráter pouco expressivo, algumas fábricas incorporam pequena quantidade de diatomitos impuros (da ordem de 5%) às pozolanas de origem vulcânica, com o objetivo de incrementar a atividade pozolânica do material.

O quadro 5 apresenta o consumo estimado dos vários tipos de materiais pozolânicos brasileiros durante o ano de 1991. Os valores resultam de levantamento efetuado junto à Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 1991) e de dados publicados pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 1991).

Quadro 5: Consumo estimado dos vários tipos de pozolanas brasileiras em 1991.

NATUREZA DA POZOLANA	CONSUMO (1991)	
	Toneladas	Porcentagem
Cinzas volantes	585.543	56,9
Rejeitos carbopiríticos	57.447	5,6
Argilas calcinadas	268.003	26,1
Pozolanas naturais (ro-chas vulcânicas + diato <u>mito</u>)	117.541	11,4
TOTAL	1.028.525	100

5.2 Produção e Características dos Cimentos Portland Pozolânicos Nacionais.

A localização no sul do País das jazidas economicamente exploráveis de carvão mineral condicionou a instalação de termelétricas movidas a carvão mineral nessa região, as quais colocam à disposição das indústrias cimenteiras do sul grandes quantidades de "cinzas de combustão" do carvão (cinzas volantes). Excetuando-se esse material de características mais nobres, empregam-se localmente também os rejeitos carbopiríticos submetidos à combustão espontânea.

Uma vez que as cinzas volantes requerem pouco ou nenhum retrabalhamento, exigindo em alguns casos tão somente uma moagem adicional, o seu emprego se generalizou no sul do país. Sendo essa uma das regiões economicamente mais desenvolvidas e com maior consumo de cimento, entende-se a maior participação relativa das cinzas volantes nos cimentos pozolânicos nacionais (ver quadro 5). Entretanto, os custos de transporte restringem o emprego desse subproduto aos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

Na região Sudeste, por sua vez, encontram-se instaladas as cinco maiores usinas siderúrgicas a carvão mineral (COSIPA-SP, USIMINAS-MG, AÇOMINAS-MG, CSN-RJ e CST-ES), o que torna a escória de alto-forno o material de adição mais interessante para as fábricas situadas em São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro e Espírito Santo. Como consequência, não se produziram cimentos pozolânicos nesses estados em 1991.

Na região Nordeste, da mesma forma como na região Sul, os cimentos pozolânicos voltam a assumir significativa participação no mercado. Nessa região, entretanto, as pozolanas naturais ou derivadas da ativação térmica de argilas constituem as únicas opções possíveis. A única fábrica de cimento pozolânico da região Norte (CIBRASA) também se utiliza de argilas termicamente ativadas.

A figura 14 mostra a localização das unidades produtoras de cimento portland pozolânico no Brasil em 1991.

Figura 14: Distribuição das unidades produtoras de cimento portland pozolânico no Brasil em 1991.

O quadro 6 apresenta os tipos de cimentos portland nacionais e as respectivas participações percentuais sobre o total produzido em 1991.

Quadro 6: Produção de cimentos portland no Brasil em 1991.

TIPO DE CIMENTO PORTLAND	PRODUÇÃO (1991)	
	Toneladas	Porcentagem
Comum e Composto	20.610.912	74,98
Alto-forno	3.380.891	12,30
Pozolânico	3.445.764	12,53
Branco	46.427	0,17
Alvenaria	6.096	0,02
TOTAL	27.490.090	100

No quadro 7 encontram-se listadas as 13 unidades produtoras de cimento portland pozolânico e as respectivas produções em 1991. A título de complementação, mostra-se no quadro 8 a natureza e o teor médio de adição pozolânica das unidades consideradas.

Quadro 7: Produção de cimento portland pozolânico nas várias fábricas nacionais em 1991.

FÁBRICA	MARCA	PRODUÇÃO EM 1991	
		Toneladas	%
Cimbagé/Canoas	Cimbagé	522.246	15,15
Itambé/Balsa Nova	Itambé	37.654	1,09
IBACIP/Barbalha	Nassau-Barbalha	155.156	4,50
Itapicuru/Codó	Nassau-MA	174.008	5,05
CIBRASA/Capanema	Nassau-PA	184.012	5,34
Itapessoca/Goiana	Nassau-PE	225.708	6,55
Itapetinga/Mossoró	Nassau-RN	193.625	5,62
Poty/Paulista	Poty-PE	195.247	5,67
Rio Branco/Rio Branco	Votoran-PR	48.220	1,40
Catarinense	Votoran-SC	554.630	16,10
Gaúcho/Esteio	Votoran-RS	421.338	12,23
Gaúcho/Pinheiro Machado	Votoran-RS	433.736	12,59
CIMEPAR/João Pessoa	Zebu	300.184	8,71
TOTAL PRODUZIDO		3.445.764	100

Fonte: SNIC(1991)

Quadro 8: Natureza e teor da adição pozolânica incorporada aos cimentos portland nacionais em 1991.

UNIDADE PRODUTORA	NATUREZA DA POZOLANA	TEOR MÉDIO *
1	Cinza volante + rejeito carbopiritoso	37
2	Cinza volante	23
3	Rocha vulcânica alterada	19
4	Rocha vulcânica alterada	15
5	Argila calcinada	30
6	Argila calcinada	40
7	Rocha vulcânica + diatomito	32
8	Argila calcinada	32
9	Cinza volante	6
10	Cinza volante	32
11	Cinza volante	30
12	Cinza volante	31
13	Argila calcinada	20
MÉDIA PONDERADA**		30

Fonte: ABCP (1991)

(*) Avaliado através de amostragens trimestrais.

(**) A média ponderada foi calculada levando-se em consideração a produção de cada unidade envolvida.

6 AS POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS

6.1 Generalidades

A história das pozolanas de argilas calcinadas é contemporânea às pozolanas naturais de origem vulcânica, tendo sido empregadas pelos romanos no preparo de argamassas de pozolana e cal, na forma de telhas ou cerâmicas moídas, via de regra em substituição às pozolanas naturais nas localidades em que estas não eram disponíveis. Também na Antiguidade, os egípcios e os hindus se valiam de argamassas de cal e argila cozida e moída, às quais atribuíam as denominações de **homra** e **surkhi**, respectivamente.

Com a introdução do cimento portland, em meados do século XIX, e em função das notáveis propriedades deste novo ligante, caracterizou-se um período de declínio das antigas argamassas de cal e, conseqüentemente, dos próprios materiais pozolânicos. Entretanto, algum tempo após a definitiva implantação da moderna manufatura do cimento portland, as pozolanas voltaram a ser utilizadas como material de construção; dessa vez, todavia, em conjunto com o clínquer portland, constituindo os **cimentos portland pozolânicos**.

Referindo-se aos primeiros cimentos portland pozolânicos com adição de argilas termicamente ativadas, LEA (1970) comenta que em 1909 era descrito na Inglaterra um cimento composto por uma íntima mistura de argila calcinada e cimento portland. Este cimento, conhecido na época por **Cimento Vermelho de Potter** (**Potter's Red Cement**) era utilizado preferencialmente nas obras expostas à ação das águas, fossem elas de origem marinha ou não. Ainda segundo LEA (op. cit.), durante um período de muitos anos, até aproximadamente 1915, a Companhia Lafarge produziu na França um cimento **"não passível de decomposição"**, cuja constituição igualmente admitia a participação de pozolanas de argilas calcinadas.

No Brasil, o início do emprego de argilas calcinadas data da época da construção da Barragem de Jupia, cuja fábrica de pozolana iniciou sua operação em 1965.

6.2 Qualificação dos Materiais Argilosos para a Obtenção de Pozolanas.

Desde muito cedo, a reatividade das argilas calcinadas foi acertadamente atribuída à desordem provocada no retículo cristalino dos argilominerais, em função do aquecimento imposto aos mesmos (ASTM, 1950). Da mesma forma, sabia-se que tanto as condições de queima quanto o tipo mineralógico do argilomineral empregado eram fatores de grande importância para a qualidade da pozolana obtida.

Deve-se aos indianos uma das mais importantes contribuições já apresentadas no tocante à ativação térmica dos argilominerais. Em 1968 era introduzida naquele país a **IS:1344 - Specification for burnt clay pozzolan** que tinha por objetivo fornecer as diretrizes gerais para a obtenção de pozolanas a partir da ativação térmica de argilas. Essa norma sintetizava os conhecimentos que de longa data vinham sendo acumulados por aquele povo, notadamente em função da importância anteriormente desempenhada pelo **surkhi** em suas construções.

Com relação ao processo de calcinação, é interessante observar que, segundo essa norma, a temperatura ótima de queima é aquela necessária tão somente à desestruturação e colapso do argilomineral, na qual os óxidos de silício, alumínio e ferro se tornam bastante reativos e distribuídos em um material de elevada área específica. Acrescenta, ainda, que a exata temperatura de queima deve ser determinada através de experimentos específicos, analisando-se as resistências e demais propriedades dos corpos-de-prova de pozolana com cal e cimento.

Todavia, em função dos estudos e conhecimentos disponíveis na época, relatava-se nessa norma as faixas de temperatura usualmente caracterizadas como mais adequadas para os principais grupos de argilominerais, as quais são reproduzidas a seguir:

- . *Esmectitas* - 600 a 800°C
- . *Caulinitas* - 700 a 800°C
- . *Ilitas* - 900 a 1000°C

Da mesma forma, acrescentava que normalmente o quimismo das argilas de melhor desempenho obedecia aos seguintes requisitos químicos, após calcinação (base seca - 105°C):

. $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	- mín. 70 %
. SiO_2	- mín. 40 %
. CaO	- máx. 10 %
. MgO	- máx. 3 %
. SO_3	- máx. 3 %
. $Na_2O + K_2O$	- máx. 3 %
. álcalis solúveis em água	- máx. 0,1%
. material solúvel em água	- máx. 1 %
. perda ao fogo	- máx. 5 %

Embora posteriormente tenha se verificado que isoladamente os parâmetros químicos não serviam para qualificar os materiais pozolânicos, ainda hoje a norma americana ASTM: C 618 (1985) - Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete igualmente preconiza alguns limites químicos. As argilas calcinadas, enquadradas no grupo N da classificação americana, devem assim obedecer aos seguintes valores:

. $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	- mín. 70 %
. SO_3	- máx. 4 %
. umidade (água livre)	- máx. 3 %
. perda ao fogo	- máx. 10 %
. álcalis disponíveis (equiv. em Na_2O)	- máx. 1,5%

De maneira similar, a recente norma brasileira NBR 12653/1992 - **"Materiais Pozolânicos"** adota as mesmas exigências químicas da ASTM: C 618. Ambas as normas impõem também valores mínimos de finura (área específica e/ou resíduo na peneira de abertura igual a $45\mu\text{m}$) e de atividade pozolânica. A norma brasileira, por exemplo, exige um máximo de 34% de resíduo na peneira de 325 mesh ($45\mu\text{m}$) e uma resistência à compressão aos 7 dias de no mínimo 6,0 MPa para as argamassas de cal e pozolana.

A inter-relação entre a finura e a reatividade das pozolanas tem sido reportada em vários trabalhos, devendo-se lembrar que ao se incrementar a finura tem-se conseqüentemente um aumento da área de reação potencial do material. A figura 15 retrata as variações encontradas por SCANDIUZZI & ANDRIOLO (1981) na água de amassamento para obtenção de igual trabalhabilidade das argamassas de cimento e nos índices de atividade pozolânica com cal e cimento de uma pozolana de argila calcinada na medida em que se alterou a sua finura.

Figura 15: Evolução dos valores de atividade pozolânica e da água de amassamento para igual trabalhabilidade de uma pozolana de argila calcinada em função de sua finura.

Estudos desenvolvidos por um grupo de pesquisadores do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas (INSA) de Lion-França (AMBROISE ET ALII, 1986) possibilitaram verificar que existe não somente uma temperatura ótima de ativação dos argilominerais, mas também uma relação pozolana/cal mais adequada para o desenvolvimento das resistências mecânicas. Da mesma forma, constataram experimentalmente que a relação água/sólido adotada nas pastas pozolana/cal é, similarmente ao verificado com o cimento portland, de fundamental importância para a definição da resistência mecânica do produto. Efetivamente, a partir de um determinado valor, na medida em que se adiciona água à mistura tem-se um decréscimo nos valores de resistência mecânica, uma vez que a água em excesso contribuirá exclusivamente para o incremento da porosidade final (figura 16).

Ainda segundo esses autores, a reatividade dos materiais argilosos ativados termicamente decresce na seguinte ordem: caulinitas > esmectitas > micas mal cristalizadas (ilitas) > micas bem cristalizadas. Por outro lado, chamam a atenção para o fato de que referida seqüência não corresponde àquela normalmente caracterizada para as argilas *in natura* ou isentas de ativação, para as quais a reatividade parece decrescer da seguinte forma: esmectitas > ilitas > caulinitas.

Figura 16: Variação da resistência à compressão aos 28 dias de misturas de metacaulinita e hidróxido de cálcio, em função do teor de água e da relação pozolana/cal adotada. A argila original era essencialmente caulinitica (98%), mal cristalizada, e foi ativada a 750°C durante 5 horas (AMBROISE ET ALII, 1986).

Os estudos experimentais desenvolvidos por ZAMPIERI (1989) possibilitaram confirmar que as argilas cauliniticas são realmente aquelas mais propícias à fabricação de pozolanas. A reatividade dos argilominerais cauliniticos está intimamente relacionada com a geração de metacaulinita, fase essa de elevado grau de desordem cristalina, amorfa aos raios X e que ocorre como pseudomorfo da caulinita (figura 17). É interessante observar que as caulinitas bem e mal cristalizadas (desordem no eixo b) comportam-se de maneira distinta quando submetidas à ativação térmica. Em geral, as caulinitas mal cristalizadas caracterizam-se por uma taxa de desidroxilação e uma atividade pozolânica ligeiramente superiores. Os experimentos levados a efeito apontam o intervalo de 750°C a 850°C como aquele mais adequado para a ativação desses argilominerais, mostrando boa concordância com os dados da literatura e com o intervalo sugerido pela norma indiana IS 1344 de 1968 (700°C a 800°C).

É oportuno ressaltar, todavia, que os intervalos preconizados relacionam-se diretamente com as condições experimentais adotadas e, por conseguinte, devem ser aceitos como valores orientativos. Em condições industriais, a temperatura de calcinação tende a ser pouco superior àquela determinada nos ensaios laboratoriais com forno estático.

Distintamente das argilas cauliníticas, as argilas esmectíticas evidenciam um ganho pouco acentuado de reatividade quando ativadas termicamente. A baixa reatividade dos argilominerais esmectíticos decorre aparentemente da manutenção parcial de suas estruturas, mesmo quando esses materiais são calcinados a temperaturas relativamente elevadas. O aspecto expansivo na hidratação e a tonalidade avermelhada do material após calcinação constituem, igualmente, aspectos indesejáveis do ponto de vista tecnológico. A calcinação no intervalo de 700°C a 800°C mostrou-se a mais adequada para a ativação desses argilominerais.

Argilas aluminosas, constituídas de misturas de caulinita e gibsita, podem também ser utilizadas para a obtenção de pozolanas. Todavia, o maior conteúdo de Al_2O_3 desses materiais confere aos mesmos uma maior refratariedade, exigindo temperaturas pouco mais elevadas para a ativação (800°C a 900°C) - figura 18.

Figura 17: Difratoograma de raios X de uma argila caulinítica bem cristalizada calcinada durante 30 minutos a diferentes temperaturas (ZAMPIERI, 1989).

Figura 18: Valores de resistência à compressão dos materiais argilosos ativados a diferentes temperaturas. Relação pozolana/cal = 1; Proporção água/sólido = 0,65 (ZAMPIERI, 1989).

6.3 A Experiência Brasileira com as Pozolanas de Argilas Calcinadas.

6.3.1 Histórico da Utilização

A história da utilização de argilas calcinadas para fins pozolânicos no Brasil remonta à época da construção da Barragem de Jupia (MS), onde a constatação de agregados potencialmente reativos com os álcalis do cimento (portadores de opala e calcedônia) tornou imperativo o uso desses materiais.

De forma a minimizar a possibilidade de ocorrência de reações expansivas do tipo álcali-agregado, decidiu-se no início da construção de Jupia por empregar cimentos com baixos teores de álcalis (da ordem de 0,2% de equivalente alcalino em Na_2O). Entretanto, a continuidade dessa prática revelou-se problemática, particularmente pela dificuldade de suprimento de grandes quantidades de cimento com tal especificação.

Posteriormente a essa etapa, os estudos de cooperação técnica desenvolvidos entre as Centrais Elétricas de Urubupungá S.A. - CELUSA - e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT - (SOUZA SANTOS, 1966; GITAHY, 1963; CASTRO SOBRINHO, 1970; ANDRIOLO, 1975) indicaram como solução mais apropriada a fabricação de pozolanas a partir de argilas cauliníticas existentes nas proximidades da obra. Provisoriamente, enquanto a fábrica de pozolana não entrasse em operação, optou-se por empregar como material pozolânico as cinzas volantes provenientes das termelétricas de Charqueadas e Candiota, ambas situadas no Rio Grande do Sul.

A figura 19, extraída de ANDRIOLO (1975), apresenta o esquema de fabricação da pozolana de argila em Jupia. A produção dessa unidade era de 240 t/dia, com um consumo térmico da ordem de 650 kcal/kg de pozolana e uma finura otimizada de 8500 cm²/g.

Em função das notáveis propriedades dessa pozolana, a sua produção foi mantida mesmo depois de concluída a Barragem de Jupia, tendo sido empregada na construção de outras importantes barragens até o ano de 1979 (Ilha Solteira-MS, Capivara-SP e Água Vermelha-MG). Pozolanas de argilas calcinadas foram também utilizadas na construção da Barragem de Tucuruí, no Pará, na qual da mesma forma ficaram evidentes os benefícios de sua utilização.

Figura 19: Fluxograma do processo de fabricação de pozolana de argila calcinada em Jupia (ANDRIOLO, 1975).

O início da produção industrial(*) de cimento pozolânico com argilas calcinadas data de 1975 e é caracterizada por uma série de interrupções, decorrentes principalmente de situações adversas de mercado e pelos custos de sua fabricação. A Cimento Itaú de Corumbá, que adquiriu a unidade de Jupia, iniciou oficialmente a sua produção em 1975 com 48.365 t e a desativou em 1979, produzindo nesse intervalo de tempo 233.567 t de cimento. Ainda em 1975, a Cia. Paraíba de Cimento Portland (CIMEPAR) produzia no Nordeste 6.527 t desse cimento, produção essa que somente viria a ser retomada em 1981.

(*) Os dados de produção apresentados fundamentam-se nas estatísticas anuais elaboradas pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC)

Em 1976, a Cimento Tupi S.A dava início à produção de cimentos pozolânicos com a adição de argilas calcinadas em Volta Redonda/RJ. No ano seguinte, todavia, essa produção era interrompida. Ao longo desses dois anos, a Cimento Tupi produziu um total de 77.906 t. Aparentemente, apesar das boas qualidades demonstradas pelo cimento pozolânico da Tupi, a sua coloração ligeiramente rosada não foi bem aceita pelos consumidores menos esclarecidos, que erroneamente interpretavam a mudança de coloração causada pela adição pozolânica como uma indicação de que se tratava de um cimento de qualidade inferior.

Em 1978, a Cia. de Cimento Itambé iniciava no Paraná a sua produção de cimento portland pozolânico, utilizando uma mistura de argila calcinada e de rejeito carbopiritoso. Esse cimento, por sua vez, foi bem aceito pelo mercado consumidor. A partir de meados de 1985, entretanto, a empresa optou por empregar cinzas volantes em substituição à antiga mistura de argila calcinada e rejeito carbopiritoso, mudança essa supostamente motivada pelos custos de produção da argila calcinada.

Em 1982, a Cia. de Cimento Portland Poty começava em Pernambuco a fabricação de cimento pozolânico com argila calcinada, registrando a expressiva produção de 211.455 t no ano.

Mais recentemente, no período de 1986 a 1989, a Cia. de Cimento Atol de Alagoas, a CIBRASA do Pará, a Itapessoca Agro-Industrial de Pernambuco e a Itapicuru Agro-Industrial do Maranhão também produziram cimentos pozolânicos com argilas termicamente ativadas.

A produção de cimentos pozolânicos com argilas calcinadas em 1991 restringiu-se a quatro unidades das regiões Norte e Nordeste: a CIMEPAR da Paraíba, a CIBRASA do Pará e a Cimento Poty e a Itapessoca Agro-Industrial, ambas de Pernambuco.

6.3.2 Aspectos Geológicos e Mineralógicos das Matérias-Primas

Os jazimentos argilosos empregados na fabricação de pozolanas são depósitos de superfície, mais freqüentemente de idade Quaternária ou Recente. Derivam da alteração intempérica de rochas de origens diversas, originalmente portadoras de significativas quantidades de minerais silicoaluminosos (notadamente feldspatos). Além dos depósitos gerados *in situ*, são também importantes aqueles formados através do transporte e acúmulo de sedimentos argilosos nas regiões topograficamente mais baixas ou nas planícies aluvionares dos rios.

Especificamente no Nordeste, empregam-se como fontes de matéria-prima sedimentos argilosos geologicamente mais antigos, de idade Terciária. Na Paraíba, utilizam-se as porções mais argilosas do Grupo Barreiras e, em Pernambuco, as intercalações argilosas que ocorrem associadas aos calcários da Formação Maria Farinha, que por sua vez estão sendo explorados para fabricação de cimento portland.

Do ponto de vista mineralógico, os materiais argilosos normalmente utilizados constituem-se de argilas cauliníticas ou, em menor proporção, de misturas de caulinitas e esmectitas. Dentre as fases associadas, destaca-se a presença de quartzo que, pelo caráter inerte e pela elevada dureza, pode comprometer a qualidade do produto final. De forma bastante secundária, ocorrem ainda feldspatos, micas, gibsitita, óxidos e hidróxidos de ferro, matéria orgânica e, excepcionalmente, pequenas quantidades de sílica amorfa ("diatomito") e carbonatos de cálcio e magnésio (calcita e dolomita).

6.3.3 Características Químicas e Físico-Mecânicas das Pozolanas de Argilas Nacionais

Os quadros 9 e 10 apresentam as composições químicas e os resultados físico-mecânicos de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras. Os dados tabelados resultam de levantamento efetuado junto à Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 1991).

Quadro 9: Análises químicas de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras.

POZOLANA	U.F.	ÓXIDOS ANALISADOS (%)								
		P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Jupiã-1	MS	1,02	69,71	20,14	5,41	1,41	0,81	n.d.	n.d.	n.d.
Jupiã	MS	1,79	65,89	25,04	4,91	n.d.	0,95	n.d.	n.d.	n.d.
T ₁	RJ	5,34	66,54	15,37	7,85	0,22	0,93	0,18	2,47	n.d.
T ₂	RJ	1,81	65,56	20,10	7,89	4,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₁	PB	1,71	75,95	15,49	3,74	2,62	0,28	0,26	0,48	n.d.
C ₂	PB	0,89	72,38	18,61	3,63	4,10	0,23	n.d.	n.d.	0,51
P ₁	PE	0,88	58,46	34,04	5,00	0,33	0,87	n.d.	n.d.	0,26
P ₂	PE	4,89	43,60	14,29	4,39	22,18	4,39	0,23	1,98	2,06
I ₁	PR	4,78	66,18	26,40	1,60	0,55	n.d.	0,09	0,47	0,21
I ₂	PR	4,64	62,44	25,09	5,96	0,83	n.d.	0,10	1,04	0,15
ESPECIFICAÇÕES ASTM		máx. 10%	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ ≥ 70%			-	-	Equiv.alcal.* máx. 1,5%		máx. 4%

* - equivalente alcalino expresso em Na₂O = Na₂O + 0,65K₂O

n.d. - não determinado

Quadro 10: Resultados físico-mecânicos de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras.

ORIGEM DA POZOLANA	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)	FINURA		ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA	
		% Retida 325 mesh (44µm)	Finura "Blaine" (cm ² /g)	Com cal (MPa)	Com cimento (%)
Jupiá-MS	2,60	13,2	6500	6,4	80
Jupiá-MS	2,53	11,6	7841	7,7	87
Jupiá-MS	2,53	7,1	9170	8,9	93
PB	2,70	9,9	7350	7,4	n.d.
PB	2,68	18,6	8380	6,8	75
PB	2,68	16,1	n.d.	8,8	76
PE ₁	2,61	33,0	6530	n.d.	75
PE ₁	2,64	22,9	11000	7,4	95
PE ₁	2,59	11,8	12725	8,1	108
PE ₂	2,64	20,3	8400	9,5	96
PE ₂	2,73	11,4	n.d.	10,5	97
PR	2,56	12,4	9145	8,9	n.d.
PR	2,51	12,0	16063	11,3	122
ESPECIFICAÇÕES ASTM	-	máx. 34%	-	mín. 5,5	mín. 75%

n.d. - não determinado

Embora não sejam disponíveis dados sobre a temperatura exata de ativação das pozolanas consideradas e, conforme se depreende da ampla variação de suas composições químicas, se trate de argilas com diferentes tipos e conteúdos de argilominerais e, portanto, com teores distintos de fases potencialmente ativas, algumas conclusões mais gerais podem ser extraídas:

. as pozolanas de argilas calcinadas exigem finuras mínimas da ordem de 7000 cm²/g para manifestarem mais intensamente as suas propriedades pozolânicas;

. para iguais níveis de finura, as pozolanas mais quartzosas tendem a exibir uma reatividade menor, em decorrência do caráter inerte dessa fase; e

. embora exista uma boa correlação entre as atividades com cal e cimento para uma dada pozolana, esses dois índices não mostram boa linearidade quando se passa a considerar amostras de procedências diversas. Acredita-se, neste particular, que tais discrepâncias decorram em grande parte das diferenças de compatibilidade entre a pozolana e o cimento considerado.

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da pesquisa foram selecionadas as pozolanas de argila produzidas industrialmente pelos Grupos Votorantim - NE (POTY) e Brennand (CIMEPAR), além de uma argila caulinítica de elevada pureza (caulim comercial).

Na CIMEPAR faz-se uma lavra seletiva de porções mais argilosas do Grupo Barreiras, de idade Terciária, que ocorre nas vizinhanças da fábrica de João Pessoa/PB. O Grupo Barreiras é constituído por uma seqüência afossilífera, composta predominantemente de arenitos siltico-argilosos, argilas areno-siltosas e leitos conglomeráticos com preponderância de cores avermelhadas e ocorrências de intercalações cauliníticas de cores esbranquiçadas (SCHOBENHAUS ET ALII, 1984).

Na fábrica da POTY, situada em Paulista/PE, as argilas empregadas para a fabricação de pozolanas ocorrem como intercalações no corpo calcário explorado para a fabricação de cimento (argila Pancum). O jazimento calcário utilizado por essa fábrica situa-se na Formação Maria Farinha, de idade Terciária, composta de uma seqüência fossilífera de calcários quase puros e calcários argilosos e dolomíticos, dispostos em camadas, com espessuras variando de centímetros a poucos metros. Os calcários argilosos, dos quais se extrai a argila para a produção de pozolana, colocam-se na parte superior da Formação, sendo capeados por depósitos areno-argilosos do Grupo Barreiras (SCHOBENHAUS ET ALII, 1984).

Nas duas unidades, os materiais de interesse são extraídos com o auxílio de tratores e pás-carregadeiras e, a seguir, transportados com caminhões para pilhas de homogeneização e pré-secagem ao tempo. Quando necessário, sofrem um processo de "destorroamento" (redução granulométrica) e são enviados, via correia alimentadora, para os fornos de calcinação, os quais operam a temperaturas da ordem de 700 a 800°C. Os fornos empregados para a ativação dessas argilas são fornos rotativos

de grandes dimensões, originalmente concebidos para a produção de clínquer portland (via seca na CIMEPAR e via úmida na POTY).

A calcinação das argilas é realizada a partir da queima de óleo combustível ou misturas de carvão vegetal e óleo combustível, com um consumo energético que varia de 450 a 650 kcal/kg de pozolana.

Após o processo de queima, o material apresenta-se na forma de nódulos subcentimétricos a centimétricos, sendo armazenados em grandes pilhas até o momento da moagem. As pozolanas são cominuadas em moinhos de bolas, juntamente com o clínquer ou isoladamente. Neste último caso, são encaminhadas para silos especiais de armazenamento, para posterior comercialização. As duas amostras consideradas na atual pesquisa são amostras industriais, extraídas dos silos de pozolana dessas unidades.

A caulinita de elevada pureza foi obtida junto à **Mineração MM** de Embu-Guaçu/SP. O caulim comercializado por essa empresa é obtido através do desmonte hidráulico e posterior beneficiamento (secagem e peneiramento) de porções pegmatíticas alteradas, que ocorrem encaixadas em xistos rítmicos proterozóicos, pertencentes ao Grupo Açungui (VIEIRA, 1989). A ativação térmica dessa amostra foi realizada em forno estático de laboratório, a temperatura de 800°C, durante 30 minutos.

No preparo dos cimentos experimentais foram utilizados clínqueres industriais de características composicionais e mineralógicas diversas, obtidos junto às seguintes unidades de produção: **Companhia Paraíba de Cimento Portland - CIMEPAR, Companhia Poty da Paraíba - CIPASA, Companhia de Cimento Poty e Cimento Planalto S.A. - CIPLAN.**

A parte experimental foi desenvolvida em etapas, nas quais, com variáveis reduzidas ou mais facilmente controláveis, foram focalizados os vários aspectos de interesse.

Nos fluxogramas que se seguem são detalhadas as várias etapas da pesquisa, os objetivos propostos e o procedimento experimental escolhido. Apresenta-se, da mesma forma, os ensaios envolvidos em cada fase e as técnicas de investigação selecionadas.

O estudo experimental está fundamentado principalmente em ensaios de caracterização mineralógica, envolvendo as técnicas de difratometria de raios X (DRX), análises termodiferencial e termogravimétrica (ATD-TG), microscopia óptica de luz refletida (MLR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e em ensaios químicos, físicos e físico-mecânicos de resistência à compressão.

1^a ETAPA

Objetivo:

. Preparação e caracterização das amostras selecionadas

2ª ETAPA

Objetivos:

- . Estudo em separado das três pozolanas selecionadas, com vistas a avaliar suas reatividades e capacidades de fixação de Ca(OH)_2 .
- . Acompanhamento e análise das reações pozolânicas no sistema pozolana/cal.
- . Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para avaliar a qualidade e reatividade das pozolanas.

3ª ETAPA

Objetivos:

- . Estudo da influência da constituição e reatividade de diferentes pozolanas sobre o desempenho mecânico e hidratação de um cimento específico.

4ª ETAPA

Objetivos:

- . Análise da influência da composição mineralógica do clínquer portland sobre o desempenho dos cimentos portland com argilas termicamente ativadas.

Para a interpretação dos gráficos de difratometria de raios X foram utilizadas as fichas constantes do "Powder Diffraction File" elaborado pela "JCPDS - International Centre for Diffraction Data (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)". Durante a caracterização difratométrica das fases do clínquer portland e dos produtos de hidratação do cimento portland empregaram-se também os dados apresentados por TAYLOR (1964). Da mesma forma, recorreu-se aos dados e procedimentos descritos por THOREZ (1976) e SOUZA SANTOS (1975) durante a análise e identificação dos argilominerais.

A interpretação das curvas termodiferenciais e termogravimétricas, por sua vez, está lastreada nos trabalhos de MACKENZIE (1970), HUTCHISON (1974) e RAMACHANDRAN (1969). Este último autor, em particular, exhibe os termogramas típicos dos vários materiais e produtos de hidratação relacionados com o cimento portland.

Nas diversas etapas da pesquisa procurou-se, sempre que possível, realizar os ensaios segundo as diretrizes e métodos de ensaio normalizados pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Na ausência de um procedimento normalizado nacional, optou-se por seguir as metodologias preconizadas pela ASTM (American Society for Testing and Materials) e os procedimentos internos utilizados pela ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland).

Apresenta-se, na seqüência, os métodos de ensaio empregados no transcorrer do estudo:

- NBR 6474/84 - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó
- Determinação da Massa Específica.
- NBR 7224/84 - Cimento Portland e Outros Materiais em Pó
- Determinação da Área Específica.
- NBR 11579/91 - Cimento Portland
- Determinação da Finura por Meio da Peneira 75 μm
(n° 200).

NBR 11580/91 - Cimento Portland
- Determinação da Água da Pasta de Consistência Normal.

NBR 11581/91 - Cimento Portland
- Determinação dos Tempos de Pega.

NBR 7215/91 - Cimento Portland
- Determinação da Resistência à Compressão.

Procedimento ABCP - Determinação da Finura por Meio da Peneira 45 μm (n° 325) em Peneirador Aerodinâmico.

NBR 5751/77 - Cimentos
- Método de Determinação de Atividade Pozolânica em Pozolanas.

NBR 5743/90 - Análise Química de Cimento Portland
- Determinação da Perda ao Fogo.

NBR 7227/90 - Análise Química de Cimento Portland
- Determinação do Óxido de Cálcio Livre pelo Etileno Glicol.

NBR 8347/90 - Cimento Portland Pozolânico
- Análise Química.

NBR 9203/85 - Cimento Portland Comum e Clínquer
- Análise Química por Complexometria.

NBR 5745/90 - Análise Química de Cimento Portland
- Determinação de Anidrido Sulfúrico.

ASTM C 114/88 - "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement" (álcalis solúveis).

Procedimento ABCP - Determinação do Dióxido de Titânio por Colorimetria.

A elaboração dos cimentos experimentais obedeceu à seguinte sistemática:

. secagem dos nódulos de clínquer em estufa, a 100°C, durante 16 horas;

. resfriamento e posterior fragmentação em britador laboratorial de mandíbulas; após este procedimento, os fragmentos de clínquer foram reduzidos a dimensões inferiores a 1,2mm;

. moagem, em moinho laboratorial de bolas, até uma finura "Blaine" de aproximadamente 350 m^2kg^{-1} , finura essa compatível com os valores encontrados nos cimentos comerciais; durante a moagem adicionou-se 4% em massa de

gipsita natural, a qual foi cominuída juntamente com o clínquer;

- . uma vez que a capacidade do moinho de bolas era de apenas 10 kg, os cimentos foram preparados em etapas; para a finura estabelecida, o tempo de moagem de cada etapa foi de aproximadamente 2 horas;

- . após a moagem, os cimentos puros (clínquer + gesso) produzidos nas várias etapas foram homogeneizados durante 2 horas, em homogeneizador mecânico (em "V") com capacidade para 250 litros;

- . para a produção dos cimentos compostos (com adição de pozolanas) utilizou-se uma balança semi-analítica com capacidade de 6 kg, na qual foram pesadas as quantidades desejadas do cimento puro (clínquer + gesso) e pozolana;

- . após a pesagem, os cimentos compostos foram homogeneizados por cerca de 40 minutos em homogeneizador mecânico (também em "V") com capacidade de 50 litros;

- . para a realização dos ensaios foram preparados 5 kg de cada cimento composto, totalizando 200 kg de cimentos laboratoriais.

Para a realização dos ensaios de difratometria de raios X e das análises termodiferenciais e termogravimétricas, as pastas e argamassas hidratadas foram fragmentadas manualmente em almofariz de ágata e, na seqüência, transferidas para pequenos recipientes de vidro (4 cm de altura). Com o intuito de interromper a hidratação e minimizar o processo de carbonatação, os recipientes foram completados com álcool etílico p.a. e, a seguir, vedados. Imediatamente antes dos ensaios, as amostras foram cominuídas manualmente até não exibirem resíduo na malha de 200 "mesh" (75 μ m) e, posteriormente, secas em lâmpada infravermelha durante 30 minutos.

Particularmente na primeira etapa da pesquisa, onde dentre outros objetivos se procurou investigar e comparar a reatividade das três pozolanas selecionadas, adotou-se uma sistemática de estudo específica e não normalizada.

O procedimento em questão envolveu a moldagem de pequenos corpos-de-prova cilíndricos (2 cm de diâmetro x 4 cm de altura) com pastas com diferentes conteúdos de pozolana e cal. Os

minicorpos-de-prova, com variadas proporções de pozolana e cal, foram utilizados primeiramente por um grupo de pesquisadores do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas (INSA) de Lion-França (AMBROISE ET ALII, 1985), que procuravam identificar o teor de Ca(OH)_2 mais indicado para se obter o máximo de resistência mecânica dessas misturas.

Embora os minicorpos-de-prova de pozolana e cal mostrem valores de resistência à compressão com maiores dispersões que os tradicionais corpos de prova de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura (mais afetados por problemas moldagem/desmoldagem, paralelismo de bases, etc), os mesmos proporcionam uma redução significativa na quantidade de material a ser ensaiado. Tal fato os torna particularmente adequados para trabalhos laboratoriais nos quais, com certa frequência, a quantidade de amostra é um fator limitante.

O procedimento de elaboração desses minicorpos-de-prova obedeceu às seguintes etapas:

- . confecção de moldes de aço inoxidável de 2cm de diâmetro e 4cm de altura;
- . revestimento da parte interior do molde por uma fina camada de material plástico; tal recurso é de grande utilidade na desemformação, uma vez que evita a aderência do corpo-de-prova ao molde e o mesmo pode ser extraído manualmente e sem sofrer qualquer dano;
- . fixação do molde, já revestido internamente com plástico, em uma base de vidro de 4 x 4 cm com o auxílio de uma massa plástica não reativa ("massa de modelar");
- . secagem da pozolana e da cal (p.a.) em estufa, a 80°C, durante 2 horas;
- . resfriamento em dessecador por 30 minutos;
- . pesagem, em balança analítica, das quantidades necessárias ao ensaio; em geral, 100-125 g de material (pozolana + cal) são suficientes para moldar cinco corpos de prova;
- . mistura e homogeneização manual dos materiais, em almofariz de porcelana, durante 10 minutos;

. adição da água de amassamento e nova homogeneização da mistura até a obtenção de uma pasta uniforme (cerca de 15 minutos);

. moldagem dos corpos-de-prova, valendo-se para tanto tão somente da pressão dos dedos; o preenchimento dos moldes é feito em camadas, geralmente duas ou três, evitando-se a formação de bolhas, vazios e de eventuais descontinuidades entre as camadas; ao final, pode-se recorrer a uma "mesa vibratória" para a retirada das bolhas de ar residuais;

. manutenção dos corpos-de-prova nos moldes, os quais permanecem imersos em água por 7 dias a temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$; com o objetivo de minimizar a carbonatação eventual do hidróxido de cálcio, mantém-se uma lâmina de água de aproximadamente 10cm de espessura recobrendo os moldes; por outro lado, para se evitar a dissolução do hidróxido de cálcio dos corpos-de-prova, utiliza-se um banho saturado nessa substância;

. desemformação após 7 dias de cura em água; optou-se pela desemformação após esse período de tempo em vista da necessidade de uma resistência mínima para o adequado manuseio dos corpos de prova;

. retorno ao processo de cura em água, até a conclusão do período de reação estipulado (28 ou 91 dias);

. interrupção do processo de cura (retirada dos corpos-de-prova do banho);

. capeamento dos corpos-de-prova, utilizando-se uma mistura de enxofre fundido e areia quartzosa finamente moída; o capeamento dos corpos-de-prova tem se revelado prática recomendável quando se pretende melhor acabamento e paralelismo das bases e, conseqüentemente, uma menor dispersão de valores;

. manutenção dos corpos-de-prova ao ar, durante aproximadamente 4 horas, para eliminação da água em excesso;

. avaliação da resistência à compressão em prensa hidráulica;

. após a ruptura, os corpos-de-prova são investigados por DRX, ATD-TG e MEV para a caracterização da microtextura e dos produtos de reação formados.

São mostradas, a seguir, as características gerais dos principais instrumentos analíticos empregados no decorrer da pesquisa, bem como uma descrição sucinta das condições de operação.

. Difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Geigerflex, equipado com goniômetro de varredura horizontal e tubo de cobre de 1,5 kW de potência.

Condições analíticas:

. radiação		k alfa do cobre
. tensão		35kV
. corrente		15 mA
. fenda receptora		0,30 mm
. fenda divergente		1/2°
. fenda de espalhamento		1/2°
. velocidade de varredura		
do goniômetro		2°/min
. velocidade de registro		
do papel		20 mm/min
. intensidade de registro	..	8x10 ² ou 1x10 ³
		contagens/s
. método		do pó, com lâminas vazadas de alumínio

. Aparelho de Análises Termodiferencial e Termogravimétrica, marca Rigaku, modelo Thermoflex, dotado de forno de alta temperatura (até 1500°C) e microprocessador (TAS 100).

Condições analíticas:

. taxa de aquecimento		10°C/min
. sensibilidade do ATD		25, 50 ou 100µV
. sensibilidade do ATG		20 mg
. inerte utilizado		alfa Al ₂ O ₃
. termopar		platina-ródio
. cadinho		platina-ródio
. capacidade do cadinho		0,05 cm ³
. massa das amostras		+/- 30 mg
. velocidade do papel		2,5 mm/min

. Prensa hidráulica para medição da resistência à compressão, marca Tokyo, modelo AMB 20, com capacidade máxima de 20 toneladas.

. atividade pozolânica com cal (NBR 5751):
 velocidade de carregamento = 0,33 kgf/cm²/s
 (65kgf/10s; 19,64cm²)

. atividade pozolânica com cal:
 (minicorpos de 2x4 cm)
 velocidade de carregamento = 2,07 kgf/cm²/s
 (65kgf/10s; 3,14cm²)

. Prensa hidráulica para medição da resistência à compressão, marca EMIC, modelo MECA 20, com capacidade máxima de 20 toneladas.

. **corpos-de-prova de argamassa de cimento (NBR 7215):**
velocidade de carregamento = $2,55 \text{ kgf/cm}^2/\text{s}$
($500 \text{ kgf}/10 \text{ s}; 19,64 \text{ cm}^2$)

. Microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM T 300, com ampliação máxima de 200.000 vezes e resolução de 6 nm ($60\text{\AA}$); opera com elétrons secundários e elétrons retroespalhados;

. Espectrômetro de energia dispersiva (EDS), marca Tracor Northern, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura;

. Fotomicroscópio óptico da Carl Zeiss, modelo III, com recursos para luz transmitida e refletida e ampliações entre 40 e 1000x;

. Mufla de laboratório, marca QUIMIS, com aquecimento elétrico e temperatura máxima de 1200°C ;

. Deve-se salientar, adicionalmente, que durante as etapas de preparação e caracterização das amostras foram utilizados os recursos instrumentais dos laboratórios de análises químicas (complexometria, gravimetria, fotometria de chama e espectrometria de raios X) e físico-mecânicas (britador de mandíbulas, moinho de bolas, homogeneizadores, permeabilímetro "Blaine", picnômetro, etc.).

É oportuno registrar, finalmente, que todos os equipamentos listados fazem parte dos laboratórios técnicos da **Associação Brasileira de Cimento Portland**, em cujas dependências se desenvolveu toda a parte experimental da pesquisa.

8 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SELECIONADAS

8.1 Clínqueres

Na tabela 1 são mostradas as composições químicas dos quatro clínqueres selecionados, bem como os teores de CaO não combinado (CaO livre), os equivalentes alcalinos e os teores de álcalis solúveis em água.

Tabela 1: Análises químicas dos clínqueres selecionados.

Óxidos analisados (%)	Clínquer			
	CIM	CPA	POT	CPN
Perda ao fogo	0,86	0,79	0,70	0,66
SiO ₂	19,02	20,59	20,42	20,79
Al ₂ O ₃	6,38	4,70	6,28	4,93
Fe ₂ O ₃	3,57	4,16	2,78	2,78
CaO	61,93	63,18	62,42	63,39
MgO	4,69	3,05	2,50	4,20
Na ₂ O	0,03	0,04	0,06	0,22
K ₂ O	0,92	0,85	1,45	1,06
TiO ₂	0,49	0,22	0,28	0,28
P ₂ O ₅	0,35	0,68	0,32	0,12
SO ₃	1,09	1,00	1,43	0,91
Total	99,33	99,26	98,64	99,34
CaO livre (não combinado)	1,20	1,26	1,43	0,90
Equivalente alcalino* (em Na ₂ O)	0,63	0,59	1,00	0,91
Álcalis solúveis em H ₂ O	Na ₂ O	0,03	0,03	0,04
	K ₂ O	0,86	0,68	0,85

(*) Equivalente alcalino em Na₂O = Na₂O + 0,65K₂O

Os clínqueres analisados exibem quimismos normais, sendo as diferenças observadas decorrentes de oscilações de composição das matérias-primas e/ou de variações nos parâmetros de dosagem.

O teor de CaO livre dos mesmos é baixo (0,90% a 1,43%), o que também evidencia um processo de produção adequado. O equivalente alcalino (que reflete o teor de álcalis) é maior nos clínqueres POT(1,00%) e CPN(0,91%) e inferior nos clínqueres CIM(0,63%) e CPA(0,59%). Distintamente das pozolanas, do total de álcalis dos clínqueres, cerca de 45% a 100% do Na_2O e 68% a 93% do K_2O são solúveis em água e podem participar de reações do tipo álcali-agregado.

Para melhor discriminação das amostras, apresentam-se na tabela 2 as composições mineralógicas potenciais (segundo BOGUE, 1947) e os principais parâmetros de dosagem e controle empregados pela indústria cimenteira (Fator de Saturação de Cal - "FSC", Módulo de Sílica - "MS" e Módulo de Alumina - "MA").

Tabela 2: Composição mineralógica potencial e parâmetros de dosagem dos clínqueres.

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POTENCIAL (BOGUE)				
Constituinte mineralógico	Clínquer			
	CIM	CPA	POT	CPN
C ₃ S (%)	57,79	61,15	50,26	62,06
C ₂ S (%)	13,55	15,65	24,19	15,30
C ₃ A (%)	11,38	5,66	12,64	8,71
C ₄ AF (%)	11,39	13,23	8,98	8,83
MgO (%)	4,69	3,05	2,50	4,20
CaO livre (química) (%)	1,20	1,26	1,43	0,90
PARÂMETROS DE DOSAGEM				
FSC*	0,98	0,96	0,94	0,96
MS**	1,9	2,3	2,3	2,7
MA***	1,8	1,1	2,3	1,8

(*) Fator de Saturação de Cal (FSC)

$$FSC = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

(**) Módulo de Sílica (MS)

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

(***) Módulo de Alumina (MA)

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

O FSC relaciona o teor de óxido de cálcio total com os óxidos de silício, alumínio e ferro, indicando indiretamente a proporção C₃S/C₂S potencial do clínquer. Assume o valor unitário quando o teor de C₃S é máximo (clínquer isento de C₂S) e não se observa CaO livre no clínquer.

O MS expressa a proporção entre o óxido de silício e a somatória dos óxidos de alumínio e ferro. Permite avaliar a proporção de silicatos cálcicos (C₃S + C₂S) em relação aos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos (C₃A + C₄AF - "fase intersticial"). Os valores de MS variam de 2,0 a 3,0 e, mais freqüentemente, de 2,4 a 2,7.

O MA relaciona os óxidos de alumínio e ferro, retratando a proporção C_3A/C_4AF do clínquer. Os valores de MA situam-se em geral entre 1,2 e 3,2, sendo os valores entre 1,4 e 1,6 aqueles mais comuns. Aos mais altos valores de MA associam-se os teores mais expressivos de C_3A .

Os cálculos potenciais, apesar de largamente utilizados e até empregados em normas de cimento, não revelam a real composição mineralógica do clínquer portland. As diferenças entre os valores reais e aqueles calculados através da análise química decorrem da desobediência das premissas do próprio método e da propagação dos erros da análise química elementar (MARCIANO ET ALII, 1987).

As formulações introduzidas por Bogue em 1929 (in BOGUE, 1947), ainda freqüentemente utilizadas, pressupõem temperaturas de clinquerização da ordem de $2000^{\circ}C$, uma perfeita combinação dos óxidos e a existência de condições de equilíbrio físico-químico durante as etapas de queima e resfriamento. Na prática industrial estas condições efetivamente não ocorrem. A temperatura de clinquerização é da ordem de $1450^{\circ}C$ e a combinação dos óxidos se faz preferencialmente por reações de estado sólido e bastante distantes das condições de equilíbrio ideais (efeito de heterogeneidades, partículas grosseiras, reconversões, etc).

Por outro lado, os cálculos potenciais admitem a formação de compostos puros (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), desconsiderando a importante participação dos "elementos menores" (K_2O , Na_2O , MgO , TiO_2 , P_2O_5 , etc) e a presença de sulfatos alcalinos. O silicato tricálcico dos clínqueres industriais é, por essa razão, denominado mais propriamente de alita (" C_3S impuro") e o silicato bicálcico de belita (" C_2S impuro").

Objetivando-se determinar de forma mais precisa as composições mineralógicas dos clínqueres selecionados, realizaram-se ensaios complementares ao microscópio óptico de

luz refletida. Utilizou-se, para esse fim, a metodologia apresentada por MARCIANO ET ALII (1987). As composições mineralógicas foram calculadas após a contagem de cerca de 4000 pontos, em malha regular, sobre seções previamente atacadas com reagentes específicos ("etchings"). As amostras empregadas neste caso exibem uma granulometria de 0,3 a 2,0 mm e são obtidas a partir da fragmentação e peneiramento dos nódulos inteiros de clínquer. A tabela 3 sintetiza os resultados obtidos.

Tabela 3: Constituição mineralógica dos clínqueres (microscopia de luz refletida).

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (MICROSCOPIA) *				
Constituinte mineralógico (%)	Clínquer			
	CIM	CPA	POT	CPN
Alita	59,1	63,4	56,3	72,6
Belita	18,2	18,0	24,2	8,6
Fase intersticial {	C ₃ A	8,6	2,7	10,4
	C ₄ AF	11,1	14,6	6,7
Periclásio	2,8	0,8	1,3	2,6
CaO livre	0,2	0,5	1,1	0,7
Alita + Belita (%)	77,3	81,4	80,5	81,2
Fase intersticial (%)	19,7	17,3	17,1	15,5
Alita/Belita	3,2	3,5	2,3	8,4
C ₃ A/C ₄ AF	0,8	0,2	1,6	1,2

(*) Obtida pelo método de contagem de pontos, segundo metodologia apresentada por MARCIANO et alii (1987)

Com base na constituição mineralógica determinada microscopicamente pode-se tecer as seguintes considerações:

. o clínquer CPN caracteriza-se por exibir o conteúdo mais expressivo de alita (72,6%) e, conseqüentemente, a mais alta relação alita/belita (8,4); o clínquer POT, por outro lado, mostra o menor teor de alita (56,3%) e a menor relação alita/belita (2,3);

. os conteúdos de alita e belita dos clínqueres CIM e CPA são bastante próximos, notando-se entretanto um teor pouco superior de alita no clínquer CPA (63,4%);

. os teores de C_3A dos clínqueres decrescem na seguinte ordem: POT(10,4%) > CIM (8,6%) ~ CPN (8,5%) > CPA (2,7%);

. coerentemente com os valores de "Módulo de Sílica" (MS), o teor de fase intersticial é menor no clínquer CPN (15,5%) e maior no clínquer CIM (19,7%); os teores determinados para os clínqueres CPA e POT são praticamente coincidentes (17,3% e 17,1%, respectivamente); e

. os teores de periclásio são mais expressivos nas amostras CIM (2,8%) e CPN (2,6%), confirmando as tendências químicas; é oportuno comentar que parte do MgO (até cerca de 1,5%) entra em "solução sólida" no clínquer, não se cristalizando sob a forma de periclásio (MgO livre).

A técnica microscópica tem se revelado de grande potencialidade também no estudo e avaliação da microtextura do clínquer portland, possibilitando a determinação de importantes parâmetros mineralógicos (dimensão e forma dos cristais, grau de decomposição, existência de heterogeneidades, etc). As análises neste caso são processadas em seções polidas, elaboradas com nódulos inteiros e representativos da amostra considerada. Da mesma forma como no estudo quantitativo, é necessário o emprego de reagentes específicos (HNO_3 , NH_4Cl , etc) para por em evidência as feições de interesse (ABCP, 1984; SHUKUZAWA & ZAMPIERI, 1986).

Através desses estudos foi possível determinar as principais características mineralógicas dos clínqueres em questão (tabela 4).

Tabela 4: Características mineralógicas dos clínqueres considerados.

		CLÍNQUER			
		CIM	CPA	POT	CPN
ALITA (C ₃ S)	Forma	Pseudo-hexagonais e equidimensionais; no tam-se alguns cristais ligeiramente alongados	Pseudo-hexagonais e equidimensionais	Pseudo-hexagonais e equidimensionais; no tam-se alguns cristais ligeiramente alongados	Pseudo-hexagonais e equidimensionais
	Idiomorfismo	Subidiomórficos	Idiomórficos	Subidiomórficos a xenomórficos	Idiomórficos a subidiomórficos
	Grau de decomposição	Cristais com bordas retilíneas a sub-retilíneas, localmente com C ₂ S secundário associado	Cristais com bordas retilíneas a sub-retilíneas, raramente com C ₂ S secundário associado	Cristais com bordas sub-retilíneas, frequentemente com C ₂ S secundário associado	Cristais com bordas retilíneas a sub-retilíneas, localmente com C ₂ S secundário associado
	Dimensão média (µm)	40	55	35	30
BELITA (C ₂ S)	Forma	Geminados, em início de digitação e, secundariamente, digitados ou arredondados	Geminados, arredondados, "ameboideais" ou, localmente, em início de digitação	Digitados ou, em menor proporção, em início de digitação	Geminados, arredondados ou, subordinadamente, em início de digitação
	Distribuição	Dispersos ou, subordinadamente, em poucos agrupamentos individualizados	Agrupados em zonas individualizadas ou, secundariamente, dispersos	Agrupados em zonas individualizadas ou irregulares e, em menor proporção, dispersos	Cristais relativamente pouco frequentes, encontrados em zonas individualizadas ou, em menor proporção, dispersos
FASE INTERSTICIAL	Grau de cristalização	Cristalizada e localmente semicristalizada	Semicristalizada a vítrea	Cristalizada	Cristalizada e localmente semicristalizada
	Incorporação de álcalis (C ₃ A prismático)	Suspeita-se da ocorrência localizada	Não observado	Pouco freqüente	Muito freqüente
POROSIDADE (%)		19	19	31	22

Nas fotos 7 a 10, obtidas ao microscópio polarizador de luz refletida, destaca-se a microtextura típica dos quatro clínqueres selecionados. As fotomicrografias foram obtidas sob condições padronizadas (aumento de 400x), mostrando com nitidez as diferenças na dimensão e no grau de idiomorfismo dos cristais.

FOTO 07: Clínquer "CIM"

FOTO 08: Clínquer "CPA"

FOTO 09: Clínquer "POT"

FOTO 10: Clínquer "CPN"

Fotos 7 a 10: Aspecto comparativo dos quatro clínqueres selecionados, investigados com igual aumento (400x) ao microscópio de luz refletida. Notar as diferenças na dimensão e no grau de idiomorfismo dos cristais de alita e belita.

Ataque: HNO_3 0,1% em álcool (5 s) + NH_4Cl 0,02% em água (20 s).

Simbologia: A = alita; B = belita; P = poros; M = periclásio;
F = fase intersticial ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$); R = resina.

Fundamentando-se nas características texturais e mineralógicas observadas pode-se reconstituir as principais condições de fabricação dos clínqueres (KIHARA, 1973; KIHARA ET ALII, 1990).

As considerações relativas à moagem das matérias-primas são fundamentadas na ocorrência e frequência dos agrupamentos de cristais de belita (C_2S) e cal livre (CaO) no clínquer. Grãos grosseiros silicosos ($>44\mu m$) e de calcário ($>125\mu m$) não são perfeitamente assimilados durante a queima, proporcionando o surgimento de zonas reliquias e indesejáveis de belita e CaO livre, respectivamente.

As condições de homogeneização das matérias-primas vão condicionar, por outro lado, a ocorrência ou não de heterogeneidades texturais nos clínqueres. Condições inadequadas de homogeneização são usualmente caracterizadas por zonas grandes e irregulares de belita, não raramente bordejadas por regiões ricas em CaO livre.

As condições de queima (*tempo e temperatura de clínquerização*) podem ser avaliadas em função do desenvolvimento e das formas dos cristais de alita (C_3S). Cristais de formas aproximadamente eqüidimensionais e com dimensão média próxima de $30-40\mu m$ são comumente observados sob condições normais de queima. Feições de "exsolução" nos cristais de alita e a ocorrência de fases metálicas ou reduzidas são características de uma queima sob atmosfera redutora.

Da mesma forma, a estabilidade dos silicatos cálcicos (alita e belita) fornece informações sobre a velocidade do primeiro resfriamento (*processado entre o final da zona de queima e a boca de saída do forno*), enquanto o grau de cristalização da fase intersticial possibilita avaliar as condições do segundo resfriamento (*resfriador industrial*).

Com base nas considerações anteriores, apresenta-se na tabela 5 as principais condições de fabricação dos clínqueres.

Tabela 5: Reconstituição das condições de fabricação dos clínqueres.

		CLÍNQUER			
		CIW	CPA	POT	CPN
Moagem das matérias-primas	Grãos silicosos	Aceitável	Insatisfatória	Deficiente	Aceitável
	Calcário	Normal	Normal	Normal	Normal
Homogeneização das matérias-primas		Normal	Normal	Insatisfatória	Normal
Condições de queima	Tempo	Normal	Normal a longo	Normal	Normal
	Temperatura	Normal (a alta)	Normal	Normal (a alta)	Normal
Condições de resfriamento	Saída do forno (1450-1250°C)	Normal a lento	Normal	Lento	Normal
	Resfriador industrial (1250-50°C)	Normal a lento	Normal a rápido	Lento	Normal a lento
Atmosfera do forno		Oxidante	Oxidante	Oxidante	Oxidante

(*) Segundo sistemática adotada pelo Departamento de Físico-Química da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

8.2 Pozolanas

Na tabela 6 são apresentadas as composições químicas das três pozolanas selecionadas. Incluem-se também nesta tabela os resultados de álcalis solúveis, sílica livre, CaO livre e algumas especificações preconizadas pela NBR 12653/92.

Tabela 6: Análises químicas das pozolanas consideradas.

ÓXIDOS ANALISADOS (%)		POZOLANA			ESPECIFICAÇÕES NBR 12653
		A	B	C	
Perda ao fogo		8,03	1,39	0,94	máx. 10%
SiO ₂		47,99	73,80	49,94	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ ≥ 70%
Al ₂ O ₃		14,38	19,49	41,77	
Fe ₂ O ₃		4,34	3,91	3,71	
CaO		16,75	0,61	0,56	
MgO		3,49	n.d.	n.d.	Equiv. alcal.* máx. 1,5%
Na ₂ O		0,35	0,02	0,03	
K ₂ O		2,78	0,06	1,15	
TiO ₂		0,56	1,47	0,32	
SO ₃		1,43	n.d.	n.d.	máx. 4%
Total		100,10	100,75	98,42	
álcalis solúveis em H ₂ O	Na ₂ O	0,002	0,001	0,001	-
	K ₂ O	0,02	n.d.	0,003	-
Sílica livre** (quartzo)		17,66	51,24	1,84	-
CaO livre		0,39	n.d.	n.d.	-

n.d. = não detectado

(*) Equivalente alcalino em Na₂O = Na₂O + 0,65K₂O

(**) Obtida por dissolução seletiva com ácido pirofosfórico (ABCP, 1988)

Fundamentando-se nos dados tabelados pode-se tecer as seguintes considerações:

. a pozolana A (POZ A) distingue-se das demais por exibir um elevado teor de CaO (16,75%), uma perda ao fogo expressiva (8,03%) e um certo conteúdo de CaO livre (0,39%); os álcalis são também mais expressivos nessa pozolana (equivalente alcalino = 2,16%);

. o teor de quartzo das pozolanas, avaliado pelos resultados de sílica livre, é bastante variável e decresce na seguinte ordem: POZ B (51,24%) > POZ A (17,66%) > POZ C (1,84%); por ser uma fase pozolanicamente inerte e de elevada dureza, o quartzo, quando em teores elevados, atua negativamente sobre a qualidade e reatividade das pozolanas;

. distintamente dos clínqueres, a parcela de álcalis das pozolanas de argilas que efetivamente entra em solução é pequena: 0,6% a 5% do total de Na_2O e 0 a 2,6% do total de K_2O ;

. no que diz respeito às especificações químicas da NBR 12653, verifica-se que apenas a POZ A não as obedece integralmente; a somatória dos óxidos de silício, alumínio e ferro e o valor de perda ao fogo dessa pozolana são próximos aos limites da norma, sendo o equivalente alcalino superior ao valor especificado.

Objetivando um melhor conhecimento das transformações mineralógicas induzidas pelo processo de calcinação e da mineralogia original das argilas (antes da queima), foram realizados ensaios de caracterização mineralógica também com os materiais de partida ("in natura").

As análises efetuadas revelam que as argilas B e C são constituídas preferencialmente de argilominerais cauliníticos, ocorrendo, em menor proporção, quartzo, mica (sericita), hematita e clorita (figuras 22 e 24).

A caulinita da amostra B exibe uma pior cristalinidade (maior desordem segundo o eixo b), conforme atesta a assimetria do pico determinado entre $2\theta = 20$ e 22° . As caulinitas melhor cristalizadas, como a amostra C, apresentam no mesmo intervalo angular três picos bem definidos.

Com o processo de queima (temperaturas da ordem de 800°C), registra-se a transformação da caulinita em metacaulinita, esta última de elevado grau de desordem cristalina, amorfa aos raios X e que ocorre como pseudomorfo da caulinita (figuras 23 e 25). O "halo de amorfização" observado entre 15 e 30° (ver pozolana C) é característico dessa fase. Em condições mais enérgicas de queima (temperaturas $> 1000^\circ\text{C}$) tem-se a transformação da

metacaulinita previamente formada em mulita e cristobalita. O quartzo, a mica, a hematita e a clorita não mostram alterações significativas e se mantêm no produto calcinado.

A argila A revela uma mineralogia pouco mais complexa, sendo constituída de uma mistura de argilominerais (esmectita e caulinita), quartzo, carbonatos (calcita e dolomita), feldspato (microclínio), além de pequenas proporções de gipsita e hematita (figura 20).

Para a precisa identificação dos argilominerais realizaram-se ensaios de expansibilidade com etileno glicol e aquecimento controlado a 600°C durante 1 hora (lâminas orientadas). Exposta ao etileno glicol, a esmectita mostra um deslocamento do seu pico de 14Å para 17Å, não se observando qualquer alteração no pico principal da caulinita (7Å). Com o aquecimento a 600°C, desaparecem os picos relativos à caulinita, enquanto o pico principal relativo à esmectita desloca-se para próximo de 10Å.

Figura 20: Difratoograma de raios X da argila A.

Figura 21: Difratoograma de raios X da pozolana A (argila A ativada termicamente).

Figura 22: Difratoograma de raios X da argila B.

Figura 23: Difratoograma de raios X da pozolana B (argila B ativada termicamente).

Figura 24: Difratoograma de raios X da argila C.

Figura 25: Difratoograma de raios X da pozolana C (argila C ativada termicamente).

Com base na intensidade relativa dos picos de difração dessas duas fases, determinou-se em 67%:33% a proporção esmectita:caulinita nessa amostra (segundo FORMOSO, 1980).

Durante a ativação térmica registraram-se significativas alterações na constituição da argila A. Além da desestruturação parcial (esmectita) ou total (caulinita) dos argilominerais, tem-se a transformação da gipsita em anidrita e, ainda, algumas reações envolvendo os carbonatos (figura 21).

O decréscimo de intensidade das raiais de difração relativas à dolomita e, em menor proporção, à calcita, permite inferir que a temperatura de queima da argila (ao redor de 800°C) é suficiente para promover a descarbonatação parcial dessas fases. Ainda que em baixos teores, a ocorrência de periclásio no produto calcinado também reforça essa hipótese.

Entretanto, o CaO livre supostamente gerado nessas reações de descarbonatação não pode ser detectado como fase isolada no difratograma de raios X (pico principal em $2\theta = 37,4^\circ$). Em vista de sua comprovada reatividade, aventou-se inicialmente a possibilidade do mesmo ter rapidamente se convertido em portlandita (Ca(OH)_2). Embora o difratograma revele um pico pouco intenso a 4,90Å (característico dessa fase), os ensaios por ATD-TG, mais adequados para a sua diagnose, não confirmaram a ocorrência. Face ao exposto, deduz-se que o CaO gerado através da descarbonatação parcial dos carbonatos (em particular da dolomita) combinou-se com o SiO_2 e o Al_2O_3 dos argilominerais estruturalmente desarranjados (reativos), levando à formação de silicatos e aluminatos cálcicos (proto-belita e " C_{12}A_7 ").

As reações apresentadas a seguir, ainda que genéricas, procuram ilustrar essas transformações. Para melhor compreensão, mostra-se também o quimismo aproximado das fases envolvidas.

- Transformações mineralógicas decorrentes do processo de calcinação a cerca de 800°C (genéricas):

POZOLANA "A"

- . Esmectita --> esmectita parcialmente colapsada
- . Gipsita --> anidrita
- . Dolomita --> $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{CO}_2$ (intensa)
(periclásio)
- . Calcita --> $\text{CaO} + \text{CO}_2$ (menos intensa)
- . $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (reativo) --> proto-belita ("C₂S")
- . $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (reativo) --> aluminato cálcico ("C₁₂A₇")

POZOLANAS "B" e "C"

- . Caulinita --> metacaulinita [--> mulita + cristobalita]

- Quimismo aproximado das fases identificadas:

- . Quartzo - SiO_2
- . Argilominerais
 - Caulinita - $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
 - Esmectita - $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{4,n}\text{H}_2\text{O}$
 - Clorita - $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$
- . "Metacaulinita" - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- . Calcita - CaCO_3
- . Dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- . Microclínio - $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
- . Sericita - $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$
- . Hematita - Fe_2O_3
- . Gibbsita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- . Gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- . Anidrita - CaSO_4
- . Cristobalita - SiO_2
- . Mulita - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- . Periclásio - MgO
- . Proto-belita - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - "C₂S"
- . Aluminato cálcico - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ - "C₁₂A₇"

Na figura 26 são reproduzidas as curvas termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) dos vários materiais investigados. Com base nas mesmas foram caracterizadas as reações descritas na tabela 7.

Figura 26: Curvas termodiferenciais e termogravimétricas das pozolanas e respectivos materiais de partida (não calcinados).

Tabela 7: Descrição e interpretação das reações caracterizadas nas análises termodiferenciais.

AMOSTRA	TEMPERATURA DO PICO (°C)	NATUREZA DA REAÇÃO	INTERPRETAÇÃO	
A	Natural	60	Endotérmica	Perda de água livre e adsorvida (esmectita)
		125	Endotérmica	Desidratação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
		500	Endotérmica	Desidroxilação dos argilominerais (esmectita e caulinita), com colapso parcial de suas estruturas
		575	Endotérmica	Transformação do quartzo α em quartzo β
		745	Endotérmica	Decomposição dos carbonatos (calcita e dolomita)
		900	Exotérmica	Recristalização do material, com provável nucleação de mulita e/ou espinélio
	Calcinada (pozolana)	40	Endotérmica	Perda de água livre
		575	Endotérmica	Transformação do quartzo α em quartzo β
		720	Endotérmica	Decomposição dos carbonatos (calcita e dolomita)
		890	Exotérmica	Recristalização do material, com provável nucleação de mulita e/ou espinélio
B	Natural	50	Endotérmica	Perda de água livre
		345	Endotérmica	Provável desidratação da gipsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
		510	Endotérmica	Desidroxilação da caulinita, com formação de <i>metacaulinita</i>
		575	Endotérmica	Transformação do quartzo α em quartzo β
		970	Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da <i>metacaulinita</i> previamente gerada
	Calcinada (pozolana)	45	Endotérmica	Perda de água livre
		490	Endotérmica	Pequena desidroxilação de caulinita (residual)
		575	Endotérmica	Transformação do quartzo α em quartzo β
		950	Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da <i>metacaulinita</i> gerada pela calcinação da amostra
	C	Natural	45	Endotérmica
535			Endotérmica	Desidroxilação da caulinita, com formação de <i>metacaulinita</i>
990			Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da <i>metacaulinita</i> previamente gerada
Calcinada (pozolana)		40	Endotérmica	Perda de água livre
		995	Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da <i>metacaulinita</i> gerada pela calcinação da amostra

Através das curvas termogravimétricas foram calculadas as perdas de massa apresentadas na tabela 8. Na mesma tabela são mostrados entre parênteses os teores calculados de caulinita, carbonatos, gipsita e gibsita. Admitiu-se, para efeito de cálculo, as composições teóricas reproduzidas a seguir:

FASE MINERALÓGICA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	CONSTITUIÇÃO EM ÓXIDOS
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	46,56% SiO_2 /39,50% Al_2O_3 /13,94% H_2O
Calcita	CaCO_3	56,03% CaO /43,97% CO_2
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	30,41% CaO /21,86% MgO /47,73% CO_2
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46,51% SO_3 /32,56% CaO /20,93% H_2O
Gibsita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65,38% Al_2O_3 /34,62% H_2O

Tabela 8: Valores de perdas de massa revelados pelas análises termogravimétricas e respectivos teores das fases envolvidas (entre parênteses).

PERDA DE MASSA DEVIDA A (%)	AMOSTRAS					
	A		B		C	
	Natural	Calcínada (pozolana)	Natural	Calcínada (pozolana)	Natural	Calcínada (pozolana)
Água livre e/ou adsorvida (< 100°C)	4,23	0,53	0,80	0,26	1,07	0,27
Desidratação da gipsita (125°C)	0,47 (2)	0,0 (0)	-	-	-	-
Desidratação da gibsita (345°C)	-	-	1,13 (3)	0,0 (0)	-	-
Desidroxilação dos argilominerais (490-535°C)	2,29* (ES=19;K=10)	0,0 (0)	5,32 (38)	0,26 (2)	12,12 (87)	0,0 (0)
Decomposição dos carbonatos (720-745°C)	11,74 (27**)	5,00 (11**)	-	-	-	-
Perda total (até 1000°C)	18,73	5,53	7,25	0,52	13,19	0,27

(*) A superposição das perdas de massa da caulinita e da esmectita, aliada à constituição variável desta última, tornam a avaliação quantitativa por ATD-TG pouco significativa; O valor apresentado foi obtido levando-se em consideração a proporção estimada pela difratometria de raios X (67% esmectita/33% caulinita) e uma perda de massa de aproximadamente 5% para a esmectita na faixa de 500°C (água combinada).

(**) O teor de carbonatos foi calculado na forma de teor equivalente de calcita.

Com base nos estudos difratométricos de raios X e nas análises termodiferenciais e termogravimétricas pode-se estabelecer a constituição mineralógica dos vários materiais investigados (tabela 9). É oportuno registrar que as amostras "in natura" são amostras médias e por essa razão não correspondem exatamente aos materiais de partida das pozolanas consideradas; tal fato, aliado ao efeito da calcinação, justificam as diferenças de composição observadas.

Ressalta-se, adicionalmente, que os teores apresentados são valores aproximados, obtidos a partir das análises termogravimétricas (minerais hidratados, carbonatos), de análises de dissolução seletiva (quartzo, carbonatos) e através de estimativas feitas com base no quimismo mostrado na tabela 6 e na constituição elementar teórica de algumas fases (sericita, microclínio, proto-belita, " $C_{12}A_7$ ").

Tabela 9: Constituição mineralógica das argilas *in natura* e das respectivas pozolanas.

AMOSTRA		CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA (%)			
		FASE(S) PRINCIPAL(AIS)		FASES SECUNDÁRIAS	
A	Natural	. Argilominerais (67% esmectita, 33% caulinita)	30%	. Gipsita 2-3%	5%
		. Quartzo	20%	. Hematita 2-3%	
		. Calcita	15%		
		. Dolomita	15%		
		. Feldspato (microclínio)	15%		
	Calcinada (pozolana)	. Argilominerais desarranjados (metacaulinita + esmectita parcial mente colapsada)	35%	. Proto-belita 7%	10%
		. Quartzo	20%	. Aluminato cálcico 3%	
		. Calcita	10%	. Dolomita 2-3%	10%
		. Feldspato (microclínio)	15%	. Periclásio 2-3%	
				. Anidrita 2-3%	
				. Hematita 2-3%	
				. CaO livre < 1%	
B	Natural	. Quartzo	55%	. Clorita 2-3%	5%
		. Caulinita mal cristalizada (desordem eixo b)	40%	. Gipsita 2-3%	
	Calcinada (pozolana)	. Quartzo	50%	. Clorita 2-3%	10%
		. Metacaulinita	40%	. Mulita 2-3%	
				. Cristobalita 2-3%	
				. Hematita 2-3%	
				. Caulinita 1-2%	
C	Natural	. Caulinita bem cristalizada	90%	. Mica (serícita) 8-10%	10%
				. Quartzo 1-2%	
	Calcinada (pozolana)	. Metacaulinita	85%	. Mica (serícita) 8-10%	15%
				. Quartzo 1-2%	
				. Caulinita 1-2%	
				. Hematita 2-3%	

Em vista da constituição atípica da pozolana A (pozolana cálcica) e objetivando-se comprovar a real formação de compostos hidraulicamente ativos (proto-belita, " $C_{12}A_7$ "), realizaram-se ensaios complementares por via química e por microscopia óptica de luz refletida e por microscopia eletrônica de varredura (com EDS).

Os ensaios químicos foram programados tendo-se em mente o fato de que tanto a proto-belita quanto o " $C_{12}A_7$ " são fases solúveis frente ao HCl diluído. Dessa forma, se efetivamente ocorreu a geração dessas fases o valor de dissolução da pozolana deveria ser bastante superior ao teor residual de carbonatos, acrescido do teor de periclásio, anidrita e CaO livre (fases essas também solúveis em HCl). Por outro lado, as análises químicas do resíduo e da solução obtidas após o ataque químico revelariam os elementos e a proporção solubilizada de cada um. Os resultados obtidos são apresentados na **tabela 10**.

Tabela 10: Resultados químicos obtidos para a pozolana A antes e após a dissolução com HCl diluído.

ELEMENTOS ANALISADOS	COMPOSIÇÃO ORIGINAL**	APÓS ATAQUE COM HCl DILUÍDO*			PORCENTAGEM SOLUBILIZADA (2)/(1 + 2)
		Resíduo (1)	Solução (2)	Total (1 + 2)	
SiO ₂	47,99	43,66	5,18	48,84	10,6
Al ₂ O ₃	14,38	9,93	4,15	14,08	29,5
Fe ₂ O ₃	4,34	2,73	1,58	4,31	36,7
CaO	16,75	0,89	15,62	16,51	94,6
MgO	3,49	0,76	2,86	3,62	79,0
Proporção em massa	-	65%	35%	100%	35%

(*) O ataque foi realizado com uma solução diluída de HCl 1:50, submetida a agitação magnética durante 30 minutos; A relação amostra/solvente foi de 2g/400ml de solução.

(**) A composição original refere-se a amostra analisada anteriormente (ver Tabela 6, pg. 96).

A análise da tabela 10 possibilita concluir que a parcela solubilizável da amostra (35%) é muito superior ao que seria esperado se se considerasse apenas a dissolução dos carbonatos, do periclásio, da anidrita e do CaO livre. Mesmo que se admitisse uma certa solubilização dos argilominerais ativados termicamente, este total não deveria ultrapassar 20-25% da amostra. Da mesma forma, a presença significativa de silício, alumínio e ferro, além do cálcio e magnésio, comprovam que as demais fases solubilizadas constituem-se de silicatos, aluminatos e/ou alumino-silicatos com maior ou menor participação de ferro. Considerando-se a faixa de temperatura de queima da pozolana (ao redor de 800°C), uma belita mal cristalizada (proto-belita) e um aluminato cálcico impuro (tipo "C₁₂A₇") seriam as fases mais prováveis (ver figura 3, pg. 16).

Para a visualização dessas fases realizaram-se ensaios adicionais ao microscópio óptico de luz refletida. As seções polidas empregadas neste caso foram preparadas a partir de nódulos inteiros da pozolana (material não moído). Apesar dos esforços, não foi possível reconhecer a belita e o "C₁₂A₇" ao microscópio óptico.

Durante essas investigações pode-se notar tão somente uma certa decomposição dos cristais de carbonato, evidenciada pela "difusão" de luz na superfície dos mesmos e pelo "descolamento" de suas bordas (foto 12). Entretanto, esses ensaios foram de grande valia para revelar a ocorrência de carapaças carbonáticas (bioclastos) de microorganismos na massa de argila (fotos 11 e 13).

Foto 11: Aspecto geral do nódulo de pozolana observado ao microscópio óptico de luz refletida. Notar os grãos angulosos de quartzo (QZ), carapaças carbonáticas de microorganismos (N), cristais romboédricos de carbonato (C) e a "massa" de argila (M).

Foto 12: Detalhe dos cristais romboédricos e parcialmente decompostos de carbonato (C). Observar a grande dispersão de luz na superfície desses cristais. QZ = quartzo; M = "massa" de argila.

Foto 13: Detalhe de uma carapaça de microorganismo (N), destacando-se a sua estrutura compartimentada e algumas inclusões ferríferas (F) em seu interior. C = carbonatos; QZ = quartzo; M = argila.

Em vista da baixa resolução do microscópio óptico, decidiu-se pela realização de ensaios complementares ao microscópio eletrônico de varredura, equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) para a análise química da microrregião observada.

Ao microscópio eletrônico, a descarbonatação parcial da calcita e, em particular, da dolomita tornam-se bastante evidentes (fotos 14 a 16). Com a perda do CO_2 , a textura superficial desses cristais assume um aspecto poroso, justificando a dispersão de luz notada ao microscópio óptico.

Nos cristais onde o processo de descarbonatação é mais pronunciado, geralmente cristais de dolomita - foto 16 -, observa-se uma incipiente "borda de reação" ($< 1 \mu\text{m}$), a qual possibilita reconstituir a extensão e a morfologia original do cristal. Internamente a essa borda, reconhece-se um material poroso e de aspecto microgranular, que constitui o produto de descarbonatação. Um vazio é freqüentemente notado entre esse

produto e a borda externa, correspondendo à fração volumétrica do CO_2 liberado.

Na medida em que não se pode visualizar com nitidez os supostos produtos de reação gerados a partir da decomposição parcial dos carbonatos, procedeu-se, com o auxílio do EDS, a uma sondagem química do material poroso interno, da incipiente borda de reação e da massa argilosa circundante (pontos 1 a 4 da foto 16). Os espectros obtidos nessa sondagem são mostrados na figura 27. Vale comentar que o ouro identificado em todos os espectros decorre do processo de metalização da amostra.

Foto 14: Aspecto de detalhe de um cristal de dolomita (DO) observado ao microscópio eletrônico de varredura (elétrons secundários). Notar o hábito romboédrico, a superfície rugosa decorrente do processo de descarbonatação e a massa de argila circundante (M). A escala corresponde a $10\mu\text{m}$.

Foto 15: Visão tridimensional de outro cristal de dolomita (DO) parcialmente decomposto. Imagem de elétrons secundários. A escala equivale a $10\mu\text{m}$.

Foto 16: Detalhe de uma dolomita bastante decomposta (DO), notando-se um produto interno poroso (1), uma incipiente "borda de reação" (2) e a massa de argila (M) circundante (3 e 4). A escala corresponde a $1\mu\text{m}$. Os espectros de EDS obtidos para cada ponto são mostrados na figura 27.

Figura 27: Espectros de EDS obtidos para os quatro pontos mostrados na foto 16. O ouro decorre do processo de metalização.

Fundamentando-se nos espectros obtidos pode-se estabelecer as seguintes considerações:

. o produto poroso caracterizado internamente (**ponto 1**) compõe-se quimicamente de cálcio e, em menor proporção, de magnésio, silício, alumínio e ferro; constitui o local de formação preferencial de CaO livre e periclásio (MgO);

. na medida em que a sonda é deslocada em direção à massa de argila, constata-se uma gradativa diminuição dos teores de cálcio e magnésio e um incremento nas proporções de silício e alumínio; o teor de ferro é praticamente constante e o potássio e o titânio tendem a ser pouco mais expressivos na argila;

. ainda que se considerem as interferências causadas pela eventual superposição dos "volumes de radiação" gerados pela sonda eletrônica (resolução espacial da ordem de 100Å), os espectros obtidos sugerem fortemente que, simultaneamente à liberação do CO₂, houve uma certa migração do cálcio para a massa argilosa circundante;

. a ocorrência ainda que pouco expressiva de silício e alumínio no produto interno poroso permite caracterizar a formação de silicatos e aluminatos cálcicos juntamente com o CaO livre e o periclásio; acredita-se, entretanto, que a formação dessas fases ocorra preferencialmente na borda de reação (**ponto 2**), onde o cálcio é ainda expressivo e os teores de silício e alumínio maiores.

Complementando a caracterização das pozolanas apresenta-se na **tabela 11**, os resultados de área específica, massa específica e resíduo na malha de 45 μm .

Tabela 11: Características físicas das pozolanas selecionadas.

ENSAIO	POZOLANA		
	"A"	"B"	"C"
Massa específica (Mg.m^{-3})	2,65	2,68	2,56
Área específica ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$) (Blaine)	1085	996	1180
Resíduo na peneira $45\mu\text{m}$ (Peneirador aerodinâmico) (%)	12,3	18,1	0,3

A análise da tabela 11 possibilita concluir que:

. as três pozolanas selecionadas mostram valores de massa específica algo diferenciados os quais, em última análise, refletem as variações de composição das mesmas; a pozolana B, mais quartzosa, exibe o mais alto valor de massa específica ($2,68 \text{ Mg.m}^{-3}$), enquanto a pozolana C, mais rica em argilominerais, caracteriza-se pelo menor valor ($2,56 \text{ Mg.m}^{-3}$);

. os valores de área específica e resíduo na peneira de abertura de $45 \mu\text{m}$ evidenciam, por outro lado, que a pozolana C é a mais fina dentre as consideradas; as pozolanas A e B mostram finuras comparáveis, sendo a pozolana B ainda um pouco mais grossa;

. por se tratar de uma fase de elevada dureza, o quartzo atua negativamente sobre a moabilidade da pozolana exigindo, para iguais níveis de finura, um maior consumo de energia; e

. ainda no que se refere à finura, vale registrar que todas as pozolanas selecionadas atendem à NBR 12653/92, a qual estipula um limite máximo de 34% de resíduo na malha de $45\mu\text{m}$.

9 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

9.1 Aspectos Conceituais e Análise das Metodologias Disponíveis

O termo "pozolana" tem sido utilizado atualmente para designar materiais de origens e características mineralógicas diversas, os quais entretanto atendem a dois requisitos básicos:

- . *reagem com o hidróxido de cálcio em condições normais de temperatura e pressão; e*
- . *desenvolvem, a partir dessa reação, produtos com propriedades cimentícias e insolúveis em água.*

É interessante notar que a intensidade e a velocidade da reação com o hidróxido de cálcio e também o desenvolvimento dos novos produtos cimentícios são características particulares de cada pozolana. Em última análise, essas características são condicionadas pela constituição mineralógica, pelo tipo e teor das fases potencialmente reativas e pela finura do material.

A diversidade de comportamento e a necessidade de qualificar os vários materiais justificaram a busca por uma medida que evidenciasse com fidelidade a reatividade e a eficácia de cada pozolana. Introduziu-se, dessa forma, o conceito de "atividade pozolânica". Os materiais com melhores atividades pozolânicas seriam, nesse sentido, aqueles mais reativos e mais adequados ao uso com o cimento portland.

Embora de concepção simples, a determinação e a validade dos índices de atividade pozolânica ainda constituem motivos de controvérsia.

No tocante à forma de determinação, e com base na própria definição desses materiais, poder-se-ia discriminar as pozolanas

pelo total de hidróxido que cada uma consegue combinar ou pela maior ou menor resistência mecânica de corpos-de-prova de pozolana e cal (ou cimento). Esta última forma tem sido preferível, visto que, considerada de maneira isolada, a capacidade de reação e fixação do hidróxido não constitui garantia de formação de produtos de propriedades cimentícias. A manifestação da resistência mecânica, por outro lado, relaciona-se diretamente com a quantidade, tipo e microtextura desses produtos de reação.

A determinação da atividade pozolânica através de ensaios mecânicos pode, entretanto, diferir grandemente na medida em que se empregam misturas com cal hidratada ou cimento portland.

A opção pelo cimento portland tem o mérito de simular uma situação mais realista, embora cimentos de procedências variadas tendam a apresentar comportamentos também diferenciados, o que contribui para limitar a aplicabilidade dos dados obtidos. Não obstante, esta metodologia tem sido de grande utilidade nas otimizações envolvendo um cimento específico.

Nesse sentido, a norma brasileira NBR 5752/77 - **"Pozolanas: Determinação do Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland"** prescreve uma metodologia de ensaio onde a atividade pozolânica é avaliada em função do desempenho mecânico de duas argamassas, preparadas com "traço" (proporcionamento) e consistência padronizados. A primeira argamassa, admitida como referência, utiliza apenas cimento, enquanto na segunda argamassa parte do volume do cimento (35%) é substituído pela pozolana que se pretende analisar.

O índice de atividade pozolânica com cimento portland é definido como sendo a relação entre a resistência à compressão aos 28 dias dos corpos de prova moldados com pozolana e cimento portland e a resistência, também aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados unicamente com cimento portland. Esse índice,

normalmente expresso em porcentagem, assume valores em geral superiores a 75% para as pozolanas de boas características.

Devido à significativa influência das características físicas e mineralógicas do cimento sobre esses resultados, torna-se difícil harmonizar os dados obtidos com cimentos de procedências diversas.

Com o objetivo de eliminar as variações decorrentes dos desempenhos diferenciados dos cimentos, muitos autores têm optado por investigar a qualidade dos materiais pozolânicos em misturas com cal hidratada. A uniformidade e a pureza deste último material são mais facilmente controladas e os resultados obtidos, por sua vez, não têm uma significação tão restrita quanto aqueles conseguidos com um cimento específico. Não se pode negar, todavia, que o sistema pozolana-cal está longe de reproduzir a complexidade das pastas de cimento portland, devendo seus resultados também serem aceitos com precaução.

Os ensaios envolvendo a medição da resistência mecânica de misturas pozolana/cal podem ser executados em argamassas (pozolana + Ca(OH)_2 + areia + água) ou em pastas (pozolana + Ca(OH)_2 + água). A opção pelas argamassas representa uma tentativa de ensaiar o material sob condições mais próximas daquelas empregadas correntemente. Entretanto, a interação entre as curvas granulométricas da areia e da pozolana pode mascarar ligeiramente as medições e contribuir para a obtenção de resultados algo diferenciados.

A norma 5751/77 - "Cimentos: Método de Determinação de Atividade Pozolânica em Pozolanas" - sugere, neste particular, a execução de ensaios em argamassas, elaboradas com a seguinte proporção em massa:

CONSTITUINTES

PROPORÇÃO EM MASSA

Hidróxido de cálcio (p.a., máx. 5% > 44 μ m)	-	x
Areia Normal	-	9.x
Pozolana (seca 110°C, máx. 12% > 44 μ m, pen. úmido) ..	-	2.x.d ^{poz} /d ^{hidrox} .

Onde:

x = massa de hidróxido de cálcio (em gramas);
d^{poz} = massa específica da pozolana; e
d^{hidrox} = massa específica do hidróxido de cálcio.

A formulação acima pode ser reescrita admitindo-se que o volume de pozolana deve corresponder a duas vezes o volume do hidróxido empregado. A quantidade de água a ser adicionada, por sua vez, é aquela necessária à obtenção de uma "consistência normal". Em geral, cumpridos os procedimentos exigidos por essa norma, as pozolanas consideradas de qualidade satisfatória exibem aos 7 dias resistência à compressão não inferior a 5,5MPa. Salienta-se, entretanto, que se trata de um método acelerado, no qual a mistura de pozolana e hidróxido de cálcio é curada durante 6 dias consecutivos a temperatura de 55°C em moldes lacrados.

Além dos procedimentos descritos anteriormente, deve-se também registrar o "Método de Fratini". Distintamente dos demais, trata-se de um método químico, de aplicação restrita aos cimentos portland pozolânicos (teor de pozolana entre 15% e 50%). No Brasil, encontra-se normalizado pela NBR 5753/80 intitulada "Método de Determinação da Atividade Pozolânica em Cimento Portland Pozolânico".

Este método parte do princípio de que na solução que banha intimamente uma pasta de cimento hidratado, praticamente só se dissolvem a cal de hidrólise e os hidróxidos alcalinos derivados da hidratação das fases do cimento. Na verdade, todos os demais produtos de hidratação do cimento portland exibem solubilidades desprezíveis em relação às dos hidróxidos de cálcio e alcalinos.

Admitindo-se que as reações entre o cimento e uma certa quantidade de água em excesso, desde que este excesso não supere um certo limite, não sejam muito diferentes daquelas que ocorrem durante a hidratação normal do cimento portland, pode-se, em tese, determinar o teor da cal de hidrólise numa pasta de cimento, através da análise dessa solução aquosa.

Enquanto as soluções que banham os cimentos portland comuns (sem adição de pozolana) são supersaturadas em Ca(OH)_2 , aquelas obtidas com cimentos portland pozolânicos exibem, em decorrência da fixação da cal pela pozolana, uma concentração de Ca(OH)_2 tipicamente inferior ao limite de saturação. Dessa forma, a concentração do hidróxido de cálcio na fase aquosa em contato com o cimento hidratado pode ser admitida como um indicador da eficácia da pozolana, na proporção considerada.

Estudando o equilíbrio que se obtém entre o cimento e a fase aquosa intersticial, FRATINI (1954) determinou a quantidade de hidróxido de cálcio necessária para saturar um meio de alcalinidade definida, alcalinidade essa ditada pela ação conjunta dos óxidos de cálcio e alcalinos (sódio e potássio). Com base nesses experimentos, pode-se determinar as isotermas de solubilidade do hidróxido de cálcio.

A norma brasileira NBR 5753/80 admite que operando-se com 20g de cimento e 100ml de água, à temperatura de 40°C, atinge-se uma situação de equilíbrio em 7 dias. Após esse período, os cimentos pozolânicos que ainda apresentam soluções supersaturadas em hidróxido de cálcio, ou exibem um teor insuficiente de adição ou a pozolana é pouco reativa. Nestes casos, é comum estender o ensaio até 14 dias, quando então todo cimento pozolânico de atividade aceitável não mais deverá exibir uma solução supersaturada em hidróxido de cálcio.

Ressalta-se uma vez mais que o processo químico de fixação da cal pela pozolana não assegura por si só um desempenho

satisfatório do cimento, o que torna os resultados proporcionados pelo Fratini também passíveis de crítica.

9.2 A Atividade Pozolânica com Cal das Pozolanas Seleccionadas (Seg. NBR 5751/77)

Para a determinação da atividade pozolânica com cal, foram preparadas argamassas cujas composições são mostradas na **tabela 12**.

Tabela 12: Constituição das argamassas para determinação da atividade pozolânica com cal (NBR 5751/77).

IDENTIFICAÇÃO	MASSA DOS MATERIAIS (g)				RELAÇÃO ÁGUA/ POZOLANA
	Areia Normal	Hidróxido de cálcio	Pozolana	Água ⁽¹⁾	
"A"	864	96	227,1	184	0,81
"B"	864	96	229,7	190	0,83
"C"	864	96	219,4	241	1,10

(1) Quantidade de água necessária para se obter uma argamassa com índice de consistência igual a 165 ± 5 mm (NBR 7215).

Os resultados obtidos revelam que a pozolana C requer uma maior quantidade de água para obtenção de uma argamassa de consistência padronizada. Este fato decorre de sua área específica mais elevada e da maior proporção de argilominerais em sua constituição. As pozolanas A e B demandam, para igual consistência, quantidades inferiores e aproximadamente iguais de água de amassamento (relações água/pozolana de 0,81 e 0,83, respectivamente).

A partir das argamassas mostradas na **tabela 12** moldaram-se três corpos-de-prova cilíndricos (5 x 10 cm) de cada material,

os quais foram submetidos a um processo de cura acelerada à temperatura de 55°C. As resistências à compressão obtidas aos 7 dias de idade constam da **tabela 13**.

Tabela 13: Valores de atividade pozolânica com cal das pozolanas (NBR 5751/77).

IDENTIFICAÇÃO	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)			
	CP 1	CP 2	CP 3	Média
"A"	12,8	12,4	11,6	12,3
"B"	13,1	12,4	13,2	12,9
"C"	10,8	11,6	11,0	11,1

CP - Corpo-de-Prova

Estranhamente, e apesar das expressivas diferenças mineralógicas e de composição, os ensaios normalizados (NBR 5751/77) evidenciam valores de atividade pozolânica similares para as amostras em estudo. A resistência pouco inferior da pozolana C decorre aparentemente da maior quantidade de água de amassamento necessária à obtenção da consistência normal.

Ressalta-se, adicionalmente, que os valores de atividade obtidos são muito superiores ao limite de 6,0 MPa imposto pela NBR 12653/92, o que permite considerar as pozolanas analisadas como de boa qualidade.

9.3 Justificativa e Principais Características da Metodologia Proposta

Embora largamente difundidos e admitidos como uma das formas mais adequadas para análise e qualificação dos materiais pozolânicos, os índices de atividade pozolânica com cal, tal como determinados atualmente, possuem apenas um valor relativo.

De fato, apesar de discriminarem os materiais pozolanicamente mais reativos, muito pouco informam sobre o comportamento da pozolana quando adicionada ao cimento portland. Em alguns casos, inclusive, as diferenças de atividade apontadas por esses índices não mostram correspondência com a evolução de resistência mecânica dos cimentos industriais aditivados.

Procedendo-se a uma análise criteriosa dessas determinações, verifica-se que os índices de atividade pozolânica estão atrelados a uma proporção pozolana/cal ou pozolana/cimento fixa. Sabe-se, por outro lado, que as pozolanas diferem significativamente na capacidade de fixação do hidróxido de cálcio. A princípio, portanto, cada pozolana deve requerer uma quantidade diferenciada de hidróxido para manifestar o máximo de resistência mecânica. Distanciando-se desse "ótimo", os valores de resistência serão menores, seja pela falta ou pelo excesso desse reagente, cuja parcela não combinada também passa a se comportar como inerte.

Ainda que na prática se opte por investigar as várias pozolanas em uma situação de excesso de cal, garantindo-se que a falta desse reagente não venha a constituir um fator limitante para a manifestação da resistência, não se pode assegurar que a quantidade de hidróxido combinado e a evolução de resistência mecânica caminhem de forma paralela nessas misturas. Nesse sentido, nada impede que uma pozolana específica, que combine uma menor quantidade de hidróxido de cálcio, proporcione a formação de produtos de maior capacidade cimentícia.

No caso das misturas envolvendo o clínquer portland, deve-se considerar ainda que a disponibilidade de hidróxido de cálcio das pastas hidratadas é variável e depende não somente da constituição do clínquer (maior ou menor proporção de alita e belita) e do seu grau de hidratação mas, também, do próprio teor de adição. Assim, na medida em que se incorpora maior proporção de pozolana em um cimento, menor será a quantidade de hidróxido

disponível para reagir com a mesma (uma vez que o hidróxido é gerado a partir da hidratação dos cristais de alita e belita).

Em vista do exposto, procurou-se desenvolver uma metodologia alternativa na qual a seleção e qualificação das várias pozolanas deixam de estar fundamentadas na resistência à compressão de corpos-de-prova moldados com uma única proporção pozolana/cal. Na metodologia proposta, investiga-se o comportamento da pozolana em misturas contendo proporções variadas e crescentes de hidróxido de cálcio. A "curva de resistência" obtida neste caso possibilita uma melhor definição da atividade pozolânica do material e, paralelamente, o conhecimento da exata proporção de hidróxido de cálcio que cada pozolana consegue combinar após um determinado período de reação (máximo de resistência mecânica). Da mesma forma, os diferentes conteúdos de hidróxido simulam com maior propriedade a situação encontrada nos cimentos industriais aditivados nos quais, em função do teor de adição, tem-se a geração de conteúdos distintos de portlandita (Ca(OH)_2).

Por facilidade de execução, e para se evitar a interferência causada pela interação com a curva granulométrica da areia, decidiu-se elaborar os corpos-de-prova a partir de pastas puras (pozolana + cal p.a. + água). Embora a consistência das misturas possa mudar ligeiramente à medida em que se altera a proporção pozolana/cal, optou-se por manter a relação água/sólido constante e próxima de 0,5. Com essa quantidade de água obtém-se, em geral, pastas com consistência adequada para uma moldagem manual.

Com vistas a reduzir o consumo de material nesses ensaios, utilizaram-se corpos-de-prova de dimensões reduzidas (cilindros de 2 x 4 cm), sendo necessários apenas cerca de 500g de pozolana e 250g de Ca(OH)_2 para a preparação de todas as misturas. Em geral utilizam-se ao redor de 5 a 7 misturas com distintas proporções de hidróxido e pozolana, sendo a resistência à

compressão de cada mistura expressa pela média de 5 corpos-de-prova.

Finalmente, objetivando-se minimizar eventuais interferências decorrentes de uma cura acelerada decidiu-se, nesta etapa da pesquisa, realizar a hidratação dos corpos minicorpos-de-prova em câmara úmida e em condições ambiente (temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$).

9.3.1 Resultados obtidos

Na figura 28 são apresentadas as curvas de resistência à compressão dos minicorpos-de-prova de misturas de pozolana e cal hidratadas durante 28 dias. A idade de 28 dias foi escolhida em concordância com os ensaios normalizados de cimento e, também, por se acreditar que após esse período já se teria uma situação mais próxima do equilíbrio. Vale comentar que em decorrência de sua finura mais elevada, a pozolana C requereu uma maior quantidade de água para obtenção de uma pasta de igual consistência.

Figura 28: Valores de resistência à compressão de minicorpos-de-prova (2 x 4 cm) de misturas pozolana/cal hidratadas durante 28 dias. A/S = relação água/sólido.

Distintamente dos índices de atividade pozolânica com cal anteriormente obtidos (tabela 13), as curvas de resistência mostradas na figura 28 possibilitam uma pronta diferenciação das três pozolanas selecionadas. Conforme previsto anteriormente, os valores de resistência à compressão dessas misturas são variados e grandemente dependentes da proporção pozolana/hidróxido adotada.

Admite-se, nesse sentido, que os valores mais expressivos de resistência mecânica representem situações particulares, nas quais o hidróxido adicionado reagiu integralmente com a pozolana, gerando um máximo de produtos de hidratação de propriedades cimentícias. À esquerda desse "ótimo de resistência" tem-se uma deficiência de hidróxido de cálcio (excesso de pozolana) e à direita um excesso desse reagente. Em ambas as situações, a quantidade de fases neoformadas de poder aglomerante é menor, refletindo-se diretamente na queda dos valores de resistência à compressão dos corpos-de-prova. Embora deslocadas entre si, as curvas obtidas mostram um traçado similar, sendo as porções anteriores aos máximos de resistência (menores teores de hidróxido) de inclinações tipicamente mais acentuadas que as porções posteriores.

Fundamentando-se na disposição dos máximos de resistência pode-se calcular a quantidade de hidróxido de cálcio que cada uma das pozolanas consegue fixar após 28 dias de hidratação (tabela 14).

Tabela 14: Quantidade de hidróxido de cálcio combinado por cada pozolana após 28 dias de hidratação.

POZOLANA	PROPORÇÃO HIDRÓXIDO/POZOLANA NO PUNTO DE MÁXIMA RESISTÊNCIA (% EM MASSA)	QUANTIDADE DE Ca(OH)_2 COMBINADO (EM RELAÇÃO À MASSA DE POZOLANA)
"A"	10% hid/90% poz	11%
"B"	20% hid/80% poz	25%
"C"	33% hid/67% poz	50%

Conclui-se, dessa forma, que a pozolana C é aquela que exibe a maior capacidade de fixação de hidróxido de cálcio, combinando após 28 dias o equivalente a 50% de sua massa inicial. Em ordem decrescente aparece a pozolana B, com um valor de 25% e, finalmente, a pozolana A que fixa tão somente o equivalente a 11%. Aparentemente, a menor capacidade de fixação de hidróxido da pozolana A decorre de sua constituição mais cálcica. No caso da pozolana B, o seu elevado teor de quartzo (aproximadamente 50%) e menor finura constituem os principais fatores limitantes.

É interessante notar que a resistência máxima exibida por cada pozolana não se relaciona unicamente com a quantidade de hidróxido combinado. Verifica-se, nesse sentido, que apesar da pozolana A fixar o menor conteúdo de Ca(OH)_2 (11% de sua massa inicial), a sua resistência máxima é significativamente superior àquela revelada pela pozolana B. Conclui-se, face a esses dados, que a quantidade, microtextura e os tipos de hidratados gerados em cada caso também exercem influência marcante sobre os valores de resistência à compressão.

Ainda tendo-se por base as curvas de resistência obtidas, demonstra-se com facilidade os desvios de interpretação que poderiam ocorrer caso se avaliasse a reatividade das três pozolanas a partir da resistência de uma única proporção

pozolana/cal. Se fossem empregadas baixas proporções de hidróxido de cálcio (valores inferiores a 15%), chegar-se-ia a conclusão de que a reatividade da pozolana A é bastante superior à reatividade das demais. Com teores de aproximadamente 20% de hidróxido, as três pozolanas seriam consideradas de reatividades similares e, no caso de se utilizar proporções superiores a 30%, dir-se-ia que a pozolana C é superior às pozolanas A e B.

Levando-se em consideração as quantidades de pozolana e hidróxido necessárias à preparação das argamassas para determinação da atividade pozolânica com cal (NBR 5751) - **tabela 12** e corrigindo-se esses valores pelo grau de carbonatação do hidróxido empregado (20% em média, segundo análises termodiferenciais e termogravimétricas) calcula-se que nesse ensaio normalizado a proporção em massa da pozolana e hidróxido corresponda a aproximadamente 75% de pozolana e 25% de hidróxido de cálcio. Explica-se, dessa forma, os índices similares de atividade pozolânica revelados por essa metodologia para as três pozolanas ensaiadas.

Objetivando-se avaliar a coerência dos resultados proporcionados pela nova metodologia (minicorpos-de-prova) e ao mesmo tempo investigar a maneira pela qual as curvas de resistência evoluem ao longo do tempo, foram determinadas as resistências à compressão de corpos-de-prova submetidos a uma cura mais prolongada (3 meses).

As figuras 29 a 31 sintetizam os resultados obtidos. Da mesma forma como o verificado com corpos-de-prova de cimento portland, o aumento do tempo de hidratação se faz acompanhar de um incremento nos valores de resistência mecânica. As curvas de resistência obtidas com tempos mais longos de cura deslocam-se assim verticalmente sobre as anteriores. É interessante registrar que os formatos das curvas de 28 dias reproduziram-se com razoável precisão nos ensaios de 91 dias, o que até certo ponto assegura uma boa confiabilidade para o método.

Uma análise detalhada das curvas possibilita constatar que paralelamente ao incremento dos valores de resistência tem-se um deslocamento do máximo de resistência para a direita (maior proporção de Ca(OH)_2). Este fato é também esperado uma vez que ao se aumentar o tempo de hidratação dá-se condições à pozolana de reagir com maior proporção de hidróxido de cálcio. Em função da densificação da microestrutura e do "isolamento" das fases potencialmente reativas, a intensidade das reações de hidratação decrescem exponencialmente com o tempo, o que justifica o pequeno deslocamento observado.

FIGURA 29

FIGURA 30

FIGURA 31

Figuras 29 a 31: Curvas de resistência à compressão obtidas para pastas de diferentes proporções pozolana/cal curadas durante 28 e 91 dias (método de minicorpos-de-prova). A/S = relação água/sólido.

Em função dos resultados obtidos, apresenta-se na figura 32 um modelo esquemático para a evolução das curvas de resistência das misturas de pozolana e cal ao longo de vários períodos de cura. Na medida em que se prolonga o tempo de reação, as curvas de resistência obtidas para um mesmo material devem evoluir de 1 até 4. Coerentemente, os máximos de resistência (indicados pelas setas) devem se deslocar para a direita, indicando uma maior fixação de Ca(OH)_2 pela pozolana.

Estas curvas prestam-se também para ilustrar o comportamento esperado para pozolanas de reatividades diferenciadas, ensaiadas após um mesmo tempo de cura. Neste caso, a curva 4 seria representativa de um material mais reativo (maior proporção de fases ativas, finura mais elevada), enquanto a curva 1 seria obtida com uma pozolana menos reativa e de menor capacidade de combinação de Ca(OH)_2 .

Figura 32: Evolução esperada para as curvas de resistência à compressão de pastas de pozolana e cal na medida em que se altera o tempo de cura e/ou a reatividade das pozolanas de composições similares.

9.3.2 Mineralogia e Microtextura dos Corpos-de-Prova de Pozolana e Cal

Com o objetivo de determinar a mineralogia dos produtos de reação desenvolvidos nas pastas preparadas com proporções variadas das três pozolanas e Ca(OH)_2 , e curadas durante 28 dias, realizaram-se ensaios difratométricos de raios X e análises termodiferenciais e termogravimétricas de partes dos corpos-de-prova previamente utilizados para o estabelecimento das curvas de resistência (figura 28). Com o concurso dessas técnicas, é possível determinar os tipos e a proporção dos hidratados gerados em cada caso, correlacionando-os com o desempenho mecânico medido.

Visto que a microtextura desses produtos exerce igualmente grande influência sobre o desempenho mecânico das pastas, realizaram-se também ensaios complementares ao microscópio eletrônico de varredura. Para minimizar os efeitos de uma eventual carbonatação, selecionaram-se as porções mais centrais dos corpos-de-prova, as quais foram mantidas o menor tempo possível expostas ao ar. A interrupção das reações de hidratação foi realizada com a imersão em álcool etílico p.a..

As figuras 33 a 35 apresentam os difratogramas de raios X das pastas hidratadas de pozolana e Ca(OH)_2 . Para melhor visualização e análise dos hidratados gerados, optou-se por superpor verticalmente os vários difratogramas obtidos. Nessas figuras, o teor de Ca(OH)_2 das pastas decresce do topo para a base. Objetivando-se ainda uma interpretação mais precisa e um melhor acompanhamento e discriminação dos picos de difração relativos às várias fases, decidiu-se incluir nessas figuras o difratograma característico de cada pozolana. Com este procedimento, pode-se separar facilmente os picos relativos aos minerais da pozolana daqueles decorrentes dos produtos de hidratação e do Ca(OH)_2 .

Figura 33: Difrátogramas de raios X da pozolana A e das pastas hidratadas preparadas com diferentes proporções dessa pozolana e hidróxido de cálcio (28 dias de cura).

Figura 34: Difrátogramas de raios X da pozolana B e das pastas hidratadas preparadas com diferentes proporções dessa pozolana e hidróxido de cálcio (28 dias de cura).

Figura 35: Difrátogramas de raios X da pozolana C e das pastas hidratadas preparadas com diferentes proporções dessa pozolana e hidróxido de cálcio (28 dias de cura).

Fundamentando-se nos gráficos obtidos pode-se concluir que os hidratados gerados pelas pozolanas B e C são similares entre si e constituem-se de uma mistura de aluminatos e carboaluminatos cálcicos, gehlenita hidratada e de um silicato cálcico hidratado (C-S-H)(*). Entretanto, a baixa cristalinidade do C-S-H ("gel") torna bastante problemática a sua caracterização exclusivamente pela difratometria de raios X. A ocorrência dessa fase nos materiais estudados só pode ser inferida através de um pico aberto ("broad") e mal delineado que ocorre em $2\theta = 29,1^\circ$ ($3,07\text{\AA}$). Infelizmente, próximo a essa posição angular também ocorrem o pico principal da calcita ($3,04\text{\AA}$) e um pico secundário da portlandita ($3,11\text{\AA}$), os quais tornam a precisa caracterização dessa fase ainda mais difícil.

No caso da pozolana A, juntamente com os aluminatos e carboaluminatos cálcicos e do C-S-H tem-se, em lugar da gehlenita hidratada, o desenvolvimento de etringita(*). Embora a raia característica dessa fase ($9,73\text{\AA}$, $2\theta = 9,1^\circ$) se superponha ao pico da esmectita colapsada ($10\text{\AA}$), o pico a $5,61\text{\AA}$ ($2\theta = 15,8^\circ$) não apresenta interferências e possibilita uma identificação precisa.

 (*) Quimismo aproximado dos produtos de reação:

FASE	QUIMISMO APROXIMADO	
C_4AH_{13}	$Ca_4Al_2O_7 \cdot 13H_2O$	("C ₃ A".Ca(OH) ₂ .12H ₂ O)
Carboaluminato	$Ca_4Al_2O_7 \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$	("C ₃ A".CaCO ₃ .12H ₂ O)
C-S-H	$1-2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1-4H_2O$	
Gehlenita		
hidratada	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$	("C ₂ ASH ₈ ")
Etringita	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	("C ₃ A".3CaSO ₄ .32H ₂ O)

A formação de etringita nessas misturas requer necessariamente a liberação pela pozolana de uma certa quantidade de SO_3 , o qual, a princípio, deriva da dissolução da anidrita (CaSO_4) formada durante a ativação térmica (desidratação da gipsita). É interessante notar que mesmo na pasta sem qualquer adição de hidróxido de cálcio, já se verifica a formação de etringita. Este fato possibilita concluir que, além do SO_3 , algum cálcio e também uma certa quantidade de alumínio são prontamente liberados pela pozolana A quando em contato com a água. Embora pouco intensas, essas reações comprovam a hidraulicidade latente dessa pozolana.

Coerentemente com o diagrama de equilíbrio desenvolvido por DRON (1974) e com os estudos experimentais anteriores (ARIIZUMI, 1968; ZAMPIERI, 1983) constata-se que os hidratados formados em cada caso dependem grandemente da composição da solução intersticial das pastas. Em condições de excesso de cálcio, e teores adequados de silício e alumínio, tem-se a formação preferencial de aluminatos cálcicos hexagonais (tipo C_4AH_{13}) e de um C-S-H mais cálcico. Diminuindo-se gradativamente a concentração dos íons cálcio nessas soluções, atinge-se as condições necessárias para o desenvolvimento da gehlenita hidratada, a qual, por sua vez, se cristaliza juntamente com um C-S-H relativamente menos cálcico. Nas misturas originalmente pobres em cálcio, a gehlenita hidratada e o C-S-H menos cálcico podem se desenvolver diretamente, sem a formação prévia de aluminatos cálcicos.

Analisada sob esse prisma, a gehlenita hidratada pode ser considerada como "guia mineralógico", indicando a sua cristalização uma situação bastante insaturada em hidróxido de cálcio. Justifica-se, dessa forma, a sua ausência nas pastas hidratadas dos cimentos portland comuns, tipicamente supersaturadas em $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Os materiais investigados pela difratometria de raios X foram também analisados pela técnica de análise termodiferencial

e termogravimétrica (ATD-TG). Similarmente ao adotado com os difratogramas, e objetivando-se da mesma forma uma melhor discriminação e acompanhamento das várias reações, decidiu-se superpor verticalmente os termogramas obtidos com as pozolanas isoladamente e com as pastas preparadas com diferentes conteúdos de Ca(OH)_2 e hidratadas durante 28 dias (figuras 36 a 38).

Embora a técnica de ATD-TG apresente um grande potencial para a análise e quantificação de fases hidratadas e carbonatos, surgem freqüentemente algumas dificuldades no estudo de materiais cimentícios. Estas dificuldades decorrem em grande parte da expressiva variação de composição dos hidratados gerados nesse sistema, das freqüentes substituições entre fases isomórficas e, ainda, do grau de cristalinidade variável de algumas dessas fases. Adicionalmente, o fato da grande maioria desses produtos de reação mostrar picos de desidratação entre 100° e 300°C , torna as superposições muito freqüentes.

Apesar das dificuldades, e tendo em mente a caracterização difratométrica desenvolvida anteriormente e os dados constantes na literatura (RAMACHANDRAN, 1969; ARIIZUMI, 1968; AMBROISE ET ALII, 1986), adotou-se a seguinte interpretação para as reações identificadas:

TEMPERATURA DO PICO(°C)	NATUREZA DA REAÇÃO	INTERPRETAÇÃO
40 - 70	Endotérmica	Perda de água livre
90 - 95	Endotérmica	Desidratação da etringita
110 - 120	Endotérmica	Desidratação do C-S-H
150 - 170 e 205 - 220	Endotérmicas	Desidratação dos aluminatos cálcicos hexagonais (C_4AH_{13} e carboaluminato)
210 - 220	Endotérmica	Desidratação da gehlenita hidratada
455 - 475	Endotérmica	Desidroxilação do $Ca(OH)_2$
575	Endotérmica	Transformação do quartzo alfa em quartzo beta
650 - 720	Endotérmica	Descarbonatação do $CaCO_3$
875 - 995	Endo/Exotérmica	Nucleação de novas fases (silicatos e silicoaluminatos) a partir dos materiais pré-existent

Figura 36: Curvas termodiferenciais obtidas para a pozolana A e para as pastas hidratadas contendo proporções variadas dessa pozolana e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (28 dias de reação).

Figura 37: Curvas termodiferenciais obtidas para a pozolana B e para as pastas hidratadas contendo proporções variadas dessa pozolana e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (28 dias de reação).

Figura 38: Curvas termodiferenciais obtidas para a pozzolana C e para as pastas hidratadas contendo proporções variadas dessa pozzolana e de Ca(OH)₂ - (28 dias de reação).

As superposições das perdas de massa registradas pelas curvas termogravimétricas inviabilizam qualquer tentativa de se quantificar os teores de C-S-H, aluminatos cálcicos, etringita e gehlenita hidratada presentes nas pastas hidratadas. Entretanto, pode-se determinar a quantidade de água combinada com essas fases, a qual indiretamente permitirá uma estimativa do total desses produtos em cada mistura. Para tanto, delimita-se a perda de massa compreendida entre 80 e 400°C. Da mesma forma, é possível quantificar a perda relativa à água livre (< 80°C) e as perdas devidas ao Ca(OH)_2 (400 - 550°C) e ao CaCO_3 (550 - 850°C).

A tabela 15 apresenta as perdas de massa determinadas nos vários intervalos de temperatura anteriormente definidos. Através desses valores e conhecendo-se as perdas de massa teóricas do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 (24,31 e 43,97%, respectivamente), foi possível calcular os teores dessas fases nas pastas hidratadas. Para o cálculo do "teor equivalente de Ca(OH)_2 " admitiu-se que o CaCO_3 observado nessas misturas tenha se gerado através da carbonatação parcial do Ca(OH)_2 livre. Particularmente para a pozolana A, levou-se também em consideração nesses cálculos a parcela de carbonatos (11%) originalmente associada à mesma. O hidróxido consumido em cada caso foi determinado pela diferença entre o teor adicionado e a quantidade de Ca(OH)_2 residual (teor de Ca(OH)_2 equivalente).

Tabela 15: Dados termogravimétricos das pastas de pozolana e hidróxido de cálcio hidratadas durante 28 dias.

POZOLANA	PROPORÇÃO POZOLANA/Ca(OH) ₂ (% em massa)	PERDAS DE MASSA REGISTRADAS PELAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (%)				TEORES CALCULADOS ⁽¹⁾ (%)			Ca(OH) ₂ ⁽³⁾ consumido (%)
		H ₂ O livre (<80°C)	H ₂ O combinada (80-400°C)	Ca(OH) ₂ (400-550°C)	CaCO ₃ (550-800°C)	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Teor de Ca(OH) ₂ equivalente ⁽²⁾	
A	100/0	1,44	3,31	-	5,33	-	-	-	-
	95/5	1,26	6,15	-	5,35	-	-	-	5 (total)
	90/10	1,06	8,08	-	5,71	-	-	-	10 (total)
	80/20	1,03	8,08	0,66	5,30	3	3	5	15
	70/30	1,28	8,66	2,10	5,74	10	6	14	16
	60/40	1,51	8,19	2,99	6,62	14	9	20	20
	50/50	1,30	9,01	5,46	6,17	25	9	32	18
	40/60	0,53	7,15	6,67	6,33	30	11	37	23
B	30/70	1,11	7,28	9,83	5,70	44	10	52	18
	90/10	1,06	5,18	-	-	-	-	-	10 (total)
	80/20	1,59	8,77	-	-	-	-	-	20 (total)
	70/30	0,96	9,12	0,53	1,06	2	3	4	26
	60/40	1,38	9,22	2,38	2,09	11	5	15	25
	50/50	1,73	9,01	4,33	2,60	20	7	25	25
	40/60	1,22	7,60	6,91	2,98	31	7	37	23
C	30/70	2,13	5,52	8,27	4,08	37	10	44	26
	90/10	1,59	5,38	-	-	-	-	-	10 (total)
	80/20	2,60	9,33	-	-	-	-	-	20 (total)
	70/30	2,13	12,22	-	-	-	-	-	30 (total)
	60/40	2,12	12,65	0,93	1,52	4	4	7	33
	50/50	1,89	13,36	1,59	1,96	8	5	12	38
	40/60	1,95	13,38	3,51	2,85	17	8	23	37
	30/70	2,13	12,16	5,78	2,92	28	8	33	37

(1) Os teores de Ca(OH)₂ e CaCO₃ foram calculados tendo-se por base as perdas de massa teóricas dessas fases (24,31 e 43,97%, respectivamente); os valores apresentados são relativos à *pasta seca* (isenta de água livre e de água combinada).

(2) Para o cálculo do teor de Ca(OH)₂ equivalente considerou-se o CaCO₃ como resultante da carbonatação de parte do Ca(OH)₂ livre pelo CO₂ atmosférico; no caso da pozolana A desconsiderou-se o CaCO₃ originalmente associado à mesma.

(3) Ca(OH)₂ consumido = Ca(OH)₂ adicionado - Ca(OH)₂ equivalente (residual).

Um aspecto interessante revelado pelas análises termogravimétricas refere-se à quantidade de Ca(OH)_2 consumido pelas várias pozolanas. Verifica-se, com base nos experimentos realizados, que apesar de distintos para as três pozolanas, os valores de Ca(OH)_2 consumidos nas pastas com excesso desse reagente tendem a se manter aproximadamente constantes apesar do decréscimo da proporção de pozolana dessas misturas. Os valores calculados oscilam ao redor de 20% para a pozolana A (15 - 23%), 25% (23 - 26%) para a pozolana B e 35% (33 - 38%) para a pozolana C.

Para se entender esse comportamento faz-se necessário rever alguns conceitos básicos da hidratação dos materiais cimentícios:

- . as reações de hidratação do clínquer portland, e também as reações pozolânicas, são basicamente reações de dissolução e precipitação de novas fases, estas últimas estáveis nas novas condições impostas ao material;

- . ao se adicionar água às misturas secas, uma fina película dos grãos (poucos micrometros) é prontamente dissolvida e alguns elementos entram rapidamente em solução; a partir de um determinado momento, estabelece-se um "pseudo-equilíbrio" entre a solução intersticial e a porção superficial de cada partícula, diminuindo-se conseqüentemente a intensidade das reações;

- . entretanto, uma vez que a solução intersticial atinge determinados limites de concentração, tem-se a cristalização de uma ou mais fases mineralógicas (produtos de reação); o "desbalanceamento" provocado pela cristalização dessas fases desencadeia a dissolução de nova parcela dos reagentes, estabelecendo-se assim um "equilíbrio dinâmico";

. no caso da participação simultânea de dois ou mais materiais, a manutenção do equilíbrio se fará às custas da dissolução seletiva de ambos; quanto menor a proporção de um determinado material, maior a parcela que deverá reagir de cada grão desse material para que o quimismo da solução intersticial seja mantido dentro de limites específicos ("pontos invariantes" do diagrama de DRON, 1974 - figura 9).

. em geral as reações de hidratação envolvem apenas as porções mais superficiais das partículas (alguns micrometros) e muitas vezes não esgotam o "potencial de reação" do material; a densificação da microtextura e o "isolamento" dos reagentes pelas "bordas de reação" cada vez mais espessas constituem freqüentemente os principais fatores limitantes para o prosseguimento das mesmas.

Dessa forma, o consumo de Ca(OH)_2 das pastas com excesso desse reagente não se relaciona com o teor de pozolana da mistura, mas com a quantidade e tipos dos hidratados gerados pela reação pozolânica. Além do cálcio incorporado a essas fases, uma pequena parcela deve permanecer dissolvida na solução intersticial das pastas. Por outro lado, na medida em que se reduz o teor de pozolana das misturas, uma proporção cada vez maior desse material deve tomar parte das reações para que se possa produzir uma quantidade equivalente de produtos de reação.

Todavia, devido à menor reatividade das pozolanas em relação ao clínquer portland, o avanço das reações para o interior das partículas desses materiais deve exigir um período de hidratação comparativamente maior.

Objetivando-se investigar com maior profundidade a constituição das pastas hidratadas de pozolana e cal, realizaram-se ensaios complementares de dissolução seletiva com solução aquosa de HCl 1:50. Com este procedimento, é possível dissolver seletivamente os hidratados (produtos da reação

pozolânica) e o Ca(OH)_2 das pastas, obtendo-se, ao final, um resíduo constituído exclusivamente pela parcela da pozolana que não reagiu. Compondo-se esses valores com os resultados das análises termogravimétricas anteriores, pode-se determinar a constituição das várias misturas.

A tabela 16 sintetiza os resultados obtidos. Na mesma tabela são mostrados os teores consumidos das pozolanas nas diversas misturas (teor adicionado - teor residual) e as proporções que esses valores representam do total de pozolana adicionado (pozolana consumida/pozolana adicionada).

Os dados obtidos evidenciam que a pozolana C, de maior capacidade de fixação de Ca(OH)_2 , desenvolve uma quantidade de produtos de reação bastante superior (máximo de 72%). Dentre as misturas preparadas com a pozolana B, o teor de hidratados das pastas não ultrapassou 48%. No caso das pastas produzidas com a pozolana A, este valor atinge no máximo 40%.

Por outro lado, e conforme se admitia anteriormente, a fração de cada pozolana que efetivamente participa das reações tende a aumentar com o decréscimo desse material nas misturas. É interessante notar que a proporção máxima que reage de cada pozolana situa-se bastante próxima do teor de fases "potencialmente reativas" determinadas nos ensaios anteriores de caracterização mineralógica. Verifica-se, assim, que nas misturas mais cálcicas, cerca de 47% da pozolana A, 38% da pozolana B e 83% da pozolana C participaram das reações pozolânicas. Coerentemente, os teores de fases "potencialmente reativas" dessas pozolanas foram avaliados em 48, 40 e 85%, respectivamente (tabela 9, pg. 108).

Tabela 16: Constituição das pastas hidratadas de pozolana e cal após 28 dias de cura.

POZOLANA	PROPORÇÃO POZOLANA/ Ca(OH) ₂	RESÍDUO DE DISSOLUÇÃO (2) (%)	TEOR DE POZOLANA CALCULADO (3) (RESIDUAL) (%)	CONSTITUIÇÃO DAS PASTAS (% em massa)			TEOR DE POZOLANA CONSUMIDA (ADICIONADO-RESIDUAL) (%)	POZOLANA CONSUMIDA/ POZOLANA ADICIONADA (%)
				POZOLANA RESIDUAL	Ca(OH) ₂ (4)	TEOR DE HIDRATADOS (5)		
"A" teor de fases reativas (1) = 48%	100/0	55,47	85	85	0	15	100 - 85 = 15	15
	95/5	49,07	75	75	0	25	95 - 75 = 20	21
	90/10	46,32	71	71	0	29	90 - 71 = 19	21
	80/20	39,00	60	60	5	35	80 - 60 = 20	25
	70/30	31,11	48	48	14	38	70 - 48 = 22	31
	60/40	25,83	40	40	20	40	60 - 40 = 20	33
	50/50	19,52	30	30	32	38	50 - 30 = 20	40
	40/60	14,84	23	23	37	40	40 - 23 = 17	43
	30/70	10,68	16	16	52	32	30 - 16 = 14	47
"B" teor de fases reativas = 40%	90/10	75,11	76	76	0	24	90 - 76 = 14	16
	80/20	57,39	58	58	0	42	80 - 58 = 22	28
	70/30	47,78	48	48	4	48	70 - 48 = 22	31
	60/40	37,67	38	38	15	47	60 - 38 = 22	37
	50/50	32,22	33	33	25	42	50 - 33 = 17	34
	40/60	24,91	25	25	37	38	40 - 25 = 15	38
	30/70	18,52	19	19	44	37	30 - 19 = 11	37
"C" teor de fases reativas = 85%	90/10	71,08	72	72	0	28	90 - 72 = 18	20
	80/20	49,71	50	50	0	50	80 - 50 = 30	38
	70/30	38,33	39	39	0	61	70 - 39 = 31	44
	60/40	31,60	32	32	7	61	60 - 32 = 28	47
	50/50	15,91	16	16	12	72	50 - 16 = 34	68
	40/60	10,98	11	11	23	66	40 - 11 = 29	73
	30/70	5,32	5	5	33	62	30 - 5 = 25	83

(1) Segundo análises mineralógicas anteriores (ver *Tabela 9*, pg.108). Para a pozolana A, o valor representa a somatória dos argilominerais estruturalmente desarranjados, das fases neoformadas (*proto-belita*, C₁₂A₇) e da anidrita; para as pozolanas B e C, considerou-se o teor de *metacaulinita* determinado.

(2) Obtido segundo metodologia desenvolvida por KIHARA ET ALII (1985), a qual consite no ataque de 2g da amostra por 400ml de uma solução aquosa de HCl 1:50, a frio, com agitação magnética durante 30 minutos.

(3) Para o cálculo do teor de pozolana considerou-se a solubilidade da pozolana A igual a 35% (ver *Tabela 10*, pg.109) e das pozolanas B e C iguais a 12.

(4) Obtido através de análises termogravimétricas (*Tabela 8*).

(5) Determinado por diferença: 100 - pozolana_{residual} - Ca(OH)₂.

Fundamentando-se nos estudos difratométricos de raios X e nos resultados proporcionados pelas análises termodiferenciais, termogravimétricas e de dissolução seletiva conclui-se, portanto, que os máximos de resistência mecânica das pastas de pozolana e cal constituem situações particulares, nas quais, para um determinado tempo de reação, se verifica um equilíbrio entre o potencial de reação da pozolana e o teor de hidróxido de cálcio disponível. À esquerda desses "ótimos" de resistência, tem-se uma deficiência de Ca(OH)_2 e à direita um excesso desse reagente.

A disposição relativa dos "ótimos" de resistência constitui, dessa forma, um parâmetro de grande valor para a análise e qualificação das várias pozolanas. Quanto maior a capacidade de fixação de Ca(OH)_2 da pozolana, mais à direita se colocará o seu máximo de resistência. Por outro lado, uma vez que o ótimo de resistência se relaciona diretamente com o potencial de reação da pozolana, pode-se determinar, de forma simples e precisa, o teor de Ca(OH)_2 que a pozolana exige para a adequada manifestação de sua pozolanicidade, após um determinado período de reação.

Embora se pudesse admitir que as diferenças de resistência mecânica das pastas hidratadas de pozolana e cal refletissem diretamente as variações na quantidade de produtos de reação gerados em cada caso, os resultados de dissolução seletiva e das análises termogravimétricas ("teor de água combinada") revelam que de fato isto não ocorre. A julgar por esses resultados, as maiores proporções de produtos de reação são observadas nas pastas comparativamente pouco mais cálcicas (com algum excesso de Ca(OH)_2) que aquelas onde se constata o máximo de resistência mecânica (isentas de Ca(OH)_2 livre). Da mesma forma, a resistência mecânica das pastas produzidas com pozolanas diferentes não pode ser prontamente correlacionada com o teor de Ca(OH)_2 consumido ou com o total de hidratados gerados pelas mesmas. Conclui-se, face a esses resultados, que a microtextura dos produtos de reação é também fator de grande relevância para

a definição da resistência mecânica das pastas hidratadas de pozolana e cal.

Dessa forma, objetivando determinar as eventuais diferenças de microtextura das pastas hidratadas produzidas com as três pozolanas, foram realizados ensaios adicionais ao microscópio eletrônico de varredura. Nesses ensaios foram empregados os fragmentos dos corpos-de-prova que exibiram os valores mais expressivos de resistência à compressão de cada uma das pozolanas (posição de máxima resistência das curvas).

Através desses estudos foi possível constatar que a microtextura dos corpos-de-prova preparados com a pozolana A é relativamente mais densa que aquelas resultantes da hidratação das pozolanas B e C (fotos 17 a 24). Essas diferenças podem ser mais facilmente visualizadas através da comparação da microporosidade do gel de C-S-H produzido com cada uma dessas pozolanas. Verifica-se, nesse sentido, que o C-S-H das pastas hidratadas elaboradas com a pozolana A (fotos 18 e 19) é tipicamente mais denso que aqueles que se formam nas pastas contendo as pozolanas B e C (fotos 20 e 24). A maior proporção de partículas quartzosas grosseiras na pozolana B e o maior requerimento de água da pozolana C igualmente contribuem para a produção de uma microtextura algo mais porosa.

Explicam-se, dessa forma, os expressivos valores de resistência mecânica das pastas hidratadas produzidas com a pozolana A, apesar desta combinar o menor conteúdo de Ca(OH)_2 e, dentre os materiais investigados, desenvolver a menor proporção de produtos de reação.

Foto 17: Aspecto ao microscópio eletrônico de varredura da pasta de pozolana A e Ca(OH)_2 hidratada durante 28 dias. Notar o aspecto pouco poroso do material e a ocorrência de cristais placóides e hexagonais de aluminatos cálcicos hidratados (AC) e de um gel de C-S-H (CSH). Elétrons secundários. A escala equivale a 10 μm . Proporção pozolana/cal = 80/20.

Foto 18: Detalhe da foto anterior destacando a dimensão reduzida dos produtos de reação e o íntimo entrelaçamento dos cristais de aluminato cálcico hidratado (AC) e do gel de C-S-H (CSH). A escala corresponde a 1 μm . Proporção pozolana/cal = 80/20.

Foto 19: Detalhe de um cristal de aluminato cálcico hidratado (AC), circundado por um gel de C-S-H (CSH) bastante denso. Pozolana $A/\text{Ca}(\text{OH})_2 = 80/20$. 28 dias de cura. A escala equivale a $1 \mu\text{m}$.

Foto 20: Aspecto da pasta de pozzolana B e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ após 28 dias de hidratação. Notar o aspecto "rendilhado" do C-S-H (CSH) e a sua associação com produtos cristalizados de hábito placóide-hexagonal (gehlenita e aluminatos cálcicos hidratados) - (HE). Observam-se, ainda, pequenos romboedros de calcita (CC) e uma "pilha" de caulinita residual (K). Proporção pozzolana/cal = 80/20. A escala corresponde a $1 \mu\text{m}$.

Foto 21: Detalhe de um grão de quartzo (QZ) circundado por produtos de hidratação de hábito placóide-hexagonal (HE) e por C-S-H (CSH). Notam-se também alguns romboedros de calcita (CC), decorrentes da carbonatação parcial da amostra. Proporção pozolana/cal = 80/20. A escala equivale a 1 μm .

Foto 22: Aspecto de um poro parcialmente preenchido por aluminatos cálcicos hexagonais (AC), observado na pasta produzida com a pozolana B. A escala corresponde a 10 μm . Proporção pozolana/cal = 80/20.

Foto 23: Aspecto da pasta de pozolana C e Ca(OH)_2 , após 28 dias de reação, mostrando a microtextura dos produtos de reação (PR) e cristais residuais de metacaulinita (K). A escala corresponde a 10 μm . Proporção pozolana/cal = 70/30.

Foto 24: Detalhe da foto anterior destacando a morfologia típica do gel de C-S-H (CSH), intimamente associado a hidratados placóides-hexagonais (gehlenita e aluminatos cálcicos hidratados) - (HE). Observar ainda a fina "borda de reação" (BR) que circunda as placas de metacaulinita residual (K). A escala equivale a 1 μm .

9.3.3 Parâmetros Para Previsão do Comportamento Mecânico dos Cimentos com Pozolanas

Para se avaliar adequadamente o efeito da adição pozolânica sobre o desempenho mecânico dos cimentos portland é oportuno lembrar que os materiais pozolânicos não mostram isoladamente qualquer propriedade cimentícia. Isto equivale a dizer que não basta incorporar uma quantidade aleatória de uma dada pozolana para se produzir cimentos comparativamente mais duráveis e de melhores desempenhos mecânicos. As melhorias conseguidas nesses e em outros aspectos decorrem, portanto, da maneira adequada com que a pozolana reage com o hidróxido de cálcio das pastas hidratadas. A quantidade, resistência e microtextura dos produtos de reação gerados pela reação pozolânica constituem, nesse sentido, aspectos de grande relevância.

As composições e reatividades diferenciadas das várias pozolanas, aliadas às limitações dos métodos tradicionais de determinação da atividade pozolânica, tornam muito difícil qualquer previsão acerca desses cimentos aditivados. Fazendo uso dos resultados proporcionados pela nova metodologia (resistência à compressão de pastas com proporções variadas de pozolana e cal e o conteúdo de Ca(OH)_2 que cada pozolana consegue combinar), apresenta-se a seguir algumas diretrizes e considerações para melhor previsão do desempenho dos cimentos aditivados com pozolanas.

Particularmente quanto ao desempenho mecânico dos cimentos aditivados deve-se considerar que, com a substituição de parte do clínquer pela pozolana, tem-se não somente uma redução da quantidade total de hidróxido gerado mas, paralelamente, um decréscimo dos produtos cimentícios que se desenvolveriam exclusivamente a partir do clínquer. Sob esse prisma, a adição de pozolanas só se revela vantajosa quando a reação destas com o hidróxido promover o desenvolvimento de produtos de reação em quantidade e de desempenhos e características tais que

possibilitem superar a parcela de resistência anteriormente conferida pelo Ca(OH)_2 (pouco expressiva) e pelos demais hidratados que se formariam através da fração substituída do clínquer.

Constata-se, assim, um forte compromisso entre as características da pozolana, o teor de adição e o desempenho dos cimentos produzidos.

Em tese, poderia se supor que as pozolanas mais reativas e de maior capacidade de fixação de Ca(OH)_2 seriam aquelas mais adequadas para a produção de cimentos aditivados, independentemente do teor de adição utilizado. Entretanto, o teor de Ca(OH)_2 liberado pelo clínquer é limitado e, pelo efeito de diluição, tende a diminuir com o aumento das adições. Nos cimentos puros (isentos de adição), o teor de hidróxido liberado equivale a cerca de 20% da massa do clínquer anidro após 28 dias.

Conclui-se, nesse sentido, que uma pozolana de excepcional capacidade de fixação de hidróxido pode ser muito interessante se empregada em baixas proporções (até 30%). Em altos teores de adição (acima de 40%), todavia, a parcela de clínquer do cimento não produz hidróxido suficiente para a sua completa reação. A proporção de pozolana que permanece sem reagir passa então a se comportar como "inerte", diminuindo a resistência mecânica dos cimentos.

Num outro extremo, encontram-se as pozolanas que combinam pequenas proporções de hidróxido e que, por essa razão, poderiam ser adicionadas em grandes teores sem que com isso se verificasse um "esgotamento" do hidróxido das pastas hidratadas. Obviamente essas pozolanas não são as ideais, uma vez que normalmente geram quantidades menores de produtos de hidratação de propriedades cimentícias e, da mesma forma, provocam um decréscimo dos valores de resistência mecânica dos cimentos. As pozolanas que fixam pequenas proporções de hidróxido exibem,

freqüentemente, uma elevada parcela de fases inertes ou pouco reativas, as quais também atuam negativamente sobre a evolução de resistências mecânicas.

No caso dos cimentos aditivados existe uma situação particular na qual a quantidade de Ca(OH)_2 gerado pelo clínquer corresponde exatamente ao teor que a pozolana consegue combinar, no tempo de reação considerado. Desta forma, fazendo-se variar o teor de adição pozolânica deve-se desenhar, a semelhança das pastas de pozolana e cal, um "ótimo de resistência".

Admitindo-se que o clínquer portland libere aproximadamente 20% de Ca(OH)_2 após 28 dias de hidratação e que os cimentos aditivados incorporem além da pozolana aproximadamente 5% em massa de gesso, pode-se escrever as seguintes equações para a situação de equilíbrio:

$$\begin{aligned}\text{Clínquer} + \text{Pozolana} + \text{Gesso} &= 100\% \\ \text{Gesso} &= 5\%\end{aligned}$$

Situação de Equilíbrio:

$$\begin{aligned}\text{Ca(OH)}_2 \text{ gerado} &= \text{Ca(OH)}_2 \text{ consumido} \\ 0,20 \cdot \text{Clínquer} &= x \cdot \text{Pozolana} \\ 0,20 \cdot (0,95 - \text{Pozolana}) &= x \cdot \text{Pozolana}\end{aligned}$$

$$\text{Pozolana} = 0,19 / (0,20 + x) \quad (\text{Eq. 8})$$

onde "x" representa o equivalente de hidróxido que a pozolana consegue combinar após 28 dias de reação

Aplicando-se a fórmula acima para as três pozolanas investigadas obtém-se os seguintes resultados:

Pozolana	Equivalente de Ca(OH)_2 que a pozolana combina após 28 dias ("x")	Teor de adição necessário para consumir todo o Ca(OH)_2 gerado p/clínquer
A	11%	$0,19/0,31 = 61\%$
B	25%	$0,19/0,45 = 42\%$
C	50%	$0,19/0,70 = 27\%$

Verifica-se, em função dos dados obtidos, que adicionando-se cerca de 27% da pozolana C deve-se produzir um cimento praticamente isento de Ca(OH)_2 após 28 dias de hidratação. Acima desse teor a parcela do clínquer do cimento não produzirá hidróxido suficiente para a completa reação dessa pozolana. Para a pozolana A, por outro lado, a situação de equilíbrio entre o hidróxido gerado pelo clínquer e aquele consumido pela pozolana somente ocorrerá com teor de adição de aproximadamente 61%. Isto equivale a dizer que é possível adicionar grandes quantidades dessa pozolana sem que se verifique um "esgotamento" do Ca(OH)_2 gerado pelo clínquer. Para igual situação, a pozolana B exigirá um teor de adição de aproximadamente 42%. A figura 39 apresenta graficamente as situações de equilíbrio obtidas com as três pozolanas.

Figura 39: Representação gráfica das situações de equilíbrio entre o Ca(OH)_2 gerado pelo clínquer e o Ca(OH)_2 consumido pelas três pozolanas ensaiadas. Para efeito de cálculo considerou-se a adição simultânea de 5% de gesso e que o clínquer gere o equivalente a 20% de Ca(OH)_2 após 28 dias de cura.

Entretanto, o máximo de resistência mecânica dos cimentos aditivados com pozolanas não se relaciona unicamente com o equilíbrio entre a capacidade de fixação de hidróxido da pozolana e o hidróxido disponível das pastas de cimento. Para se compor um quadro mais preciso da evolução das resistências desses cimentos faz-se necessário conceber a resistência do cimento aditivado como decorrente da interação de dois componentes: a resistência proporcionada pela hidratação dos grãos de clínquer (cuja proporção decresce com o incremento das adições) e a resistência decorrente da reação pozolânica. A princípio, quanto mais expressivas forem as resistências dos

hidratados formados pela reação entre a pozolana e o Ca(OH)_2 , maiores devem ser as resistências dos cimentos aditivados. Obviamente, a introdução de materiais pozolânicos causa também modificações na microtextura da pasta como um todo e na própria distribuição granulométrica do cimento, o que torna a previsão de resistências dos cimentos aditivados ainda mais complexa.

Deve-se considerar, por outro lado, que a resistência das argamassas de cimento puro é bastante superior (40-50MPa) à resistência das pastas de pozolana e cal (máximos da ordem de 20-25 MPa), razão pela qual verifica-se que, mesmo nos casos em que se dispõe de pozolanas de excepcional qualidade, os máximos de resistência desses cimentos não se afastam muito do intervalo de 20 a 40% de adição. As figuras 40 a 42 ilustram os comportamentos mecânicos esperados para cimentos aditivados com pozolanas com reatividades e capacidades de fixação de Ca(OH)_2 distintas. A resistência do cimento composto foi obtida somando-se as parcelas de resistência conferidas pela hidratação do clínquer e pela reação pozolânica. A resistência da "fração do clínquer" foi estimada com base no desempenho de cimentos aditivados com igual teor de inerte ("Lei de Feret").

Assim, fundamentando-se nas considerações anteriores e nos resultados proporcionados pela metodologia dos minicorpos-de-prova, conclui-se que os desempenhos mecânicos dos cimentos produzidos com as pozolanas A e C deverão ser superiores àqueles elaborados com a pozolana B, aproximando-se bastante da situação esquematizada na figura 40. A pozolana A, por demandar menor quantidade de Ca(OH)_2 , deve exibir quedas de resistência menos expressivas quando incorporada em maiores teores (acima de 40%). Os cimentos preparados com a pozolana B, de menor atividade pozolânica, devem se aproximar da situação mostrada na figura 41.

FIGURA 40: Pozolana reativa e de grande capacidade de fixação de Ca(OH)_2 .

FIGURA 41: Pozolana intermediária.

FIGURA 42: Pozolana pouco reativa e de pequena capacidade de fixação de Ca(OH)_2 .

Figuras 40 a 42: Comportamento mecânico esperado para cimentos aditivados com pozolanas de reatividades e capacidades de fixação de Ca(OH)_2 distintas. Notar a composição das resistências e o traçado das curvas resultantes (28 dias de cura).

10 DESEMPENHO MECÂNICO E HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS EXPERIMENTAIS ADITIVADOS COM POZOLANAS DE ARGILAS

10.1 Influência da Constituição, Reatividade e Teor da Adição Pozolânica

Nesta etapa da pesquisa objetivou-se determinar a influência do teor e das características da pozolana sobre a hidratação e desempenho mecânico dos cimentos portland. Para tanto, foram preparados cimentos experimentais a partir de um único clínquer, ao qual foram incorporadas proporções variadas e crescentes de cada uma das pozolanas (10 a 60%, em massa). O clínquer utilizado nestes experimentos ("clínquer CIM") revela características "médias" e pode ser considerado representativo da produção nacional (ver **tabela 3**, pg. 90). Vale registrar que todos os cimentos foram preparados de forma padronizada e de acordo com a sistemática descrita no **Capítulo 7** (relação água/cimento = 0,48).

Na **tabela 17** são mostrados os resultados dos ensaios de caracterização física (resíduo na peneira de 75 μm de abertura - 200 "mesh", área específica "Blaine", massa específica e água da pasta de consistência "normal") e os valores de início e fim de pega de cada um dos cimentos.

Tabela 17: Resultados dos ensaios físicos e de início e fim de pega do cimento referência (clínquer CIM) e dos cimentos aditivados com proporções variadas e crescentes das três pozolanas selecionadas.

AMOSTRA		ENSAIOS*						
		# 200 (%)	AE (m ² /kg)	ME (Mg/m ³)	CN (%)	IP (h:min)	FP (h:min)	FP - IP (h:min)
Cimento referên- cia - "CIM"		5,2	355	3,17	24,4	2:20	3:15	0:55
Com adição pozolana "A"	10%	4,7	410	3,10	25,3	2:05	2:55	0:50
	20%	4,6	475	3,08	26,3	2:15	3:15	1:00
	30%	4,2	534	2,99	27,4	2:10	3:15	1:05
	40%	3,9	609	2,94	28,7	2:20	3:40	1:20
	50%	3,8	688	2,91	30,0	2:15	3:50	1:35
	60%	3,5	744	2,84	31,6	2:10	3:45	1:35
Com adição pozolana "B"	10%	4,8	418	3,12	25,4	2:05	2:45	0:40
	20%	4,8	460	3,05	26,4	1:25	2:30	1:05
	30%	4,5	520	3,00	28,0	1:15	2:10	0:55
	40%	4,4	574	2,95	29,3	0:50	2:00	1:10
	50%	4,4	561	2,90	30,7	0:40	1:40	1:00
	60%	4,6	564	2,85	32,3	0:35	1:15	0:40
Com adição pozolana "C"	10%	4,5	436	3,08	29,2	2:25	3:30	1:05
	20%	4,1	527	3,01	34,4	2:20	3:30	1:10
	30%	3,6	612	2,95	40,2	2:25	3:30	1:05
	40%	2,9	691	2,89	45,7	2:10	3:30	1:20
	50%	2,5	788	2,82	51,6	2:10	3:55	1:45
	60%	2,0	856	2,75	57,6	2:05	4:05	2:00

(*) Realizados de acordo com as normas brasileiras para cimento.

Símbologia: # 200 - Resíduo na peneira de 200 mesh (75µm)
 AE - Área específica Blaine
 ME - Massa específica
 CN - Água da pasta de consistência normal
 IP - Tempo de início de pega
 FP - Tempo de fim de pega

Com base nos resultados de caracterização física e nos valores de início e fim de pega dos cimentos pode-se fazer as seguintes considerações:

. por serem tipicamente mais finas que o clínquer moído (cimento puro), as pozolanas incrementam os valores de área específica e reduzem proporcionalmente os resíduos dos cimentos na malha de 200 "mesh". Coerentemente com a caracterização física realizada anteriormente, constata-se que os cimentos produzidos com a pozolana C são, em igualdade de teores, tipicamente mais finos que os demais. A adição de 60% dessa pozolana eleva a finura "Blaine" de 355 (cimento puro) para 856 m^2/kg , ao mesmo tempo que o resíduo na malha de 200 "mesh" decresce de 5,2 para 2,0%. A pozolana B, de características mais grosseiras e com maior conteúdo de quartzo associado, não promove alterações tão significativas;

. as expressivas diferenças de massa específica entre o clínquer ($3,17 \text{ Mg/m}^3$) e as pozolanas ($2,56\text{--}2,68 \text{ Mg/m}^3$) justificam o decréscimo dos valores de massa específica dos cimentos aditivados. À semelhança do verificado com a finura, as variações desses valores nos cimentos com iguais teores de adição refletem as diferenças de massa específica das próprias pozolanas;

. a quantidade de água necessária à obtenção de pastas com consistência padronizada cresce linearmente com o teor de adição nos cimentos. Nota-se entretanto que, para iguais níveis de adição, o requerimento de água dos cimentos produzidos com a pozolana C é sensivelmente maior que as demais. Este fato relaciona-se diretamente com a finura mais elevada e com a maior proporção de argilominerais dessa pozolana; e

. no que se refere aos tempos de início e fim de pega, definidos em função de mudanças na consistência das pastas,

deve-se registrar o comportamento diferenciado da pozolana B em relação as pozolanas A e C. Adicionando-se teores crescentes dessas últimas nota-se, relativamente ao cimento puro, uma tendência de se encurtar ligeiramente os tempos de início de pega e prolongar os tempos de fim de pega. Assim, excetuando-se o cimento com 10% de adição da pozolana A, que mostra um valor próximo ao do cimento referência, os cimentos produzidos com essas pozolanas tendem a exibir uma extensão do período de tempo compreendido entre essas duas determinações. No caso da pozolana B tem-se, com o aumento do teor de adição, um nítido encurtamento dos tempos de início e fim de pega. Neste caso, o período de tempo compreendido entre essas duas medidas tende a se manter próximo ao do cimento referência (0:40 a 1:10 h).

Na tabela 18 são mostrados os resultados dos ensaios de resistência à compressão após 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação do cimento puro (referência) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções crescentes das três pozolanas. Os valores apresentados representam a média de três corpos-de-prova, elaborados de acordo com os procedimentos descritos na NBR 7215/91. Ressalta-se que todos os resultados obtidos foram considerados para a composição das médias. Raros foram os valores que exibiram desvios relativos máximos superiores a 6% e que, segundo referida norma, não deviam ser considerados para a composição das médias.

Tabela 18: Valores de resistência à compressão do cimento referência (sem adição) e dos cimentos aditivados com proporções variadas das três pozolanas.

AMOSTRA		RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) *			
		R3	R7	R28	R91
Cimento referência - "CIM"		23,2 (100%)	29,9 (100%)	37,1 (100%)	42,5 (100%)
Com adição pozolana "A"	10%	23,4 (101%)	29,2 (98%)	38,4 (104%)	44,5 (105%)
	20%	22,1 (95%)	29,9 (100%)	40,7 (110%)	46,3 (109%)
	30%	20,1 (87%)	28,6 (96%)	40,4 (109%)	47,1 (111%)
	40%	18,0 (78%)	27,4 (92%)	39,0 (105%)	44,9 (106%)
	50%	15,3 (66%)	26,1 (87%)	35,5 (96%)	44,5 (105%)
	60%	12,4 (53%)	22,4 (75%)	36,5 (98%)	40,3 (95%)
Com adição pozolana "B"	10%	19,2 (83%)	24,9 (83%)	35,8 (96%)	38,3 (90%)
	20%	16,0 (69%)	22,9 (77%)	32,0 (86%)	37,3 (88%)
	30%	13,1 (56%)	21,0 (70%)	30,3 (82%)	34,7 (82%)
	40%	11,1 (48%)	18,0 (60%)	28,7 (77%)	33,0 (78%)
	50%	9,6 (41%)	15,2 (51%)	27,2 (73%)	35,8 (84%)
	60%	6,8 (29%)	12,3 (41%)	22,7 (61%)	25,9 (61%)
Com adição pozolana "C"	10%	19,8 (85%)	29,1 (97%)	40,0 (108%)	45,3 (107%)
	20%	16,4 (71%)	28,2 (94%)	40,9 (110%)	45,2 (106%)
	30%	12,6 (54%)	22,8 (76%)	40,7 (110%)	48,0 (113%)
	40%	10,3 (44%)	18,5 (62%)	37,0 (100%)	41,3 (97%)
	50%	10,1 (44%)	17,7 (59%)	32,2 (87%)	37,4 (88%)
	60%	7,8 (34%)	12,8 (43%)	22,2 (60%)	23,1 (54%)

(*) Obtidas segundo o procedimento descrito na NBR 7215/91

. Resistência à compressão - R3 - 3 dias
R7 - 7 dias
R28 - 28 dias
R91 - 91 dias

. Cada determinação representa a média de 3 corpos-de-prova.

. Os valores em parênteses representam a porcentagem de resistência dos cimentos, tendo-se como 100% as resistências determinadas para o cimento referência (puro) em cada uma das idades.

As figuras 43 a 46 foram elaboradas com o objetivo de tornar mais evidentes as diferenças de comportamento mecânico dos vários cimentos.

Figura 43: Gráfico comparativo mostrando a evolução de resistência mecânica do cimento referência (puro) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções variadas da pozzolana A.

Figura 44: Gráfico comparativo mostrando a evolução de resistência mecânica do cimento referência (puro) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções variadas da pozzolana B.

Figura 45: Gráfico comparativo mostrando a evolução de resistência mecânica do cimento referência (puro) e dos cimentos aditivados produzidos com proporções variadas da pozzolana C.

Figura 46: Comparação de resistências mecânicas dos cimentos produzidos com mesmo teor de adição das três pozolanas investigadas. Para melhor análise apresenta-se também as resistências obtidas com o cimento referência (puro). R = cimento referência; A = com pozolana A; B = com pozolana B e C = com pozolana C.

Analisando-se os valores de resistência mecânica do cimento referência (sem adição) e dos cimentos aditivados com proporções variadas das três pozolanas conclui-se que:

- . os desempenhos mecânicos dos cimentos com adição de pozolanas são variados e grandemente dependentes do teor de adição, da reatividade da pozolana, do seu requerimento de hidróxido e do tempo de hidratação considerado;

- . nas idades iniciais (3-7 dias) os cimentos aditivados tendem a exibir menores resistências que os correspondentes sem adição. Essas diferenças decrescem entretanto com a redução do teor de adição e com o aumento da reatividade da pozolana;

- . aos 3 dias de idade, os desempenhos mecânicos dos cimentos aditivados com as pozolanas B e C são similares e inferiores aos preparados com a pozolana A. Comprova-se, dessa forma, a maior reatividade da pozolana A em relação às demais. Vale registrar que os cimentos com 10 e 20% da pozolana A mostram, mesmo a 3 dias de cura, resistências praticamente iguais à do cimento referência (puro). Com a adição de 40% dessa pozolana, a resistência aos 3 dias atinge ainda 78% (18MPa) da resistência do cimento puro. A título de comparação deve-se observar que, com igual nível de adição (40%), as resistências dos cimentos produzidos com as pozolanas B e C caem para respectivamente 48 e 44% (11,1 e 10,3 MPa) da resistência do cimento referência;

- . aos 7 dias de cura o comportamento mecânico dos cimentos produzidos com a pozolana A é ainda superior ao observado com as pozolanas B e C. Nessa idade, todavia, os cimentos com baixos teores (10-20%) da pozolana C revelam resistências próximas aos dos preparados com a incorporação de igual quantidade da pozolana A. Acima de 30% de adição, as resistências mecânicas dos cimentos produzidos com a pozolana C decrescem significativamente, tornando-se

comparáveis aos preparados com a pozolana B (de desempenho inferior);

. nas idades mais longas (28 e 91 dias), os cimentos com adição de até 40% da pozolana A e até 30% da pozolana C superaram em até 10% as resistências mecânicas do cimento puro. É interessante notar que a incorporação de maiores proporções da pozolana A (até 60%) pouco afeta os valores de resistência dos cimentos, os quais, embora inferiores, mantêm-se próximos aos do cimento puro. Por outro lado, a adição de teores elevados (acima de 50%) da pozolana C causa um decréscimo sensível nos valores de resistência. Nessa situação, o desempenho dos cimentos preparados com a pozolana C volta a se equiparar aos elaborados com a pozolana B; e

. ainda no que se refere à pozolana B, deve-se ressaltar que em nenhuma proporção ou idade, as resistências dos cimentos preparados com a mesma superaram as resistências do cimento referência (sem adição).

Tendo-se por base as considerações anteriores, conclui-se que, dentre os materiais analisados, a pozolana A proporciona os cimentos de melhores desempenhos mecânicos. Nas idades iniciais (3-7 dias), os cimentos preparados com essa pozolana mostraram as menores perdas de resistência, comprovando uma reatividade superior. Nas idades finais (28-91 dias), as resistências dos cimentos com adição de até 40% dessa pozolana superaram as do cimento referência; mesmo com 60% de substituição, essa pozolana proporciona resistências finais equivalentes às do cimento sem adição.

A pozolana B, por outro lado, apresentou o pior desempenho quando adicionada ao clínquer portland. Em nenhuma proporção ou

idade pode se notar um ganho significativo de resistência mecânica.

Embora de reatividade inferior à da pozolana A, a adição de quantidades adequadas da pozolana C (até 30%) permite a obtenção de cimentos com desempenhos mecânicos superiores aos do cimento referência a 28 dias. Com 40% de substituição, as resistências do cimento puro e do cimento aditivado se equivalem. Acima desse teor de adição, as resistências decrescem significativamente.

Objetivando-se investigar a influência da adição pozolânica sobre a formação e desenvolvimento dos produtos de hidratação dos cimentos, realizaram-se ensaios de caracterização mineralógica de pastas padronizadas (água/cimento = 0,36), curadas em água durante 1, 3, 7, 28 e 91 dias. Por questões de ordem prática e operacional, foram considerados nesses ensaios apenas o cimento puro (referência) e aqueles aditivados com 30 e 60% de cada uma das pozolanas.

Os difratogramas de raios X e as curvas termodiferenciais obtidas para cada um dos cimentos investigados são mostradas nas figuras 47 a 60. Similarmente ao realizado com as pastas de pozolana e cal, e objetivando-se da mesma forma uma melhor identificação e análise das fases geradas e das transformações ocorridas durante a evolução do processo de hidratação, optou-se por superpor verticalmente os gráficos obtidos após os vários períodos de cura.

Apresenta-se, a seguir, a interpretação dada às reações registradas nas curvas termodiferenciais e o quimismo aproximado das fases identificadas nas pastas hidratadas dos cimentos aditivados.

TEMPERATURA DO PICO(°C)	NATUREZA DA REAÇÃO	INTERPRETAÇÃO
50 - 80	Endotérmica	Perda de água livre
90 - 100	Endotérmica	Desidratação da etringita
120	Endotérmica	Desidratação da gipsita (cimento anidro)
110 - 135	Endotérmica	Desidratação do C-S-H
150 - 175	Endotérmica	Desidratação do monossulfoaluminato e dos aluminatos cálcicos hexagonais (C ₄ AH ₁₃ e carboaluminato); estes úl- timos exibem também picos pouco intensos próximos de 200 e 380°C
210 - 215	Endotérmica	Desidratação da gehlenita hidratada
260	Endotérmica	Desidratação de aluminatos cálcicos formados durante a pré-hidratação do cimento (cimento anidro)
450 - 460	Endotérmica	Desidroxilação do Ca(OH) ₂
575	Endotérmica	Transformação do quartzo alfa em quartzo beta
645 - 710	Endotérmica	Descarbonatação do CaCO ₃
865 - 980	Endo/ Exotérmica	Nucleação de novas fases (silicatos e aluminossilicatos) a partir dos mate- riais pré-existent

**PRODUTOS DE
HIDRATAÇÃO**

QUIMISMO APROXIMADO

C-S-H	1-2CaO.SiO ₂ .1-4H ₂ O
Portlandita	Ca(OH) ₂
Etringita	6CaO.Al ₂ O ₃ .3SO ₃ .32H ₂ O ("C ₃ A".3CaSO ₄ .32H ₂ O)
Monossulfoaluminato	4CaO.Al ₂ O ₃ .SO ₃ .12H ₂ O ("C ₃ A".CaSO ₄ .12H ₂ O)
C ₄ AH ₁₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .13H ₂ O ("C ₃ A".Ca(OH) ₂ .12H ₂ O)
Carboaluminato	4CaO.Al ₂ O ₃ .CO ₂ .12H ₂ O ("C ₃ A".CaCO ₃ .12H ₂ O)
Gehlenita	
Hidratada	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .8H ₂ O ("C ₂ AS ₈ ")

Figura 47: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento referência (sem adição), investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. A título de comparação apresenta-se também o difratograma obtido com o cimento anidro.

Figura 48: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana A, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 49: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana A, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 50: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana B, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 51: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana B, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 52: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozolana C, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 53: Difrátogramas de raios X das pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozolana C, investigadas após 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Figura 54: Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento referência (sem adição) após 1, 3, 7, 28 e 91 dias de cura. A título de comparação apresenta-se também o termograma do cimento anidro. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Figura 55: Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozzolana A após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Figura 56: Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozzolana A após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Figura 57: Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozzolana B após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Figura 58: Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozzolana B após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Figura 59: Curvas temodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 30% da pozzolana C após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Figura 60: Curvas termodiferenciais obtidas para as pastas hidratadas do cimento aditivado com 60% da pozzolana C após 1, 3, 7, 28 e 91 dias. À direita das curvas tem-se o teor de Ca(OH)_2 calculado (CH).

Os estudos efetuados revelam que, além dos efeitos esperados sobre a basicidade das pastas, a incorporação de materiais pozolânicos tem reflexos também sobre a constituição e proporção dos hidratados gerados.

Nas pastas preparadas com o cimento referência (sem adição de pozolanas), a rápida combinação do gesso com o C_3A do clínquer leva à formação de uma certa quantidade de etringita, a qual se desenvolve juntamente com um gel de C-S-H e com cristais de portlandita ($Ca(OH)_2$). Com o avanço das reações de hidratação, nota-se um contínuo aumento dos teores de C-S-H e de $Ca(OH)_2$, ao mesmo tempo em que a etringita começa a se converter em monossulfoaluminato. Esta conversão ocorre entretanto de forma gradativa, sendo o pico de difração relativo ao monossulfoaluminato pouco perceptível nos difratogramas das pastas com até 28 dias de cura. Pequena proporção de aluminatos cálcicos hexagonais (carboaluminatos) pode também ser caracterizada na pasta pura com 91 dias de idade.

Nos cimentos aditivados com a pozolana A ("pozolana cálcica"), o processo de hidratação promove também a formação inicial de etringita, C-S-H e portlandita. Conforme se previa, o teor de $Ca(OH)_2$ dessas pastas é todavia bastante inferior ao observado no cimento sem adição pozolânica. Com o decorrer do processo de hidratação verifica-se, entretanto, que a etringita gerada nessas pastas não apresenta tendência de se converter em monossulfoaluminato. A estabilidade da etringita deve-se aparentemente à liberação de certa quantidade de SO_3 pela pozolana A. Os aluminatos cálcicos hexagonais (C_4AH_{13} e carboaluminato) são característicos dessas pastas e aumentam de teor com o incremento do tempo de cura e da adição pozolânica. Estas fases já são expressivas mesmo nas pastas com 3 dias de idade.

Os cimentos preparados com adição das pozolanas B (pozolana quartzosa) e C (metacaulinita pura) exibem, comparativamente, uma mais rápida conversão da etringita em monossulfoaluminato.

De fato, com apenas 1 dia de hidratação já se notam picos de difração relativos à essa última fase. Uma vez que as relações C_3A /gesso de todos os cimentos são iguais (a pozolana foi incorporada posteriormente à mistura do clínquer + gesso), a aceleração dessa transformação permite inferir que essas pozolanas aumentam a disponibilidade de alumínio nas soluções intersticiais das pastas. No caso da pozolana B, o alumínio pode ter entrado ainda mais rapidamente em solução, justificando até certo ponto o encurtamento observado nos tempos de pega desses cimentos.

A maior capacidade de fixação de $Ca(OH)_2$ dessas pozolanas (em relação a pozolana A) permite que, a partir de determinados teores de adição e tempos de cura, essas pastas tornem-se bastante insaturadas em $Ca(OH)_2$. Nessas situações, verifica-se a cristalização da gehlenita hidratada. Nas pastas com adição da pozolana B, os picos da gehlenita tornam-se perceptíveis no cimento com 60% de adição e após 7 dias de cura. No caso da pozolana C, de maior capacidade de fixação de $Ca(OH)_2$, a gehlenita já ocorre nos cimentos com 30% de adição (idades superiores a 28 dias). Nos cimentos com 60% de adição, a sua ocorrência é expressiva mesmo nas pastas com 7 dias de cura.

Através dos ensaios termogravimétricos é possível monitorar o conteúdo de $Ca(OH)_2$ das pastas após vários períodos de cura. Os teores de hidróxido de cálcio apresentados na **tabela 19** foram calculados tendo-se por base a perda de massa teórica da portlandita (24,31%). Os dados tabelados incluem a parcela de $Ca(OH)_2$ carbonatada pelo CO_2 atmosférico.

Tabela 19: Teores de portlandita das pastas preparadas com os cimentos experimentais.

TEMPO DE HIDRATAÇÃO	TEOR DE Ca(OH)_2 - (% em massa)								
	CIMENTO PURO (Referência)			COM POZ "A"		COM POZ "B"		COM POZ "C"	
	Valor medido	Corrigido para adição de		30%	60%	30%	60%	30%	60%
		30%	60%						
1 dia	10	7	4	8	4	5	3	8	4
3 dias	12	8	5	7	5	6	2	7	3
7 dias	14	10	6	8	3	6	1	8	0
28 dias	17	12	7	8	2	7	0	6	0
91 dias	18	13	7	7	1	6	0	5	0

A evolução dos teores de Ca(OH)_2 das pastas hidratadas possibilita verificar que:

. a hidratação do cimento puro (sem pozolanas) gera após 1 dia de cura cerca de 10% de Ca(OH)_2 ; na idade de 28 dias, o teor dessa fase é de 17% tendendo, a partir de então, a evoluir de forma mais lenta (atinge 18% após 3 meses);

. após o primeiro dia de hidratação, os conteúdos de Ca(OH)_2 das pastas preparadas com os cimentos aditivados são bastante próximos dos valores teóricos que se esperaria encontrar uma vez considerado apenas o efeito de diluição do clínquer pela pozolana. Assim, os 10% de Ca(OH)_2 determinados na pasta do cimento puro devem se reduzir para cerca de 7% com um nível de adição de 30% e para aproximadamente 4% nos cimentos com incorporação de 60% de pozolana. Coerentemente, os conteúdos de Ca(OH)_2 após o primeiro dia de cura das pastas produzidas com as pozolanas A e C são de respectivamente 8 e 4%. No caso da pozolana B, os teores de Ca(OH)_2 foram ligeiramente menores (5% e 3%, respectivamente). Estes resultados, juntamente com os desempenhos mecânicos analisados anteriormente, comprovam a pequena atividade das pozolanas nos períodos iniciais de cura (1-3 dias).

. os teores pouco menores de Ca(OH)_2 obtidos nas pastas preparadas com a pozolana B não devem ser interpretados como indicações de uma reatividade mais pronunciada da mesma. A explicação mais provável, conforme se depreende também das evoluções de resistência mecânica, é de que a taxa de hidratação do clínquer na presença dessa pozolana seja comparativamente menor, o que acarretaria menor liberação de hidróxido de cálcio.

. após o terceiro dia, as pastas dos cimentos com pozolanas já exibem teores de Ca(OH)_2 bastante inferiores àqueles calculados para os cimentos equivalentes (com igual nível de adição inerte), porém sem pozolanas. As diferenças entre esses valores refletem a maior ou menor capacidade de fixação de Ca(OH)_2 das pozolanas.

. verifica-se, nesse sentido, que os cimentos produzidos com a pozolana A, de menor capacidade de fixação, ainda exibem algum hidróxido residual mesmo com um teor de adição de 60% e após um período de cura de 3 meses. Por outro lado, com adição de igual teor da pozolana B as pastas não exibem nenhum hidróxido residual aos 28 dias de idade. Com adição de mesma quantidade da pozolana C, de maior potencial de combinação, o hidróxido já não está presente nas pastas com 7 dias de hidratação.

Para melhor investigação do processo de hidratação e da microtextura das pastas produzidas com os cimentos experimentais realizaram-se ensaios adicionais ao microscópio eletrônico de varredura. Nesses ensaios foram empregadas partes das pastas hidratadas durante 28 dias e previamente estudadas por difratometria de raios X e por análises termodiferenciais e termogravimétricas. Foram consideradas a pasta produzida com o cimento puro (referência) e aquelas elaboradas com os cimentos com adição de 30% de cada uma das três pozolanas.

É oportuno observar que o processo de hidratação do cimento portland invariavelmente se faz acompanhar de uma densificação dos produtos de reação e, paralelamente, de uma contínua redução da porosidade das pastas. Estes fatos, acrescidos à pequena dimensão dos produtos de reação (alguns micrometros), dificultam sobremaneira a análise microscópica das pastas "maduras" (submetidas a longos períodos de cura).

Os estudos desenvolvidos evidenciaram entretanto que, além de uma proporção mais expressiva de Ca(OH)_2 , a pasta do cimento referência (sem adição) se caracteriza por uma microtextura comparativamente mais aberta que aquelas dos cimentos com adição de pozolanas (foto 25).

Dentre os cimentos aditivados, e à semelhança do verificado com as pastas de pozolana e cal, o cimento com adição da pozolana A tende a exibir uma microtextura pouco mais densa e uniforme (foto 26). O maior requerimento de água da pozolana C e o maior teor de quartzo da pozolana B são aparentemente os fatores responsáveis pela produção de uma microtextura algo mais porosa (fotos 27 e 28).

Foto 25: Microtextura da pasta de cimento sem adição de pozzolana observada após 28 dias de cura. Notar a ocorrência de cristais aciculares de etringita (ET), empilhamentos de cristais de Ca(OH)_2 - (CH) e a morfologia típica do gel de C-S-H (CSH). A escala equivale a 10 μm . Imagem de elétrons secundários.

Foto 26: Aspecto da pasta de cimento com adição de 30% da pozzolana A. Observam-se cristais de Ca(OH)_2 - (CH), prismas curtos de etringita (ET) e um C-S-H bastante denso (CSH). Ao centro observa-se um grão de quartzo (QZ). 28 dias de cura. A escala corresponde a 10 μm .

Foto 27: Aspecto da pasta de cimento com incorporação de 30% da pozolana B. Notar o empacotamento dos produtos de hidratação (H) e um grão inerte de quartzo (QZ). 28 dias de cura. A escala equivale a 10 μm .

Foto 28: Fotomicrografia da pasta de cimento hidratada com adição de 30% da pozolana C e investigada após 28 dias de cura. Observar o arranjo coeso dos hidratados (H) e uma partícula parcialmente "corroída" de metacaulinita (MK). A escala equivale a 10 μm .

10.2 Influência da Mineralogia do Clínquer Portland

Para se investigar a influência da constituição mineralógica do clínquer sobre o desempenho dos cimentos com adição de pozolanas de argilas foram preparados cimentos experimentais a partir de quatro clínqueres industriais (CIM, CPA, POT e CPN). As amostras de clínquer foram selecionadas de forma a se obter tipos com ampla variação composicional (em particular no que se refere aos teores de alita-" C_3S " e C_3A) e constituídos de cristais de dimensões e reatividades também distintas.

Objetivando-se minimizar a influência de outras variáveis, os cimentos foram preparados de forma padronizada, sendo respeitada a sistemática empregada nas etapas anteriores da pesquisa. Uma vez que o desenvolvimento de resistências dos cimentos portland depende grandemente da área específica e da distribuição granulométrica das partículas, atenção especial foi dedicada ao controle das finuras, tendo-se procurado mantê-las uniformes e o mais próximo possível de $350m^2/kg$. O teor de gesso (gipsita natural) incorporado em todos os cimentos foi de 4% em massa.

A tabela 20 apresenta as características mineralógicas dos clínqueres (obtidas por microscopia de luz refletida) e os resultados de ensaios físico-mecânicos dos cimentos puros (clínquer + gesso) preparados a partir dos mesmos. O diagrama de barras da figura 61 permite uma melhor discriminação das evoluções de resistências à compressão dos cimentos experimentais sem adição de pozolanas.

Tabela 20: Características mineralógicas e físico-mecânicas dos clínqueres e respectivos cimentos experimentais (sem incorporação de pozolanas).

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS ⁽¹⁾ (MICROSCOPIA)					
		"CIM"	"CPA"	"POT"	"CPN"
Alita (C ₃ S)	(%)	59,1	63,4	56,3	72,6
Belita (C ₂ S)	(%)	18,2	18,0	24,2	8,6
C ₃ A	(%)	8,6	2,7	10,4	8,5
C ₄ AF	(%)	11,1	14,6	6,7	7,0
Periclásio	(%)	2,8	0,8	1,3	2,6
CaO livre	(%)	0,2	0,5	1,1	0,7
Diâmetro médio da alita (μm)		40	55	35	30
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÂNICAS ⁽²⁾					
		"CIM"	"CPA"	"POT"	"CPN"
Resíduo # 200 mesh (75 μm) (%)		5,2	4,9	3,3	2,3
Área específica Blaine ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$)		355	346	380	352
Tempo de início de pega (h:min)		2:20	3:10	1:35	2:10
Tempo de fim de pega (h:min)		3:15	3:55	2:35	2:40
Resistência compressão ⁽³⁾ $\hat{a}$ (MPa) (a/c = 0,48)	3 dias	23,2	21,8	23,5	28,2
	7 dias	29,9	28,0	27,1	34,4
	28 dias	37,1	36,5	36,2	40,0
	91 dias	42,5	43,5	42,6	43,5

(1) Obtidas por microscopia de luz refletida; dados mais completos são mostrados nas *Tabelas 3 e 4*, pgs. 90 e 92.

(2) Determinadas de acordo com as normas brasileiras para cimento. O teor de gesso (gipsita natural) dos cimentos é de 4% em massa.

(3) Segundo a NBR 7215/91, média de 3 corpos-de-prova.

Figura 61: Evolução da resistência mecânica dos cimentos puros produzidos com os quatro clínqueres selecionados. Água/cimento = 0,48. Gesso = 4%.

Analisando-se as características e os desempenhos mecânicos dos cimentos puros preparados a partir dos quatro clínqueres pode-se concluir que:

- . apesar do cimento POT exibir uma finura pouco superior ($380 \text{ m}^2/\text{kg}$), as pequenas diferenças de área específica pouco devem influenciar o comportamento mecânico dos cimentos, em especial nas idades mais avançadas;

- . os tempos de início de pega dos cimentos podem ser correlacionados com o teor de C_3A dos clínqueres, sendo tanto menores quanto maior a proporção dessa fase. Dessa forma, o cimento produzido a partir do clínquer POT, que exibe um teor de C_3A de 10,4%, inicia o processo de pega após 1:35 h. Por sua vez, o cimento derivado do clínquer CPN, com um teor de C_3A de apenas 2,7%, tem a sua pega iniciada somente após 3:10 h. Os clínqueres CIM e CPN, com teores equivalentes de C_3A (8,5-8,6%), proporcionam cimentos com tempos de início de pega intermediários e aproximadamente iguais (2:20 e 2:10 h, respectivamente);

- . após 3 meses de hidratação, as resistências à compressão dos cimentos produzidos com os quatro clínqueres são praticamente coincidentes. Até os 28 dias de idade, entretanto, o cimento derivado do clínquer CPN mostra valores de resistência tipicamente superiores aos demais. Os clínqueres CPA e POT proporcionam cimentos de desempenhos próximos e pouco inferiores ao observado com o cimento CIM. Aos 3 dias, entretanto, as resistências dos cimentos POT e CIM são equivalentes e pouco superiores ao cimento CPA;

- . as variações na constituição mineralógica e na reatividade do clínquer como um todo justificam as diferenças de resistência mecânica observadas. Os cristais de alita-" C_3S " e especialmente o C_3A são fases importantes para a evolução de resistências mecânicas nas idades

iniciais. Os cristais de belita-"C₂S", tipicamente menos reativos, participam mais intensamente das resistências finais (> 28 dias). Por outro lado, tem se verificado que clínqueres constituídos de cristais menores são, em igualdade de condições, tipicamente mais reativos que os correspondentes de granulação mais grossa e obtidos sob condições mais enérgicas de queima (cristais "estabilizados" e com menor número de "defeitos cristalinos").

Os cimentos compostos (com pozolanas) foram elaborados com a incorporação de quantidades variáveis das duas pozolanas industriais (pozolanas A e B) nos cimentos puros preparados anteriormente. Tendo-se por base os níveis de adição normalmente encontrados nos cimentos pozolânicos comerciais e objetivando-se também reduzir o número de ensaios a serem executados, produziu-se de cada clínquer apenas seis cimentos compostos (teores de 20, 30 e 40% de cada pozolana).

Na **tabela 21** são sintetizados os resultados dos ensaios de resistência à compressão após 3, 7, 28 e 91 dias de cura dos cimentos puros (clínquer + gesso) e dos cimentos com adição de 20, 30 e 40% das pozolanas A e B. Os valores apresentados representam a média de três corpos de prova, elaborados de forma padronizada (água/cimento = 0,48) e de acordo com os procedimentos descritos na NBR 7215/91. Para melhor análise dos resultados, mostra-se na mesma tabela a porcentagem de resistência dos cimentos aditivados admitindo-se como 100% a resistência dos cimentos puros em cada uma das idades.

As **figuras 62 e 63** foram elaboradas com o objetivo de tornar mais evidentes as diferenças de comportamento mecânico dos cimentos produzidos a partir dos quatro clínqueres.

Tabela 21: Valores de resistência à compressão dos cimentos puros e dos cimentos aditivados preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados.

AMOSTRA			RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) *			
			R3	R7	R28	R91
Cimento "CIM"	Referência	Puro	23,2 (100%)	29,9 (100%)	37,1 (100%)	42,5 (100%)
	Pozolana "A"	20%	22,1 (95%)	29,9 (100%)	40,7 (110%)	46,3 (109%)
		30%	20,1 (87%)	28,6 (96%)	40,4 (109%)	47,1 (111%)
		40%	18,0 (78%)	27,4 (92%)	39,0 (105%)	44,9 (106%)
	Pozolana "B"	20%	16,0 (69%)	22,9 (77%)	32,0 (86%)	37,3 (88%)
		30%	13,1 (56%)	21,0 (70%)	30,3 (82%)	34,7 (82%)
		40%	11,1 (48%)	18,0 (60%)	28,7 (77%)	33,0 (78%)
Cimento "CPA"	Referência	Puro	21,8 (100%)	28,0 (100%)	36,5 (100%)	43,5 (100%)
	Pozolana "A"	20%	18,7 (86%)	26,1 (93%)	40,3 (110%)	47,2 (109%)
		30%	16,4 (75%)	24,5 (88%)	39,0 (107%)	46,2 (106%)
		40%	13,9 (64%)	22,7 (81%)	39,2 (107%)	45,9 (106%)
	Pozolana "B"	20%	17,1 (78%)	23,0 (82%)	32,8 (90%)	40,3 (93%)
		30%	12,9 (59%)	19,1 (68%)	30,2 (83%)	37,8 (87%)
		40%	9,7 (44%)	15,7 (56%)	26,6 (73%)	34,0 (78%)
Cimento "POT"	Referência	Puro	23,5 (100%)	27,1 (100%)	36,2 (100%)	42,6 (100%)
	Pozolana "A"	20%	23,6 (100%)	28,8 (106%)	40,0 (110%)	48,4 (114%)
		30%	23,5 (100%)	30,3 (112%)	41,9 (116%)	48,8 (115%)
		40%	20,5 (87%)	28,6 (106%)	40,8 (113%)	48,2 (113%)
	Pozolana "B"	20%	19,0 (81%)	26,1 (96%)	35,8 (99%)	42,8 (100%)
		30%	16,1 (69%)	24,0 (89%)	32,5 (90%)	37,5 (88%)
		40%	13,6 (58%)	19,9 (73%)	28,4 (78%)	33,1 (78%)
Cimento "CPN"	Referência	Puro	28,2 (100%)	34,4 (100%)	40,0 (100%)	43,5 (100%)
	Pozolana "A"	20%	28,9 (102%)	36,9 (107%)	46,0 (115%)	49,6 (114%)
		30%	26,0 (92%)	36,1 (105%)	45,8 (115%)	49,2 (113%)
		40%	22,9 (81%)	33,6 (98%)	46,7 (117%)	48,7 (112%)
	Pozolana "B"	20%	23,4 (83%)	32,7 (95%)	41,2 (103%)	44,0 (101%)
		30%	19,5 (69%)	30,8 (90%)	38,9 (97%)	40,6 (93%)
		40%	15,3 (54%)	26,2 (76%)	34,3 (86%)	35,9 (83%)

(*) Determinadas segundo o procedimento preconizado pela NBR 7215/91

- . Resistência à compressão - R3 - 3 dias
- R7 - 7 dias
- R28 - 28 dias
- R91 - 91 dias

. Cada determinação representa a média de 3 corpos-de-prova

. Os valores em parênteses representam a porcentagem de resistência dos cimentos aditivados, tendo-se como 100% as resistências determinadas para o cimento referência (puro) em cada uma das idades.

Figura 62: Evolução da resistência mecânica dos cimentos puros e dos cimentos aditivados com a pozolana A, preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados.

Figura 63: Evolução da resistência mecânica dos cimentos puros e dos cimentos aditivados com a pozolana B, preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados.

Com base nos valores de resistência mecânica dos cimentos puros e dos cimentos aditivados preparados a partir dos quatro clínqueres selecionados verifica-se que:

. independentemente do clínquer utilizado, o desempenho mecânico dos cimentos aditivados com a pozolana A ("pozolana cálcica") são sempre superiores aos produzidos com iguais teores da pozolana B (pozolana quartzosa). Conforme se comprovou anteriormente, a maior reatividade da pozolana A possibilita menores perdas de resistência nas idades iniciais (3-7 dias) e expressivos ganhos de resistência nas idades tardias. Por demandar uma menor quantidade de Ca(OH)_2 , os cimentos com teores variados dessa pozolana exibem ainda valores comparativamente mais uniformes de resistência;

. em termos absolutos, as resistências dos cimentos preparados a partir do clínquer CPN revelam-se superiores às dos demais cimentos. À semelhança do constatado com os cimentos puros, verifica-se que as diferenças de resistência dos cimentos aditivados tendem a diminuir com o prolongamento do tempo de hidratação;

. em termos relativos, quando se compara a resistência dos cimentos aditivados em relação ao cimento puro correspondente, verifica-se que os desempenhos dos cimentos preparados com o clínquer POT ("cimentos POT") são iguais ou pouco superiores aos cimentos CPN nas idades iniciais (especialmente aos 3 dias);

. com adição da pozolana A, os cimentos preparados a partir dos clínqueres CPN e POT exibem aos 28 dias resistências da ordem de 10 a 17% superiores aos cimentos puros. Após igual período de hidratação, os ganhos de resistência dos cimentos CIM e CPA são menos expressivos (5 a 10% maiores que os equivalentes sem adição); e

. com a pozolana B, os cimentos aditivados exibiram quase sempre resistências inferiores aos correspondentes sem adição. Apenas no caso dos clínqueres CPN e POT, e com um nível de adição de apenas 20% e idades iguais ou superiores a 28 dias, as resistências desses cimentos se equivalem às dos cimentos puros. Assim, também com a pozolana B, os clínqueres CIM e CPA proporcionam cimentos de desempenhos inferiores aos produzidos com os clínqueres CPN e POT.

Em vista dos dados e considerações anteriores, conclui-se que embora o teor de alita seja um parâmetro importante (efetivamente o clínquer CPN exibe o mais alto teor dessa fase), dois outros aspectos devem também ser levados em consideração para a produção de cimentos aditivados com pozolanas, em particular quando se considera a evolução de resistências mecânicas nas idades iniciais: o teor de C_3A e a reatividade dos cristais de alita. Este último parâmetro pode ser diretamente correlacionado com a dimensão dos cristais, exibindo os cristais menores e mal formados uma reatividade normalmente maior (maior entropia).

Explica-se, dessa forma, o desempenho superior do clínquer POT em relação aos clínqueres CIM e CPA. De fato, apesar de exibir o menor conteúdo de alita (56,3%), o clínquer POT apresenta o mais expressivo conteúdo de C_3A (10,4%) e é constituído de cristais de dimensões bastante reduzidas (dimensão média de 35 μm).

11 ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS

Dentro da designação de **pozolanas** incluem-se atualmente materiais de origens e características diversas, os quais têm em comum a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio em condições ambientes e, a partir dessa reação, desenvolver produtos cimentícios e insolúveis em água.

Em vista da diversidade de desempenhos das pozolanas, tornou-se necessário introduzir o conceito de **atividade pozolânica**. Os materiais com melhores atividades pozolânicas seriam, nesse sentido, aqueles mais reativos e mais adequados ao uso com o cimento portland. Embora de concepção simples, a forma de determinação e a validade dos atuais índices de atividade pozolânica ainda constituem motivos de controvérsia.

Conforme se depreende da própria definição, poder-se-ia discriminar as pozolanas pelo total de hidróxido que cada uma consegue combinar ou pela maior ou menor resistência à compressão dos corpos-de-prova de pozolana e cal (ou cimento). Esta última forma tem sido preferida uma vez que, considerada de maneira isolada, a capacidade de reação e fixação do hidróxido não constitui garantia de formação de produtos de propriedades cimentícias. A manifestação da resistência mecânica, por outro lado, requer necessariamente uma reação prévia, sendo a resistência diretamente relacionada com a quantidade, tipos e microtextura dos produtos de reação desenvolvidos.

Os dados obtidos com a atual pesquisa comprovam, entretanto, que mesmo os resultados de atividade pozolânica fundamentados nos ensaios mecânicos não possibilitam uma adequada previsão do comportamento futuro da pozolana quando adicionada ao cimento portland. Uma análise criteriosa dessas determinações permite constatar que os índices de atividade pozolânica estão atrelados a uma única proporção pozolana/cal ou pozolana/cimento.

Ainda que se opte por investigar as várias pozolanas em uma situação de excesso de cal, garantindo-se conseqüentemente que a falta desse reagente não venha a constituir um fator limitante para a manifestação da resistência, não se pode assegurar que a quantidade de hidróxido combinado e a evolução de resistência mecânica caminhem de forma paralela nessas misturas.

No caso das misturas envolvendo o clínquer portland, deve-se considerar ainda que a disponibilidade de hidróxido de cálcio das pastas hidratadas é variável e depende da constituição mineralógica do clínquer (maior ou menor proporção de alita e belita), do grau de hidratação do cimento e, também, do próprio teor de adição. Assim, na medida em que se incorpora maior teor de adição, menor será a quantidade de hidróxido disponível para reagir com a pozolana.

Justifica-se, dessa forma, a não linearidade entre os tradicionais índices de atividade pozolânica e o desempenho mecânico dos cimentos portland aditivados. Para contornar essas dificuldades, desenvolveu-se uma metodologia alternativa na qual investiga-se o comportamento da pozolana em misturas contendo proporções variadas e crescentes de hidróxido de cálcio.

De forma a melhorar a praticidade do método proposto e também evitar a interferência causada pela interação com a curva granulométrica da areia, decidiu-se elaborar corpos de prova a partir de pastas puras (pozolana + cal p.a. + água). O desenvolvimento de uma sistemática para o preparo de minicorpos-de-prova (cilindros de 2 x 4 cm) possibilitou reduzir sensivelmente o requerimento de pozolana e hidróxido para esse ensaio, viabilizando-se assim o estudo de materiais pouco abundantes ou produzidos em escala laboratorial (< 1 kg).

Os estudos por difratometria de raios X e as análises termodiferenciais e termogravimétricas demonstram que os máximos das curvas de resistência dessas misturas representam situações particulares nas quais, após o período de cura considerado, o

hidróxido adicionado reagiu integralmente com a pozolana. À esquerda desses "ótimos" de resistência tem-se uma deficiência de Ca(OH)_2 (excesso de pozolana) e à direita um excesso desse reagente (ver figura 28, pg. 128).

Com o aumento do período de cura constata-se, nos casos em que não se esgotou o potencial de reação da pozolana, um incremento das resistências como um todo e um deslocamento do máximo de resistência em direção às misturas originalmente mais ricas em Ca(OH)_2 , uma vez que se trata de um equilíbrio dinâmico. Sob condições padronizadas, entretanto, a disposição relativa dos "ótimos" de resistência pode ser utilizada como parâmetro para discriminar a capacidade de fixação de Ca(OH)_2 das pozolanas. As pozolanas que combinam as maiores proporções de hidróxido mostram máximos de resistência com misturas comparativamente mais básicas (maior proporção Ca(OH)_2 /pozolana). As resistências absolutas dos corpos-de-prova evidenciam, por outro lado, as capacidades cimentícias dos produtos de hidratação desenvolvidos através das reações entre a pozolana e o Ca(OH)_2 .

A metodologia proposta tem, portanto, o mérito de revelar simultaneamente o desempenho mecânico das pozolanas sob diferentes aportes de Ca(OH)_2 e o potencial de combinação de Ca(OH)_2 das mesmas após qualquer período de reação. Esta última determinação, em particular, é bastante difícil de ser levada a efeito por outros métodos de investigação.

Assim, embora os ensaios de atividade com cal segundo a NBR 5751/77 tenham revelado valores de atividade pozolânica similares, os resultados proporcionados pela nova metodologia permitiram uma nítida diferenciação das três pozolanas consideradas no estudo. Ainda mais significativa é a coerência entre as diferenças de atividade apontadas pela nova metodologia e o comportamento mecânico dos cimentos experimentais aditivados.

Fundamentando-se nas "curvas de resistência" pode-se verificar que a pozolana C (metacaulinita de elevada pureza) é aquela que fixa a maior quantidade de hidróxido de cálcio, combinando após 28 dias o equivalente a 50% de sua massa inicial de Ca(OH)_2 . Em ordem decrescente aparece a pozolana B (metacaulinita + quartzo), com um valor de 25% e, finalmente, a pozolana A ("pozolana derivada da queima de argilas carbonáticas") que combina tão somente o equivalente a 11% de sua massa inicial.

A constituição mais cálcica da pozolana A e o elevado teor de quartzo da pozolana B (aproximadamente 50%) constituem os principais fatores limitantes para a combinação de maior proporção de Ca(OH)_2 dessas duas pozolanas.

Os resultados obtidos comprovam, por outro lado, a não linearidade entre a quantidade de Ca(OH)_2 fixado pela pozolana e o desempenho mecânico das pastas hidratadas com cal. Verifica-se, nesse sentido, que apesar da pozolana A fixar o menor conteúdo de hidróxido, as resistências máximas obtidas com a mesma superam as resistências exibidas pela pozolana B (metacaulinita + quartzo), exibindo valores próximos aos proporcionados pela pozolana C (metacaulinita pura). A constituição diferenciada e, em especial, a microtextura mais densa dos produtos de reação e a maior reatividade da pozolana A ("pozolana cálcica") justificam os bons desempenhos mecânicos observados.

Os estudos de caracterização mineralógica por difratometria de raios X, análises termodiferenciais e termogravimétricas e microscopia eletrônica de varredura revelam que os produtos de reação gerados nas pastas com cal das pozolanas B e C constituem-se de uma mistura de aluminatos e carboaluminatos cálcicos hidratados, gehlenita hidratada e de um silicato cálcico hidratado (C-S-H). No caso da pozolana A ("pozolana cálcica"), juntamente com os aluminatos e carboaluminatos

cálcicos e do C-S-H tem-se, em lugar da gehlenita hidratada, o desenvolvimento de etringita.

É interessante notar que os produtos de reação que se formam nas misturas de pozolana e cal são poucos variáveis e grandemente dependentes do quimismo da solução intersticial das pastas. Sob condições supersaturadas em Ca(OH)_2 , tem-se a formação preferencial de carboaluminatos e aluminatos cálcicos hexagonais (tipo C_4AH_{13}) e de um C-S-H relativamente mais cálcico. Diminuindo-se gradativamente a basicidade dessas soluções, em função do progresso das reações pozolânicas, atinge-se as condições necessárias para o desenvolvimento da gehlenita hidratada a qual, por sua vez, se cristaliza juntamente com um C-S-H menos cálcico. Nas misturas originalmente pobres em cálcio, a gehlenita hidratada e o C-S-H menos cálcico podem se desenvolver diretamente sem a formação prévia dos aluminatos hexagonais. Para a formação da etringita, por outro lado, é necessário que se disponha de algum SO_3 dissolvido nessas soluções.

Fundamentando-se nos resultados obtidos, pode-se considerar a gehlenita hidratada como um valioso "indicador mineralógico" da basicidade das pastas, refletindo a sua cristalização uma situação bastante insaturada em Ca(OH)_2 .

Os cimentos experimentais preparados com as três pozolanas selecionadas, com teores de adição variando de 10 a 60%, evidenciam que as pozolanas promovem de fato alterações sensíveis na maioria das propriedades dos cimentos. Dentre os aspectos investigados na atual pesquisa, vale ressaltar o aumento da finura, a redução da massa específica, o incremento na quantidade de água necessária para obtenção de pastas de consistência normal e efeitos variados sobre os tempos de pega. Além dos efeitos esperados sobre a basicidade, a incorporação de materiais pozolânicos tem reflexos também sobre a constituição e microtextura dos hidratados gerados.

Comparativamente ao cimento puro (sem adição de pozolana), verifica-se que os cimentos que incorporam proporções adequadas de materiais pozolânicos tendem a exibir uma microtextura mais densa e uniforme e uma menor proporção de vazios desenvolvidos.

Do ponto de vista mineralógico, as pozolanas de argilas, por liberarem além de silício uma certa quantidade de alumínio, aceleram a transformação da etringita em monossulfoaluminato. Em condições saturadas em Ca(OH)_2 , e quando a pozolana libera também algum SO_3 , a etringita pode se manter estável, porém tem-se a geração de quantidades significativas de aluminatos e carboaluminatos cálcicos hexagonais. As pozolanas de maior capacidade de fixação de Ca(OH)_2 podem, quando em teores elevados, reduzir significativamente a basicidade dos cimentos hidratados possibilitando, inclusive, a formação de cristais de gehlenita hidratada.

No que se refere à evolução de resistências mecânicas, deve-se observar que o desempenho dos cimentos aditivados com pozolanas de argilas é variável e grandemente dependente das características da pozolana, do teor de adição e do tempo de hidratação considerado.

Nas idades iniciais (3-7 dias), os cimentos aditivados com pozolanas de argilas exibem resistências mecânicas inferiores aos correspondentes sem adição. Essas diferenças tornam-se entretanto menos expressivas com a redução do teor de adição e com o aumento da reatividade da pozolana.

Aos 3 dias de idade, o desempenho mecânico dos cimentos aditivados com a pozolana quartzosa (B) e com a metacaulinita pura (C) são similares e bastante inferiores aos preparados com a "pozolana cálcica" (A). Comprova-se, dessa forma, a maior reatividade desta última, cujos efeitos sobre a resistência já são perceptíveis após o terceiro dia de hidratação. A ocorrência de fases hidraulicamente ativas ("proto-clínquer") justificam a

maior reatividade dessa pozolana. Os efeitos das pozolanas B e C somente se tornam perceptíveis após o sétimo dia de cura.

Nas idades mais longas (28 e 91 dias), os cimentos com adição de 40% da "pozolana cálcica" e 30% da metacaulinita pura superam em até 17% as resistências mecânicas do cimento puro. É interessante notar que a incorporação de maiores proporções (até 60%) da "pozolana cálcica" (pozolana A) pouco afeta os valores de resistência dos cimentos, os quais, embora inferiores, mantêm-se próximos aos do cimento puro. Por outro lado, a adição de teores elevados (acima de 40%) da metacaulinita pura (pozolana C) causa um decréscimo sensível nos valores de resistência. Nessa situação, o desempenho dos cimentos preparados com a pozolana C volta a se equiparar aos elaborados com a pozolana B (pozolana quartzosa), de desempenho inferior. De fato, em nenhuma proporção ou idade as resistências dos cimentos preparados com a pozolana B superaram as resistências do cimento puro (sem adição de pozolana).

Os resultados obtidos com a atual pesquisa contradizem a suposição geralmente aceita de que as pozolanas que fixam a maior quantidade de Ca(OH)_2 são, do ponto de vista de evolução de resistências mecânicas, as mais adequadas para incorporação ao cimento portland, independentemente do teor de adição considerado.

As pozolanas que combinam grandes quantidades de Ca(OH)_2 proporcionam realmente cimentos de excelentes desempenhos mecânicos até um determinado teor de adição (da ordem de 30-40%). Entretanto, quando adicionadas em altas proporções, a parcela de clínquer do cimento não produz hidróxido suficiente para a completa reação das mesmas. A pozolana residual que permanece sem reagir passa então a se comportar como inerte, diminuindo a resistência mecânica dos cimentos. Este fato, aliado ao maior requerimento de água, justifica as expressivas quedas de resistências dos cimentos preparados com teores acima de 40% da pozolana C.

Por outro lado, as pozolanas que requerem menores proporções de Ca(OH)_2 podem ser incorporadas em maiores proporções, sem que se verifique um "esgotamento" do hidróxido gerado pelo clínquer. Obviamente, a adição dessas pozolanas só se revela vantajosa quando a interação com o hidróxido promover a formação de produtos de reação de expressiva capacidade cimentícia (caso da pozolana A).

Via de regra, entretanto, as pozolanas que combinam pequena quantidade de Ca(OH)_2 ou são muito grossas, constituídas de fases de baixa reatividade ou, ainda, exibem uma elevada parcela de material inerte associado. Os cimentos preparados com adição desses materiais de pior qualidade certamente não exibirão evoluções de resistências satisfatórias.

Os estudos realizados comprovam ainda que as características mineralógicas e composicionais dos clínqueres também influenciam o desempenho mecânico dos cimentos aditivados. As variações decorrentes das diferenças composicionais e de reatividade dos clínqueres são todavia menos expressivas que aquelas proporcionadas por alterações na constituição, reatividade e teor da adição pozolânica.

Em função da grande importância dos cristais de alita (" C_3S ") no ganho de resistência mecânica das pastas de cimento portland e tendo-se em mente também o fato dessa fase ser a principal responsável pela geração de Ca(OH)_2 durante o processo de hidratação do cimento, compreende-se a suposição geralmente aceita de que o clínquer ideal para a produção de cimentos pozolânicos deva exibir o maior conteúdo possível de alita.

Os cimentos experimentais desenvolvidos revelam que o teor de alita é efetivamente um dos principais parâmetros que regulam o desempenho mecânico dos cimentos aditivados com pozolanas. Nas idades iniciais, entretanto, dois outros aspectos do clínquer também mostraram-se de grande relevância: o teor de C_3A e a reatividade dos cristais de alita. Este último parâmetro pode

ser correlacionado com a dimensão dos cristais de alita, exibindo os cristais menores e mal formados uma reatividade normalmente maior (maior entropia).

Em condições ideais, o clínquer a ser empregado para a produção de cimentos com incorporação de pozolanas deve portanto ser constituído de cristais pequenos e reativos de alita (dimensão média da ordem de $30\mu\text{m}$), exibir um teor de alita próximo de 65-70% e uma relação $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ superior a 1.

12 CONCLUSÕES

A incorporação de pozolanas ao cimento portland constitui, técnica e economicamente, uma das melhores opções da indústria cimenteira atual.

A produção de cimentos mais duráveis e que suportam melhor a ação de meios agressivos, aliada aos benefícios da substituição do clínquer por um material de menor custo relativo, justificam o interesse crescente por essa prática. Ganhos adicionais são também registrados em decorrência do incremento de produtividade (maior quantidade de cimento por tonelada de clínquer) e, para iguais níveis de produção, do aumento da vida útil do jazimento calcário e dos equipamentos de produção do clínquer.

Apesar de extremamente atraente, demonstra-se na atual pesquisa que a produção de cimentos aditivados deve, necessariamente, estar embasada em criteriosos estudos técnicos-científicos. Os materiais pozolânicos, por exibirem expressivas variações de composição e de desempenho, demandam um manuseio ainda mais cuidadoso.

Uma análise global dos resultados proporcionados pela atual pesquisa, acrescidos dos dados anteriormente obtidos (ZAMPIERI, 1989), possibilitam as seguintes conclusões acerca do(a)s:

. Métodos e parâmetros para avaliação das pozolanas

Os métodos usuais de determinação da "atividade pozolânica" não possibilitam uma adequada previsão do comportamento da pozolana quando incorporada ao cimento portland.

Em vista das limitações dos métodos tradicionais de determinação da "atividade pozolânica", propõe-se uma metodologia alternativa, na qual a pozolana é investigada

em pastas com diferentes conteúdos de Ca(OH)_2 . A curva de resistência, obtida por esta metodologia, permite uma melhor definição da "atividade pozolânica" dos materiais de interesse e, paralelamente, o conhecimento da exata quantidade de hidróxido de cálcio que cada pozolana fixa após um determinado período de reação. O emprego de minicorpos-de-prova reduz sensivelmente o consumo de materiais, viabilizando o estudo de pozolanas pouco abundantes ou produzidas em escala laboratorial (<1 kg).

Distintamente dos valores de "atividade pozolânica" proporcionados pelas metodologias convencionais, os resultados obtidos com a nova metodologia mostraram boa concordância com o desempenho de cimentos experimentais preparados com diferentes conteúdos de adição e investigados após vários períodos de cura.

Idealmente, a qualificação das pozolanas deve estar fundamentada na determinação e análise dos seguintes parâmetros:

- capacidade cimentícia dos produtos desenvolvidos pela reação pozolânica;
- reatividade da pozolana (expressão da velocidade de reação):
- potencial de fixação de Ca(OH)_2 ;
- requerimento de água para igual consistência; e
- particularmente para as argilas calcinadas, a determinação do teor de quartzo associado (fase inerte e de elevada dureza).

. Qualificação das matérias-primas argilosas

O tipo e teor dos constituintes argilosos, aliado às condições de queima e finura do produto final, constituem os aspectos de maior relevância para a definição da qualidade da pozolana de argila.

As argilas cauliníticas, especialmente as mal cristalizadas, revelaram-se as mais adequadas para a produção de pozolanas.

Face ao caráter pozolanicamente inerte e à elevada dureza, o quartzo é um constituinte indesejável nas matérias-primas. Até teores próximos de 30%, entretanto, essa fase não afeta significativamente a qualidade das pozolanas.

. Qualificação dos clínqueres

As características mineralógicas e composicionais dos clínqueres também influenciam o desempenho dos cimentos com pozolanas. As alterações decorrentes exclusivamente do clínquer são, todavia, menos expressivas que aquelas relacionadas com as flutuações de constituição, reatividade ou do teor de adição.

Em condições ideais, o clínquer a ser empregado na produção de cimentos com pozolanas deve exibir um elevado teor de alita (65-70%), ser constituído de cristais pequenos e reativos (dimensão dos cristais de alita próxima de $30\mu\text{m}$) e, também, mostrar uma relação $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ superior a 1.

. Processo de ativação térmica

O processo de ativação térmica representa a introdução de modificações e desarranjos na estrutura cristalina dos argilominerais que, ao final, se manifestam pela perda da água de cristalização e pela formação de um material com elevado grau de desordem cristalina.

Os estudos experimentais desenvolvidos apontam o intervalo de 750°C a 850°C como aquele mais adequado para a ativação dos argilominerais cauliníticos. A reatividade desses argilominerais está intimamente relacionada com a geração de "metacaulinita", fase de elevada desordem cristalina,

que se mostra "amorfa" nos ensaios de difratometria de raios X e que ocorre como pseudomorfo da caulinita.

O consumo energético para ativação de argilas situa-se próximo de 550 kcal/kg de pozolana produzida. A título de comparação, ressalta-se que a produção de um quilograma de clínquer exige atualmente cerca de 750-900 kcal nos fornos via seca e aproximadamente 1100-1500 kcal naqueles de via úmida.

. Matérias-primas alternativas/Aumento de reatividade das pozolanas de argilas

Embora em geral desconsideradas pela indústria cimenteira, as argilas que exibem uma certa quantidade de carbonatos associados (até 30%) podem proporcionar pozolanas de excelentes desempenhos.

A queima a temperaturas da ordem de 700-800°C, necessária à ativação dos argilominerais promove, simultaneamente, a descarbonatação parcial da dolomita e, em menor proporção, da calcita, e a geração de silicatos e aluminatos cálcicos mal cristalizados ("proto-clínquer"). Obtém-se, como consequência, uma pozolana de maior reatividade e que proporciona cimentos aditivados de melhores evoluções de resistência mecânica nas idades iniciais.

O menor requerimento de Ca(OH)_2 dessas pozolanas, face ao caráter mais básico (CaO superior a 10%), permite que sejam adicionadas em elevadas proporções (até 50-60%), sem que se verifique um "esgotamento" do hidróxido liberado pelo clínquer. Mesmo nessas proporções, a resistência dos cimentos pode superar o limite de 32 MPa imposto por norma, após 28 dias de cura.

. Reações pozolânicas envolvendo argilas calcinadas

As reações pozolânicas envolvendo argilas termicamente ativadas e o hidróxido de cálcio são, em síntese, reações de dissolução e precipitação de novas fases, essas últimas estáveis nas novas condições impostas ao material.

No meio fortemente alcalino das pastas hidratadas de cimento e nas misturas ricas em Ca(OH)_2 (pH da ordem de 12), os argilominerais ativados termicamente encontram-se em forte desequilíbrio físico-químico. Como consequência, ocorre a dissolução do silício e do alumínio da superfície das partículas de pozolana e, uma vez atingidos determinados limites de concentração, cristalizam-se os produtos de reação. Em função da grande disponibilidade de cálcio do meio, os produtos de reação constituem-se preferencialmente de aluminatos, silicatos e aluminosilicatos de cálcio hidratados.

Em condições ambiente, os produtos de reação identificados constituem-se de misturas de aluminatos cálcicos hexagonais (carboaluminato e C_4AH_{13}), gehlenita hidratada (C_2ASH_8) e de um silicato cálcico hidratado mal cristalizado (C-S-H). Havendo disponibilidade de íons sulfato, pode-se formar, também, um sulfoaluminato de cálcio hidratado (ettringita).

Os produtos gerados dependem grandemente do quimismo da solução intersticial das pastas. Sob condições supersaturadas em Ca(OH)_2 , tem-se a formação preferencial de carboaluminatos e aluminatos cálcicos hexagonais (tipo C_4AH_{13}) e de um C-S-H relativamente mais cálcico. Diminuindo-se gradativamente a basicidade dessas soluções, em função do progresso das reações pozolânicas, atinge-se as condições necessárias para o desenvolvimento da gehlenita hidratada a qual, por sua vez, se cristaliza juntamente com um C-S-H menos cálcico.

Pelo fato de cristalizar-se somente em condições isentas de Ca(OH)_2 , a gehlenita hidratada pode ser considerada como importante "indicador mineralógico", até então não utilizado.

. Hidratação dos cimentos portland aditivados com pozolanas de argilas

Além dos efeitos esperados em relação à basicidade das pastas (redução do Ca(OH)_2 disponível), a adição de argilas calcinadas ao cimento portland aumenta o requerimento de água para obtenção de pastas de consistência normal e tem efeitos variados sobre os tempos de pega. A microtextura da pasta do cimento torna-se mais densa e compacta, notando-se também mudanças na constituição dos hidratados gerados.

As alterações observadas decorrem de mudanças nas características físicas dos cimentos (aumento de finura, complementação granulométrica) e, também, das alterações do quimismo da solução intersticial dos cimentos hidratados.

As pozolanas de argilas, por liberarem, além do silício, uma certa quantidade de alumínio, aceleram a transformação da etringita em monossulfoaluminato cálcico. Em condições saturadas em Ca(OH)_2 , e quando a pozolana libera também algum SO_3 , a etringita pode se manter estável, porém tem-se a geração de quantidades significativas de aluminatos e carboaluminatos cálcicos hexagonais. As pozolanas de maior capacidade de fixação de Ca(OH)_2 podem, quando em teores elevados, reduzir significativamente a basicidade dos cimentos hidratados, possibilitando, inclusive, a formação de cristais de gehlenita hidratada.

. Desempenho mecânico dos cimentos portland aditivados com pozolanas de argilas

O desempenho mecânico dos cimentos com adição de pozolanas de argilas é variável e grandemente dependente das características da pozolana, do teor de adição e do tempo de hidratação considerado.

Nas idades iniciais (3-7 dias), os cimentos aditivados com pozolanas de argilas exibem resistências mecânicas inferiores aos correspondentes sem adição. Essas diferenças tornam-se menos expressivas com a redução do teor de adição e com o aumento da reatividade da pozolana.

Nas idades mais longas (28 e 91 dias), os cimentos com teores da ordem de 30% de adição das melhores pozolanas podem superar em até 17% as resistências dos cimentos puros correspondentes.

Embora as reações pozolânicas comecem a se processar imediatamente após o início da hidratação do cimento, os reflexos sobre a resistência mecânica tornam-se mensuráveis somente após os 7 primeiros dias de cura.

. Compatibilidade clínquer/pozolana

Os cimentos aditivados de melhores desempenhos são produzidos quando se combinam clínqueres e pozolanas de características e desempenhos também otimizados.

Entretanto, os resultados obtidos contrariam a idéia geralmente aceita de que as pozolanas que fixam a maior quantidade de Ca(OH)_2 são, do ponto de vista de resistência mecânica, as mais adequadas para a produção de cimentos aditivados, independentemente do teor de adição.

As pozolanas de argilas de grande capacidade de fixação de Ca(OH)_2 são, de fato, especialmente adequadas para aquelas situações onde se requer pastas com a menor basicidade possível (expostas, por exemplo, a meios agressivos).

Entretanto, quando adicionadas em elevadas proporções (acima de 40%), a parcela do clínquer do cimento não produz hidróxido suficiente para a completa reação das mesmas, podendo, nestes casos, ocorrer uma queda acentuada nos valores de resistência mecânica dos cimentos.

Por outro lado, as pozolanas que requerem menores proporções de Ca(OH)_2 podem ser incorporadas em maiores proporções, sem que se verifique um "esgotamento" do hidróxido gerado pelo clínquer. Obviamente, a adição dessas pozolanas só se revela vantajosa quando a interação com o hidróxido promover a formação de produtos de reação de expressiva capacidade cimentícia. Via de regra, as pozolanas que combinam pequena quantidade de Ca(OH)_2 ou são muito grossas, constituídas de fases de baixa reatividade ou, ainda, exibem uma elevada parcela de material inerte associado. Os cimentos preparados com adição desses materiais de pior qualidade certamente não exibirão evoluções de resistências satisfatórias.

Deve-se enfatizar que não necessariamente as otimizações envolvendo resistência mecânica e durabilidade dos cimentos aditivados são conseguidas simultaneamente e com um mesmo teor de adição.

. Pesquisas futuras

Em quase todo processo criativo ou de pesquisa deparamo-nos com situações nas quais, por limitações de prazo, sistemática de trabalho ou por coerência aos objetivos iniciais, não nos é permitido investigar em profundidade os aspectos novos e as ramificações que surgem com a evolução da pesquisa.

Dessa forma, apesar dos avanços proporcionados pelo atual estudo, identificam-se alguns aspectos que seriam

merecedores de uma análise mais aprofundada, ou de pesquisas específicas, os quais são apresentados a seguir:

- verificar a aplicabilidade e validade do método proposto para a seleção e análise de outros tipos de pozolanas;
- estudar a possibilidade de redução do tempo total de ensaio (cura acelerada) e de otimizações na sistemática de elaboração dos minicorpos-de-prova (minimização de dispersões, controle da consistência das pastas, automação da moldagem, etc.);
- analisar a potencialidade da metodologia proposta para a determinação da reatividade (velocidade de reação) das pozolanas, determinando-se, por exemplo, a resistência comparativa de corpos-de-prova idênticos, rompidos após um período mais curto de cura;
- desenvolver critérios técnico-científicos para, a nível de campo, efetuar uma pré-seleção dos jazimentos argilosos mais promissores;
- investigar, com maior detalhe, a influência do grau de cristalinidade natural dos argilominerais na qualidade do produto calcinado;
- verificar a viabilidade de utilização de resíduos da indústria cerâmica, diatomitos impuros e de argilominerais do grupo das alofanas (naturalmente não cristalinos);
- estudar o aproveitamento de combustíveis alternativos menos nobres (por exemplo a casca de arroz) para a calcinação das argilas;

- procurar novas alternativas para compensar a evolução mais lenta de resistência mecânica dos cimentos com pozolanas nas idades iniciais; e
- finalmente, investigar a influência dos álcalis solúveis como agentes aceleradores da hidratação das pozolanas, em decorrência do incremento de basicidade que proporcionam nas soluções intersticiais das pastas hidratadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBROISE, J.; MURAT, M. & PERA, J. - 1985 - Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV - Experimental conditions for strength improvement on metacaolinite minicylinders. Cement and Concrete Research, v. 15, n. 1, p. 83-8.
- _____ - 1986 - Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals. Silicates Industriels, v. 51, n. 7/8, p. 99-107.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) - 1950 - Symposium on use of pozzollanic materials in mortars and concrete. Philadelphia. (STP 99).
- _____ - 1985 - Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete; C 618. In: _____. 1985 Annual book of ASTM standards. Philadelphia, v. 04.02, p. 382-5.
- ANDRIOLO, F. R. - 1975 - A utilização de pozolana na construção do conjunto hidroelétrico de Urubupungá. Centrais Elétricas de São Paulo.
- ARIIZUMI, A. - 1968 - Formation of hydrated gehlenite through the reaction of clay minerals and lime. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 5th, Tokyo, v. 2, p. 138-47.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP) - 1981 - Coletânea de trabalhos sobre pozolanas e cimentos pozolânicos. São Paulo.
- _____ - 1983 - Relatório final do "Projeto Caracterização de Argilas com Propriedades Pozolânicas". ABCP/MIC, São Paulo.
- _____ - 1984 - Curso de microscopia de clínquer de cimento portland. Divisão de Tecnologia do Cimento. Departamento de Físico-Química. São Paulo.
- _____ - 1988 - Influência da sílica livre no processo de fabricação do cimento portland e sua determinação quantitativa. In: REUNIÃO de Técnicos da Indústria do Cimento, 38ª, São Paulo. (Anexo n. 4).
- _____ - 1991 - Relatórios internos sobre características dos cimentos e das adições empregadas pela indústria cimenteira nacional. Divisão de Tecnologia do Cimento. Departamento de Físico-Química. São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1977 - NBR 5751: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal.

_____ - 1977 - NBR 5752: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento.

_____ - 1980 - NBR 5753: Cimentos - Método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico.

_____ - 1987 - NBR 9831: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos.

_____ - 1991 - NBR 5732: Cimento Portland comum.

_____ - 1991 - NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial.

_____ - 1991 - NBR 5735: Cimento Portland de alto-forno.

_____ - 1991 - NBR 5736: Cimento Portland pozolânico.

_____ - 1991 - NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.

_____ - 1991 - NBR 11578: Cimento Portland composto.

_____ - 1992 - NBR 5737: Cimentos Portland resistentes a sulfatos.

_____ - 1992 - NBR 12653: Materiais Pozolânicos.

BATTAGIN, A.F. - 1987 - Características das escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos portland brasileiros. ABCP, São Paulo.

BOGUE, R.H. - 1947 - The chemistry of portland cement. Reinhold, Nova York.

CASTRO SOBRINHO, J.F. - 1970 - Pozolana como material de construção: sua fabricação artificial em Urubupungá. Centrais Elétricas de São Paulo.

DRON, R. - 1974 - Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 6th, Moscou, v. 5, p. 245-53.

FORMOSO, M.L.L. - 1980 - Difractometria de raios X. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Núcleo RS/SC. CONGRESSO Brasileiro de Geologia, XXXI, Santa Catarina. (Bol. n. 4).

FRATINI, N. - 1954 - Controllo chimico dei cementi pozzolanici. Ann. Chim., v. 44, n. 9, p. 709.

- FUNDAL, E. - 1979 - The burnability of cement raw mixes. *World Cement Technology*, v. 10, n. 6, p. 195-204.
- GARTNER, E.M. & JENNINGS, H.M. - 1987 - Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 10, p. 743-49.
- GHORAB, H.; RAGAI, J. & ANTAR, A. - 1986 - Surface and bulk properties of ancient egyptian mortars. Part 1: X-ray diffraction studies. *Cement and Concrete Research*, v. 16, n. 6, p. 813-22.
- GITAHY, H.S. - 1963 - O problema dos agregados para os concretos da barragem de Jupia. IPT, São Paulo.
- GOODING, P. & HALSTEAD, P.E. - 1952 - The early history of cement in England. In: *PROCEEDINGS of the International Symposium on the Chemistry of Cement*, 3rd, Londres, p. 1-29.
- GRUTZECK, M.W. & RAMACHANDRAN, A.R. - 1987 - An integration of tricalcium silicate hydration models in light of recent data. *Cement and Concrete Research*, v. 17, n. 1, p. 164-70.
- HUTCHISON, C.S. - 1974 - *Laboratory handbook of petrographic techniques*. John Wiley, Nova York.
- INDIAN STANDARDS INSTITUTION (IS) - 1968 - IS1344: Specification for burnt clay pozzolana. Nova Delhi.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT) - 1983 - *Tecnologia de aditivos: Curso realizado de 21 a 25 de março de 1983*. Divisão de Edificações, v. 1, São Paulo.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA - 1987 - Powder diffraction file. Inorganic phases. v. 1-3.
- JAWED, I.; SKALNY, J. & YOUNG, J.F. - 1983 - Hydration of portland cement (chapter 6). In: BARNES, P., ed. *Structure and performance of cements*. Applied Science, p. 237-315, Londres.
- KIHARA, Y. - 1973 - *Estudo mineralógico de clínquer de cimento portland*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 72p.
- KIHARA, Y. - 1983 - *O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 164p.
- KIHARA, Y. - 1986 - *Potencialidade dos materiais pozolânicos no Brasil*. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *SIMPÓSIO Nacional de Cimento, Concreto e Agregados*, 4º, São Paulo.

- KIHARA, Y. & SHUKUZAWA, J.K. - 1982 - Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil. *Cerâmica*, v. 28, n. 145, p. 15-24.
- KIHARA, Y.; ZAMPIERI, V.A. & BATTAGIN, A.F. - 1985 - Contribución al control de calidad de los cementos portland puzolánicos: cuantificación del contenido de puzolana en el cemento. *Cemento-Hormigón*, v. 56, n. 618, p. 409-27, Barcelona.
- KIHARA, Y.; BATTAGIN, A.F.; ZAMPIERI, V.A.; CENTURIONE, S.L. & PECCHIO, M. - 1990 - A microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. In: CONGRESSO Brasileiro de Cimento, 2ª, São Paulo, v. 1, p. 241-64.
- LEA, F.M. - 1970 - *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold, 3.ed., Londres.
- LOCHER, F.W.; RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. - 1976 - Setting of cement. Part I: Reaction and development. *Zement-Kalk-Gips*, v. 29, n. 12, p. 257-61.
- LOCHER, F.W.; RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. - 1980 - Setting of cement. Part II: Effect of adding calcium sulphate. *Zement-Kalk-Gips*, v. 33, n. 6, p. 271-7.
- LOPES, G.A. - 1977 - Cimento portland: propriedades e fabricação. 82 p., Rio de Janeiro.
- MACKENZIE, R.C. - 1970 - *Differential thermal analysis*. Academic Press, 2 v., Londres.
- MARCIANO JR., E.; ZAMPIERI, V.A. & CENTURIONE, S.L. - 1987 - Considerações sobre o estudo quantitativo do clínquer portland por microscopia de luz refletida. In: REUNIÃO de Técnicos da Indústria do Cimento, 37ª, São Paulo.
- MASSAZZA, F. - 1976 - *Chimica delle aggiunte pozzolaniche e dei cementi di miscela*. *Il Cemento*, v. 73, n. 1, p. 3-38.
- MASSAZZA, F. & DAIMON, M. - 1992 - Chemistry of hydration of cements and cementitious systems. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 9th, Nova Delhi, v. 1, p. 383-429.
- MEHTA, P.K. - 1986 - *Concrete: structure, properties and materials*. Prentice-Hall, Nova Jersey.
- MÉNÉTRIER, D.; JAWED, I.; SUN, T.S. & SKALNY, J. - 1979 - ESCA and SEM studies on early C_3S hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 9, n. 4, p. 473-82.
- NEVILLE, A.M. - 1982 - Cimento portland. In: _____. *Propriedades do concreto*; trad. Salvador E. Giamusso. PINI, p. 1-61, São Paulo.

- OGAWA, K.; UCHIKAWA, H. & TAKEMOTO, K. - 1980 - The mechanism of the hydration in the system C_3S -pozzolana. Cement and Concrete Research, v. 10, n. 5, p. 683-96.
- PAPADAKIS, M. & VENUAT, M. - 1968 - Empleo en los cementos y hormigones. In:_____. Fabricacion, características y aplicaciones de los diversos tipos de cemento. Técnicos Asociados, p. 170-1, Barcelona.
- RAMACHANDRAN, V.S. - 1969 - Applications of differential thermal analysis in cement chemistry. Chemical Pub., Nova York.
- RAMACHANDRAN, A.R. & GRUTZECK, M.W. - 1986 - Hydration of tricalcium silicate at fixed pH. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 8th, Rio de Janeiro, v. 3, p. 223-30.
- REGOURD, M.; THOMASSIN, J.H.; BAILLIF, P. & TOURAY, J.C. - 1980 - Study of the early hydration of Ca_3SiO_5 by X-ray photoelectron spectrometry. Cement and Concrete Research, v. 10, n. 2, p. 223-30.
- RILEM COMMITTEE - 68 MMH, Task Group 3 - 1984 - The hydration of tricalcium silicate. Matériaux et Constructions, v. 17, n. 102, p. 457-68.
- SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P. & PAULON, V.A. - 1983 - Propriedades do concreto massa contendo pozolana de argila. In: INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO (IBRACON). COLÓQUIO sobre concreto massa, São Paulo.
- SCANDIUZZI, L. & ANDRIOLO, F.R. - 1981 - Materiais pozolânicos: Utilização e benefícios. In: INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO (IBRACON). COLÓQUIO sobre concreto massa, São Paulo.
- SCHOBENHAUS, C., CAMPOS, D.A., DERZE, G.R. & ASMUS, H.E. (Coord.) - 1984 - Geologia do Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral. Divisão de Geologia e Mineralogia. Brasília.
- SHUKUZAWA, J.K. & ZAMPIERI, V.A. - 1986 - Os ataques químicos e sua importância no estudo microscópico do clínquer de cimento portland. Cerâmica, v. 32, n. 200, p. 215-8.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC)- 1991 - Relatório anual. Rio de Janeiro.
- SKALNY, J.; JAWED, I. & TAYLOR, H.F.W. - 1978 - Studies on hydration of cement - recent developments. World Cement Technology, v. 9, n. 6, p. 183-95.
- SKALNY, J. & YOUNG, J.F. - 1980 - Mechanisms of portland cement hydration. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th, Paris, v. 1, p. II 1/3 - 1/45.

- SOUZA SANTOS, P. - 1966 - Argilas para pozolanas. Cerâmica, v. 12, n. 47-48, p. 294-311.
- _____ - 1975 - Tecnologia de argilas. Edgard Blücher, 2v., São Paulo.
- TAKEMOTO, K. & UCHIKAWA, H. - 1980 - Hydration of pozzolanic cement. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th, Paris, v. 1, p. IV 2/1 - 2/29.
- TAYLOR, H.F.W. - 1964 - The chemistry of cements. Academic Press, 2v., Londres.
- TAYLOR, H.F.W. - 1986 - Chemistry of cement hydration. In: INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 8th, Rio de Janeiro, v. 1, p. 82-110.
- THOREZ, J. - 1976 - Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy. G. Lelotte, Dison.
- VIEIRA, S.R.S.S. - 1989 - Estudo lito-estrutural da região de Embu-Guaçu/Parelheiros, São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 122p.
- WOLTER, A. - 1985 - Influence of the kiln system on the clinker properties. Zement-Kalk-Gips, v. 38, n. 10, p. 612-4.
- ZAMPIERI, V.A. - 1989 - Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 191 p.