UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

MINERALOGIA E MECANISMOS DE ATIVAÇÃO E REAÇÃO DAS POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS

Valdir Aparecido Zampieri

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em
Mineralogia e Petrologia

São Paulo
1989

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC
30900005932

MINERALOGIA E MECANISMOS DE ATIVAÇÃO E REAÇÃO DAS POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS

Valdir Aparecido Zampieri

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T/398
e.2
U.S.P.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. Y.Kihara	
Examinadores:	Dr. P.S.Santos	
	Dr. J.V.Valarelli	

São Paulo
1989

À minha esposa, Tarcis,

e aos meus pais,

Ernesto e Agenir.

SUMÁRIO

RESUMO i
ABSTRACT iii
ÍNDICE DE FIGURAS v
ÍNDICE DE QUADROS ix
ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS xi
AGRADECIMENTOS xiv

1 INTRODUÇÃO 1

2 HISTÓRICO DOS LIGANTES HIDRÁULICOS 3

2.1 Os Primeiros Materiais de Construção 3
2.2 O Declínio da Idade Média 7
2.3 Os Experimentos de Smeaton 8
2.4 As Proposições de Vicat 11
2.5 O "Cimento Romano" 13
2.6 O "Cimento Inglês" 14
2.7 O "Cimento Portland" 14

3 O CIMENTO PORTLAND 17

3.1 Generalidades 17
3.2 Preparação das Matérias-Primas 18
3.3 Os Processos de Queima e Resfriamento 23
3.4 Mineralogia do Clínquer Portland 28
3.5 Os Processos de Hidratação e Endurecimento 34

4 OS MATERIAIS POZOLÂNICOS 45

4.1 Generalidades sobre os Cimentos Aditivados 45

4.2 Pozolanas: Histórico/Definição 47

4.3 Classificação dos Materiais Pozolânicos 48

4.4 Causas da Reatividade Pozolânica 52

4.5 As Vantagens do Uso de Pozolanas 52

4.6 Considerações sobre a Avaliação da Qualidade dos Materiais Pozolânicos 54

4.6.1 Métodos Baseados na Combinação da Cal com a Pozolana 55

4.6.2 O Método de Fratini 57

4.6.3 Métodos Fundamentados na Medição da Resistência Mecânica de Corpos de Prova 59

4.6.4 Métodos Fundamentados na Caracterização Mineralógica 62

4.6.5 A Análise Química como Método de Controle dos Materiais Pozolânicos 62

4.7 As Pozolanas no Brasil 63

5 AS POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS 67

5.1 Dados Históricos de sua Utilização 67

5.2 Definição e Classificação dos Minerais Argilosos 69

5.3 Recomendações Gerais para a Ativação e Qualificação dos Materiais Argilosos 73

5.4 Estudos Experimentais Prévios sobre o Processo de Ativação e Hidratação das Pozolanas de Argilas 75

5.5 A Experiência Brasileira com as Pozolanas de Argilas Calcinadas 79

5.6 Características Gerais das Pozolanas de Argilas Calcinadas Brasileiras 87

5.6.1 Geologia dos Depósitos Argilosos Empregados 87

5.6.2 Aspectos Mineralógicos das Matérias-Primas 88

5.6.3 Características Químicas e Físico-Mecânicas das Pozolanas de Argilas Nacionais 88

6 MATERIAIS E MÉTODOS 92

6.1 Seleção das Amostras 92

6.2 Metodologia de Estudo 94

6.3 Instrumentação Utilizada 101

7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SELECIONADAS 103

7.1 Mineralogia 103

7.2 Quimismo 114

7.3 Características Físicas 116

8 O PROCESSO DE ATIVAÇÃO TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS 122

8.1 Argilas Cauliníticas 122

8.2 Argila Esmectítica 132

8.3 Gibsita Alcoa 137

8.4 Argila Aluminosa 142

9 A REAÇÃO POZOLÂNICA ENVOLVENDO ARGILA CALCINADA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO 146

9.1 Acompanhamento da Reação e Caracterização de seus Produtos 146

9.2 A Atividade Pozolânica dos Materiais Tratados Termicamente 164

9.3 A Influência da Proporção Pozolana/Hidróxido de Cálcio 169

9.4 A Influência do Teor de Quartzo 173

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS 176

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 183

ZAMPIERI, Valdir A. - Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989. 191 p.

RESUMO

A incorporação de materiais pozolânicos ao cimento portland vem assumindo importância crescente na atualidade, permitindo uma redução no seu consumo energético de fabricação e a obtenção de produtos com características tecnológicas diferenciadas, superiores em alguns aspectos aos próprios cimentos não aditivados. A distribuição restrita das cinzas volantes e das pozolanas naturais, aliada à vasta ocorrência de jazimentos argilosos, faz da ativação térmica de argilas uma das opções mais interessantes para a obtenção de pozolanas em nosso país.

O presente estudo procura sintetizar parte dos conhecimentos desenvolvidos no campo das pozolanas de argilas calcinadas, bem como contribuir para um melhor conhecimento dos mecanismos de ativação e reação desses materiais.

Para este propósito, realizaram-se estudos experimentais visando acompanhar as modificações mineralógicas que ocorrem em diferentes argilominerais, quando submetidos a aquecimento controlado, com posterior caracterização dos materiais calcinados quanto à atividade pozolânica. Atenção especial é dedicada ao reconhecimento e à análise das fases geradas a partir da reação pozolânica envolvendo argilas calcinadas e hidróxido de cálcio e, adicionalmente, ao estudo dos fatores que controlam a qualidade e reatividade dessas pozolanas.

A ativação térmica promove a perda da água de cristalização dos argilominerais e a formação de um material atomicamente desarranjado, com alto grau de desordem cristalina. O desenvolvimento das propriedades pozolânicas dos materiais argilosos é função, principalmente, da natureza e conteúdo do argilomineral presente, das condições de calcinação e da finura do produto. A atividade pozolânica desses materiais está também limitada pelo conteúdo de fases inertes que ocorrem associadas, como por exemplo o quartzo.

As reações pozolânicas envolvendo argilas ativadas termicamente e o hidróxido de cálcio são, em essência, reações de dissolução e formação de novas fases. No meio fortemente alcalino, característico das misturas contendo hidróxido de cálcio, os argilominerais ativados termicamente encontram-se em forte desequilíbrio físico-químico, proporcionando, a nível de 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 formação de aluminatos (carboaluminato e C_4AH_{13}), silicatos (gel de C-S-H) e alumino-silicatos de cálcio hidratados (C_2ASH_8 - gehlenita hidratada). Sob condições de cura acelerada (55°C) pode-se reconhecer a presença de outro aluminato cálcico hidratado (C_3AH_6).

A proporção e a seqüência de formação dessas fases dependem da reatividade e do quimismo da pozolana, do tempo de reação e da proporção pozolana/cal adotada. Com o prosseguimento da reação, os produtos que inicialmente ocorrem como uma película sobre as partículas argilosas começam a se desenvolver também nos espaços vazios da amostra, possibilitando um ganho crescente de resistência mecânica. O C-S-H e a gehlenita hidratada aparecem como os principais responsáveis pelo aumento de resistência mecânica das misturas de argila calcinada e hidróxido de cálcio.

Os estudos desenvolvidos permitem concluir, também, que as argilas cauliníticas mal cristalizadas são aquelas mais propícias à fabricação de pozolana. A reatividade dos argilominerais cauliníticos está intimamente relacionada com a geração de metacaulinita.

As argilas esmectíticas evidenciam um ganho pouco acentuado de reatividade quando ativadas termicamente. A baixa reatividade dos argilominerais esmectíticos dioctaédricos 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.

As argilas aluminosas, constituídas de misturas de argilominerais cauliníticos e gibsita, mostram-se bastante adequadas ao processo de ativação térmica, possibilitando a obtenção de um material com atividade pozolânica considerável. O maior conteúdo de $A\ell_2O_3$ dessas argilas confere-lhes entretanto uma maior refratariedade, deslocando o seu ótimo de reatividade para temperaturas mais elevadas.

As gibsitas puras revelam-se totalmente inadequadas para fabricação de pozolanas, tendo em vista as significativas expansões e as baixas resistências mecânicas observadas. Tal fato evidencia, por outro lado, que o teor de SiO_2 reativo é de grande importância para o desempenho mecânico das pozolanas.

Finalizando, vale ressaltar que além de propiciarem uma visão mais detalhada dos mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas, os resultados obtidos nesta pesquisa permitem uma seleção mais criteriosa dos materiais argilosos empregados para essa finalidade e, também, uma otimização de suas reatividades.

Palavras-chave: Mineralogia aplicada; Argilas calcinadas; Pozolanas; Cimento portland.

ABSTRACT

The addition of pozzolanic materials to portland cement is becoming increasingly important nowadays, permiting a reduction in its manufacturing energy consumption, and the production of cements with differentiated technological characteristics, in many aspects of better quality than those without additions. In Brazil, the limited distribution of fly ashes and natural pozzolans and the widespread occurence of clay deposits make the thermal activation of clays one of the most interesting choices to obtain high quality pozzolans.

This study, apart from being a review of the "state of the art", presents contributions for the better understanding of activation and reaction mechanisms in burnt clay pozzolans.

Experiments were carried out to follow up the mineralogical changes in different clay minerals, under controlled heating, with characterization of the obtained calcined materials with regard to their pozzolanic activity. Special attention was given to the recognition and analysis of phases produced by reactions involving calcined clays and calcium hidroxide and, additionally, to the understanding of factors that control the quality and reactivity of these pozzolans.

The thermal activation leads to loss of clay minerals structural water and the formation of highly disordered material. The development of pozzolanic properties in clays depends chiefly on the nature and abundance of the clay mineral used, on the calcination conditions, and on the fineness of the product. The pozzolanic activity of these materials is limited also by the content of associated inert phases, such as quartz.

Pozzolanic reactions between thermally activated clays and calcium hydroxide are essentially reactions of dissolution and formation of new stable phases. In strongly alkaline mixtures, which contain calcium hydroxide, thermally activated clay minerals are under severe disequilibrium, with ensuing dissolution of aluminium and silicium on the particle surfaces. In a further stage, calcium abundance leads to development of aluminates (carboaluminate and C_4AH_{13}), silicates (C-S-H gel) and hydrated calcium alumino silicates (C_2ASH_8 - hydrated gehlenite). Another calcic aluminate (C_3AH_6) may crystallize under accelerated cure conditions (at 55°C).

The formation sequence and ratio of these phases depend on pozzolan reactivity and chemistry, on reaction time and on the adopted pozzolan/lime ratio. As the reaction proceeds, the products, initially occuring as films over clayish particles, start to develop also in the voids of the sample, increasing the mechanical strength of the

mixtures. The C-S-H and hydrated gehlenite are the main phases responsible for the mechanical strength of the pozzolan and calcium hydroxide mixtures.

It is also shown that poorly crystallized caolinitic clays are the most suitable material for pozzolan production. The reactivity of caolinitic clays is closely related to the generation of metacaolinite.

Thermally activated smectitic clays show only a slight reactivity gain. The low reactivity of dioctahedral smectitic clays seems to be related to the partial maintenance of their structure, even when calcined at relatively high temperatures. Its expansiveness, observed during hydration reactions, and the reddish tones of the material after calcination are also technological drawbacks.

Aluminous clays, made up of mixtures of caolinitic clay minerals and gibbsite, are quite suitable for thermal activation, allowing the production of a material with considerable pozzolanic activity. Their greater Al_2O_3 *content, however, gives them a higher refractoriness, so that the heating has to be pushed into higher temperatures.*

Pure gibbsites are completely inadequate for pozzolan production, on account of their significant expansiveness and low mechanical strength after calcination. These facts also show that the reactive SiO_2 *content is very important for the mechanical performance of the pozzolans.*

Besides permiting a more detailed view of activation and reaction mechanisms of clay pozzolans, the results obtained by this research permit a better selection of the clays to be used as starting materials and also an improvement in their pozzolanic activities.

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 01 - Esquema ilustrando a interdependência entre os módulos químicos de controle e a constituição mineralógica do clínquer portland 20

Fig. 02 - Esquema de fabricação do cimento portland (extraído de Basílio, 1983) 22

Fig. 03 - Seqüência de reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer portland (Cf. Wolter, 1985) 23

Fig. 04 - Representação gráfica do processo de fabricação do clínquer de cimento portland em um forno rotativo equipado com pré-aquecedor de ciclones 26

Fig. 05 - Curvas de resistência à compressão de pastas puras obtidas com as principais fases do clínquer portland em função do tempo (Collepardi, in IPT, 1983) 35

Fig. 06 - Taxas de hidratação dos principais constituintes do clínquer portland, na pasta de cimento, em função do tempo (Cf. Jawed et alii, 1983) 36

Fig. 07 - Curvas esquemáticas mostrando a taxa de liberação de calor (A) e a concentração do Ca^{2+} em solução (B) durante o transcorrer do processo de hidratação do cimento portland 42

Fig. 08 - Representação tentativa da evolução das fases hidratadas e da porosidade da pasta de cimento portland com o prosseguimento do processo de hidratação 44

Fig. 09 - Representação aproximada das faixas composicionais do cimento portland e materiais afins no sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (reproduzida de Kihara e Shukuzawa, 1982) 47

Fig. 10 - Classificação dos materiais pozolânicos 51

Fig. 11 - Isoterma de solubilidade do hidróxido de cálcio a 40°C, em presença de álcalis 58

Fig. 12 - Disposição das fábricas produtoras de cimento portland pozolânico no Brasil 64

Fig. 13 - Representação esquemática da estrutura cristalina dos principais grupos de argilominerais (adaptado de Souza Santos, 1975) 71

Fig. 14 - Variação da resistência à compressão aos 28 dias de misturas envolvendo "metacaulinita" e hidróxido de cálcio, em função do teor de água e da relação pozolana/cal adotada (extraída de Ambroise et alii, 1985a) 76

Fig. 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 77

Fig. 16 - Fluxograma do processo de fabricação de pozolana de argila calcinada em Jupiá (Cf. Andriolo, 1975) 83

Fig. 17 - Eficácia da pozolana de argila calcinada de Jupiá na redução da expansão devido à reação álcali-sílica (extraída de Saad et alii, 1983a) 85

Fig. 18 - Evolução das resistências à compressão de concretos contendo 0, 30 e 50% de adição pozolânica em função do tempo (extraída de Saad et alii, 1983a) 85

Fig. 19 - Diagrama triangular Si-Al-Fe mostrando o quimismo de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras e de misturas teóricas envolvendo quartzo (Qz) e caulinita calcinada (Kc) 89

Fig. 20 - Procedimento experimental de estudo 95

Fig. 21 - Difratogramas de raios X das argilas cauliníticas, aluminosa e da gibsita Alcoa 105

Fig. 22 - Difratogramas de raios X da argila esmectítica e do hidróxido de cálcio p.a. empregado nos experimentos 106

Fig. 23 - Termogramas das amostras de argila, da gibsita pura e do hidróxido de cálcio empregado nos ensaios 110

Fig. 24 - Curvas granulométricas obtidas em granulômetro a laser para as argilas cauliníticas e aluminosa 120

Fig. 25 - Curvas granulométricas obtidas em granulômetro a laser para a gibsita pura Alcoa e para a argila esmectítica 121

Fig. 26 - Difratogramas de raios X da argila caulinítica bem cristalizada calcinada a diferentes temperaturas 124

Fig. 27 - Difratogramas de raios X da argila caulinítica mal cristalizada calcinada a diferentes temperaturas 125

Fig. 28 - Curvas termodiferenciais e termogravimétricas da argila caulinítica bem cristalizada calcinada a diferentes temperaturas 126

Fig. 29 - Curvas termodiferenciais e termogravimétricas da argila caulinítica mal cristalizada calcinada a diferentes temperaturas 127

Fig. 30 - Evolução da "taxa de desidroxilação" das caulinitas bem e mal cristalizadas em função da temperatura 129

Fig. 31 - Difratogramas de raios X da argila esmectítica calcinada a várias temperaturas 134

Fig. 32 - Análises termodiferenciais e termogravimétricas da argila esmectítica calcinada a várias temperaturas 135

Fig. 33 - Esquema de transformações observadas para a gibsita pura em função da temperatura 137

Fig. 34 - Difratogramas de raios X obtidos com a gibsita pura Alcoa calcinada a diferentes temperaturas 139

Fig. 35 - Curvas termodiferenciais e termogravimétricas obtidas com a gibsita pura Alcoa calcinada a diferentes temperaturas 140

Fig. 36 - Difratogramas de raios X obtidos com a argila aluminosa calcinada a diferentes temperaturas 143

Fig. 37 - Curvas termodiferenciais e termogravimétricas obtidas com a argila aluminosa calcinada a diferentes temperaturas 144

Fig. 38 - Difratogramas de raios X da caulinita calcinada a 750°C e da mistura argila/hidróxido investigada após vários períodos de reação 147

Fig. 39 - 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) 150

Fig. 40 - Termogramas obtidos com a mistura de metacaulinita e hidróxido de cálcio, em proporções iguais, após diferentes períodos de reação 152

Fig. 41 - Evolução da resistência à compressão dos corpos de prova de metacaulinita e hidróxido de cálcio em função do tempo de cura em água 158

Fig. 42 - Valores de resistência à compressão dos materiais ativados a diferentes temperaturas 165

Fig. 43 - Gráfico comparativo mostrando os valores de resistência à compressão das misturas de pozolana de argila calcinada e hidróxido de cálcio em várias proporções 170

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 01 - Reações de formação do clínquer portland nos diversos intervalos de temperatura 24

Quadro 02 - Características mineralógicas dos silicatos - cálcicos que compõem o clínquer de cimento portland 32

Quadro 03 - Características mineralógicas dos aluminatos e ferroaluminato cálcicos, CaO e MgO do clínquer de cimento portland 33

Quadro 04 - Reações e calores de hidratação dos principais constituintes do clínquer de cimento portland 37

Quadro 05 - Síntese das características dos vários estágios de hidratação do cimento portland 43

Quadro 06 - Características estruturais dos principais grupos de argilominerais 72

Quadro 07 - Classificação tentativa dos grupos de argilominerais 72

Quadro 08 - Dados gerais de algumas barragens onde se utilizou a pozolana de argila calcinada oriunda de Jupiá 82

Quadro 09 - Análises químicas de algumas pozolanas de argilas brasileiras 89

Quadro 10 - Resultados físico-mecânicos de algumas pozolanas de argilas brasileiras 91

Quadro 11 - Descrição e interpretação das reações caracterizadas nas análises termodiferenciais 111

Quadro 12 - Valores de perda de massa determinados pelas análises termogravimétricas com os respectivos teores calculados das fases envolvidas (em parênteses) 112

Quadro 13 - Síntese das características mineralógicas das amostras selecionadas 113

Quadro 14 - Análises químicas das amostras consideradas 114

Quadro 15 - Características físicas das amostras focalizadas 117

Quadro 16 - Síntese dos dados termogravimétricos obtidos com a mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio com o desenvolvimento das reações pozolânicas 155

Quadro 17 - Resistência à compressão dos corpos de prova de argila caulinítica ativada a 750°C e hidróxido de cálcio, após vários períodos de cura 157

Quadro 18 - Produtos de reação e hidróxido de cálcio residual caracterizados após 28 dias de cura nos materiais calcinados a diferentes temperaturas 166

Quadro 19 - Valores de massa específica, área específica e resíduo na peneira de 45 μm da caulinita ativada termicamente e do quartzo moído 174

Quadro 20 - Proporcionamento e resistência à compressão das misturas envolvendo caulinita calcinada a 750°C (metacaulinita) e quartzo finamente moído 174

ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS

Foto 01 - Fotomicrografia do clínquer portland, observado ao microscópio 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 29

Foto 02 - Imagem de elétrons secundários, ao microscópio eletrônico de varredura, mostrando os principais constituintes mineralógicos do clínquer portland. A = alita, B = belita e F = fase intersticial (C_3A + C_4AF). A escala é expressa em micrometros 29

Foto 03 - 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 29

Fotos 04 a 09 - Imagens obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, de empilhamentos de cristais de caulinita natural e aquecida a diferentes temperaturas. No canto inferior direito de cada foto tem-se a temperatura na qual o material foi calcinado e a escala em micrometros 131

Foto 10 - Aspecto geral da mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio, após 1 dia de reação, mostrando pequenas placas hexagonais de aluminato cálcico hidratado (AC) e a superfície ligeiramente "rugosa" da metacaulinita (MK). Observam-se, ainda, a estrutura porosa do material e cristais de portlandita (PO) 161

Foto 11 - Detalhe da superfície de uma partícula argilosa (metacaulinita), onde se notam cristais placóides de aluminato cálcico hidratado (AC) e a superfície "rugosa" da mesma, sugerindo o início da formação do C-S-H (1 dia de reação) 161

Foto 12 - Hábito típico dos cristais de portlandita (PO)-$Ca(OH)_2$, observados após o primeiro dia de reação 161

Foto 13 - Aspecto textural do corpo de prova após 3 dias de cura, onde se observam partículas argilosas (MK) recobertas por uma fina camada de silicato cálcico hidratado (C-S-H), cristais de aluminato cálcico hidratado (AC) e cristais de portlandita (PO). Nota-se, adicionalmente, o arranjo pouco coeso das partículas 161

Foto 14 - Partícula de metacaulinita, observada após 3 dias de reação. Em sua superfície se desenvolvem cristais hexagonais e placóides de aluminato cálcico hidratado (AC) e uma fina camada de silicato cálcico hidratado (C-S-H), este último caracterizado por seu arranjo alveolar típico 162

Foto 15 - Detalhe do arranjo textural promovido pelo silicato cálcico hidratado (C-S-H) e pelos hidratados hexagonais (HE) ao sétimo dia de reação. A maioria dos cristais placóides focalizados parece ser de gehlenita hidratada 162

Foto 16 - Embricamento dos produtos de reação após 14 dias de cura, ilustrando a gradual densificação da estrutura do material; GE = gehlenita hidratada; C-S-H = silicato cálcico hidratado 162

Foto 17 - Aspecto da mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio aos 28 dias de reação mostrando a estrutura coesa do material (MA) e uma pilha de cristais residuais de metacaulinita (MK), os quais, em função de suas grandes dimensões, não puderam reagir completamente 162

Foto 18 - Detalhe do material curado durante 28 dias, observando-se o íntimo entrelaçamento dos hidratados hexagonais (HE) e do silicato cálcico hidratado (C-S-H). Localmente visualizam-se cristais residuais de metacaulinita (MK) 163

Foto 19 - Aspecto localizado dos hidratados mostrando o típico embricamento dos cristais de gehlenita hidratada (GE). No canto inferior direito nota se, adicionalmente, pequena quantidade de C-S-H (28 dias de reação) 163

Foto 20 - Detalhe dos cristais de gehlenita hidratada (GE), os quais se desenvolveram excepcionalmen

te bem no interior de um dos poros do corpo de prova. Enfatiza-se, uma vez mais, o entrelaçamento típico dessa fase (28 dias de reação) 163

Foto 21 - Aspecto do material após 6 meses de reação, atestando a expressiva densificação de sua estrutura 163

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração e ao apoio de diversas pessoas e instituições a quem desejo agradecer.

Ao Prof. Dr. Yushiro Kihara, orientador da tese, por ter me confiado este trabalho e me acompanhado ao longo de minha trajetória profissional.

Ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli pela importante ajuda no encaminhamento de procedimentos acadêmicos e pelo apoio e encorajamento durante o desenvolvimento da pesquisa.

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) por permitir e promover as condições necessárias para a realização deste estudo. Agradecimentos especiais aos amigos dos Departamentos de Cimento (DECIM), Solo-Cimento (DESOL), Química (DEQUI) e particularmente àqueles do Departamento de Físico-Química (DEFIQ) pelo apoio analítico e técnico.

Ao Prof. Valdecir de Assis Janasi e ao Geól. Arnaldo Forti Battagin pela leitura crítica da dissertação e pelas discussões que muito contribuíram para enriquecê-la.

Aos laboratoristas do DEFIQ-ABCP, Benedito, Marcelo Batista, Alexandre, Marcelo Tonhi, Flávio, Vanda, Moacyr e Marcelo Mena, pela valiosa ajuda na execução de análises difratométricas de raios X, térmicas e na elaboração de corpos de prova e fotomicrografias.

Aos Geóls. João Marcos Krétly e Sérgio Ikai e aos Profs. Waldomiro L. P. Corrêa e Ruth H. G. Kiminami pela presteza com que cederam amostras e informações.

Ao corpo técnico do Departamento de Pesquisas e Desenvolvimento da Brasilit S.A., especialmente à Rosemary S. I. Zamataro, pelas análises em granulômetro a laser.

À Profa. Dra. Helena de Souza Santos e ao Prof. Pedro K. Kiyohara, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, pelas análises complementares em microscópio eletrônico de transmissão.

À Deise Hattum e ao Obderman pela realização de grande parte das figuras apresentadas nesta tese.

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

Às secretárias da DITEC-ABCP, Sandra e Hédula, e à Zilda pelo zelo com que datilografaram os quadros e partes da tese.

À equipe da gráfica do Instituto de Geociências (IG) da USP, chefiada pelo Sr. Jaime A. da Silva, pela preparação das capas e montagem da dissertação.

Aos amigos do IG-USP, particularmente aos professores e pós-graduandos do Departamento de Mineralogia e Petrologia, pela ajuda e encorajamento em todos os meus momentos difíceis.

À CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro concedido.

À Tarcis, minha esposa, e aos meus pais, Ernesto e Agenir, a quem dedico esta tese, pelo apoio, compreensão e incentivo constantes.

1 INTRODUÇÃO

Poucos materiais têm atualmente uso mais difundido do que aquele definido como "cimento portland". De fato, as excepcionais qualidades desse material possibilitaram ao homem moderno promover mudanças expressivas não somente na arquitetura das obras de engenharia como também no seu próprio modo de vida. Apesar de suas qualidades e do seu uso generalizado, novos desafios têm sido propostos aos pesquisadores da área cimenteira, particularmente no que diz respeito ao consumo energético de fabricação dos cimentos e à adequação do produto às diversas solicitações do mercado.

Neste contexto, a incorporação de "adições ativas" ao cimento portland vem assumindo importância crescente em todo o mundo, permitindo na maioria das vezes uma redução do consumo energético de fabricação dos mesmos e, também, a obtenção de materiais com características tecnológicas diferenciadas, superiores em alguns aspectos aos próprios cimentos portland não aditivados.

Dentre os materiais de adição de uso mais difundido destacam-se as pozolanas. Embora por si só não exibam nenhuma atividade hidráulica, quando finamente moídas reagem com o hidróxido de cálcio em condições ambientes e originam novos compostos hidratados, de propriedades cimentícias e insolúveis em água.

Dentro da realidade brasileira, a obtenção de pozolanas através da ativação térmica de argilas tem se revelado em muitos casos a solução técnica e econômica mais adequada. Destacam-se, neste particular, os trabalhos desenvolvidos durante a execução da barragem de Jupiá (MS), que definitivamente atestaram a viabilidade e benefícios dessa prática, estimulando, posteriormente, o emprego de argilas calcinadas nas barragens de Ilha Solteira (MS), Capivara (SP), Água Vermelha (MG) e Tucuruí (PA) e, também, a sua utilização em cimentos comerciais.

Todavia, apesar da ampla disponibilidade de materiais argilosos no território nacional e dos estudos já retratados na literatura, reveste-se de grande utilidade o desenvolvimento de estudos que possibilitem qualificar os diferentes argilominerais para tal uso. De fato, embora existam recomendações gerais para a ativação das argilas, muito pouco tem sido feito no sentido de identificar os fatores que efetivamente governam a qualidade desses materiais.

Propõe-se, no presente estudo, acompanhar as modificações mineralógicas que ocorrem nos diferentes argilominerais quando submetidos a calcinação, caracterizando-se os materiais obtidos quanto à atividade pozolânica. Atenção especial é dedicada ao reconhecimento e análise dos produtos desenvolvidos a partir da reação entre as pozolanas de argilas e o hidróxido de cálcio e, adicionalmente, ao estudo dos fatores que afetam a reatividade dos materiais argilosos, tais como a temperatura de ativação, o tipo e grau de cristalinidade dos argilominerais envolvidos, o quimismo do material, a proporção hidróxido/pozolana mais adequada, o teor das fases potencialmente ativas e inertes e a própria granulometria das partículas.

Para a adequada compreensão da importância e benefícios proporcionados pelos materiais pozolânicos, julga-se de grande valia apresentar inicialmente um relato sobre a evolução dos ligantes hidráulicos ao longo do tempo e, principalmente, alguns aspectos relativos à fabricação, mineralogia e hidratação do cimento portland.

2 HISTÓRICO DOS LIGANTES HIDRÁULICOS

2.1 Os Primeiros Materiais de Construção

Com o processo de fixação do homem primitivo à terra, veio naturalmente a necessidade de construção de obras perenes e duráveis, nas quais ele pudesse buscar abrigo e proteção. Naquela época de limitados conhecimentos, os materiais de ocorrência natural e que exigiam pouco ou nenhum retrabalhamento surgiram como os primeiros materiais de construção. As partes de vegetais, blocos de rochas e materiais argilosos se constituíram muito provavelmente nos primeiros e por longo tempo únicos materiais empregados.

A despeito da aparente simplicidade do método construtivo conseguido através da justaposição de blocos rochosos, registram-se ainda hoje testemunhos que comprovam a excelência de algumas dessas antigas construções. As estruturas de terra, erguidas na forma de domos ou paredes através da sucessiva compactação ou moldagem de maateriais argilosos umidecidos, se espalharam no tempo e com pequenas derivações são ainda observadas nas regiões mais atrasadas da Terra.

A mistura de fibras vegetais à massa de argila pode ter se constituído num dos primeiros avanços, proporcionando, em função da trama desenhada pelas fibras, uma significativa melhoria na resistência do material após secagem. Todavia, uma vez que a argila não cozida exibe pouca resistência à agua, esse método construtivo revela-se pouco adequado em climas úmidos. Em regiões de baixa pluviosidade, como o Golfo Pérsico, muitas cidades foram entretanto quase que inteiramente construídas a partir de materiais argilosos.

Esses materiais, em função do seu caráter plástico, devem igualmente ter se constituído nas primeiras substâncias utilizadas com o objetivo de unir ou "cimentar" blocos de rochas ou tijolos. Segundo Lea (1970), os muros das antigas construções egípcias exemplificam uma das mais primitivas formas de utilização dos materiais argilosos com essa finalidade. Nessas obras, o material argiloso proveniente do rio Nilo era utilizado na preparação de tijolos, os quais, após serem expostos ao sol, eram unidos por uma camada de material de mesma origem, com ou sem adição de fibras vegetais (palhas picadas). A secagem desse material levava à obtenção de uma sólida massa de argila.

Não é difícil imaginar que o fogo empregado pelo homem antigo tenha casualmente cozido tijolos ou porções constituídas de matéria argilosa e se observasse que este material cozido era efetivamente muito mais resistente às intempéries. A adoção do processo de queima, a partir de então, proporcionaria um grande impulso na qualidade e durabilidade desses materiais. Por outro lado, o uso do betume pelos assírios e babilônicos também conferia às suas obras maior resistência à deterioração pelas águas. Utilizado normalmente a quente, como material cimentante de tijolos cozidos ou placas de alabastro (gipso maciço), o betume ficou, todavia, restrito às suas áreas de ocorrência natural.

É através da análise de antigas construções de alvenaria egípcias que se reconhece um método construtivo que em muito se assemelha ao que ainda hoje é praticado, ou seja, a união de blocos rochosos por uma argamassa constituída de uma mistura de areia e um material cimentante.

Embora registre-se alguma controvérsia na literatura, o primeiro material cimentante utilizado nas construções egípcias, pelo menos até o período Greco-Romano, era derivado da calcinação do gesso e não de rochas calcárias (Bogue, 1947; Lea, 1970). Nos estudos recentes de Ghorab e colaboradores (1986), desenvolvidos em argamassas extraídas das fundações das pirâmides de Giza e do templo da Esfinge, é apresentado um grande número de difratogramas de raios X, atestando a utilização do gesso como material ligante. As ocorrências subordinadas de carbonatos e quartzo são interpretadas como decorrentes da utilização de gessos impuros.

Segundo Lucas (in Ghorab et alii, 1986), em seu trabalho pioneiro sobre as antigas argamassas egípcias, a opção pelo gesso justifica-se pela escassez de combustíveis da época. Embora as rochas calcárias fossem mais abundantes e acessíveis, a sua temperatura de queima é significativamente superior à das rochas gipsíticas. De fato, a descarbonatação da calcita necessita de uma temperatura de queima próxima de 700°C, enquanto a desidratação da gipsita se processa ao redor de 100-150°C.

A civilização grega parece ter sido uma das pioneiras na utilização da cal como aglomerante, difundindo uma prática que supostamente se iniciou em Creta (Davis, 1934; Lea, 1970). Na Itália, o primeiro povo a empregar argamassas em suas construções foram os etruscos. Os romanos, por sua vez, derivaram seus conhecimentos muito provavelmente dos etruscos ou dos gregos (Davis, 1934).

Tanto os gregos como os romanos sabiam que certos materiais vulcânicos, quando finamente moídos e misturados à cal extinta e areia, proporcionavam argamassas de maior resistência mecânica e, distintamente, exibiam a capacidade de endurecer sob a água e resistir à sua ação.

Para essa finalidade, os gregos utilizavam um tufo vulcânico encontrado na Ilha de Thera (posteriormente denominada de Santorim), material esse que ainda hoje goza de grande reputação no meio técnico, sendo referido normalmente como "Terra de Santorim". Da mesma forma, os construtores romanos utilizavam um tufo vulcânico, de tonalidades avermelhadas, encontrado nas proximidades 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 **pozolanas**, termo que mais recentemente foi também estendido a outros materiais, naturais ou artificiais, que exibem igual comportamento.

Em um dos raros estudos daquela época que chegaram até os dias de hoje, Vitrivius (in Lea, op.cit.) comenta que "existe uma espécie de areia que, naturalmente, possui extraordinárias qualidades. A mesma é encontrada na Baía e no território vizinho ao Monte Vesúvio; se misturada à cal e ao cascalho endurece tão bem embaixo da água quanto nas construções ordinárias". É importante observar que, ainda segundo esse autor, quando não se dispunha de materiais vulcânicos, a adição de telha ou cerâmica moídas era utilizada com a mesma finalidade e produzia efeito similar, constituindo, muito provavelmente, as primeiras pozolanas de argilas termicamente ativadas.

Os romanos certamente difundiram seus conhecimentos a todas as regiões do seu então vasto império, tendo construído o Panteão Romano, o Coliseu, a Basílica de Constantino, a Ponte de "Gard" nas proximidades de Nimes no sul da França e outras obras que ao longo do tempo resistem de forma admirável às intempéries.

Estruturas contemporâneas a essas, construídas entretanto com outros materiais ou sem a adição de pozolanas, simplesmente deixaram de existir ou se fragmentam com facilidade quando submetidas a algum esforço.

O emprego de telhas ou cerâmicas moídas parece ter sido prática comum na maioria das construções desenvolvidas fora da Itália. Todavia, em algumas localidades, outras ocorrências de rochas vulcânicas com características similares puderam ser encontradas. Este parece ter sido o caso dos tufos vulcânicos do Reno, conhecidos como "Trass", que provavelmente começaram a ser empregados naquela época e atualmente são ainda utilizados como pozolanas naturais.

2.2 O Declínio da Idade Média

Como em tantas outras áreas do conhecimento, a Idade Média não trouxe avanço algum aos materiais ou técnicas construtivas já conhecidas pelos romanos. Pelo contrário, registra-se nesse período um nítido declínio na qualidade das obras executadas. As construções normandas e saxônicas dessa época, por exemplo, mostram evidências de argamassas mal misturadas e de cales inadequadamente queimadas. O emprego de materiais pozolânicos parece ter igualmente declinado nessa época.

Durante os séculos XII a XIV, registra-se novamente um retorno às misturas de cal, pozolana natural ou material cerâmico moído e areia. Da mesma forma, os cuidados com a queima da cal e com a preparação da argamassa foram retomados, repercutindo na melhor qualidade do produto então elaborado.

É interessante observar que até meados do século XVIII a mistura de pozolana e cal extinta se apresentava como a única opção para as construções expostas à ação das águas. Os trabalhos

de Belidor, segundo Lea (1970) uma das maiores autoridades em construções hidráulicas dessa época, ainda enfatizavam os benefícios dessa mistura. Digna de nota é a sugestão desse autor de também se utilizar os resíduos das fornalhas dos ferreiros, após prévia eliminação de sujeiras e do carvão residual, secagem e moagem. Essa pode ter sido a primeira manifestação no sentido de se empregar as cinzas resultantes da queima de carvão como material pozolânico, fato que somente muito recentemente tornou-se consagrado em todo o mundo, particularmente devido à possibilidade de recuperação das diminutas partículas parcialmente esféricas e vítreas transportadas pelos gases de exaustão das termoelétricas, denominadas "cinzas volantes".

2.3 Os Experimentos de Smeaton

Ainda no século XVIII, a durabilidade das construções romanas causava grande admiração e alguns autores da época chegavam de fato a supor que algum conhecimento tivesse sido perdido. Estudos posteriores não revelaram, entretanto, nada de anormal nos trabalhos dos romanos, exceção feita à textura da argamassa que invariavelmente se apresentava bastante coesa e fechada, sugerindo um processo de compactação bem controlado e bastante vigoroso. Efetivamente, nas porções centrais desses corpos, a cal não havia ainda se carbonatado, atestando a expresssiva impermeabilidade dessas argamassas aos gases.

Também inexplicável para a época era o comportamento apresentado por algumas cales que exibiam, mesmo sem a adição de pozolanas, a capacidade de endurecer embaixo da água, enquanto outras, igualmente queimadas e preparadas, rapidamente se deterioravam nas mesmas condições. Acreditava-se, por outro lado, que as melhores cales eram aquelas derivadas das rochas calcárias mais duras.

Deve-se à John Smeaton um importante avanço no estudo dos materiais cimentícios. Convidado em 1756 para reconstruir o

farol de Eddystone, na costa de Cornwall (Inglaterra), que havia sido destruído em um incêndio, esse engenheiro defrontou-se com a necessidade de identificar o material mais adequado para suportar a severa ação da água do mar. Segundo a prática vigente, o melhor material para tais solicitações constituia-se de "duas partes de cal extinta, na forma de pó, e uma parte de "Dutch Tarras" (trass), ambos muito bem misturados até formar uma pasta, empregando-se sempre a menor quantidade de água possível" (Lea, op.cit.). A título de comentário, salienta-se que a correlação entre a quantidade de água de amassamento e a durabilidade da argamassa ou concreto foi somente em 1919 motivo de estudos mais detalhados, sendo reconhecida atualmente como "Lei de Abrams".

Para assegurar-se da qualidade do material a ser empregado, Smeaton decidiu-se por levar a efeito uma série de experimentos com vistas a esclarecer as causas dos comportamentos diferenciados das cales quando expostas à água e, adicionalmente, identificar o melhor material pozolânico e a melhor mistura. A sua metodologia de trabalho consistia em moldar pequenas bolas ou "pelets" do material de interesse, os quais, após serem secos ao ar, eram imersos em água e continuamente analisados.

A conclusão mais importante dos estudos de Smeaton é, indiscutivelmente, aquela que atribui a capacidade das cales de endurecerem sob água ("cales hidráulicas") à presença de impurezas argilosas no calcário original. Adicionalmente, destacava esse autor que as melhores cales não são necessariamente aquelas obtidas a partir de calcários duros e relativamente puros, mas sim de rochas mais friáveis e impuras.

Referindo-se aos "pelets" confeccionados a partir das cales hidráulicas e mantidos imersos em água, Smeaton comenta que "eles não parecem inclinados a apresentar nenhuma mudança na forma, somente a adquirir resistência gradualmente, de tal forma que não tenho dúvidas de conseguir um cimento que se equivaleria à me

lhor pedra comerciável de Portland em solidez e durabilidade"(in Davis, 1934).

Finalmente, para a reconstrução do farol, optou por utilizar uma mistura de cal hidráulica de Aberthaw com uma pozolana de Civita Vecchia, encontrada próxima de Roma, dosadas em proporções iguais e muito bem misturadas.

Embora tenha grande mérito em reconhecer a importância dos argilominerais, Smeaton não conseguiu efetivamente compreender o mecanismo de endurecimento das cales hidráulicas, a tal ponto de afirmar que "é fácil adicionar argila em qualquer proporção à cal pura, mas não se obtém o mesmo efeito". Indo além, sugere serem as substâncias ferruginosas as responsáveis pelo processo de endurecimento.

Todavia, apesar do sucesso dos experimentos de Smeaton, o emprego da cal hidráulica mereceu pouca atenção e a antiga mistura de cal extinta e pozolana manteve sua supremacia por longo período.

Em 1780, Bergmann, um químico sueco, analisando alguns "cimentos hidráulicos" reconheceu nos mesmos a presença de manganês e erroneamente atribuiu a esse elemento as suas propriedades. Pouco tempo mais tarde, Morreau confirmava essa suposição após analisar as principais cales hidráulicas francesas. Segundo Bogue (1947), Morreau reconhecera em todas as suas amostras a presença de argilominerais e em somente uma a ocorrência de manganês porém, acreditando no químico sueco, atribuiu a esse elemento a hidraulicidade das cales.

Decorridos aproximadamente trinta anos, De Saussure comprovava não ser o manganês um elemento essencial e novamente voltava a destacar a importância dos argilominerais (Davis, 1934).

Em 1813, Coletis Descotils, ao estudar os calcários para fabricação de cales hidráulicas, observou que quando estes eram atacados pelos ácidos deixavam um resíduo de sílica insolúvel, enquanto as cales obtidas a partir dos mesmos praticamente não mostravam resíduo algum após o ataque ácido. Com base em seus experimentos, acertadamente postulava que durante a calcinação tinha havido uma combinação da sílica com a cal, sendo os compostos formados por essa reação os responsáveis pela hidraulicidade das cales (in Coutinho, 1958).

2.4 As Proposições de Vicat

Os estudos de Vicat, desenvolvidos por volta de 1818, embora viessem de encontro às afirmações de De Saussure e Descotils, representaram uma nova forma de enfocar o problema e, inegavelmente, estabeleceram uma nova era na história dos materiais cimentícios. Deve-se a esse autor uma série de trabalhos experimentais que provaram ser possível fabricar cal hidráulica a partir de uma mistura artificial de rocha calcária e argila. Rompia-se, assim, com o antigo conceito estabelecido por Smeaton que afirmava serem as rochas calcárias naturais relativamente impuras as únicas potencialmente adequadas à obtenção de materiais hidráulicos; da mesma forma, comprovava-se de maneira absoluta que as propriedades hidráulicas da cal eram devidas exclusivamente à combinação da argila.

A viabilização econômica de grandes depósitos calcários e, adicionalmente, a possibilidade de se estabelecer e controlar a proporção ótima de matéria argilosa e, assim, a qualidade do produto final, constituíram-se provavelmente nos grandes atrativos da pesquisa de Vicat.

As cales hidráulicas propostas por Vicat obedeciam a duas metodologias distintas. O primeiro processo, admitido na época como melhor, tinha como material inicial uma mistura de cal e

argila, que, após ser homogeneizada, era submetida a um segundo processo de queima. Obtinha-se, desse modo, uma "cal artificial duplamente queimada". No segundo método, os materiais iniciais eram a rocha calcária e a argila que, pulverizados e misturados, sofriam um único processo de queima (Bogue, 1947). Embora a segunda metodologia proporcionasse na época um produto de piores qualidades, em decorrência de deficiências na homogeneização dos materiais, tinha o grande mérito de demandar uma menor quantidade de energia e, por esse motivo, se constituiu no ponto de partida da atual manufatura do cimento.

As experiências de Vicat demonstraram que o máximo de hidraulicidade era obtido quando a soma do silício e alumínio era aproximadamente igual à porcentagem do óxido de cálcio. Por ter sido o primeiro a efetivamente compreender as causas do endurecimento dos cimentos e a demonstrar de forma conclusiva a viabilidade de se produzir cimentos hidráulicos a partir de uma mistura pré-estabelecida de calcário e argila, alguns autores têm atribuído a Vicat as honras de ter "inventado" o cimento portland.

O holandês J.T. John, motivado pelo desafio proposto pela Academia de Ciências Holandesa, chegou em 1819 às mesmas conclusões de Vicat, aparentemente de forma independente. Os membros daquela Academia haviam formulado aos estudiosos da época uma pergunta a respeito do porquê das cales obtidas a partir de conchas de animais marinhos exibirem uma qualidade inferior quando comparadas com outras derivadas de calcários naturais.

A resposta de John, vencedora do desafio, enfatizava que as conchas dos moluscos não possuíam argila, contrariamente ao observado nos calcários naturais que proporcionavam as cales de melhores hidraulicidades. Acrescentava esse autor que, adicionando-se argila em proporção bem determinada às conchas e calcinando-se posteriormente a mistura, chegava-se a um produto de propriedades similares às daqueles obtidos com os melhores calcá

rios naturais.

2.5 O "Cimento Romano"

Paralelamente aos avanços científicos, surgiram nessa época os primeiros cimentos hidráulicos comerciais. Em 1796, na Inglaterra, Joseph Parker introduzia o então denominado "Cimento Romano" (originalmente, "Cimento de Parker") que, exceto por suas propriedades hidráulicas ou tonalidades marrons, pouco lembrava as argamassas romanas preparadas a partir de cal extinta e pozolana.

De acordo com a especificação de Parker, reproduzida no trabalho de Gooding e Halstead de 1952, o "Cimento Romano" derivava da queima de concreções ou nódulos argilosos, intimamente associados com material carbonático ("septarias"). Esses nódulos de argila, encontrados em algumas localidades ao longo da costa do Condado de Kent, foram descritos por Parker como sendo "certas rochas ou concreções argilosas, contendo veios de matéria carbonática e, por vezes, água em seu interior". Acrescenta ainda que as superfícies dessas cavidades exibiam-se freqüentemente cobertas por diminutos cristais também de matéria carbonática e os nódulos eram, do ponto de vista colorimétrico, muito similares ao leito de argila no qual ou próximo do qual eram encontrados.

É interessante observar que, no processo produtivo descrito por Parker, os nódulos contendo a associação de matéria argilosa e carbonática eram divididos em pequenos fragmentos e então "queimados com uma energia superior àquela utilizada na calcinação das cales", quase suficiente para vitrificá-los. Após serem reduzidos a pó, o material obtido era a base do cimento de Parker, cuja melhor composição admitia cinco partes de pó e duas partes de água e um tempo de "pega" de 10-20 minutos (Redgrave, in Gooding e Halstead, 1952). Analisando-se as descrições de Parker, parece ter sido ele a primeira pessoa a vislumbrar a importância de uma queima mais enérgica para a qualidade do cimento produzido. Efeti

vamente, o material fabricado por Parker tornou-se um dos melhores cimentos da época e várias tentativas foram feitas com o objetivo de imitá-lo.

2.6 O "Cimento Inglês"

Avançando um pouco no tempo, tem-se o registro dos trabalhos executados, também na Inglaterra, por James Frost, que aparentemente já se valia dos conhecimentos estabelecidos por Vicat, fabricando um cimento de características hidráulicas a partir da mistura de duas partes de "chalk" (giz) e uma de argila, sendo denominado de "Cimento de Frost" (Bogue, op.cit.).

Em 1822, todavia, Frost abandonava o antigo procedimento e patenteava um novo produto sob a designação de "Cimento Inglês". O novo cimento era obtido através da queima de "calcários ou margas, magnesianos ou não, os quais eram inteiramente ou praticamente isentos de qualquer mistura de alumina ou material argiloso, e continham de 9 a 40% de material silicoso ou sílica e óxidos de ferro, encontrando-se a sílica em excesso e finamente moída" (Gooding e Halstead, op.cit.). Referindo-se ao processo de queima, Frost destacava uma temperatura de calcinação suficiente tão somente para a eliminação do gás carbônico, admitindo como bem queimados aqueles fragmentos que após serem submetidos a um processo de hidratação não se desintegravam ou se fraturavam.

2.7 O "Cimento Portland"

Dois anos mais tarde, em 1824, Joseph Aspdin patenteava o "Cimento Portland". Apesar de vários autores se referirem a Joseph Aspdin, um pedreiro de Wakefield, como "inventor do cimento portland", os termos de sua patente pouco diferiam do que até então era apresentado. De fato, a julgar por sua descrição (in Bogue, op.cit.), o cimento de Joseph Aspdin não revelava nenhum constituinte ou procedimento original, particularmente quando compara

do com a "cal artificial duplamente queimada" de Vicat. Por outro lado, embora o termo "Cimento Portland" tivesse efetivamente sido introduzido por Joseph, as rochas de Portland (um calcário extraído em Dorset, segundo Neville, 1982) já em 1756 tinham servido de comparação para Smeaton, quando afirmou não ter dúvidas de que o seu cimento se equivaleria às mesmas em termos de solidez e durabilidade.

Ainda com relação ao processo produtivo descrito por Aspdin ressalta-se o fato de não constar em parte alguma de sua patente a exata proporção de cal e argila utilizada no processo, muito embora ao empregar o termo "quantidades específicas" deixe transparecer que a dosagem não se fazia de maneira aleatória. Igualmente relevante em sua patente é também a definição da temperatura de queima como necessária tão somente à completa eliminação do gás carbônico.

É interessante observar que os cimentos produzidos até esse momento, mesmo aquele de Joseph Aspdin, muito pouco se assemelhavam ao produto atualmente comercializado com essa designação. Com efeito, em função principalmente da temperatura de queima relativamente baixa, os ligantes hidráulicos daquela época exibiam uma composição mineralógica e desempenho mecânico bastante próximo do que atualmente convencionou denominar-se "cal hidráulica".

De acordo com o processo produtivo apresentado na patente de 1824, o cimento introduzido por Joseph Aspdin não deveria, a princípio, exibir diferenças marcantes com relação aos demais concorrentes da época. Todavia, aparentemente o seu produto gozava de um maior prestígio junto aos consumidores, permitindo supor que a forma pela qual o cimento era produzido não se processava exatamente conforme a descrição da patente. Uma outra possibilidade é que o processo tenha sido gradativamente aprimorado, se não por Joseph por seu filho William, e os conhecimentos obtidos tenham sido propositalmente guardados, com o intuito de manter a

supremacia do produto. Entretanto, se alguma dessas hipóteses ocorreu, a história não registra.

I.C. Johnson, em 1845, ao tentar elaborar um cimento de características similares, se referiu ao processo de William Aspdin como de fato muito misterioso, destacando que mesmo os seus funcionários não sabiam exatamente o que era adicionado durante a fabricação (in Gooding e Halstead, op.cit.).

No interessante relato de suas tentativas, Johnson comenta a certa altura que por mero acidente parte do material do forno ficou exposto a uma temperatura mais alta e se clinquerizou e, mesmo sendo admitido na época que tais materiais parcialmente fundidos não proporcionavam bons cimentos, resolveu considerá-los em seus experimentos. Para sua surpresa, depois de decorrido algum tempo, o cimento produzido a partir dos nódulos parcialmente fundidos exibia uma resistência muito superior àquela proporcionada pelo material submetido a uma queima mais branda e, adicionalmente, uma coloração acinzentada. Comprovava-se, finalmente, a real importância de uma queima mais enérgica.

Pouco tempo mais tarde, a continuidade dos experimentos de Johnson possibilitava otimizações na temperatura de queima e na dosagem das matérias-primas, dando início à fabricação de um cimento hidráulico de características muito similares às do cimento portland atualmente produzido.

3 O CIMENTO PORTLAND

3.1 Generalidades

O clínquer de cimento portland é o material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação até aproximadamente 1450°C de uma mistura adequada de calcário e argila. Eventualmente podem ser utilizados corretivos silicosos, aluminosos ou mesmo ferríferos, de modo a garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos.

Em primeira aproximação, o clínquer de cimento portland pode ser correlacionado ao produto resultante do metamorfismo térmico de alto grau de sedimentos calcários e argilosos. Nessa situação, registram-se reações de estado sólido entre as fases constituintes, reações envolvendo essas fases e a parte fundida do material, a formação de novos minerais e, ainda, a ocorrência de transformações mineralógicas em função do resfriamento. Assim, a fabricação do clínquer portland simula a coexistência de um magma com xenólitos instáveis à alta temperatura, tendendo, portanto, a estabelecer um equilíbrio entre seus constituintes mineralógicos através de reações de estado sólido e um equilíbrio entre os sólidos e a parte fundida, através de trocas catiônicas (Kihara e Valarelli, 1975).

A mais simples formulação do cimento portland envolve na atualidade tão somente a moagem do clínquer previamente obtido com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, estas últimas empregadas com o objetivo principal de regular o tempo de "pega" ou endurecimento inicial do produto.

Durante a preparação do "cru" ou "farinha", além da dosagem das matérias-primas, grande atenção é dedicada à moagem e homogeneização das mesmas, uma vez que tanto a granulometria quanto a homogeneidade são fatores de fundamental importância para o desenvolvimento das reações de clinquerização e qualidade do produto. Nesse sentido apresenta-se, a seguir, alguns comentários acerca do processo de preparação das matérias-primas para a obtenção do clínquer portland.

3.2 Preparação das Matérias-Primas

Em escala industrial, o processo de produção do cimento portland inicia-se com a extração das matérias-primas. O calcário, caracteristicamente mais duro, requer normalmente uma britagem inicial, após o quê fica reduzido a fragmentos centimétricos. As argilas, por outro lado, são usualmente obtidas a partir de depósitos superficiais e encontram-se, via de regra, em condições de serem processadas diretamente.

Em função das características geológicas dos jazimentos calcários e argilosos, particularmente no tocante à homogeneidade mineralógica dos mesmos, pode-se tornar necessária a elaboração de "pilhas" de pré-homogeneização desses materiais.

A partir das características composicionais dos materiais estocados, procede-se a dosagem dos mesmos, fundamentando-se, para tanto, em alguns parâmetros químicos previamente estabelecidos. Os parâmetros mais usuais no controle de fabricação do cimento portland são o "Fator de Saturação de Cal" (FSC), o "Módulo de Sílica" (MS) e o "Módulo de Alumina" (MA), os quais são definidos pelas seguintes relações (Kihara et alii, 1980):

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

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

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

Sob condições satisfatórias de queima e de preparação das matérias-primas, esses parâmetros são de extrema valia na definição da proporção dos diferentes constituintes mineralógicos do clínquer portland e, indiretamente, das próprias características do cimento produzido (Figura 01). Os valores de FSC das farinhas estão geralmente compreendidos entre 0,90 e 0,99. Recentemente, com o advento do uso do carvão mineral como combustível, tem-se empregado FSC ligeiramente mais altos (ao redor de 1,1 - 1,2) procurando-se, assim, compensar a influência das cinzas sílico-aluminosas incorporadas ao clínquer. Os MS oscilam normalmente entre 2 e 3 e, mais freqüentemente, entre 2,4 e 2,7. Os valores de MA situam-se em geral entre 1,2 e 3,2, sendo os valores entre 1,4 e 1,6 tidos como ideais.

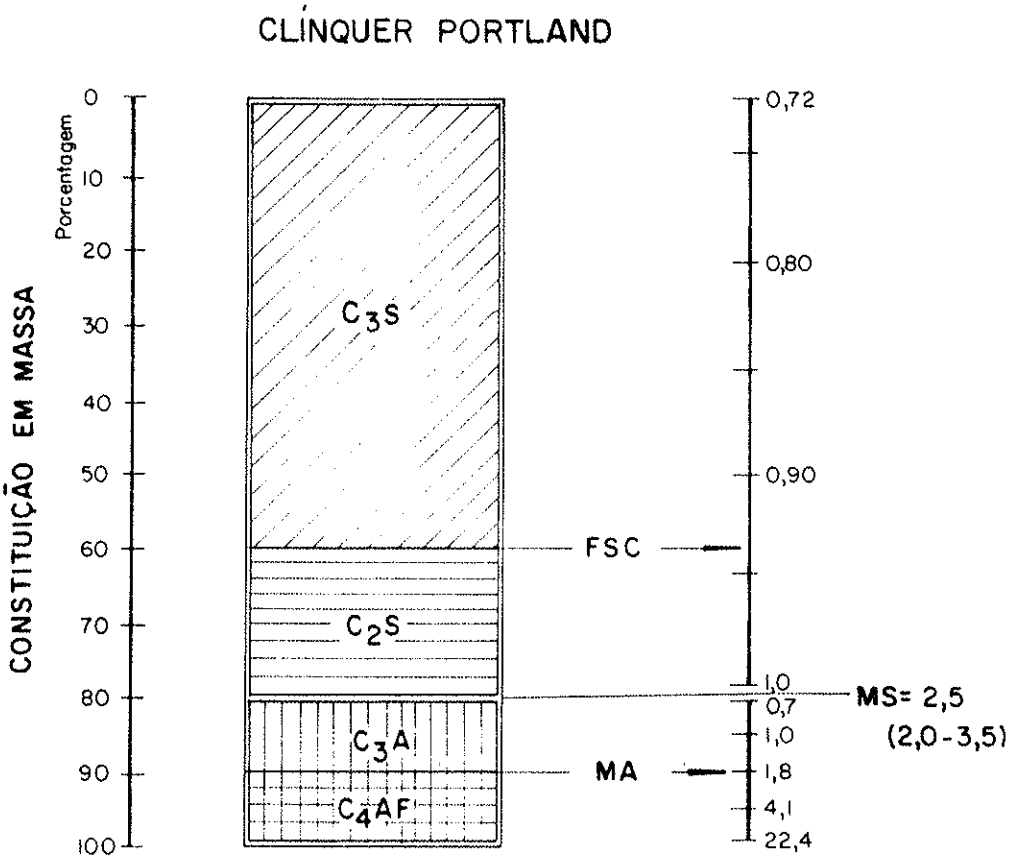


FIGURA 01: Esquema ilustrando a interdependência entre os módulos químicos de controle e a constituição mineralógica do clínquer portland. Os valores apresentados à direita derivam de cálculos teóricos efetuados a partir das fórmulas de composição potencial de Bogue (1947).

Definidas as quantidades necessárias de cada material para se obter o quimismo desejado, faz-se a dosagem dos mesmos, sendo o produto obtido enviado posteriormente ao "moinho de cru", onde se processa o início da mistura e, simultaneamente, a redução granulométrica das partículas até valores médios próximos de 50 μm (Basílio, 1983). Conforme destaca Fundal (1979), os grãos quartzosos são freqüentemente os de moagem mais difícil e exigem, para a completa reação no forno rotativo, dimensões máximas próximas de 45 μm. Os grãos calcários, em decorrência do processo de descarbonatação que lhes é característico, reagem completamente até dimensões próximas de 125 μm.

Conforme se trate de processos "via úmida" ou "via seca" (Figura 02) a moagem das matérias-primas pode ser feita com ou sem a adição de água. No sistema úmido, o material moído deixa o moinho na forma de uma pasta contendo geralmente de 25 a 40% de água, sendo então bombeado para grandes tanques cilíndricos onde, com o auxílio de um sistema giratório de pás, se realiza a homogeneização.

No processo via seca o material ao deixar o moinho se encontra seco e pulverizado, assemelhando-se a uma "farinha". De fato, neste sistema, é comum empregar-se no moinho de cru os gases quentes (300 - 400°C) de saída do forno, em contra-fluxo à matéria-prima, proporcionando uma aquecimento prévio do material a ser enviado ao forno e, conseqüentemente, a sua secagem. A homogeneização é executada em silos verticais de grande porte, através de processos pneumáticos e por gravidade. Os silos de homogeneização servem também para se adequar com maior rigor o quimismo das farinhas.

O processo por via úmida, embora proporcione uma excelente homogeneização das matérias-primas, vem sendo gradativamente abandonado, em função do seu relativo maior consumo energético. Efetivamente, neste sistema, grande quantidade de energia é gasta unicamente para eliminar a água adicionada durante as operações de moagem. Dessa forma, para se produzir um quilograma de clínquer nos fornos dotados de sistema via úmida gasta-se normalmente de 1100 a 1500 kcal, enquanto em fornos via seca esse valor situa se entre 750 e 900 kcal (Hansen, 1983).

Atualmente, dos 61 fornos em operação no Brasil, apenas 14 ainda se utilizam de sistemas úmidos ou semi-úmidos. A maioria das antigas unidades dotadas de processos via úmida foram transformadas em via seca ou desativadas, principalmente após a crise energética de 1973. A contribuição dos fornos por via seca representou, em 1985, 92% da produção brasileira de clínquer (Barreto, 1986).

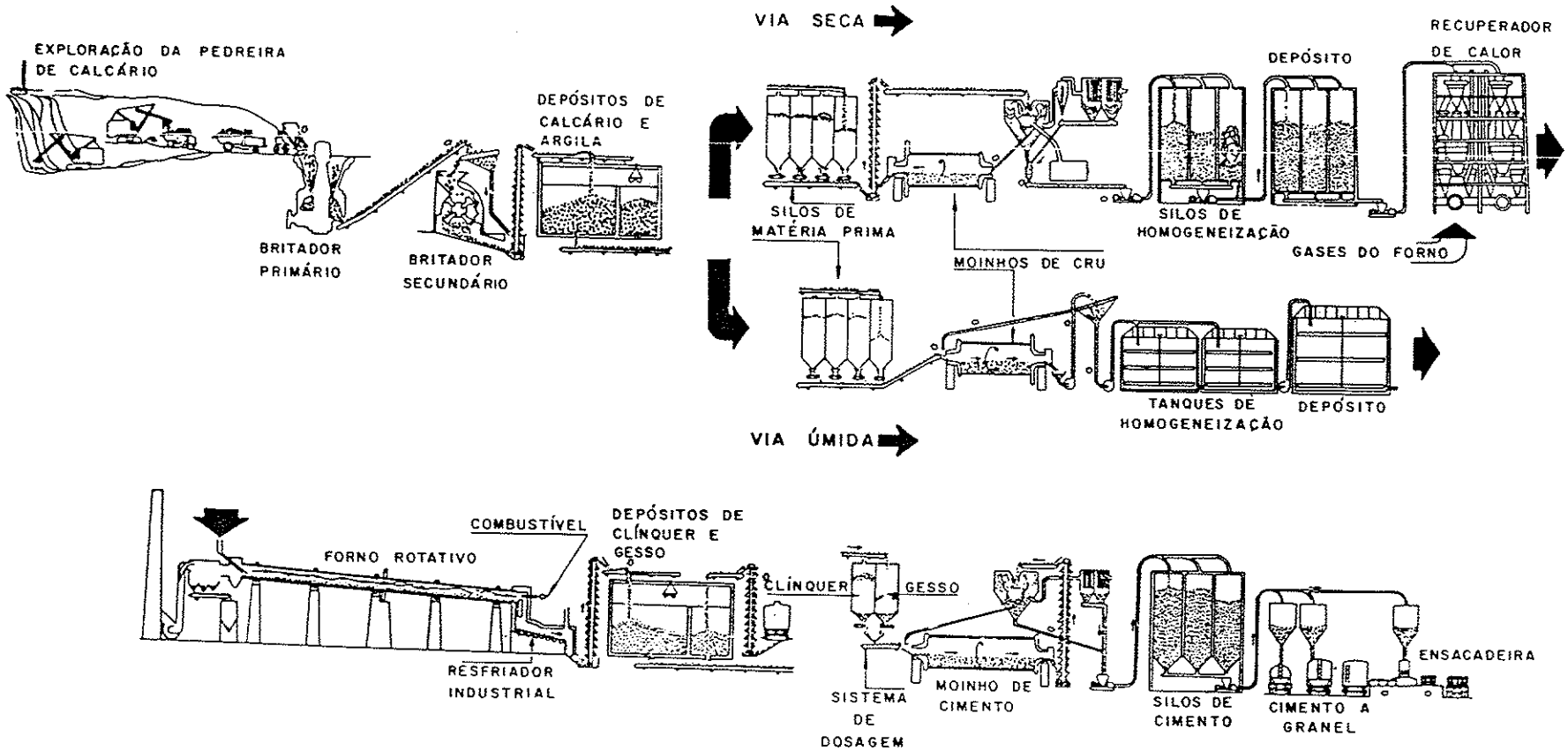


FIGURA 2 - Esquema de Fabricação do Cimento Portland (extraído de Basílio, 1983)

3.3 Os Processos de Queima e Resfriamento

Completadas as etapas de dosagem, moagem e homogeneização das matérias-primas, inicia-se o processo de queima do material obtido, normalmente em fornos rotativos horizontais. A elevação gradual da temperatura promove na "farinha" uma seqüência de reações características, as quais, ao final, levarão ao estabelecimento de uma mineralogia bastante particular, específica do clínquer portland. A Figura 03, embora esquemática, possibilita reconhecer os principais estágios de formação do clínquer portland. No Quadro 01, por outro lado, são descritas as reações de formação nos diferentes intervalos de temperatura do forno rotativo.

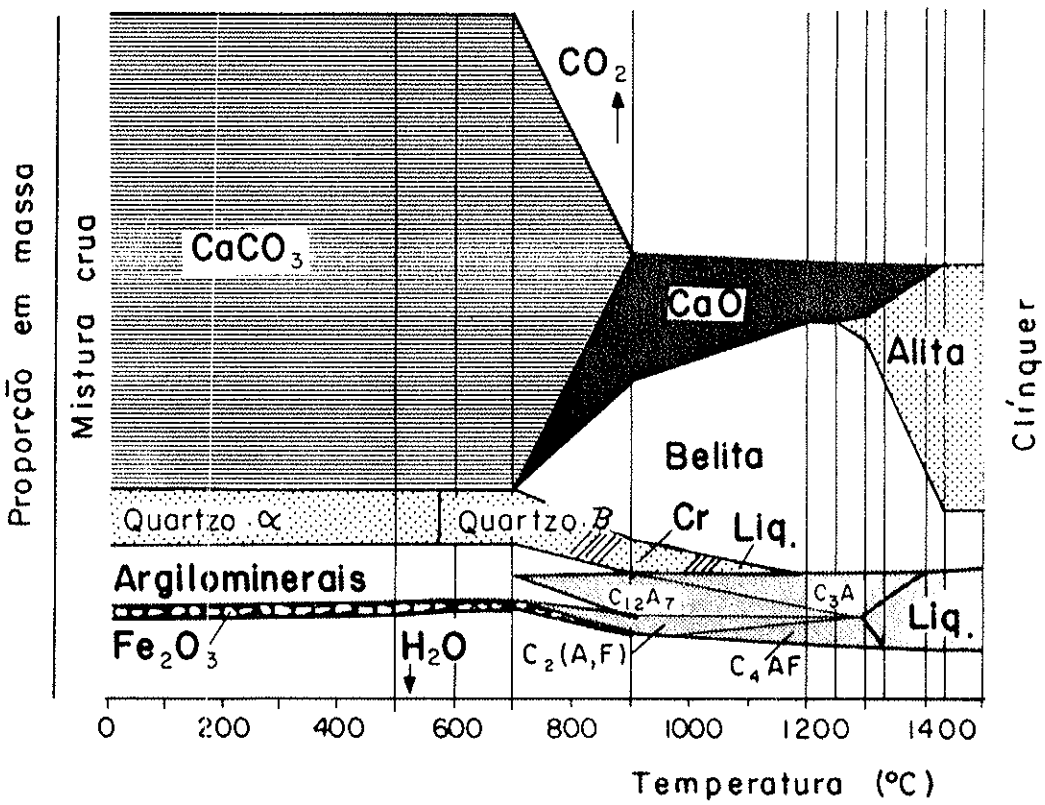


FIGURA 03: Seqüência de reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer portland (Cf. Wolter, 1985).

QUADRO 01 : 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 subseqüente *colapso* 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 $C_2[A, F]$; 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 $C_2(A, F)$ em C_3A e C_4AF, respectivamente; registra-se a fusão dos cristais de cristobalita; até esse limite de temperatura somente ocorrem reações de estado sólido
1250-1350	- ocorre a fusão dos constituintes da *fase intersticial* (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

PRINCIPAIS FASES DO CLÍNQUER	COMPOSIÇÃO*	SIMBOLOGIA**
Alita	$3CaO.SiO_2$	C_3S
Belita	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Ferroaluminato Tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF

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

(**) - É comum, na literatura técnica cimenteira, encontrar referência a esse tipo de simplificação

É interessante observar que, embora a constituição mineralógica do clínquer portland não tenha sofrido mudanças ao longo do tempo, as inovações tecnológicas incorporadas ao processo produtivo, notadamente na etapa de queima, alteraram significativamente o consumo específico de fabricação do clínquer e as próprias características dos fornos.

Uma tentativa de transposição das reações de formação do clínquer portland para um forno rotativo industrial, operando por via seca e equipado com pré-aquecedor de ciclones, relativamente comum no Brasil, é apresentada na Figura 04.

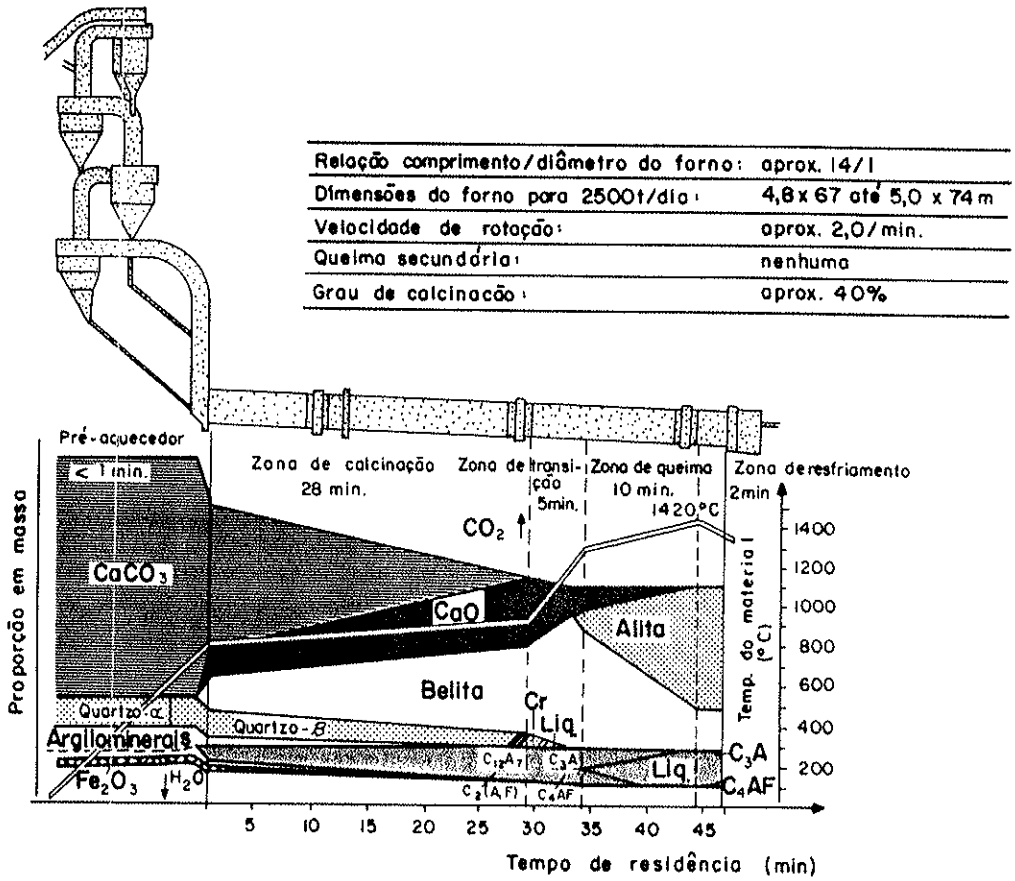


FIGURA 04: Representação gráfica do processo de fabricação do clínquer de cimento portland em um forno rotativo equipado com pré-aquecedor de ciclones.

A última etapa de fabricação do clínquer portland constitui-se no processo de resfriamento imposto aos nódulos produzidos. Esse resfriamento se inicia logo após a passagem pela zona de máxima temperatura do forno e vai se completar nos resfriadores industriais, sendo de grande importância para a definição da reatividade e estabilidade das fases do clínquer.

Condições rápidas de 1º resfriamento (1450 - 1250°C), realizado entre o final da zona de queima e a boca de saída do forno, proporcionarão cristais reativos e idiomórficos de alita e belita. Sob condições lentas de 1º resfriamento, nota-se uma reconversão dos cristais de alita em belita e CaO livre e uma "digitação" dos cristais de belita pré-existentes, acarretando um decréscimo sensível na reatividade dessas fases.

O 2º resfriamento (1250 - 100°C), processado no resfriador industrial, condiciona principalmente a cristalização dos constituintes da fase intersticial do clínquer. A individualização do C_3A e do C_4AF será tanto mais intensa quanto mais lenta for a velocidade deste resfriamento. Todavia, distintamente dos silicatos cálcicos, a reatividade da fase intersticial e em particular do C_3A será tanto maior quanto mais lentas forem as condições do 2º resfriamento (Shukuzawa, 1986).

3.4 Mineralogia do Clínquer Portland

Conforme observado, os constituintes do clínquer portland podem simplificadamente ser agrupados em dois grupos principais. O primeiro, representado pelos silicatos cálcicos, responde pela quase totalidade do clínquer (80 - 85% em massa), sendo o principal responsável pela evolução das resistências mecânicas, em particular a médias e longas idades. Ocorrem neste grupo duas formas cristalinas: o silicato tricálcico (C_3S) e o silicato bicálcico (C_2S). Estas formas são propriamente denominadas de alita e belita, respectivamente, uma vez que não constituem formas puras, admitindo em suas estruturas quantidades significativas de elementos menores (Al,Fe,Mg,K,Na etc). O reconhecimento dessas fases, por microscopia de luz refletida, normalmente é precedido de ataques químicos específicos (ABCP, 1984; Shukuzawa e Zampieri, 1986), que possibilitam um melhor detalhamento de suas feições. Com tal procedimento, o silicato tricálcico ou alita figura como pseudo-hexágonos de bordas retilíneas, enquanto o silicato bicálcico ou belita apresenta formas arredondadas e não raramente geminações (Foto 01). As Fotos 02 e 03 apresentam a morfologia dos cristais de alita e belita observados ao microscópio eletrônico de varredura.

O segundo grupo, constituído pelos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, representa a "fase intersticial" que preenche os espaços entre os cristais de alita e belita. Embora estes componentes resultem, comparativamente aos silicatos, em pastas com evoluções de resistências mecânicas pouco expressivas, as suas presenças são fundamentais. De fato, os óxidos de ferro e alumínio são tidos como óxidos fundentes, proporcionando a formação de uma fase líquida, que se constitui o meio de difusão dos íons, favorecendo as reações de clinquerização a temperaturas mais baixas e, portanto, sob condições econômicas. Quando cristalizada, sob uma taxa de resfriamento relativamente lenta, a fase intersticial apresenta também duas formas cristalinas: o ferro-

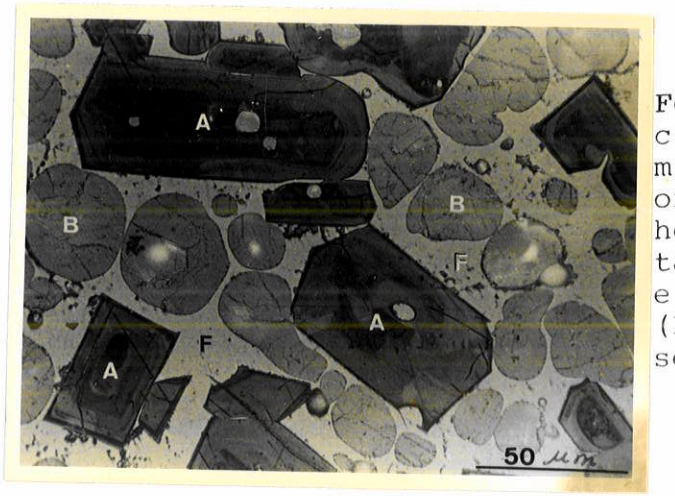


Foto 01 - Fotomicrografia do clínquer portland, observado ao microscópio de luz refletida, onde se notam cristais pseudo-hexagonais de alita (A), cristais arredondados de belita (B) e a fase intersticial vítrea (F). Ataque: NH_4Cl - 0,1%, 20 segundos.

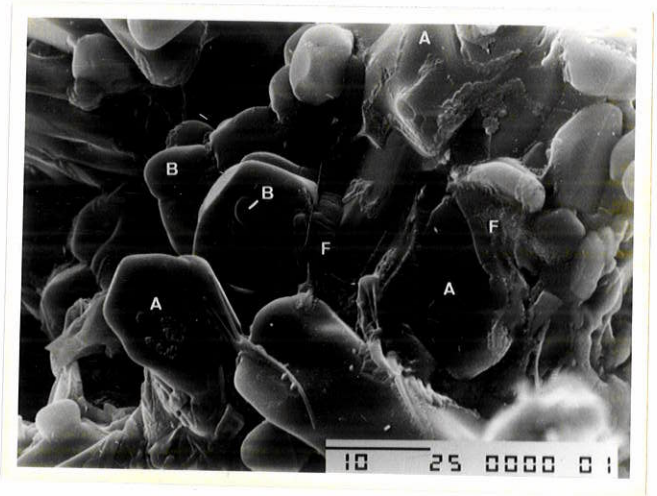


Foto 02 - Imagem de elétrons secundários, ao microscópio eletrônico de varredura, mostrando os principais constituintes mineralógicos do clínquer portland. A = alita, B = belita e F = fase intersticial (C_3A + C_4AF). A escala é expressa em micrometros.

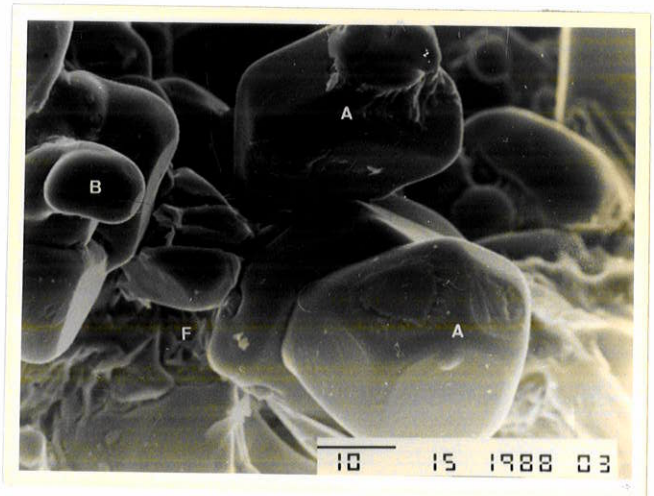


Foto 03 - Detalhe da morfologia dos cristais de alita (A) e belita (B) observados ao microscópio eletrônico de varredura. F = fase intersticial (imagem de elétrons secundários). A escala é expressa em micrometros.

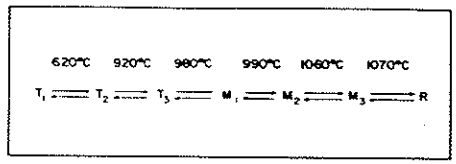
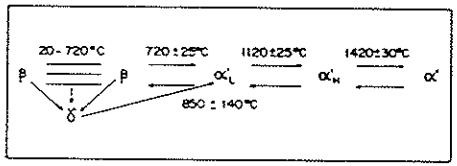
aluminato tetracálcico (C_4AF) e o aluminato tricálcico (C_3A), esta última de grande importância na definição do tempo de "pega" e nas resistências iniciais dos cimentos.

Como constituintes secundários, ocorrem ainda comumente cristais de CaO e MgO. Os cristais de CaO livre podem ser encontrados no clínquer por deficiências no processo de fabricação ou em decorrência de uma supersaturação em cal. Os cristais de MgO (periclásio), por sua vez, são usualmente caracterizados nos clínqueres obtidos a partir de calcários dolomíticos, quando a participação do magnésio excede 1,5% da constituição química do clínquer.

Embora uma análise descuidada pudesse sugerir tratar-se de uma mineralogia simples, os estudos específicos de que se tem registro na literatura revelam para essas fases uma grande complexidade mineralógica. Com efeito, as quatro fases principais do clínquer portland 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 exata composição dessas fases depende 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 de que a cristalização desses compostos nem sempre se processa sob condições de equilíbrio físico-químico.

Todavia, uma vez que as fases mineralógicas do clínquer portland condicionam, em última análise, o comportamento dos cimentos produzidos, grande número de pesquisadores têm dirigido seus esforços para uma melhor caracterização desses compostos. Nos Quadros 02 e 03 podem ser observadas algumas das principais características dos constituintes do clínquer de cimento portland, bem como uma síntese dos estudos desenvolvidos em compostos puros.

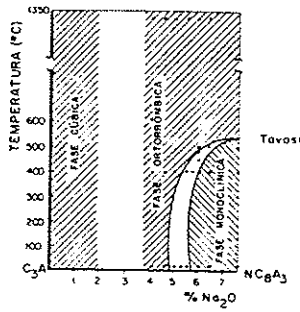
QUADRO 02: Características mineralógicas dos silicatos cálcicos que compõem o clínquer de cimento portland.

COMPOSTOS PUROS				COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND
FASE	POLIMORFISMO (IDENTIFICAÇÃO/SIST CRISTALINO)	ESQUEMA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES	ESTRUTURA	
C_3S*	T_1 - TRICLÍNICO T_2 - TRICLÍNICO T_3 - TRICLÍNICO M_1 - MONOCLÍNICO M_2 - MONOCLÍNICO M_3 - MONOCLÍNICO R - TRIGONAL	 Moki e Chromy, 1978	A estrutura geral de todas as fases polimórficas do C_3S é definida por tetraedros independentes de SiO_4 (nesossilicatos), unidos pelos íons cálcio intersticiais. As transformações observadas são reversíveis, estando em jogo pequenas mudanças na estrutura e quantidades de energia pouco expressivas ("reações deslocativas").	Os cristais de alita (C_3S impuro) dos clínqueres industriais são essencialmente monoclínicos do tipo M_1 ou M_3, ou ainda uma mistura de ambos, na forma de cristais zonados, com M_1 normalmente ocupando o centro do cristal. As transformações triclínicas e trigonal da alita são raras. As diferentes fases polimórficas da alita nos clínqueres industriais são controladas pelas condições de queima e resfriamento e pela presença de elementos menores, particularmente pelo conteúdo de MgO. No tocante ao desempenho mecânico das duas fases mais comuns (M_1 e M_3), deve-se mencionar que a fase M_1, estabilizada pelo MgO e favorecida por condições de queima rápida, apresenta hidratação mais lenta nas primeiras idades (até 3 dias), porém proporciona uma estrutura mais densa e resistências mecânicas mais altas a longas idades.
C_2S*	α - TRIGONAL α'_H - ORTORRÔMBICO α'_L - ORTORRÔMBICO - BREDIGITA β - MONOCLÍNICO - LARNITA γ - ORTORRÔMBICO - SHANNONITA	 Bornes et ctii, 1980	A estrutura básica do C_2S é também definida por tetraedros independentes de SiO_4, os quais se unem pelos íons cálcio. Entretanto, distintamente do observado para o C_3S, as diversas fases polimórficas do C_2S puro apresentam significativas diferenças estruturais e de reatividade hidráulica.	A belita (C_2S impuro) dos clínqueres industriais corresponde normalmente a um β - C_2S de retículo ligeiramente modificado pela incorporação dos elementos menores. De uma maneira geral, à medida que o resfriamento se processa, a forma α de mais alta temperatura passa a α', estabilizando-se finalmente na forma β. Do ponto de vista da hidraulicidade, as formas de mais alta temperatura (α e α') são tidas como mais reativas. Na prática industrial, a transformação do β - C_2S para a forma γ é um fenômeno raro e traz conseqüências danosas à qualidade do clínquer. O γ - C_2S, além de ser um composto de baixíssima reatividade hidráulica, provoca, em função do aumento de volume (13%) decorrente de sua formação, a pulverização dos nódulos de clínquer.

(*) C_3S = $3\,CaO \cdot SiO_2$

C_2S = $2\,CaO \cdot SiO_2$

QUADRO 03: Características mineralógicas dos aluminatos e ferroaluminato cálcicos, CaO e MgO do clínquer de cimento portland.

COMPOSTOS PUROS				COMPOSTOS DO CLÍNQUER PORTLAND
FASE	POLIMORFISMO (IDENTIFICAÇÃO/ SIST. CRISTALINO)	ESQUEMA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES	ESTRUTURA	
C_3A*	- CÚBICO	 Tavosci et alii, 1980	Os cristais de C_3A admitem como estrutura básica o arranjo de seis tetraedros de AlO_4, os quais se unem de forma a constituir um anel $(Al_6O_{18})^{-16}$. Os vazios deixados entre os anéis são ocupados pelos íons cálcio. Em cada cela unitária contam-se 80 vazios possíveis, dos quais apenas 72 são preenchidos pelo cálcio, restando, dessa forma, 8 espaços livres para a acomodação de outros íons. Embora o C_3A puro não apresente variações polimórficas com a temperatura, a incorporação de elementos menores em seu retículo, notadamente os álcalis, pode promover expressivas mudanças estruturais e também de simetria.	No clínquer portland, o aluminato tricálcico pode se apresentar sob a forma cúbica, ortorrômbica ou, algumas vezes, monoclínica. Duas fases podem coexistir: cúbica + ortorrômbica e ortorrômbica + monoclínica. As distintas fases geradas são condicionadas pelo conteúdo e tipo dos elementos menores incorporados e pelas condições de resfriamento do clínquer. No tocante à reatividade dessas fases, a maioria dos autores sustenta a tese de que a forma cúbica é mais reativa que as formas ortorrômbica e monoclínica, exibindo estas últimas reatividade similar.
Álcali-C_3A	- MONOCLÍNICO - ORTORRÔMBICO			
C_4AF*	- ORTORRÔMBICO - BROWNMILLERITA	Os estudos experimentais no sistema C_2F - "C_2A", demonstram a existência de uma solução sólida contínua que pode ser expressa pela fórmula: $Ca_2Fe_{2-2x}O_5$, onde x pode variar de 0 a 0,7. A composição do C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) é obtida fazendo-se x = 0,5. Todos os membros dessa série exibem uma simetria ortorrômbica (pseudo-tetragonal) e uma estrutura muito similar.	A estrutura do membro ferrítico extremo (C_2F) constitui-se de camadas de octaedros (FeO_6) dispostas perpendicularmente ao eixo "b" do cristal, intercaladas por cadeias simples de tetraedros (FeO_4). Os tetraedros da cadeia compartilham dois oxigênios com as camadas octaédricas que o cercam e os dois restantes com os tetraedros anterior e posterior da cadeia. Visto que os octaedros e tetraedros unem-se exclusivamente por seus vértices, grandes vazios são gerados na estrutura, os quais servem para acomodar os íons cálcio. Ao ser incorporado na estrutura, o alumínio substitui inicialmente o ferro de coordenação tetraédrica, até que aproximadamente metade dos tetraedros estejam ocupados pelo mesmo. O alumínio adicional se distribuirá de forma aproximadamente igual entre as posições octaédricas e tetraédricas.	A fase ferroaluminática do clínquer tem sido normalmente considerada como C_4AF, muito embora nos clínqueres industriais este composto não ocorra necessariamente com esta composição. Estudos retratados na literatura demonstram que a composição dessa fase varia entre $C_4A_{0,67}F_{1,33}$ - (C_6AF_2) e $C_4A_{1,33}F_{0,67}$ (C_6A_2F), sendo a composição média e mais freqüente representada pelo C_4AF.
CaO	- CÚBICO	———	———	———
MgO	- CÚBICO - PERICLÁSIO	———	———	———

(*) C_3A = $3CaO \cdot Al_2O_3$

C_4AF = $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

3.5 Os Processos de Hidratação e Endurecimento

Na medida em que se adiciona água ao cimento portland tem-se, quase que instantaneamente, o início de uma série complexa de reações de dissolução e formação de novas fases hidratadas. Após algum tempo, e em função da trama estabelecida por essas novas fases geradas, obtém-se um produto de apreciável resistência mecânica. Analisada sob esse aspecto, a hidratação do cimento portland representa a transformação das fases anidras e metaestáveis do clínquer portland (alita, belita, aluminato e ferroaluminato cálcicos), cujos campos de estabilidade envolvem via de regra temperaturas superiores a 1000°C, em novas fases hidratadas estáveis sob condições ambientes. Justifica-se, assim, o comportamento das peças e estruturas fabricadas a partir do cimento portland que, uma vez não expostas a agentes agressivos, gradativamente adquirem coesão e resistência mecânica.

Apesar da aparente simplicidade com que foi abordado no parágrafo anterior, o processo de hidratação do cimento portland revela detalhes extremamente complexos, que ainda hoje se constituem objeto de estudo de grande número de pesquisadores. De fato, além de evoluírem no tempo, essas reações são de acompanhamento particularmente difícil, dada a interdependência de um grande número de variáveis. Dentre os fatores de maior expressão destacam-se o efeito da temperatura, da finura do cimento, das eventuais adições, da relação água/sólido utilizada, além das variações relacionadas às características do clínquer portland, como por exemplo o seu aspecto pluriminerálico, suas oscilações composicionais e as próprias reatividades diferenciadas de suas fases constituintes. A todos esses aspectos, acrescenta-se o fato de que os produtos de hidratação do cimento portland caracterizam-se por dimensões bastante reduzidas (da ordem de micrometros) e, não raramente, baixos graus de cristalinidade e uma composição não muito bem definida.

Apesar dessas limitações procura-se, a seguir, apresentar alguns conceitos básicos do processo de hidratação do cimento portland, de forma a proporcionar uma melhor compreensão da importância das adições, em particular dos materiais pozolânicos.

Um dos primeiros avanços no sentido de melhor compreender o processo de hidratação do cimento portland foi, inegavelmente, a análise em separado do comportamento exibido pelas diversas fases que compõem o clínquer portland. Nesse sentido, reproduz-se na Figura 05 as curvas de resistência à compressão apresentadas pelas pastas puras obtidas através da mistura das principais fases do clínquer com água. Na Figura 06, por outro lado, encontram-se retratadas graficamente as taxas de hidratação desses compostos, na pasta de cimento, em função do tempo.

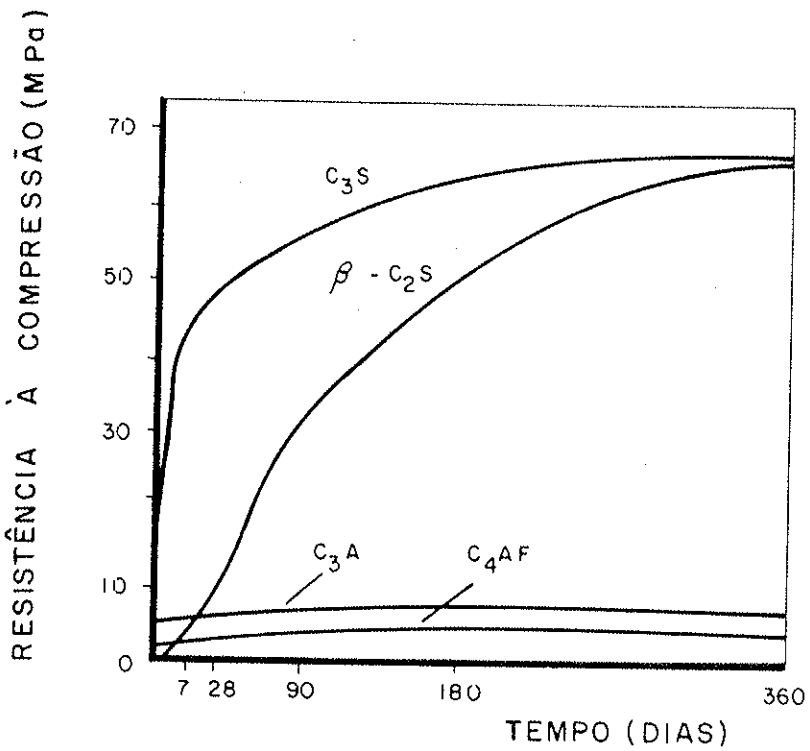


FIGURA 05: Curvas de resistência à compressão de pastas puras obtidas com as principais fases do clínquer portland em função do tempo (Collepardi, in IPT , 1983).

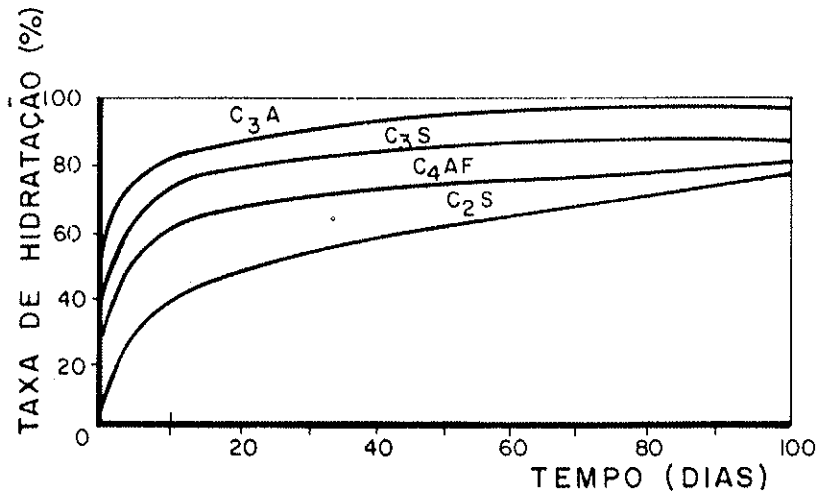


FIGURA 06: Taxas de hidratação dos principais constituintes do clínquer portland, na pasta de cimento, em função do tempo (Cf. Jawed et alii, 1983).

A análise das Figuras 05 e 06 permite observar que, dentre as fases que compõem o clínquer portland, somente os silicatos cálcicos (alita e belita) podem produzir com água pastas de expressivas resistências mecânicas. Confrontando-se as curvas de resistência das pastas obtidas com essas duas fases, constata-se que a hidratação dos cristais de alita, em função de sua reatividade relativamente maior, proporciona já a curtas idades significativos valores de resistência mecânica. A belita, por sua vez, mostra uma evolução menos acentuada de valores, exigindo para iguais resistências um tempo de hidratação maior.

Por outro lado, embora os aluminatos e ferroaluminatos cálcicos exibam pastas com resistências relativamente menos expressivas, a grande reatividade do C_3A (manifestada por sua rápida taxa de hidratação) torna esse composto particularmente importante na definição do tempo de "pega" e para a resistência inicial dos cimentos.

Abstraindo-se os elementos menores, o efeito da temperatura,e simplificando-se ao máximo a estequiometria das reações, pode-se estabelecer para as principais fases do clínquer portland as reações de hidratação constantes do Quadro 04. Na parte direi-

ta do quadro, são mostrados os calores de hidratação medidos para essas reações através de análises em compostos puros (Cf. Jawed et alii, 1983).

QUADRO 04: Reações e calores de hidratação dos principais constituintes do clínquer de cimento portland.

REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO	$-\Delta H$ (J/g) PARA HIDRATAÇÃO COMPLETA
$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4$ (C-S-H) + 3CH (100%) (49%)	500
$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4$ (C-S-H) + CH (100%) (22%)	250
$2C_3A + 12H \rightarrow [C_4AH_x + C_2AH_8] \rightarrow$ hidratados hexagonais metaestáveis $\rightarrow 2C_3AH_6$ hidratados cúbicos estáveis	880
$C_4AF + 10H + 2CH \rightarrow [C_4(A, F)H_x + C_2(A, F)H_8] \rightarrow$ hidratados hexagonais metaestáveis $\rightarrow 2C_3(A, F)H_6$ hidratados cúbicos estáveis	420

Obs.: "x" = 13 ou 19, em função da umidade relativa

É interessante observar que o produto responsável pela resistência mecânica das pastas hidratadas de alita e belita é um silicato cálcico hidratado, denominado genericamente de C-S-H, o qual quando bem cristalizado exibe um padrão difratométrico que se aproxima daquele exibido pelo mineral tobermorita ($C_5S_6H_5$). A cristalinidade, morfologia e a composição desse composto é todavia bastante variável e depende do período de reação e de outras variáveis como o teor e tipo das adições, temperatura e relação água/sólido adotada. Neste particular, Uchikawa (1986) observou que a relação CaO/SiO_2 do C-S-H encontrado nos cimentos comuns oscila geralmente entre 1,7 e 2,0, enquanto nos cimentos portland de alto forno fica ao redor de 1,4 e 1,7 e nos cimentos portland pozolânicos assume valores entre 1,0 e 1,4.

Além do C-S-H, a hidratação da alita e belita proporciona a formação de uma quantidade significativa de hidróxido de cálcio, avaliada respectivamente em 49 e 22% do material de partida, o qual praticamente não contribui para a resistência mecânica dessas pastas. Dentre as fases hidratadas, o hidróxido de cálcio é também o composto de mais fácil solubilização, lixiviação e carbonatação.

A hidratação do C_3A é muito similar à do C_4AF, embora se processe com uma velocidade sensivelmente maior. Para baixos valores de temperatura, a hidratação desses compostos leva à formação de fases hidratadas hexagonais [$C_4(A,F)H_{19}$ ou $C_4(A,F)H_{13}$ para valores de umidade relativa inferiores a 80% e, em menor proporção, $C_2(A,F)H_8$] , as quais rapidamente se convertem para uma fase cúbica — $C_3(A,F)H_6$ — à medida que a temperatura se eleva acima de 20°C. A temperaturas superiores a 50°C, registra-se a formação direta do hidratado cúbico a partir do C_3A ou C_4AF (Negro e Stafferi, 1979; Jawed et alii, 1983).

Quando se deixa de enfocar as pastas puras e se passa a analisar a ação conjunta de todos os compostos durante a hidratação do cimento portland, compreende-se a real importância dos aluminatos, em particular do C_3A. Com efeito, se não se adotasse nenhuma substância reguladora, a alta reatividade do aluminato tricálcico poderia limitar sensivelmente o tempo de manuseio do cimento portland sob condições plásticas, visto que a sua hidratação rapidamente proporcionaria um aumento da consistência da mistura, a qual a partir de um determinado momento não mais poderia ser trabalhada ("pega rápida"). O curto intervalo de tempo de manuseio da mistura certamente comprometeria algumas das etapas de mistura, transporte, lançamento, adensamento ou acabamento do concreto de cimento portland.

De fato, a pega rápida tornou-se um motivo de freqüentes preocupações dos fabricantes de cimento, logo após a adoção de uma temperatura de queima relativamente mais elevada ou,

em outras palavras, quando se deixou de produzir aglomerantes semelhantes às cales hidráulicas e passou-se a elaborar clínqueres de características similares aos atualmente produzidos. Segundo Bucher (1985), não há registros precisos de quem inicialmente começou a empregar sulfato de cálcio como agente regulador da pega dos cimentos. Muito provavelmente, em função do extremo valor prático desta descoberta, a mesma deve ter sido propositalmente mantida em segredo por um longo período de tempo. Nesse sentido acrescenta Bucher (op.cit.) que quando a prática já era de conhecimento geral, Michaelis confessou em 1905 que por mais de 25 anos vinha se valendo desse recurso em sua fábrica na Alemanha.

Na presença de sulfato de cálcio (gesso), o C_3A altera substancialmente o seu processo de hidratação, dando lugar inicialmente a um composto de formulação complexa, denominado etringita. Em geral, a adição de gesso (aprox. 5% em massa) é estequiometricamente insuficiente para transformar todo o C_3A em etringita que, por sua vez, para ser estável requer uma concentração mínima de sulfato de cálcio em solução. De acordo com Collepardi (in IPT, 1983), esse valor se situa ao redor de 4 mg/l. Quando a concentração do íon sulfato assume valores inferiores a esse limite ocorre a conversão da etringita previamente formada em outra fase, identificada normalmente como monosulfoaluminato de cálcio. As reações a seguir exemplificam essas transformações:

$$\underset{\text{gipsita}}{C_3A + 3C\bar{S}H_2} + 26H \longrightarrow \underset{\text{etringita}}{C_6A\bar{S}_3H_{32}} \quad (C_3A.3CaSO_4.32H_2O)$$

$$\underset{\text{etringita}}{C_6A\bar{S}_3H_{32}} + 2C_3A + 4H \longrightarrow \underset{\text{monosulfoaluminato de cálcio}}{3C_4A\bar{S}H_{12}} \quad (3(C_3A.CaSO_4.12H_2O))$$

A hidratação do C_4AF em presença de gesso promove a formação de fases similares, as quais se distinguem pela substituição parcial do Al pelo Fe. É comum observar-se a terminologia "AFt" e "AFm" para designar, respectivamente, a etringita e o monosulfoaluminato impuros decorrentes da substituição parcial do Al pelo Fe e do SO_4 por outros ânions.

Uma vez que o monosulfoaluminato de cálcio ($C_3A.CaSO_4.12H_2O$) é isoestrutural do C_4AH_{13}, que de outra forma também pode ser escrito $C_3A.Ca(OH)_2.12H_2O$, tem-se, no caso de deficiência de íons sulfato, a formação de uma solução sólida com a substituição do SO_4^{2-} por dois íons OH^-. Aparentemente, somente metade dos íons sulfato podem ser substituídos, de tal forma que o membro extremo corresponde a um composto de composição próxima a $C_3A.1/2CaSO_4.1/2Ca(OH)_2.12H_2O$ (Collepardi, in IPT, 1983).

Conforme retratado no Quadro 04, as reações de hidratação do cimento portland são reações caracteristicamente exotérmicas. Também neste particular os componentes do clínquer portland diferenciam-se entre si, seja pela velocidade de liberação do calor (relacionada com a maior ou menor reatividade da fase envolvida), seja pela quantidade total do calor desenvolvido.

Dentre as quatro fases principais, o C_3A é o composto que exibe o mais alto calor de hidratação por unidade de massa, sendo seguido pelo C_3S, C_4AF e, finalmente, pelo C_2S. Nas obras em que se exige grandes volumes de concreto ("concreto massa"), a relação superfície/volume do mesmo é relativamente baixa e, portanto, pouco favorável à dissipação do calor; nessas situações, a energia gerada pelas reações de hidratação pode ser suficiente para promover o surgimento de fissuras consideráveis, em decorrência dos gradientes térmicos que se instauram na massa de concreto. Para contornar tal dificuldade, tem-se optado muitas vezes pelo uso de cimentos ricos em C_2S e C_4AF, os quais, além de desenvolverem um menor calor de hidratação, o fazem com

uma velocidade sensivelmente menor. Uma outra solução encontrada nestes casos tem sido o emprego de adições que, por diluírem os minerais de clínquer, acabam por reduzir o calor de hidratação dos cimentos.

Em função do caráter eminentemente exotérmico das reações de hidratação do cimento portland, uma das maneiras mais usuais de acompanhar o desenvolvimento dessas reações tem sido a tomada de medidas calorimétricas, nas quais se registra a quantidade de calor liberado em função do tempo de reação. A Figura 07 apresenta esquematicamente uma típica curva de evolução calorimétrica (A) acrescida de algumas interpretações mais imediatas. Na parte superior da Figura (B) nota-se uma representação tentativa da evolução do teor de Ca^{2+} na solução da pasta de cimento com o prosseguimento do processo de hidratação. No Quadro 05 são mostradas, de forma sucinta, as principais características químicas, físicas e mineralógicas que distinguem os vários estágios do processo de hidratação.

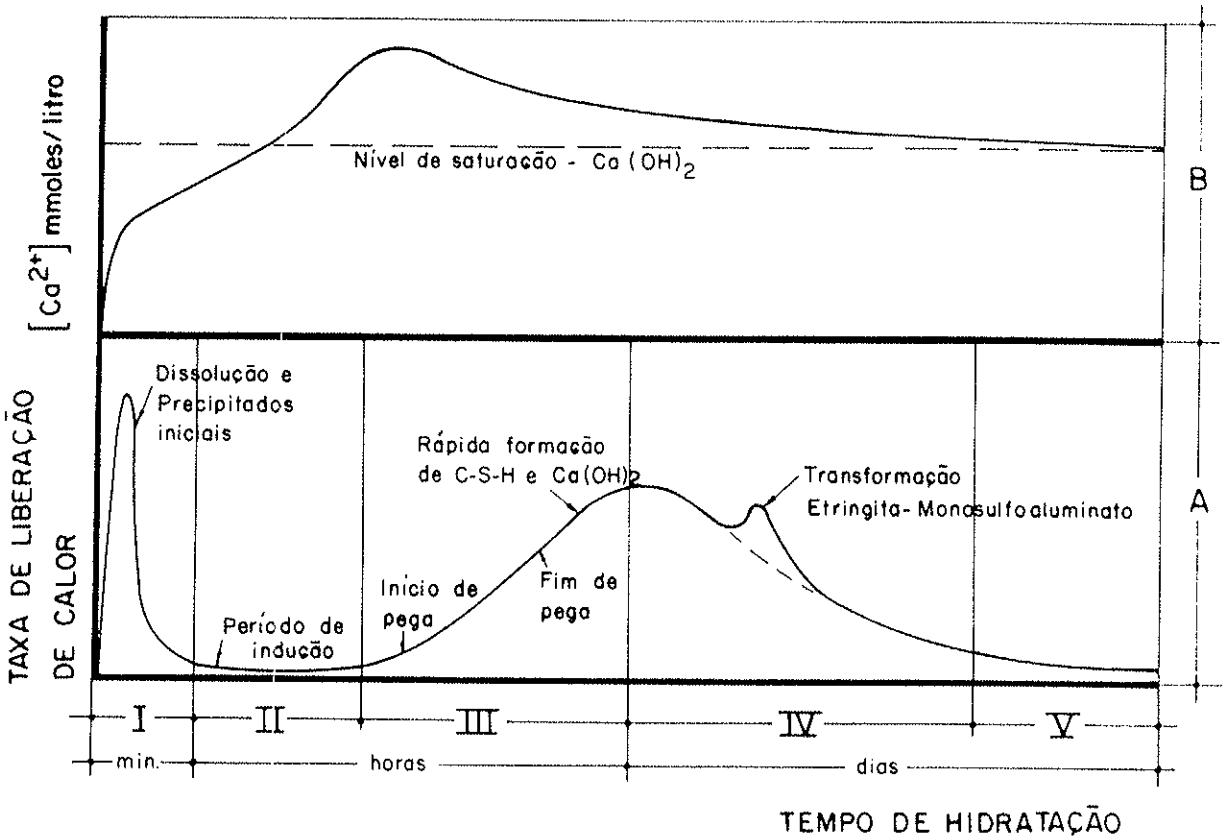


FIGURA 07: Curvas esquemáticas mostrando a taxa de liberação de calor (A) e a concentração do Ca^{2+} em solução (B) durante o transcorrer do processo de hidratação do cimento portland.

QUADRO 05: Síntese das características dos vários estágios de hidratação do cimento portland

ESTÁGIOS DE HIDRATAÇÃO	- CARACTERÍSTICAS DISTINTIVAS
I: Estágio Inicial (primeiros minutos)	. hidratação inicial dos aluminatos, notadamente do C_3A, e do C_3S . formação dos primeiros cristais de etringita . dissolução dos sulfatos alcalinos . rápida e expressiva liberação de calor
II: Período de Indução (prolonga-se até as primeiras horas de hidratação)	. a deposição de hidratados sobre o C_3A e C_4AF diminui a velocidade de reação destes compostos . aumenta a concentração do Ca^{2+} em solução, que neste estágio atinge o nível de supersaturação . tem-se a geração dos primeiros núcleos de cristalização de C-S-H sobre os cristais de C_3S . é ainda desprezível a hidratação do C_2S . durante o período registra-se tão somente uma tímida liberação de calor . contínuo incremento da viscosidade da pasta de cimento
III: Período de Aceleração (3 a 12 horas)	. intensa formação de cristais de portlandita ($Ca(OH)_2$) e de C-S-H . decréscimo na concentração do Ca^{2+} . a expressiva e rápida formação de hidratados (particularmente C-S-H) promove a solidificação da pasta e uma acentuada diminuição na porosidade . desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas -- abrange esse período o início e o fim de *pega* dos cimentos . pronunciado desenvolvimento de calor
IV: Período de Desaceleração (> 1 dia)	. continua a formação e crescimento dos produtos de hidratação, com conseqüente aumento da coesão das pastas e diminuição da porosidade . transformação da etringita em monosulfoaluminato e provável polimerização dos silicatos . a hidratação do C_2S se torna importante . desenvolvimento da microestrutura do cimento hidratado . com o decréscimo da taxa de formação de hidratados e desaceleração das reações de hidratação registra-se uma diminuição do calor liberado
V: Estágio Final	. gradual densificação da microestrutura

Uma tentativa de acompanhamento dos produtos de hidratação do cimento portland ao longo do tempo foi levada a efeito por Locher e colaboradores (1976), resultando no esquema proposto na Figura 08. Superpostas a esse esquema tem-se as várias etapas anteriormente definidas pelos estudos calorimétricos. Vale destacar que, embora de maneira simplificada e qualitativa, o esquema estabelecido retrata com excepcional nitidez a evolução das fases hidratadas geradas e da porosidade da pasta de cimento, possibilitando uma visão global do processo de hidratação.

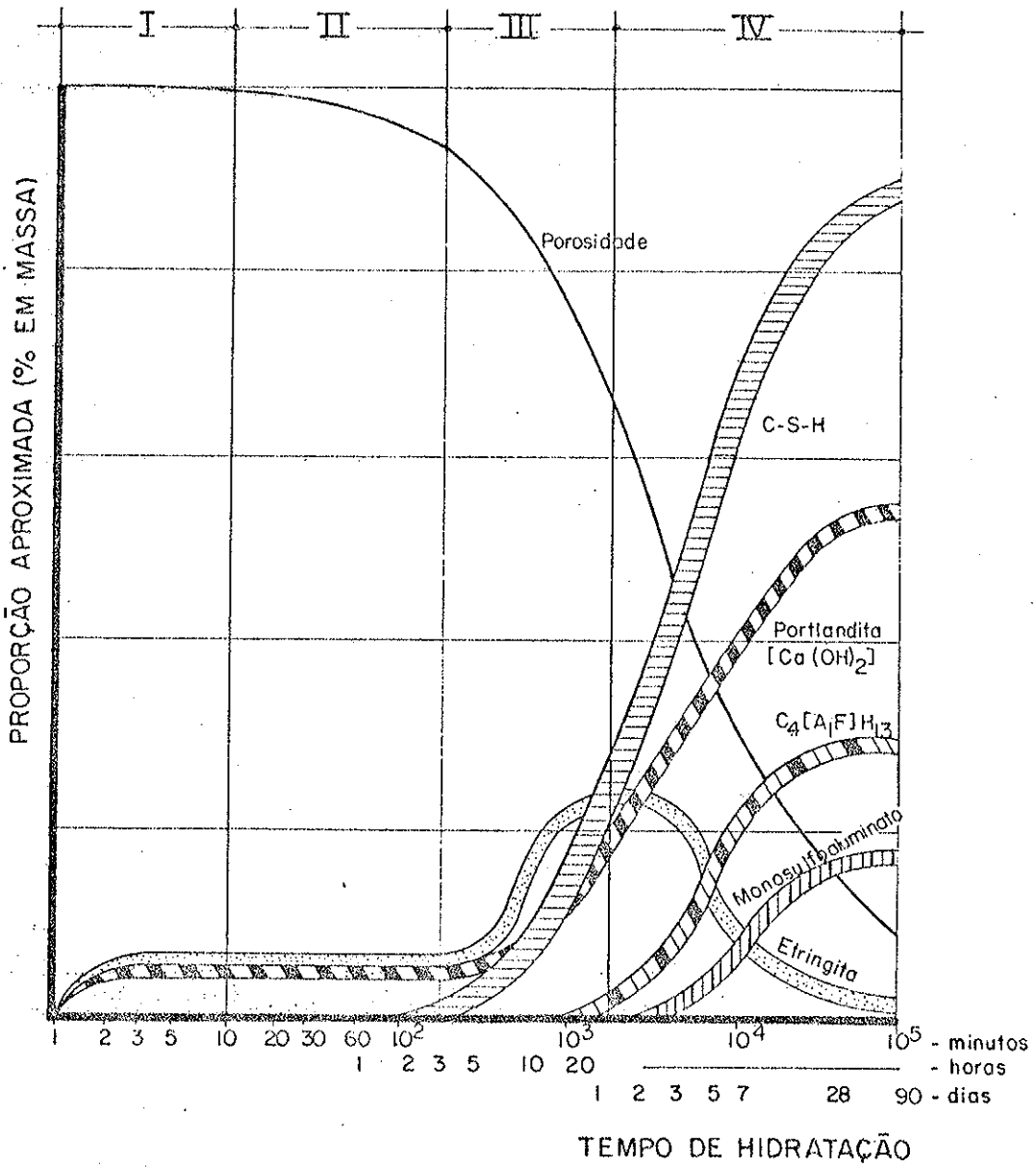


FIGURA 08: Representação tentativa da evolução das fases hidratadas e da porosidade da pasta de cimento portland com o prosseguimento do processo de hidratação.

4 OS MATERIAIS POZOLÂNICOS

4.1 Generalidades sobre os Cimentos Aditivados

A princípio, o cimento portland pode se constituir unicamente de fragmentos de clínquer e de uma substância reguladora do tempo de pega (normalmente sulfato de cálcio), caracterizando o que se convencionou denominar "cimento portland comum".

Entretanto, logo após o descobrimento do cimento portland, outros materiais começaram a ser cogitados para utilização conjunta, constituindo os "cimentos com adições". Se por um lado as adições proporcionavam ligantes com propriedades tecnológicas ligeiramente diferenciadas e, em alguns aspectos, superiores às do próprio cimento portland comum (clínquer + gesso), por outro lado constituíam tentativas de minimização dos custos de produção, uma vez que os produtos de adição são via de regra energeticamente menos nobres que o clínquer portland.

Ao longo do tempo, dois tipos de materiais se consagraram em todo o mundo por sua vantajosa adição ao clínquer portland: as escórias de alto forno, subproduto da fabricação do gusa, e os materiais pozolânicos.

No tocante às escórias de alto forno, a sua hidraulicidade latente deve aparentemente ter despertado a atenção dos pesquisadores visto que, expostas ao tempo, gradativamente adquirem coesão e resistência, terminando por dar origem a verdadeiras massas monolíticas. Segundo Battagin (1987), o primeiro cimento portland de alto forno, em caráter comercial, foi fabricado na Alemanha em 1892. Já em 1909 o governo alemão oficializava o uso de até 30% de escória no cimento. A produção de cimento portland de alto forno no Brasil iniciou-se em 1952, pela Cimento Tupi S.A., em Volta Redonda - R.J., empregando escórias provenientes da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Atualmente, a especifi-

cação brasileira para cimento portland de alto forno (NBR 5735 de 1980) estipula teores de escória variando de 35 a 70% da massa do cimento.

A adição de materiais pozolânicos, por sua vez, deve muito provavelmente ter sido motivada pelo desempenho das antigas argamassas de pozolana e cal utilizadas pelos romanos e, mais antigamente, pelos gregos. Deve-se destacar, todavia, que os materiais que recebem o qualificativo de "pozolânico" caracterizam-se não somente por exibirem origens variadas, como também composições bastante diversificadas.

De acordo com Papadakis e Venuat (1968), os cimentos portland pozolânicos passaram a assumir expressiva importância a partir de 1923, na Itália, com a utilização de pozolanas naturais derivadas de rochas vulcânicas. No Brasil, conforme sustenta Battagin (op.cit.), o mesmo viria a ser comercializado somente em 1969, no Rio Grande do Sul, por iniciativa da S.A. Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo, utilizando-se as cinzas volantes coletadas na Termelétrica de Charqueadas. Anteriormente a essa data registram-se, entretanto, usos esporádicos de cinzas volantes em 1964 (Kihara e Shukuzawa, 1982), também no Rio Grande do Sul, e o emprego de argilas calcinadas nas obras da barragem de Jupiá, cuja fábrica de pozolana iniciou a sua operação em 1965. Os atuais cimentos portland pozolânicos brasileiros encontram-se normalizados pela NBR 5736 de 1986, que prevê teores de pozolana variando entre 15 e 40% da massa do cimento.

De forma a possibilitar uma melhor visualização do quimismo das diferentes adições, mostra-se no diagrama ternário da Figura 09 a distribuição aproximada das pozolanas, escórias e dos cimentos portland e aluminoso.

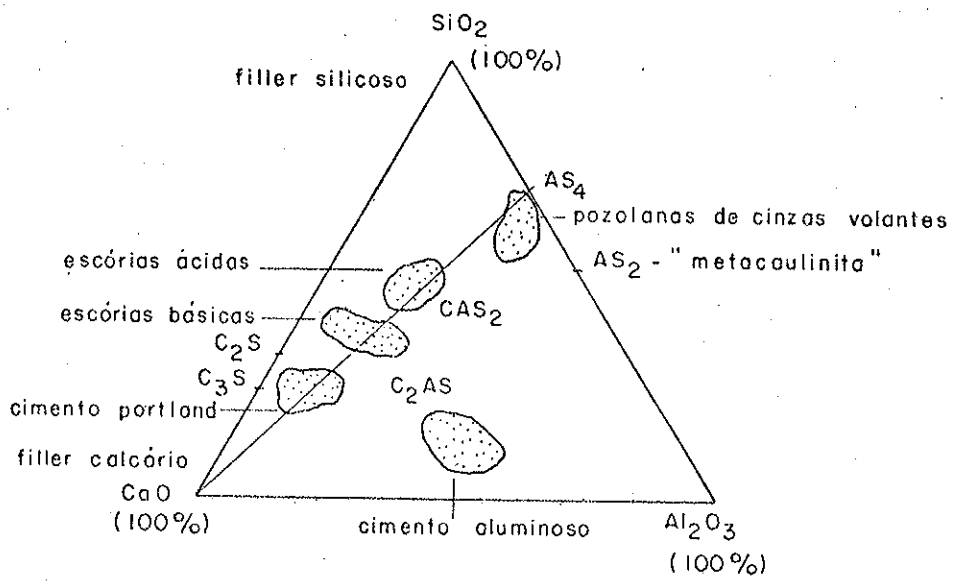


FIGURA 09: Representação aproximada das faixas composicionais do cimento portland e materiais afins no sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (reproduzida de Kihara e Shukuzawa, 1982).

4.2 Pozolanas: Histórico/Definição

Na antiguidade, tanto os gregos quanto os romanos tinham conhecimento de que certos materiais vulcânicos, quando finamente moídos e adicionados à cal extinta e areia, proporcionavam argamassas de melhores desempenhos mecânicos, as quais exibiam, adicionalmente, a propriedade de endurecerem mesmo quando submersas em água.

Dessa forma, com o objetivo de elaborar obras mais duráveis e resistentes, os gregos utilizavam um tufo vulcânico encontrado na Ilha de Thera (posteriormente denominada de Santorim), enquanto os construtores romanos se valiam de outros depósitos, também de origem piroclástica, 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 **pozola**

nas. Quando não dispunham de materiais vulcânicos, os romanos empregavam telhas ou cerâmicas moídas, as quais, segundo registros da época, produziam efeito similar.

Com o decorrer do tempo, o termo pozolana foi estendido a outros materiais que, embora de origens diversas, exibiam igual comportamento quando em contato com a cal. Atualmente, considera-se pozolânico todo material natural ou artificial, silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só não possua nenhuma atividade hidráulica. Quando finamente moído, entretanto, exibe a capacidade de se combinar com hidróxido de cálcio em presença de água e a 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 a pressões e temperaturas elevadas para poderem reagir com hidróxido de cálcio e formar compostos hidraulicamente ativos.

4.3 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 $Ca(OH)_2$ em condições normais de pressão e temperatura; e
- formar novos compostos de propriedades aglomerantes.

Uma vez que vários tipos de materiais satisfazem 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 5736/86 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 à temperaturas entre 500 e 900°C, adquirem a propriedade de reagirem 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, microssílica, rejeito sílico-aluminoso de craqueamento de petróleo, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral.

A norma americana ASTM C 618/85, que de forma similar regulamenta o uso de materiais pozolânicos naquele país, classifica esses materiais em três classes:

- classe N - abrange pozolanas naturais submetidas ou não a processo de calcinação, tais como certas terras diatomáceas, cherts e folhelhos opalíferos, tufos, cinzas vulcânicas ou pumicitos e também argilas e folhelhos termicamente ativados;

. classe F - cinzas volantes produzidas normalmente através da queima de carvões antracíticos ou betuminosos; e

. classe C - cinzas volantes produzidas usualmente a partir de carvões ligníticos ou sub-betuminosos. Além das propriedades pozolânicas, as cinzas volantes dessa classe apresentam também características cimentícias e podem conter um teor de CaO superior a 10%.

Deve-se a Massazza (1976) uma das mais abrangentes e detalhadas classificações dos materiais pozolânicos, a qual, da mesma forma que as anteriormente apresentadas, 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 e da mineralogia original passam a exibir acentuada atividade pozolânica. Nesse grupo se incluiriam também os subprodutos industriais.

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

A Figura 10 apresenta, em essência, a proposição original de Massazza, acrescida de alguns novos materiais (microssílica, cinzas de resíduos vegetais e escórias siderúrgicas ácidas), que apenas recentemente tiveram a sua atividade pozolânica comprovada.

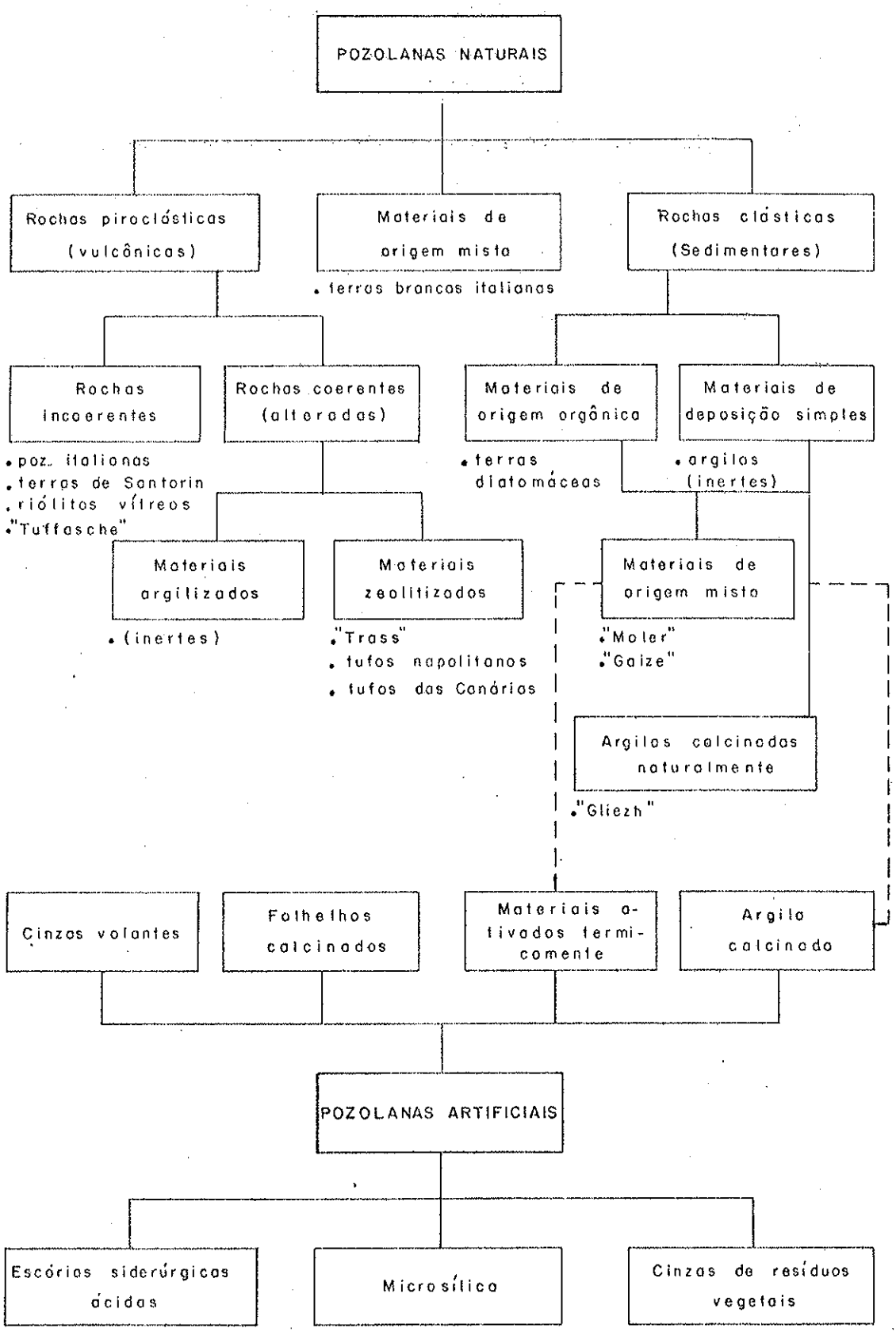


FIGURA 10: Classificação dos materiais pozolânicos.

4.4 Causas da Reatividade Pozolânica

Normalmente, a aptidão de reagir com a cal em condições normais de temperatura e pressão e formar compostos de propriedades aglomerantes é característica daqueles materiais onde o silício e o alumínio encontram-se em estruturas amorfas ou desordenadas atomicamente, ou ainda em minerais instáveis frente ao sistema CaO-água (zeólitas). A princípio, quanto maiores forem o desarranjo estrutural do material e a sua instabilidade em meio básico (uma vez que a solução intersticial da pasta de cimento exibe valores de pH próximos de 12), mais intensamente se manifestará a reação pozolânica.

Nesse sentido, a capacidade de fixação da cal e subseqüente formação de compostos de propriedades cimentícias deve ser encarada como uma busca por um equilíbrio físico-químico nas novas condições impostas ao material. Obviamente, a cinética da reação pozolânica dependerá, além das características mineralógicas do material, de sua finura (área de reação) e, também, da temperatura e da concentração dos reagentes.

Explica-se, dessa forma, a reatividade dos materiais que contenham sílica amorfa (opala) ou zeólitas, das argilas termicamente ativadas, e a reatividade das rochas vulcânicas ácidas e das cinzas volantes, uma vez que esses últimos materiais admitem em sua constituição quantidades apreciáveis de vidro sílico-aluminoso.

4.5 As Vantagens do Uso de Pozolanas

A mistura adequada de pozolanas 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 significati

va de $Ca(OH)_2$, avaliada em aproximadamente 25% da massa de cimento anidro (ver capítulo 3.5).

O $Ca(OH)_2$, na estrutura da pasta de cimento, exerce um efeito negativo sobre a qualidade e durabilidade do produto. Além de não contribuir para a sua resistência mecânica, é o composto de mais fácil solubilização e lixiviação, enfraquecendo, neste processo, a estrutura do material como um todo e propiciando, conseqüentemente, uma mais rápida deterioração da mesma. 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 leva à formação de compostos ligantes adicionais, de características similares às daqueles decorrentes da hidratação direta dos grãos de clínquer, proporcionando uma estrutura mais compacta e química e mecanicamente mais resistente que aquela exibida pelo cimento portland comum. 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).

Por outro lado, a menor basicidade da pasta de cimento e a maior incorporação dos álcalis na estrutura dos hidratados formados, em decorrência de sua mais baixa relação CaO/SiO_2, proporcionam, adicionalmente, uma minimização de expansões e fissuramentos por reações do tipo álcali-agregado (Uchikawa, 1986). Digno de nota também é o menor desprendimento de calor dos cimentos pozolânicos durante as reações de hidratação, em decorrência do efeito de diluição dos minerais de clínquer, o que igualmente contribui para minimizar eventuais fissuras de origem térmica que poderiam vir a comprometer a durabilidade do concreto.

Alguns autores salientam ainda que determinadas pozolanas possibilitam melhorias acentuadas na trabalhabilidade e na segregação e exsudação de misturas frescas, uma maior resistên-

cia a ciclos gelo-degelo e um comportamento mecânico 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 de cimento 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.

4.6 Considerações sobre a Avaliação da Qualidade dos Materiais Pozolânicos

A incorporação de materiais pozolânicos ao cimento portland promove, efetivamente, expressivas mudanças na maioria das características do produto endurecido, como, por exemplo, na evolução dos valores de resistência à compressão, na permeabilidade, na resistência a águas agressivas, etc. Entretanto, embora admitido como procedimento ideal, a medição direta do efeito da adição pozolânica em pastas de cimento ou concreto nem sempre é passível de ser levada a efeito. De fato, a manifestação e adequada análise de uma dada propriedade pode requerer meses de estudo, o que impõe a esses ensaios sérias limitações práticas.

Para sublinhar a dificuldade de se avaliar a qualidade de uma dada pozolana, deve-se destacar que invariavelmente cimentos de origens diversas comportam-se, em função de suas características físicas, mineralógicas ou de reatividade de suas fases, de maneira bastante distinta. Assim, ainda que se possa empregar

a mesma pozolana, um teor tido como ótimo para o desenvolvimento de resistência de um cimento específico pode se revelar totalmente inadequado para outros cimentos e vice-versa. Por outro lado, uma pozolana pode ser boa em determinada proporção com um determinado cimento e ter um comportamento totalmente diferente se utilizada em outra proporção no mesmo cimento.

Embora ainda hoje a maioria das propriedades dos cimentos com adições não possam ser previstas de maneira exata e necessitem de medições diretas, tem-se tentado estabelecer métodos alternativos de análise, os quais admitem uma correlação entre a propriedade de interesse e um determinado parâmetro que, a princípio, pode ser facilmente obtido.

Ainda que se possa questionar o grau de confiabilidade dessas correlações, não se pode negar que grande parte do conhecimento adquirido acerca das reações pozolânicas deve-se a ensaios indiretos, nos quais, através de estudos simplificados e com variáveis reduzidas, pode-se chegar a compreender mecanismos de real complexidade.

Para a definição da reatividade dos materiais pozolânicos, alguns métodos de investigação tem se revelado particularmente adequados; esses métodos, assim como outros de uso mais difundido, serão na seqüência passados brevemente em revista.

4.6.1 Métodos Baseados na Combinação da Cal com a Pozolana

Sob condições experimentais bem definidas e padronizadas, a evolução do conteúdo de $Ca(OH)_2$ com o tempo pode ser de grande valia para a definição da qualidade de uma pozolana. Com efeito, a própria definição de pozolana admite como premissa o fato de o material exibir a capacidade de reagir com a cal e formar novos compostos de propriedades ligantes. Dessa forma, quanto mais rápido e intenso for o decréscimo do teor de $Ca(OH)_2$,

mais reativa será, a princípio, a pozolana.

As metodologias mais antigas que sugeriam esse tipo de abordagem quantificavam o hidróxido normalmente através de dissoluções seletivas. A eficácia dessas separações químicas é todavia de difícil controle, quer seja por dissolverem em alguns casos além do $Ca(OH)_2$ parte dos silicatos e aluminatos gerados ou, na situação oposta, por não atingirem algum hidróxido de cálcio que eventualmente venha a estar fisicamente isolado por uma camada protetora de materiais insolúveis.

Mais recentemente, com o auxílio de aparelhos de análises termodiferencial e termogravimétrica, tem sido possível quantificar com razoável precisão o $Ca(OH)_2$ das pastas ou argamassas contendo pozolana, sem se recorrer aos métodos químicos de dissolução seletiva. De fato, a desidroxilação do $Ca(OH)_2$ se manifesta na curva termodiferencial por um intenso pico endotérmico por volta de 500°C. Uma vez que se tenha o registro termogravimétrico da perda de massa correspondente a esse pico pode-se, através de valores teóricos de perda de massa do $Ca(OH)_2$ puro, quantificar o hidróxido de cálcio presente no material investigado.

Embora indiscutivelmente de grande utilidade, a aplicação isolada desses métodos pode levar a interpretações equivocadas, uma vez que a combinação química e a coesão mecânica são duas coisas que não necessariamente caminham paralelas. Assim, nada impede que uma dada substância venha a reagir com o hidróxido de cálcio, embora o produto gerado a partir dessa reação não apresente qualquer propriedade cimentícia. Dessa forma, os dados advindos desses métodos têm um valor relativo e devem sempre ser criteriosamente manipulados e interpretados.

4.6.2 O Método de Fratini

Em essência, o método de Fratini também se fundamenta na capacidade de fixação do hidróxido de cálcio pelas pozolanas. Trata-se de um método químico, de aplicação restrita aos cimentos portland pozolânicos, e que 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.

Por outro lado, enquanto as soluções que banham os cimentos portland comuns (sem adição de pozolana) são fortemente 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 parâmetro de controle da eficácia de um cimento pozolânico.

Estudando o equilíbrio que se obtém entre o cimento e a fase aquosa intersticial, Fratini (1954) determinou a quantida-

de de hidróxido de cálcio que pode saturar um meio de alcalinidade definida, alcalinidade essa ditada pela ação conjunta dos hidróxidos de cálcio e alcalinos (Figura 11).

A norma brasileira NBR 5753/80 admite que, operando-se com 20 g de cimento e 100 ml de água, à temperatura de 40°C, o equilíbrio é praticamente alcançado em 7 dias. Nos casos em que após 7 dias os cimentos pozolânicos dão ainda soluções supersaturadas em hidróxido de cálcio, verifica-se que as pozolanas ou são fracamente reativas ou estão em quantidade insuficiente no cimento; nestes casos é comum estender-se o ensaio até 14 dias, quando então todo cimento pozolânico de atividade aceitável não mais deverá exibir uma solução supersaturada em hidróxido de cálcio.

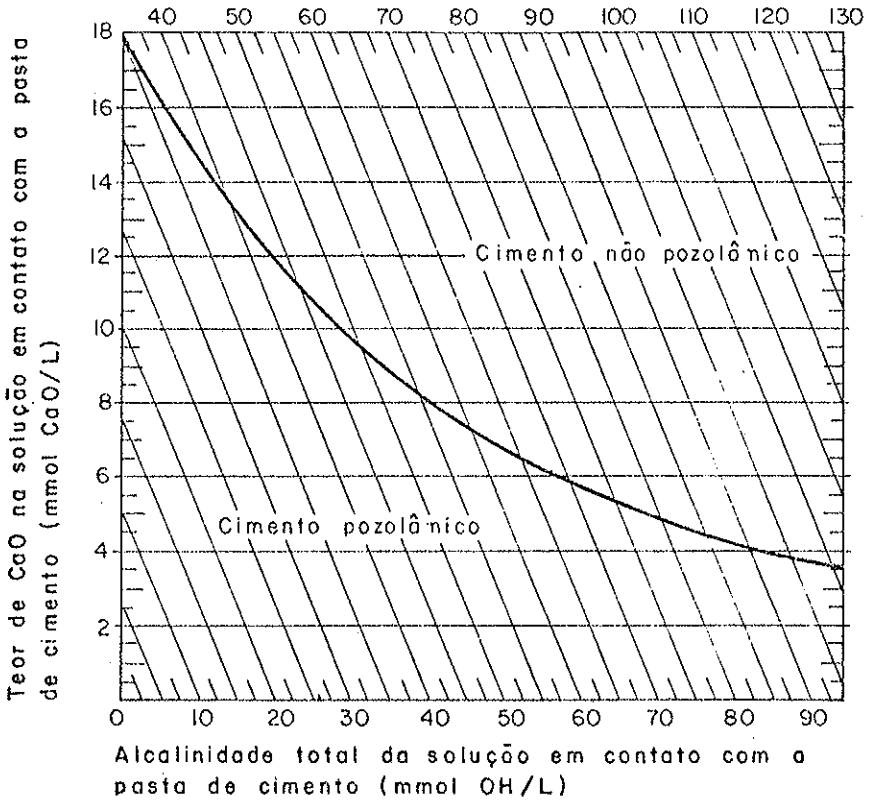


FIGURA 11: Isoterma de solubilidade do hidróxido de cálcio a 40°C, em presença de álcalis.

Da mesma forma como salientado para o método anterior, os resultados obtidos com o método de Fratini têm um valor relativo e devem ser aceitos com cautela, uma vez que o processo químico de fixação da cal pela pozolana não assegura por si só um desempenho mecânico satisfatório do cimento. Por outro lado, este método tem o mérito de investigar a compatibilidade entre o cimento e a pozolana considerada.

4.6.3 Métodos Fundamentados na Medição da Resistência Mecânica de Corpos de Prova

Existe na literatura técnica um consenso de que os ensaios mecânicos constituem-se na melhor forma de avaliação da reatividade dos materiais pozolânicos, uma vez que a manifestação da resistência mecânica exige a geração de compostos ou fases mineralógicas de propriedades ligantes as quais, por sua vez, só se formarão se ocorrer uma reação química entre a pozolana e a cal disponível.

Particularmente no que se refere aos diferentes métodos mecânicos existentes na literatura, verifica-se que os mesmos podem ser simplificadamente agrupados em dois grandes grupos, em função de utilizarem misturas envolvendo cimento portland ou cal hidratada para avaliação da reatividade das pozolanas.

A opção pelo cimento portland tem o grande mérito de simular uma situação mais realista, muito embora, conforme salientado anteriormente, cimentos de procedências variadas tendam a apresentar comportamentos também diferenciados, o que certamente contribui para limitar a aplicabilidade dos dados obtidos. Não obstante, esse tipo de metodologia tem se revelado 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 ativi-

dade pozolânica é avaliada em função do desempenho mecânico de duas argamassas, preparadas com "traço" padronizado e consistência normal. 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 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.

É importante ressaltar que devido à significativa influência das características físicas e mineralógicas do cimento sobre a qualidade dos resultados, torna-se por vezes difícil avaliar a real qualidade da pozolana, prestando-se esse método muito mais à verificação da compatibilidade entre o cimento e a pozolana considerada.

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. Argumentam que a uniformidade e a pureza deste último material são mais facilmente controladas e os resultados obtidos, por sua vez, não teriam 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 critério.

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, conforme destacam alguns pesquisadores, 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 elaboração de ensaios em argamassas, elaboradas com a seguinte proporção:

Hidróxido de cálcio (P.A., máx 5% $\geq$ 44μm)	- x
Areia Normal	- 9x
Pozolana (seca 110°C, máx 12% $\geq$44μm, pen.úmido)	- $2x\frac{\gamma^{poz}}{\gamma^{hidróx.}}$

Onde:

x = massa de hidróxido de cálcio (em gramas);
γ^{poz} = massa específica da pozolana;
$\gamma^{hidróx.}$ = massa específica do hidróxido de cálcio.

A formulação acima pode ser reescrita admitindo-se que o volume da 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 5,5 MPa. Salienta-se, entretanto, que se trata de um método acelerado,no qual, durante 6 dias consecutivos, a mistura de pozolana e hidróxido de cálcio é curada a temperatura de 55°C em moldes lacrados.

4.6.4 Métodos Fundamentados na Caracterização Mineralógica

Depreende-se dos dados da literatura que são poucas as fases que podem conferir alguma atividade pozolânica a um determinado material. Com efeito, a pozolanicidade se manifesta normalmente com maior intensidade naqueles materiais onde o silício e o alumínio encontram-se em estruturas amorfas ou atomicamente desordenadas (vidros sílico-aluminosos, materiais que contenham sílica amorfa, argilas termicamente ativadas) ou ainda em materiais portadores de minerais zeolíticos.

Conseqüentemente, todas as técnicas de análise que permitam investigar e determinar a constituição mineralógica dos materiais de interesse (difratometria de raios X, microscopia de luz transmitida e refletida, análises termodiferenciais e termogravimétricas, etc.) podem ser consideradas como métodos indiretos de avaliação da atividade pozolânica. De uma maneira geral, a caracterização mineralógica tem sido considerada para a seleção e triagem dos materiais disponíveis em cada situação, indicando aqueles sobre os quais deve-se intensificar os estudos. Para a confirmação da atividade pozolânica dos materiais selecionados recorre-se, freqüentemente, aos ensaios mecânicos com cal e/ou cimento.

4.6.5 A Análise Química como Método de Controle dos Materiais Pozolânicos

Embora algumas normas determinem a obediência a determinados parâmetros químicos, deduz-se facilmente do exposto até o momento que isoladamente a composição química de um dado material fornece pouca ou nenhuma informação a respeito do seu caráter pozolânico, uma vez que a atividade pozolânica origina-se a partir da instabilidade termodinâmica de uma ou mais fases constituintes do material frente ao sistema cal-pozolana-água.

Em casos específicos, entretanto, as oscilações do conteúdo da fase reativa podem ser correlacionadas com flutuações na composição química do material, e então o quimismo do material pode vir a se constituir um meio indireto de avaliação da qualidade do mesmo. Na maioria das vezes, a análise química presta-se tão somente ao controle da uniformidade ou regularidade do jazimento, pouco contribuindo para a definição da reatividade pozolânica do material.

4.7 As Pozolanas no Brasil

Atualmente, o Brasil dispõe de 15 unidades produtoras de cimento portland pozolânico (Figura 12), as quais empregam pozolanas distintas em função da disponibilidade regional.

A localização no sul do país de jazidas economicamente exploráveis de carvão mineral condicionou a instalação de termelétricas movidas a carvão mineral nessa região, as quais colocaram à disposição das indústrias cimenteiras do sul grandes quantidades de "cinzas de combustão" do carvão, parcialmente vítreas e esféricas, coletadas junto aos gases das chaminés (cinzas volantes). Excetuando-se esse material de características mais nobres, as "cinzas de fundo" que se depositam nas fornalhas e nas tubulações dos gases e os "rejeitos carbopiritosos" submetidos à combustão espontânea podem ser também localmente empregados.

Uma vez que as cinzas volantes requerem pouco ou nenhum retrabalhamento, exigindo em alguns casos tão somente uma moagem adicional, a sua utilização se generalizou no sul do país, atingindo fábricas até mesmo no Estado de São Paulo. Sendo essas regiões aquelas economicamente mais desenvolvidas e com maior consumo de cimento, entende-se a relativa maior participação das cinzas volantes no mercado brasileiro, chegando a perfazer mais de 60% dos materiais pozolânicos consumidos (Kihara, 1986a). Todavia, os custos de transporte inviabilizam o emprego desse sub-

FIGURA 12: Disposição das fábricas produtoras de cimento portland pozolânico no Brasil.

produto nos mercados situados a distâncias maiores.

Soma-se a isso o fato de que as cinco maiores usinas siderúrgicas a carvão mineral se localizam na região Sudeste do país (COSIPA-SP, USIMINAS-MG, AÇOMINAS-MG, CSN-RJ e CST-ES), tornando a escória de alto forno a opção mais interessante para adição ao cimento nesses estados. Efetivamente, excetuando-se São Paulo que também dispõe de uma unidade produtora de cimento portland pozolânico, nos demais estados da região Sudeste (MG, RJ e ES) somente se observa a produção de cimentos portland comum e de alto forno.

As sete unidades produtoras de cimentos pozolânicos das regiões Sul e Sudeste (São Paulo) do Brasil foram responsáveis por 53% da produção brasileira de cimentos pozolânicos e 10% da produção nacional de cimento em 1987. As cinzas volantes empregadas nessas regiões são provenientes das termelétricas de Charqueadas (RS), Presidente Médici (RS) e Jorge Lacerda (SC), além daquelas provenientes das caldeiras da RIOCELL (RS) e COPESUL (RS). Os resíduos de combustão espontânea do carvão são provenientes de regiões próximas aos lavadores de carvão, representando menos de 10% das pozolanas utilizadas.

Na região Nordeste, da mesma forma como no Sul, não se registra a produção de cimentos portland de alto forno, e os cimentos pozolânicos voltam a assumir significativa participação no mercado, representando 47% da produção regional de cimento e 8,9% da produção nacional em 1987. Nessa região, as pozolanas naturais ou derivadas da ativação térmica de argilas constituem as únicas opções possíveis.

Dentre as oito unidades nordestinas, duas utilizam rochas vulcânicas coerentes com ou sem adição de pequena parcela de diatomitos impuros, três utilizam tufos vulcânicos ligeiramente caulinizados e as três restantes usam argilas ativadas por aquecimento. A exploração de pozolanas naturais está restrita aos Estados do Pará, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte e Pernambuco e a produção de argilas calcinadas aos Estados de Pernambuco e Paraíba. Tem-se evidências de que a partir de meados de 1988 a CISAFRA, no Pará, optou por calcinar o tufo vulcânico caulinizado anteriormente empregado "in natura" como material pozolânico, muito provavelmente com o objetivo de incrementar a sua atividade pozolânica.

5 AS POZOLANAS DE ARGILAS CALCINADAS

5.1 Dados Históricos de sua Utilização

A história das pozolanas de argilas calcinadas é efetivamente anterior à própria "invenção" do cimento portland, 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 derivadas de rochas vulcânicas, 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, houve um período de declínio das antigas argamassas a base de cal e, conseqüentemente, dos próprios materiais pozolânicos. Entretanto, algum tempo após a implantação definitiva 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. Entretanto, os cimentos portland pozolânicos parecem ter definitivamente assumido um papel de destaque a partir de 1923, quando, na Itália, começaram a ser comercializados os cimentos elaborados com pozolanas naturais de origem vulcânica (Papadakis e Venuat, 1968).

As conferências específicas e os estudos que se seguiram a essa época (Lea, 1938; Simpósios de Philadelphia de 1950 e de Roma de 1953; Calleja, 1958) davam conta das características gerais dos diversos tipos de pozolanas, destacando, além dos fatores que condicionam a reatividade das mesmas e dos prováveis mecanismos da reação pozolânica, as vantagens tecnológicas de uma utilização adequada. Dessa forma, além da minimização de reações expansivas do tipo álcali-agregado, é comum encontrar menções a respeito da maior durabilidade físico-química, do menor calor de hidratação, da menor permeabilidade e do menor consumo energético de fabricação dos cimentos pozolânicos. As melhorias na trabalhabilidade e na segregação e exsudação das misturas frescas eram também enfatizadas.

Face às suas potencialidades, os materiais pozolânicos constituíram ao longo do tempo um dos assuntos de destaque na literatura cimenteira. Todavia, embora se registre uma quantidade apreciável de contribuições referindo-se diretamente a esses materiais, a grande diversidade dos mesmos e as diversas formas de enfocá-los contribuíram para reduzir significativamente o número de estudos específicos, notadamente com respeito à ativação térmica de argilas.

Desde muito cedo, entretanto, a reatividade das argilas calcinadas foi acertadamente atribuída à desordem provocada no retículo cristalino dos argilominerais, em função do aquecimento imposto aos mesmos (Mielenz et alii, 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.

5.2 Definição e Classificação dos Minerais Argilosos

A palavra "argila" pode ser utilizada com dois propósitos distintos. Normalmente, o termo "argila" tem sido empregado para designar um depósito natural, inconsolidado, de aspecto terroso e baixa granulometria, que geralmente exibe uma certa plasticidade quando em contato com a água. De outra forma, utiliza-se a mesma palavra para designar materiais de composições quaisquer, os quais, entretanto, encontram-se limitados granulometricamente por uma faixa específica de valores; como termo de granulometria, a "fração argila" corresponde à porção do solo ou sedimento geralmente inferior a 2 μm.

No presente estudo, quando empregado isoladamente, o termo **argila** será utilizado tal como definido no início do parágrafo anterior, reservando-se o termo **fração argila** para a fração granulométrica inferior a 2 μm.

Do ponto de vista mineralógico, as argilas se caracterizam por constituírem em grande parte de minerais específicos, denominados minerais de argila ou argilominerais, ocorrendo, normalmente em caráter subordinado, outros materiais e minerais associados, tais como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, etc.

Os argilominerais são de fato o produto de alteração de uma grande variedade de rochas, notadamente daquelas portadoras de quantidades apreciáveis de silicatos de alumínio, seja pela ação dos processos intempéricos, seja em decorrência de pro-

cessos hidrotérmicos de baixa temperatura. Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas (in Souza Santos, 1975) os argilominerais são os constituintes típicos das argilas, caracterizando-se normalmente por dimensões bastante reduzidas e um estado preferencialmente cristalino; quimicamente são alumino-silicatos hidratados, contendo certos tipos de outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, potássio, sódio, etc; após moagem, formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após secagem ou um processo de queima.

A estrutura cristalina desses minerais exibe um padrão lamelar estratificado ou, menos freqüentemente, fibroso, sendo no primeiro caso definida por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4, as quais se ligam e se alternam com outras de composição essencialmente aluminosa e magnesiana, cuja unidade elementar apresenta uma coordenação octaédrica. A combinação dessas duas folhas elementares (tetraédrica e octaédrica) promove arranjos determinados (denominados camadas) que podem ocorrer separadas entre si por vários materiais, tais como moléculas de água, cátions e moléculas orgânicas (Figura 13).

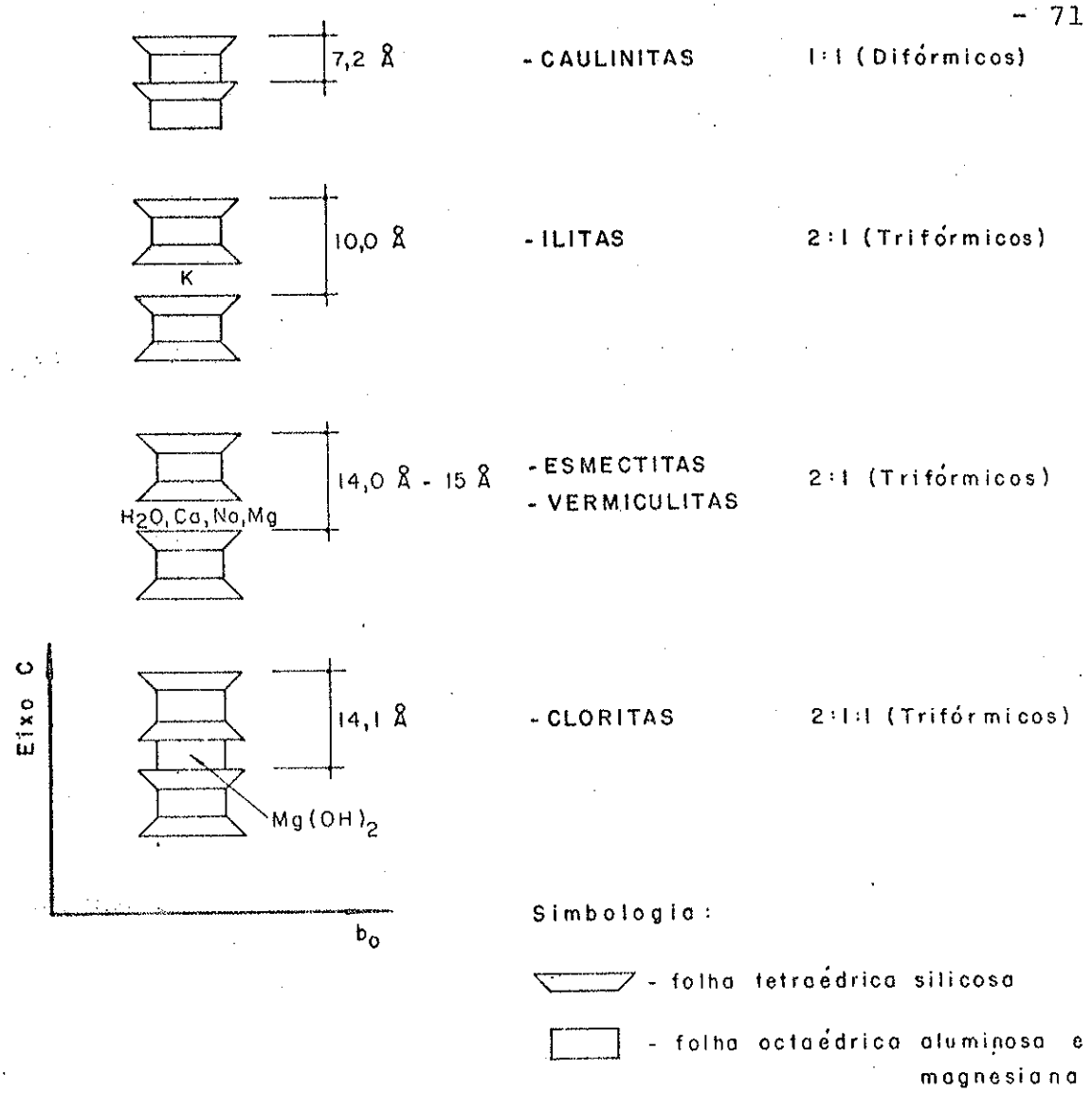


FIGURA 13: Representação esquemática da estrutura cristalina dos principais grupos de argilominerais (adaptado de Souza - Santos, 1975).

A classificação desses minerais está fundamentada principalmente no arranjo cristalino dos mesmos que, por sua vez, reflete as variações na natureza e disposição das folhas elementares tetraédricas (Te) e Octaédricas (Oc). A constituição das diferentes camadas geradas através da combinação dessas folhas elementares condicionará as características gerais do edifício cristalino e, também, a existência de cargas superficiais e a ocorrência de cátions intersticiais para compensá-las. No Quadro 06 são apresentadas as características estruturais dos principais grupos de argilominerais.

QUADRO 06: Características estruturais dos principais grupos de argilominerais.

CONSTITUIÇÃO DA CAMADA ELEMENTAR	NATUREZA E DISPOSIÇÃO DAS FOLHAS	DESIGNAÇÃO	DISTÂNCIA INTERPLANAR BASAL	GRUPO DE ARGILOMINERAIS
2 folhas	Te-Oc	1:1	7Å	Canditos (Caulinitas)
3 folhas	Te-Oc-Te	2:1	10Å	Ilitas
			14-15Å	Esmectitas/Vermiculitas
3+1 folhas	Te-Oc-Te/Oc	2:1:1	14Å	Cloritas

Uma classificação mais abrangente para os argilominerais pode ser obtida considerando-se, além das características estruturais, alguns aspectos relativos à cristalinidade, morfologia e características físicas (Quadro 07).

QUADRO 07: Classificação tentativa dos grupos de argilominerais.

CRISTALINIDADE	HÁBITO PREDOMINANTE	ARRANJO ESTRUTURAL	GRUPO DE ARGILOMINERAIS
Cristalinos	Lamelar ou placóide	Estratificado 1:1	Canditos (Caulinitas)
		Estratificado 2:1	Expansivos - Esmectitas Vermiculitas Não expansivos - Ilitas
		Estratificado 2:1:1	Cloritas
	Fibroso	Em cadeia	Paligorskita, atapulgita, sepiolita
Amorfos	--	--	Alofanas - minerais amorfos aos raios X, nos quais os constituintes Aℓ, Si e H_2O se combinam ao acaso

5.3 Recomendações Gerais para a Ativação e Qualificação dos Materiais Argilosos

Deve-se aos indianos uma das mais importantes contribuições já apresentadas no tocante à ativação térmica dos argilominerais. De fato, 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 a grande bagagem de conhecimentos que de longa data vinham sendo acumulados por aquele povo, notadamente em decorrência da enorme 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.

A norma 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 à época, as faixas de temperatura usualmente consideradas por essa norma como as mais adequadas para a ativação dos principais grupos de argilominerais eram:

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

Da mesma forma, a norma acrescenta que, normalmente, o quimismo das argilas de melhores desempenhos obedeceria 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 618-85 - "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:

$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_2$	-	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%

Deve ser destacado, adicionalmente, que ambas as normas impõem também valores mínimos de finura (superfície específica e/ou resíduo na peneira de abertura igual a 45 μm) e de reatividade. A norma americana, por exemplo, exige um máximo de 34 %

de resíduo na peneira de 325 mesh (45 μm) e uma resistência à compressão aos 7 dias de no mínimo 5,5 MPa para as argamassas de pozolana e cal curadas a 55°C. A norma indiana, por outro lado, estipula um resíduo máximo de 12% na mesma peneira.

5.4 Estudos Experimentais Prévios sobre o Processo de Ativação e Hidratação das Pozolanas de Argilas

A grande maioria dos trabalhos publicados sobre o processo de ativação e hidratação das pozolanas de argila relata normalmente as características tecnológicas das pozolanas ou dos cimentos obtidos com tais adições, dando pouco destaque aos aspectos mineralógicos da ativação térmica das argilas e aos seus produtos de hidratação.

Dignos de nota, nesse sentido, são os recentes estudos de um grupo de pesquisadores do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas (INSA) de Lion na França (Murat, 1983a, 1983b; Murat e Comel, 1983; Ambroise, Murat e Pera, 1985a, 1985b, 1986) que, com o objetivo de verificar a possibilidade de obtenção de cimentos pozolânicos a partir do emprego de argilas (ou lateritos) e energia solar, vêm se dedicando ao estudo das reações de hidratação e endurecimento das argilas calcinadas com o hidróxido de cálcio. Embora esses autores tenham generalizado uma temperatura de queima de aproximadamente 750°C para os diferentes materiais ensaiados e tenham muitas vezes confrontado dados derivados de amostras com diferentes conteúdos de "fases ativas", resultados bastante interessantes foram obtidos.

A título de comentário, salienta-se que os estudos desenvolvidos por esses autores 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 de pozolana e cal é, similarmente ao verificado com o ci-

mento 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 de pozolana e cal 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 14).

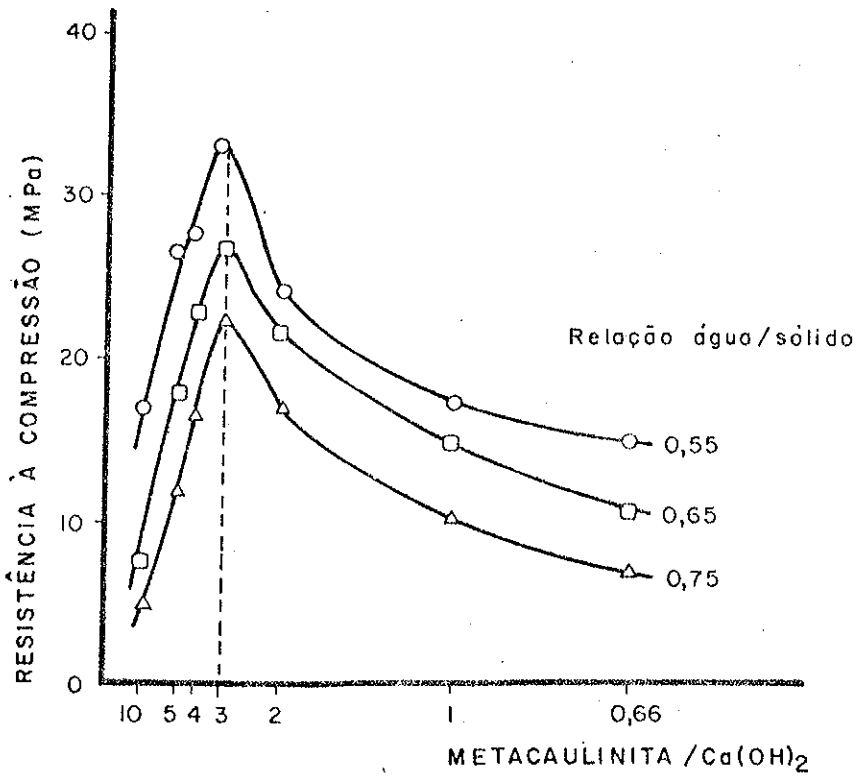


FIGURA 14: Variação da resistência à compressão aos 28 dias de misturas envolvendo "metacaulinita" e hidróxido de cálcio, em função do teor de água e da relação pozolana/cal adotada. A argila original era essencialmente caulinítica (98%), mal cristalizada e foi ativada a 750°C durante 5 horas (extraída de Ambroise et alii, 1985a).

No tocante à reatividade dos materiais argilosos ativados termicamente esses autores sustentam que a mesma 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.

No seu estudo mais recente, datado de 1986, Ambroise, Murat e Pera enfatizam ainda que as caulinitas mais puras e de pior grau de cristalização proporcionam os melhores desempenhos mecânicos, muito embora no trabalho anterior de Murat (1983b) tivesse sido veiculada a opinião de que as caulinitas melhor cristalizadas seriam, quando ativadas termicamente e misturadas com cal, mais propícias para o desenvolvimento de resistência mecânica.

Por outro lado, a expressiva influência da finura sobre a reatividade dos materiais pozolânicos tem sido reportada em vários artigos específicos; tal comportamento é todavia bastante previsível, uma vez que ao se incrementar a finura tem-se conseqüentemente um aumento da área de reação do material. A Figura 15 retrata as variações encontradas por Scandiuzzi e Andriolo (1981) na água de amassamento para obtenção de igual trabalhabilidade de 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.

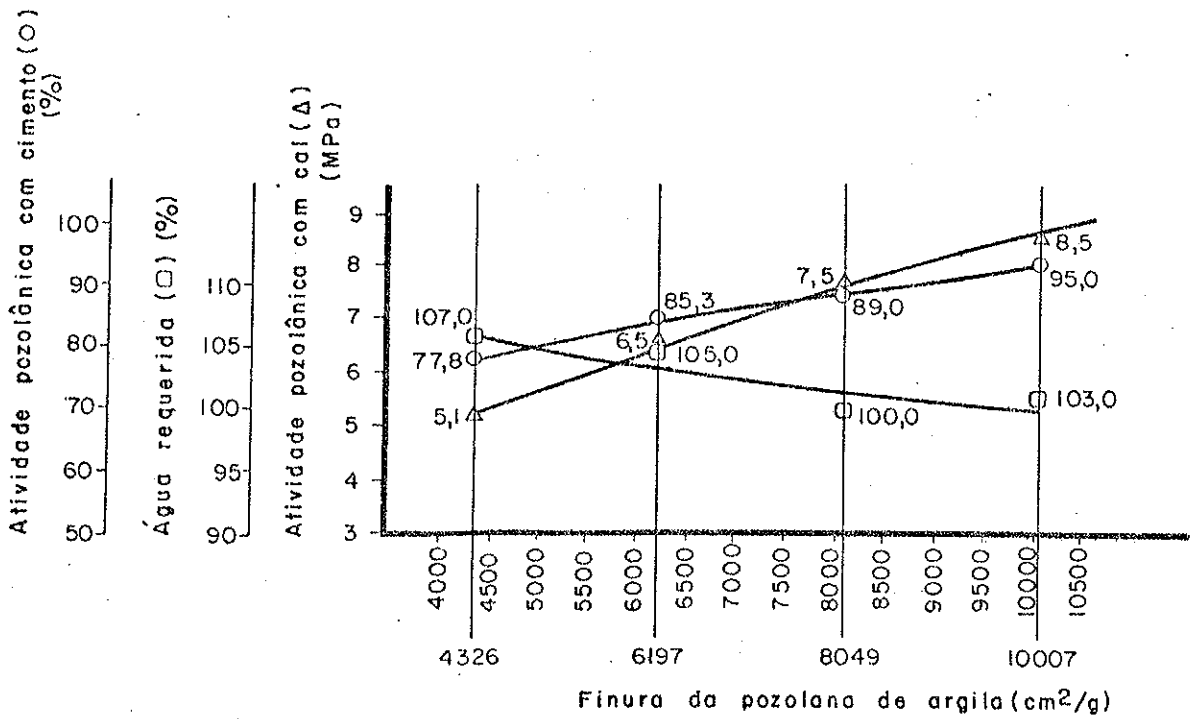


FIGURA 15: Evolução dos valores de atividade pozolânica e da água de amassamento para igual trabalhabilidade de uma pozolana de argila calcinada em função de sua finura.

Outro importante aspecto do trabalho desenvolvido pelos pesquisadores do INSA de Lion refere-se à identificação dos produtos de hidratação gerados nas pastas de "metacaulinita" (caulinita desestruturada) e hidróxido de cálcio, ensaiadas sob condições normais de temperatura e pressão. Recorrendo a ensaios termodiferenciais, difratométricos de raios X e análises por microscopia eletrônica de varredura, os autores demonstram que os principais produtos de reação formados são a gehlenita hidratada (C_2ASH_8), um silicato de cálcio mal cristalizado (CSH_I da classificação de Taylor) e pequenas quantidades de C_4AH_{13}.

Especificamente no que se refere ao sistema metacaulinita-$Ca(OH)_2$ não se pode deixar de registrar a pioneira contribuição de Strätling, que em 1940 já reconhecia o C_2ASH_8 como um dos produtos de reação dessa mistura (Coutinho, 1958). Com efeito, em vários artigos posteriores pode-se observar referências ao C_2ASH_8 como "composto de Strätling", o qual teve a sua caracterização refinada nos estudos subseqüentes de Fratini e Turriziani (1954), Turriziani e Shippa (1954) e Ariizumi (1968).

Este último autor, em particular, conseguiu sintetizar um C_2ASH_8 de excepcional pureza e cristalinidade dissolvendo um gel sílico-aluminoso de relação Al_2O_3/SiO_2 igual a 1 em uma solução saturada de hidróxido de cálcio, a qual foi mantida em um ambiente isento de CO_2 pelo período de um ano, a temperatura de 20°C. Em seu trabalho podem ser observados os padrões termodiferencial, termogravimétrico e difratométrico dessa fase, bem como o seu espectro de absorção infravermelho e uma fotomicrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão.

Segundo Arrizumi (op.cit.), a reação da cal com a alofana, haloisita hidratada ou com caulinita finamente moída leva à formação preferencial de gehlenita hidratada (C_2ASH_8), muito embora o C_4AH_{13} e uma fase hidratada de 7,6 Å apareçam de forma transiente e tendam a desaparecer à medida em que o C_2ASH_8 vai

se desenvolvendo. De fato, a formação do C_2ASH_8 só é possível a partir do momento em que a quantidade de cal absorvida atinge um determinado valor. Por outro lado, esse autor postula a interessante idéia de que as caulinitas bem cristalizadas podem ter a sua reatividade incrementada se submetidas a processos de moagem a seco.

Takemoto e Uchikawa (1980), em estudo mais abrangente sobre a hidratação dos cimentos pozolânicos, 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 $C_3A.CaCO_3.12H_2O$ - $C_3A.Ca(OH)_2.12H_2O$; (C_4AH_{13})
- gehlenita hidratada (C_2ASH_8);
- hidrogranada ($C_3(A,F)H_6$); e
- em alguns casos, desde que haja disponibilidade de SO_3, podem se formar ainda etringita e monosulfoaluminato cálcico.

5.5 A Experiência Brasileira com as Pozolanas de Argilas Calcinadas

No Brasil, as pozolanas de argilas calcinadas têm merecido pouca atenção dos pesquisadores nos últimos anos, muito embora não se possa deixar de registrar as valiosas contribuições de Souza Santos (1966,1975) e os excelentes estudos desenvolvidos pelos pesquisadores e técnicos ligados diretamente às grandes barragens brasileiras que utilizaram esse material (Gitahy, 1963; Castro Sobrinho, 1970; Andriolo, 1975; Scandiuzzi e Andriolo, 1981, 1986; Saad et alii, 1983a, 1983b). Igualmente relevantes foram as iniciativas patrocinadas pelas fábricas brasileiras de cimento e pela Associação Brasileira de Cimento Portland

Ruas, 1977; ABCP, 1981, 1983).

A história da utilização de argilas calcinadas para fins pozolânicos no Brasil remonta à época da construção da barragem de Jupiá (MS), onde a constatação de agregados potencialmente reativos com os álcalis do cimento (portadores de opala e calcedônia) tornou imperativo o uso desses materiais. Efetivamente, quando não se dispõe de agregados inócuos alternativos, a incorporação de materiais pozolânicos e a utilização de cimentos com baixos conteúdos de álcalis têm sido apresentadas como soluções técnicas mais adequadas para prevenir a ocorrência de reações expansivas do tipo álcali-agregado, as quais podem colocar em risco a durabilidade da obra de concreto.

De forma a minimizar a possibilidade de ocorrência desse tipo de reação decidiu-se, no início da construção de Jupiá, empregar cimentos com baixos teores de álcalis (da ordem de 0,2% de equivalente alcalino). Entretanto, a continuidade dessa prática revelou-se problemática, particularmente pela dificuldade de suprimento de grandes quantidades de cimento com tal especificação; de outro lado, a produção desses cimentos demandava um rigoroso controle de fabricação, o que contribuía para encarecer o produto.

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) indicaram como solução mais apropriada a fabricação de pozolanas a partir das argilas 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.

Os estudos com vistas à obtenção de um jazimento argiloso de características favoráveis à fabricação de pozolana e

que pudesse atender a demanda de tão expressiva construção iniciaram-se aparentemente por volta de 1962-1963. Para a qualificação prévia das diversas ocorrências argilosas, recorreu-se a um ensaio expedito com uma peneira de abertura igual a 53 μm (270 mesh), uma vez que já havia sido constatado que aqueles materiais que exibiam um resíduo superior a 25% nessa peneira não apresentavam, normalmente, atividade pozolânica considerável.

Sobre as amostras inicialmente selecionadas, realizaram-se ensaios laboratoriais de ativação térmica em várias temperaturas e, adicionalmente, análises específicas com o objetivo de avaliar a atividade dos produtos obtidos em diversas finuras. Esses estudos culminaram com a seleção de uma área nas proximidades do Rio Paraná, a pequena distância do canteiro de obras de Jupiá, onde ocorria uma argila caulinítica bastante plástica, com baixo conteúdo de areia (Castro Sobrinho, 1970). Os ensaios complementares realizados posteriormente vieram demonstrar que a pozolana obtida a partir desse jazimento argiloso era de fato de excepcional qualidade.

No tocante ao processo de fabricação da pozolana, Andriolo (1975) destaca que inicialmente a argila era seca ao sol e então recolhida em um depósito coberto. Em seguida, o material era homogeneizado, cominuído, e, com o auxílio dos gases quentes de exaustão do forno, sofria uma calcinação prévia a temperatura de 200°C. Posteriormente, era encaminhado ao forno rotativo, que operava com uma temperatura de queima de 750°C e uma rotação que podia variar de 4,0 a 4,5 rpm. Após a calcinação, o produto era submetido a um resfriamento brusco para evitar uma recristalização e manter a máxima reatividade da pozolana; essa prática possibilitava também um melhor aproveitamento dos gases do forno e, conseqüentemente, um menor consumo de combustível. A última fase do processo constituia-se na moagem da pozolana até uma finura otimizada de 8500 cm^2/g. Entretanto, no início do processo e por dificuldades técnicas, a finura da pozolana era de

6000 cm^2/g. A produção era da ordem de 240 t/dia com um consumo estimado de 650 kcal/kg de pozolana (70 kg de óleo combustível/ kg de pozolana). A Figura 16 apresenta o esquema de fabricação da pozolana em Jupiá (Cf. Andriolo, 1975).

Em função das notáveis propriedades desta pozolana, a sua produção foi mantida mesmo depois de concluída a barragem de Jupiá, tendo sido empregada na construção de outras importantes barragens até o ano de 1979. No Quadro 08, extraído de Saad et alii (1983a) são apresentados alguns dados referentes a essas obras.

QUADRO 08: Dados gerais de algumas barragens onde se utilizou a pozolana de argila calcinada oriunda de Jupiá.

BARRAGEM	PERÍODO DE CONSTRUÇÃO	VOLUME TOTAL DE CONCRETO (m^3)	QUANTIDADE TOTAL DE POZOLANA (t)	QUANTIDADE TOTAL DE POZOLANA POR m^3 DE CONCRETO (kg)
Jupiá (MS)	1962 - 1969	1.600.000	44.000	27
Ilha Solteira (MS)	1968 - 1978	3.750.000	148.000	40
Capivara (SP)	1970 - 1975	680.000	12.000	17
Água Vermelha (MG)	1973 - 1979	1.560.000	65.000	40

Salientam ainda os referidos autores que nessas obras a pozolana substituía cerca de 20% do volume do cimento nos concretos estruturais e 30% nos concretos massa. Os benefícios advindos dessa prática, conforme relatam Saad et alii (op.cit.), podem ser sumarizados nos seguintes ítens:

- redução efetiva da expansão devido à reação álcali-agregado (Figura 17);
- os concretos contendo 0, 30 e 50% dessa pozolana apresenta-

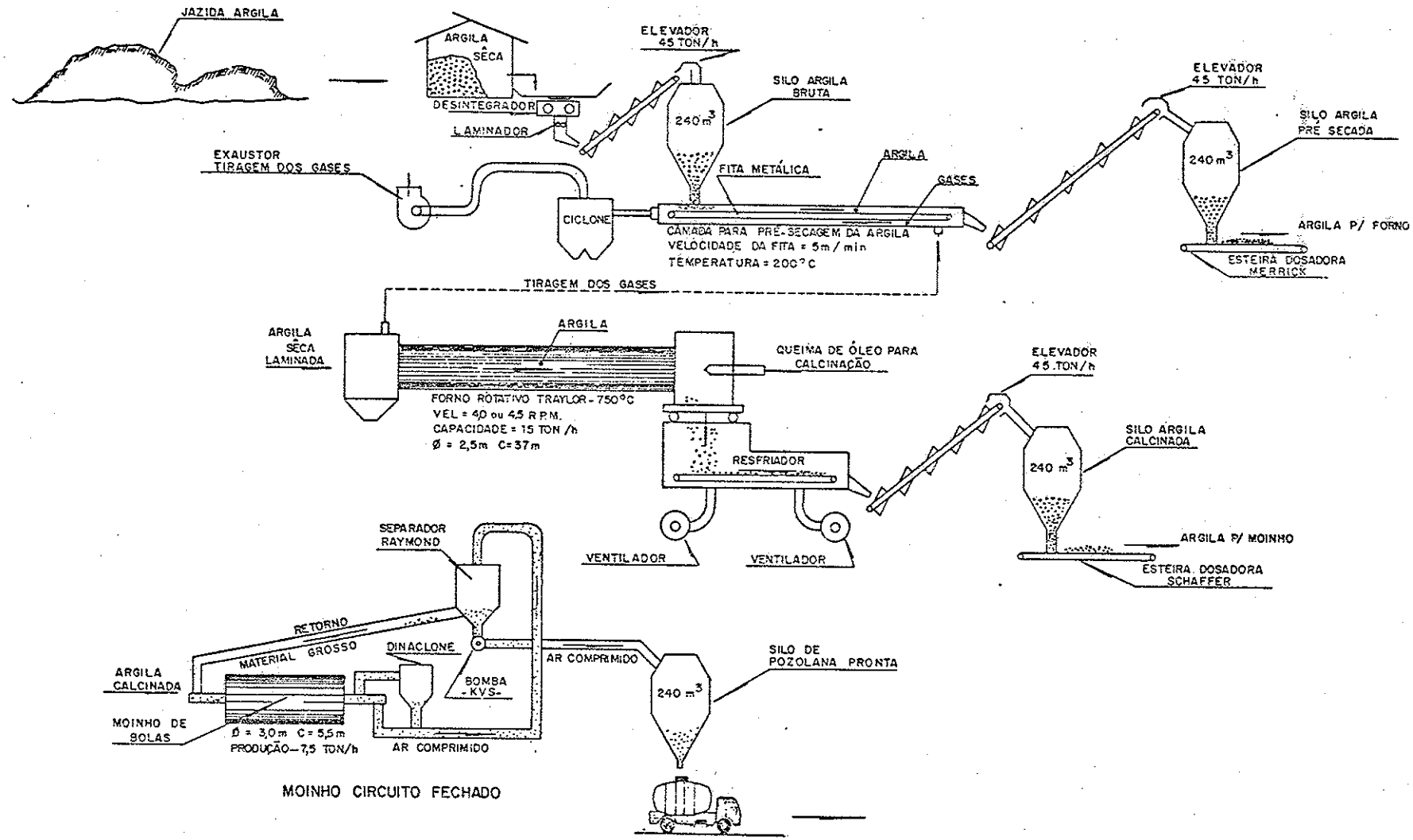


FIGURA 16: Fluxograma do processo de fabricação de pozolana de argila calcinada em Jupiá (Cf. Andriolo, 1975).

ram praticamente os mesmos valores de resistência à compressão aos 3 meses; após 1 ano de hidratação, entretanto, os cimentos com 50% de adição pozolânica superaram as resistências dos cimentos puros (sem adição de pozolana) - (Figura 18);

- com adição pozolânica observaram-se elevações adiabáticas de temperatura sensivelmente menores;
- ocorreram melhorias na plasticidade e na exsudação do concreto; e
- registrou-se uma substancial economia no custo da obra, uma vez que a pozolana correspondia, na época, a aproximadamente 1/3 do custo do cimento portland comum. Dados mais atuais relatam consumos energéticos de fabricação da ordem de 600-700 kcal/kg de pozolana obtida (Ruas, 1977; ABCP, - 1983).

Posteriormente à construção da barragem de Água Vermelha, finalizada em 1979, as pozolanas de argilas calcinadas foram também empregadas na barragem de Tucuruí (PA), na qual, da mesma forma, ficaram evidentes os benefícios de sua utilização.

Deve-se registrar que, paralelamente à conclusão da barragem de Água Vermelha, interrompia-se também a produção de pozolanas de argilas em Jupiá, cuja fábrica havia sido mantida em operação desde 1965. A partir de meados de 1973, todavia, esta unidade vinha sendo gerenciada e operada pelo Grupo Cimenteiro Itaú, o qual havia adquirido os direitos de sua exploração junto à CESP.

Desde a utilização pioneira em Jupiá, tem-se vários registros do emprego de pozolanas de argilas calcinadas pelas indústrias cimenteiras nacionais, algumas das quais ainda hoje se utilizam desse material para a produção de seus cimentos portland pozolânicos.

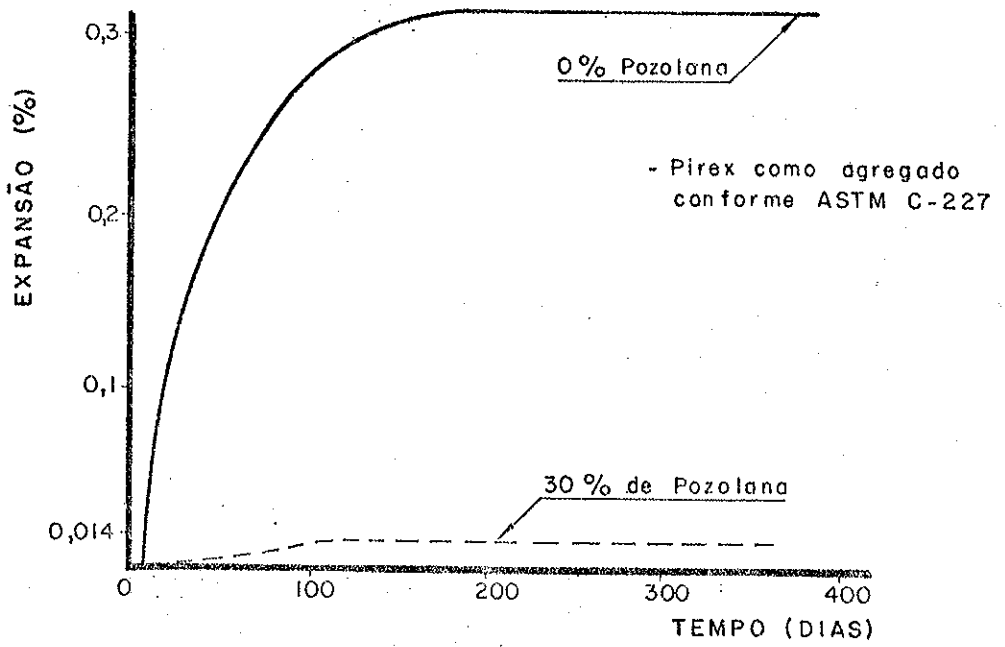


FIGURA 17: Eficácia da pozolana de argila calcinada de Jupiá na redução da expansão devido à reação álcali-sílica (extraída de Saad et alii, 1983a).

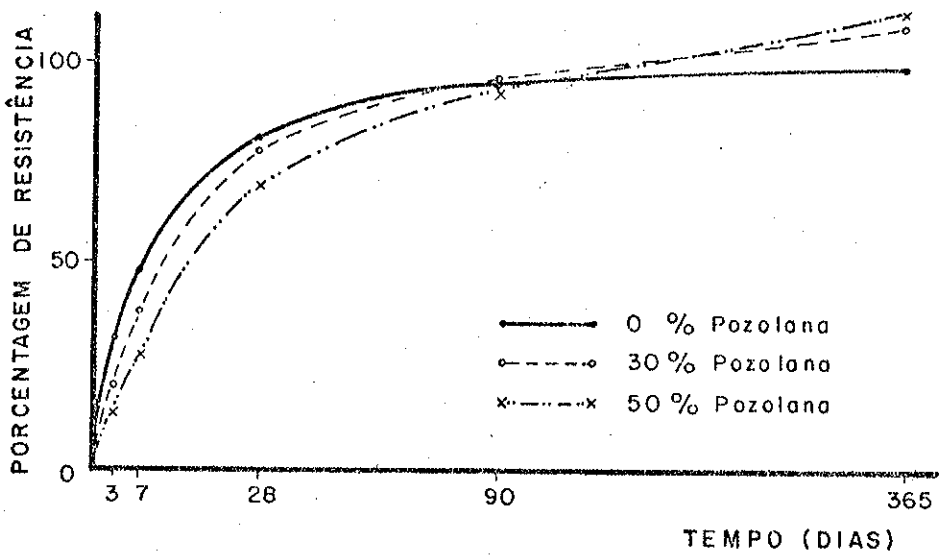


FIGURA 18: Evolução das resistências à compressão de concretos contendo 0, 30 e 50% de adição pozolânica em função do tempo. A resistência do concreto com 0% de pozolana aos 365 dias de hidratação foi tomada como referência e admitida como 100% (extraída de Saad et alii, 1983a).

A 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 dos custos de sua fabricação. A Cimento Itaú de Corumbá, que adquiriu a unidade de Jupiá, iniciou oficialmente a sua produção em 1975 com 48.365 t e a desativou em 1979, produzindo neste 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.

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 desse tipo de cimento. 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.

Apesar dos percalços experimentados pela Cimento Tupi no Rio de Janeiro, em 1978 a Companhia 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 e ainda hoje continua a ser comercializado no sul do país. 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 1981, como anteriormente mencionado, ocorria a retomada de produção pela CIMEPAR, que somente naquele ano atingiu o

valor de 75.835 t de cimento pozolânico. No ano seguinte, a Cia. de Cimento Portland Poty, em Pernambuco, iniciava também a fabricação de cimentos pozolânicos com argilas calcinadas. Já em 1982 a produção da Poty atingia a expressiva soma de 211.455 t. Mais recentemente, em 1986, a Cia. de Cimento Atol, de Alagoas, passou também a fabricar cimentos pozolânicos com a utilização de argilas termicamente ativadas provenientes da CIMEPAR.

Atualmente, a produção de cimentos pozolânicos de argilas calcinadas restringe-se a três unidades da região Nordeste, quais sejam: a Cimento Poty, de Pernambuco, a CIMEPAR, da Paraíba, e a Cimento Atol, de Alagoas. No ano de 1987, a produção individual dessas fábricas foi de respectivamente 557.365, 345.922 e 246.096 t de cimento pozolânico, representando 24,2% dos cimentos pozolânicos nacionais e 4,5% da produção total de cimentos portland, com um consumo avaliado de argila calcinada de 268.428 t.

5.6 Características Gerais das Pozolanas de Argilas Calcinadas Brasileiras

5.6.1 Geologia dos Depósitos Argilosos Empregados

Os jazimentos argilosos empregados na fabricação de pozolanas são depósitos de superfície, mais freqüentemente de idade Quaternária ou Recente, derivados normalmente da alteração intempérica de rochas de origens diversas, originalmente portadoras de significativas quantidades de minerais sílico-aluminosos (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, a CIMEPAR utiliza as porções mais

argilosas do Grupo Barreiras e, em Pernambuco, a Poty vem se valendo das intercalações argilosas que ocorrem associadas aos calcários da Formação Maria Farinha, que por sua vez estão sendo explorados para fabricação do clínquer portland.

5.6.2 Aspectos Mineralógicos das Matérias-Primas

Embora se observe na literatura especializada uma quantidade expressiva de dados referindo-se às características químicas e físico-mecânicas das várias pozolanas e cimentos pozolânicos de argilas calcinadas brasileiras, o mesmo não pode ser dito dos estudos de caracterização mineralógica das argilas empregadas. Neste particular, sabe-se tão somente que se tratam de argilas essencialmente cauliníticas, portadoras de teores variáveis e por vezes significativos de quartzo. Em caráter bastante subordinado exibem a associação de feldspatos, micas, gibsita, óxidos e hidróxidos de ferro, matéria orgânica e, excepcionalmente, pequenas quantidades de diatomitos e carbonatos de cálcio e magnésio (calcita e dolomita).

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

No Quadro 09 são apresentadas as composições químicas de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras. Os dados tabelados resultam de levantamento efetuado junto à Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

De forma a possibilitar uma melhor discriminação das várias pozolanas optou-se por lançar seus quimismos em um diagrama ternário Si-Al-Fe (Figura 19). A título de comparação apresenta-se no mesmo diagrama as composições teóricas de misturas envolvendo quartzo (100% SiO_2) e caulinita pura após calcinação (SiO_2 = 54,1%; Al_2O_3 = 45,9%).

QUADRO 09: Análises químicas de algumas pozolanas de argilas brasileiras.

POZOLANA	U.F.	P.F.	SiO_2	$A\ell_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
Jupiá-1	MS	1,02	69,71	20,14	5,41	1,41	0,81	n.d.	n.d.	n.d.
Jupiá-2	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%	$SiO_2 + A\ell_2O_3 + Fe_2O_3 \geq 70\%$			-	-	Equiv.alcal.* máx. 1,5%		máx. 4%

* - equivalente alcalino expresso em $Na_2O = Na_2O + 0,65K_2O$

n.d. - não determinado

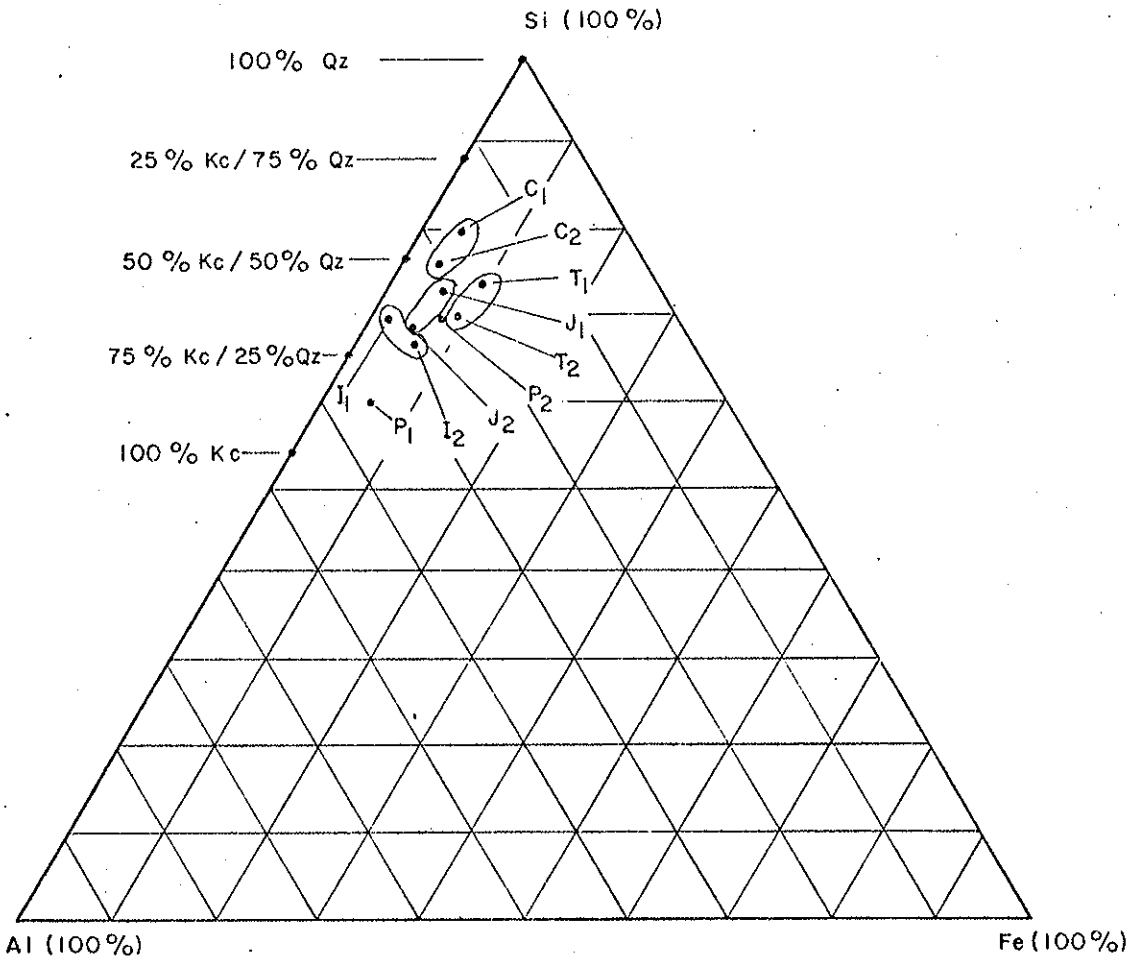


FIGURA 19: Diagrama triangular Si-Al-Fe mostrando o quimismo de algumas pozolanas de argilas calcinadas brasileiras e de misturas teóricas envolvendo quartzo (Qz) e caulinita calcinada (Kc).

A análise dos dados possibilita verificar que as pozolanas provenientes da Paraíba (C_1 e C_2) distinguem-se por exibirem os mais altos conteúdos de SiO_2 e os mais baixos teores de Al_2O_3, sugerindo um teor de quartzo bastante expressivo nas argilas utilizadas como matéria-prima (sedimentos do Grupo Barreiras). Por outro lado, a pozolana P_1 de Pernambuco, exibe, entre as pozolanas consideradas, o menor conteúdo de quartzo, mostrando uma composição bastante próxima daquela teoricamente apresentada por uma argila essencialmente caulinítica.

Ainda no tocante à quantidade de quartzo associado às pozolanas, verifica-se que as demais pozolanas exibem teores intermediários entre as C_1 e C_2 da Paraíba e a P_1 de Pernambuco, com um valor médio estimado da ordem de 40% do material calcinado. Entretanto, uma vez que a caulinita perde aproximadamente 14% de água durante a calcinação, o teor de quartzo na argila não calcinada é ligeiramente inferior àquele observado no produto tratado termicamente.

A nível de detalhe observa-se que as pozolanas T_1 e T_2 do Rio de Janeiro exibem um teor de ferro ligeiramente superior, sugerindo uma maior participação de óxidos e/ou hidróxidos desse elemento nas argilas empregadas. Ressalta-se, adicionalmente, que o expressivo teor de cálcio apresentado pela pozolana P_2 de Pernambuco decorre do fato de que os materiais utilizados em sua fabricação são derivados das intercalações argilosas dos calcários da Formação Maria Farinha.

No Quadro 10 encontram-se retratados alguns resultados físico-mecânicos das pozolanas focalizadas. Embora a exata temperatura de ativação das pozolanas consideradas não seja disponível, e se trate de argilas com diferentes conteúdos de argilominerais (portanto com teores distintos de fases potencialmente ativas), algumas conclusões mais gerais podem ser extraídas.

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

ORIGEM DA POZOLANA	MASSA ESPECÍFICA (g/cm³)	FINURA		ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA	
		% RETIRA # 325 mesh (44 μm)	FINURA "BLAINE" (g/cm²)	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

Considerando-se uma pozolana específica (ver por exemplo a pozolana de Jupiá (MS)), verifica-se que o aumento de sua finura e, conseqüentemente, de sua área de reação, promove uma melhoria sensível nos índices de atividade pozolânica. Aparentemente, em função dos dados apresentados, as pozolanas de argilas calcinadas exigem finuras mínimas da ordem de 7000 cm²/g para manifestarem mais intensamente as suas propriedades pozolânicas. De outro lado, para iguais níveis de finura, as pozolanas mais quartzosas tendem a exibir uma reatividade menor, tendo em vista o caráter pozolanicamente inerte dessa fase mineralógica.

Deve-se destacar, finalmente, que embora exista uma boa correlação entre as atividades com cal e cimento para uma dada pozolana, as diferenças absolutas entre esses dois índices não mostram qualquer 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, uma vez que cimentos de origens diversas tendem a apresentar características físicas, granulométricas e mineralógicas também diferenciadas.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Seleção das Amostras

O elenco de amostras a ser considerado nos experimentos foi definido de forma a atender dois propósitos básicos: proporcionar uma adequada análise dos aspectos controvertidos ou pouco explorados dos processos de ativação e hidratação das pozolanas de argilas e, por outro lado, possibilitar o reconhecimento daqueles materiais que dentro da realidade brasileira seriam mais adequados para esse fim.

Na medida em que o desempenho das pozolanas de argilas calcinadas é determinado pela ação simultânea e interativa de um grande número de variáveis, optou-se por trabalhar com amostras

de elevada pureza. Apesar de se distanciarem ligeiramente daquelas empregadas comercialmente, essa escolha revela-se particularmente interessante por possibilitar uma melhor discriminação e análise dos fatores que condicionam a qualidade desses materiais. Da mesma forma, a avaliação dos diferentes argilominerais torna-se sensivelmente mais simples quando se trabalha com amostras puras.

Dentre os materiais disponíveis, atenção especial será dedicada ao estudo das caulinitas, uma vez que, além de se constituírem os argilominerais mais abundantes em nosso país, elas são apontadas na literatura técnica especializada como as mais adequadas ao processo de ativação térmica. As duas caulinitas selecionadas exibem uma notável identidade no tocante às características químicas, físicas e composicionais, mostrando, por outro lado, expressiva diferença no que se refere ao grau de cristalinidade. Através da comparação dos dados obtidos com essas duas amostras pretende-se avaliar a influência da cristalinidade do argilomineral no desempenho das pozolanas de argilas, aspecto que ainda hoje tem sido motivo de alguma discussão na literatura. Ambas as caulinitas derivam de caulins comercializados na praça de São Paulo.

A título de comparação incluem-se ainda uma amostra de argila esmectítica (Paraíba), uma gibsita pura (Alcoa) e ainda uma argila aluminosa portadora de quantidades aproximadamente equivalentes de gibsita e caulinita (Poços de Caldas - MG). Destaca-se, finalmente, que durante a composição das amostras procurou-se também estabelecer uma seqüência variável de relações SiO_2/Al_2O_3, de tal forma a investigar a influência desse parâmetro no comportamento das pozolanas de argilas calcinadas.

6.2 Metodologia de Estudo

Conforme salientado anteriormente, a interação de um grande número de variáveis torna por vezes bastante difícil a análise dos fatores que individualmente estão contribuindo para a manifestação de uma dada propriedade das pozolanas. Nesse sentido, além de se trabalhar com amostras de elevada pureza, definiu-se uma seqüência de trabalho na qual os diversos aspectos de interesse pudessem ser focalizados em separado e com variáveis reduzidas ou perfeitamente controláveis. A Figura 20 apresenta esquematicamente a seqüência metodológica utilizada, bem como as técnicas analíticas selecionadas para o desenvolvimento de cada etapa.

Uma vez que no transcorrer da pesquisa se procurou correlacionar o desempenho das pozolanas com as características mineralógicas, químicas e físicas das matérias-primas, a caracterização das amostras assume uma importância muito grande. Em função das características dos materiais argilosos, a determinação de sua mineralogia foi obtida mediante análises por difratometria de raios X e análises termodiferenciais e termogravimétricas. Para a precisa caracterização dos argilominerais foram executados, quando necessários, ensaios de expansibilidade e aquecimentos controlados.

Os ensaios termodiferenciais e termogravimétricos, além de propiciarem uma melhor caracterização mineralógica das amostras, possibilitando inclusive algumas avaliações quantitativas, foram de grande valia para a definição da seqüência de calcinação a ser adotada para cada amostra. De fato, a desidroxilação dos argilominerais é registrada na curva termodiferencial por um intenso pico endotérmico, que serve para caracterizar a temperatura mínima necessária para o desarranjo do retículo cristalino de cada material. Outras informações igualmente importantes, como por exemplo a temperatura de recristalização do ma-

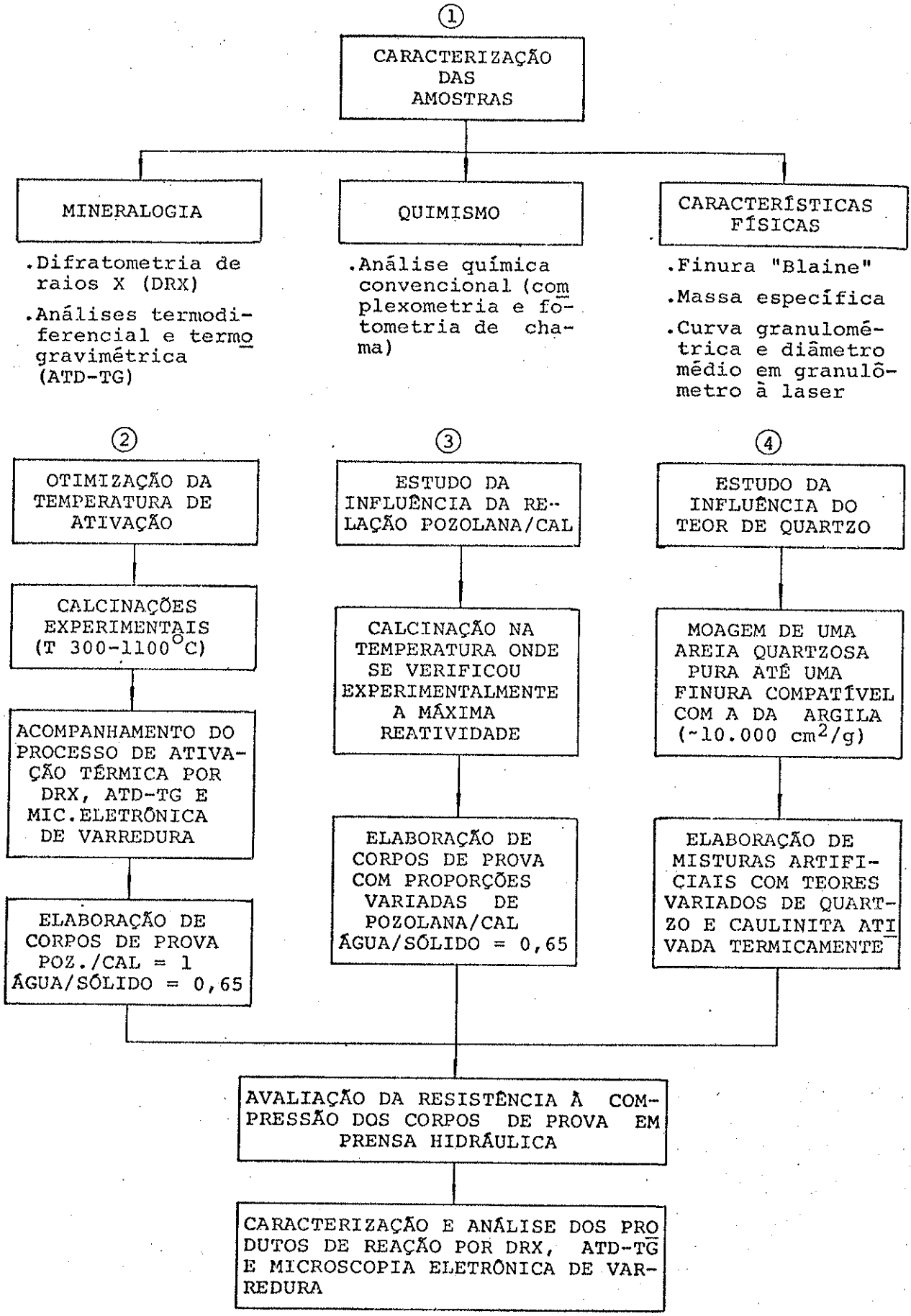


FIGURA 20 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ESTUDO

terial estruturalmente desarranjado, são também registradas pela curva termodiferencial.

O quimismo das pozolanas foi determinado por análises químicas convencionais (complexometria e fotometria de chama), dando ênfase à determinação dos principais óxidos constituintes (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, Na_2O e K_2O) e da perda ao fogo. No tocante às características físicas, os ensaios foram direcionados no sentido de se determinar a finura e a massa específica das amostras. Para a definição da finura, foi utilizado o permeabilímetro "Blaine" ("Finura Blaine"), metodologia essa tradicionalmente empregada pela indústria cimenteira para a determinação dessa característica nos cimentos portland e materiais afins. Entretanto, uma vez que essa metodologia apresenta algumas limitações quando empregada em materiais de elevada finura ou constituídos de partículas de hábito não eqüidimensional (passíveis de orientação), decidiu-se pela realização de ensaios adicionais em granulômetro a laser, que permite não somente a definição da curva granulométrica do material, mas também a determinação do diâmetro médio das partículas. A determinação da massa específica, por outro lado, foi obtida pelo método do picnômetro.

Concluída a etapa de caracterização das amostras, foram iniciados os estudos visando a determinação da temperatura ótima de ativação para cada material selecionado. Para tanto, as amostras foram calcinadas em mufla de laboratório, em intervalos definidos de temperatura (300 - 1100°C), com o objetivo de induzir nas mesmas diferentes graus de desarranjo cristalino.

O procedimento de calcinação, padronizado para todas as amostras, inicia-se com a pesagem de 150 g do material seco a 80°C, que a seguir é transferido para uma cápsula de porcelana de 15 cm de diâmetro. O material é então introduzido na mufla a temperatura ambiente e aquecido gradativamente até a temperatura desejada, permanecendo nessa temperatura pelo período de uma hora. Concluída essa etapa, é retirado da mufla, permanecendo em

dessecador até esfriar totalmente. Procurou-se acelerar o processo de resfriamento, fazendo-se incidir sobre o dessecador um jato de ar frio. Através de uma segunda pesagem, determina-se para cada valor de temperatura a perda ao fogo correspondente. Segue-se, finalmente, o armazenamento da amostra em vidro adequadamente preparado para esse fim, tomando-se o cuidado de vedar a sua tampa para impedir uma eventual re-hidratação da amostra.

Através de ensaios difratométricos de raios X (DRX) e análises termodiferenciais e termogravimétricas (ATD-TG), se procurou correlacionar o colapso da estrutura cristalina dos argilominerais com o deslocamento ou eventual eliminação de suas raias de difração e, também, com a eliminação da água de estrutura. Utilizando-se essas técnicas pretendeu-se igualmente caracterizar as transformações de fase que porventura viessem a ocorrer em função do aquecimento imposto a esses materiais. Adicionalmente, valendo-se dos recursos da microscopia eletrônica de varredura, foi possível investigar se o processo de ativação térmica era acompanhado de mudanças morfológicas significativas das partículas dos argilominerais.

Para cada amostra, a verificação da atividade pozolânica dos materiais calcinados a diferentes temperaturas foi realizada através da medição da resistência à compressão de corpos de prova obtidos através de misturas padronizadas de cal p.a. (marca Quimitec) e o material de interesse, curados em água durante 28 dias. O tempo de cura dos corpos de prova foi definido em 28 dias, em consonância com aquele estabelecido para a medição da resistência dos corpos de prova de cimento portland. Por outro lado, acredita-se que esse tempo de cura seja suficientemente longo para que as reações envolvendo o material argiloso tratado termicamente e a cal aproximem-se de uma condição de equilíbrio. A atividade pozolânica dos materiais foi também definida em função da quantidade de hidróxido de cálcio fixado pelo material e pelo teor e tipo dos hidratados formados, informações

essas obtidas através de análises por DRX e ATD-TG dos corpos de prova já rompidos.

Considerando-se a pequena disponibilidade dos materiais selecionados e por se julgar preferível investigar o desenvolvimento das reações pozolânicas em condições ambientes, optou se por elaborar, nessa etapa da pesquisa, corpos de prova de dimensões reduzidas (cilindros de 2 x 4cm), empregando-se uma adaptação da metodologia empregada com sucesso por Ambroise et alii (1986) no Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lion, na França. Recorrendo-se ainda aos estudos prévios desenvolvidos por esses autores, definiu-se que a proporção pozolana/cal a ser adotada nos corpos de prova para determinação da temperatura ótima de ativação seria igual a 1, de tal forma que as reações se processassem em condições de excesso de cal, garantindo-se, conseqüentemente, que o teor desse reagente não viesse a constituir um fator limitante para a manifestação da reatividade do material investigado. A relação água/sólido empregada foi igual a 0,65, tendo em vista que, trabalhando com argilas cauliníticas puras e com uma relação pozolana/cal próxima de 1, obtém-se, com esse teor de água, uma pasta de pozolana e cal de consistência "normal", de acordo com a metodologia empregada para a medição da consistência das pastas de cimento (NBR 7215/79 - Ítem 4.2.5).

O procedimento de elaboração dos mini-corpos de prova, adaptado da proposta original de Ambroise et alii (op.cit.), se desenvolveu de acordo com as seguintes etapas:

- confecção de moldes cilíndricos de aço inoxidável de 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura;
- revestimento da parte interior do molde por uma fina camada de material plástico (tal recurso é de grande utilidade na desforma, uma vez que evita a aderência do corpo de prova ao molde e permite a sua extração manual sem que ele sofra qualquer dano);

- fixação do molde, já com revestimento plástico, em uma base de vidro de 4 x 4cm, com o auxílio de uma massa plástica ("massa de modelar");
- proporcionamento, mistura e homogeneização da cal seca a 80° C e do material pozolânico em almofariz de porcelana;
- adição da água de amassamento e nova homogeneização da mistura até a obtenção de uma pasta uniforme;
- moldagem manual dos corpos de prova, valendo-se tão somente da pressão dos dedos; o preenchimento do molde é feito em camadas, geralmente em número de quatro, evitando-se, na medida do possível, a formação de bolhas ou vazios e de eventuais descontinuidades entre as sucessivas camadas;
- manutenção dos corpos de prova nos moldes, que permanecem imersos em água por 7 dias a temperatura de 22 ± 2°C; com o objetivo de minimizar a carbonatação superficial do hidróxido de cálcio mantém-se uma lâmina de água de aproximadamente 10 cm de espessura recobrindo os materiais; por outro lado, para evitar a dissolução do hidróxido de cálcio dos corpos de prova, utiliza-se um banho saturado nessa substância;
- desforma após 7 dias de cura em água; optou-se pela desforma 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 por mais 21 dias;
- interrupção do processo de cura uma vez completado o período de 28 dias de reação;
- capeamento dos corpos de prova, utilizando uma mistura de enxofre fundido e areia quartzosa finamente moída (o capeamento dos corpos de prova tem se revelado prática recomendável quando se pretende um maior paralelismo das bases e, conseqüentemente, uma menor dispersão de valores);

Instituto de Ciências
BIBLIOTECA
T1398
e 2
U. S. P.

. manutenção dos corpos de prova ao ar, durante aproximadamente 4 horas, a temperatura de 22°C, para eliminação da água em excesso; e

. avaliação da resistência à compressão em prensa hidráulica.

Determinadas as faixas de temperatura mais adequadas para a ativação térmica das amostras, tiveram início os ensaios visando avaliar a influência da relação pozolana/cal sobre o desempenho mecânico dos vários materiais e sobre a mineralogia dos produtos de reação. Inicialmente, as amostras foram calcinadas nas temperaturas em que se verificou experimentalmente a máxima reatividade, sendo em seguida misturadas com proporções variadas de hidróxido de cálcio. De forma similar à metodologia anteriormente descrita, as várias misturas deram origem a mini-corpos de prova que, após serem curados durante 28 dias em água (22°C), tiveram a sua resistência à compressão determinada em prensa hidráulica.

Para facilitar o procedimento experimental, optou-se por manter a relação água/sólido igual a 0,65, muito embora se reconheça que uma vez alterada a relação pozolana/cal possam ocorrer ligeiras mudanças na consistência das pastas.

Na seqüência, os corpos de prova foram analisados por DRX e ATD-TG, com o objetivo de caracterizar as fases mineralógicas geradas sob as diferentes proporções pozolana/cal. Em casos selecionados, se procurou investigar os produtos de reação e a microtextura dos corpos de prova também por microscopia eletrônica de varredura.

A última etapa do procedimento experimental consistiu na execução de ensaios com vistas a avaliar a influência do quartzo na atividade pozolânica das argilas calcinadas. Para essa avaliação foram preparadas misturas artificiais contendo teores variáveis de quartzo finamente moído e de uma caulinita pura

e adequadamente ativada que, da mesma forma, deram origem a novos corpos de prova. Após a determinação de suas resistências mecânicas, procurou-se, por DRX e ATD-TG, confirmar o caráter pozolanicamente inerte do quartzo, mesmo estando este mineral finamente moído. Face à pequena quantidade de materiais necessários a esses ensaios, decidiu-se adotar o procedimento preconizado pela norma brasileira nº 5751/77, que prevê o emprego de argamassas pozolana-cal-areia de traço e consistência padronizadas e a elaboração de corpos de prova cilíndricos de 5 por 10 cm. Em realidade, trata-se de um método acelerado de avaliação da atividade pozolânica, cujos resultados já são disponíveis após 7 dias de cura. O procedimento de cura proposto por essa norma obedece às seguintes etapas:

- nas primeiras 24 $\pm$ 2 horas os corpos de prova são conservados em moldes lacrados, a uma temperatura de 21 $\pm$ 2°C;
- em seguida, são mantidos por 6 dias à temperatura de 55 $\pm$ 2°C, até 4 horas antes do momento do ensaio de ruptura; os corpos de prova são na seqüência esfriados até atingirem 21 $\pm$ 2°C, e então desformados, capeados e rompidos.

Finalmente, procurou-se investigar se a mineralogia dos produtos de reação obtidos com o processo acelerado de cura (55°C) era a mesma dos materiais curados em condições ambientes (22°C).

6.3 Instrumentação Utilizada

Apresenta-se, a seguir, as características gerais dos instrumentos analíticos empregados no transcorrer da pesquisa, bem como uma descrição sucinta das condições de operação. Entre os materiais listados, apenas o granulômetro a laser não faz parte dos laboratórios técnicos da Associação Brasileira de Cimento Portland, pertencendo ao Centro de Pesquisas e Desenvolvi-

mento da Brasilit S.A. - Santo André.

. 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	Kα do cobre
tensão	35 kV
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	20 mm/min
intensidade de registro	$1x10^3$, $8x10^2$ ou $4x10^2$ contagens/s, em função das características das amostras
método	do pó, usando-se preferencialmente lâminas vazadas de alumínio

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

Condições analíticas:

taxa de aquecimento	10°C/min
sensibilidade do ATD	25, 50 ou 100μV
sensibilidade do ATG	20 mg
inerte utilizado	$\alpha - Al_2O_3$
termopar	platina-ródio
cadinho	platina-ródio
capacidade do cadinho	0,05 cm^3 (≃ 40 mg)
velocidade do registrador	2,5 mm/min
escalas do registrador:	
ATD	10 mV

temperatura ..... 20 mV

ATD ..... 1 mV

- Mufla de laboratório, marca Quimis, com aquecimento elétrico e temperatura máxima de 1200°C;
- Prensa Hidráulica para medição da resistência à compressão, marca Tokyo, modelo AMB 20, com capacidade para 20 toneladas. No presente estudo empregou-se a escala de 2 toneladas e uma velocidade de carregamento de 150 kgf/20 s;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Jeol, modelo JSM T300, com ampliação máxima de 200.000 vezes e resolução de 6 nm (60 Å), operando com elétrons secundários e elétrons retroespalhados;
- Granulômetro a laser, marca Cilas, modelo 715 E701, empregando álcool como solvente;

Deve-se salientar finalmente que, durante as etapas de preparação e caracterização dos materiais, foram intensamente utilizados os recursos materiais dos laboratórios químico (complexometria e fotometria de chama) e físico (moinho de bolas, permeabilímetro "Blaine", picnômetro, etc.) da Associação Brasileira de Cimento Portland.

7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SELECIONADAS

7.1 Mineralogia

A mineralogia das amostras consideradas foi determinada em função do padrão difratométrico obtido frente aos raios X e dos resultados de análises termodiferenciais e termogravimétricas. Para a interpretação dos resultados difratométricos utilizou-se os dados constantes do "Powder Diffraction File", elaborado pela JCPDS - International Centre for Diffraction Data e,

também, os dados apresentados por Thorez (1976) e Taylor (1964) quando, respectivamente, pretendia-se caracterizar os argilominerais ou as fases mineralógicas geradas no sistema pozolana-cal-água. A interpretação dos termogramas, por outro lado, está fundamentada no trabalho de Mackenzie (1970) e, também, nos estudos publicados por Hutchinson (1974) e Ramachandran (1969). Este último autor, em particular, apresenta as potencialidades da análise termodiferencial no estudo e caracterização dos materiais relacionados com o cimento portland e seus produtos de hidratação.

Nas Figuras 21 e 22 encontram-se reproduzidos os padrões difratométricos de raios X das cinco amostras selecionadas e do hidróxido de cálcio empregado nos experimentos. Fundamentando-se nos gráficos apresentados pode-se estabelecer para as amostras em estudo a seguinte mineralogia:

	FASE(S) PRINCIPAL(AIS)	FASE(S) SECUNDÁRIA(S)
Argilas Caulinítícas :	Caulinita	Mica, quartzo
Argila Esmectítica :	Esmectita dioctaédrica	Caulinita, quartzo
Argila Aluminosa :	Caulinita, gibsita	Mica, quartzo
Gibsita pura (Alcoa) :	Gibsita	-
Hidróxido de cálcio :	Portlandita	Calcita

A nível de detalhe observa-se que mineralogicamente as duas argilas caulinítícas são muito similares, diferindo-se entre si principalmente pelo grau de cristalinidade das caulinitas que as constituem. Com efeito, a argila caulinítica bem cristalizada (Kb) mostra no intervalo de 2θ de 20 a 22° três raias de difração bem definidas e individualizadas, enquanto a cauli-

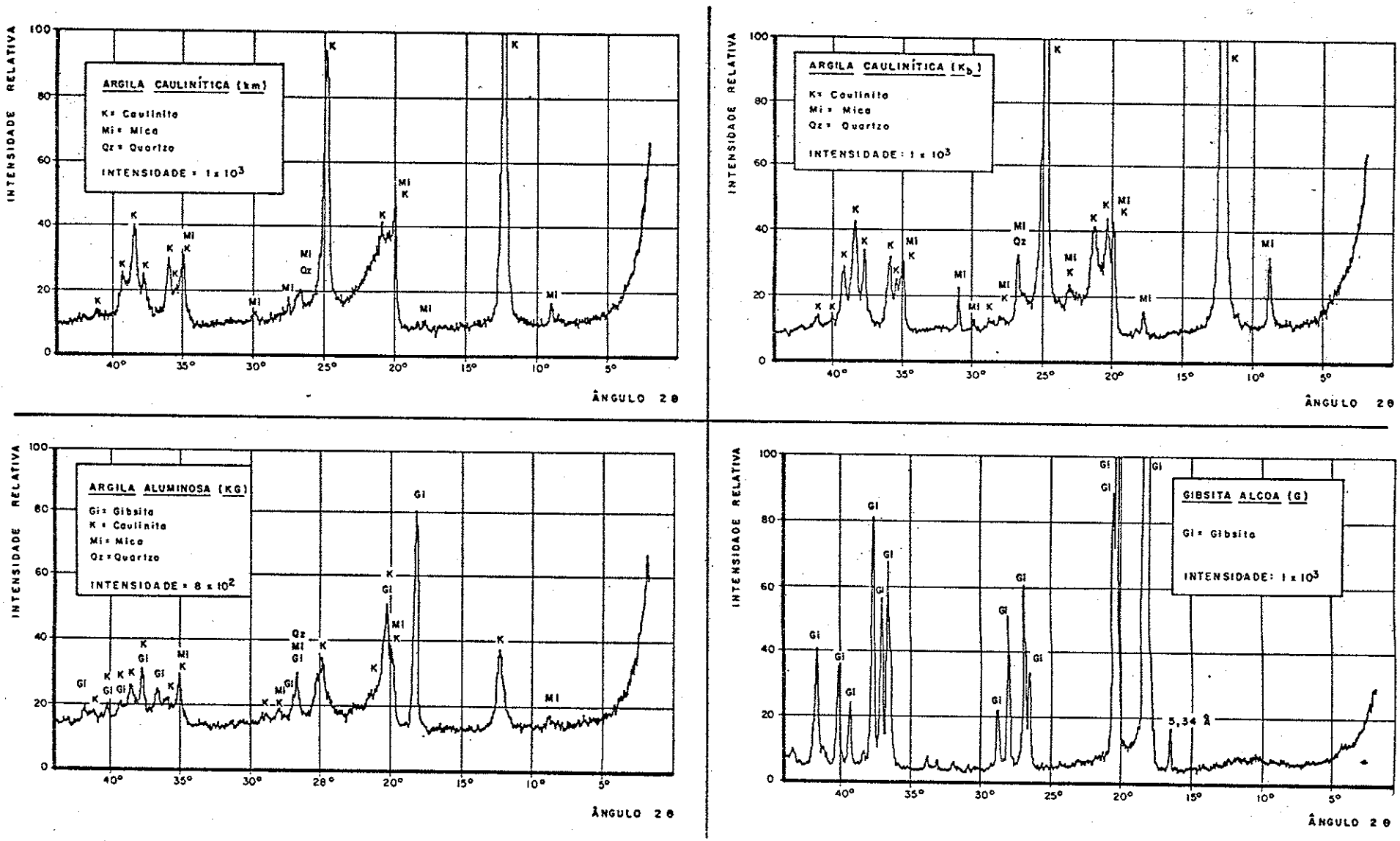


FIGURA 21: Difratogramas de raios X das argilas cauliníticas, aluminosa e da gibsita Alcoa.

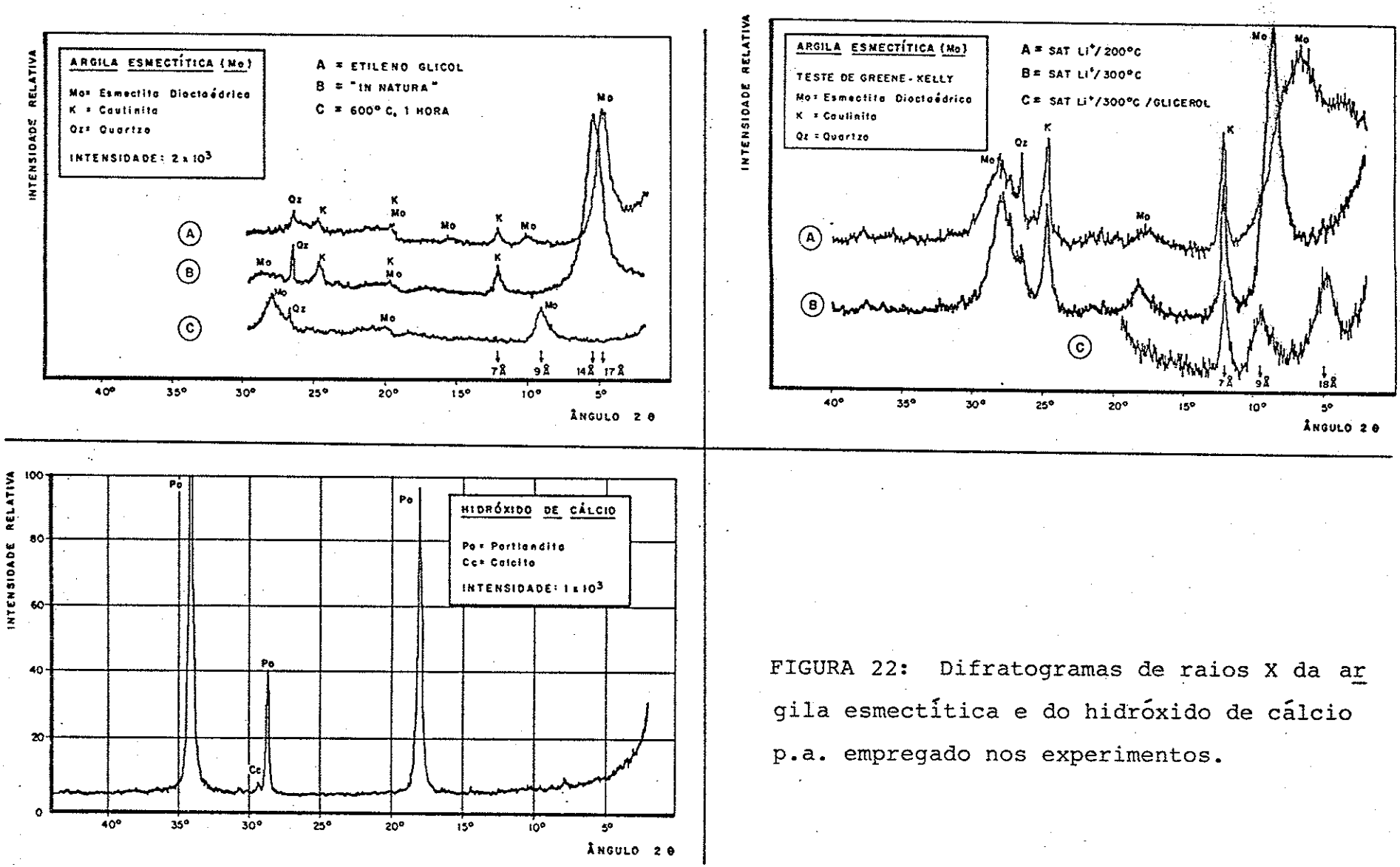


FIGURA 22: Difratogramas de raios X da argila esmectítica e do hidróxido de cálcio p.a. empregado nos experimentos.

nita mal cristalizada (Km) exibe, em igual intervalo angular, apenas um pico assimétrico, atestando a sua pior cristalinidade.

A precisa caracterização da argila esmectítica, por sua vez, só se tornou possível após a realização de ensaios de expansão com etileno glicol e glicerol, tratamento com solução contendo lítio (Teste de Greene-Kelly) e aquecimentos controlados. A amostra "in natura" mostra um padrão difratométrico com poucas e difusas reflexões, no qual se sobressai o pico de 14Å (001). Segundo Thorez (1976), as esmectitas dioctaédricas mostram a reflexão (060) entre 1,49 e 1,52 Å, enquanto nas trioctaédricas esse valor oscila entre 1,53 e 1,54. Para a amostra em questão obteve-se o valor de 1,50 Å, caracterizando-se, conseqüentemente, um argilomineral dioctaédrico (montmorilonita, nontronita ou beidelita). Segundo os critérios apresentados pelo referido autor, o argilomineral esmectítico ensaiado exibe uma cristalinidade muito boa, uma vez que a relação entre a altura do pico (001) e a profundidade do "vale" desenhado pela linha do "background" entre 2θ igual a 2° e referido pico se aproxima da unidade.

Quando submetida a tratamento com etileno glicol, o pico originalmente caracterizado a 14 Å deslocou-se para 17 Å, evidenciando o caráter expansivo do argila. Algumas variedades de vermiculitas podem também exibir uma expansão semelhante quando tratadas com etileno glicol. Entretanto, o padrão difratométrico das esmectitas é em geral de pior qualidade, e as outras reflexões harmônicas que não a basal são mais ou menos difusas (Thorez, op. cit.). De maneira análoga, algumas argilas interestratificadas com pico principal a 14 Å podem igualmente se expandir quando expostas ao etileno glicol, porém normalmente o fazem de maneira não homogênea, mostrando ao final do tratamento uma banda de difração relativamente ampla.

Com o aquecimento a 600°C verifica-se que o pico de 14 Å desloca-se para 10 Å, enquanto aquele inicialmente observado em $2\theta = 12,4°$ (7,14 Å) desaparece. Embora o deslocamento do pico de 14 Å seja característico dos argilominerais esmectíticos e pouco acrescente à caracterização dessa fase, o colapso do pico de 7 Å possibilita inferir que o mesmo não decorre de argilominerais cloríticos e sim de argilominerais cauliníticos, os quais aparecem em pequena proporção na amostra.

Objetivando-se verificar se o argilomineral predominante na amostra era efetivamente a montmorilonita, decidiu-se pela realização adicional do Teste de Greene-Kelly, de acordo com o procedimento apresentado por Schultz em 1968. Esta metodologia de ensaio leva em consideração que a carga das camadas do tipo beidelita ou nontronita é devida à substituição parcial do Si^{4+} pelo Al^{3+} na folha tetraédrica, enquanto na montmorilonita esta carga origina-se principalmente pela substituição do Al^{3+} pelo Mg^{2+} na folha octaédrica. Uma vez que esses minerais são dioctaédricos, verifica-se que 1/3 de suas posições octaédricas encontram-se livres. Assim, se a carga tiver a sua origem na folha octaédrica, o lítio, cujo raio iônico é relativamente pequeno, ocupará as posições octaédricas livres, neutralizando conseqüentemente o argilomineral e tornando-o não expansível. Por outro lado, se a carga for gerada na folha tetraédrica, onde não existem posições livres, o lítio não poderá incorporar-se à estrutura e o mesmo manterá o seu caráter expansivo.

Aquecendo-se então o material de interesse a 200°C, após o tratamento com solução de LiCl 3 N, consegue-se eliminar toda a água adsorvida entre os estratos, de tal forma que a distância interplanar correspondente a (001) se contrai para 9,6 Å. A saturação posterior com glicerol não expandirá a montmorilonita, enquanto a beidelita e a nontronita expandirão para 17-18 Å. Comportamentos intermediários podem ser obtidos, visto que a dis

tribuição de cargas pode não ser uniforme em alguns argilominerais e, adicionalmente, em função de uma suposta solução sólida entre essas fases.

Os resultados advindos desse ensaio (Figura 22) possibilitaram constatar que a amostra em questão não se constitui uma montmorilonita típica e sim um argilomineral de composição intermediária entre os extremos da série montmorilonita-beidelita-nontronita. Efetivamente, após o tratamento com glicerol, o pico anteriormente caracterizado a 9 Å deslocou-se parcialmente para 17 Å, mostrando, a julgar por suas alturas relativas, uma re-expansão de aproximadamente 50%. Ressalta-se, contudo, que a temperatura de 200°C preconizada na literatura não foi suficiente para a eliminação de toda a água adsorvida pelo argilomineral. De fato, o colapso para 9,6 Å só foi conseguido com o aquecimento a 300°C por um intervalo de tempo de 5 horas.

De uma maneira distinta do ocorrido com a argila esmectítica, a análise difratométrica das demais amostras pôde ser realizada diretamente e não demandou maiores esforços para a precisa caracterização das fases constituintes. Especificamente quanto ao hidróxido de cálcio a ser empregado nos experimentos, vale registrar a ocorrência subordinada de calcita ($CaCO_3$), que pode ter a sua origem na carbonatação parcial do $Ca(OH)_2$ pelo CO_2 atmosférico ou, ainda, constituir uma contaminação do material original. A gibsita Alcoa, por outro lado, mostra um pico pouco intenso a 5,6 Å, o qual não pode ser perfeitamente caracterizado. Acredita-se, entretanto, que o mesmo esteja também relacionado a hidróxidos de alumínio.

Na Figura 23 encontram-se retratadas as curvas termodiferenciais e termogravimétricas obtidas para os vários materiais considerados. Com base nas mesmas puderam ser caracterizadas as reações descritas no Quadro 11.

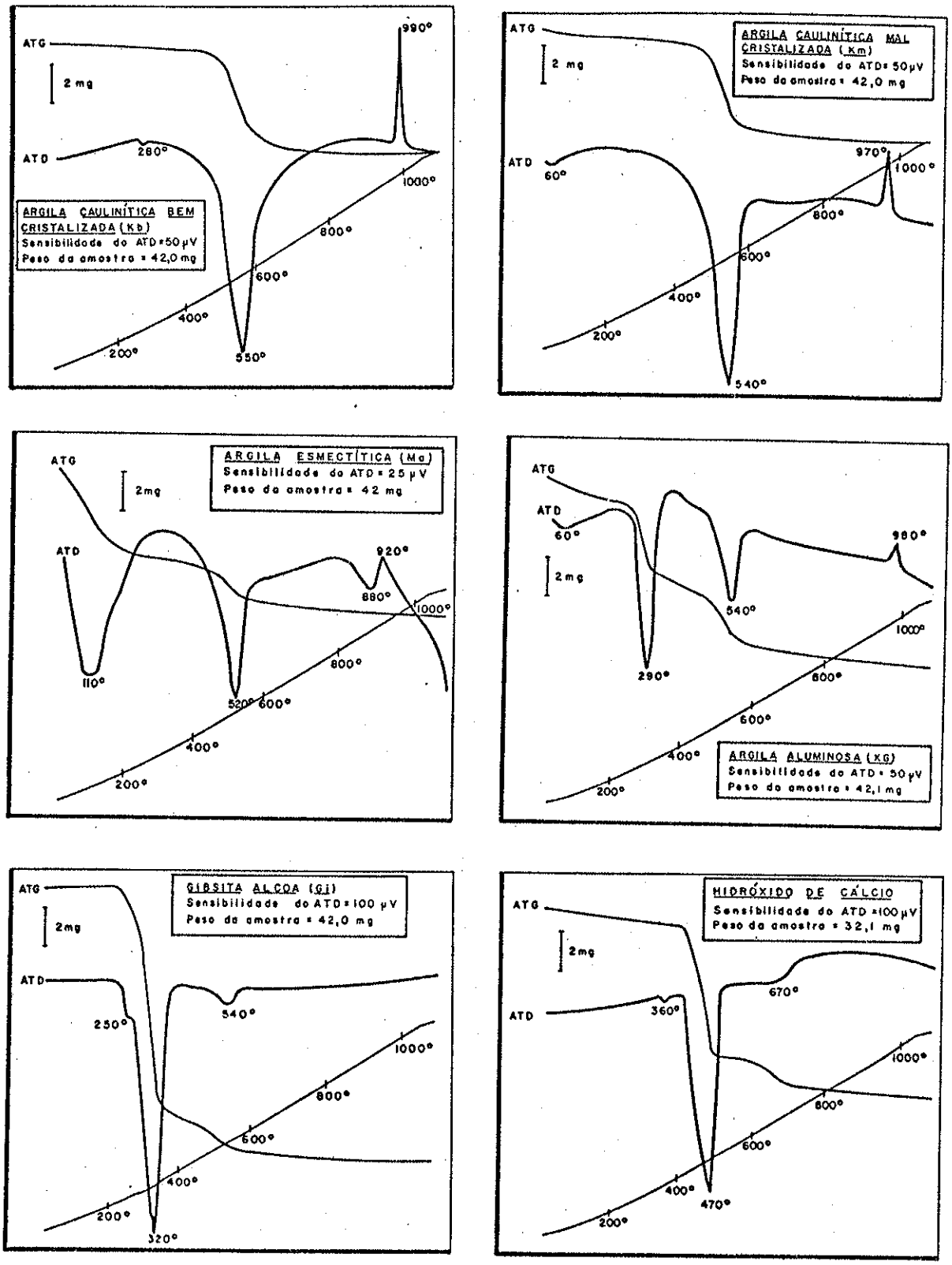


FIGURA 23: Termogramas das amostras de argila, da gibsita pura e do hidróxido de cálcio empregado nos ensaios.

QUADRO 11: Descrição e interpretação das reações caracterizadas nas análises termodiferenciais

AMOSTRA	TEMPERATURA DO PICO (°C)	NATUREZA DA REAÇÃO	INTERPRETAÇÃO
Argila caulinítica bem cristalizada (Kb)	280	Endotérmica	Provável desidratação da gibsita
	550	Endotérmica	Desidroxilação da caulinita, com formação de um material estruturalmente desarranjado (*metacaulinita*)
	990	Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da *metacaulinita* pré-existente
Argila caulinítica mal cristalizada (Km)	60	Endotérmica	Perda de água livre residual
	540	Endotérmica	Desidroxilação da caulinita, com formação de *metacaulinita*
	970	Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da *metacaulinita* previamente formada
Argila esmectítica (Mo)	110	Endotérmica	Perda de água adsorvida
	520	Endotérmica	Desidroxilação dos argilominerais (esmectita + caulinita), com colapso parcial de suas estruturas
	880 - 920	Endo-Exotérmica	Recristalização do material com provável nucleação de mulita e/ou espinélio
Argila aluminosa (KG)	60	Endotérmica	Perda de água livre residual
	290	Endotérmica	Desidroxilação da gibsita
	540	Endotérmica	Desidroxilação da caulinita, com formação de *metacaulinita*
	980	Exotérmica	Nucleação de mulita a partir da *metacaulinita* previamente formada
Gibsita Alcoa (Gi)	250 - 320	Endotérmica	Desidratação parcial da gibsita (γ-$Al_2O_3.3H_2O$) com formação de boemita (γ-$Al_2O_3.H_2O$)
	540	Endotérmica	Desidratação da boemita com geração subseqüente de γ-Al_2O_3
Hidróxido de cálcio P.A.	360	Endotérmica	Provável desidroxilação de brucita ($Mg(OH)_2$)
	470	Endotérmica	Desidroxilação da portlandita ($Ca(OH)_2$)
	670	Endotérmica	Descarbonatação da calcita

Através das curvas termogravimétricas, foram calculadas as perdas de massa apresentadas no Quadro 12. No mesmo quadro são mostrados em parênteses os teores calculados de caulinita, gibsita, calcita, portlandita e brucita para as diversas amostras, admitindo-se, para efeito de cálculo, as composições teóricas reproduzidas a seguir:

FASE MINERALÓGICA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	CONSTITUIÇÃO ELEMENTAR
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	46,56%SiO_2/39,50%Al_2O_3/13,94%H_2O
Gibsita	$Al_2O_3.3H_2O$	65,38%Al_2O_3/34,62%H_2O
Calcita	$CaCO_3$	56,03%CaO/43,97%CO_2
Portlandita	$Ca(OH)_2$	75,70%CaO/24,30%H_2O
Brucita	$Mg(OH)_2$	69,13%MgO/30,87%H_2O

QUADRO 12: Valores de perda de massa determinados pelas análises termogravimétricas com os respectivos teores calculados das fases envolvidas (em parênteses).

PERDA DE MASSA (%) DEVIDA À	AMOSTRAS					
	ARGILA CAULINÍTICA (Kb)	ARGILA CAULINÍTICA (Km)	ARGILA ESMECTÍTICA (Mo)	ARGILA ALUMINOSA (KG)	GIBSITA ALCOA (Gi)	HIDRÓXIDO DE CÁLCIO
Água livre residual (< 100°C)	-	1,3	-	1,6	-	-
Água adsorvida (100 - 150°C)	-	-	11,1	-	-	-
Desidroxilação da gibsita (300 - 500°C)	0,2 (0,5)	-	-	14,9 (43,0)	34,2 (99,0)	-
Desidroxilação da brucita (360°C)	-	-	-	-	-	0,2 (0,5)
Desidroxilação da portlandita (470°C)	-	-	-	-	-	22,1 (91,0)
Desidroxilação dos argilominerais (520 - 550°C)	13,0 (93,5)	12,2 (87,5)	5,8	6,4 (46,0)	-	-
Descarbonatação da calcita (670°C)	-	-	-	-	-	4,1 (9,5)
Total (até 1000°C)	13,2	13,5	16,9	22,9	34,2	26,4

Especificamente quanto à argila esmectítica, salienta-se que a expressiva variação composicional dos minerais da série montmorilonita-beidelita-nontronita e a superposição das perdas de massa dessa fase e da caulinita presente em menor proporção

na amostra tornam a avaliação quantitativa por ATD-TG pouco significativa.

Uma síntese das características mineralógicas das amostras, determinadas através dos ensaios difratométricos de raios X e das análises termodiferenciais e termogravimétricas, pode ser apreciada no Quadro 13. Para as amostras de argila caulinítica mal cristalizada (Km) e argila aluminosa (KG) os resultados quantitativos foram recalculados para base seca (isenta de água livre). Os teores de quartzo apresentados derivam dos valores de sílica livre obtidos por meio de ensaios de dissolução seletiva com ácido pirofosfórico (ABCP , 1988).

QUADRO 13: Síntese das características mineralógicas das amostras selecionadas.

AMOSTRA	CONSTITUIÇÃO MINERALÓGICA	
	FASE(S) PRINCIPAL(AIS)	FASE(S) SECUNDÁRIA(S)
Argila caulinítica (Kb)	Caulinita bem cristalizada (93,5%)	Mica* (5,5%) Quartzo (0,5%) Gibsita (0,5%)
Argila caulinítica (Km)	Caulinita mal cristalizada (88,5%)	Mica* (10,0%) Quartzo (1,5%)
Argila esmectítica (Mo)	Mineral da série montmorilonita - beidelita - nontronita** (85,5%)	Caulinita** (9,5%) Quartzo (5,0%)
Argila aluminosa (KG)	Caulinita (46,5%) Gibsita (43,5%)	Mica* (9,0%) Quartzo (1,0%)
Gibsita alcoa (Gi)	Gibsita (99,0%)	-
Hidróxido de cálcio	Portlandita (91,0%)	Calcita (9,5%) Brucita (0,5%)

OBS.: * Os teores de mica foram avaliados por diferença.

** A proporção esmectita/caulinita foi determinada em função da altura dos picos de difração em 9:1, de acordo com o procedimento sugerido por FORMOSO (1980).

7.2 Quimismo

No Quadro 14 são mostradas as composições químicas das amostras selecionadas. Os resultados foram obtidos por via úmida convencional (complexometria) e fotometria de chama (Na_2O e K_2O). Os valores de SiO_2 livre derivam de ensaios de dissolução seletiva com ácido pirofosfórico. No mesmo quadro são apresentados os valores recalculados para perda ao fogo zero, os quais, a princípio, devem se aproximar bastante daqueles exibidos pelos materiais ativados termicamente a temperaturas superiores à da desidroxilação total das fases constituintes. A simbologia empregada para identificar as amostras é a mesma dos quadros anteriores.

QUADRO 14: Análises químicas das amostras consideradas.

ÓXIDOS ANALISADOS (%)	AMOSTRAS "IN NATURA"					AMOSTRAS COM PERDA AO FOGO ZERO				
	Kb	Km	Mo	KG	Gi	Kb	Km	Mo	KG	Gi
SiO_2	44,30	44,88	50,56	29,22	0,47	51,97	51,97	60,41	36,77	0,71
Al_2O_3	37,85	35,92	18,12	43,88	64,85	44,40	41,59	21,65	55,22	98,38
Fe_2O_3	1,33	2,39	9,86	2,29	0,10	1,56	2,77	11,78	2,88	0,15
TiO_2	0,12	1,35	1,06	2,22	0,00	0,14	1,56	1,27	2,79	0,00
CaO	0,50	0,11	0,50	0,11	0,00	0,59	0,13	0,60	0,14	0,00
MgO	0,28	0,16	2,29	0,00	0,00	0,33	0,19	2,74	0,00	0,00
Na_2O	0,09	0,04	0,52	0,04	0,25	0,11	0,05	0,62	0,05	0,38
K_2O	0,85	0,95	0,65	1,70	0,02	1,00	1,10	0,78	2,14	0,03
Perda ao fogo	14,76	13,64	16,31	20,54	34,08	-	-	-	-	-
Total	100,08	99,44	99,87	100,00	99,77	100,10	99,36	99,85	99,99	99,65
SiO_2 livre	0,53	1,56	5,0	1,0	0,0	0,62	1,81	5,97	1,26	0,0
SiO_2 reativo (total-livre)	43,77	43,32	45,56	28,22	0,47	51,35	50,16	54,44	35,51	0,71
SiO_2/Al_2O_3 (*)	1,16	1,21	2,51	0,64	0,01	1,16	1,21	2,51	0,64	0,01

(*) Para efeito de cálculo utilizou-se o SiO_2 potencialmente reativo.

Os resultados químicos vêm corroborar as análises mineralógicas anteriores, evidenciando que as argilas cauliníticas são de fato muito similares. Com efeito, as diferenças químicas observadas decorrem essencialmente de pequenas oscilações na proporção das fases mineralógicas que as compõem.

Como esperado, as amostras portadoras de gibsita exibem os mais altos teores de Al_2O_3; a gibsita Alcoa, em particular, constitui-se quase que exclusivamente de hidróxido de alumínio.

A argila esmectítica apresenta os teores mais expressivos de MgO e Fe_2O_3, sugerindo, principalmente pelo conteúdo de Fe_2O_3, uma constituição próxima àquela exibida pelos argilominerais nontroníticos. Entretanto, o fato dessa argila não ser monomineralica torna sem significado a aplicação direta dos cálculos de fórmula estrutural, usualmente empregados para a definição exata dos argilominerais esmectíticos. Para contornar esse problema, optou-se por recalcular os dados químicos exibidos no Quadro 14, levando-se em consideração a proporção mineralógica obtida pela difratometria de raios X e pelos ensaios de dissolução seletiva (esmectita 85,5%, caulinita 9,5% e quartzo 5,0%). Eliminando-se assim as contribuições decorrentes da caulinita (cuja constituição teórica admite 46,56% de SiO_2, 39,50% de Al_2O_3 e 13,94% de H_2O) e do quartzo (100% SiO_2), e recalculando os dados químicos para 100%, obtém-se a seguinte composição para o argilomineral esmectítico isoladamente:

SiO_2	48,11%
Al_2O_3	16,81%
Fe_2O_3	11,53%
MgO	2,68%
CaO	0,58%
outros ...	2,76%
perda ao fogo	17,53%
	100%

Adotando o procedimento de cálculo descrito por Souza Santos (1975, Vol. I, Cap. 11), fundamentado no estudo anterior de Ross e Hendricks de 1945, chega-se à fórmula estrutural de

meia cela unitária para o argilomineral em questão, apresentada a seguir:

$$(Al_{1,23},Fe_{0,67},Mg_{0,31})_{VI}(Si_{3,71},Al_{0,29})_{IV}.(OH)_2.\ X_{0,33}$$

onde "x" representa o teor de cátions trocáveis (Na e Ca, principalmente) na fórmula desses argilominerais, o qual mostra valores médios próximos de 0,33.

A somatória dos íons de coordenação octaédrica é igual a 2,2, fato que confirma os dados difratométricos anteriores que indicavam tratar-se de um argilomineral dioctaédrico. Para os membros extremos dessa série dioctaédrica pode-se escrever as seguintes relações para a meia cela unitária:

- montmorilonita - $(Al_{1,67},Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2.X_{0,33}$
  Si/Al = 2,40
- beidelita - $Al_2(Si_{3,67},Al_{0,33})O_{10}(OH)_2.X_{0,33}$
  Si/Al = 1,58
- nontronita - $Fe_2(Si_{3,67},Al_{0,33})O_{10}(OH)_2.X_{0,33}$
  Si/(Al+Fe) = 1,58

Com base nos dados apresentados e uma vez que o relação Si/(Al+Fe) do argilomineral investigado é igual a 1,69 conclui-se que o mesmo situa-se dentro da série nontronita-beidelita.

7.3 Características Físicas

Apresenta-se no Quadro 15 alguns dados relativos às características físicas das amostras ensaiadas, particularmente no que se refere à finura e massa específica das mesmas. É válido lembrar que as argilas cauliníticas e a gibsita Alcoa não foram submetidas a qualquer processo de moagem adicional, uma vez que originalmente já exibiam uma finura bastante elevada. As argilas esmectítica e aluminosa, por outro lado, foram cominuídas em moi

nho de bolas de laboratório, até a capacidade máxima deste, uma vez que inicialmente ocorriam na forma de torrões centimétricos.

QUADRO 15: Características físicas das amostras focalizadas.

AMOSTRA	MASSA ESPECÍFICA(*) ($Mg.m^{-3}$)	FINURA		
		FINURA *BLAINE* (**) ($m^2.kg^{-1}$)	DIÂMETRO MÉDIO(***) (μm)	RESÍDUO # 325 *MESH* (44μm) PEN. ÚMIDO (%)
Argila caulinítica (Kb)	2,59	1446	12	0,6
Argila caulinítica (Km)	2,58	1681	21	2,7
Argila esmectítica (Mo)	2,47	600	19	13,0
Argila aluminosa (KG)	2,53	616	36	37,2
Gibsita alcoa (Gi)	2,41	472	12	1,0

(*) Método do picnômetro

(**) Obtida em permeabilímetro *Blaine* segundo a NBR 7224/84

(***) Obtida em granulômetro a laser da marca CILAS modelo 715 E 701

A análise dos dados tabelados permite constatar que não existe uma boa correlação entre os valores de área específica determinados pelo permeabilímetro "Blaine" e os diâmetros médios das partículas fornecidos pela análise em granulômetro a laser.

Acredita-se que parte das discrepâncias decorra do fato de que os resultados obtidos no permeabilímetro são grandemente afetados pela morfologia das partículas que compõem o material. Em tese, esta metodologia admite a ocorrência de partículas perfeitamente esféricas, para as quais é possível estabelecer uma relação entre a área específica do material e a maior ou menor facilidade de percolação de um fluxo de ar por um volume

definido de material. Na prática, resultados muito bons têm sido conseguidos em materiais de formas aproximadamente eqüidimensionais e não passíveis de orientação preferencial. Particularmente para os materiais argilosos, de hábito tipicamente placóide e finuras elevadas, os resultados proporcionados pelo permeabilímetro podem não retratar com exatidão a área específica do material. Entretanto, uma vez obtidos de forma padronizada, esses valores servem para avaliar o grau de compacidade conseguido com cada amostra. Aos valores mais elevados de finura "Blaine" associa-se um tempo maior para a percolação do fluxo de ar e, conseqüentemente, maior deve ser a compacidade do material. Por outro lado, apesar de suas limitações, a avaliação da finura pelo permeabilímetro "Blaine" constitui-se a técnica mais difundida no meio cimenteiro, encontrando-se normalizada pela NBR 7224 de 1984, sendo os seus resultados prontamente assimilados pelos técnicos que militam nessa área.

Ainda que em caráter especulativo, supõe-se que também na análise pelo granulômetro a laser a ocorrência de materiais placóides possa comprometer a qualidade dos resultados. Acredita-se, nesse sentido, que uma mesma partícula argilosa focalizada frontalmente ou de perfil deverá proporcionar registros diferentes no sensor fotoelétrico e, assim, contribuir para a obtenção de resultados algo diferenciados. Entretanto, em função do hábito preferencialmente placóide de todas as amostras, admite-se que, ainda que tal distorção tenha ocorrido, a mesma deve ter afetado de forma aproximadamente igual os vários resultados, o que não os invalida se admitidos para fins comparativos.

Com base no anteriormente exposto, e levando também em consideração os resíduos obtidos pelo peneiramento úmido na malha de 325 "mesh" (44 μm) e as curvas granulométricas proporcio-

nadas pelo granulômetro a laser (Figuras 24 e 25), pode-se tecer as seguintes considerações:

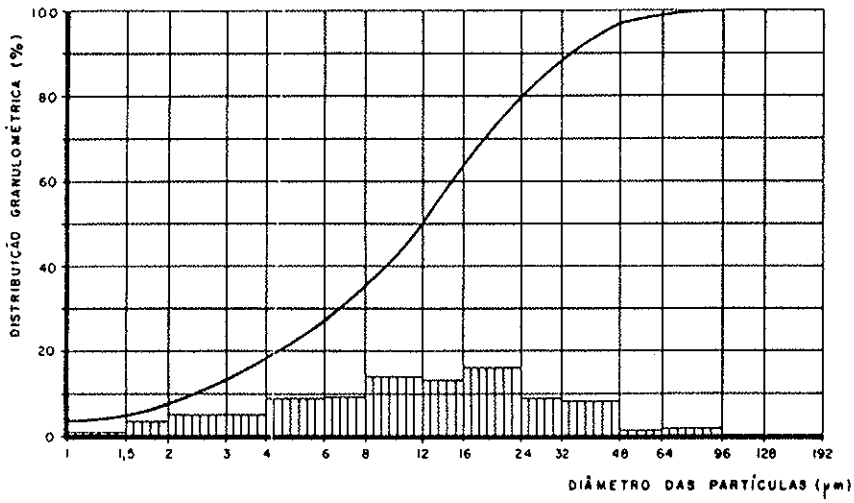
. as duas argilas cauliníticas mostram finuras elevadas e similares entre si, com a caulinita bem cristalizada (Kb) exibindo uma proporção ligeiramente maior de finos, que se faz refletir no menor diâmetro médio e também no resíduo da peneira de 325 "mesh". Apesar de ser ligeiramente mais grossa, acredita-se que a curva granulométrica da caulinita mal cristalizada (km) proporcione um empacotamento mais denso de partículas e, conseqüentemente, um resultado mais expressivo pelo permeabilímetro "Blaine". É oportuno destacar que valores dessa ordem de grandeza (1400 - 1700 $m^2.kg^{-1}$) situam-se muito além da faixa de trabalho recomendável para essa metodologia;

. a julgar pelos dados fornecidos pelo granulômetro a laser e pelo resíduo na peneira de 325 "mesh", a gibsita Alcoa mostra uma finura que se compara àquela obtida com a argila caulinítica bem cristalizada (Kb). As expressivas diferenças apontadas pelo permeabilímetro "Blaine" para essas duas amostras parecem em realidade não retratar variações de finura e sim diferenças de empacotamento das partículas;

. os resultados obtidos com a argila aluminosa (KG) permitem caracterizá-la como a amostra mais grossa dentre as ensaiadas, tendo em vista o seu expressivo resíduo na peneira de 325 "mesh", o valor do diâmetro médio das partículas e, também, a finura "Blaine";

. a argila esmectítica, por sua vez, mostra uma finura intermediária entre as argilas cauliníticas e a aluminosa, com significativo resíduo na peneira de 325 "mesh", porém com diâmetro médio similar àquele caracterizado para a caulinita mal cristalizada.

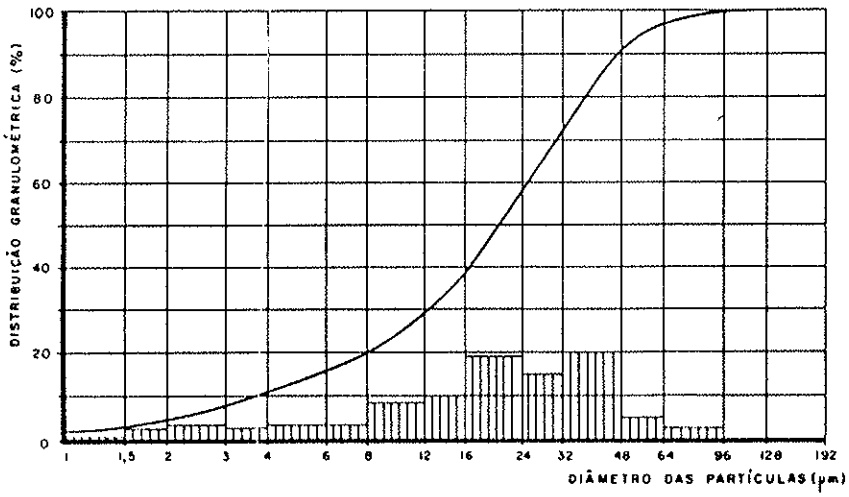
ARGILA CAULINÍTICA (Kb)



INTERVALO GRANUL. (μm)	DIST. GRANUL.(%)	
	PARCIAL	ACUMUL.
128 - 192	0,0	100,0
96 - 128	0,0	100,0
64 - 96	1,7	100,0
48 - 64	1,4	98,2
32 - 48	8,2	96,8
24 - 32	8,8	88,5
16 - 24	16,1	79,7
12 - 16	13,1	63,5
8 - 12	14,0	50,3
6 - 8	9,0	36,2
4 - 6	8,8	27,2
3 - 4	5,2	18,4
2 - 3	5,1	13,1
1,5 - 2	3,3	7,9
1 - 1,5	0,9	4,6
0 - 1	3,6	3,6

DIÂMETRO MÉDIO = 11,9 μm

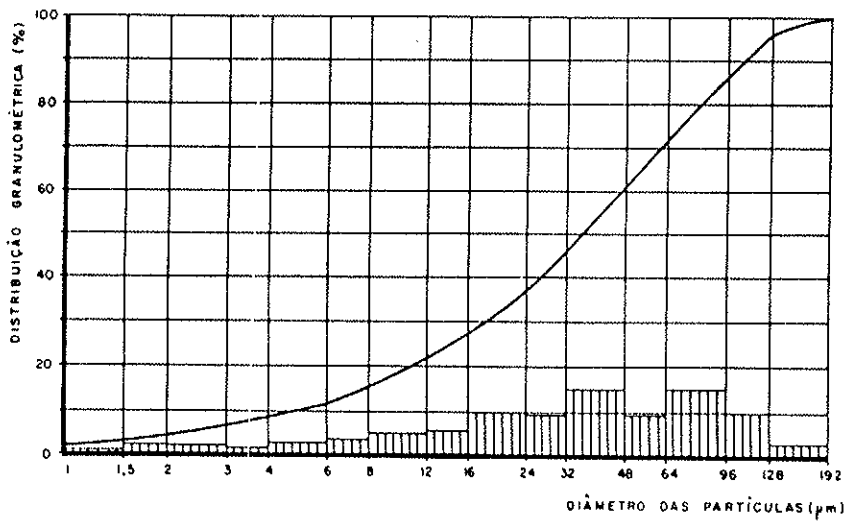
ARGILA CAULINÍTICA (Km)



INTERVALO GRANUL. (μm)	DIST. GRANUL.(%)	
	PARCIAL	ACUMUL.
128 - 192	0,0	100,0
96 - 128	0,2	99,9
64 - 96	2,7	99,7
48 - 64	5,1	96,9
32 - 48	19,7	91,8
24 - 32	14,7	72,0
16 - 24	18,9	57,3
12 - 16	10,2	38,4
8 - 12	8,5	28,1
6 - 8	3,5	19,6
4 - 6	3,5	16,0
3 - 4	2,8	12,4
2 - 3	3,6	9,5
1,5 - 2	2,7	5,9
1 - 1,5	0,8	3,1
0 - 1	2,3	2,3

DIÂMETRO MÉDIO = 20,9 μm

ARGILA ALUMINOSA (KG)

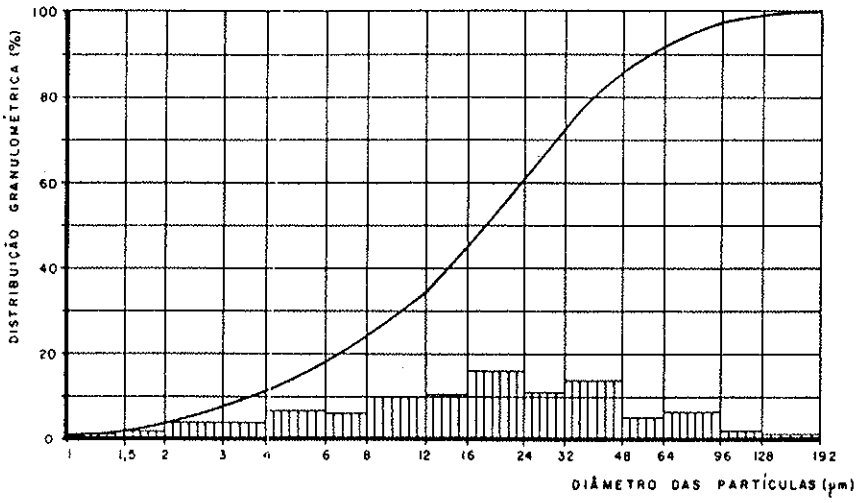


INTERVALO GRANUL. (μm)	DIST. GRANUL.(%)	
	PARCIAL	ACUMUL.
128 - 192	3,3	100,0
96 - 128	9,9	96,6
64 - 96	15,4	86,6
48 - 64	9,6	71,2
32 - 48	15,3	61,5
24 - 32	9,6	46,2
16 - 24	10,1	36,6
12 - 16	5,8	26,5
8 - 12	5,2	20,6
6 - 8	3,6	15,3
4 - 6	2,9	11,6
3 - 4	1,6	8,7
2 - 3	2,1	7,0
1,5 - 2	2,2	4,9
1 - 1,5	0,7	2,7
0 - 1	1,9	1,9

DIÂMETRO MÉDIO = 35,9 μm

FIGURA 24: Curvas granulométricas obtidas em granulômetro a laser para as argilas cauliníticas e aluminosa.

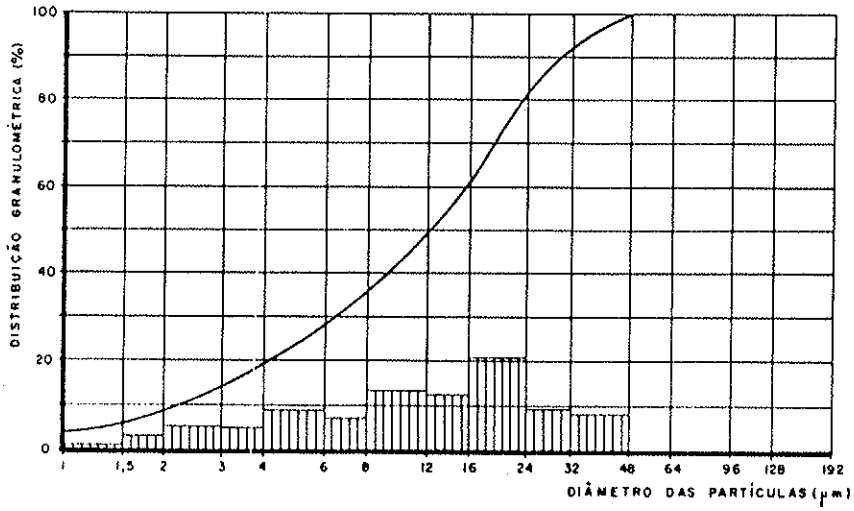
ARGILA ESMECTÍTICA (Mo)



INTERVALO GRANUL. (μm)	DIST. GRANUL. (%)	
	PARCIAL	ACUMUL.
128 - 192	0,6	100,0
96 - 128	2,0	99,3
64 - 96	6,4	97,3
48 - 64	5,1	90,8
32 - 48	13,8	85,7
24 - 32	11,0	71,9
16 - 24	15,9	60,8
12 - 16	10,5	44,9
8 - 12	10,1	34,3
6 - 8	6,1	24,1
4 - 6	6,6	18,0
3 - 4	3,9	11,3
2 - 3	3,8	7,3
1,5 - 2	1,8	3,5
1 - 1,5	0,4	1,6
0 - 1	1,1	1,1

DIÂMETRO MÉDIO = 18,5 μm

GIBSITA ALCOA (GI)



INTERVALO GRANUL. (μm)	DIST. GRANUL. (%)	
	PARCIAL	ACUMUL.
128 - 192	0,0	100,0
96 - 128	0,0	100,0
64 - 96	0,0	100,0
48 - 64	0,0	100,0
32 - 48	8,3	100,0
24 - 32	9,4	91,6
16 - 24	20,9	82,2
12 - 16	12,4	61,3
8 - 12	13,2	48,9
6 - 8	7,2	35,7
4 - 6	8,9	28,4
3 - 4	5,1	19,5
2 - 3	5,4	14,4
1,5 - 2	3,2	8,9
1 - 1,5	1,2	5,7
0 - 1	4,4	4,4

DIÂMETRO MÉDIO = 12,3 μm

FIGURA 25: Curvas granulométricas obtidas em granulômetro a laser para a gibsita pura Alcoa e para a argila esmectítica.

8 O PROCESSO DE ATIVAÇÃO TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS

8.1 Argilas Cauliníticas

A seqüência de transformações mineralógicas apresentada pelos argilominerais cauliníticos, quando submetidos a processos de calcinação, tem motivado inúmeros estudos ao longo do tempo, principalmente pela importância desempenhada por esses materiais na área de cerâmica vermelha e na fabricação de refratários sílico-aluminosos.

Todavia, apesar dos esforços de grande número de pesquisadores, ainda persistem algumas dúvidas quanto à exata caracterização das fases geradas no intervalo de 600 a 1000°C. Aparentemente, a principal incerteza refere-se à caracterização da fase espinélio, não sendo possível até o momento precisar se a mesma constitui-se de um γ-Al_2O_3 de estrutura defeituosa, com a sílica agregada na forma não cristalina, ou se de fato trata-se de um espinélio com alumínio e silício (Lopes e Souza Santos, 1982). Esse aspecto não assume entretanto maior significado dentro dos objetivos da presente investigação, tendo em vista o reduzido intervalo de temperatura no qual essa fase é estável e, ainda, o fato de que seu campo de estabilidade envolve temperaturas acima daquelas descritas na literatura como de ótima reatividade para os argilominerais cauliníticos.

Admitindo a ocorrência do espinélio Al/Si, de estrutura semelhante ao γ-Al_2O_3, Campos e Souza Santos (1978) propuseram a seguinte seqüência de transformações para a caulinita:

(I) $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ (caulinita) (*placas hexagonais euédricas*) $\xrightarrow[\text{(reação endotérmica)}]{600°C}$ $Al_2O_3.2SiO_2$ (metacaulinita) + $2H_2O$ (vapor) (*placas hexagonais euédricas pseudomorfas da caulinita*)

(II) $2(Al_2O_3.2SiO_2)$ (metacaulinita) (*placas hexagonais*) $\xrightarrow[\text{(reação exotérmica)}]{925°C}$ $2Al_2O_3.3SiO_2$ (espinélio Al/Si semelhante ao γ-Al_2O_3) + SiO_2 (amorfo) (*placas hexagonais*)

(III) $1,5(2Al_2O_3.3SiO_2)$ (espinélio Al/Si) $\xrightarrow[\text{(reação exotérmica)}]{1050 - 1400°C}$ $3Al_2O_3.2SiO_2$ (mulita) + $2,5SiO_2$ (cristobalita) (*cristais aciculares dispondo-se a 120° dentro das placas hexagonais*)

As Figuras 26 a 29 exibem os padrões difratométricos de raios X e as curvas termodiferenciais e termogravimétricas obtidas para as duas caulinitas selecionadas, à medida que estas foram sendo gradativamente aquecidas. O procedimento de calcinação e as condições de análise encontram-se descritas no Capítulo 6.

A análise dos gráficos possibilita concluir que as caulinitas bem e mal cristalizadas comportam-se de maneira similar durante o processo de calcinação, com a caulinita mal cristalizada exibindo tão somente uma "taxa de desidroxilação" ligeiramente superior. Fundamentando-se nos difratogramas obtidos, constata-se que a temperaturas superiores a 500°C tem-se um contínuo decréscimo dos picos de difração correspondentes à caulinita, indicando a gradual transformação dessa fase em metacaulinita que, por sua vez, é amorfa aos raios X.

Nesse particular deve-se destacar que, em ambas as amostras (porém de forma mais pronunciada na caulinita mal cristalizada), observa-se, com o desaparecimento dos picos da caulinita, uma reflexão pouco intensa em $2\theta = 25,4°$ (3,51Å), que poderia estar relacionada à metacaulinita. Suspeita-se, contudo, que refe-

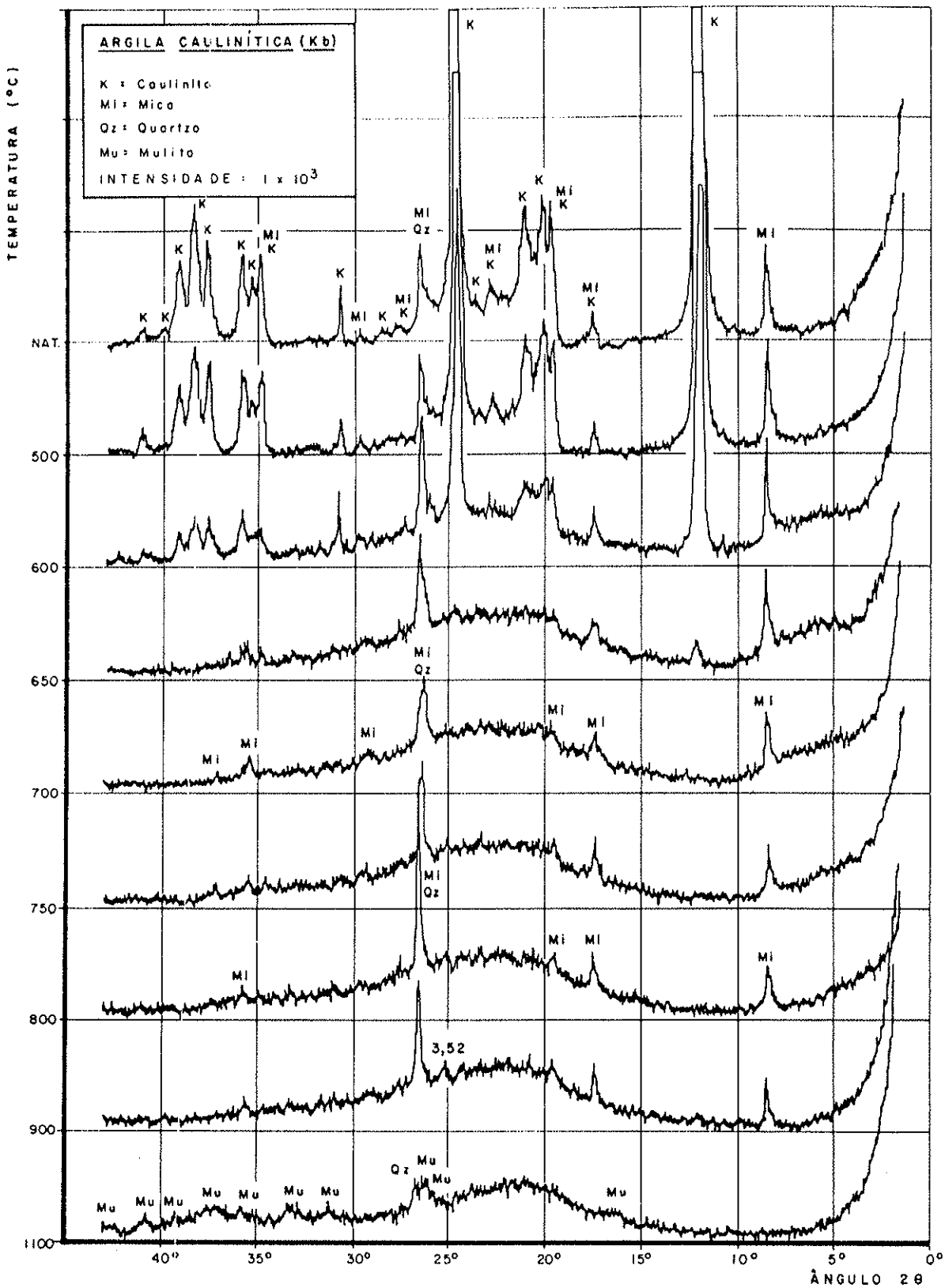


FIGURA 26: Difratogramas de raios X da argila caulinítica bem cristalizada calcinada a diferentes temperaturas.

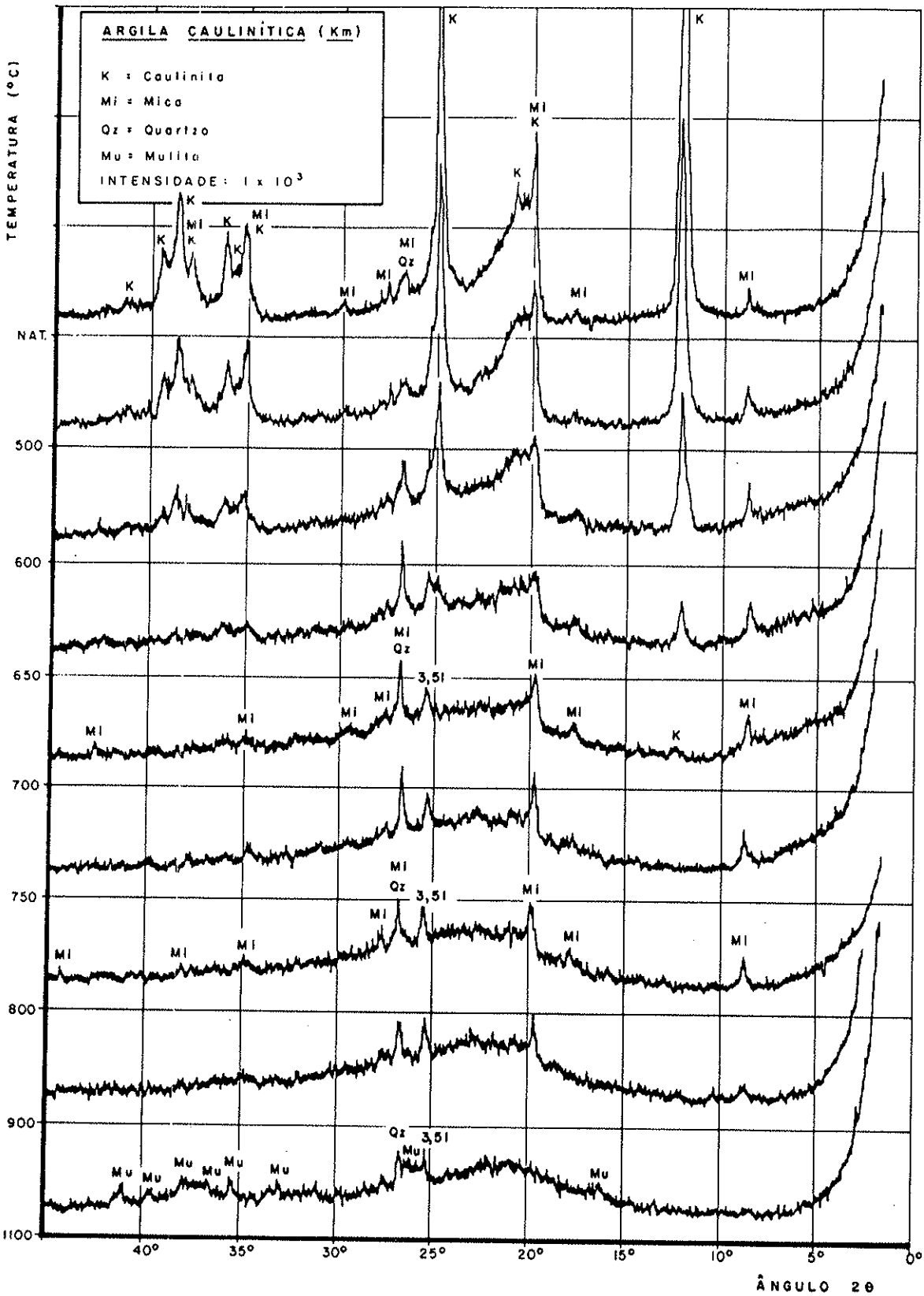


FIGURA 27: Difratogramas de raios X da argila caulinítica mal cristalizada calcinada a diferentes temperaturas.

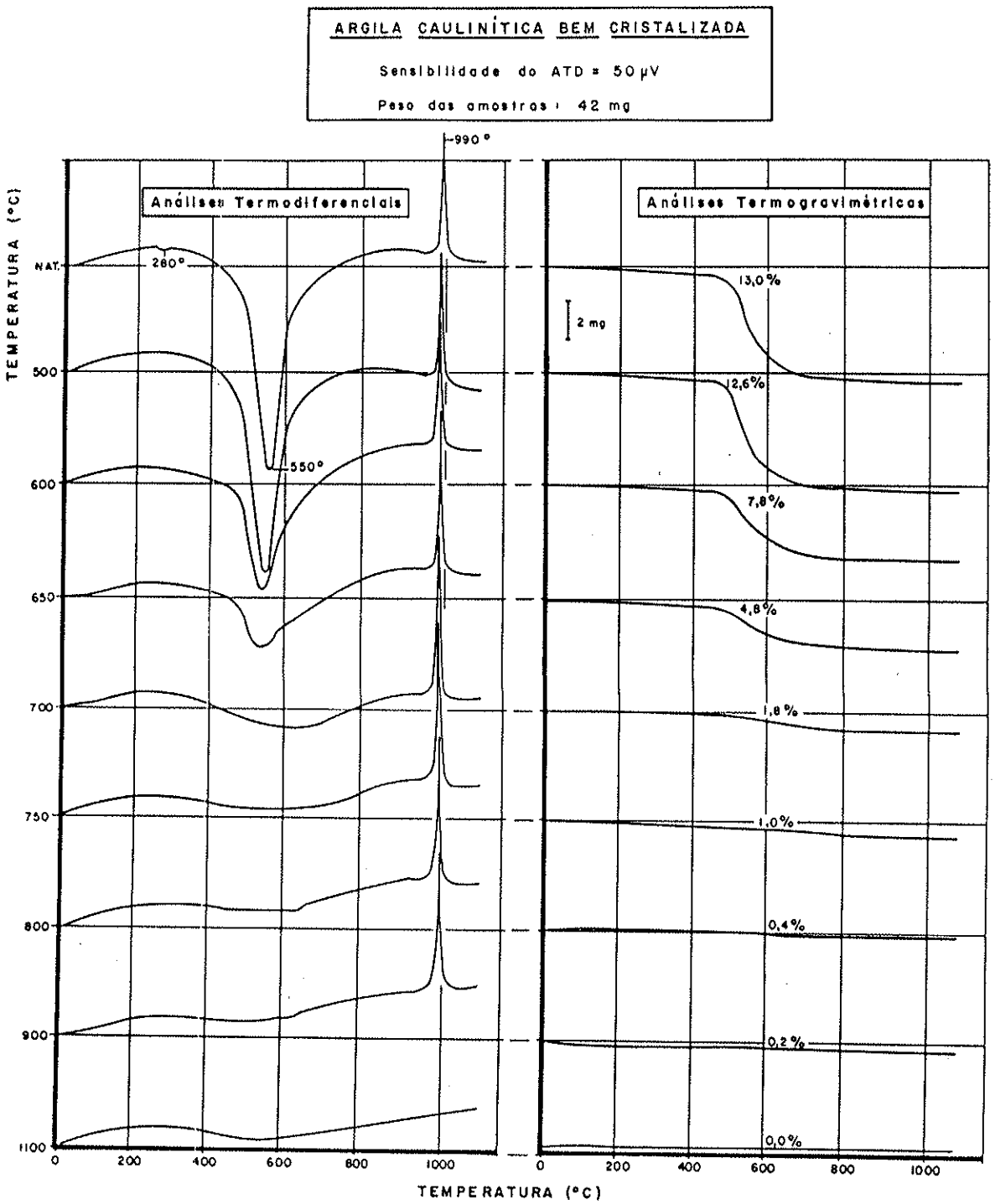


FIGURA 28: Curvas termodiferenciais e termogravimétricas da argila caulinítica bem cristalizada calcinada a diferentes temperaturas.

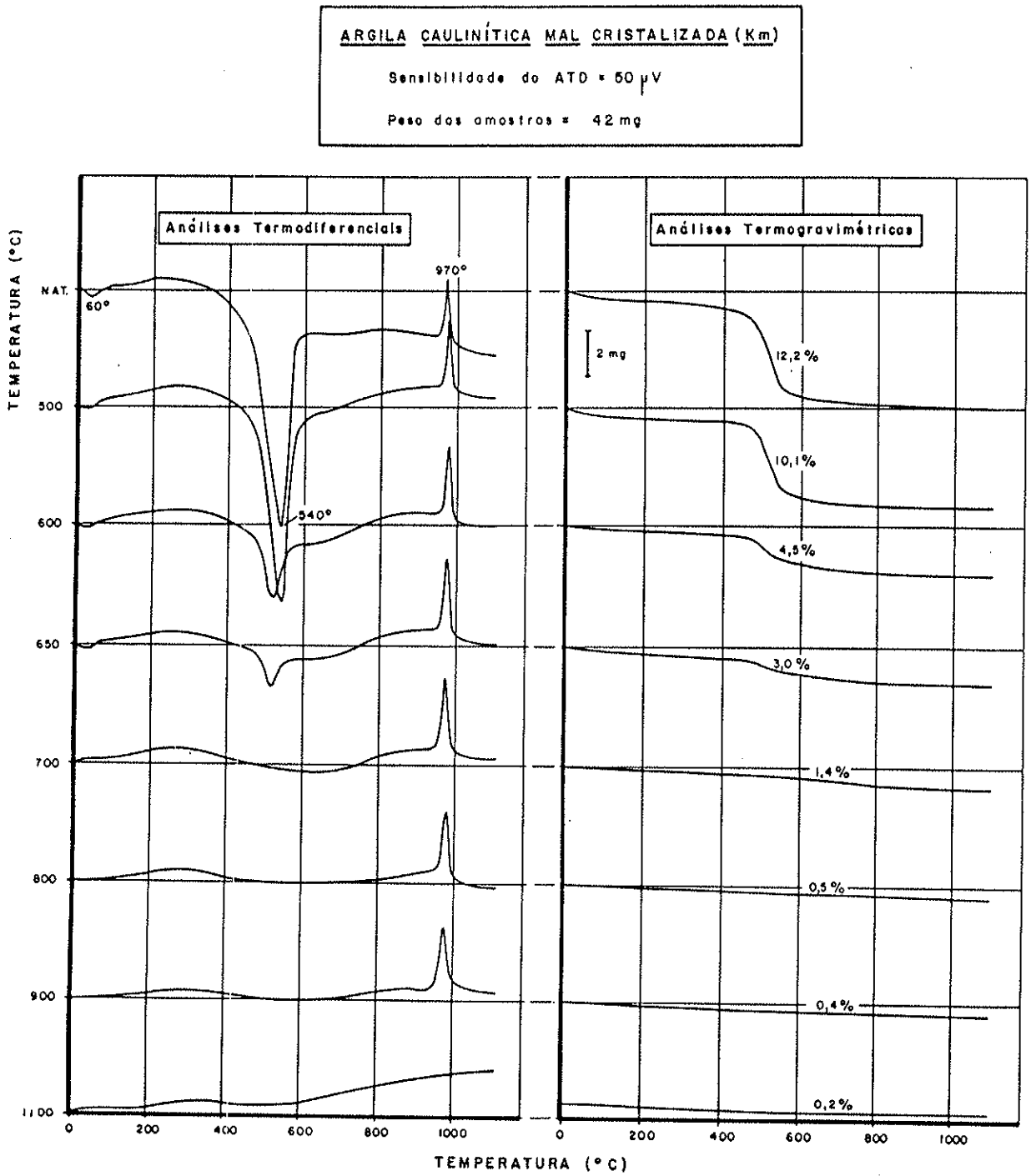


FIGURA 29: Curvas termodiferenciais e termogravimétricas da argila caulinítica mal cristalizada calcinada a diferentes temperaturas.

rida reflexão pode estar relacionada a uma fase pré-existente, que somente se tornou perceptível quando os demais picos de difração foram diminuindo de intensidade (ver situação semelhante na argila aluminosa).

Os materiais calcinados entre 650 e 1100°C mostram uma expressiva "banda de amorfização" entre $2\theta = 15$ e 30°, atestando o caráter eminentemente amorfo da metacaulinita. De forma subordinada, notam-se nesses difratogramas os picos de difração correspondentes à mica e ao quartzo, os quais ocorrem em teores pouco expressivos nessas argilas. A julgar pelos dados difratométricos, a mica se mantém estável até aproximadamente 1000°C e o quartzo é caracterizado mesmo a 1100°C, quando então já se verifica a geração dos primeiros cristais de mulita. Admite-se que a não formação de cristobalita a 1100°C esteja relacionada com o reduzido tempo de calcinação da amostra.

Ainda com base nos difratogramas, verifica-se que a caulinita colapsa completamente no intervalo de 650 a 700°C, muito embora os ensaios termogravimétricos acusem perdas de água residual até temperaturas superiores a essas. Deve-se ter em mente, todavia, que os valores apresentados têm significação restrita e estão relacionados intimamente com o tempo e condições de calcinação adotadas nos experimentos.

A transformação caulinita/metacaulinita é retratada nos termogramas pela diminuição do pico endotérmico a 540-550°C e pelo decréscimo dos valores correspondentes de perda de massa. Uma vez concluída essa transformação, não mais se caracteriza o pico a 540-550°C, restando, para identificação da metacaulinita, o pico exotérmico a 970-990°C. De fato, naquelas amostras onde se verifica a ocorrência exclusiva de metacaulinita, esse é o único pico observado nos termogramas. Nos materiais tratados a 1100°C, mesmo esse pico exotérmico já não se faz presente, evidenciando que a nucleação dos cristais de mulita ocorreu anteri

ormente na mufla.

Observa-se que os picos de desidroxilação da caulinita e nucleação da mulita ocorrem a temperaturas ligeiramente inferiores na caulinita mal cristalizada (10-20° de diferença). Por outro lado, a semelhança do verificado nos padrões difratométricos dessas duas argilas, a definição do pico exotérmico se faz de forma mais intensa na caulinita bem cristalizada.

A título de comparação, apresenta-se na Figura 30 a evolução do processo de desidroxilação das duas caulinitas, utilizando-se para esse fim as perdas de massa registradas pelas análises termogravimétricas dos materiais calcinados. A confrontação dos dados possibilita concluir que a argila mal cristalizada exibe uma "taxa de desidroxilação" superior àquela observada para a caulinita bem cristalizada, fato esse que muito provavelmente deve se refletir na reatividade desses materiais.

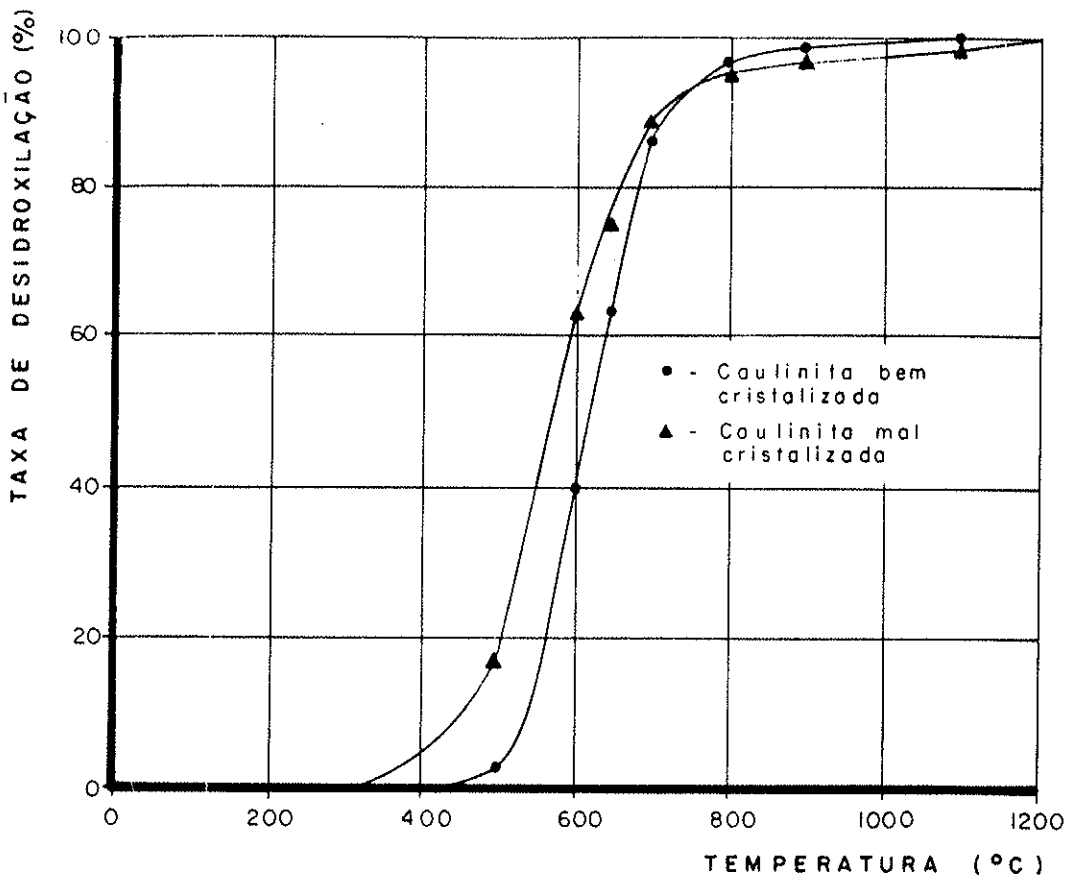


FIGURA 30: Evolução da "taxa de desidroxilação" das caulinitas bem e mal cristalizadas em função da temperatura.

Uma vez que a área de reação potencial (finura) exerce grande influência sobre a reatividade das pozolanas em geral, decidiu-se pelo acompanhamento, ao microscópio eletrônico de varredura, das eventuais mudanças morfológicas dos cristais de caulinita durante o processo de calcinação. Os estudos foram centralizados sobre a amostra de caulinita bem cristalizada (Kb).

Conforme demonstrado pela seqüência de fotomicrografias (Fotos 04 a 09), o processo de ativação térmica não é acompanhado de mudanças morfológicas significativas das partículas de caulinita, atestando não ser este um aspecto relevante na definição da reatividade desses materiais. Tal constatação vem de encontro às proposições de alguns autores que sustentam ser a metacaulinita um pseudomorfo da caulinita. As Fotos 08 e 09, obtidas com o material aquecido a 1100°C, ainda mostram o hábito placóide característico da caulinita, muito embora o padrão difratométrico deste material já revele alguns picos pouco desenvolvidos de mulita. A nível de detalhe observa-se, junto à superfície de algumas partículas (Foto 09), estruturas lineares pouco nítidas (indicadas pelas setas), as quais foram interpretadas como planos preferenciais de desenvolvimento de mulita.

Estudos complementares por microscopia eletrônica de transmissão não revelaram, entretanto, nítidos cristais de mulita dentro das partículas do material calcinado a 1100°C, confirmando o estado predominantemente amorfo do mesmo. Por outro lado, foi possível constatar a ocorrência subordinada de cristais tubulares de haloisita, particularmente freqüentes na amostra de caulinita bem cristalizada (Kb).

FOTO 04

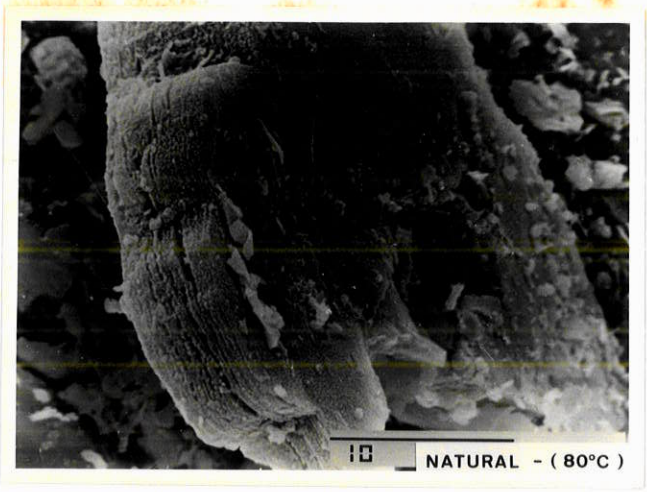


FOTO 05

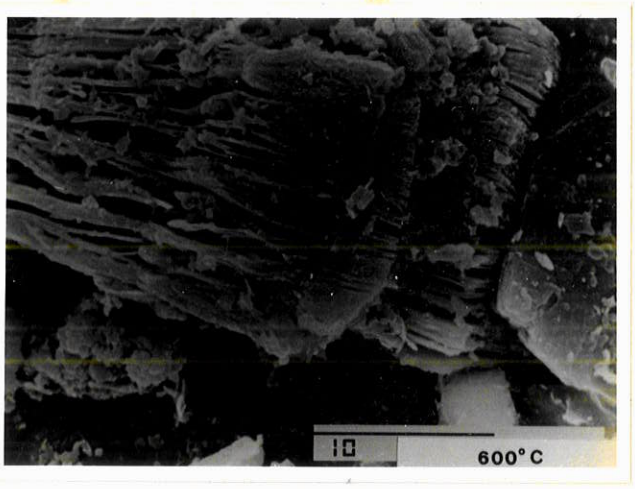


FOTO 06

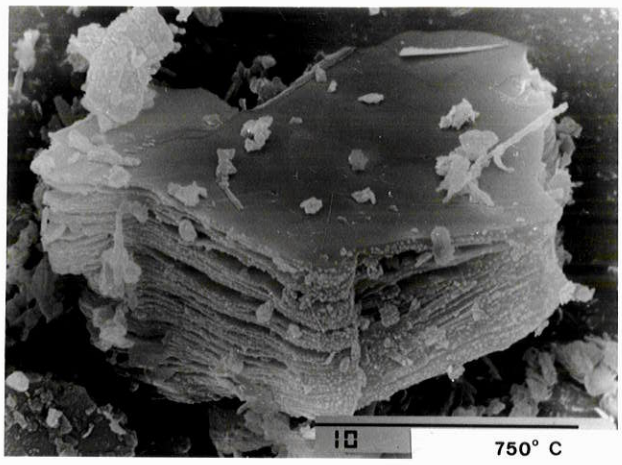


FOTO 07

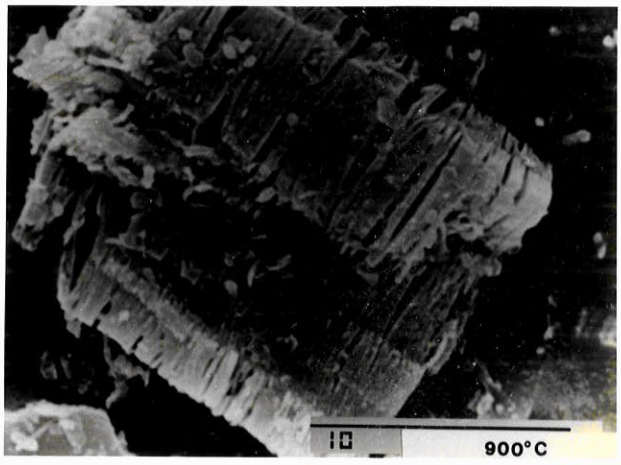


FOTO 08

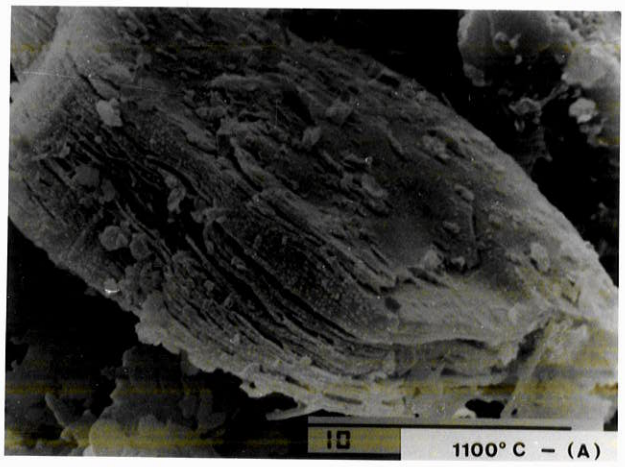
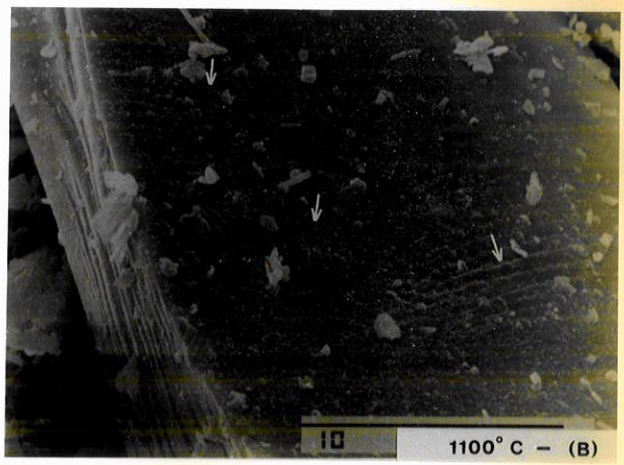


FOTO 09



Fotos 04 a 09 - Imagens obtidas ao microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, de empilhamentos de cristais de caulinita natural e aquecida a diferentes temperaturas. No canto inferior direito de cada foto tem-se a temperatura na qual o material foi calcinado e a escala em micrometros.

8.2 Argila Esmectítica

O comportamento térmico das esmectitas difere sensivelmente daquele apresentado pelas caulinitas e mostra variações expressivas mesmo quando se considera os vários argilominerais pertencentes a esse grupo. Existe, de fato, uma íntima relação entre os comportamentos desses argilominerais e as suas características químicas e estruturais, as quais, por sua vez, refletem uma ampla possibilidade de substituições isomórficas.

De uma maneira geral, as argilas esmectíticas mostram entre 100 e 200°C um intenso pico endotérmico, que pode ser simples ou duplo, relacionado com a perda da água adsorvida entre as camadas e da água coordenada pelos cátions trocáveis. A forma e a posição desse(s) pico(s) dependem grandemente do tipo de argilomineral envolvido e da natureza do cátion adsorvido. Entre 500 e 700°C registra-se a perda das hidroxilas estruturais, retratada nos termogramas por outro pico endotérmico igualmente intenso. Segundo Souza Santos (1975), a temperatura de ocorrência desse pico está relacionada com os teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 do argilomineral analisado. Nos argilominerais mais ricos em ferro (nontroníticos) esta reação se processa entre 500 e 550°C, deslocando-se para temperaturas mais altas à medida que o teor de ferro decresce. Com efeito, as esmectitas aluminosas mostram esse pico endotérmico próximo de 700°C. Nas esmectitas trioctaédricas, a perda das hidroxilas estruturais destrói o retículo cristalino do argilomineral, enquanto nas dioctaédricas o mesmo é mantido até aproximadamente 800°C. No intervalo de 800 a 1100°C, observa-se um outro pico endo-exotérmico que, de acordo com referido autor, representaria a destruição do retículo cristalino (porção endotérmica) e a nucleação de novas fases cristalinas (porção exotérmica). As novas fases geradas dependem grandemente da composição da esmectita ensaiada, sendo comum a formação de mulita, espinélio e quartzo β .

Nas Figuras 31 e 32 são mostrados os padrões difratométricos de raios X e as curvas termodiferenciais e termogravimétricas da argila esmectítica selecionada, a qual foi tratada termicamente a diferentes temperaturas. Deve-se ter em mente que referida argila não exibe uma constituição monomineralica, sendo constituída por aproximadamente 85% de um argilomineral esmectítico dioctaédrico da série nontronita-beidelita, 10% de caulinita e 5% de quartzo.

Conforme esperado, o termograma da amostra "in natura" revela dois picos endotérmicos a 110 e 520°C e um endo-exotérmico a 880-920°C. É válido lembrar que no pico de 520°C tem-se a superposição das reações de desidroxilação da esmectita e da caulinita, razão pela qual o valor da perda de massa registrada pela curva termogravimétrica (6,3%) é superior àquele teoricamente calculado para o argilomineral esmectítico puro (≃ 5,0%) nesse intervalo de temperatura (liberação das hidroxilas estruturais).

Quando comparado com a amostra natural, o material aquecido a 400°C mostra uma expressiva diminuição do pico a 110°C e uma maior perda de massa a 520°C (7,0%). Esse resultado de perda de massa, que em primeira análise poderia ser considerado incoerente, decorre do fato de que nesse valor de temperatura a esmectita já perdeu a água adsorvida e a caulinita ainda se mantém inalterada; o resultado desse processo é um relativo incremento do conteúdo de caulinita na amostra, que proporcionará, conseqüentemente, uma perda de massa ligeiramente maior. Após a temperatura de 400°C, nota-se um contínuo decréscimo nos valores de perda de massa do pico de 520°C, indicando uma gradual liberação das hidroxilas ligadas estruturalmente.

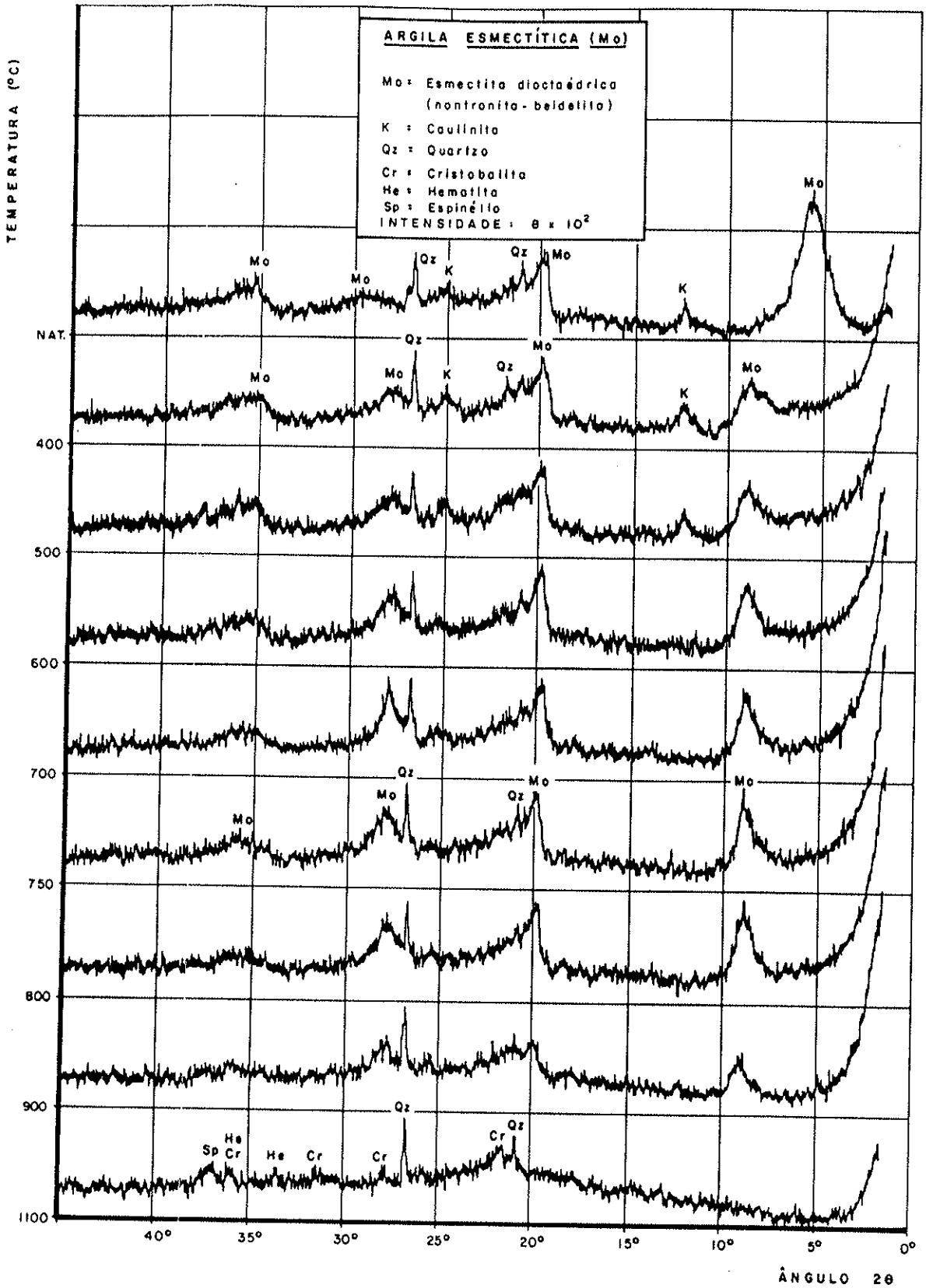


FIGURA 31: Difratogramas de raios X da argila esmectítica calcinada a várias temperaturas.

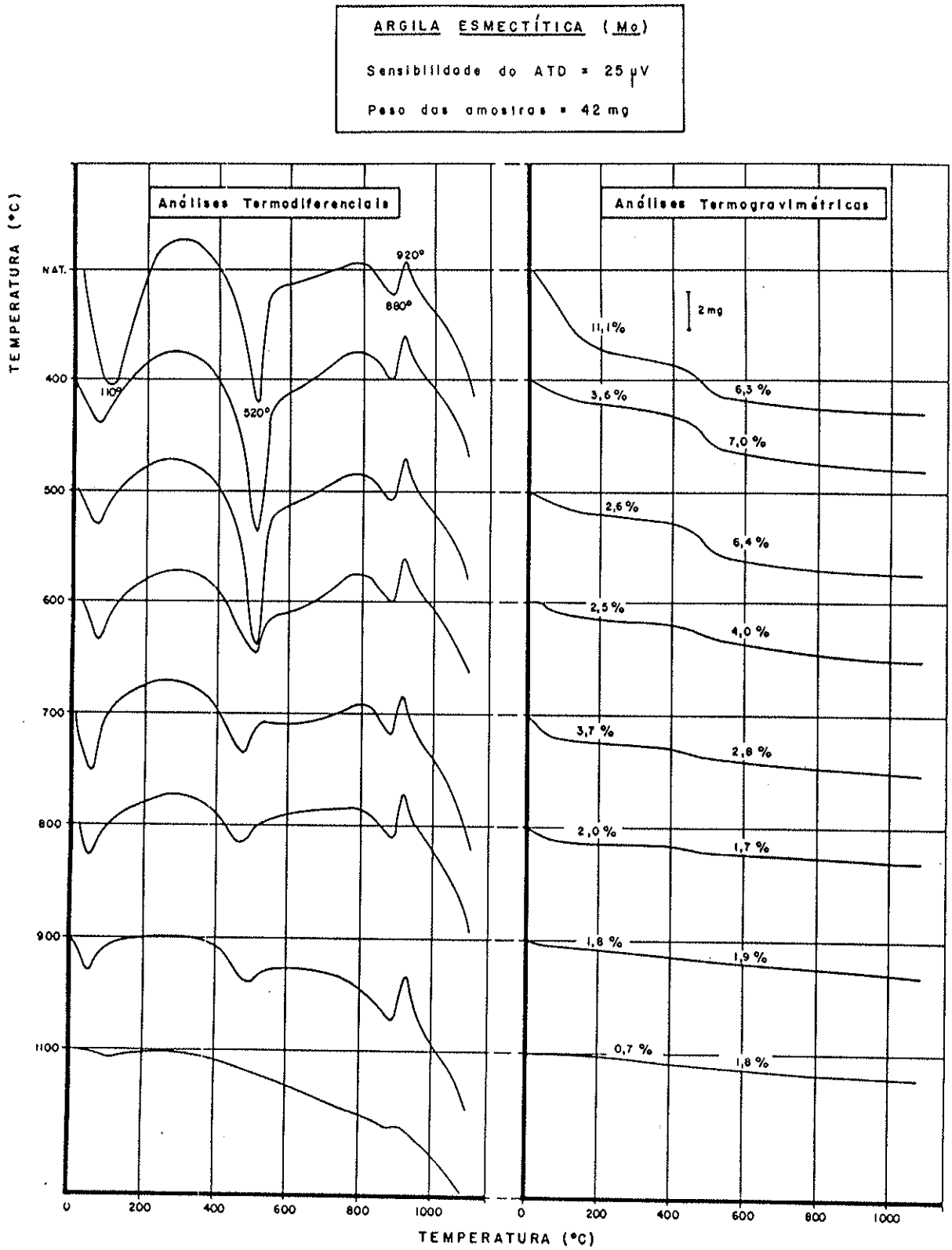


FIGURA 32: Análises termodiferenciais e termogravimétricas da argila esmectítica calcinada a várias temperaturas.

A análise dos termogramas possibilita constatar adicionalmente que, apesar dos cuidados no armazenamento e vedação das amostras, o argilomineral esmectítico mostra picos endotérmicos relativos à água livre (≃ 100°C) até mesmo nos materiais tratados a 900°C, revelando uma grande capacidade de reabsorção de água. Os dados obtidos pelas curvas termogravimétricas mostram teores de água livre variáveis para os materiais tratados a diferentes temperaturas, os quais, em geral, assumem valores entre 20 e 30% do total de água adsorvida da amostra natural.

Os estudos por difração de raios X permitem verificar que, após a perda da água adsorvida (temperaturas superiores a 300°C), o pico de difração do argilomineral esmectítico originalmente caracterizado em 14 Å decresce bastante de intensidade e desloca-se para aproximadamente 10 Å. Concomitantemente, registra-se o surgimento de um novo pico de difração em $2\theta = 27,8°$ (3,21 Å), também relacionado com o reordenamento do argilomineral esmectítico. Em 600°C não mais são observados os picos de difração referentes à caulinita (7,14 e 3,58 Å), restando no difratograma aqueles devidos à esmectita parcialmente desidratada e ao quartzo.

Distintamente do observado para os argilominerais cauliníticos, a estrutura cristalina da esmectita dioctaédrica somente vai se colapsar por completo a temperaturas próximas de 900°C, quando então se caracteriza o decréscimo do pico de 9,8 Å e dos demais picos de difração relacionados com essa fase mineralógica. De fato, no material tratado a 1100°C visualiza-se tão somente os picos residuais do quartzo e alguns outros picos igualmente pouco intensos, interpretados como associados à cristobalita, espinélio e hematita, fases essas geradas em função do aquecimento imposto à argila. Entretanto, a ausência de picos expressivos de difração denota que a grande totalidade desse material encontra-se ainda atomicamente desarranjado.

8.3 Gibsita Alcoa

Os estudos difratométricos e térmicos levados a efeito revelam que a desidratação da gibsita (γ-$Al_2O_3.3H_2O$) se processa em etapas, com a formação de boemita (γ-$Al_2O_3.H_2O$) numa fase intermediária e de γ-Al_2O_3 em temperaturas mais elevadas. A seqüência de transformações dessa fase mineralógica pode ser expressa da seguinte forma:

$$\underset{\text{GIBSITA}}{Al_2O_3.3H_2O} \xrightarrow[\text{reação endotérmica}]{\simeq 300^\circ C} \underset{\text{BOEMITA}}{Al_2O_3.H_2O} + \underset{\text{VAPOR}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{BOEMITA}}{Al_2O_3.H_2O} \xrightarrow[\text{reação endotérmica}]{\simeq 550^\circ C} \underset{\gamma\text{-}Al_2O_3}{Al_2O_3} + \underset{\text{VAPOR}}{H_2O}$$

De forma a possibilitar uma melhor visualização dessas transformações apresenta-se na Figura 33 um termograma da gibsita analisada, sobre o qual apresenta-se os campos de estabilidade das três fases consideradas. Na mesma Figura podem ser observadas as perdas de massa teóricas relacionadas com cada mudança de fase.

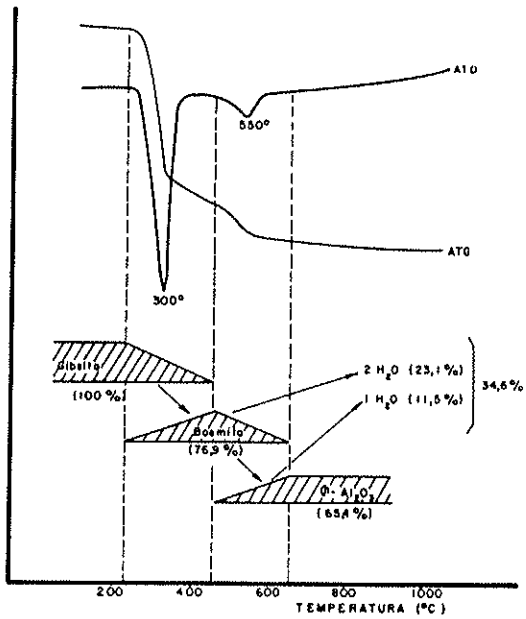


FIGURA 33: Esquema de transformações observadas para a gibsita pura em função da temperatura.

Fundamentando-se nas curvas termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) conclui-se que a gibsita se mantém estável até aproximadamente 230°C, quando então começa a se transformar em boemita; essa reação tem o seu máximo em torno de 300°C, se completando à temperatura aproximada de 450°C. Assim, próximo a esse valor de temperatura deve-se obter na amostra o maior teor de boemita, uma vez que toda a gibsita pré-existente já terá reagido. Durante essa transformação há a liberação de duas moléculas de água da estrutura da gibsita, proporcionando uma perda de massa de aproximadamente 23,1%. A calcinação posterior (acima de 450°C) desestabiliza a boemita formada, levando ao desenvolvimento de γ-Al_2O_3. Embora a transformação boemita/γ-Al_2O_3 tenha o seu máximo ao redor de 550°C, admite-se que a boemita possa ser caracterizada até aproximadamente 650°C, quando então tem-se a estabilização da curva termogravimétrica. A desidratação dessa fase é acompanhada de uma perda de massa adicional de 11,5%, a qual, acrescida à perda da reação anterior, totaliza 34,6% do material de partida.

A análise dos difratogramas de raios X e termogramas das Figuras 34 e 35 possibilita verificar que a mineralogia das amostras aquecidas em mufla mostra uma boa concordância com a seqüência de reações anteriormente descrita, muito embora a nível de detalhe possam ser observados alguns aspectos divergentes. Inicialmente, é interessante verificar que mesmo nos materiais calcinados a 500 e 550° ainda se pode caracterizar pequenas quantidades de gibsita, contrariando a suposição inicial de que a mesma não ocorreria a temperaturas superiores a 450°C. Neste particular, acredita-se que as condições de calcinação (grande quantidade de amostra, tempo curto de calcinação) possam ter limitado o adequado desenvolvimento das reações de desidratação. Ainda no que se refere à presença de gibsita a temperaturas elevadas, suspeita-se de uma eventual reconversão de parte da boemita formada. Esta última hipótese é fundamentada, em parte, na expressiva ca-

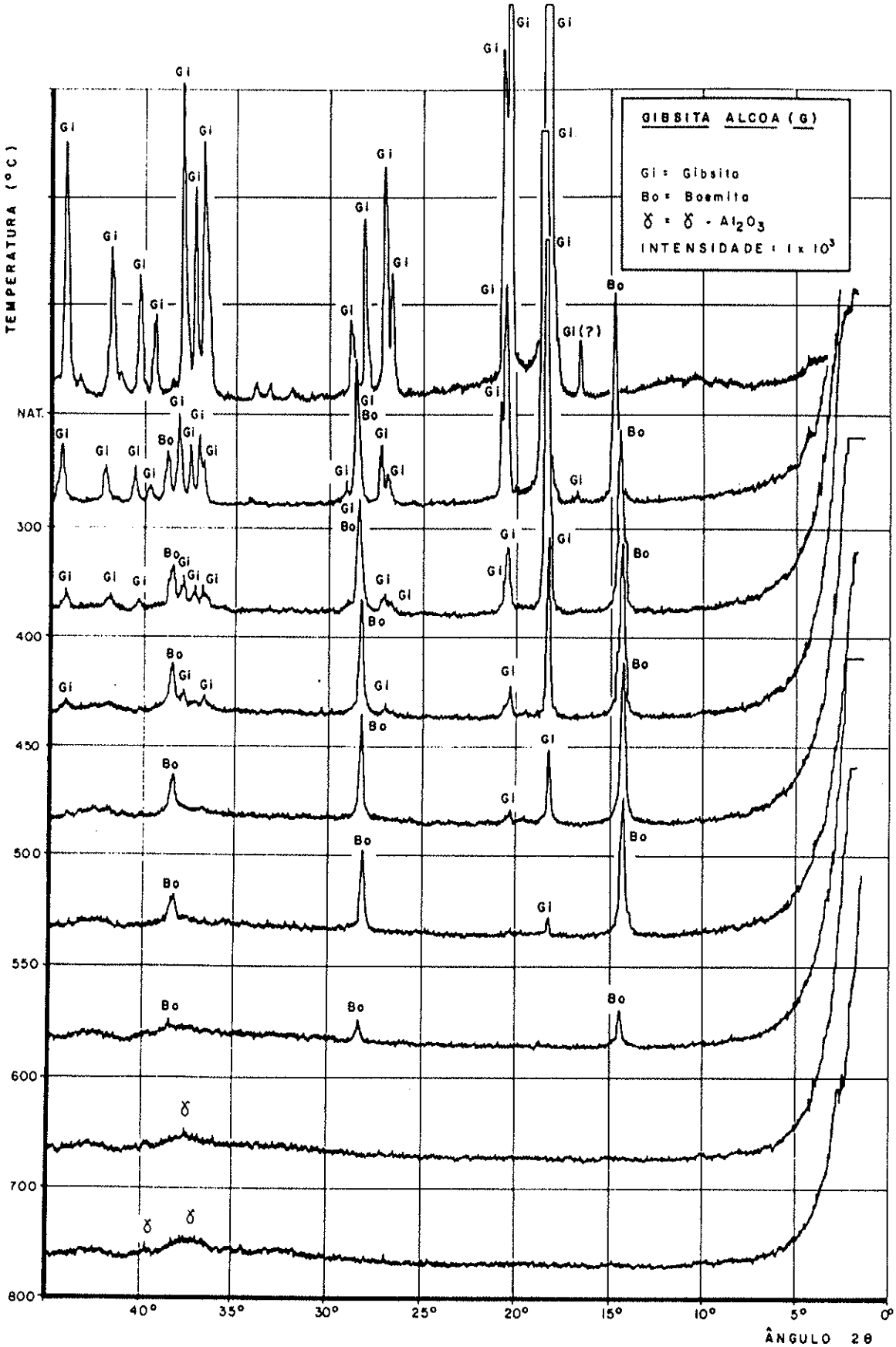


FIGURA 34: Difratogramas de raios X obtidos com a gibsita pura Alcoa calcinada a diferentes temperaturas.

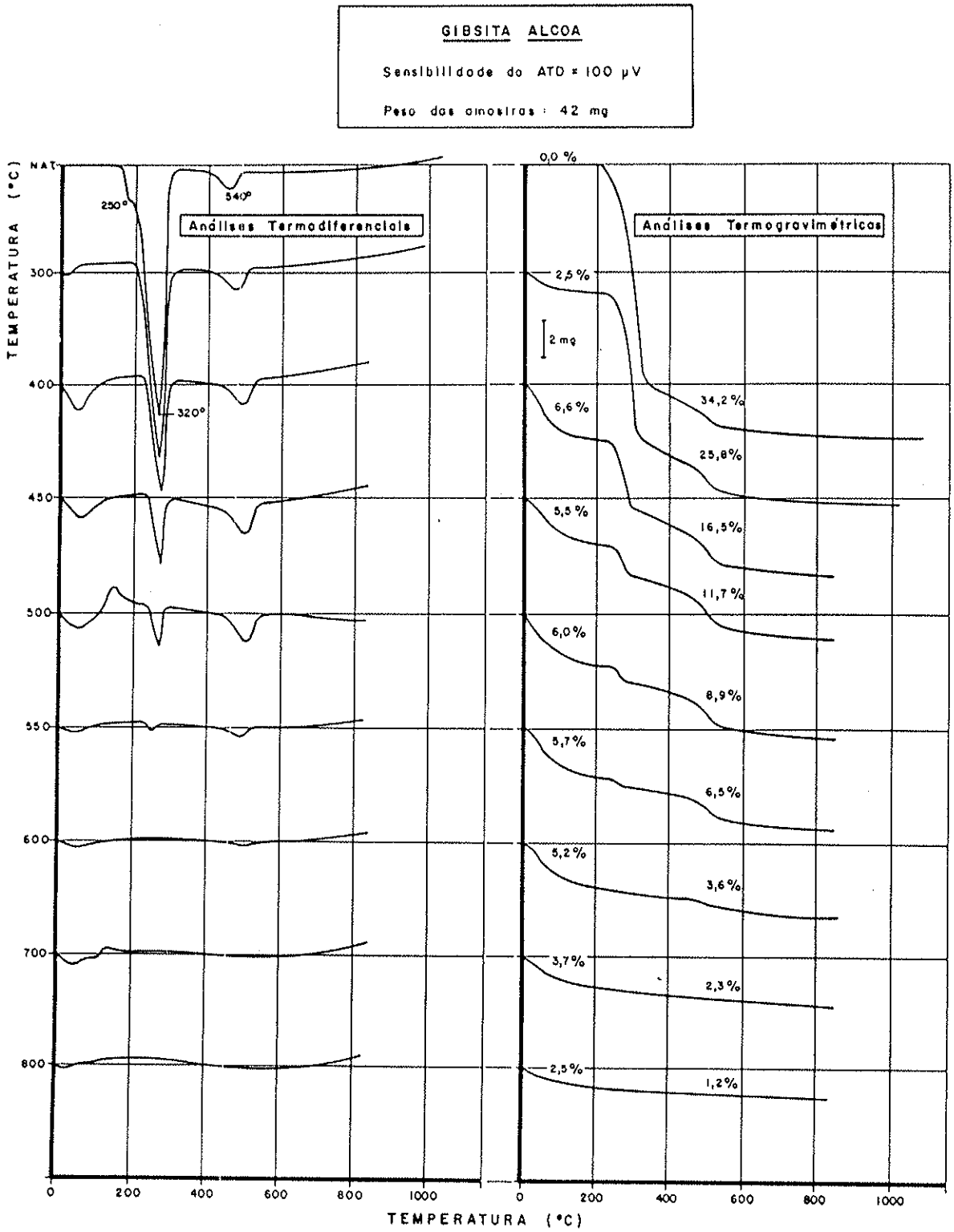


FIGURA 35: Curvas termodiferenciais e termogravimétricas obtidas com a gibsita pura Alcoa calcinada a diferentes temperaturas.

pacidade higroscópica dos materiais calcinados, conforme sugerem os picos endotérmicos relativos à agua livre caracterizados nesses materiais.

Por outro lado, também o desenvolvimento da fase γ-Al_2O_3 parece não se processar exatamente conforme previsto inicialmente. Analisando-se os difratogramas de raios X dos materiais tratados a 700 e 800°C verifica-se que os picos de difração relativos a essa fase, únicos nessas amostras, são efetivamente pouco expressivos. Tal fato permite inferir que nesse intervalo de temperatura, onde supostamente se admitia a existência do γ-Al_2O_3, tem-se predominantemente a ocorrência de um material atomicamente desarranjado e amorfo aos raios X. Obviamente, o desenvolvimento dessa fase poderia ser estimulado sob condições de calcinação mais prolongadas ou temperaturas mais altas de queima.

8.4 Argila Aluminosa

As transformações mineralógicas que, em função do aquecimento gradativo, se supõe ocorrerem nessa amostra de argila devem ser, a princípio, um pouco mais complexas, uma vez que delas tomarão parte duas fases mineralógicas distintas: a caulinita e a gibsita, as quais ocorrem em proporções aproximadamente iguais nesta amostra. Os estudos desenvolvidos nas demais argilas, onde essas fases foram também caracterizadas, devem entretanto facilitar o acompanhamento dessas reações.

A análise dos difratogramas de raios X e dos termogramas constantes das Figuras 36 e 37 possibilita verificar que a seqüência de transformações que efetivamente ocorre nessa argila exibe uma boa concordância com aquela observada nas amostras anteriores. Dentre as fases focalizadas, a gibsita é a primeira a se desestabilizar, iniciando o seu processo de desidratação próximo de 250°C. A 500°C os picos de difração referentes a essa fase já são pouco expressivos, assim como o pico endotérmico correspondente, evidenciando que próximo a esse valor de temperatura a mesma já reagiu quase completamente. Ainda no que se refere à desidratação da gibsita deve-se observar que, distintamente da amostra anteriormente investigada, não se verifica neste caso a geração intermediária de boemita.

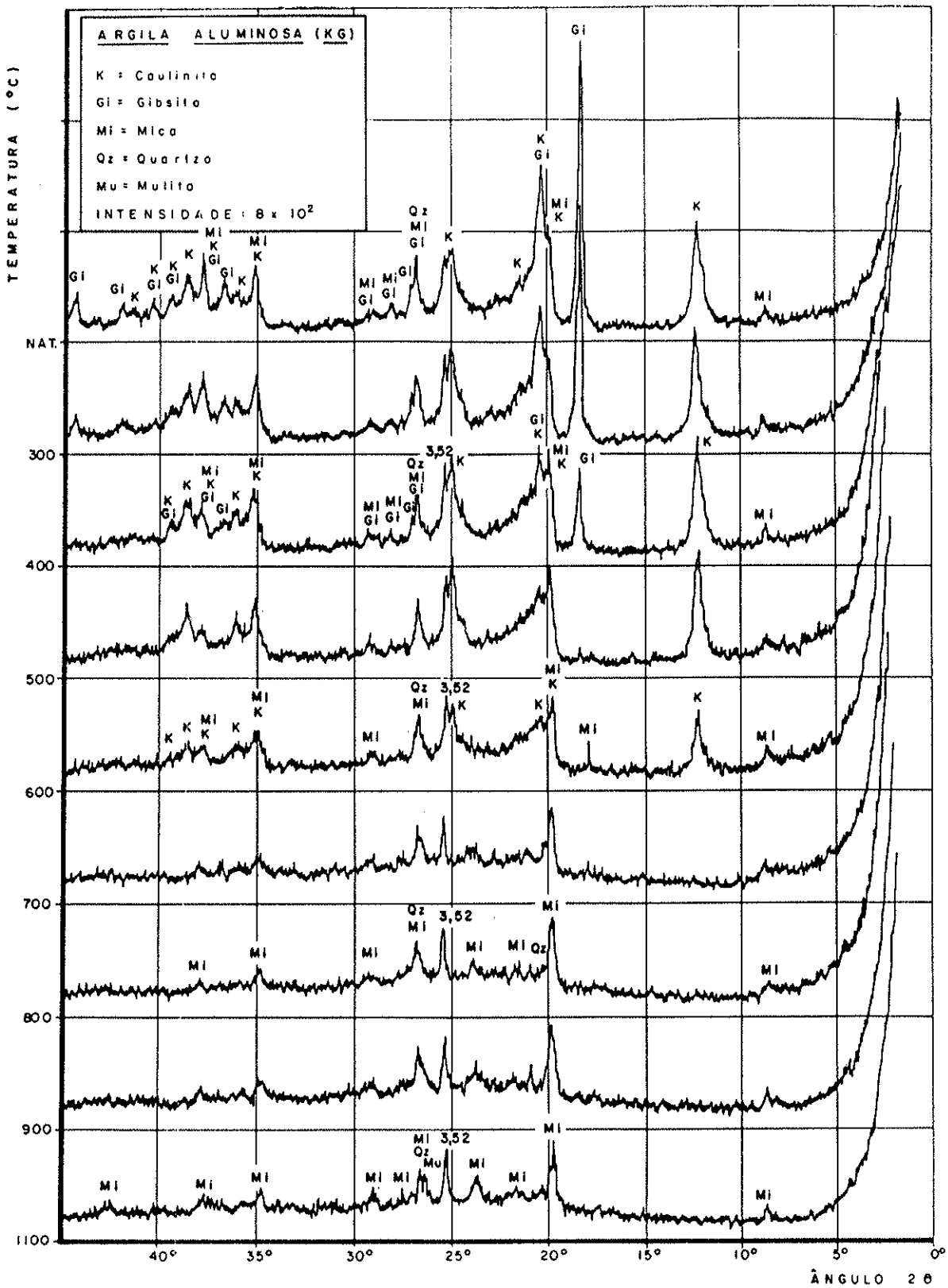


FIGURA 36: Difratogramas de raios X obtidos com a argila aluminosa calcinada a diferentes temperaturas.

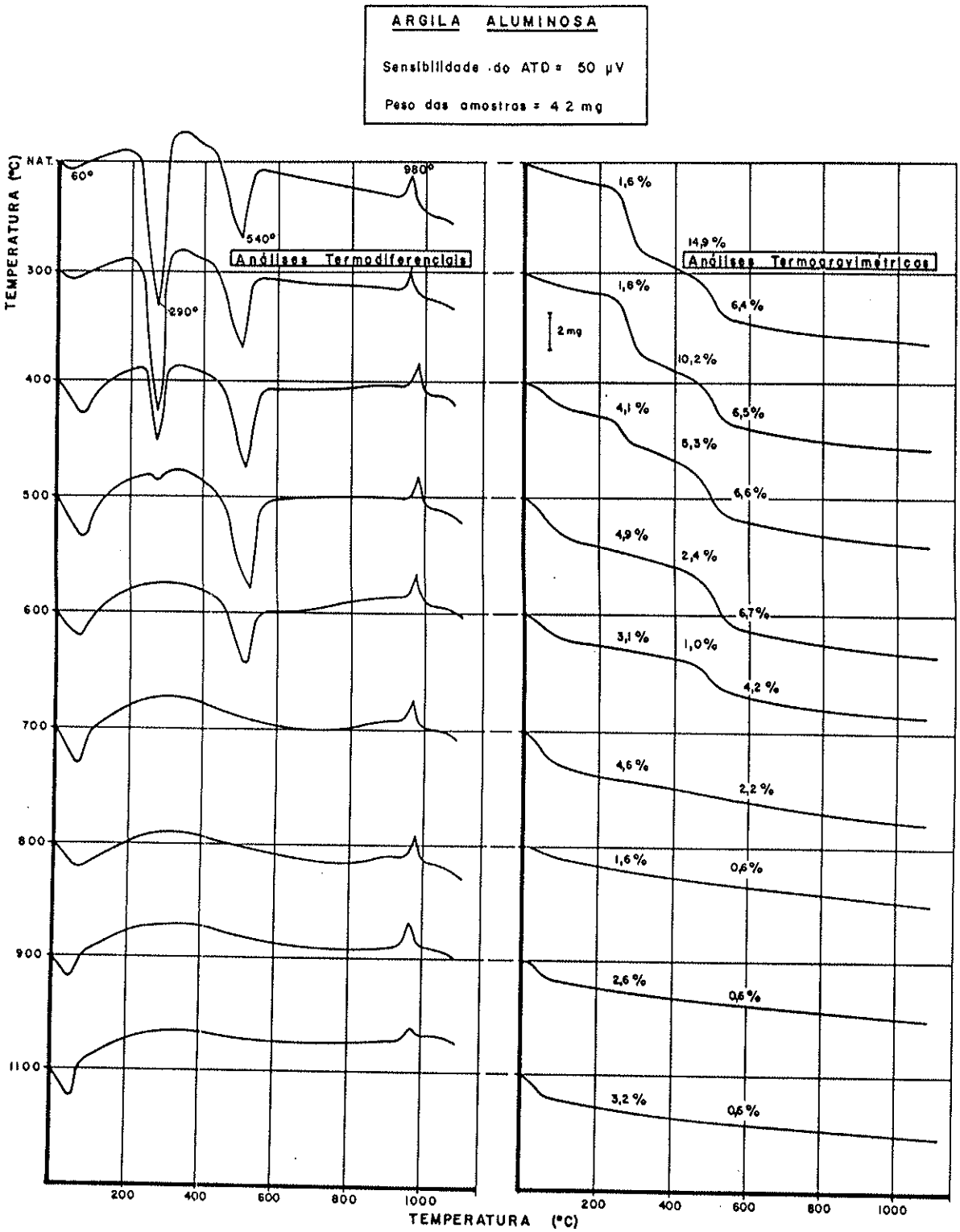


FIGURA 37: Curvas termodiferenciais e termogravimétricas obtidas com a argila aluminosa calcinada a diferentes temperaturas.

Contrariamente à gibsita, a caulinita mantém-se praticamente inalterada até aproximadamente 500°C, quando então começa a se transformar em metacaulinita. Fundamentando-se nos gráficos obtidos, verifica-se que essa transformação somente irá se completar a temperaturas próximas de 650°C. Os materiais calcinados no intervalo de 700 a 1100°C exibem padrões difratométricos e térmicos bastante similares. De fato, os difratogramas correspondentes a esses materiais caracterizam-se por exibirem uma ligeira inflexão do "background", indicativa da ocorrência de fase amorfa, e raias de difração pouco intensas relativas à mica e ao quartzo, originalmente presentes na amostra. No material calcinado a 1100°C pode-se visualizar uma raia igualmente pouco intensa em $2\theta = 26,4°$ (3,38 Å), a qual foi interpretada como decorrente da mulita neoformada. Vale observar que, nos materiais anteriormente investigados, a temperatura de 1100°C era normalmente suficiente para colapsar também a mica, o que não se verificou na presente amostra.

A análise detalhada dos difratogramas possibilita identificar ainda uma raia isolada em $2\theta = 25,3°$ (3,52 Å), a qual, em função de sua baixa intensidade, não pode ser perfeitamente caracterizada. Verifica-se que referida raia de difração ccorre em todas as temperaturas, inclusive na amostra natural, o que permite concluir que a mesma não está associada a qualquer fase gerada em decorrência do processo de calcinação. Por outro lado, trata-se de uma fase relativamente estável, uma vez que dentro do intervalo de temperatura dos experimentos, o pico de difração não mostrou variações acentuadas de intensidade. Suspeita-se, nesse sentido, que referido pico possa estar relacionado ao mineral anatásio (TiO_2), visto que o mesmo se caracteriza por uma distância interplanar principal de exatamente 3,52 Å e a argila em particular exibe o mais alto teor de TiO_2.

9 A REAÇÃO POZOLÂNICA ENVOLVENDO ARGILA CALCINADA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

9.1 Acompanhamento da Reação e Caracterização de seus Produtos

Nesta etapa da pesquisa objetivou-se investigar a evolução dos produtos de reação formados no sistema argila calcinada/hidróxido de cálcio, correlacionando-os com o desenvolvimento da microtextura e da resistência mecânica dos materiais a diferentes idades. Da mesma forma, procurou-se avaliar a adequação da metodologia proposta, particularmente no que se refere ao tempo de cura estipulado para a apreciação da atividade pozolânica (28 dias).

Uma vez que as argilas cauliníticas têm sido apontadas na literatura como aquelas mais adequadas para utilização como adição pozolânica e levando-se em consideração também a ampla disponibilidade de jazimentos cauliníticos em nosso País, optou-se por centralizar os estudos sobre a argila caulinítica bem cristalizada (Kb), a qual foi calcinada a temperatura de 750°C. Para a elaboração dos corpos de prova utilizou-se uma relação pozolana/cal igual a 1 e uma proporção água/sólido de 0,65, em concordância com a proposta metodológica descrita no Capítulo 6.

A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios X da caulinita calcinada a 750°C e da mistura argila/hidróxido investigada após diferentes intervalos de tempo. A análise dos difratogramas possibilita verificar que a reação pozolânica entre a argila calcinada e o hidróxido de cálcio se processa muito rapidamente. Com efeito, após 1 dia de cura já se observam nítidas raias de difração a 7,6 e 3,8 Å, correspondentes ao carboaluminato cálcico hidratado de composição $Ca_4Al_2O_7CO_2 11H_2O$. Neste mesmo difratograma, notam-se também as raias de difração relativas à portlandita ($Ca(OH)_2$) e, ainda, raias pouco intensas indicando as presenças subordinadas de calcita, quartzo e mica. A calcita

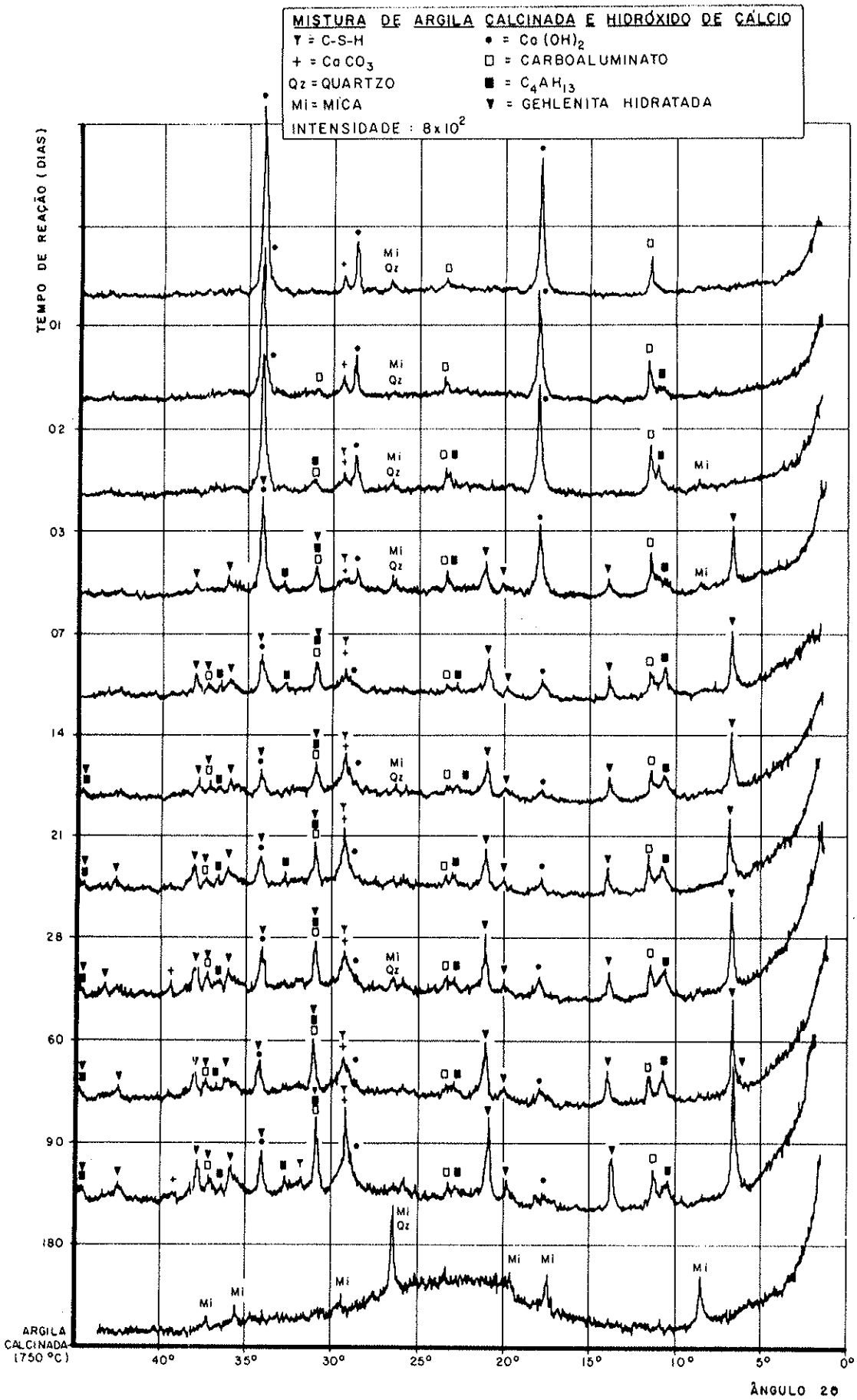


FIGURA 38: Difratogramas de raios X da caulinita calcinada a 750°C e da mistura argila/hidróxido investigada após vários períodos de reação.

decorre da carbonatação parcial do hidróxido de cálcio, enquanto o quartzo e a mica se associam à argila calcinada.

Com o prosseguimento da reação pozolânica, verifica-se um nítido decréscimo dos picos de difração relativos à portlandita, ao mesmo tempo em que novos produtos de reação começam a ser caracterizados nos difratogramas. De fato, após o segundo dia observam-se, adicionalmente, picos de difração relativos a outro aluminato cálcico hidratado ("C_4AH_{13}" - $Ca_4Al_2O_7 1/2CO_2 \cdot 12H_2O$), cuja distância interplanar principal é próxima de 8,2 Å. Os ensaios por microscopia eletrônica de varredura e ATD-TG revelam que já nesta etapa tem-se a ocorrência de um silicato cálcico hidratado (C-S-H), cuja perfeita caracterização por difração de raios X revela-se problemática, principalmente pela baixa cristalinidade dessa fase e, também, pela proximidade de sua raia principal de difração (3,07 Å) com aquelas relativas à calcita (3,04 Å) e portlandita (3,11 Å).

Completando a mineralogia das amostras, verifica-se, no material com 7 dias de idade, as raias de difração relativas à gehlenita hidratada ("C_2ASH_8"). Nos materiais submetidos a tempos mais longos de cura não se observa qualquer alteração na constituição dos hidratados formados, exceção feita à intensificação das raias de difração devidas à gehlenita hidratada e ao C-S-H. Os picos de difração relacionados com os aluminatos cálcicos hidratados não mostram, por sua vez, variações expressivas de intensidade.

Conclui-se, dessa forma, que a reação pozolânica entre a argila caulinítica ativada termicamente e o hidróxido de cálcio leva à formação inicial de aluminatos cálcicos hexagonais (carboaluminato e, posteriormente, C_4AH_{13}) e de um silicato cálcico mal cristalizado (C-S-H_I da classificação de Taylor). Numa etapa posterior, quando o teor de hidróxido de cálcio já diminuiu na pasta, verifica-se a cristalização da gehlenita hidratada,

que continua a se desenvolver juntamente com um C-S-H relativamente menos cálcico. O teor de aluminatos parece não se alterar significativamente com o prosseguimento da reação.

É interessante observar que esta seqüência de cristalização é bastante similar àquela apresentada por Ariizumi (1968), ao descrever os produtos de reação gerados entre a alofana ou haloisita hidratada e o hidróxido de cálcio. Esse autor, entretanto, não chegou a caracterizar o C-S-H como produto dessa reação, muito provavelmente por ter fundamentado seus estudos principalmente em análises por difração de raios X e ATD-TG. No que se refere à seqüência de hidratados formados, esse autor relata que os aluminatos hexagonais, caracterizados pelas raias a 7,6 e 8,2 Å, tendem a desaparecer à medida que o teor de hidróxido de cálcio vai gradativamente diminuindo nas misturas.

Ao estudarem os produtos de reação gerados após 28 dias de hidratação de misturas envolvendo metacaulinita e hidróxido de cálcio, os pesquisadores do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lion - França (Murat, 1983a, 1983b; Ambroise, Murat e Pera, 1986) caracterizaram, por sua vez, a ocorrência de um C-S-H mal cristalizado, de gehlenita hidratada e de pequenas quantidades de C_4AH_{13}.

Particularmente útil 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 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 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 39. As hidrogranadas (tipo C_3AH_6) não foram consideradas nesse sistema, uma vez que não parecem se formar através de um processo de cristalização direta, representando, na maioria dos casos, uma fase secundária decorrente da transformação do C_4AH_{13}.

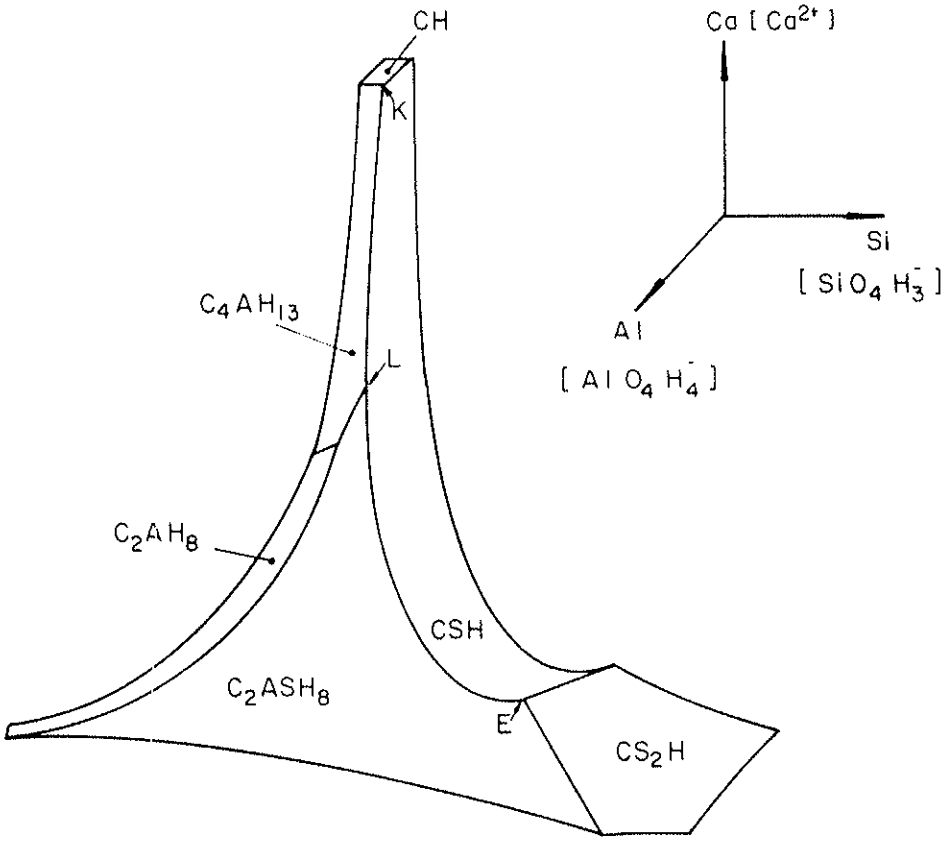


FIGURA 39: Diagrama de equilíbrio para o sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ sob condições normais de pressão e temperatura (extraído de Dron, 1974).

Os estudos de Dron (op.cit.) demonstram que a gehlenita hidratada e o hidróxido de cálcio (portlandita) são fases que, sob condições de equilíbrio, não devem ocorrer juntas. De fato, a análise do diagrama revela que os campos de estabilidade dessas duas fases não são contíguos, confirmando a incompatibilidade das mesmas. 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:

$$C_2ASH_8 + 3Ca(OH)_2 + 3H_2O \longrightarrow C_4AH_{13} + C\text{-}S\text{-}H$$

Ainda segundo esse autor, durante o desenvolvimento das reações a composição da solução intersticial tende a migrar

em direção a um dos pontos invariantes do diagrama. Durante a hidratação do clínquer portland, por exemplo, o sistema fixa-se no ponto K e as fases geradas são o C-S-H, o C_4AH_{13} e a portlandita. Na hidratação das escórias, o sistema fixa-se no ponto K se o ativador for o hidróxido de cálcio e no ponto L se o ativador for uma solução não saturada em hidróxido de cálcio ou uma solução contendo hidróxido de sódio.

Na atual investigação, a seqüência de hidratados gerados nas misturas envolvendo argila calcinada e hidróxido de cálcio, em proporções iguais, evidenciam que a composição da solução intersticial inicial se colocaria dentro do compo de estabilidade do C_4AH_{13}, porém próxima à linha monovariante K-L, uma vez que o C-S-H foi caracterizado pouco tempo após a geração do aluminato hexagonal. Com o prosseguimento das reações pozolânicas, e conseqüente fixação do hidróxido de cálcio, a composição da solução deslocar-se-ia ao longo da linha K-L até atingir o ponto L, quando então se iniciaria a formação dos cristais de gehlenita hidratada. Com a redução adicional do teor de hidróxido de cálcio, acredita-se que a composição da solução avançaria segundo a linha monovariante L-E, com a cristalização de gehlenita hidratada e de C-S-H, conforme sugere a intensificação das raias de difração dessas fases nos materiais submetidos a tempos mais longos de cura.

Paralelamente aos ensaios difratométricos de raios X, foram realizadas análises termodiferenciais e termogravimétricas da mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio, encontrando-se retratados na Figura 40 os termogramas obtidos com a evolução do processo de cura.

É oportuno ressaltar que a interpretação das curvas termodiferenciais não constitui tarefa fácil, seja pelos diferentes graus de cristalinidade que uma mesma fase pode exi-

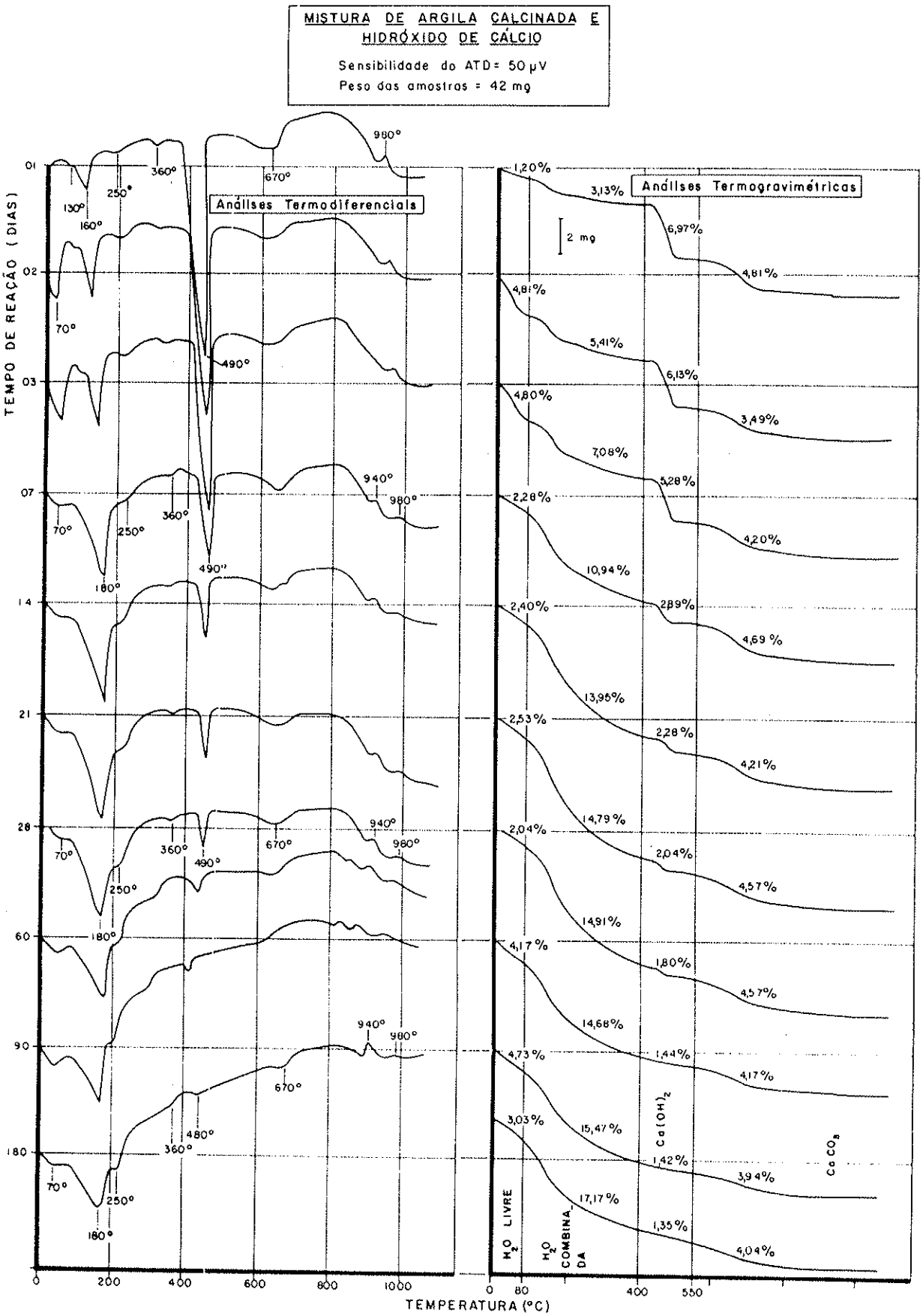


FIGURA 40: Termogramas obtidos com a mistura de metacaulinita e hidróxido de cálcio, em proporções iguais, após diferentes períodos de reação.

bir ao longo do tempo, seja pela freqüente ocorrência de substituições isomórficas entre os hidratados formados ou, ainda, pelas próprias condições de preparação e análise do material (taxa de aquecimento, granulometria e quantidade de amostra ensaiada, grau de compactação, etc.).

Especificamente quanto às fases identificadas na presente investigação, Ramachandran (1969) comenta que os aluminatos cálcicos hexagonais mostrariam dois picos endotérmicos a 140-180°C e 230-260°C representando, respectivamente, a desidratação do C_2AH_8 e do C_4AH_{13}. Um outro pico exotérmico próximo de 840°C representaria a recristalização dessas fases. O aluminato cúbico (C_3AH_6) apresentaria picos endotérmicos a 290-320°C e a 460-500°C, sendo o pico próximo de 300°C aquele mais característico. Ainda segundo esse autor, o silicato cálcico mal cristalizado(C-S-H) exibiria, por sua vez, um pico endotérmico ao redor de 140-170°C.

Analisando uma gehlenita pura, Ariizumi (1968) demonstra que o seu termograma é caracterizado por um pico endotérmico a 210°C, representando a liberação da água de estrutura, e outro exotérmico a 940°C, indicando a formação de C_2AS. Ambroise, Murat e Pera (1986) identificam o C-S-H mal cristalizado pelo pico a 127°C e a gehlenita hidratada pelo pico a 217°C.

Com base nas considerações apresentadas, e tendo-se em mente a caracterização difratométrica anteriormente desenvolvida, adotou-se a seguinte interpretação para os picos caracterizados nos termogramas obtidos:

TEMPERATURA DO PICO (°C)	NATUREZA DA REAÇÃO	INTERPRETAÇÃO
70	- Endotérmica	- Perda de água livre
130	- Endotérmica	- Desidratação do C-S-H
160 e 250	- Endotérmica	- Desidratação dos aluminatos cálcicos hexagonais (carboaluminato e C_4AH_{13})
210	- Endotérmica	- Desidratação da gehlenita hidratada
360	- Endotérmica	- Provável decomposição do $Mg(OH)_2$ (contaminação da cal) ou devido a pequenas proporções de C_3AH_6 (não caracterizado pela difratometria de raios X)
490	- Endotérmica	- Desidroxilação do $Ca(OH)_2$
670	- Endotérmica	- Descarbonatação do $CaCO_3$
940 e 980	- Exotérmica	- Nucleação de novas fases (aluminatos e sílico-aluminatos cálcicos) a partir dos materiais pré existentes.

De modo similar ao que foi constatado pela análise por difração de raios X, pode-se, através dos ensaios por ATD-TG, acompanhar a evolução das reações pozolânicas, que se manifestam pela gradativa redução do conteúdo de hidróxido de cálcio da mistura e pela formação de novos compostos hidratados. Entretanto, após o sétimo dia de reação, quando além dos aluminatos hexagonais e do C-S-H tem-se, adicionalmente, a geração de gehlenita hidratada, os picos principais desses compostos tendem a se fundir, originando um único pico a 180°C. Tal fato inviabiliza qualquer tentativa de se determinar as proporções dessas fases nas misturas.

Recorrendo às curvas termogravimétricas, pode-se, todavia, determinar o total de água combinada com os produtos de reação, delimitando-se, para tanto, a perda de massa compreendida entre 80 e 400°C. Da mesma forma, é possível quantificar a perda

de massa relativa à água livre (<80°C) e as perdas devidas ao $Ca(OH)_2$ (400-550°C) e ao $CaCO_3$ (550-800°C). Apresenta-se no Quadro 16 uma síntese dos dados termogravimétricos obtidos com a mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio com o avanço do processo de cura. Os teores de $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$ foram calculados com base nas perdas de massa teóricas desses minerais. Para o cálculo do teor equivalente de $Ca(OH)_2$ admitiu-se que o $CaCO_3$ observado nas misturas tenha se gerado através da carbonatação parcial do $Ca(OH)_2$ livre.

QUADRO 16: Síntese dos dados termogravimétricos obtidos com a mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio com o desenvolvimento das reações pozolânicas.

TEMPO DE REAÇÃO	PERDAS DE MASSA REVELADAS PELAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (%)				PERDAS DE MASSA RECALCULADAS PARA H_2O LIVRE = 0 (%)			TEOR DE $Ca(OH)_2$ (%)	TEOR DE $CaCO_3$ (%)	TEOR DE $Ca(OH)_2$ EQUIVALENTE (*) (%)
	H_2O LIVRE (<80°C)	H_2O COMBINADA (80-400°C)	$Ca(OH)_2$ (400-550°C)	$CaCO_3$ (550-800°C)	H_2O COMBINADA	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$			
1 dia	1,20	3,13	6,97	4,81	3,17	7,05	4,87	29,0	11,1	37,4
2 dias	4,81	5,41	6,13	3,49	5,68	6,44	3,67	26,5	8,4	32,8
3 dias	4,80	7,08	5,28	4,20	7,44	5,55	4,41	22,8	10,0	30,4
7 dias	2,28	10,94	2,89	4,69	11,20	2,96	4,80	12,2	10,9	20,5
14 dias	2,40	13,95	2,28	4,21	14,29	2,34	4,31	9,6	9,8	17,1
21 dias	2,53	14,79	2,04	4,57	15,17	2,09	4,69	8,6	10,7	16,7
28 dias	2,04	14,91	1,80	4,57	15,22	1,84	4,67	7,6	10,6	15,7
2 meses	4,17	14,68	1,44	4,17	15,32	1,50	4,35	6,2	9,8	13,6
3 meses	4,73	15,47	1,42	3,94	16,24	1,49	4,14	6,1	9,4	13,3
6 meses	3,03	17,17	1,35	4,04	17,71	1,39	4,17	5,7	9,5	12,9

(*) Para o cálculo do teor de $Ca(OH)_2$ equivalente considerou-se o $CaCO_3$ como resultante da carbonatação de parte do $Ca(OH)_2$ livre pelo CO_2 atmosférico.

No caso dos experimentos em questão, desenvolvidos sobre uma mistura constituída de argila caulinítica e hidróxido de cálcio em proporções iguais, verifica-se que a velocidade das reações pozolânicas é intensa até aproximadamente 21 dias, passando a partir de então a ocorrer de forma mais lenta. Admite-se que o prosseguimento das reações pozolânicas a idades avançadas esteja limitado principalmente pela gradual densifica

ção da estrutura e pelo isolamento dos "reagentes" pelas bordas de reação cada vez mais espessas.

Os dados apresentados prestam-se, por outro lado, para confirmar que o tempo de cura proposto para a apreciação da atividade pozolânica dos vários materiais (28 dias) é bastante adequado, uma vez que o teor de hidróxido residual a 28 dias pouco difere daquele quantificado nos materiais com 2, 3 ou 6 meses de reação.

Para avaliar a capacidade cimentícia dos produtos da reação pozolânica envolvendo a argila ativada termicamente e o hidróxido de cálcio, decidiu-se submeter as misturas curadas a diferentes idades a ensaios de resistência à compressão. Excepcionalmente, apresenta-se no Quadro 17 os valores individuais de cada determinação, em número de quatro para cada idade, com o intuito de demonstrar a reprodutibilidade e a adequação do método de mini-corpos de prova para os objetivos do presente estudo.

Como critério prático para selação dos valores, resolveu-se desconsiderar aqueles resultados que se afastassem da média dos demais por mais de 1 MPa. A análise dos valores demonstra que a metodologia é adequada, tendo em vista não somente a pequena dispersão dos resultados, mas também o fato de os mesmos refletirem satisfatoriamente o progresso das reações pozolânicas. Os dois valores desconsiderados do Quadro 17 foram obtidos com corpos de prova com grandes bolhas internas, indicativas de um adensamento inadequado.

De forma a possibilitar uma melhor visualização do ganho de resistência dos corpos de prova,apresenta-se na Figura 41 um gráfico correlacionando a evolução dos valores de resistência à compressão com o tempo de cura em água. Confrontando-se os valores mecânicos com os dados difratométricos e térmicos anteriores, conclui-se que as principais fases responsáveis pela resis-

QUADRO 17: Resistência à compressão dos corpos de prova de argila caulinitica ativada a 750°C e hidróxido de cálcio, após vários períodos de cura. A mistura original era composta de proporções equivalentes de argila e hidróxido de cálcio (em massa)

TEMPO DE CURA	NÚMERO DO CORPO DE PROVA	CARGA DE RUPTURA (kgf)	VALOR CORRIGIDO(*) (kgf)	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO		
				kgf/cm²	MÉDIA (kgf/cm²)	MÉDIA(**) (MPa)
1 dia	1	10	9,27	2,95	4,4	0,4
	2	15	14,27	4,54		
	3	18	17,27	5,49		
	4	15	14,27	4,54		
3 dias	1	55	54,24	17,27	17,4	1,7
	2	56	55,24	17,58		
	3	55	54,24	17,27		
	4	56	55,24	17,58		
7 dias	1	255	254,12	80,89	78,17	7,7
	2	260	259,12	82,48		
	3	220	219,14	69,76		
	4	250	249,85	79,53		
14 dias	1	545	543,95	173,14	174,7	17,1
	2	550	548,95	174,73		
	3	555	553,94	176,33		
	4	[400]	[399,04]	[127,02]		
21 dias	1	625	623,90	198,59	202,2	19,8
	2	665	663,88	211,32		
	3	630	628,90	200,18		
	4	625	623,90	198,59		
28 dias	1	730	728,84	232,00	225,6	22,1
	2	695	693,86	220,86		
	3	720	718,84	228,81		
	4	695	693,86	220,86		
60 dias	1	840	838,77	266,99	264,3	25,9
	2	800	798,80	254,26		
	3	855	853,76	271,76		
	4	[715]	[713,85]	[227,22]		

(*) Fator de correção da prensa: $C_{real} = 0,9994 \cdot C_{lido} - 0,72386$

(**) 1 MPa = 10,19 kgf/cm²

[ ] = valores desconsiderados

CONDIÇÕES DE ANÁLISE:

. Corpos de prova: cilindros de 2 x 4cm, capeados com enxofre e de bases paralelizadas

. Proporção pozolana/cal: 1

. Relação água/sólido: 0,65

. Área de suporte: 3,1416 cm²

. Velocidade de carregamento: 150 kgf/20seg

. Escala da prensa: 2000 kg Divisão: 5 kg

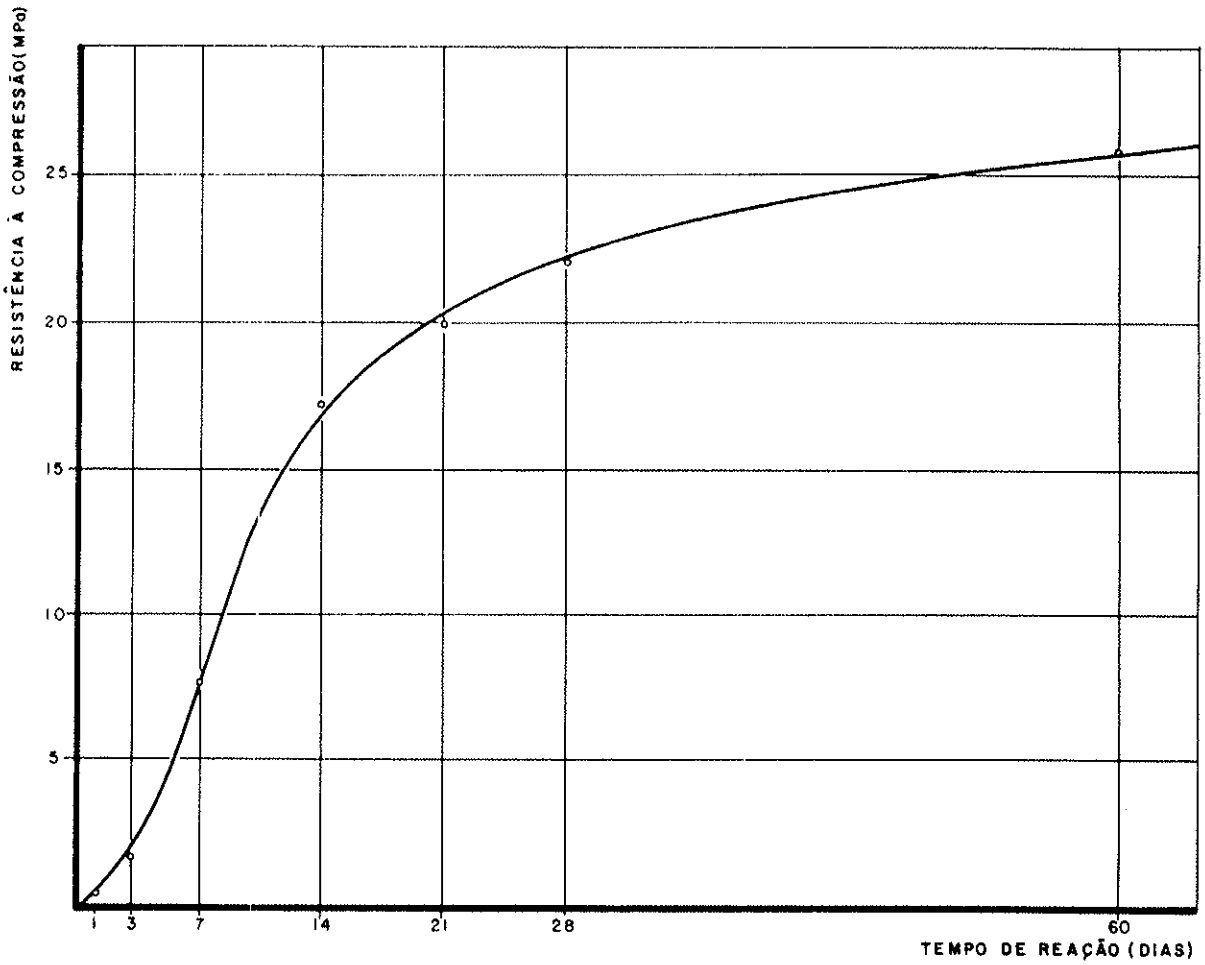


FIGURA 41: Evolução da resistência à compressão dos corpos de prova de metacaulinita e hidróxido de cálcio em função do tempo de cura em água. Caulinita ativada a 750° C; Proporção pozolana/cal = 1 e água/sólido = 0,65.

tência mecânica dos corpos de prova são efetivamente o silicato cálcico hidratado (C-S-H) e a gehlenita hidratada, tendo em vista a íntima correlação entre o desenvolvimento dessas fases e a elevação dos valores de resistência mecânica.

Para possibilitar uma visão mais detalhada da reação pozolânica, julgou-se conveniente acompanhar, por microscopia eletrônica de varredura, a evolução dos produtos de reação formados e, também, o desenvolvimento da microtextura dos materiais curados a diferentes idades.

Nas fotomicrografias apresentadas a seguir procura-se demonstrar as principais etapas dessa reação. Após 1 dia de rea-

ção, observa-se que a estrutura do material exibe uma porosidade relativamente elevada e partículas fracamente interligadas entre si. Todavia, após esse curto período de tempo já se pode visualizar pequenas placas hexagonais de aluminatos cálcicos hidratados, que se desenvolvem junto à superfície da metacaulinita ou, em menor proporção, nos espaços vazios da amostra (Fotos 10 e 11). Embora os aluminatos cálcicos exibam um hábito placóide hexagonal, similar àquele demonstrado pelos cristais de portlandita, a identificação dessa fase ao microscópio eletrônico pode ser realizada sem maiores dificuldades, uma vez que esses cristais são tipicamente secundários e ocorrem como placas de espessura bem inferior à das partículas de $Ca(OH)_2$. Para ilustrar tal diferença, apresenta-se na Foto 12 o arranjo típico dos cristais de portlandita, que se mostram intimamente misturados à argila.

No material ensaiado após o terceiro dia de cura, as placas de aluminatos cálcicos são mais freqüentes, proporcionando, muitas vezes, a união das partículas circundantes (Foto 13). Da mesma forma, o C-S-H aparece melhor desenvolvido, porém ainda restrito, na maioria das vezes, à superfície dos grãos argilosos. O desenvolvimento dessa fase sobre as partículas argilosas confere às mesmas um aspecto muito típico (Foto 14), facilitando sobremaneira a sua identificação ao microscópio eletrônico. Deve-se ressaltar, por outro lado, que nesta etapa a estrutura do material ainda se revela bastante porosa.

Com a diminuição do teor de hidróxido de cálcio da mistura, atinge-se as condições necessárias ao desenvolvimento dos cristais de gehlenita hidratada, os quais, conforme evidenciam os dados difratométricos, já estão presentes no material com 7 dias de idade. De fato, as análises ao microscópio eletrônico de varredura mostram, após esse período de reação, uma textura comparativamente mais compacta, resultado do contínuo desenvolvimento dos produtos de reação. Infelizmente, a gehlenita hidratada tam-

bém se caracteriza por um hábito placóide hexagonal, tornando por vezes difícil a sua identificação em meio aos aluminatos cálcicos. A capacidade de embricamento desses cristais, demonstrada claramente nas Fotos 19 e 20 parece, entretanto, ser bastante característica dessa fase. Supõe-se, efetivamente, que tal propriedade seja um dos fatores responsáveis pelo ganho de resistência dos corpos de prova. Ressalta-se, por outro lado, que aos 7 dias de reação o C-S-H já é expressivo na amostra (Foto 15) e, em função de sua morfologia característica, também contribui para a resistência mecânica do material.

Com o prosseguimento das reações pozolânicas nota-se uma gradual densificação da estrutura, resultado do contínuo desenvolvimento e embricamento dos cristais de gehlenita hidratada e do C-S-H (Fotos 16 a 21).

FOTO 10

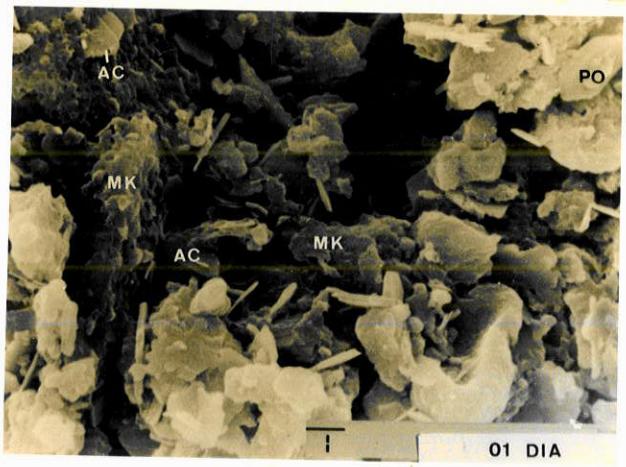


FOTO 11

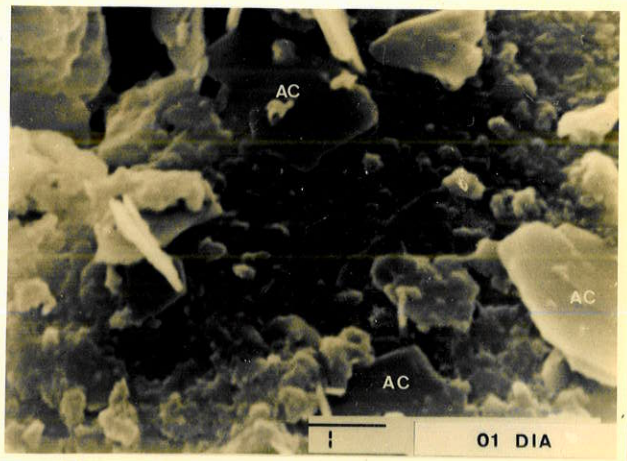


FOTO 12

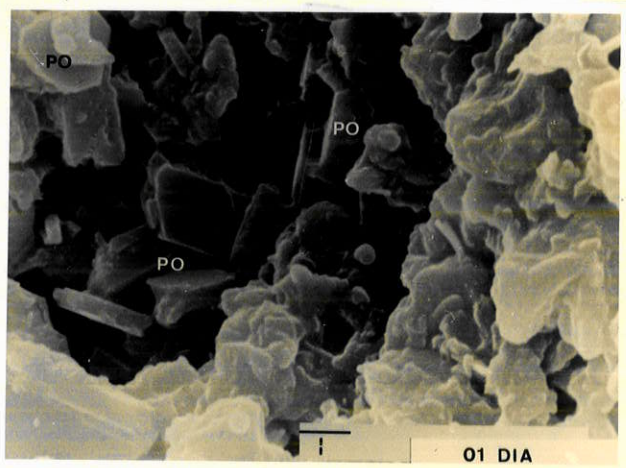


FOTO 13

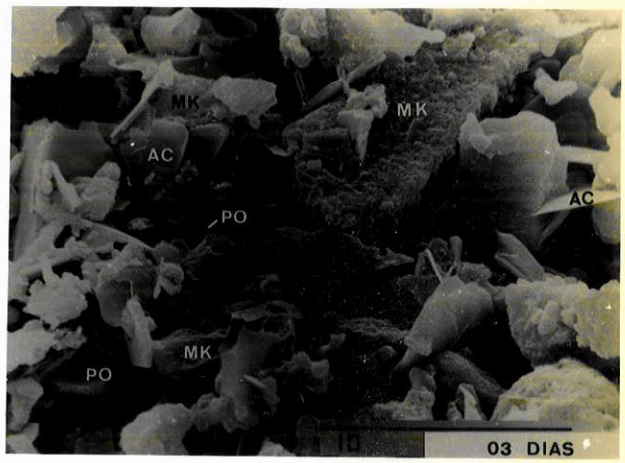


Foto 10 - Aspecto geral da mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio, após 1 dia de reação, mostrando pequenas placas hexagonais de aluminato cálcico hidratado (AC) e a superfície ligeiramente **rugosa** da metacaulinita (MK). Observam-se, ainda, a estrutura porosa do material e cristais de portlandita (PO).

Foto 11 - Detalhe da superfície de uma partícula argilosa (metacaulinita), onde se notam cristais placóides de aluminato cálcico hidratado (AC) e a superfície **rugosa** da mesma, sugerindo o início da formação do C-S-H (1 dia de reação).

Foto 12 - Hábito típico dos cristais de portlandita (PO)-$Ca(OH)_2$ observados após o primeiro dia de reação.

Foto 13 - Aspecto textural do corpo de prova após 3 dias de cura, onde se observam partículas argilosas (MK) recobertas por uma fina camada de silicato cálcico hidratado (C-S-H), cristais de aluminato cálcico hidratado (AC) e cristais de portlandita (PO). Nota-se, adicionalmente, o arranjo pouco coeso das partículas.

Obs.- A escala das fotos é expressa em micrometros.

FOTO 14

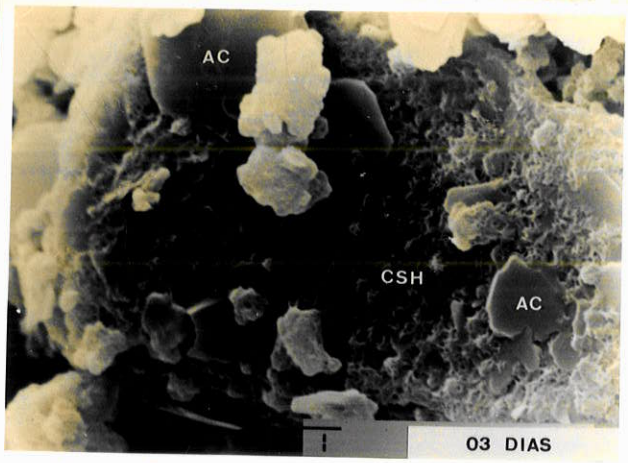


FOTO 15

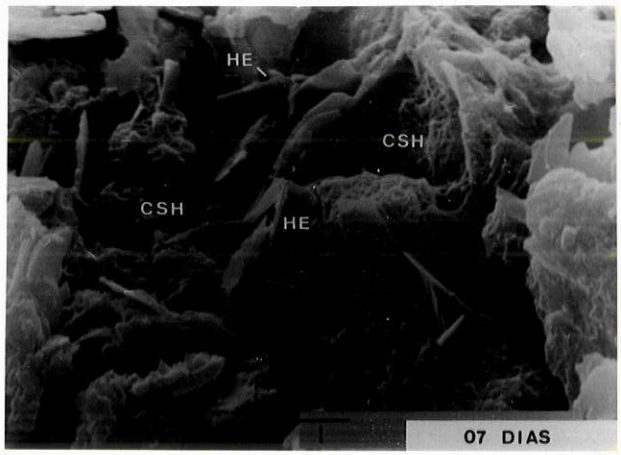


FOTO 16

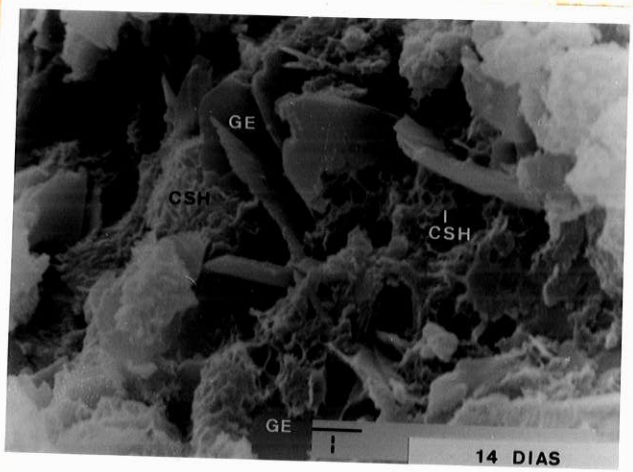


FOTO 17

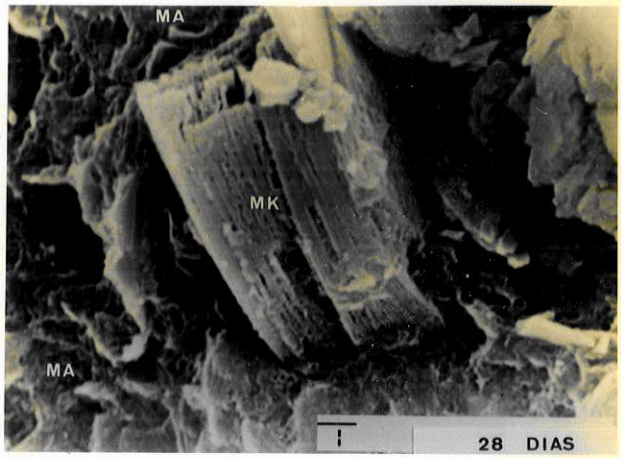


Foto 14 - Partícula de metacaulinita, observada após 3 dias de reação. Em sua superfície se desenvolvem cristais hexagonais e placóides de aluminato cálcico hidratado (AC) e uma fina camada de silicato cálcico hidratado (C-S-H), este último caracterizado por seu arranjo alveolar típico.

Foto 15 - Detalhe do arranjo textural promovido pelo silicato cálcico hidratado (C-S-H) e pelos hidratados hexagonais (HE) ao sétimo dia de reação. A maioria dos cristais placóides focalizados parece ser de gehlenita hidratada.

Foto 16 - Embricamento dos produtos de reação após 14 dias de cura, ilustrando a gradual densificação da estrutura do material; GE = gehlenita hidratada; C-S-H = silicato cálcico hidratado.

Foto 17 - Aspecto da mistura de argila calcinada e hidróxido de cálcio aos 28 dias de reação mostrando a estrutura coesa do material (MA) e uma pilha de cristais residuais de metacaulinita (MK), os quais, em função de suas grandes dimensões, não puderam reagir completamente.

Obs.- A escala das fotos é expressa em micrometros.

FOTO 18

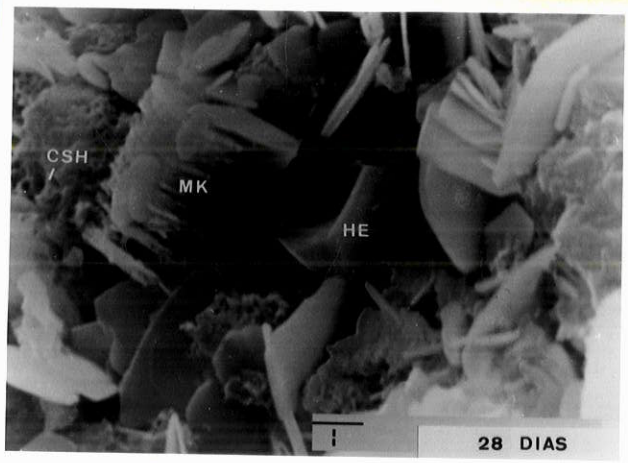


FOTO 19

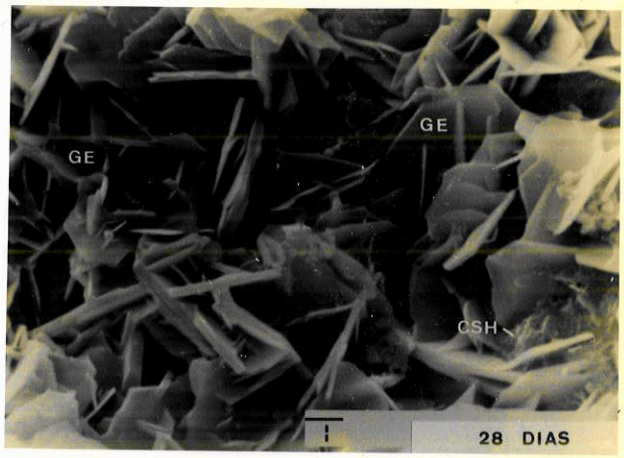


FOTO 20

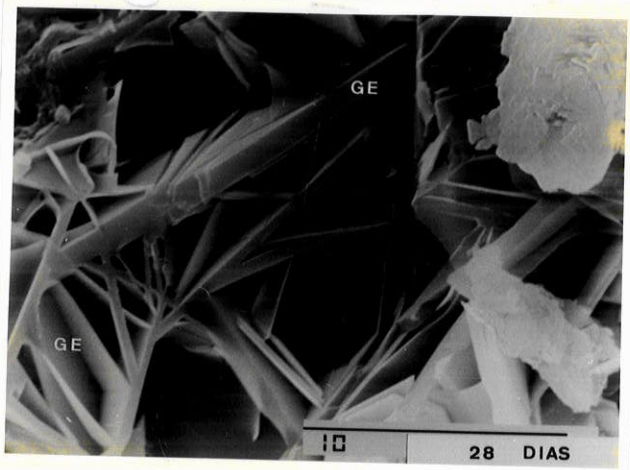


FOTO 21

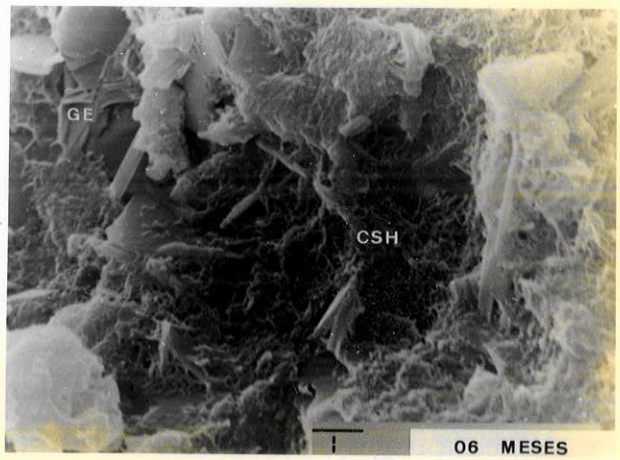


Foto 18 - Detalhe do material curado durante 28 dias, observando-se o íntimo entrelaçamento dos hidratados hexagonais (HE) e do silicato cálcico hidratado (C-S-H). Localmente visualizam-se cristais residuais de metacaulinita (MK).

Foto 19 - Aspecto localizado dos hidratados mostrando o típico embricamento dos cristais de gehlenita hidratada (GE). No canto inferior direito nota-se, adicionalmente, pequena quantidade de C-S-H (28 dias de reação).

Foto 20 - Detalhe dos cristais de gehlenita hidratada (GE), os quais se desenvolveram excepcionalmente bem no interior de um dos poros do corpo de prova. Enfatiza-se, uma vez mais, o entrelaçamento típico dessa fase (28 dias de reação).

Foto 21 - Aspecto do material após 6 meses de reação, atestando a expressiva densificação de sua estrutura.

Obs.- A escala das fotos é expressa em micrometros.

9.2 A Atividade Pozolânica dos Materiais Tratados Termicamente

A Figura 42 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à compressão dos corpos de prova elaborados com os materiais calcinados a várias temperaturas e curados em água durante 28 dias. As amostras foram ensaiadas de forma padronizada, empregando-se quantidades equivalentes de pozolana e hidróxido de cálcio (em massa) e uma relação água/sólido igual a 0,65.

Fundamentando-se em dados difratométricos de raios X, mostra-se no Quadro 18 os produtos de reação formados nas várias misturas. As proporções das diversas fases e do hidróxido residual (portlandita) foram avaliadas em função da intensidade de suas raias de difração características. Tal procedimento não foi contudo aplicado ao C-S-H, uma vez que essa fase caracteriza-se por uma cristalinidade muito baixa (proporcionando raias de difração pouco nítidas) e pelo fato de sua raia principal a 3,07 Å sofrer interferências das raias da calcita (3,04 Å) e da portlandita (3,11 Å). É oportuno ressaltar, entretanto, que os dados apresentados neste Quadro prestam-se tão somente a um estudo comparativo, uma vez que se sabe que, para iguais teores, além dos problemas de cristalinidade e orientação preferencial, as fases de mais alta simetria tendem a exibir raias de difração menos numerosas e mais intensas.

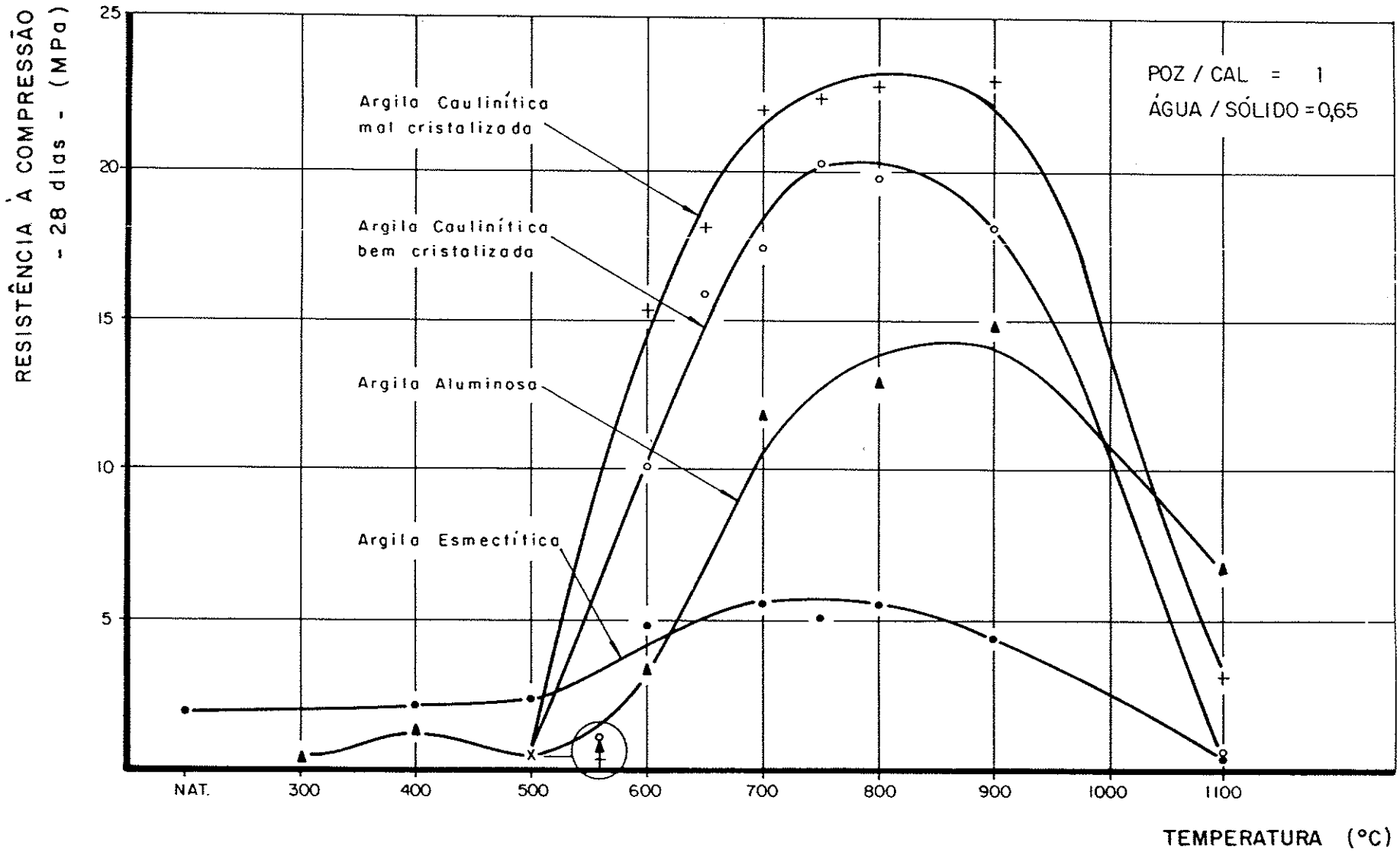


FIGURA 42: Valores de resistência à compressão dos materiais ativados a diferentes temperaturas. Relação pozolana/cal = 1; Proporção água/sólido = 0,65.

QUADRO 18: Produtos de reação e hidróxido de cálcio residual caracterizados após 28 dias de cura nos materiais calcinados a diferentes temperaturas. Relação pozolana/cal = 1 e água/sólido = 0,65.

TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	ARGILA CAULINÍTICA BEM CRISTALIZADA	ARGILA CAULINÍTICA MAL CRISTALIZADA	ARGILA ESMECTÍTICA	ARGILA ALUMINOSA	GIBSITA PURA
nat.	-	-	CH ++ ACH ++ CSH	-	CH ++ ACH > +++++
300	-	-	-	CH ++ ACH +++++ CSH	CH ++ ACH > +++++
400	-	-	CH ++ ACH + CSH	CH ++ ACH ++++ CSH	-
500	CH +++ ACH ++ CSH	CH +++ ACH ++ CSH	CH ++ ACH + CSH	CH ++ ACH ++++ CSH	CH +++ ACH +++
600	CH ++ ACH + GEH + CSH	CH + ACH + GEH ++ CSH	CH + ACH + CSH	CH ++ ACH + GEH < + CSH	-
700	CH + ACH + GEH ++ CSH	CH < + ACH + GEH +++ CSH	CH + ACH + CSH	CH + ACH + GEH + CSH	CH +++ ACH ++
800	CH + ACH + GEH ++ CSH	CH < + ACH + GEH +++ CSH	CH + ACH + CSH	CH + ACH + GEH + CSH	CH +++ ACH ++
900	CH + ACH + GEH ++ CSH	CH + ACH + GEH ++ CSH	CH ++ ACH + CSH	CH + ACH + GEH + CSH	-
1100	CH +++	CH +++	CH +++	CH + ACH + GEH < + CSH	-

SIMBOLOGIA:

ACH = Aluminatos cálcicos hexagonais hidratados (carboaluminato e C_4AH_{13})

GEH = Gehlenita hidratada

CSH = Silicato cálcico hidratado

CH = Portlandita

OBS.: O número de *cruzes* representa a intensidade do pico principal de difração.

Os ensaios elaborados demonstram para as argilas cauliníticas um patamar de ótima reatividade entre 700 e 900°C. Deve-se observar, todavia, que a argila mal cristalizada distingue-se por uma curva mais "aberta" de valores, fato esse atribuído à sua taxa de desidroxilação comparativamente mais elevada (ver Figura 30). Por outro lado, além de exibir uma diferença no tocante à velocidade de desidroxilação, a caulinita mal cristalizada caracteriza-se, adicionalmente, por uma atividade pozolânica ligeiramente superior, conforme atestam não somente os dados de resistência à compressão, mas também o conteúdo de hidratados e o teor de hidróxido de cálcio residual dos corpos de prova. Ressalta-se que, excetuando-se o grau de cristalinidade dos argilominerais cauliníticos, ambas as amostras exibem de fato uma grande similaridade física e composicional, possibilitando atribuir à cristalinidade desses minerais as diferenças observadas na atividade pozolânica.

Ao contrário dos argilominerais cauliníticos, a argila esmectítica mostra um ganho pouco acentuado de reatividade quando ativada termicamente. Acredita-se que este comportamento decorra do fato de que a estrutura da esmectita dioctaédrica não se colapsa completamente com o processo de calcinação e, quando o faz, a temperaturas próximas de 900°C, tem-se rapidamente o reordenamento do material e o surgimento de novas fases cristalinas de reatividades igualmente baixas. Nos experimentos levados a efeito, a amostra revelou um ótimo de atividade pozolânica no intervalo de 650 a 850°C.

Por outro lado, embora a argila esmectítica proporcione materiais de baixa atividade pozolânica, o teor de hidróxido de cálcio residual das pastas é relativamente baixo. Supõe-se, nesse sentido, que parte do cálcio possa ser aceito na estrutura desse argilomineral, para compensação de eventuais cargas, sem necessariamente promover o surgimento de novas fases hidratadas.

Aparentemente concordante com esta suposição é o fato de os materiais calcinados até cerca de 700°C mostrarem um deslocamento do pico principal de difração de 14 Å (amostra natural) ou 10 Å (amostras calcinadas) para 17 Å quando estes são misturados ao hidróxido de cálcio. Da mesma forma, é comum o surgimento de trincas perpendiculares ao comprimento dos corpos de prova, sugerindo uma re-expansão desse argilomineral, mesmo depois de aquecido a temperaturas consideráveis. Essas trincas são especialmente visíveis nos corpos de prova elaborados com a amostra natural e com os materiais calcinados até 500°C.

Apesar da constituição essencialmente caulinítica e gibsítica da argila aluminosa que, a julgar pelas temperaturas de desidroxilação dessas duas fases separadamente, permitia supor uma temperatura de ativação similar ou mesmo inferior àquela exibida pelas caulinitas puras, observa-se que o ótimo de reatividade dessa argila situa-se ao redor de 850-900°C. Este deslocamento do pico de máxima reatividade para temperaturas mais altas deve-se aparentemente ao aumento da refratariedade do material, em função do seu conteúdo de Al_2O_3. Ainda no que se refere à argila aluminosa, salienta-se que, embora seja essa a amostra mais grossa entre as consideradas, a sua atividade pozolânica, quando adequadamente calcinada, é muito superior àquela exibida pela argila esmectítica.

No tocante à gibsita pura, deve-se destacar que os corpos de prova moldados com o material calcinado a temperaturas de 300 a 700°C mostraram uma expansão considerável quando submetidos ao processo de cura em água, fato que inviabilizou a tomada de medidas de resistência à compressão. Acredita-se que a expansão desses corpos de prova esteja relacionada à reconversão da boemita (γ-$Al_2O_3.H_2O$) em gibsita (γ-$Al_2O_3.3H_2O$), uma vez que a intensidade dessa reação expansiva é proporcional ao teor dessa fase, sendo mais intensa nos materiais calcinados a temperaturas

próximas de 500°C. Por outro lado, os valores de resistência à compressão dos corpos de prova moldados com a amostra natural e com a amostra calcinada a 800°C, após 28 dias de cura, são efetivamente pouco expressivos (0,3 e 0,1 MPa, respectivamente), evidenciando que os aluminatos cálcicos hidratados contribuem de forma pouco significativa para a resistência mecânica das pozolanas. Tal constatação vem de encontro aos estudos realizados durante a hidratação do clínquer de cimento portland onde, da mesma forma, verifica-se que os aluminatos cálcicos hidratados pouco participam da evolução da resistência mecânica.

Especificamente quanto à resistência dos corpos de prova de pozolana de argila calcinada e cal, constata-se que a mesma está intimamente relacionada com os teores de C-S-H e de gehlenita hidratada, sugerindo ser o teor de SiO_2 reativo da pozolana um dos fatores que condicionam a qualidade desses materiais.

9.3 A Influência da Proporção Pozolana/Hidróxido de Cálcio

Os ensaios desenvolvidos nesta etapa da pesquisa objetivaram investigar a influência da proporção pozolana de argila/hidróxido de cálcio sobre o desempenho mecânico dos vários materiais e, indiretamente, avaliar a capacidade de fixação de hidróxido de cálcio das várias pozolanas. Excetuando-se a gibsita pura, a qual revelou-se inadequada para utilização como pozolana, as demais amostras foram para este propósito calcinadas no intervalo de temperatura onde se verificou experimentalmente a máxima atividade pozolânica. Nesse sentido, as argilas cauliníticas foram calcinadas a 750°C, a argila esmectítica a 700°C e a argila aluminosa a 850°C. Da mesma forma como nos experimentos anteriores, os ensaios foram desenvolvidos de forma padronizada, empregado-se mini-corpos de prova de 2 x 4 cm, uma relação água/sólido de 0,65 e um tempo de cura de 28 dias. A Figura 43 sintetiza os resultados dos ensaios de resistência à compressão obtidos com os vários materiais.

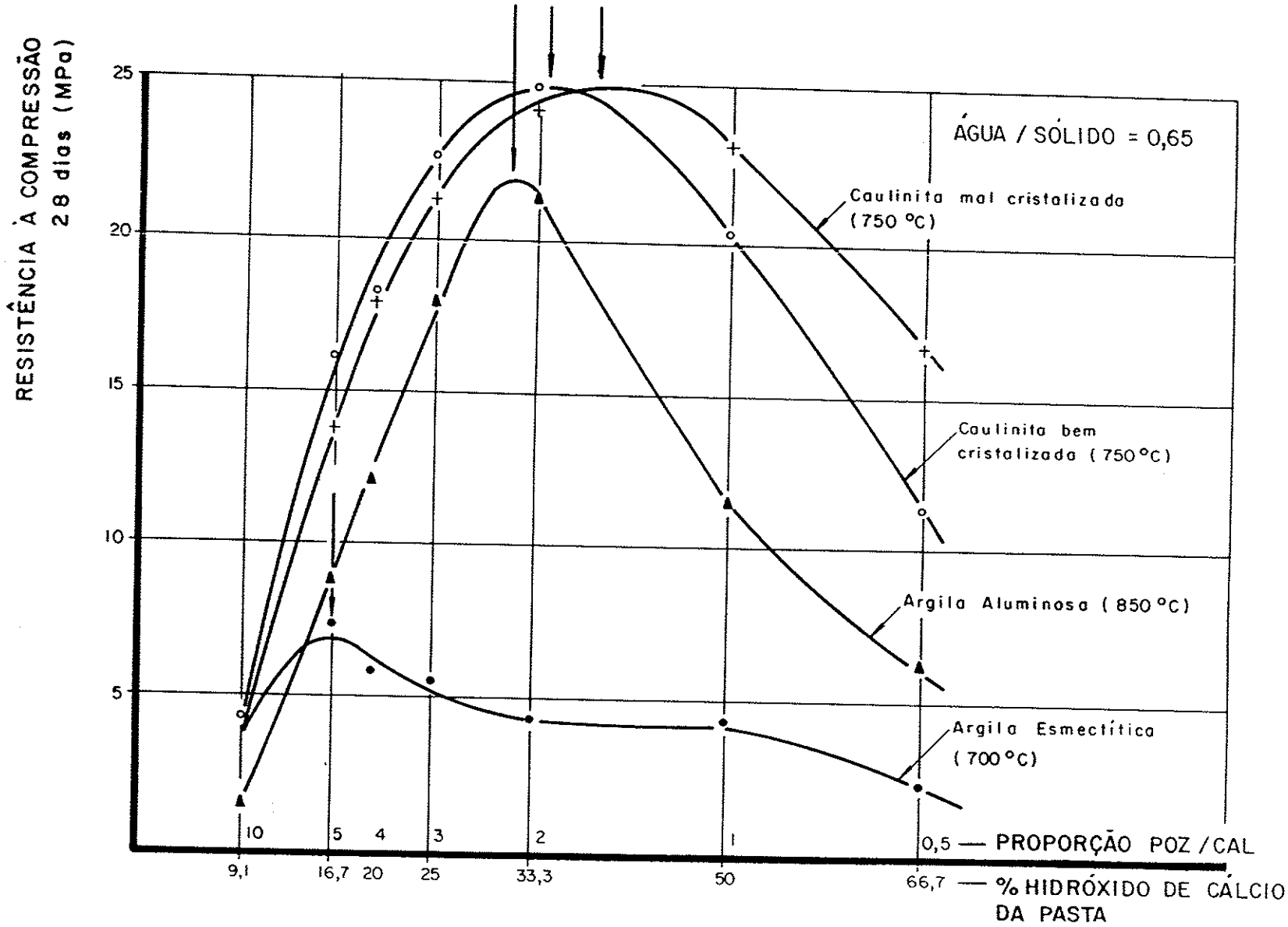


FIGURA 43: Gráfico comparativo mostrando os valores de resistência à compressão das misturas de pozolana de argila calcinada e hidróxido de cálcio em várias proporções. Relação água/sólido = 0,65.

Comparando-se o desempenho das várias pozolanas, constata-se que aquelas de maior reatividade caracterizam-se por valores de resistência à compressão mais expressivos. Observa-se adicionalmente que, em função da maior capacidade de fixação de hidróxido de cálcio dos materiais mais reativos, os seus picos de máxima resistência tendem a se deslocar para a direita no gráfico da Figura 43.

De fato, os estudos complementares por difração de raios X demonstram que o máximo de resistência à compressão para cada pozolana corresponde àquela proporção na qual se tem o maior conteúdo de fases neoformadas e todo o hidróxido de cálcio original foi consumido durante as reações pozolânicas. À direita desse valor, o desenvolvimento da resistência mecânica é limitado pelo excesso de hidróxido de cálcio e, à esquerda, pelo excesso de pozolana das misturas. Ambas as situações levam obrigatoriamente a um menor conteúdo de produtos de reação de propriedades cimentícias e, conseqüentemente, a valores mais baixos de resistência à compressão.

Uma vez que as reações pozolânicas evoluem ao longo do tempo, acredita-se que a posição desses "ótimos de resistência" deva também se alterar em função do tempo de reação considerado, migrando-se gradativamente para a direita à medida em que a pozolana tenha oportunidade de fixar maior quantidade de hidróxido de cálcio. É oportuno lembrar, todavia, que os ensaios anteriormente desenvolvidos evidenciam que após 28 dias as reações pozolânicas já se aproximam de uma condição de equilíbrio, razão pela qual se admite que os máximos observados após esse período de reação não devam se alterar significativamente.

Por outro lado, em função da incompatibilidade entre o hidróxido de cálcio (portlandita) e a gehlenita hidratada, a mineralogia dos produtos de reação varia ligeiramente à medida que se altera a relação pozolana/hidróxido de cálcio das mistu-

ras. Dessa forma, os aluminatos e carboaluminatos cálcicos hexagonais tendem a ocorrer de forma mais intensa nas misturas com excesso de $Ca(OH)_2$ (proporções pozolana/hidróxido de cálcio iguais a 0,5 ou 1), enquanto na situação oposta, onde o $Ca(OH)_2$ é comparativamente menos expressivo, pode-se observar a cristalização da gehlenita hidratada, sem necessariamente ocorrer a cristalização anterior dos aluminatos (proporções iguais ou superiores a 10).

Freqüentemente, nas misturas onde se verifica os mais altos valores de resistência à compressão, os produtos de reação constituem-se principalmente de gehlenita hidratada e de um silicato cálcico hidratado (C-S-H), ocorrendo, em menor proporção,os aluminatos hexagonais (carboaluminato e C_4AH_{13}). Nesse aspecto, a pozolana de argila esmectítica constitui-se uma exceção, uma vez que, em função de sua baixa reatividade, os produtos de reação caracterizados em todas as misturas constituem-se tão somente de pequenas quantidades de aluminatos cálcicos hexagonais e de C-S-H, não se observando a formação de gehlenita hidratada.

Tendo em mente que o máximo de resistência mecânica para cada pozolana está intimamente relacionado com o teor de hidróxido de cálcio que ela consegue fixar no intervalo de tempo considerado, pode-se, indiretamente, determinar o teor de hidróxido de cálcio combinado com cada pozolana após 28 dias de reação. Em função do tempo de cura adotado nos atuais experimentos, admite-se que esses valores não devem divergir significativamente dos totais que essas pozolanas potencialmente fixarão após longos períodos de reação.

Partindo-se dessa premissa, conclui-se que a caulinita bem cristalizada e adequadamente ativada pode fixar o equivalente a 50% de sua massa de $Ca(OH)_2$, enquanto que para a caulinita mal cristalizada, de reatividade pouco superior, esse valor atinge aproximadamente 60% de sua massa original. A argila aluminosa

fixa o equivalente a 40% de sua massa, enquanto a pozolana obtida com a argila esmectítica, de menor reatividade, consegue tão somente combinar o equivalente a 20%.

9.4 A Influência do Teor de Quartzo

Muito embora se constitua em uma das principais fases mineralógicas associadas aos materiais argilosos, o quartzo tem sido considerado, em função de sua elevada estabilidade físico-química, uma fase pozolanicamente inerte. Por outro lado, a sua expressiva dureza também se constitui outro aspecto negativo normalmente destacado na literatura especializada.

Os ensaios desenvolvidos nesta etapa objetivaram verificar se o quartzo pode ser efetivamente considerado uma fase pozolanicamente inerte e, em caso afirmativo, determinar a magnitude de sua influência sobre os resultados de atividade pozolânica dos materiais argilosos ativados termicamente. Para a análise desses aspectos decidiu-se elaborar misturas artificiais com teores variados de quartzo e de argila calcinada. Para a composição das misturas empregou-se uma argila caulinítica bem cristalizada e de elevada pureza (95%),ativada a temperatura de 750°C, e uma areia quartzosa proveniente da Formação Botucatu (Mineração Jundu), que exibe um teor de quartzo de aproximadamente 99%, sendo o 1% restante constituído quase que exclusivamente de grãos de feldspato. Na argila selecionada, os 5% restantes são devidos à ocorrência de uma mica de granulação fina (sericita).

De forma a manter aproximadamente constante a quantidade de água necessária para a obtenção da consistência "normal" das misturas, submeteu-se a areia quartzosa a uma moagem em moinho de discos, até uma finura compatível com a da argila. A atividade pozolânica das várias misturas foi determinada de acordo com o procedimento preconizado pela NBR 5751/77.

Os resultados dos ensaios de massa específica, área específica e resíduo na peneira de 325 "mesh" (45 μm) da caulinita calcinada a 750°C e do quartzo moído constam do Quadro 19.

QUADRO 19: Valores de massa específica, área específica e resíduo na peneira de 45 μm da caulinita ativada termicamente e do quartzo moído.

ENSAIO	CAULINITA CALCINADA A 750°C (METACAULINITA)	QUARTZO MOÍDO
Massa específica ($Mg.m^{-3}$)	2,51	2,64
Área específica *Blaine* ($m^2.kg^{-1}$)	1141	1076
Resíduo na peneira de 45μm (via úmida) (%)	12,1	20,5

O Quadro 20 apresenta as composições das várias argamassas, bem como os valores de resistência à compressão das mesmas após 7 dias de cura acelerada (55°C).

QUADRO 20: Proporcionamento e resistência à compressão das misturas envolvendo caulinita calcinada a 750°C (metacaulinita) e quartzo finamente moído.

PROPORÇÃO METACAULINITA (Mk)/ QUARTZO MOÍDO (Qz)	MASSA DOS MATERIAIS (g)					RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 7 DIAS (MPa)
	METACAULINITA	QUARTZO MOÍDO	HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	AREIA (1)	ÁGUA (2)	
100% Mk/0% Qz	215,1	-	96	864	238	13,5
60% Mk/40% Qz	131,6	87,8	96	864	204	10,5
20% Mk/80% Qz	44,7	179,0	96	864	182	8,1
0% Mk/100% Qz	-	226,3	96	864	174	0,5

(1) Areia quartzosa proveniente de Mineração Jundu S.A. (Formação Botucatu), de características geométricas, físicas e mineralógicas similares às da *Graded Ottawa Sand*, na granulometria especificada pela norma ASTM C 778-80a (Seção 4.2).

(2) Água para obter argamassa com índice de consistência igual a 110 ± 5% (205-215mm), segundo a norma ASTM C 109-80 (Seção 8.3).

Os dados tabelados evidenciam que o quartzo associado às pozolanas de argilas calcinadas constitui de fato uma fase indesejável, não somente por sua elevada dureza, mas principalmente por limitar sensivelmente a atividade pozolânica desses materiais.

O caráter pozolanicamente inerte dessa fase foi comprovado pelos estudos complementares por difração de raios X e análises termodiferenciais e termogravimétricas, que não revelaram qualquer produto de reação na mistura constituída exclusivamente de quartzo finamente moído e hidróxido de cálcio. Relata-se que os produtos caracterizados nas demais misturas submetidas a este método acelerado de avaliação da atividade pozolânica são muito similares àqueles anteriormente descritos para o processo de cura em condições ambientes, constituindo-se de aluminatos cálcicos hidratados, gehlenita hidratada e de um silicato cálcico hidratado.

Uma análise pormenorizada dos produtos de reação revela, entretanto, que no processo acelerado de cura (55°C) ocorre, em função da temperatura mais elevada, a formação adicional de um aluminato cálcico cúbico (C_3AH_6), caracterizado por uma distância interplanar principal de 5,1 Å e por um pico endotérmico próximo de 330°C nos termogramas. Finalmente, deve-se registrar que nas amostras curadas a 55°C essa fase cúbica pode efetivamente chegar a predominar sobre os aluminatos cálcicos hexagonais (carboaluminato e C_4AH_{13}), fases essas características do processo de cura em condições ambientes.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A eficiência das pozolanas de argilas calcinadas na fixação e redução do hidróxido de cálcio das pastas hidratadas de cimento tem proporcionado a obtenção de materiais com características tecnológicas diferenciadas, superiores em alguns aspectos aos próprios cimentos portland não aditivados. Efetivamente, quando adequadamente preparadas e misturadas ao cimento, as pozolanas de argilas permitem superar alguns dos principais inconvenientes dos cimentos portland comuns, principalmente aqueles relacionados com o alto pH e reserva alcalina, o calor de hidratação e o conteúdo de C_3A. Além disso, proporcionam concretos de menor permeabilidade, resistência mecânica superior a longas idades (> 90 dias), maior durabilidade quando expostos a meios agressivos e, também, com menor possibilidade de exibirem reações expansivas do tipo álcali-agregado, dentre outras características. Por outro lado, alguns autores comentam que as argilas calcinadas, por requererem uma maior quantidade de água para uma mesma trabalhabilidade que outros tipos de pozolanas, podem provocar uma maior retração por secagem.

Deve-se destacar, adicionalmente, que apesar de demandar uma quantidade significativa de energia (600-700 kcal/kg de pozolana), a ativação térmica de argilas para fins pozolânicos representa uma economia nos custos energéticos de fabricação dos cimentos, tendo-se em vista que a obtenção de um quilograma de clínquer exige atualmente cerca de 750-900 kcal nos fornos via seca e aproximadamente 1100-1500 kcal naqueles operados por via úmida.

As pozolanas de argilas calcinadas brasileiras derivam de matérias-primas cauliníticas, portadoras de teores variáveis

e por vezes significativos de quartzo. Em caráter bastante subordinado, essas matérias-primas exibem ainda a associação de feldspatos, micas, gibsita, óxidos e hidróxidos de ferro, matéria orgânica e, excepcionalmente, carbonatos de cálcio e magnésio (calcita e dolomita) e pequenas quantidades de sílica amorfa (carapaças de microorganismos).

O desenvolvimento das propriedades pozolânicas dos materiais argilosos é função principalmente da natureza e conteúdo do argilomineral presente, das condições de calcinação e da finura do produto. A atividade pozolânica desses materiais está também limitada pelo conteúdo de fases pozolanicamente inertes que ocorrem associadas aos mesmos, caso específico do quartzo. Mineralogicamente, a ativação térmica das argilas representa a introdução de modificações e desarranjos na estrutura dos argilominerais, que ao final se manifestam pela perda de sua água de cristalização e pela formação de um material atomicamente desarranjado, com alto grau de desordem cristalina.

Os estudos desenvolvidos possibilitam verificar que as argilas cauliníticas são realmente aquelas mais propícias à fabricação de pozolanas. A reatividade dos argilominerais cauliníticos está intimamente relacionada com a geração de metacaulinita, fase essa de elevado grau de desordem cristalina, amorfa aos raios X, que ocorre como pseudomorfo da caulinita. É interessante observar que as caulinitas bem e mal cristalizadas comportam-se de maneira distinta quando submetidas à ativação térmica, com a caulinita mal cristalizada caracterizando-se por uma taxa de desidroxilação e uma atividade pozolânica ligeiramente superiores. Os experimentos levados a efeito apontam o intervalo de 700 a 900°C como aquele mais adequado para a ativação desses materiais, mostrando boa concordância com os dados da literatura e com o intervalo sugerido pela norma indiana IS 1344 de 1968 (700 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.

Distintamente das argilas caulinítícas, a argila esmectítica ensaiada evidenciou um ganho pouco acentuado de reatividade quando submetida a calcinação. A baixa reatividade do argilomineral esmectítico dioctaédrico decorre aparentemente da manutenção parcial de sua estrutura, mesmo quando calcinado a temperaturas da ordem de 700-800°C. De fato, a estrutura desse argilomineral somente irá colapsar completamente a temperaturas próximas de 900°C, quando então se observa a formação de novas fases cristalinas, de atividades pozolânicas igualmente pouco significativas. A calcinação no intervalo de 650 a 850°C mostrou-se a mais adequada para a ativação desse argilomineral.

Ainda com respeito ao argilomineral esmectítico, deve-se ressaltar que, embora o mesmo possa fixar uma certa quantidade de hidróxido de cálcio e gerar novas fases de propriedades cimentícias, os valores de resistência mecânica dos corpos de prova elaborados com esta pozolana são sensivelmente inferiores aos obtidos com as demais amostras. Acredita-se, nesse sentido, que parte do cálcio fixado seja utilizado para compensar eventuais cargas do seu retículo, conforme sugere a sua re-expansão para 17 Å, mesmo após o argilomineral ter sido calcinado a temperaturas relativamente elevadas. Essa re-expansão é particularmente intensa nos materiais calcinados até 500°C, proporcionando a formação de trincas expressivas nos corpos de prova. O elevado teor de Fe_2O_3 desse argilomineral constitui, por outro lado, outra característica indesejável, uma vez que o processo de calcinação em atmosfera oxidante leva à obtenção de um produto de tonalidades avermelhadas. Quando misturado ao cimento portland, este material pode promover mudanças acentuadas na coloração do produto, dificultando a sua aceitação pelo mercado consumidor e, em casos extremos, podendo provocar o surgimento de manchas no concreto.

A argila aluminosa, constituída de caulinita e gibsita em proporções aproximadamente iguais, revelou-se bastante adequada ao processo de ativação térmica, possibilitando a obtenção de um material com atividade pozolânica considerável. Salienta-se, entretanto, que o maior conteúdo de Al_2O_3 da argila conferiu à mesma uma maior refratariedade, deslocando o seu ótimo de reatividade para temperaturas um pouco mais elevadas (850-900°C).

No tocante à gibsita pura, deve-se destacar que os corpos de prova moldados com o material calcinado a temperaturas de 300 a 700°C exibiram uma expansão significativa quando submetidos ao processo de cura em água, fato esse atribuído à reconversão parcial da boemita (γ-$Al_2O_3.H_2O$) em gibsita (γ -$Al_2O_3.3H_2O$). Mesmo aqueles materiais isentos de expansão (amostras natural e calcinada a 800°C) mostraram uma resistência à compressão muito baixa, atestando ser este material impróprio para a fabricação de pozolanas. Apesar desta constatação, os ensaios realizados com a gibsita pura serviram para demonstrar que os aluminatos cálcicos hidratados pouco contribuem para a evolução de resistência mecânica das misturas de pozolana e cal.

Os ensaios de otimização da proporção pozolana/hidróxido de cálcio possibilitaram verificar que a caulinita bem cristalizada e adequadamente ativada pode fixar o equivalente a 50% de sua massa de $Ca(OH)_2$, enquanto a caulinita mal cristalizada, de reatividade pouco superior, consegue combinar o equivalente a 60% de sua massa. A argila aluminosa fixa o equivalente a 40% de sua massa, e a pozolana obtida com a argila esmectítica, de menor reatividade, consegue tão somente combinar o equivalente a 20%.

Similarmente ao observado durante a hidratação do cimento portland, verifica-se que as reações pozolânicas envolvendo argilas ativadas termicamente e o hidróxido de cálcio são, em essência, 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), os argilominerais encontram-se em forte desequilíbrio físico-químico, proporcionando, a nível de superfície das partículas, a dissolução do silício e do alumínio. Numa etapa posterior, e em função da grande disponibilidade de cálcio desse meio, observa-se a cristalização de aluminatos, silicatos e alumino-silicatos de cálcio hidratados, típicos produtos da reação pozolânica.

Os estudos desenvolvidos evidenciam que a ativação térmica estimula a instabilidade dos materiais argilosos em meio alcalino, acelerando e tornando ainda mais intensa a reação pozolânica. Os ensaios por microscopia eletrônica de varredura demonstram que nas misturas contendo hidróxido de cálcio e argilas calcinadas essa reação é praticamente imediata. De fato, após 1 dia de reação já se pode visualizar nítidos produtos de reação recobrindo as partículas argilosas. Com o prosseguimento da reação, os produtos que inicialmente formavam uma película sobre as partículas argilosas começam a se desenvolver também nos espaços vazios da amostra, unindo as partículas do material e possibilitando uma gradual densificação de sua estrutura e um ganho crescente de resistência mecânica.

Através de ensaios difratométricos de raios X e por ATD-TG, constata-se que, em condições ambientes, os produtos da reação pozolânica dessas misturas constituem-se de aluminatos cálcicos hidratados hexagonais (carboaluminato e C_4AH_{13}), gehlenita hidratada (C_2ASH_8) e de um silicato cálcico hidratado mal cristalizado (C-S-H). Sob condições de cura acelerada (55°C) pode-se

reconhecer, adicionalmente, a presença de um aluminato cúbico (C_3AH_6). Excetuando-se a gehlenita hidratada, que aparentemente não se desenvolve a partir da hidratação direta das fases do clínquer, as demais fases identificadas são aquelas características da hidratação do clínquer portland.

A proporção e a seqüência de formação dessas fases dependem da reatividade e do quimismo da pozolana, do tempo de reação considerado e, também, da proporção pozolana/cal adotada. Com efeito, a gehlenita hidratada e a portlandita são fases que, sob condições de equilíbrio, não devem ocorrer 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 posterior, 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.

Confrontando-se os dados mecânicos com a mineralogia dos hidratados formados nas várias amostras, conclui-se que os principais responsáveis pela resistência mecânica das misturas de pozolana de argila e hidróxido de cálcio são efetivamente o C-S-H e a gehlenita hidratada, tendo em vista a íntima correlação entre o desenvolvimento dessas fases e a elevação dos valores de resistência à compressão dos corpos de prova. Com base no quimismo dessas fases, admite-se que, em igualdade de condições, as pozolanas mais silicosas devam exibir melhores desempenhos mecânicos, muito embora até um certo limite o Al_2O_3 não pareça ser

prejudicial. Entretanto, quando em teores elevados, o Al_2O_3 estimula a formação de aluminatos cálcicos hidratados, os quais, conforme destacado anteriormente, pouco contribuem para o desenvolvimento da resistência mecânica. Aparentemente concordante com esta conclusão é a recomendação da norma indiana 1344/68 que estipula um mínimo de 40% de SiO_2 para as argilas calcinadas.

Finalizando, vale destacar que apesar do maior custo de obtenção em relação a outros materiais pozolânicos, as argilas calcinadas apresentam tendência futura de maior participação na fabricação de cimentos pozolânicos, seja pela distribuição restrita das cinzas volantes e das pozolanas naturais, seja em função da vasta ocorrência de jazimentos argilosos em nosso país. Nesse sentido, as considerações apresentadas nesta pesquisa vêm proporcionar uma visão mais detalhada dos mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas, permitindo uma seleção mais criteriosa dos materiais disponíveis em cada situação e, também, uma otimização de suas características, particularmente de suas reatividades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBROISE, J.; MURAT, M. & PERA, J. - 1985a - **Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV - Experimental conditions for strength improvment on meta-caolinite minicylinders.** Cement and Concrete Research, Elmsford, **15**(1):83-8.

_____ - 1985b - **Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V - Extension of the research and general conclusions.** Cement and Concrete Research, Elmsford, 15(2):261-8.

_____ - 1986 - **Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals. Silicates Industriels,** Mons, **51**(7/8):99-107.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) - 1950 - **Symposium on use of pozzolanic materials in mortars and concrete.** Philadelphia. (STP 99).

_____ - 1980 - **Compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or 50mm cube specimens); C109-80.** Philadelphia. part 13.

_____ - 1985 - **Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete; C618.** In: _____. **1985 annual book of ASTM standards.** Philadelphia. v.04.02, p.382-5.

_____ - 1987 - **Standard sand; C778-80a.** Philadelphia. v.04.01.

ANDRIOLO, F.R. - 1975 - **A utilização de pozolana na construção do conjunto hidroelétrico de Urubupungá.** São Paulo, Centrais Elétricas.

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.II-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.** São Paulo, ABCP/MIC.

_____. Depto. de Química - 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, agosto. (Anexo nº 4).

_____. Divisão de Tecnologia do Cimento. Departamento de Físico-Química - 1984 - **Curso de microscopia de clínquer de cimento portland.** São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1977 - **Cimentos - Método de determinação de atividade pozolânica em pozolanas; NBR 5751.** Rio de Janeiro.

_____ - 1977 - **Pozolanas - Determinação do índice de atividade pozolânica com cimento portland; NBR 5752.** Rio de Janeiro.

_____ - 1979 - **Ensaios de cimento portland; NBR 7215.** Rio de Janeiro.

_____ - 1980 - **Cimento portland de alto-forno; NBR 5735.** Rio de Janeiro.

_____ - 1980 - **Cimentos - Método de determinação de atividade pozolânica em cimento portland pozolânico; NBR 5753.** Rio de Janeiro.

_____ - 1984 - **Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da área específica; NBR 7224.** Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - 1986 - **Cimento portland pozolânico; NBR 5736.** Rio de Janeiro.

BARNES, P.; FENTIMAN, C.H. & JEFFERY, J.W. - 1980 - **Structurally related dicalcium silicate phases. Acta Cryst., A36:** 353-6.

BARRETO, A.M. - 1986 - **Estrutura do consumo energético na indústria brasileira de cimento.** In: **CONGRESSO Brasileiro de Cimento, 1º.**

BASÍLIO, F.A. - 1983 - **Cimento portland.** 5.ed.rev.atual. São Paulo, ABCP, (ET-28).

BATTAGIN, A.F. - 1987 - **Características da escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos portland brasileiros.** São Paulo, ABCP.

BOGUE, R.H. - 1947 - **The chemistry of portland cement.** New York, Reinhold.

BUCHER, H.R.E. - 1985 - **Falsa pega em cimentos.** In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Reunião de Técnicos da Indústria do Cimento, 36ª,** São Paulo, julho. v.1, Anexo nº 2.

CALLEJA, J. - 1958 - **Las puzolanas.** Madrid, Instituto Eduardo Torroja.

CAMPOS, T.W. & SOUZA SANTOS, H. - 1978 - **Estudo comparativo das mulitas formadas a partir da haloisita de Capão Bonito e do mineral caulinítico especial de Piedade, Estado de São Paulo. Cerâmica,** São Paulo, **24**(97):1-15, jan.

CASTRO SOBRINHO, J.F. - 1970 - **Pozolana como material de construção: sua fabricação artificial em Urubupungá.** São Paulo, Centrais Elétricas.

COUTINHO, A.S. - 1958 - **Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos.** Lisboa, LNEC. (Memória nº 136).

DAVIS, A.C. - 1934 - **Portland cement.** London, Concrete Pub.

DRON, R. - 1974 - **Experimental and theoretical study of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system.** In: **INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 6th,** Moscow. v.5, p.245-53.

FORMOSO, M.L.L. - 1980 - **Difratrometria de raios X.** In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Núcleo RS/SC. **CONGRESSO Brasileiro de Geologia, XXXI,** Santa Catarina. (Bol. nº 4).

FRATINI, N. - 1954 - **Controllo chimico dei cementi pozzolanici. Ann. Chim., 44**(9):709, Set.

_____ & TURRIZIANI, R. - 1954 - **Contributo alla conoscenza di un silico-alluminato idrato di calcio (composto di Strätling). La Ricerca Scientifica, 24**(8):1654-7.

FUNDAL, E. - 1979 - **The burnability of cement raw mixes. World Cement Technology,** London, 10(6):195-204, July/Aug.

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,** Elmsford, **16**(6):813-22.

GITAHY, H.S. - 1963 - **O problema dos agregados para os concretos da barragem de Jupiá.** São Paulo, IPT.

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,** London. p.1-29.

HANSEN, E.K. - 1983 - **Introduction to cement technology.** Copenhagen, F.L. Smidth.

HUTCHINSON, C.S. - 1974 - **Laboratory handbook of petrographic techniques.** New York, John Wiley.

INDIAN STANDARDS INSTITUTION (IS) - 1968 - **Specification for burnt clay pozzolana; IS 1344.** New Delhi.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Divisão de Edificações (IPT/Ded) - 1983 - **Tecnologia de aditivos: curso realizado de 21 a 25 de março de 1983.** São Paulo. v.1.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA - 1987 - **Powder diffraction file.** Swathmore. v.1, v.3.

JAWED, I.; SKALNY, J. & YOUNG, J.F. - 1983 - **Hydration of portland cement.** In: BARNES, P., ed. **Structure and performance of cements.** London, Applied Science. p.237-317.

KIHARA, Y. - 1983 - **O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade.** São Paulo, Instituto de Geociências. (Tese de Doutoramento).

_____ - 1986a - **Potencialidade dos materiais pozolânicos no Brasil.** In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **SIMPÓSIO Nacional de Cimento, Concreto e Agregados, 4º,** São Paulo.

_____ - 1986b - **Reação álcali-agregado: aspectos mineralógicos.** In: **SIMPÓSIO Nacional de Agregados, 1º,** São Paulo , Escola Politécnica, jun.

_____ & SHUKUZAWA, J.K. - 1982 - **Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil. Cerâmica,** São Paulo, 28(145): 15-24, jan.

_____ & VALARELLI, J.V. - 1975 - **Estudo de clínqueres de cimento portland brasileiros por microscopia óptica. Rev. Bras. de Tecnologia, 6:** 207-16.

_____; BATTAGIN, A.F.; MARCIANO JUNIOR, E. & SHUKUZAWA, J. K. - 1983 - **Aptidão à clinquerização de farinhas de cimento: Fator de controle e qualidade do cimento.** 2.ed.rev.atual. São Paulo, ABCP. (ET-48).

LEA, F.M. - 1938 - **The chemistry of pozzolans.** In: **SYMPOSIUM on the Chemistry of Cement,** Stockholm.

_____ - 1970 - **The chemistry of cement and concrete.** 3.ed. London, Edward Arnold.

LOCHER, F.W.; RICHARTZ, W. & SPRUNG, S. - 1976 - **Setting of cement. Part 1. Reaction and development. Zement-Kalk-Gips,** Wiesbaden, **29**(12):257-61.

LOPES, F.P. & SOUZA SANTOS, H. - 1982 - **Microscopia e difração eletrônicas de fases de altas temperaturas de uma caulinita especial de Piedade - SP. Cerâmica,** São Paulo, **28**(145):25-30, jan.

MACKENZIE, R.C. - 1970 - **Differential thermal analysis.** London, Academic Press. 2vol.

MAKI, I & CHROMY, S. - 1978 - **Microscopic study on the polymorphism of Ca_3SiO_5. Cement and Concrete Research,** Elmsford, **8**(4): 407-14.

MASSAZZA, F. - 1976 - **Chimica delle aggiunte pozzolaniche e dei cementi di miscela. Il Cemento,** Roma, **73**(1):3-38, gen./mar.

MEETING for the Study and Application of Pozzolanas. - 1953 - **Ann. Chim.,** Rome, **44**:569.

MIELENZ, R.C.; WITTE, L.P. & GLANTZ, O.J. - 1950 - **Effect of calcination on natural pozzolans.** In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **Symposium on use of pozzolanic materials in mortars and concrete.** Philadelphis. (STP 99) p.43-92.

MURAT, M. - 1983a - **Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I - Preliminary investigation on metakaolinite. Cement and Concrete Research,** Elmsford, **13** (2):259-66.

MURAT, M. - 1983b - II - **Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite.** Cement and Concrete Research, Elmsford, 13(4):511-8.

_____ - & COMEL, C. - 1983 - **Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III - Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite.** Cement and Concrete Research, Elmsford, 13(5):631-7.

NEGRO, A. & STAFFERI, L. - 1979 - **The hydration of calcium ferrites and calcium aluminoferrites.** Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, 32(2):83-8, feb.

NEVILLE, A.M. - 1982 - **Cimento portland** In: _____. **Propriedades do concreto;** trad. Salvador E.Giamusso. São Paulo, PINI. p.1-61.

PAPADAKIS, M. & VENUAT, M. - 1968 - **Empleo en los cementos y hormigones.** In: _____. **Fabricacion, caracteristicas y aplicaciones de los diversos tipos de cemento.** Barcelona, Técnicos Associados. p.170-1.

RAMACHANDRAN, V.S. - 1969 - **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry.** New York, Chemical Pub.

RUAS, A.P.L. - 1977 - **Produção de pozolana artificial.** In: **REUNIÃO de Técnicos da Indústria de Cimento, 25ª,** São Paulo, ABCP.

SAAD, M.N.A.; ANDRADE, W.P. & PAULON, V.A. - 1983a - **Propriedades do concreto massa contendo pozolana de argila.** In: INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO (IBRACON). **Colóquio sobre concreto massa,** São Paulo.

_____; OLIVEIRA, P.J.R. & SALLES, F.M. - 1983b - **Avaliação das propriedades pozolânicas de argilas e cinzas volantes.** 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.

_____ & _____ - 1986 - **Concreto e seus materiais: propriedades e ensaios.** São Paulo, PINI.

SCHULTZ, L.G. - 1968 - **Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. Clays and Clay Minerals,** 17: 115-49.

SHUKUZAWA, J.K. - 1986 - **Influência das condições de resfriamento na microestrutura do clínquer e nas propriedades do cimento portland. Cerâmica,** São Paulo, 32(200):219-22, set.

_____ & ZAMPIERI, V.A. - 1986 - **Os ataques químicos e sua importância no estudo microscópico do clínquer de cimento portland. Cerâmica,** São Paulo, 32(200):215-8, set.

SOUZA SANTOS, P. - 1966 - **Argilas para pozolanas. Cerâmica,** São Paulo, 12(47/48):294-311, set./dez.

_____ - 1975 - **Tecnologia de argilas.** São Paulo, Edgard Blücher. 2v.

TAKEMOTO, K. & UCHIKAWA, H. - 1980 - **Hydration of pozzolanic cement.** In: **INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th,** Paris, v.1, p.IV-2/1-2/26.

TAVASCI, B.; MASSAZZA, F. & COSTA, U. - 1980 - **Anisotropic forms of C_3A: phase relations.** In: **INTERNATIONAL Congress on the Chemistry of Cement, 7th,** Paris. v.4, p.432-7.

TAYLOR, H.F.W. - 1964 - **The chemistry of cements.** London, Academic Press. 2v.

THOREZ, J. - 1976 - **Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy.** Dison, G. Lelotte.

TURRIZIANI, R. & SCHIPPA, G. - 1954 - **Analisi termica differenziali dei prodotti di reazione del caolino disidratato con idrato di calcio.** La Ricerca Scientifica, 24(2):366-74.

UCHIKAWA, H. - 1986 - **Hydration of blended cement.** In: **CONGRESSO Brasileiro de Cimento, 1º,** São Paulo.

WOLTER, A. - 1985 - **Influence of the kiln system on the clinker properties.** Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, 38(10):612-4, oct.

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
U.S.P.