

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE BASALTOS ZEOLÍTICOS COMO
MATERIAL POZOLÂNICO EM CIMENTO PORTLAND**

MARIANA PINHEIRO DA ROSA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Coorientador: Geólogo M.Sc. Marcelo Pecchio

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF 23/48)

SÃO PAULO
2023

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais, Paulo e Marisa, e à minha irmã, Juliana. Muito obrigada por confiarem no meu potencial, pelo apoio incondicional aos meus estudos, por sempre serem o meu lar e se fazerem presentes no meu dia a dia. Amo vocês!

Ao Guilherme, por todo o amor, cuidado e paciência. Eu não tenho palavras para expressar minha gratidão por tê-lo ao meu lado durante toda essa trajetória geológica. Lava you!

Ao meu orientador, Prof. Fábio Dias, por toda a paciência, ensinamentos, discussões e principalmente confiança desde 2019. Obrigada por ter aberto tantos caminhos na minha jornada!

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), por todo apoio técnico e laboratorial prestado, imprescindível na realização desse estudo. Agradeço em especial ao Marcelo Pecchio, por aceitar ser meu coorientador e meu supervisor de estágio, pela confiança e por todos os ensinamentos ao longo dos últimos 18 meses. Não posso deixar de mencionar minha gratidão às irmãs Candian, Patricia e Janaina, ao Maurício e ao Edgar, por todo o companheirismo, carinho e suporte.

Aos “geoamigos”, Ligia, William, Ícaro, Giovana, Laine e todos os outros que tornaram esses anos mais leves e alegres. Um agradecimento especial à Nathalia, minha dupla dinâmica, com quem desde o primeiro ano eu tive oportunidade de conviver e aprender. E à Karina, a qual tornou essa dupla um trio muito especial e inseparável.

À Thaysa, minha primeira amizade em São Paulo, a qual se manteve presente durante todo esse percurso.

Por último, agradeço aos meus filhos felinos, Xispa e Luna, por serem minhas companhias diárias, por estarem sempre por perto, me acalmando e alegrando.

RESUMO

A indústria do cimento enfrenta desafios diante das mudanças climáticas, uma vez que o setor é responsável por, aproximadamente, 7% da emissão global de CO₂. Perante esse cenário, o uso de novos materiais cimentícios suplementares (MCSs) é indispensável. Entre os MCSs, incluem-se as zeólitas, encontradas como minerais secundários em basaltos vesículo-amigdaloidais do Grupo Serra Geral, Província Magmática Paraná (PMP). No presente trabalho, buscou-se definir o caráter pozolânico e a viabilidade técnica do uso de basaltos zeolíticos como MCSs do clínquer Portland. Foram realizadas caracterizações macroscópicas, químicas (FRX), mineralógicas (DRX) e físicas (granulometria, massa específica e superfície específica) de três amostras – ARA I, ARA II e ARA III. Ensaios, normatizados pela ABNT, de avaliação da atividade pozolânica (NBR 5751, NBR 5752 e NBR 15895) também foram executados. As amostras correspondem ao topo de um derrame basáltico. Augita, plagioclásio e titanomagnetita compõem a assembleia mineral primária. Heulandita-Ca, natrolita, estilbita-Ca, calcita, quartzo e vermiculita são os principais minerais secundários. A amostra ARA I possui granulometria ligeiramente mais grossa, em contrapartida, apresenta menor massa específica e maior área específica. Os ensaios de determinação da atividade pozolânica apresentaram boa correlação. Em todos, ARA I obteve o melhor desempenho, enquanto ARA II e ARA III tiveram valores inferiores e similares. As amostras analisadas não atingiram os limites mínimos definidos para cada ensaio de pozolanicidade. Os resultados apresentados, contudo, permitem concluir que os materiais estudados possuem atividade pozolânica, ainda que baixa e de caráter tardio. As zeólitas são as fases responsáveis pela reatividade com Ca(OH)₂ e geração de C-S-H. A ativação térmica a 750°C, bem como o tratamento com H₂SO₄, de ARA I mostraram um incremento considerável na atividade pozolânica. Nesse sentido, diante da necessidade, cada vez maior, de descarbonização da indústria do cimento, acredita-se que seja de grande valia a continuidade de estudos em basaltos zeolíticos, os quais revelam-se promissores como MCSs pozolânicos, principalmente quando ativados termicamente.

Palavras-chaves: zeólitas; basalto; cimento Portland; pozolanas

ABSTRACT

The cement industry is facing challenges in the light of climate change, since the sector is responsible for approximately 7% of global CO₂ emissions. Against this backdrop, the use of new supplementary cementitious materials (SCMs) is indispensable. MCSs include zeolites, found as secondary minerals in vesicular-amygdaloidal basalts of the Serra Geral Group, Paraná Magmatic Province (PMP). The aim of this study was to define the pozzolanic character and technical feasibility of using zeolitic basalts as MCSs for Portland clinker. Macroscopic, chemical (XRF), mineralogical (XRD) and physical (particle size, specific mass and specific surface area) characterizations were carried out on three samples - ARA I, ARA II and ARA III. Tests, standardized by ABNT, to assess pozzolanic activity (NBR 5751, NBR 5752 and NBR 15895) were also performed. The samples correspond to the top of a basaltic flow. Augite, plagioclase and titanomagnetite compose the primary mineral assemblage. Heulandite-Ca, natrolite, stilbite-Ca, calcite, quartz and vermiculite are the main secondary minerals. The ARA I sample has a slightly coarser grain size but has a lower specific mass and greater specific area. The tests to determine pozzolanic activity showed good correlation. In all of them, ARA I had the best performance, while ARA II and ARA III had lower and similar values. The samples analyzed did not reach the minimum limits defined for each pozzolanicity test. The results presented, however, allow us to conclude that the materials studied have pozzolanic activity, although low and of a late nature. Zeolites are the phases responsible for reactivity with Ca(OH)₂ and generation of C-S-H. Thermal activation at 750°C and treatment with H₂SO₄ of ARA I showed a considerable increase in pozzolanic activity. In this sense, given the increasing need to decarbonize the cement industry, it is believed that further studies on zeolitic basalts, which are promising as pozzolanic MCSs, especially when thermally activated, are of great value.

Keywords: zeolites; basalt; Portland cement; pozzolans

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. METAS E OBJETIVOS	2
3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1 Contexto geológico	2
3.2 Zeólitas.....	3
3.2.1 <i>Gênese das zeólitas e ocorrência na PMP</i>	5
3.3 Hidratação do cimento Portland.....	6
3.4 Materiais pozolânicos	9
3.5 Zeólitas como materiais pozolânicos	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Atividade de campo	15
4.2 Preparação das amostras.....	15
4.3 Caracterização química e mineralógica	16
4.3.1 <i>Análise química (FRX)</i>	16
4.3.2 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	16
4.4 Caracterização física	17
4.4.1 <i>Granulometria</i>	17
4.4.2 <i>Massa específica</i>	18
4.4.3 <i>Superfície específica</i>	18
4.5 Ensaio de pozolanidade	20
4.5.1 <i>Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias</i>	20
4.5.2 <i>Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland aos 28 dias</i>	22
4.5.3 <i>Método Chapelle modificado</i>	23
4.5.4 <i>Ensaio de pozolanidade em amostras pré-tratadas</i>	25
5. RESULTADOS OBTIDOS	25
5.1 Atividades de campo e descrição macroscópica das amostras.....	25
5.2 Caracterização química e mineralógica	27
5.2.1 <i>Análise química (FRX)</i>	27
5.2.3 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	28
5.3 Caracterização física	31
5.3.1 <i>Preparação de amostras, massa específica e superfície específica</i>	31
5.3.2 <i>Granulometria a laser</i>	31
5.4 Ensaio de pozolanidade	32
5.4.1 <i>Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias</i>	32
5.4.2 <i>Índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias</i>	33
5.4.3 <i>Método Chapelle modificado</i>	35

6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	37
7. CONCLUSÕES.....	41
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
ANEXOS.....	47

1. INTRODUÇÃO

O concreto revolucionou as construções ao longo do último século, atingindo, em 2020, um volume global de 14 bilhões de m³ (GCCA, 2023), sendo atualmente o material de construção mais largamente difundido, empregado e economicamente viável (Madhuri et al., 2021). Há uma crescente demanda pela produção de cimento. Entretanto, apesar da indústria cimenteira ser indispensável à sociedade, ela enfrenta desafios diante das mudanças climáticas, uma vez que o setor é responsável por, aproximadamente, 7% da emissão global de CO₂ (Claisse, 2016; SNIC, 2019).

Essa taxa de emissão de CO₂ por tonelada de cimento é diretamente proporcional à quantidade de clínquer adicionado ao cimento. A produção do clínquer é feita em fornos de alta temperatura, onde a queima de combustíveis corresponde entre 30 a 40% das emissões diretas e a calcinação do calcário pelos 60 a 70% restantes (SNIC, 2019; IEA, 2022).

Visando a redução da pegada de carbono da indústria do cimento, em 2009, foi publicada a primeira edição do *Roadmap Tecnológico - Transição de Baixo Carbono na Indústria do Cimento* (IEA e WBCSD, 2009). Ainda que o Brasil seja um dos países com a menor emissão de carbono por tonelada de cimento produzida (SNIC, 2021), uma década depois, o *Roadmap Tecnológico do Cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050* também foi publicado (SNIC, 2019).

A eficiência energética, o uso de combustíveis alternativos, a substituição do clínquer e a captura e estocagem de carbono são consideradas diretrizes fundamentais para diminuição das emissões de CO₂ (Juenger et al., 2019; SNIC, 2019). Entre elas, o uso de Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) como substitutos parciais do clínquer é, provavelmente, a estratégia de mais baixo custo e de menor impacto na performance do cimento e produção de concreto (Juenger et al., 2019).

Conseqüentemente, a caracterização de novos MCSs é indispensável. Entre esses estão os MCSs naturais, os quais até recentemente não eram economicamente competitivos (Juenger et al., 2019). Dentre esses, por sua vez, incluem-se as zeólitas, frequentemente encontradas como minerais secundários em basaltos vesiculares-amigdaloidais do Grupo Serra Geral (Franco, 1952; Murata et al., 1987).

No contexto regional da pesquisa, essa torna-se promissora tendo em vista que a região sudeste do Brasil se apresenta, historicamente, como a maior produtora de cimento do país. A região possui uma disponibilidade abundante de basaltos zeolíticos, uma vez que integra a Província Magmática Paraná-Etendeka (PMPE), uma das maiores *Large Igneous Provinces* (LIPs) do planeta. Ademais, caso haja viabilidade de uso, torna-se uma forma de aproveitamento do subproduto da mineração de basaltos para agregados, visto que devido à sua baixa resistência mecânica e alteração intempérica, esse é descartado, tornando-se um passivo ambiental às mineradoras.

2. METAS E OBJETIVOS

Os principais objetivos do presente trabalho são definir o caráter pozolânico e a viabilidade técnica do uso de basaltos zeolíticos como MCS do clínquer Portland, provenientes da Pedreira Cristiane - Sanen Engenharia, Araraquara (SP). Visa-se realizar a caracterização mineralógica, química e física do material, bem como ensaios de avaliação da sua atividade pozolânica, seguindo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Além disso, busca-se avaliar o efeito do pré-tratamento ácido na pozolanidade do material em relação ao material não tratado.

3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contexto geológico

Os basaltos zeolíticos da pedreira Cristiane (Araraquara, SP) estão inseridos no contexto geológico da Província Magmática Paraná-Etendeka, considerada uma das *Large Igneous Provinces* mais extensas do planeta (Peate, 1997), com um volume mínimo de 1.700.000 km³ (Frank et al, 2009) e uma área de exposição em torno de 1 milhão de km² (Janasi et al., 2011). Na América do Sul, essa LIP recobre áreas ao sul do Brasil e Uruguai, a leste do Paraguai e ao norte da Argentina (Peate, 1997). Já na contraparte africana, as lavas situam-se na Namíbia e em Angola (Gomes e Vasconcelos, 2021).

No contexto nacional, essa província associa-se à Bacia do Paraná. Uma bacia intracratônica que conta com um registro geológico com cerca de 400 milhões de anos e divide-se em seis Supersequências deposicionais: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Permiano-Carbonífero), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo; Milani & Ramos, 1998; Milani et al., 2007).

A unidade litoestratigráfica associada às rochas extrusivas da Província Magmática Paraná (PMP) insere-se na Supersequência Gondwana III, no denominado Grupo Serra Geral (Figura 1a), o qual, no Estado de São Paulo, superpõe-se à Formação Botucatu e está sobreposto pelos Grupos Bauru e Caiuá (Fernandes et al., 2010). A origem dessas rochas está estritamente ligada à abertura do Oceano Atlântico Sul durante o Cretáceo Inferior. Com base em datações ⁴⁰Ar/³⁹Ar e U/Pb, sugere-se que a principal atividade vulcânica Paraná-Etendeka ocorreu em um curto intervalo de tempo. Sendo o pico atingido por volta de 134 ± 0,1 Ma, com os principais eventos ocorrendo até 132,2 ± 0,3 Ma, seguido de um cessamento das erupções em torno de 132 ± 0,2 Ma (Gomes e Vasconcelos, 2021).

Além dos derrames basálticos continentais, há ocorrência de rochas subvulcânicas na forma de diques, sills e complexos intrusivos. As rochas de caráter básico a intermediário, como basaltos e andesitos basálticos, somam 97,5%, enquanto dacitos e riolitos correspondem aos 2,5% restantes (Rossetti et al., 2017).

Com base nas correlações geoquímicas, as rochas vulcânicas básicas da PMP podem ser divididas em sete magmas-tipo, a partir da abundância e razões de elementos maiores e traços. Os magmas-tipo Gramado e Esmeralda são considerados de baixo-Ti, enquanto os tipos Urubici, Pitanga, Paranapanema e Ribeira são classificadas como de alto-Ti (Peate et al., 1992; Peate, 1997). De acordo com Janasi et al. (2011), os magma-tipos Gramado e Esmeralda localizam-se na porção sudeste da Bacia do Paraná, associados aos derrames básicos iniciais, sobrepostos por dacitos e riolitos de baixo-Ti geoquimicamente correlacionados, caracterizando o magma-tipo Palmas. A sequência mais nova é formada por basaltos de alto-Ti, localizados na porção norte e oeste da bacia, abrangendo os magmas-tipo Pitanga e Paranapanema. O magma-tipo Chapecó constitui-se pelas rochas vulcânicas félsicas de alto-Ti associadas aos basaltos de alto-Ti. Análises geoquímicas de derrames aflorantes na região de Araraquara indicam correlação com os basaltos de alto-Ti, pertencentes ao magma-tipo Pitanga (Figura 1b; Fernandes et al., 2018).

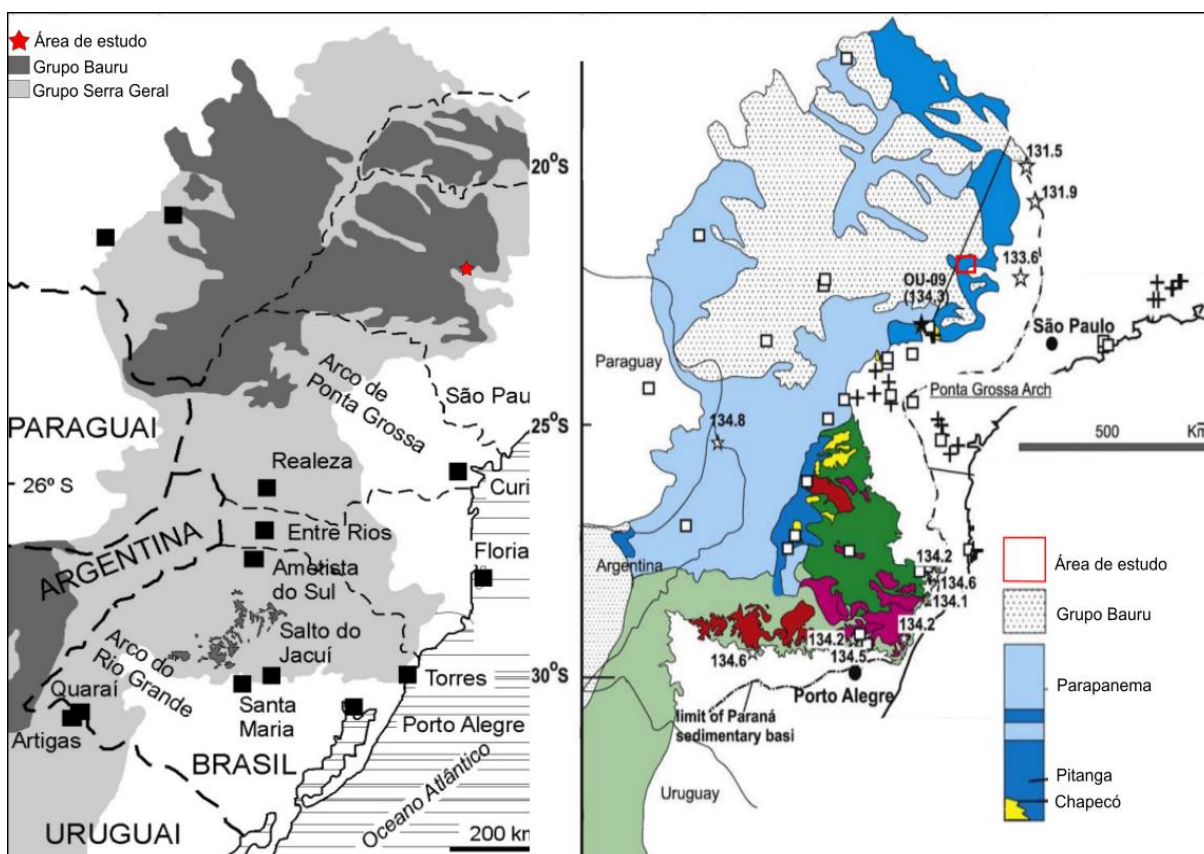


Figura 1 – Contexto geológico da área de estudo. A – Mapa geológico do Grupo Serra Geral (modificado de Hartmann, 2014). B – Mapa esquemático mostrando a distribuição dos principais tipos de basalto e dacito-riolitos na Bacia do Paraná (modificado de Janasi et al., 2011).

3.2 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos descritas em 1756 pelo mineralogista Axel Cronstedt. Propriedades como a alta capacidade de troca catiônica, retenção de água livre nos canais, baixa densidade, desidratação reversível e grande quantidade de vazios favorecem o amplo uso desses minerais.

Entre suas aplicações, se destacam os usos como peneiras moleculares no tratamento e filtragem de águas (Moshoeshoe et al., 2017); em condicionadores de solo (Bernardi et al., 2008), como adição em rações animais (Papaioannou et al., 2005), na remediação de acidentes nucleares (Mumpton, 1999) e como agentes hemostáticos (Laurenti et al., 2017).

Em uma primeira concepção, as zeólitas eram definidas como tectossilicatos de razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$ e $(\text{Si}^+, \text{Al}^+):\text{O} = 2$ (Resende et al., 2008). Posteriormente, constatou-se que são minerais com estruturas cristalinas e composições químicas variadas e mais complexas, construídos a partir de três unidades fundamentais. As unidades primárias periódicas (*primary building units*, PBU; Figura 2a) são compostas por tetraedros de SiO_2 e Al_2O_3 , os quais se combinam com tetraedros adjacentes a partir do compartilhamento de átomos de oxigênio, formando arranjos geométricos simples que definem as unidades estruturais secundárias (*secondary building units*, SBU; Figura 2b).

As SBUs podem apresentar uma variedade de formas, como anéis, anéis duplos e poliedros. As celas unitárias das zeólitas sempre contêm um número inteiro de SBUs e assume-se que uma estrutura seja sempre formada a partir de um único tipo de SBU. O arranjo espacial das SBUs contribui para definir as estruturas cristalinas e, conseqüentemente, a morfologia e o tipo de zeólita.

As zeólitas também podem conter outros componentes na estrutura, denominados de unidades estruturais compostas (*composite building units*, CBU, Figura 2c). Os anéis são os tipos mais comuns de CBUs, sendo o tamanho dependente do número de tetraedros que os formam. O tamanho dos anéis nas estruturas define o tamanho dos poros, podendo também originar estruturas mais complexas como canais e gaiolas (Figura 2d; Moshoeshoe et al., 2017).

A substituição de Si por Al nos tetraedros das PUBs resulta em uma carga negativa na estrutura tetraédrica, a qual é equilibrada por cátions, geralmente de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos. Esses íons localizam-se na superfície externa da estrutura de tetraedros polimerizados das zeólitas, ligando-se aos tetraedros por ligações eletrostáticas fracas (Moshoeshoe et al., 2017). Já as cavidades em forma de gaiolas e/ou canais são ocupadas por moléculas de água e cátions extras, em geral, trocáveis (Resende et al., 2008).

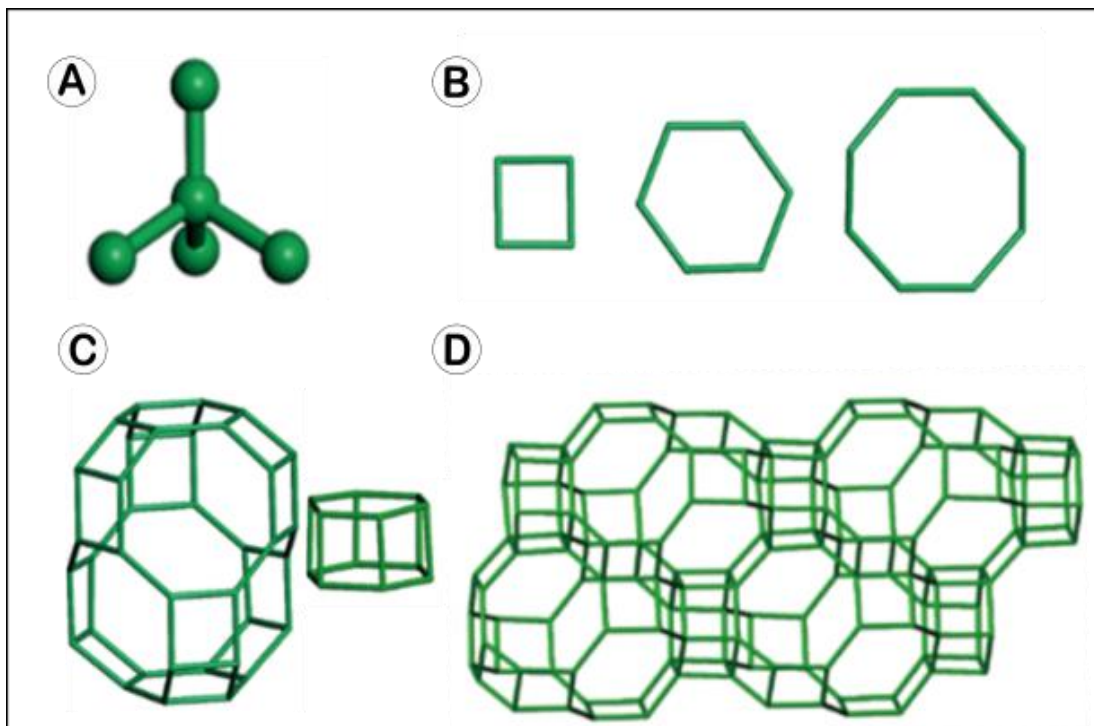


Figura 2 – Ilustração esquemática das unidades fundamentais das zeólitas. A – PBUs; B – SBUs; C – CBUs; D – Estrutura da zeólita chabazita. Retirado de Liu et al. (2021).

Tendo em vista as possibilidades de arranjo das estruturas, em 2014, a Associação Internacional de Zeólita (IZA) estabeleceu 218 estruturas diferentes, classificadas por códigos de três letras maiúsculas. Não há um consenso quanto ao número de espécies catalogadas. Na literatura encontram-se variações entre 50 (Williams, 2023), 60 (Moshoeshoe et al., 2017), chegando a 80 espécies minerais (Resende et al., 2008). As fases mais comuns são: analcima, chabazita, clinoptilolita, eronita, ferrierita, heulandita, laumontita, mordenita e phillipsita (Williams, 2023). No contexto da PMP, Franco (1952) identificou heulandita, estilbita, mesolita, natrolita e laumontita, respectivamente, como as fases zeolíticas de maior ocorrência.

3.2.1 Gênese das zeólitas e ocorrência na PMP

As zeólitas ocorrem, principalmente, nas cavidades de rochas vulcânicas, podendo também ser encontradas em solos e rochas sedimentares. Sua gênese pode se relacionar a diferentes mecanismos, ou ainda, pela combinação desses. Interação entre lavas e cinzas vulcânicas com águas alcalinas; metamorfismo de soterramento, devido ao espessamento dos derrames; processos sedimentares diagenéticos e percolações de fluidos hidrotermais nas cavidades e fraturas das rochas são alguns dos processos geológicos formadores de zeólitas (Walker, 1960; Murata et al., 1987; Moshoeshoe et al., 2017).

As relações genéticas e paragenéticas das zeólitas são de grande interesse, uma vez que, junto aos filossilicatos, constituem uma assembleia mineral relevante no estudo da evolução térmica de províncias magmáticas (Suliman et al., 2022). A paragênese mineral

secundária dos basaltos zeolíticos do Grupo Serra Geral pode ser compreendida de modo análogo ao descrito por Weisenberger e Selbekk (2009) para as ocorrências a oeste da Islândia.

A fácies zeolítica, característica do metamorfismo de baixo grau de basaltos, é dividida em dois estágios. No estágio I, há a precipitação de sílica e filossilicatos máficos. Enquanto a celadonita e a sílica se formam nos poros primários, sin-eruptivamente e próximo da superfície (Ia), camadas mistas de clorita e esmectita se originam pela hidrólise da olivina e do vidro durante o metamorfismo de soterramento, à medida que ocorre espessamento do derrame (Ib). A precipitação das zeólitas se dá no estágio II, após o soterramento da pilha de lava. Sua formação se deve a sistemas hidrotermais e geotermiais, onde há interação de soluções eletrolíticas com o basalto, especialmente pela alteração do plagioclásio e do vidro vulcânico (Weisenberger e Selbekk, 2009). A Figura 3 ilustra a formação dessa paragênese encontrada em basaltos vesículo-amigdaloidais.

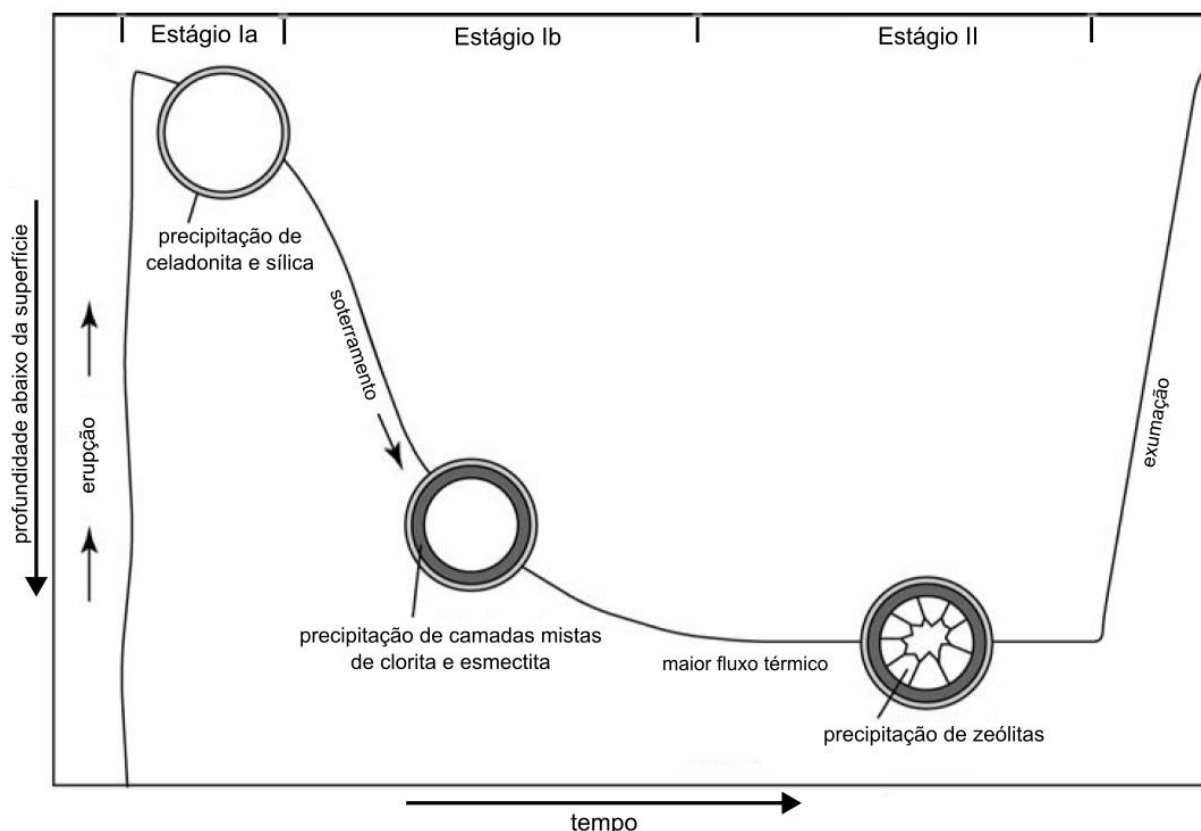


Figura 3 – Esquema da evolução temporal e espacial da assembleia mineral presente nas cavidades do derrame basáltico descrito por Weisenberger e Selbekk (2009) na região de Hvalfjörður, Islândia. Esse desenvolvimento pode ser interpretado de modo análogo nos basaltos vesículo-amigdaloidais do Grupo Serra Geral, PMP. Modificado de Weisenberger e Selbekk (2009).

3.3 Hidratação do cimento Portland

O cimento Portland comum é constituído pelo clínquer Portland e sulfato cálcico hidratado (gesso). O clínquer é gerado a partir da calcinação, em torno de 1450°C, de uma mistura de calcário, argila e eventuais corretivos. Seus componentes são formados a partir de

uma série de reações químicas ocorridas dentro dos fornos em estado sólido com fase líquida fundida coexistente (Neville, 2016).

Na indústria cimenteira são usadas as abreviações C para CaO, S para SiO₂, A para Al₂O₃ e F para Fe₂O₃, de onde derivam as denominações de compostos como C₃S, C₂S e outros. Os silicatos cálcicos respondem pela maior parte do clínquer, sendo esses o silicato tricálcico (Ca₃SiO₅ ou C₃S), denominado também de alita, e o silicato dicálcico (Ca₂SiO₄ ou C₂S), conhecido como belita. A fase intersticial é composta pelo aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₅ ou C₃A) e pelo ferroaluminato tetracálcico (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ ou C₄AF; Neville, 2016). Ainda, pode haver a ocorrência de cal livre (CaO), periclásio (MgO), em clínqueres com teores de MgO₂ acima de 1,5%, e de sulfatos alcalinos, devido à incorporação de enxofre, oriundo dos combustíveis usados no forno ou das matérias-primas (Pecchio, 2013). Na Figura 4 é possível observar os principais minerais constituintes do clínquer Portland.

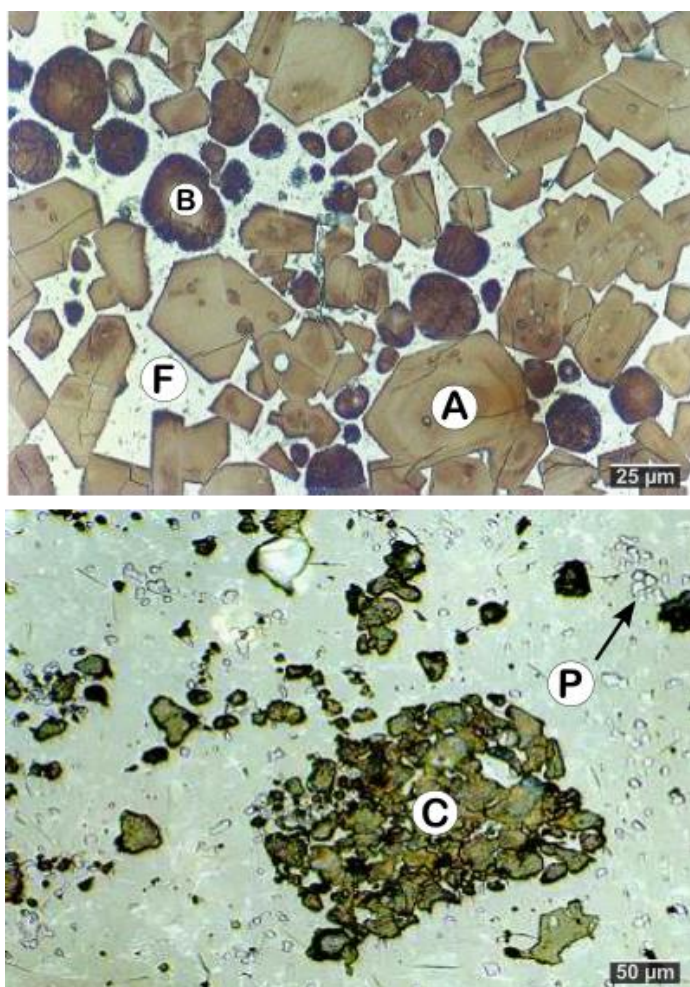
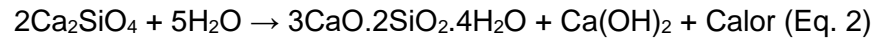
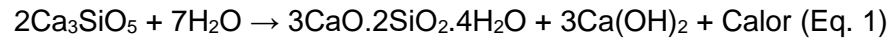


Figura 4 – Fotomicrografias do clínquer do cimento Portland retiradas ao microscópio de luz refletida. A – Cristais pseudo-hexagonais de alita. B – Cristais arredondados de belita. F – Fase intersticial indistinta. C – Zona regular de cal livre. P – Cristais de periclásio. Retirado do acervo ABCP.

O cimento Portland, quando hidratado, passa por uma série de reações exotérmicas. Nesse processo, os minerais principais são dissolvidos, formando novas fases hidratadas, que acarretam o endurecimento do cimento (Figura 5; Ahmed et al., 2019). Expressivas resistências mecânicas são geradas pela hidratação dos silicatos cálcicos (Zampieri, 1989).

Tanto o C_3S , quanto o C_2S , quando hidratados, geram silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$):



Vale ressaltar que apesar de gerar os mesmos componentes, o C_3S possui uma taxa de hidratação significativamente maior que a do C_2S . Tratando-se dos produtos hidratados, é o C-S-H a fase responsável pela resistência dos cimentos. Esse silicato de cálcio hidratado é uma fase não-estequiométrica, com morfologia e cristalinidade bastante variáveis. É dependente de fatores como tempo de reação, presença de adições, temperatura e teor de água (Zampieri, 1989).

A hidratação do C_3A tende a ocorrer rapidamente e é dependente da presença do sulfato de cálcio. Sem adição de gesso, devido à alta reatividade do aluminato tricálcico, o período de estado plástico (tempo de pega) do cimento é muito curto, impedindo o seu manuseio. Nesse caso, a hidratação leva à formação de fases hidratadas hexagonais, as quais, em maiores temperaturas, transformam-se em fases cúbicas (Zampieri, 1989). Na presença de $CaSO_4.2H_2O$, todavia, o tempo de pega é retardado, dando origem à etringita ($C_3A.3CaSO_4.3H_2O$). Em baixas concentrações de íons SO_4^{2-} , o sulfato de cálcio hidratado é convertido em monosulfoaluminato de cálcio ($3(C_3A.CaSO_4.12H_2O)$). A hidratação do C_4AF é similar ao C_3A , ocorrendo mais lentamente, havendo a substituição parcial de Al por Fe, na presença de gesso (Zampieri, 1989).

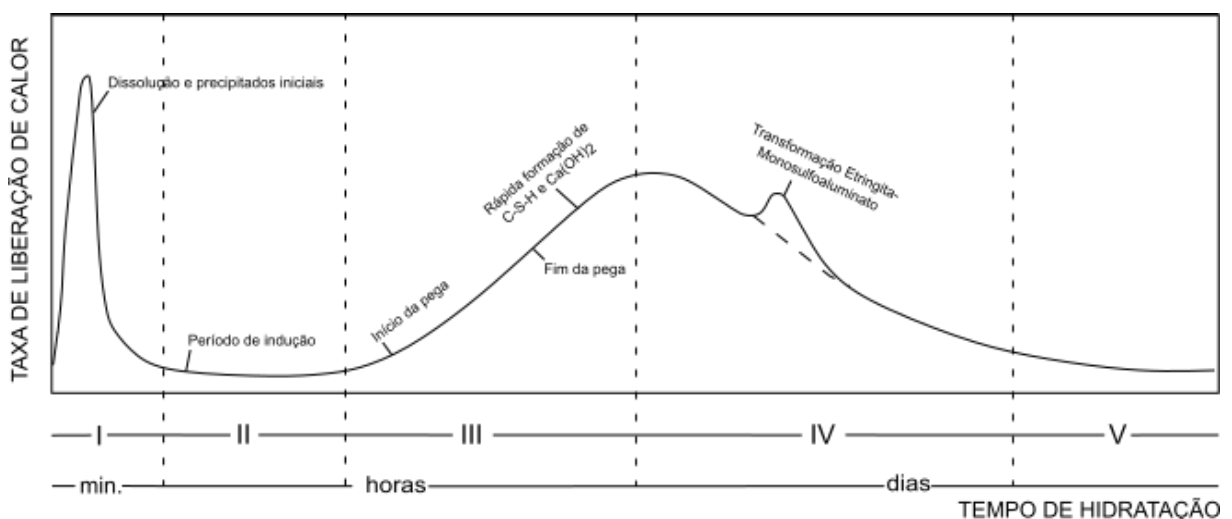


Figura 5 – Curva esquemática mostrando a taxa de liberação de calor durante o transcorrer do processo de hidratação do cimento Portland. Modificado de Zampieri (1989).

3.4 Materiais pozolânicos

Os materiais pozolânicos (MP) são as adições minerais mais comuns do concreto moderno (Dodson, 1990). São definidos como materiais, naturais ou artificiais, silicosos ou silicoaluminosos que isolados não possuem atividade hidráulica, porém, finamente moídos e na presença de água, reagem com Ca(OH)_2 , à temperatura ambiente, formando compostos cimentícios (Zampieri, 1989; ABNT, 2014a).

O uso, em grande escala, dos cimentos Portland pozolânicos se deu a partir de 1923, na Itália. Entretanto, a adição de materiais pozolânicos às argamassas remonta à antiguidade, quando os gregos e romanos adicionavam materiais piroclásticos à cal extinta e areia (Zampieri, 1989).

McCarthy e Dyer (2019) apontam que a avaliação da atividade pozolânica deve considerar dois parâmetros principais: a quantidade máxima de Ca(OH)_2 com a qual um material pozolânico é capaz de reagir e a qual taxa o processo ocorre. A fixação da cal hidratada dependerá: i) da natureza das fases ativas; ii) de suas quantidades no material pozolânico; iii) do conteúdo de sílica; iv) da razão $\text{Ca(OH)}_2/\text{MP}$; v) e do tempo de cura. Já a taxa de reação é influenciada pela superfície específica do material pozolânico, relação entre água e sólidos e temperatura (McCarthy e Dyer, 2019).

A reação dos MPs com a cal hidratada, em condições normais de temperatura e pressão, ocorre, pois, esses materiais possuem átomos de silício e alumínio em estruturas amorfas ou pouco cristalinas, ou ainda, caracterizam-se como minerais instáveis no sistema CaO -água (Zampieri, 1989). A reação pozolânica pode ser representada como:



Os produtos gerados na hidratação de cimentos pozolânicos são similares aos da pasta de cimento Portland, variando apenas quanto às proporções entre os compostos e suas respectivas morfologias. Sendo assim, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), produto da reação pozolânica, agrega resistência mecânica ao concreto. No caso de pozolanas ricas em alumínio, pode ocorrer a formação de C-A-S-H, ainda que parte do alumínio possa ser incorporado em outras fases da pasta (McCarthy e Dyer, 2019).

Embora os produtos hidratados sejam semelhantes, o cimento Portland e os materiais pozolânicos possuem sequências reacionais e taxas de reação distintas. Quando misturados, exercem influência sobre a cinética de reação um do outro. A reação pozolânica inicia, geralmente, após o consumo de 70-80% do C_3S , enquanto a presença do material pozolânico acarreta mudanças no calor de hidratação do cimento, no conteúdo de portlandita, no grau de hidratação do C_3S e na água combinada (McCarthy e Dyer, 2019).

Ainda que a palavra “pozolana”, originalmente, designe as cinzas vulcânicas e rochas vulcânicas vítreas e/ou zeolitizadas próximas à região de Pozzuoli, na Itália (Zampieri, 1989; Dodson, 1990), o termo é comumente empregado para referir-se a qualquer material

pozolânico. Isso porque os dois requisitos básicos, reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em condições normais de pressão e temperatura e formar compostos com propriedades ligantes, são atendidos por materiais de diversas origens e composições (Zampieri, 1989).

Essa diversidade gerou a necessidade de sistematizá-los. Uma das classificações mais tradicionais é quanto à gênese desses materiais (Figura 6). Os naturais não necessitam de nenhum tratamento além da moagem, enquanto os artificiais apresentam mudanças estruturais/composicionais, possuindo em estado original pouca ou nenhuma propriedade pozolânica (Massaza, 1976 apud McCarthy e Dyer, 2019).

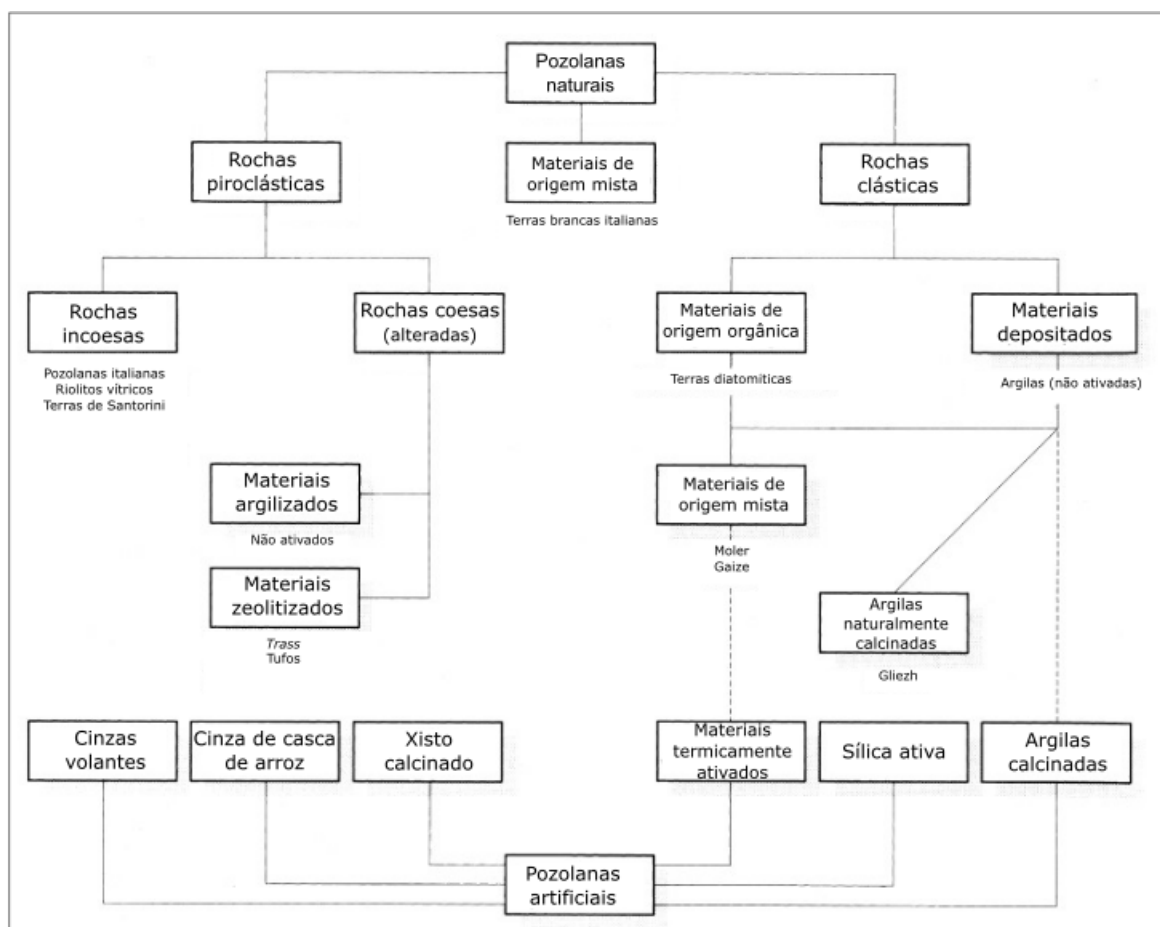


Figura 6 – Classificação dos materiais pozolânicos de acordo com Massaza (1976). Retirado de McCarthy e Dyer (2019).

Entre os materiais pozolânicos naturais destacam-se os de origem vulcânica, como tufos, cinzas vulcânicas, púmices, perlitas e zeólitas (Juenger et al., 2019) e os de origem sedimentar, como diatomitos e algumas argilas, como o grupo da montmorilonita. Apesar do caráter pozolânico dessas argilas, todavia, essas não são utilizadas *in natura*, pois reduzem a resistência de argamassas e concretos (McCarthy e Dyer, 2019).

Entre os MP artificiais largamente utilizados estão as cinzas volantes, caracterizadas por finas partículas esféricas de vidro, oriundas de termelétricas a carvão mineral. O seu potencial de uso é conhecido há mais de um século e suas características dependem do tipo de carvão, condições de queima e sistema de coleta. As argilas calcinadas também são

materiais pozolânicos de amplo uso. O tratamento térmico, entre 600°C e 900°C, gera o colapso das estruturas, deixando a sílica e a alumina em estado desordenado e amorfo. A microsilica, por sua vez, é formada por micropartículas esféricas de sílica amorfa, subproduto da fabricação de ligas de silício e ferro silício em fornos elétricos a arco acima de 2000°C (McCarthy e Dyer, 2019).

Cabe destacar que as escórias granuladas de alto forno (EAF) apesar de serem uma das principais adições do cimento Portland, não se classificam como materiais pozolânicos (Ahmed et al., 2019). As EAF, constituídas por silicatos e aluminossilicatos de cálcio amorfo, são geradas simultaneamente ao ferro gusa, sendo capazes de produzir C-S-H quando hidratadas sem reagir, necessariamente, com Ca(OH)_2 . Por serem quimicamente similares ao cimento, no Brasil, podem corresponder por até 75%, em massa, do cimento Portland alto-forno (CP-III; ABCP, 2018).

Tratando-se do contexto nacional, os MPs destinados ao uso em cimento Portland em concreto, argamassa e pasta classificam-se em três classes de acordo com os requisitos químicos e físicos da norma NBR 12653 (ABNT, 2014a; Tabela 1):

- **Classe N:** Materiais pozolânicos naturais e artificiais que obedeçam aos requisitos da norma NBR 12653 (ABNT, 2014a) como materiais vulcânicos ácidos, charts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas;
- **Classe C:** Cinzas volantes produzidas pela queima de carvão em usinas termoelétricas, que obedeçam aos requisitos da norma NBR 12653 (ABNT, 2014 a);
- **Classe E:** Quaisquer materiais pozolânico não contemplados nas classes N e C que estejam em conformidade com a norma NBR 12653 (ABNT, 2014a).

Tabela 1 - Requisitos químicos e físicos dos materiais pozolânicos. Modificado de ABNT (2014a)

Propriedades	Classe N	Classe C	Classe E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\geq 70\%$	$\geq 70\%$	$\geq 50\%$
SO_3	$\leq 4\%$	$\leq 5\%$	$\leq 5\%$
Teor de umidade	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$
Perda ao fogo	$\leq 10\%$	$\leq 6\%$	$\leq 6\%$
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5\%$	$\leq 1,5\%$	$\leq 1,5\%$
Material retido na peneira de 45 um	$< 20\%$	$< 20\%$	$< 20\%$
IAP com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias	$\geq 6 \text{ Mpa}$	$\geq 6 \text{ Mpa}$	$\geq 6 \text{ Mpa}$

O uso de materiais pozolânicos como substitutos do clínquer Portland pode ser avaliado por três perspectivas: econômica, ecológica e tecnológica. Os MPs tendem a demandar menores custos energéticos, reduzindo o custo de produção do cimento. Do ponto de vista ambiental, a adição de materiais pozolânicos diminui o teor de clínquer na mistura, reduzindo, indiretamente, as emissões de CO₂, além de dar destinação aos subprodutos de outros setores industriais.

Quanto à perspectiva tecnológica, deve-se levar em conta que cada material possui um comportamento específico, o qual pode variar de acordo com a quantia incorporada ao cimento (McCarthy e Dyer, 2019). Entre as principais vantagens destacam-se a produção adicional de C-S-H, em misturas adequadas, garantindo maior resistência e reduzindo a disponibilidade de Ca(OH)₂, composto de fácil solubilização e lixiviação (Zampieri, 1989).

A microestrutura do concreto é alterada, impactando positivamente na durabilidade dos concretos. Incluindo menor permeabilidade, difusibilidade iônica e porosidade capilar, aprimorando a resistência à reação álcali-agregado e à ação de sulfatos (Dodson, 1950; ABCP, 2018; McCarthy & Dyer, 2019). No caso da reação álcali-agregado, Zampieri (1989) pontua que essa minimização se deve à menor basicidade da pasta de cimento e à maior incorporação dos álcalis na estrutura dos hidratados formados.

3.5 Zeólitas como materiais pozolânicos

A fina granulometria, a grande superfície específica e a capacidade de troca iônica das zeólitas, as tornam pozolanas naturais potenciais para cimento (Madhuri et al., 2021). Todavia, estudos acerca da performance desses minerais como materiais pozolânicos, bem como das características de hidratação e propriedades de cimentos mistos com zeólitas são limitados (Ahmadi e Shekarchi, 2010; Uzal e Turanlı, 2012).

Apesar disso, zeólitas naturais são utilizadas com MCSs em cimentos na China (Najimi et al., 2012) e no Irã (Ahmadi e Shekarchi, 2010). Cimenteiras na Rússia, Alemanha, Eslovênia, Cuba, Sérvia e Espanha também registram o uso de tufo zeolítico como material pozolânico (Najimi et al., 2012).

Um desafio na difusão do potencial pozolânico desse material deve-se aos vários tipos, estruturas e purezas das zeólitas naturais. Os resultados obtidos não são similares aos estudos experimentais, sendo inclusive, em alguns casos, contraditórios (Najimi et al., 2012). Considerando a diversidade das zeólitas, Mertens et al. (2009) avaliaram a atividade pozolânica entre portlandita e diferentes tipos de zeólitas naturais - analcima, phillipsita, chabazita, erionita, mordenita e clinoptilolita - em uma mistura de zeólita:portlandita:água (1:1:2). A reação pozolânica foi estudada com base no consumo de Ca(OH)₂ em intervalos de tempo de 3, 7, 14, 28, 56, 90 e 180 dias.

Todas as amostras apresentaram resultados positivos no teste de pozolanicidade. A reatividade inicial das amostras pôde ser explicada pela área específica e pela capacidade de

troca catiônica (CTC) dos minerais. Uma maior superfície específica aumenta a atividade pozolânica a curto prazo (> 24h de hidratação). A CTC influencia no conteúdo de cátions e na facilidade com que esses são cambiáveis, interferindo na concentração de álcalis da solução e no pH da solução nos poros. Um maior pH aumenta a solubilidade da sílica, favorecendo a formação de C-S-H. Já a reatividade a longo prazo se deve, principalmente, à relação Si/Al das zeólitas. Amostras mais ricas em sílica reagem mais rapidamente que aquelas com maior conteúdo de alumina (Mertens et al., 2009).

Zeólitas de depósitos naturais localizados em Trácia, Grécia, foram estudadas por Perraki et al. (2010) visando a sua incorporação em materiais de construção. Realizaram-se adições de 10% e 20% do material, composto por heulandita, k-feldspato, cristobalita e quartzo, em pastas de cimento preparadas com um fator aditivo/cimento (a/c) de 0,4. Parte das misturas foi feita com o cimento CEM I 42.5 N e parte com o cimento CEM I 52.5 N, de acordo com a norma EN 197-1. Segundo os autores, a incorporação da zeólita contribuiu para o consumo de hidróxido de cálcio (0,64 g de Ca(OH)_2 por g de zeólita de acordo com o método de Chapelle). As misturas com 20% de substituição apresentaram retardo no desenvolvimento de resistência em 28 dias. Em 360 dias, contudo, as pastas com cimento CEM I 42.5 N atingiram de 90 a 95% da resistência da referência, enquanto as com CEM I 52.5 N obtiveram resistências maiores às da referência (Perraki et al., 2010). Para as substituições estudadas, o tempo de pega inicial e final foi similar ao do cimento puro, porém os cimentos mistos demandaram maior quantidade de água, fato atribuído principalmente à finura do material (Perraki et al., 2010).

Propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto com substituições de 15% (NZ15) e 30% (NZ30) de zeólita natural também foram estudadas por Najimi et al. (2012). O foco do trabalho foi o grupo da clinoptilolita, oriundo da Província de Semnan, Irã. A grande área superficial interna desse mineral, relacionado à sua microestrutura porosa, foi considerada um dos fatores para uma alta atividade pozolânica (Najimi et al., 2012). A resistência de NZ15 e NZ30 foi menor que a do controle em todas as idades (7, 14, 28, 90 e 356 dias). Entretanto, houve uma redução progressiva das diferenças de resistência, em relação à amostra de controle em idades mais avançadas. Ademais, ocorreu uma redução significativa na trabalhabilidade e tempo de pega dos concretos (Najimi et al., 2012). A maior efetividade do uso de zeólitas naturais foi observada na redução da difusão de íons cloreto, taxa de corrosão, encolhimento durante a secagem e penetração de água, sendo a substituição de 15% a apresentar resultados mais satisfatórios, sem uma alta demanda por aditivos superplastificantes (Najimi et al., 2012).

Uma estratégia para atingir a performance das amostras de referência é submeter as zeólitas à pré-tratamentos. Chen e Srubar (2020) realizaram o estudo do efeito do tratamento com solução de ácido sulfúrico nas zeólitas clinoptilolita e SSZ-13. A clinoptilolita foi tratada com soluções de 0,1 M e 1,0 M para investigar a força ácida, enquanto a SSZ-13 ficou em

solução de 0,1 M para averiguar o efeito do tratamento em zeólitas de diferentes razões de Si/Al. O tratamento melhora a reatividade da zeólita a partir do processo de desaluminização e diminui o tamanho das partículas, aumentando assim a reatividade com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Chen e Srubar, 2020). Houve diminuição no tamanho das partículas, evidenciado pelo deslocamento das curvas granulométricas do material, e diminuição na intensidade dos picos de clinoptilolita na difração de raios X, associada à remoção ou troca catiônica. Quanto à reatividade pozolânica, com base em análises térmicas, o tratamento aprimorou as reações, acelerando os principais picos e suas respectivas intensidades (Chen e Srubar, 2020). A desaluminização correlaciona-se mais diretamente à precipitação inicial de C-S-H e C-A-H. Entretanto, reações de estágio tardio ($> 24\text{h}$) são afetadas pelo tratamento devido à remoção dos cátions em superfície. Esses cátions contribuem no aumento do pH da fase aquosa e, conseqüentemente, na solubilidade dos sólidos e na continuidade da reação pozolânica. De acordo com Chen e Srubar (2020), o pré-tratamento com H_2SO_4 contribui para a reatividade inicial das zeólitas, sendo mais eficiente para aquelas com baixa razão Si/Al e baixo conteúdo de cátions.

Florez et al. (2021) avaliaram o efeito de três pré-tratamentos (calcinação, moagem e calcinação + moagem) no desempenho de zeólitas naturais usadas como MCSs. Pastas e argamassas foram preparadas com substituições pelas zeólitas mordenita e heulandita-clinoptilolita de 30, 40 e 50%, analisando a atividade pozolânica, resistência à compressão e a taxa de reação. A calcinação ocasiona diversas mudanças nas zeólitas naturais, com destaque para perda de água, colapso na estrutura cristalina e amorfização gradual. Zeólitas com cátions monovalentes são mais estáveis que aquelas com cátions bivalentes, dificultando esse colapso e mantendo os canais abertos. A moagem de alta energia reduz a granulometria e quebra a estrutura cristalina, gerando material amorfo. Já a moagem convencional, aumenta a área superficial, a velocidade de reação e força mecânica, não impactando na cristalinidade e porosidade (Florez et al., 2021). A moagem fornece o maior ganho mecânico em todas as idades, sendo o pré-tratamento mais efetivo, quando individual. Observa-se também ganhos na atividade pozolânica das zeólitas moídas e moídas + calcinadas em relação às somente calcinadas ou não tratadas, ainda que a reação pozolânica, em idades iniciais, seja prejudicada, devido aos efeitos de diluição (Florez et al., 2021).

No contexto nacional, Montanheiro (1999) e Montanheiro, Yamamoto, Kihara (2004) estudaram o potencial das rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral como materiais cimentícios pozolânicos. Os trabalhos focaram nas rochas intermediárias e ácidas, com ocorrência de vidro na matriz, e basaltos vesículo-amigdaloidais, preenchidos, em alguns casos, por zeólitas. Constatou-se que essas rochas apresentam potencial como fontes de pozolanas naturais, mesmo que resultando, em determinados casos, IAPs com cal inferiores a 6 MPa, como previsto pela norma NBR 5751 (ABNT 2015a; Montanheiro, 1999; Montanheiro, Yamamoto, Kihara, 2004).

Arenitos zeolíticos da Fm. Corda, Bacia do Parnaíba, também foram estudados por Picanço, Angélica, Barata (2014) como adição pozolânica no cimento Portland. O material constituía-se de quartzo, estilbita e esmectita. No estudo, avaliou-se o potencial da fração passante na peneira 200#, calcinada à temperatura de 500°C, a partir de percentuais de substituição no cimento de 10, 20 e 30%. Segundo os autores, o arenito zeolítico caracteriza-se como uma pozolana de baixa reatividade e as resistências das argamassas mistas não ultrapassaram as da argamassa de referência aos 28 dias. A substituição de 10% proporcionou melhor resultado em termos de resistência à compressão. É necessário estudos mais aprofundados para definir se maiores teores alcançam maiores resistências em idades mais avançadas, 180 a 365 dias (Picanço, Angélica, Barata, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Atividade de campo

Os basaltos amigdaloidais zeolíticos, objetos de estudo, foram amostrados em trabalho de campo na Pedreira Cristiane, pertencente ao Grupo Sanen Engenharia, localizada no município de Araraquara, São Paulo. As amostras foram coletadas manualmente da pilha de estéril contendo os rejeitos da última detonação na cava precedida ao campo, ocorrida no dia 02/02/2023. As amostras foram divididas em três conjuntos (ARA I, ARA II e ARA III) os quais variam entre si na proporção e dimensão de minerais secundários, bem como no grau de alteração da rocha hospedeira. Foram coletados, para cada tipo de amostra, em torno de 15 kg de material.

4.2 Preparação das amostras

As amostras foram britadas e pulverizadas. A britagem foi realizada utilizando um britador de mandíbulas Renard – modelo BMA 125.80. Em seguida, essas foram secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas e moídas em um moinho de bolas. O tempo de moagem foi o necessário para obter um resíduo na peneira #325 de $10 \pm 1\%$. De acordo com Florez et al. (2021), com uma distribuição granulométrica $D_{90} \approx 45 \mu\text{m}$, a atividade pozolânica das zeólitas, submetidas à moagem convencional, permanece constante.

Esse controle se deu de maneira empírica, no qual, em intervalos periódicos, a moagem foi interrompida e uma unidade amostral coletada. A alíquota foi pesada (Figura 7a), transferida para a peneira #325 e lavada em água corrente por, aproximadamente, 2 minutos (Figura 7b). Decorrida a lavagem, o material retido na peneira foi seco em estufa e pesado.

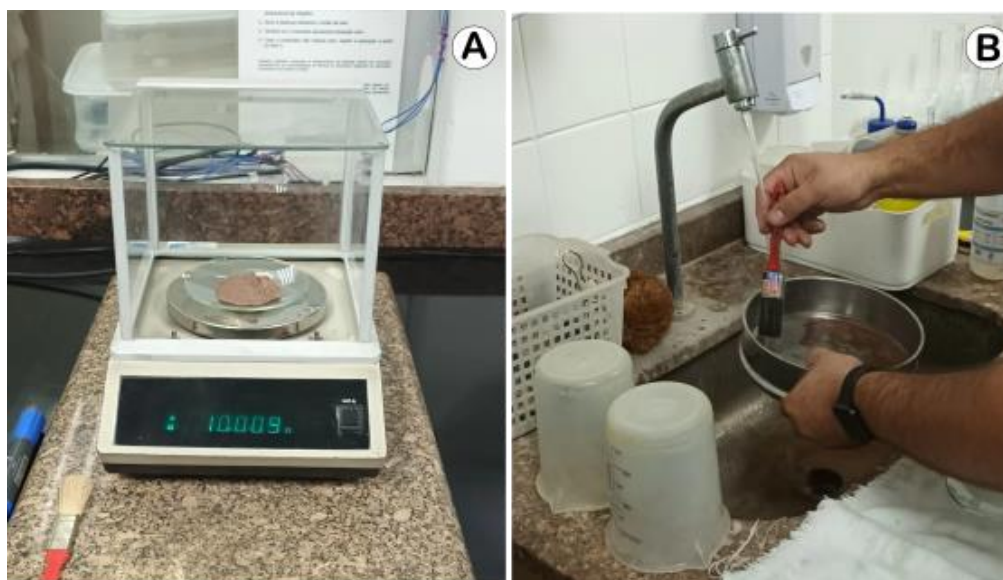


Figura 7 – Controle do resíduo na peneira #325 durante a moagem das amostras. A – Pesagem de uma alíquota de amostra retirada do moinho de bolas. B – Amostra transferida para a peneira #325 e lavada em água corrente durante 2 minutos.

4.3 Caracterização química e mineralógica

4.3.1 Análise química (FRX)

Realizou-se a análise química semiquantitativa dos principais óxidos das amostras através do método de fluorescência de raios X (FRX). Para isso, foram confeccionadas pastilhas prensadas da mistura de 4 g de amostra pulverizada com 4 g de ácido bórico, utilizado como aglomerante. A preparação das pastilhas e as análises ocorreram no Laboratório de Mineralogia da ABCP, utilizando o espectrômetro Rigaku – modelo ZSX PRIMUS III+, em condições de atmosfera a vácuo, com tensão e corrente de 50 kV e 50 mA, respectivamente.

Junto às análises químicas, foi realizado o ensaio de perda ao fogo (PF). O procedimento constituiu na calcinação dos cadinhos a 1000°C por 50 minutos, transferindo-os, posteriormente, para o dessecador até esfriar. Após esse período, pesaram-se os cadinhos e os conjuntos cadinho + 1 g de amostra. Os cadinhos com amostras foram novamente aquecidos a 1000°C pelo mesmo período, resfriados e pesados.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica analítica que permite a identificação de fases minerais através do fenômeno físico de difração de raios X. Fenômeno físico, por sua vez, gerado pelo espalhamento coerente, oriundo da interação de ondas eletromagnéticas com os átomos dos cristais. Os picos de difração de raios X ocorrem nas posições angulares onde a Lei de Bragg é satisfeita:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Eq. 4)}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X sobre a amostra. Tanto o comprimento de onda dos raios X, como seu ângulo de incidência é conhecido, o que permite o cálculo das distâncias interplanares a partir da posição angular dos picos de difração. Os minerais e outras substâncias cristalinas podem ser, portanto, identificados a partir dos seus conjuntos característicos de distâncias interplanares.

O Método de Rietveld permite a caracterização de materiais cristalinos, por meio do refinamento de parâmetros estruturais e instrumentais, bem como de análises quantitativas e microestruturais das fases (Paiva-Santos, 2009). Esses parâmetros são ajustados, utilizando-se o método matemático de mínimos quadrados, de modo que se obtenha o melhor ajuste possível entre o difratograma calculado e o experimental (Young e Wiles, 1980).

As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências (USP), através do método do pó, utilizando um difratômetro Brucker D8 Advance Da Vinci. Operado com radiação $K\alpha$ de cobre (Cu – 1,541874 Å), 40 kV, 40 mA, com passo angular no intervalo de 0,02°, velocidade de 1 s/passos no intervalo 2θ de 3° a 90°. Os difratogramas gerados foram analisados, qualitativamente e quantitativamente, através do programa *Match! 3.0* e da base de dados COD (*Crystallography Open Database*; Grazulis et al., 2009).

A estratégia de refinamento incluiu: (1) refinamento do fator de escala + background sifted chebyshev modificado 5 termos + correção da posição da amostra; (2) refinamento do fator de escala + background sifted chebyshev modificado 8 termos + correção da posição da amostra; (3) refinamento do fator de escala e dos parâmetros de cela unitária para todas as fases conjuntamente; (4) refinamento do fator de escala e dos parâmetros de cela unitária para todas as fases + orientação preferencial da heulandita-Ca, segundo a face hkl (010); (5) fixação da heulandita-Ca; (6) refinamento do fator de escala e dos parâmetros de cela unitária para todas as fases + orientação preferencial da natrolita, segundo a face hkl (110); (7) fixação da natrolita; (8) refinamento do fator de escala e dos parâmetros de cela unitária para todas as fases + orientação preferencial da calcita, segundo a face hkl (104); (9) refinamento do fator de escala + ajuste do perfil de pico a partir do parâmetro W; (10) refinamento do fator de escala e assimetria da heulandita-Ca.

4.4 Caracterização física

4.4.1 Granulometria

Além do controle da fração granulométrica por peneiras durante a moagem, foi realizada a análise granulométrica a laser das amostras. Esse método possibilita conhecer a distribuição granulométrica, no intervalo de 0,1 a 500 μm , e determinar o diâmetro médio das partículas. O ensaio foi realizado no Laboratório de Cimento da ABCP através do equipamento a laser CILAS - modelo 1064.

O método consiste em verter no porta amostra do aparelho uma alíquota do material, até que atinja o intervalo de concentração recomendado pelo fabricante. A dispersão da amostra é feita com o uso de álcool anidro e ultrassom por 1 minuto, sendo a circulação garantida por uma bomba peristáltica. Um feixe de luz é emitido por um fotodiodo a laser e captado por um sistema óptico, ativando a mistura álcool + amostra. Por meio de medidas de distribuição de energia dos anéis de difração é feita a conversão dos sinais em diâmetro de partículas.

4.4.2 *Massa específica*

A massa específica foi obtida de acordo com o método descrito na norma NBR 16605 (ABNT, 2017), o qual emprega o uso de um frasco volumétrico de Le Chatelier. O ensaio foi realizado no Laboratório de Cimento da ABCP, de acordo com o seguinte procedimento: os frascos volumétricos foram cheios com xilol até o nível de 1 cm³ e submersos verticalmente no banho termorregulador à temperatura ambiente, durante 30 minutos. Ao término desse período, foi realizada a leitura inicial (V₁).

Em seguida, 60 ± 0,01 gramas de cada amostra foram adicionadas em seus respectivos frascos. Com a ressalva de que nenhuma porção do material ficasse aderida às paredes e de que houvesse o deslocamento do líquido do tubo superior do frasco entre as marcas de 18 e 24 cm³. Após a adição das amostras, os frascos foram tampados, rotacionados e colocados novamente no banho termorregulador durante o mesmo período, sendo feita a leitura final (V₂).

A massa específica foi obtida a partir da razão da massa ensaiada pela diferença de volume resultante da adição dessa ao frasco:

$$\rho = \frac{m}{V_1 - V_2} \text{ (Eq. 5)}$$

onde ρ é a massa específica do material ensaiado, expresso em gramas por centímetro cúbico (g/cm³); m é a massa utilizada no ensaio, expressa em gramas (g); (V₁ – V₂) é o volume deslocado pela massa do material ensaiado, expresso em centímetro cúbico (cm³).

4.4.3 *Superfície específica*

Mensurar a superfície específica dos materiais pozzolânicos é essencial, visto que impacta diretamente na taxa de reação pozzolânica. Os basaltos zeolíticos pulverizados tiveram suas respectivas superfícies específicas determinadas pelo uso de um permeabilímetro Blaine (Figura 8a). O método Blaine é tradicionalmente empregado na determinação da finura de cimentos e demais materiais da construção civil (Frías et al., 1991).

Esse método considera que a finura é proporcional ao tempo necessário para uma quantidade de ar fluir através de uma camada compactada do material analisado. Para isso

deve-se obter a porosidade e a massa específica do material, bem como a superfície específica de uma amostra conhecida para a calibração do aparelho (ABNT, 2015b). Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NBR 16372 (ABNT, 2015b) no Laboratório de Cimento da ABCP.

As amostras foram, primeiramente, homogeneizadas por aproximadamente 2 minutos. Com o auxílio de uma haste seca e limpa, os finos dos materiais foram dispersos. A massa da camada compactada ideal foi calculada de acordo com a expressão:

$$m = (1 - \epsilon) \cdot \rho V \text{ (Eq. 6)}$$

onde m é a massa do material utilizada, expressa em gramas (g); ρ é a respectiva massa específica, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3); V é o volume da camada compactada da célula de permeabilidade, expresso em centímetros cúbicos (cm^3); ϵ é a porosidade da camada, escolhida por tentativas, tendo o valor de 0,50 como ponto de partida.

Com a célula do permeabilímetro limpa (Figura 8b), adicionou-se o disco perfurado, revestido com papel-filtro (Figura 8c). A massa de material calculada foi então adicionada e um novo papel-filtro colocado (Figura 8d). Na sequência, o êmbolo foi inserido e pressionado até que sua face interior ficasse em contato com a célula (Figura 8e). Uma vez posicionado, esse foi rotacionado 90° e pressionado novamente, garantindo a compactação ideal da amostra na célula.

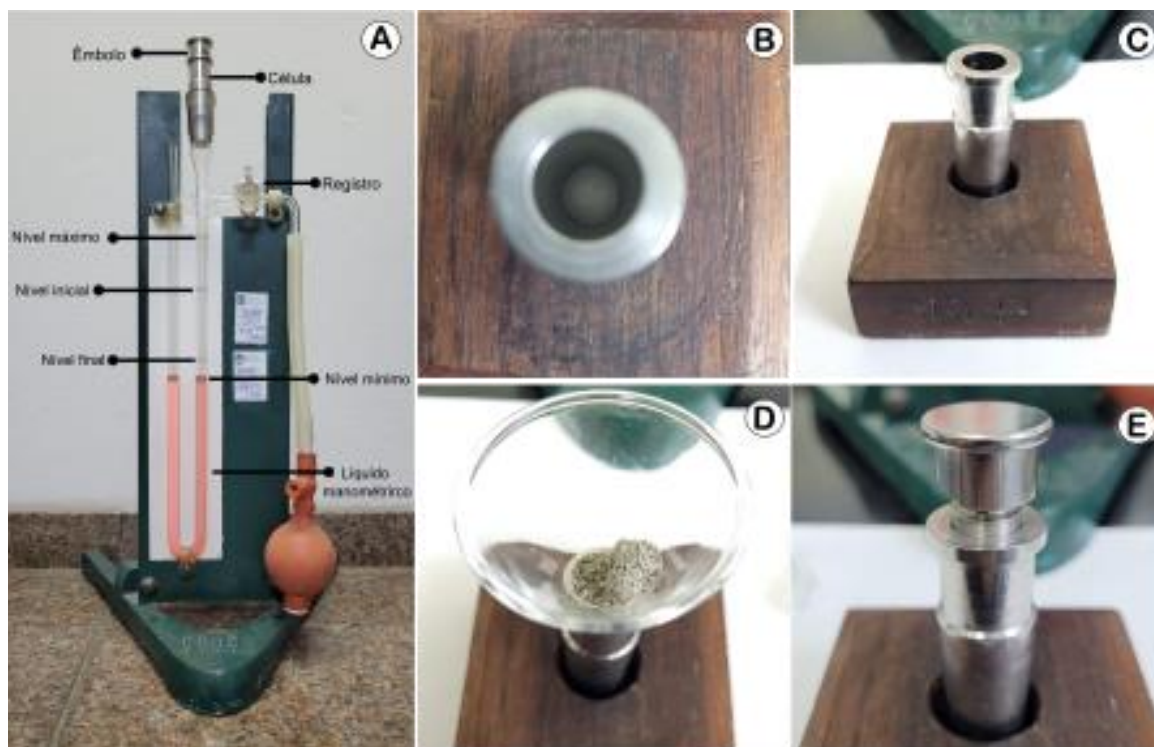


Figura 8 – Etapas do ensaio de superfície específica pelo método Blaine. A – Permeabilímetro Blaine com a indicação das principais partes do instrumento. B – Célula do permeabilímetro limpa. C – Adição do disco perfurado, revestido com papel-filtro, na célula do permeabilímetro. D – Adição da massa de material, previamente calculada. E – Inserção do êmbolo na célula, visando a compactação da amostra na célula.

Em seguida, ajustou-se o líquido manométrico até o nível máximo e fechou-se o registro. O tampão no topo da célula do permeabilímetro foi aberto, permitindo a passagem de ar pela amostra e a descida do líquido manométrico. Quando esse atingiu o nível inicial, o cronômetro foi acionado, pausando-o quando o líquido chegou à marcação final do aparelho. A superfície específica foi então calculada pela equação:

$$S = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3 + \sqrt{t}}}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{0,1\eta}} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde S é a superfície específica, expressa em centímetros quadrados por grama (cm²/g); K é a constante do aparelho; ε é a porosidade da camada; t é o tempo, expresso em segundos (s); ρ é a massa específica do material, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm³); η é a viscosidade do ar à temperatura do ensaio, expressa em pascal por centímetro (Pa^{1/2}.cm⁻¹).

4.5 Ensaio de pozolanicidade

4.5.1 Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias

A determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias trata-se de um método indireto de determinação da atividade pozolânica a partir da resistência mecânica de uma argamassa. O ensaio é normatizado pela NBR 5751 (ABNT, 2015a), sendo considerado um material pozolânico potencial aquele em que a argamassa, ao final do ensaio, apresente resistência igual, ou superior, a 6 MPa, como previsto nos requisitos físicos da norma NBR 12653 (ABNT 2014a).

Apesar do método ser uma referência na avaliação de materiais pozolânicos, ela apresenta limitações. Cabe destacar que o sistema material pozolânico-cal não corresponde à complexidade das pastas de cimento Portland (Zampieri, 1989). Ademais, por manter a massa de material e da cal constantes, variando o volume de água, a resistência à compressão é diretamente afetada. Esse fato impacta principalmente os materiais pozolânicos de grande área específica, os quais demandam, no geral, maior volume de água de mistura (Hoppe Filho et al., 2017a).

O ensaio foi realizado no Laboratório de Cimento da ABCP, em conformidade com a NBR 5751 (ABNT, 2015a). Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 105 ± 5°C por 24 horas. Transcorrido esse período realizou-se a dosagem da argamassa. Para moldar três corpos de prova cilíndricos, de dimensões 50 x 100 mm, utilizou-se 104 g de Ca(OH)₂ e 234 g de areia de cada uma das frações (grossa, média grossa, média fina e fina). A água usada deve ser destilada e estar à temperatura ambiente 23 ± 2°C, correspondendo à quantidade necessária para a argamassa ter um índice de consistência de 225 ± 5 mm. Vale ressaltar que o índice de consistência se refere à trabalhabilidade da argamassa, sendo expresso em

milímetros, correspondente ao diâmetro que a massa possui após um determinado número de golpes na mesa de *flow*. Quanto ao material pozolânico ensaiado, esse deve corresponder ao dobro do volume de Ca(OH)_2 , sendo sua massa determinada pela equação:

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{\text{poz}}}{\delta_{\text{cal}}} \cdot 104 \text{ g (Eq. 8)}$$

onde δ_{poz} é o valor da massa específica do material pozolânico e δ_{cal} a massa específica do Ca(OH)_2 utilizado no ensaio.

Após a dosagem dos constituintes, a mistura foi homogeneizada (Figura 9a) e transferida para a cuba do misturador mecânico (Figura 9b), contendo o valor de água, previamente definido. A adição de areia e o tempo de amassamento seguiram as recomendações definidas na norma NBR 7215 (ABNT, 2019). Terminada a mistura, iniciou-se a moldagem dos corpos de prova (Figura 9c). Os moldes foram preenchidos com quatro camadas de argamassa, sendo aplicados 30 golpes com soquete entre cada camada. Os moldes foram então vedados, para evitar a perda de umidade (Figura 9d), e nas primeiras 24 horas permaneceram à temperatura ambiente. Posteriormente, os corpos foram transferidos para a estufa e mantidos à temperatura de $55 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 144 ± 1 horas.



Figura 9 – Etapas do ensaio para a determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT 2015a). A – Amostra + Ca(OH)_2 após homogeneização. B – Mistura mecânico utilizado para formar a argamassa pozolânica. C – Processo de moldagem dos corpos de prova. D – Vedação dos corpos de prova após moldagem, para evitar a perda de umidade.

Transcorrido os seis dias de cura térmica, os moldes foram retirados da estufa e mantidos à temperatura ambiente por 2 horas. Em seguida foram desmoldados e capeados. Após, foram posicionados no centro do prato da prensa e a força foi aplicada verticalmente, com taxa de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s até a ruptura dos corpos de prova. A resistência à compressão individual, f_c , foi calculada pela equação:

$$f_c = \frac{F_C}{1963,49} \text{ (Eq. 9)}$$

onde f_c é a resistência à compressão, expressa em megapascals (MPa); F_C é a força máxima de ruptura, expressa em newtons (N); 1963,49 corresponde à área de seção transversal do corpo de prova, expressa em milímetros quadrados (mm^2).

4.5.2 *Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland aos 28 dias*

A determinação do IAP com cimento Portland, normatizada pela NBR 5752 (ABNT, 2014b) fundamenta-se na relação entre a resistência mecânica, aos 28 dias, de uma argamassa cimentícia pozolânica, com substituição de 25% de cimento, e de uma argamassa de referência. A substituição parcial do cimento ocasiona a redução na resistência à compressão do corpo moldado, a qual deve ser compensada pelo C-S-H resultante da atividade pozolânica (Hoppe Filho et al., 2017b). O IAP é expresso em porcentagem, assumindo valores superiores a 75% no caso de materiais pozolânicos potenciais (Zampieri, 1989).

Assim como na norma NBR 5751 (ABNT, 2015a), algumas críticas são feitas a essa metodologia. Entre elas está a influência das características físico-químicas do cimento nos resultados. Nesse sentido, o ensaio mostra-se como um teste da compatibilidade entre cimento utilizado e o material pozolânico, dificultando a avaliação da qualidade desse segundo em si (Zampieri, 1989). Além disso, conforme Hoppe Filho et al. (2017b), o volume de substituição de cimento, a consistência pré-estabelecida e a variação máxima no volume de água de amassamento em relação à argamassa de referência, priorizam a trabalhabilidade em detrimento à resistência mecânica, não havendo um controle da gradual redução, ou exaustão, de Ca(OH)_2 no sistema.

A determinação do IAP com cimento Portland das amostras ARA I, ARA II e ARA III foi executada no Laboratório de Cimento da ABCP, de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014b). A fim de se observar com maior detalhe o comportamento pozolânico dos basaltos, neste trabalho, além dos 28 dias, o IAP foi determinado em 7, 14 e 56 dias.

Para cada amostra, foram moldados 4 corpos de prova cilíndricos (50 x 100 mm) da argamassa de referência e da argamassa pozolânica. Essas misturas devem conter uma parte de cimento, ou cimento + material pozolânico, três partes de areia normalizada, em massa, e

relação água/cimento de 0,48. A Tabela 2 contém a quantidade de material necessário para a moldagem de 6 corpos de prova cilíndricos.

A preparação e adensamento das argamassas são similares à determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Após o adensamento da quarta camada, deixa-se um leve excesso de argamassa acima dos moldes, sendo feito o rasamento em até 6 horas da moldagem. Os moldes permanecem em câmara úmida durante as primeiras 24 horas. Após esse período, realiza-se a desmoldagem e estes ficam mantidos submersos em água saturada com cal na temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ até a data da ruptura.

Tabela 2 – Quantidade de material, em massa, para a moldagem de 6 corpos de prova cilíndricos para a determinação do Índice de atividade pozolânica com cimento Portland. Modificado de ABNT (2014b)

Materiais	Massa (g)	
	Argamassa referência	Argamassa pozolânica
Cimento CP-II-F-32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material pozolânico	-	156 ± 0,2
Areia padrão	1872,0	1872,0
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo superplastificante	-	**

** Tendo em vista que a quantidade de água para as duas argamassas é fixa, é permitido o uso de aditivo superplastificante de modo a garantir um índice de consistência da argamassa pozolânica em ± 10 mm do obtido para a argamassa de referência, o qual é considerado normal no intervalo de 165 ± 5 mm.

No dia da ruptura, os corpos de prova são retirados do tanque de cura, capeados com mistura de enxofre e rompidos. A resistência à compressão individual, f_c , é calculada pela mesma equação utilizada no ensaio com cal (Eq. 9). Já o índice de desempenho é dado pela equação:

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100 \text{ (Eq. 10)}$$

onde I é o índice de desempenho do cimento, expresso em porcentagem (%); f_{cB} é a resistência média dos corpos moldados com cimento CP-II-F-32 e 25% de material pozolânico, expressa em megapascals (MPa); f_{cA} é a resistência média dos corpos moldados apenas com cimento CP-II-F-32, expressa em megapascals (MPa).

4.5.3 Método Chapelle modificado

O método Chapelle modificado é um método direto de determinação do teor de cal fixado por atividade pozolânica. O ensaio ocorre de modo acelerado, otimizando a interação do material com o Ca(OH)_2 , possibilitando avaliar o potencial pozolânico para a formação de compostos hidratados (C-S-H). Desse modo, o consumo de cal ao final do ensaio é um indicativo do potencial reativo máximo da adição mineral (Hoppe Filho et al., 2017a).

Esse método aplica-se a materiais silicosos e silico-aluminosos, cuja fase amorfa tenha capacidade de fixar hidróxido de cálcio, como materiais pozolânicos naturais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim (ABNT, 2010). O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da ABCP, seguindo a norma NBR 15895 (ABNT, 2010).

Uma solução, composta por 2,0 g de CaO, 1,0 g de amostra e 250,0 g de água, isenta de CO₂, foi preparada e acondicionada em um frasco Erlenmeyer de inox com tampa rosqueada (Figura 10a). Em seguida, os frascos foram colocados em uma estufa giratória aquecida à temperatura de 90 ± 5°C e mantidos sob agitação por um período de 16 ± 1 horas (Figura 10b). Transcorrido esse período, os frascos foram retirados da estufa, resfriados e adicionou-se 250 mL de uma solução de sacarose (240 g/L). O frasco foi então colocado novamente na estufa durante 20 minutos. Em seguida, 50 mL da solução foi titulada com HCl 0,1 N e fenolftaleína (Figura 10c e 10d). O resultado da titulação é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio fixado por grama de adição mineral:

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28 \cdot (V - V') \cdot F_c}{m} \cdot 1,32 \text{ (Eq. 11)}$$

onde $I_{Ca(OH)_2}$ é o índice de atividade pozolânica Chapelle, expresso em miligramas (mg) de Ca(OH)₂ por grama (g) de material; m é a massa de material pozolânico, expressa em grama (g); V é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio em branco, expresso em milímetro (mL); V' é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com amostra, expresso em milímetro (mL); F_c é o fator de correção do HCl para a concentração de 0,1 M; 1,32 é a relação molecular Ca(OH)₂/CaO.

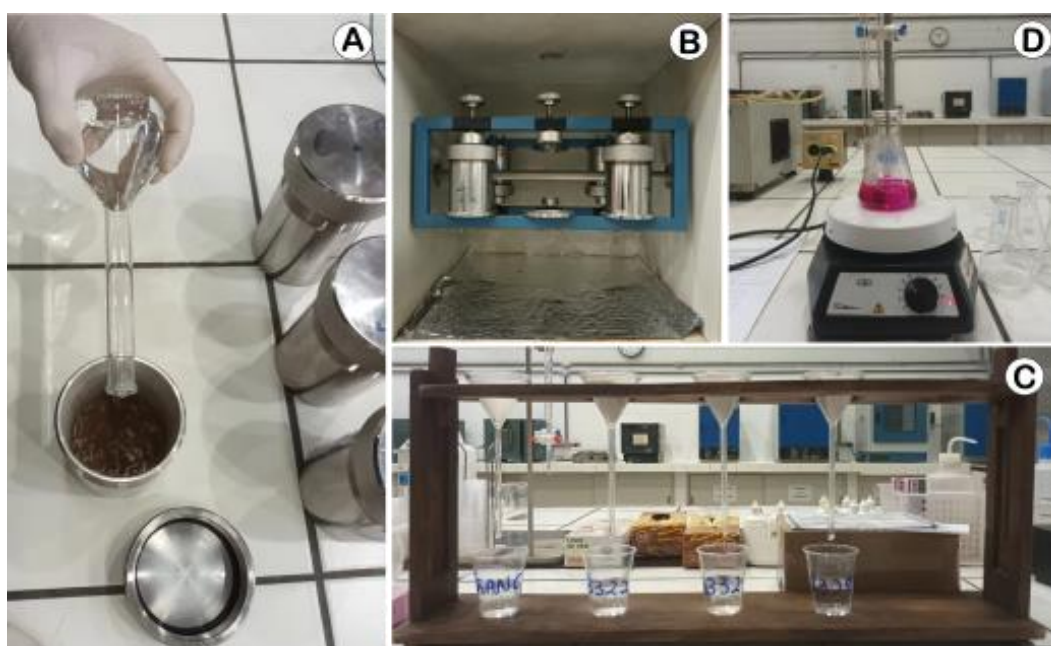


Figura 10 – Etapas do ensaio de Chapelle modificado (ABNT,2010). A – Adição da solução preparada (amostra, cal e água descarboxatada) ao frasco Erlenmeyer de inox com tampa rosqueada. B – Frascos na estufa giratória à temperatura de 90 ± 5°C durante 16 ± 1 horas. C – Filtragem de 50 mL das soluções. D – Titulação das soluções com HCl 0,1 N e fenolftaleína.

4.5.4 Ensaio de pozolanicidade em amostras pré-tratadas

Buscando avaliar o efeito de pré-tratamentos na atividade pozolânica do material estudado, foram realizados dois tratamentos na amostra com melhor desempenho pozolânico *in natura*. O tratamento ácido se baseou na metodologia descrita por Chen e Srubar (2020). Realizou-se a dissolução de 6 g de amostra em 150 ml de H₂SO₄ 0,1 M, deixando-a em agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, o material decantado foi filtrado, lavado com água deionizada, seco em estufa e desaglomerado com pistilo e almofariz. O segundo tratamento feito foi a ativação térmica, a partir da calcinação da amostra *in natura* a 750°C durante 2 horas. Ainda, visando compreender o efeito de diluição na atividade pozolânica das zeólitas, preparou-se uma terceira amostra a partir da catação de minerais secundários de ARA I. Esses minerais foram separados da rocha hospedeira e moídos em um almofariz de ágata. A atividade pozolânica das três amostras foi avaliada pelo ensaio de Chappelle modificado.

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Atividades de campo e descrição macroscópica das amostras

A Pedreira Cristiane registra os eventos magmáticos da PMP com a exposição completa de um derrame basáltico toleítico (Figura 11a). O derrame, de aproximadamente 20 metros, pode ser classificado como do tipo *a'a* e dividido em três níveis faciológicos principais, correspondentes a base, centro e topo da sequência.

Os intervalos registram estruturas e texturas associadas aos processos de extrusão e resfriamento. O nível basal é marcado pela ocorrência de disjunções colunares, com fraturas verticais espaçadas. Em amostras de mão, os basaltos são pretos, maciços, de textura fanerítica fina a afanítica. O nível intermediário apresenta uma estrutura macroscópica do tipo entablamento, com um padrão de fraturamento vertical centimétrico, mais horizontalizado no contato com a base do derrame. A amostra de mão desse nível caracteriza-se por um basalto maciço a pouco vesiculoso, afanítico, de coloração escura, apresentando zonas de alteração esverdeadas. O topo do derrame é marcado por uma superfície brechada alterada com estrutura vesículo-amigdaloidal, associada ao processo de exsolução dos voláteis durante a ascensão da lava basáltica.

A zona superior pode ser dividida, da base para o topo: i) em uma zona não brechada amigdaloidal de coloração ora esverdeada, ora avermelhada; ii) em uma zona brechada formada por clastos angulosos a subangulosos de basalto afanítico e vesículo-amigdaloidal preenchidos por minerais secundários (Figura 11b e 11c), registrando o comportamento friável da superfície resfriada durante o deslocamento da lava. O contato entre os níveis pode ser observado no fragmento da Figura 11d.

As amostras do estudo foram coletadas da pilha de rejeito e correspondem aos basaltos do topo do derrame. A amostra ARA I é constituída por fragmentos de basalto

afanítico alterado, marrom avermelhado, associados a níveis de brechas de espessura centimétrica a decimétrica. É comum a presença de uma fina película esverdeada revestindo as bordas das vesículas e amígdalas. Observam-se vesículas milimétricas, arredondadas a ovais, amígdalas verdes e geodos centimétricos a decimétricos, preenchidos por minerais secundários euédricos milimétricos. Alguns geodos são alongados horizontalmente.

A ARA II compreende os basaltos espacialmente sotopostos a ARA I no derrame. Essas amostras compõem-se de fragmentos de basalto não-brechado, afanítico, vesículo-amigdaloidal, cinza esverdeado. Como em ARA I, há presença de amígdalas centimétricas preenchidas por minerais secundários. Esses minerais não ocorrem somente no interior das cavidades, como também em vênulas ao longo dos fragmentos.

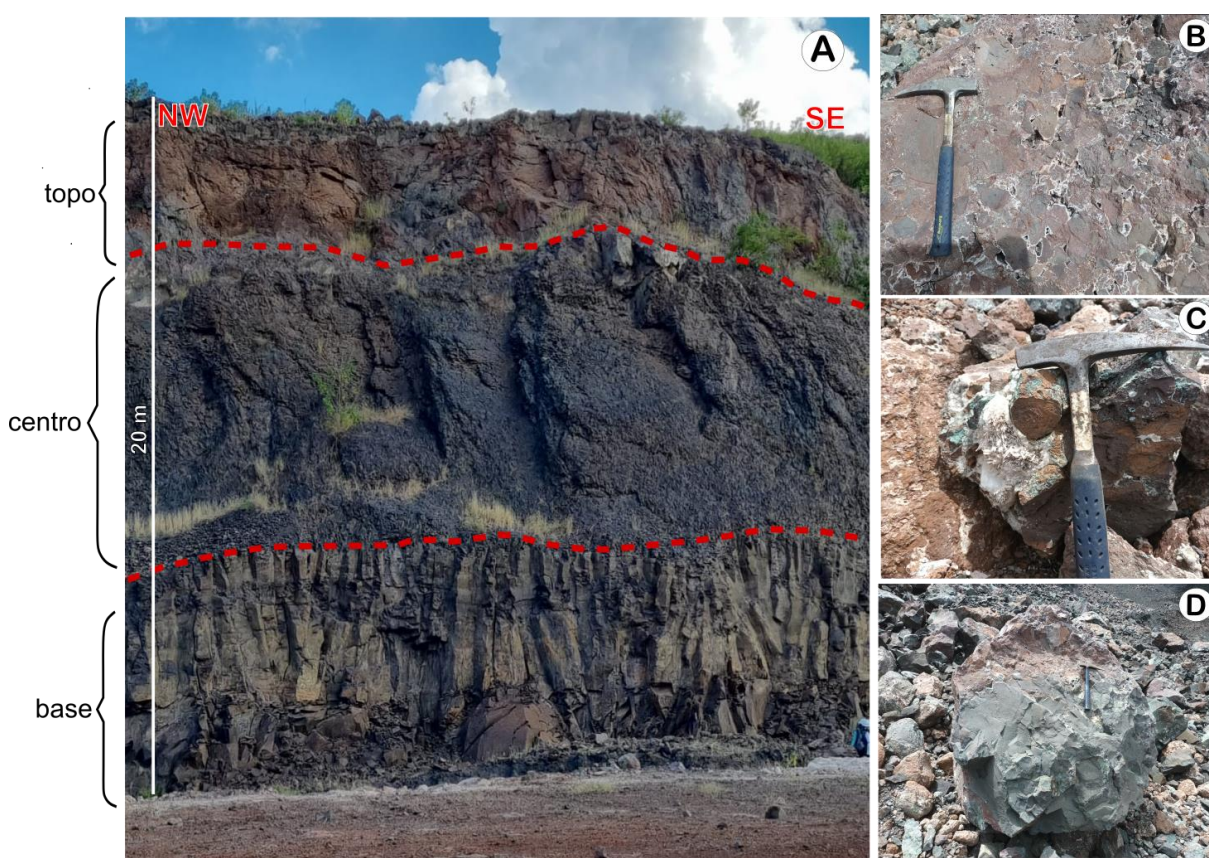


Figura 11 – Feições observadas em campo. A – Derrame basáltico dividido em três níveis (base, centro e topo) exposto na cava da Pedreira Cristiane. B – Brecha basáltica formada por clastos angulosos a subangulosos de basalto, correspondente ao nível superior do derrame. C – Minerais secundários bem desenvolvidos associados a fragmentos de basalto marrom avermelhado vesículo-amigdaloidal. D – Contato entre basalto brechado marrom avermelhado e basalto cinza esverdeado não brechado.

O conjunto ARA III caracteriza-se como o produto da britagem da capa de rocha, sendo formado por cascalhos indistintos de basaltos do topo do derrame, previamente descritos. Esse conjunto pode ser considerado a amostragem mais representativa do rejeito da pedreira, sem tendenciamento durante a coleta em campo. A Figura 12 apresenta fragmentos correspondentes a cada uma das amostras.

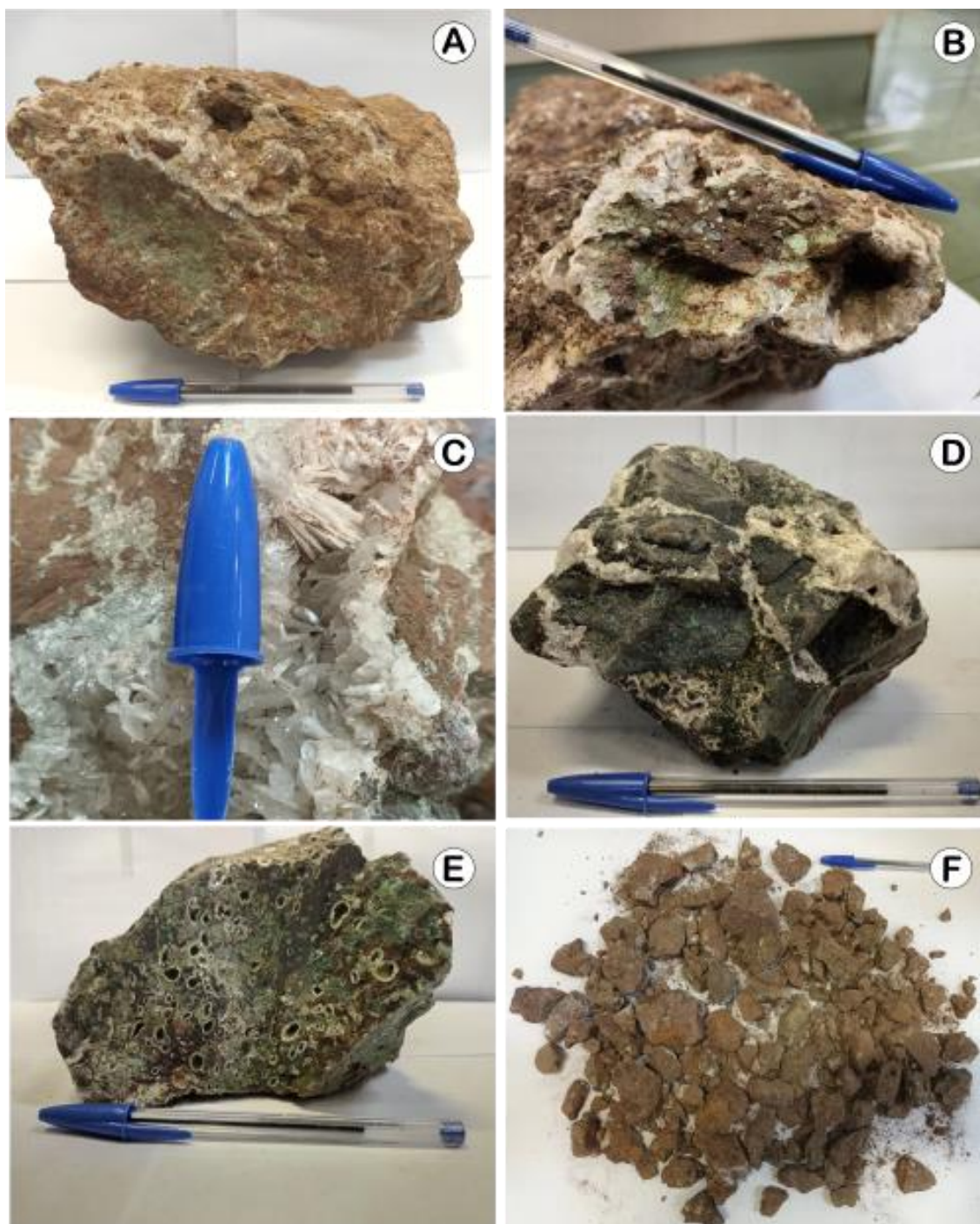


Figura 12 – Exemplos das amostras ARA I, ARA II e ARA III. A – Fragmentos de basalto afanítico alterado, marrom avermelhado, correspondente ao nível superior do derrame (ARA I). B – Geodos centimétricos preenchidos por minerais secundários (ARA I). C – Minerais secundários euédricos encontrados nas cavidades e vênulas dos fragmentos de ARA I. D – Fragmento de basalto afanítico, vesículo-amiغدالoidal, cinza esverdeado com presença de minerais secundários em vênulas (ARA II). E – Fragmento de basalto vesículo-amiغدالoidal cinza esverdeado com amígdalas centimétricas preenchidas com minerais secundários (ARA II). F – Fragmentos de basaltos do topo do derrame britados (ARA III).

5.2 Caracterização química e mineralógica

5.2.1 Análise química (FRX)

A análise química dos principais óxidos das amostras, obtidos através do método de fluorescência de raios X (FRX), está na Tabela 3. Os resultados do ensaio de perda ao fogo (PF) também estão apresentados. As três amostras possuem composições químicas

semelhantes. Nota-se um maior teor de SiO₂ e K₂O de ARA I. Em contrapartida, ARA II e ARA III possuem um maior teor de MgO, CaO, Fe₂O₃ e TiO₂.

A soma dos percentuais de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ é maior que 70% em todas as amostras, em concordância com os requisitos químicos estipulados pela norma NBR 12653 (ABNT, 2014a). Da mesma forma, o teor de SO₃ dos materiais é abaixo do limite máximo de 5%. A PF é maior que o limite máximo estipulado aos materiais pozolânicos da classe C e E (≤ 6%) e menor do que dos materiais pozolânicos da classe N (≤ 10%).

Tabela 3 – Composição química das amostras.

Óxidos (% em peso)	ARA I	ARA II	ARA III
SiO ₂	47,95	46,90	46,42
MgO	2,65	4,21	4,04
CaO	6,18	6,81	6,58
Fe ₂ O ₃	10,83	12,45	13,04
Al ₂ O ₃	13,44	13,26	12,99
Na ₂ O	2,30	2,25	2,12
K ₂ O	3,17	2,75	2,55
TiO ₂	2,56	2,88	2,97
P ₂ O ₅	0,54	0,50	0,73
MnO	0,16	0,20	0,17
SrO	0,24	0,15	0,11
Cr ₂ O	0,43	0,45	0,43
SO ₃	0,12	tr	tr
F	-	-	0,31
NiO	tr	tr	tr
CuO	tr	tr	tr
ZnO	tr	tr	tr
BaO	tr	tr	tr
Cl	tr	tr	tr
Y ₂ O ₃	tr	tr	tr
PF	9,20	6,93	7,27

tr = traços (< 0,10%)

5.2.3 Difração de raios X (DRX)

A partir de interpretações preliminares, constatou-se que as amostras apresentavam um número considerável de minerais, com ocorrência de uma forte orientação preferencial. Visando a obtenção do melhor dado experimental e, conseqüentemente, uma interpretação qualitativa e quantitativa adequada dos materiais, diferentes análises foram realizadas. A fim de exemplificar, a Figura 13 apresenta alguns dos difratogramas experimentais obtidos para a amostra ARA I. Optou-se por dar continuidade às análises utilizando os dados obtidos no “teste 4”, os quais apresentam um menor background, uma redução considerável da

orientação preferencial na posição 8,91 Å e uma boa resolução dos picos, em detrimento à intensidade.

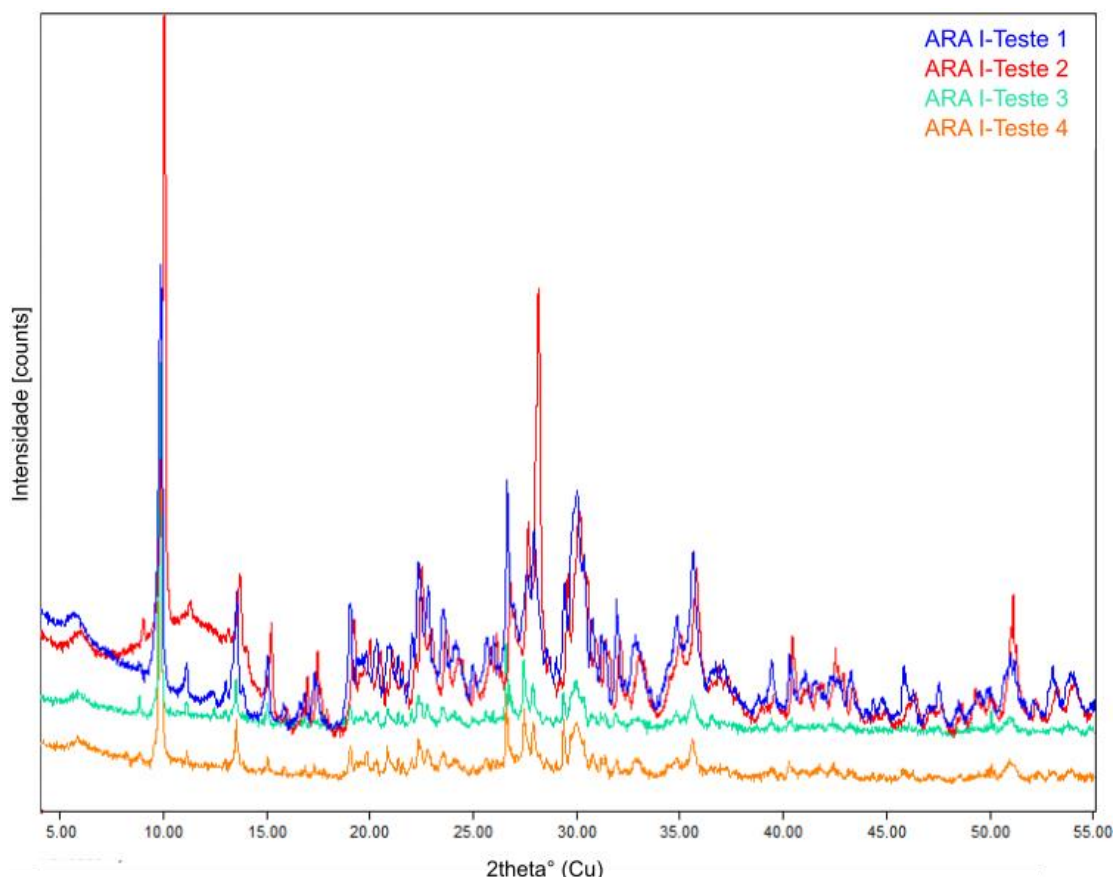


Figura 13 – Difratogramas experimentais obtidos para a amostra ARA I, a partir de diferentes difratômetros e formas de preparação da amostra. Os difratogramas “teste 1” e “teste 2” foram rodados no equipamento Rigaku DMAX 1100, utilizando porta amostras verticais *front-loading* e *side-loading*, respectivamente. Os difratogramas “teste 3” e “teste 4” foram rodados no equipamento Brucker D8 Advance Da Vinci em porta amostras horizontais *front-loading* e *back-loading*, respectivamente.

Como observado na Figura 14, os três materiais estudados são constituídos por fases minerais similares. Augita ($(\text{Ca}, \text{Fe}_{0,25}, \text{Mg}_{0,74})\text{Si}_2\text{O}_6$), bytownita ($(\text{Ca}_{3,44}, \text{Na}_{0,56})(\text{Al}_{7,76}\text{Si}_{8,24})\text{O}_{32}$) e titanomagnetita ($\text{Fe}_{2,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$) caracterizam-se como os minerais primários da rocha hospedeira. Quanto ao plagioclásio, vale ressaltar que apesar da ficha com melhor indicação na análise qualitativa ter sido bytownita, considerando o caráter químico da rocha, pode-se inferir que o plagioclásio, de fato presente, seja labradorita (An 50-70).

Quanto aos minerais secundários, foram identificadas as espécies zeolíticas heulandita-Ca ($\text{Ca}_{1,2}(\text{Al}_{4,8}\text{Si}_{13,2})\text{O}_{31,55} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$), natrolita ($\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3)\text{O}_{10} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) e estilbita-Ca ($(\text{Ca}_{0,945}, \text{Mg}_{0,107}, \text{Na}_{0,188})(\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{6,66})\text{O}_{13,79} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11,49}$). Calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e vermiculita ($(\text{Ca}_{0,43}, \text{Fe}_{0,207}, \text{Mg}_{2,022})(\text{Al}_{1,68}\text{Si}_{2,764}\text{Ti}_{0,042})\text{O}_{15,16}$) também compõem a assembleia mineral secundária.

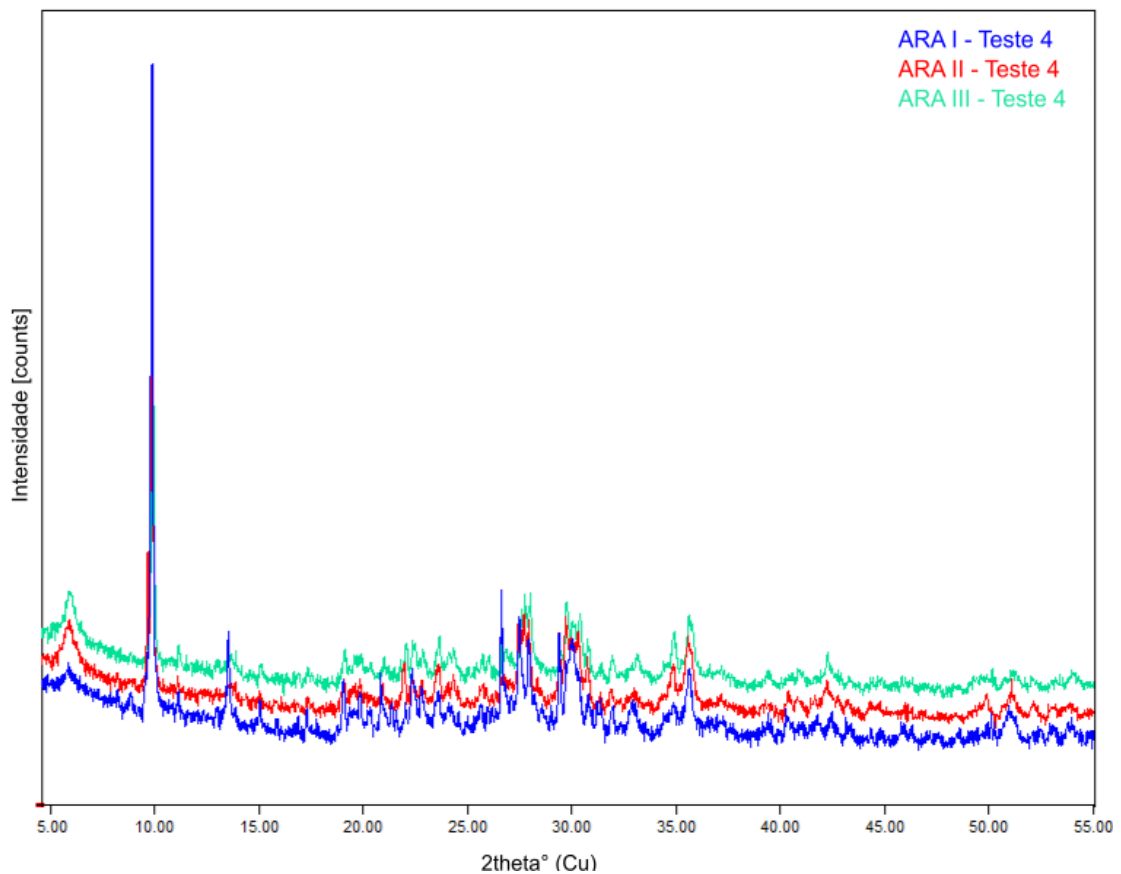


Figura 14 – Sobreposição dos difratogramas utilizados na análise qualitativa e quantitativa das amostras ARA I, ARA II e ARA III. Os difratogramas foram rodados no equipamento Brucker D8 Advance Da Vinci em porta amostra back-lounging

A Tabela 4 apresenta as análises quantitativas das amostras, realizadas através do método de Rietveld. Visando o melhor ajuste possível e a confiança nos dados, buscou-se alcançar um $\chi^2 < 2$. Entretanto, deve-se considerar os teores apresentados com parcimônia, tendo em vista a complexidade dos difratogramas analisados. Essa dificuldade se deve ao número de fases minerais presentes, a grande sobreposição de picos, bem como pela forte orientação preferencial apresentada pela heulandita-Ca. Os diagramas de Rietveld das três amostras estão apresentados no Anexo I.

Tabela 4 – Análise quantitativa pelo método DRX-Rietveld das amostras ARA I, ARA II e ARA III. *Rwp* - Resíduo ponderado pela intensidade; *GoF* - Goodness of fit (Toby, 2006).

Fases	ARA I	ARA II	ARA III
Heulandita-Ca	37,3	25,6	20,9
Estilbita-Ca	-	0,8	0,4
Natrolita	1,4	0,6	0,5
Quartzo	7,8	1,4	2,2
Calcita	3,8	2,4	0,8
Vermiculita	1,8	7,9	7,2
Bytownita	26,8	33,2	39,3
Augita	20,8	26,9	27,1
Ti-magnetita	0,4	1,2	1,6
<i>Rwp</i>	15,7	16,8	13,9
<i>GoF</i>	1,98	1,99	1,63

5.3 Caracterização física

5.3.1 Preparação de amostras, massa específica e superfície específica

O tempo de moagem, a porcentagem de material retido na peneira de 45 μm , bem como a massa específica e superfície específica estão apresentados na Tabela 5. Os parâmetros experimentais para a realização dos ensaios acima estão apresentados no Anexo II.

Ainda que as amostras possuam diferenças composicionais sutis, essas comportam-se de maneira uniforme. Todas apresentaram tempos de moagens semelhantes, com uma variação de 20 minutos a mais de ARA I e ARA III em relação à ARA II. Com base na porcentagem de retido na peneira de 45 μm , ARA I caracteriza-se ligeiramente mais grossa. Em contrapartida, essa amostra possui a menor massa específica e maior área específica.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de preparação e caracterização física das amostras, exceto granulometria a laser.

Amostras	Tempo de moagem (min)	Resíduo na peneira de 45 μm (%)	Massa específica (g/cm ³)	Área específica (cm ² /g)
ARA I	210	11,2	2,58	5790
ARA II	190	10,8	2,73	5330
ARA III	210	10,8	2,73	5340

5.3.2 Granulometria a laser

As curvas de distribuição granulométrica obtidas por granulometria a laser estão apresentadas na Figura 15. As curvas evidenciam uma distribuição similar entre as amostras. ARA I possui granulometria mais grossa, posicionando-se à direita de ARA II e ARA III no gráfico de distribuição granulométrica (Figura 15).

A granulometria mais grossa de ARA I é evidenciada pelo diâmetro médio das partículas. ARA I apresenta diâmetro médio de 19,99 μm , enquanto em ARA II e ARA III esse

equivale a 11,84 μm e 11,73 μm , respectivamente. O mesmo padrão é indicado pelos principais percentuais da distribuição granulométrica, expostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Diâmetro (μm) das partículas dos principais percentuais da distribuição granulométrica, obtidos através da granulometria a laser

Amostras	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
ARA I	1,32	10,59	54,98	19,99
ARA II	1,00	6,45	31,98	11,84
ARA III	1,07	7,04	29,56	11,73

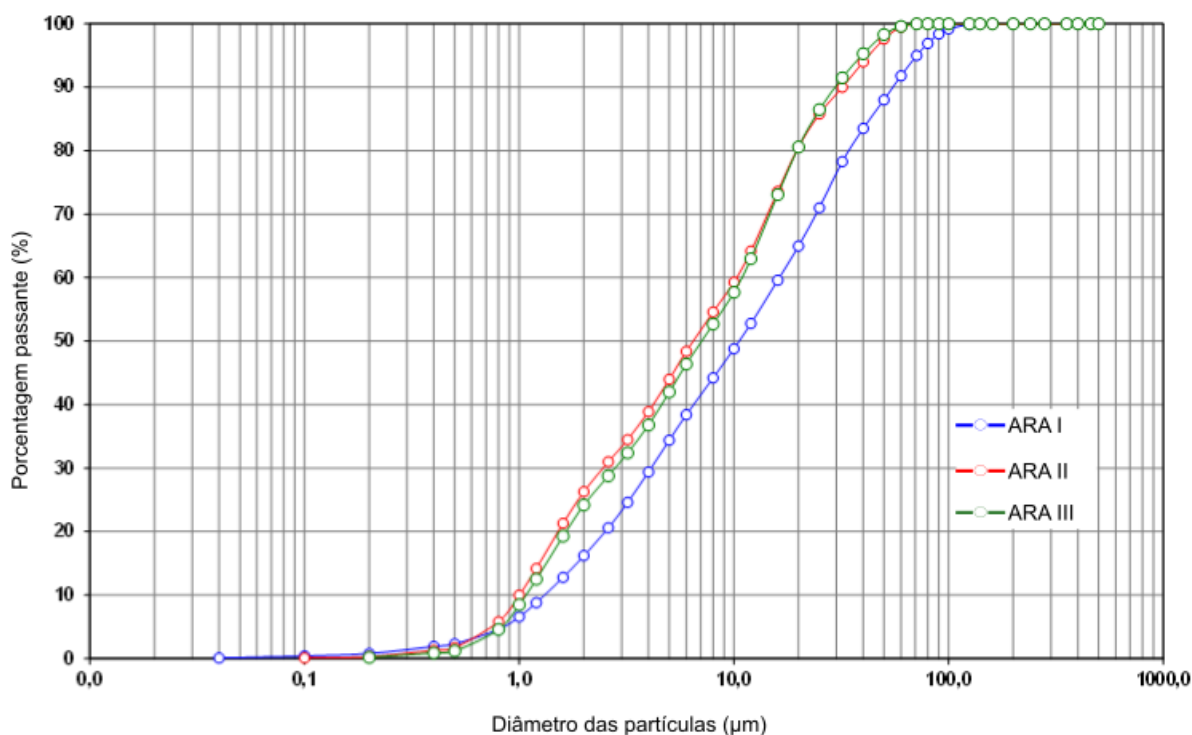


Figura 15 – Curva de distribuição granulométrica obtidas por granulometria a laser das amostras ARA I, ARA II e ARA III

5.4 Ensaios de pozolanicidade

5.4.1 Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias

A Figura 16 apresenta os resultados de resistência à compressão média, aos sete dias, das argamassas contendo as rochas estudadas. A determinação dos índices de consistência e composição das argamassas, bem como as resistências individuais de cada corpo de prova (CP), estão apresentadas no Anexo III.

Observa-se que nenhuma amostra atingiu a resistência à compressão mínima de 6,0 MPa preconizada pela NBR 12653 (ABNT, 2014a), não sendo, portanto, classificadas como materiais pozolânicos possíveis de serem adicionadas ao cimento Portland. ARA I apresentou um desempenho melhor em relação à ARA II e ARA III, as quais apresentaram resistências equivalentes.

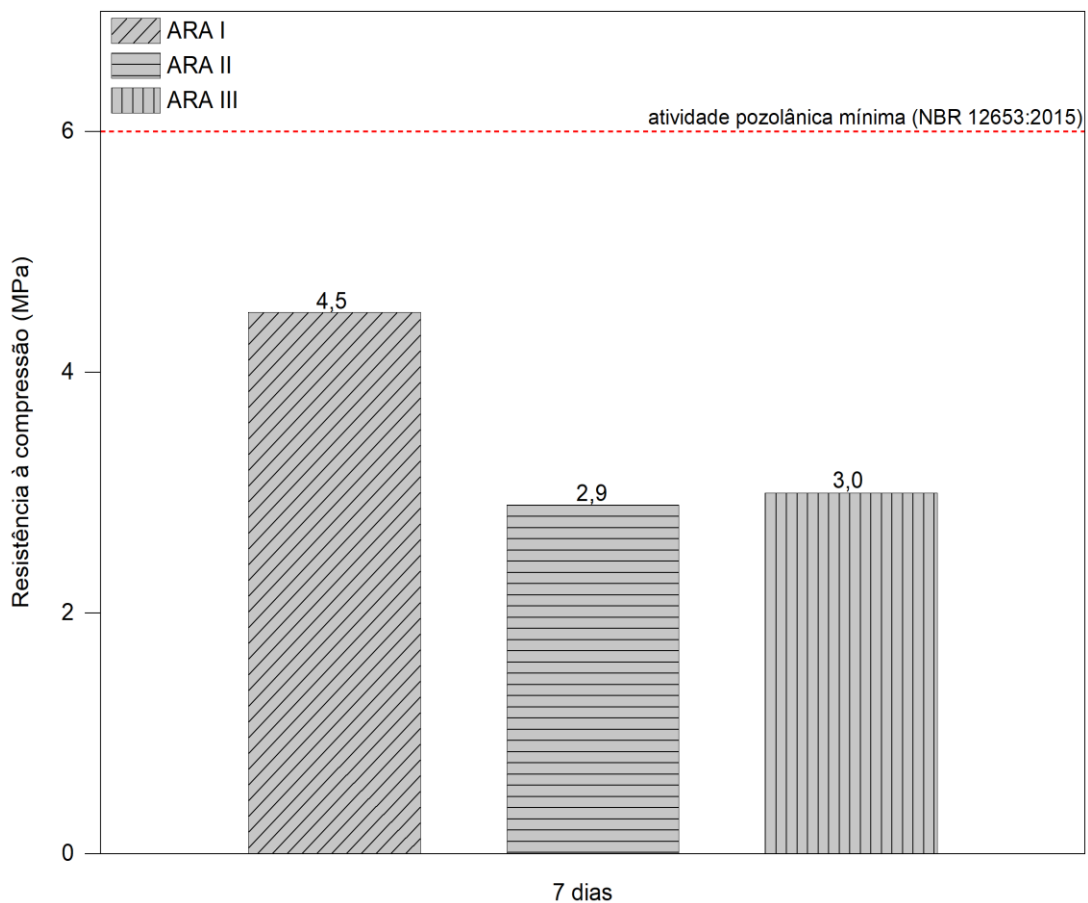


Figura 16 – Resistência à compressão aos sete dias das amostras ARA I, ARA II e ARA III, conforme a norma NBR 5751 (ABNT, 2015a). As argamassas analisadas são constituídas pelos materiais de estudo e cal na proporção 2:1, respectivamente.

5.4.2 Índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias

A determinação dos índices de consistência, composições das argamassas e as resistências individuais de CP estão apresentadas no Anexo IV. A Figura 17 expõem as resistências médias das argamassas de referência e com adição de material pozolânico em 7, 14, 28 e 56 dias.

As três amostras apresentam evolução das resistências análogas, ainda que as curvas das argamassas de referência e pozolânicas de ARA I e ARA II sejam mais correlacionáveis entre si, em comparação à ARA III. A argamassa contendo ARA I apresentou os maiores valores de resistências nas quatro idades medidas.

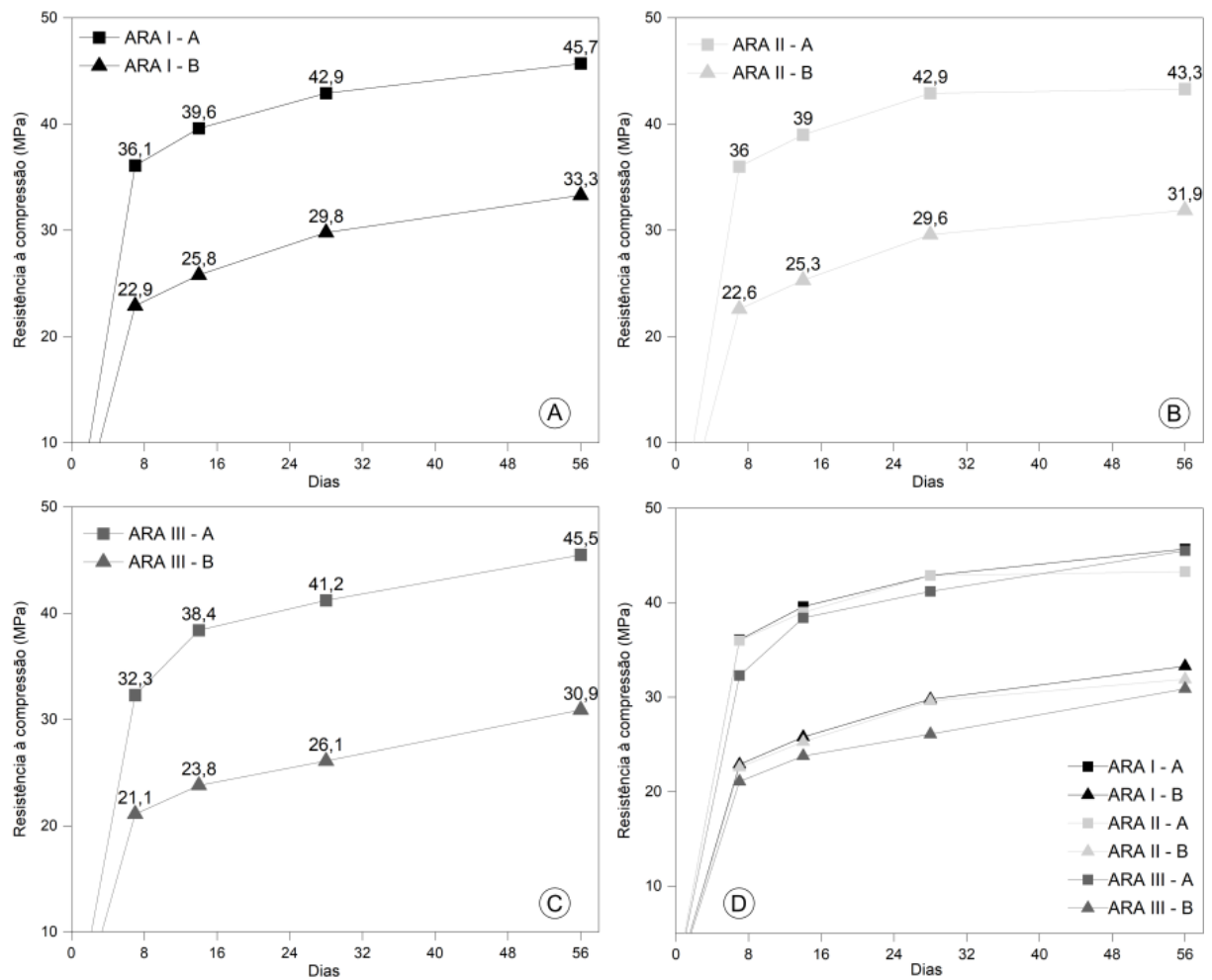


Figura 17– Resistência à compressão aos 7, 14, 28 e 56 dias das três argamassas de referência (quadrados – A) e das argamassas contendo o material pozzolânico (triângulos – B), conforme a norma NBR 5752 (ABNT 2014b)

Para se atribuir a uma adição caráter pozzolânico, essa deve apresentar um índice de desempenho (IP) mínimo de 90% aos 28 dias. O IP atingido por cada amostra, em cada idade, está apresentado na Figura 18. Nenhum dos três materiais atingiu o limite mínimo estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2014a).

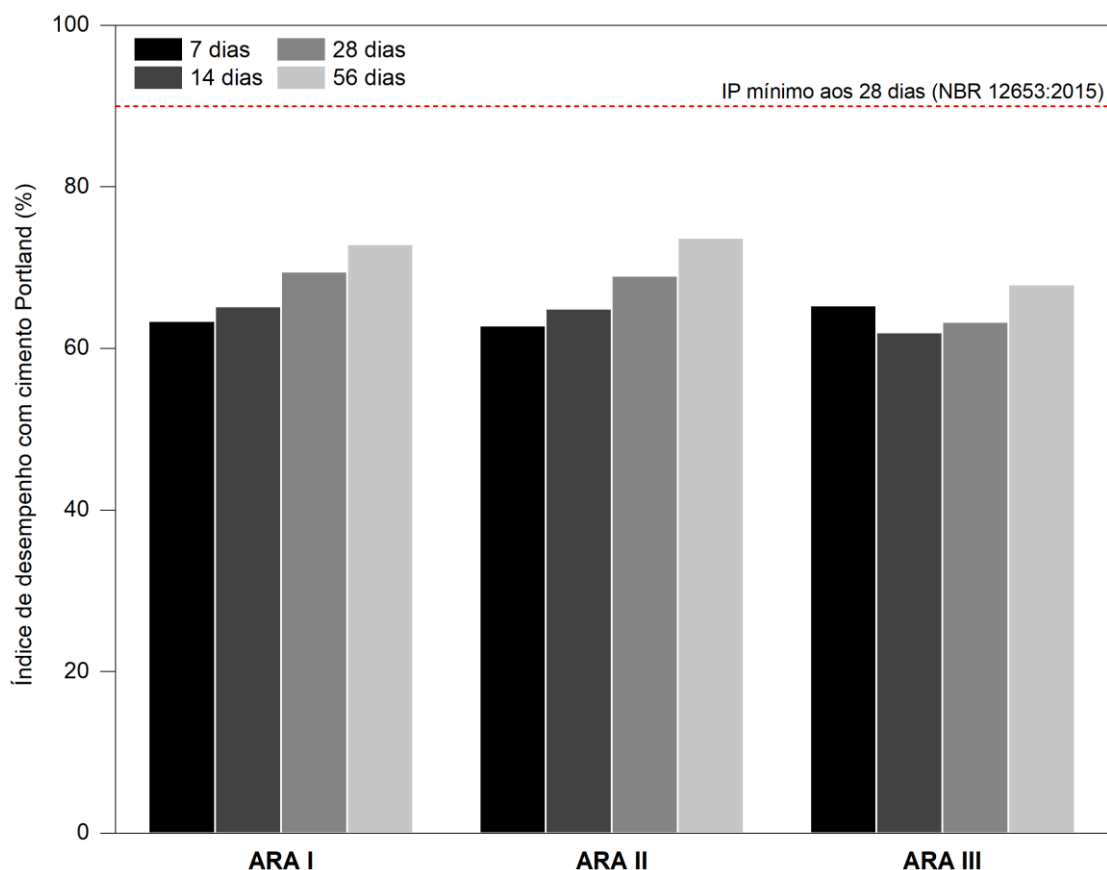


Figura 18 – Índice de desempenho pozolânico (IP) com cimento Portland dos materiais estudados (ARA I, ARA II e ARA III) para as idades de 7, 14, 28 e 56 dias, de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 2014b)

5.4.3 Método Chapelle modificado

A quantidade de hidróxido de cálcio, em miligramas, fixada por grama de ARA I, ARA II e ARA III está expresso na Figura 19. ARA I apresentou a maior fixação, sendo essa 57,2% maior que a obtida para ARA II. O melhor desempenho pozolânico de ARA I, constituída por brechas basálticas, também foi observado nos ensaios indiretos com cal e cimento Portland, apresentados anteriormente (itens 5.4.1 e 5.4.2). Sendo assim, realizou-se ensaios de Chapelle modificado com ARA I pré-tratada.

O tratamento ácido (ARA I_H₂SO₄), a ativação térmica (ARA I_750°C) e o material amigdaloidal (ARA I_MS) foram previamente descritos no subtópico 4.5.4. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 20. O novo conjunto apresentou resultados superiores à ARA I. A fixação de Ca(OH)₂ foi maior em ARA I_750°C, seguido por ARA I_H₂SO₄ e ARA I_MS, correspondendo a um aumento de 22,3%, 18,9% e 10,01% em relação à ARA I *in natura*, respectivamente. Todavia, tanto as amostras *in natura*, quanto pré-tratadas, não atingiram o limite mínimo de cal fixada para ser considerado material pozolânico, definido por Raverdy et al. (1980 apud ABNT, 2010).

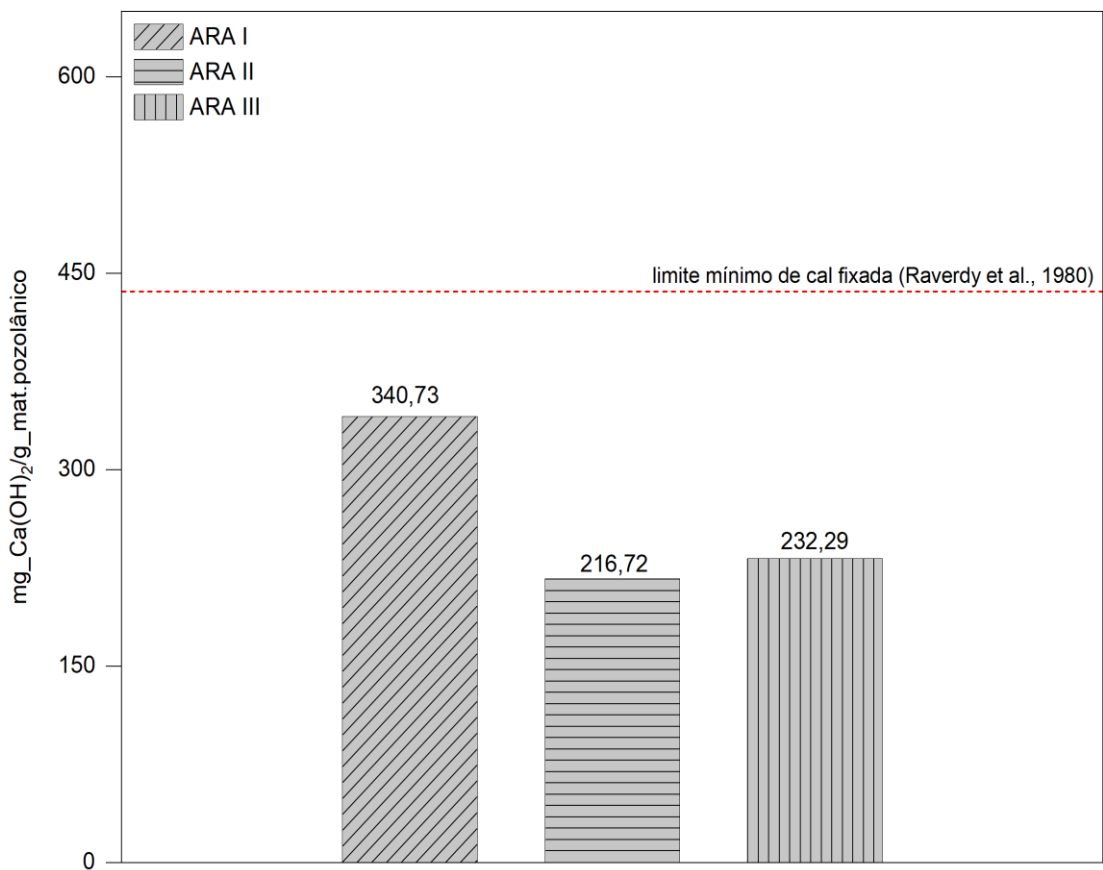


Figura 19 – Quantidade de hidróxido de cálcio, em miligramas, fixada por grama ARA I, ARA II e ARA III de acordo com o ensaio de Chapelle modificado (ABNT, 2010).

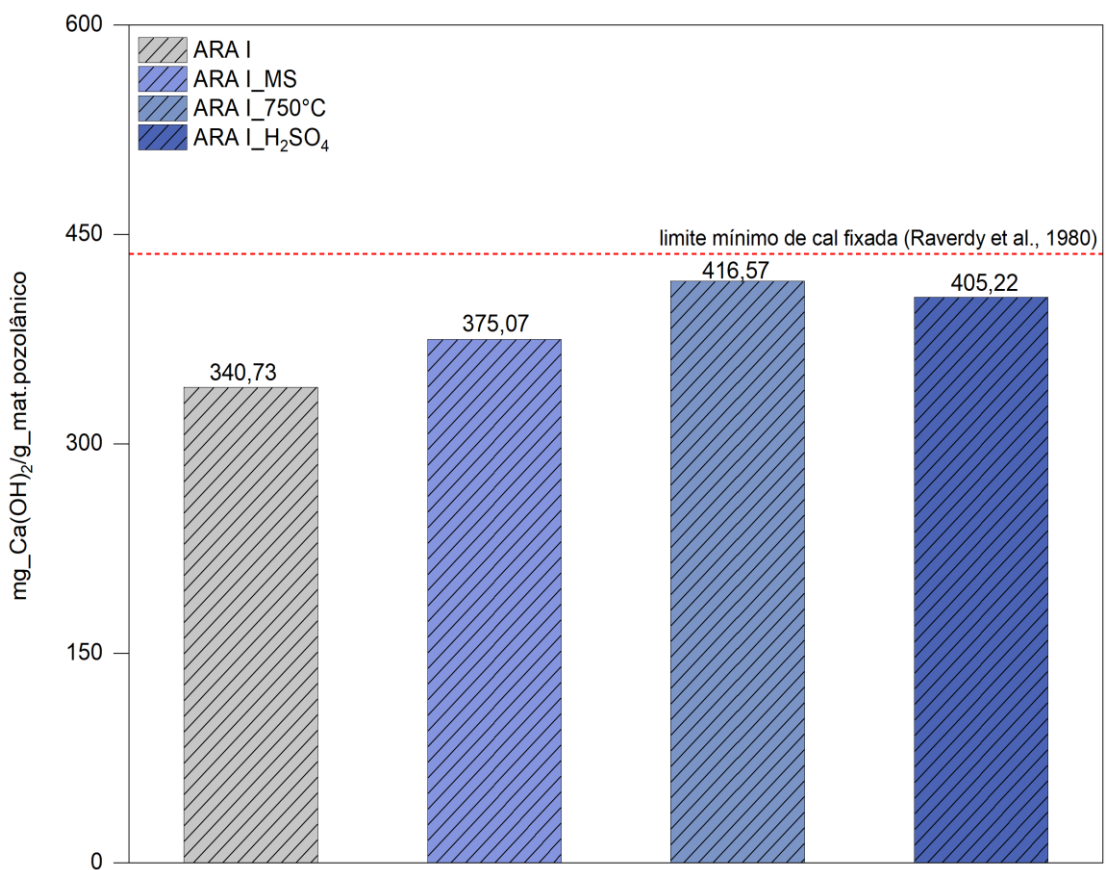


Figura 20 – Quantidade de hidróxido de cálcio, em miligramas, fixada por grama ARA I_MS, ARA I_750°C e ARA I_H₂SO₄ de acordo com o ensaio de Chapelle modificado (ABNT, 2010).

6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A mineralogia das amostras do estudo é um ponto central para a interpretação dos resultados. As três amostras são constituídas por uma assembleia mineralógica semelhante. Entre esses minerais, apenas as zeólitas (heulandita-Ca, natrolita e estilbita-Ca) possuem potencial pozolânico. Ou seja, são capazes de reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em condições normais de temperatura e pressão, produzindo C-S-H.

Os demais minerais presentes, caracterizam-se como minerais inertes, com exceção à vermiculita, o qual pode ser considerado, *in natura*, prejudicial à atividade pozolânica. Isso porque esse mineral do grupo da esmectita pode fixar cal hidratada, compensando cargas no retículo, porém impacta negativamente na resistência mecânica de argamassas e concretos (Zampieri 1989; McCarthy e Dyer, 2019). Considerando essa divisão dos minerais presentes em ARA I, ARA II e ARA III, a Tabela 7 expressa a concentração correspondente a cada grupo.

Tabela 7 – Teor de fases pozolânicas, inertes e prejudiciais nas amostras estudadas

Fases	ARA I	ARA II	ARA III
Potencialmente pozolânico	38,7%	27,0%	21,8%
Inertes	59,6 %	65,1%	71,0%
Potencialmente prejudicial	1,8%	7,9%	7,2%

O maior teor de SiO_2 e K_2O de ARA I, em contrapartida ao maior teor de MgO , CaO , Fe_2O_3 e TiO_2 em ARA II e ARA III, pode refletir as fases presentes e o grau de alteração de cada conjunto. Em ARA III os minerais primários da rocha hospedeira (plagioclásio, augita, Ti-magnetita) correspondem a 78,2% da composição. Já em ARA I, esses minerais representam somente 48%. O maior teor de K_2O em ARA I pode ser vinculado à presença de celadonita, não considerada na interpretação dos difratogramas, porém observada em campo e na descrição macroscópica dos fragmentos.

A caracterização física das amostras pode ser mais bem compreendida a partir das composições mineralógicas determinadas. O maior teor de zeólitas em ARA I e, conseqüentemente, um empobrecimento em minerais primários ferromagnesianos, é coerente com uma menor massa específica e maior área específica, em comparação à ARA II e ARA III.

ARA I também apresentou o maior resíduo na peneira #325 (45 μm), bem como um deslocamento para direita na curva de distribuição granulométrica e maior diâmetro médio das partículas. Tal fato pode ser relacionado ao maior teor de quartzo dessa amostra. Tendo em vista que, entre os minerais presentes, o quartzo possui maior dureza, impactando no processo de moagem.

Os ensaios de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias e de Chapelle modificado apresentaram boa correlação. Em ambos, o melhor desempenho foi

atingido por ARA I, seguido de ARA III e ARA II. No caso do IAP com cal, a variação entre ARA I e ARA II foi de 55,2%, enquanto no ensaio de Chapelle modificado essa foi de 57,2%. Nos ensaios de determinação do índice de desempenho com cimento Portland, contudo, ARA III obteve as menores resistências para todas as idades.

Os resultados obtidos por ensaios indiretos com cal devem levar em conta a simplicidade do sistema cal:material pozzolânico (Zampieri, 1989), bem como os efeitos de variação do volume de água e esgotamento da reserva alcalina (Hoppe Filho et al., 2017a). A quantidade de água utilizada em ARA I, ARA II e ARA III foi de, respectivamente, 265, 260 e 265 gramas (Anexo III – B).

No caso do presente estudo, a amostra com menor resistência à compressão (ARA II – 2,9 MPa), também foi a com menor demanda de água. Sendo assim, infere-se que os efeitos da fixação da proporção material pozzolânico:cal, em detrimento à quantidade de água, não tiveram impactos significativos nos desempenhos mecânicos obtidos. Nesse caso, acredita-se que as resistências encontradas sejam correlacionáveis ao teor de zeólita e de vermiculita presentes em cada amostra. Cabe destacar que ARA II e ARA III apresentaram valores de resistência equivalentes, não sendo possível distinguir os mecanismos intrínsecos de cada argamassa.

A resistência mínima de 6,0 MPa não foi atingida por nenhuma amostra, sendo o maior valor correspondente a 4,5 MPa. Esses resultados, indicam baixa atividade pozzolânica e que houve formação de C-S-H, ainda que em pequena quantidade. A título de comparação com os materiais pozzolânicos “clássicos”, microssílica e metacaulim, Hoppe Filho et al. (2017a) encontraram resistências mecânicas de 9,6 MPa e 16,0 MPa, respectivamente. É válido ressaltar que tais dados não podem ser diretamente associados aos resultados do presente trabalho, em detrimento à variação na quantidade de água demandada por cada material. Entretanto, nota-se que a demanda de água do metacaulim, 270 g, aproxima-se da quantidade requerida pelos materiais de estudo (Hoppe Filho et al., 2017a).

Ao avaliar os índices de desempenho das pozolanas com cimento Portland, fatores como: efeito de diluição, grau de pureza do material e tipo de cimento utilizado, devem ser considerados. De acordo com a NBR 5752 (ABNT 2014b), os ensaios são realizados substituindo-se o cimento por 25% de material pozzolânico. Desse modo, o teor de zeólita resultante em todas as argamassas pozzolânicas foi inferior a 10%.

No que diz respeito às resistências das argamassas de referência (A), chama atenção os valores apresentados por ARA III-A. Aos 7 dias, ARA I-A e ARA II-A atingiram resistências de 36,1MPa e 36,0 MPa, respectivamente. Todavia, na mesma idade, ARA III-A apresentou uma resistência à compressão de somente 32,3 MPa. Nesse contexto, acredita-se que o resultado de ARA III-A esteja subestimado, associado a algum erro instrumental e/ou de moldagem dos corpos de prova. Essa afirmação baseia-se no fato de as três argamassas possuírem composição e índices de consistência idênticos (Anexo IV – A e B).

Conseqüentemente, há um crescimento acentuado na resistência de ARA III-A entre 7 e 14 dias, como pode ser observado na Figura 17c. Essa variação impacta diretamente o índice de desempenho da amostra nessas idades. Aos 7 dias, o IP com cimento Portland de ARA III é superior ao apresentado em 14 dias (Figura 18). Entretanto, interpreta-se que esse resultado não representa a realidade, transmitindo, erroneamente, a ideia de que ARA III-B causa um impacto negativo na atividade pozolânica entre a primeira e a segunda semana de hidratação da pasta cimentícia.

Sendo assim, acredita-se que as três amostras possuam comportamento similar, concordando com a hipótese que zeólitas *in natura* sejam materiais pozolânicos com reatividade tardia. Ou seja, a atividade pozolânica é progressivamente maior para idades mais avançadas (Figura 18). Essa observação está de acordo com a tendência notada por Perraki et al. (2010) e Najimi et al. (2012). Em ambos, as resistências das argamassas pozolânicas foram menores do que as respectivas referências. Porém, houve uma redução progressiva das diferenças de resistência, em relação à amostra de controle, em maiores idades, atribuída à atividade pozolânica das zeólitas.

Os ensaios de Chapelle modificado das amostras *in natura* também revelam potencial pozolânico baixo dessas rochas. Os valores estão abaixo do limite mínimo de 436 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de adição. Interpreta-se essa baixa fixação ao efeito de diluição, especialmente da heulandita-Ca. Essa hipótese é corroborada pelo resultado de Chapelle modificado obtido por Perraki et al. (2010) em amostra com alto teor de heulandita, a qual teve uma fixação 87,8% maior a de ARA I. O consumo limitado de cal também é evidenciado ao comparar os valores obtidos com os dos materiais pozolânicos microssílica, 1542 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$, e metacaulim, 1193 mg de $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ (Hoppe Filho et al., 2017a).

Já as amostras tratadas permitem entender melhor o efeito da mineralogia no desempenho pozolânico. A maior fixação de ARA I_MS em relação à ARA I (aumento de cerca de 10%), pode ser atribuída a maior concentração de espécies zeolíticas, tendo em vista que a “catação” dos minerais secundários, atenuou a contribuição dos demais inertes.

Quanto à ARA_H₂SO₄, infere-se que o crescimento no consumo de Ca(OH)_2 , em relação à ARA I (cerca de 19%), seja oriundo do efeito do ácido sulfúrico na estrutura das zeólitas, como apresentado por Chen e Srubar (2020). Não é possível comparar diretamente os resultados de ambos os trabalhos. A presente pesquisa limita-se a avaliar o tratamento a partir do consumo de cal hidratada, enquanto Chen e Srubar (2020) analisam os efeitos no calor de hidratação da pasta, bem como as diferenças físicas e mineralógicas pré e pós-tratamento. Todavia, ainda que a clinoptilolita, zeólita de estudo de Chen e Srubar (2020), apresente razão Si/Al > 4,0, enquanto a heulandita, zeólita de maior teor em ARA I, possua razão Si/Al < 4,0 (Coombs et al., 1997) ambas são estruturalmente similares (HEU), permitindo inferir que as alterações descritas por Chen e Srubar (2020) também sejam aplicáveis à ARA I_H₂SO₄. Sendo assim, sugere-se que o aumento no consumo de cal, reflita

o incremento da atividade pozolânica inicial, o qual se deve à remoção, ou troca, de cátions, especialmente do cátion Al^{+3} . A desaluminização impacta na posição e densidade atômicas, enfraquecendo as ligações Si-O, facilitando a dissolução desses aluminossilicatos. Ainda, há uma contribuição da redução do tamanho das partículas, catalisando as reações (Chen e Srubar, 2020).

Como observado na Figura 20, a ativação térmica de ARA I (ARA I_750°C) revelou-se o tratamento mais eficaz para o incremento do consumo de $Ca(OH)_2$. Apresentando um aumento de 22%, conclui-se que ainda que zeólitas possuam atividade pozolânica *in natura*, a cristalinidade desse mineral é um fator limitante. Cruciani (2006), buscando estudar a estabilidade térmica de diferentes zeólitas, realizou uma vasta compilação acerca do comportamento dessas sob aquecimento. Três temperaturas se destacam: $T_{dehyd}(^{\circ}C)$, $T_{trans}(^{\circ}C)$ e $T_{coll}(^{\circ}C)$. A primeira refere-se ao intervalo de temperatura, no qual se dá a maior parte da desidratação. A $T_{trans}(^{\circ}C)$ relaciona-se às variações estruturais, enquanto $T_{coll}(^{\circ}C)$ é a temperatura em que ocorre o colapso estrutural da fase (Cruciani, 2006). Segundo o autor, a natrolita possui $T_{dehyd} = 350^{\circ}C$, $T_{trans} \sim 350 - 510^{\circ}C$ e $T_{coll} = 775^{\circ}C$. Quanto à heulandita, o compilado não possui dados específicos da espécie cálcica. Em espécies contendo Ca^{+2} e Na^{+} , $T_{dehyd} \sim 360^{\circ}C$, $T_{trans} < 360^{\circ}C$ e $T_{coll} > 360^{\circ}C$. Já nas espécies com predomínio de Ca^{+2} e K^{+} , T_{dehyd} e $T_{trans} \sim 175^{\circ}C$ e $T_{coll} > 175^{\circ}C$ (Cruciani, 2006). De acordo com Florez (2021), a heulandita sofre colapso estrutural acima de $450^{\circ}C$. Portanto, a $750^{\circ}C$, infere-se que tenha ocorrido o colapso estrutural total da heulandita-Ca e o desordenamento da natrolita, aumentando, portanto, a capacidade de fixação de $Ca(OH)_2$.

Em relação à em ARA I_750°C, supõem-se que a calcinação contribua para a ativação térmica da vermiculita presente, mesmo que em baixo teor em ARA I. A ativação térmica de argilas do grupo da esmectita no intervalo de $650-850^{\circ}C$, gera uma boa atividade pozolânica, porém, consideravelmente, mais baixa da apresentada pelas argilas cauliníticas (Zampieri, 1989). Por fim, a presença de calcita pode subestimar o resultado obtido a partir da ativação térmica. Isso porque, o processo de descarbonatação desse mineral faz com que seja adicionada uma quantidade de CaO não quantificada na solução, a qual pode ser interpretada como hidróxido de cálcio não consumido durante a reação pozolânica.

7. CONCLUSÕES

A avaliação da viabilidade técnica do uso de basaltos zeolíticos como material pozolânico não é trivial. A presença de fases minerais complexas, torna desafiador a caracterização dessas rochas. Ademais, a heterogeneidade limita interpretações genéricas, pois, em uma mesma pilha de rejeitos, podem ocorrer variações composicionais significativas, evidenciando a importância de dados com boa representatividade.

Quanto aos conjuntos estudados, nenhum atingiu os limites mínimos definidos de pozolanidade normatizados pela ABNT. Todavia, os resultados apresentados permitem concluir que basaltos zeolíticos possuem atividade pozolânica, ainda que baixa e de caráter tardio. Sendo as zeólitas, a fase responsável pela reatividade com Ca(OH)_2 e geração de C-S-H.

Devido ao potencial pozolânico observado, acredita-se que seja de grande valia a continuidade de estudos. Considerando o incremento na atividade pozolânica a partir da ativação térmica e do tratamento com H_2SO_4 , sugere-se que ambos sejam realizados nas demais amostras – ARA II e ARA III. Especialmente, em ARA III, considerado o conjunto mais representativo da pilha de rejeito estudada.

Do mesmo modo, é interessante compreender os efeitos desses procedimentos nos demais minerais presentes. Nesse sentido, análises termogravimétricas (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC) caracterizam-se como técnicas analíticas adequadas para detalhar, principalmente, o efeito da calcinação.

Além disso, sugere-se que a pozolanidade das amostras tratadas também seja avaliada pelos métodos indiretos de resistência, ou seja, pela determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT, 2015a) e pelo índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias (ABNT, 2014b).

Por último, diante da necessidade, cada vez maior, de descarbonização da indústria do cimento, conclui-se que os basaltos zeolíticos sejam uma opção promissora como MCSs, principalmente ao serem termicamente ativado, processo que continua sendo economicamente e ambientalmente, no que diz respeito à emissão de CO_2 , vantajoso se comparado à fabricação do clínquer Portland.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland, 2018, Guia básico de utilização de cimento Portland, 10 ed., São Paulo, ABCP, 40p.
- Ahmadi, B., Shekarchi, M., 2010, Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material: *Cement & Concrete Composites*, v. 32, no. 2, p. 134-141, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.006.
- Ahmed, A., Kamau, J., Pone, J., Hyndman, F., Fitriani, H., 2019, Chemical Reactions in Pozzolanic Concrete: Modern Approaches on Material Science, v. 1, no. 4, p. 128-133, doi: 10.32474/MAMS.2019.01.000120.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2010, Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado: NBR 15895, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2014a, Materiais pozolânicos – Requisitos: NBR 12653, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2014b, Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR 5752, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2015a, Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cal: NBR 5751, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2015b, Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine): NBR 16372, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2017, Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica: NBR 16605, Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 2019, Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos cilíndricos: NBR 7215, Rio de Janeiro.
- Bernardi, A.D.C., Monte, M.D.M., Paiva, P.R.P., Werneck, C.G., Haim, P.G., Polidoro, J.C., 2008, Potencial do uso de zeólitas na agropecuária: São Carlos, Embrapa Pecuária Sudeste, 45 p., ISSN: 1980-6841.
- Chen, X., Srubar III, W.V., 2020, Sulfuric acid improves the reactivity of zeolites via dealumination: *Construction and Building Materials*, v. 264, 120648, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120648.
- Claisse, P.A., 2016, Introduction to cement and concrete, in Claisse, P.A., *Civil Engineering Materials*: Oxford, Butterworth-Heinemann/Elsevier, p. 155-161.
- Coombs, D.S. et al., 1997, Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names: *Canadian Mineralogist*, v. 35, p. 1571-1606.
- Cruciani, G., 2006, Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 1973-1994, doi: 10.1016/j.jpcs.2006.05.057.
- Dodson, V.H., 1990, *Concrete Admixtures*: New York, Springer, 211 p., doi: 10.1007/978-1-4757-4843-7.
- Fernandes, A.J., Maldaner, C.H., Sobrinho, J.M.Z., Pressinotti, M.M.N., Wahnfried, I., 2010, Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto – SP) Baseada na Geologia Física, Petrografia e Geoquímica: *Geologia USP. Série Científica*, v. 10, n. 2, p. 73-99.
- Fernandes, A.J., Negri, F.A., Azevedo Sobrinho, J.M., Janasi, V.A., 2018, Local geological sections and regional stratigraphy based on physical geology and chemical

- stratigraphy of Serra Geral Group from Araraquara to Avaré, SP: *Brazilian Journal of Geology*, v. 48, no. 2, p. 243-261.
- Florez, C., Restrepo-Baena, O., Tobon, J.I., 2021, Effects of calcination and milling pre-treatments on natural zeolite as a supplementary cementitious material: *Construction and Building Materials*, v. 360, 125220.
- Franco, R.R., 1952, Zeólitas dos basaltos do Brasil Meridional (Gênese e paragéneses): Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Bol. 150, Mineralogia 10, 53 p.
- Frank, H.T., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2009, Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America: *Pesquisas em Geociências*, v. 36, no. 1, p. 49-57.
- Frías, M., Rojas, M.I.S, Luxán, M.P., García, N., 1991, Determination of specific surface area by the laser diffraction technique. Comparison with the blaine permeability method: *Cement and Concrete Research*, v. 21, n. 5, p. 709-717, doi: 10.1016/0008-8846(91)90165-E.
- GCCA – Global Cement and Concrete Association, 2023, Cement and concrete around the world: <https://gccassociation.org/concretefuture/cement-concrete-around-the-world/> (acessado Março 2023).
- Gomes, A.S., Vasconcelos, P.M., 2021, Geochronology of the Paraná-Etendeka large igneous province: *Earth-Science Reviews*, v. 220, 103716, doi: 10.1016/j.earscirev.2021.103716.
- Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R.T., Yokochi, A.T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A., 2009, Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures: *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, p. 726-729.
- Hartmann, L.A., 2014, A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente: *Ciência e Natura*, v. 36, p. 173-182.
- Hoppe Filho, J.F., Gobbi, A., Pereira, E., Quarcioni, V.A., Medeiros, M.H.F., 2017a, Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado: *Revista Matéria*, v. 22, no. 03, 18 p.
- Hoppe Filho, J.F., Gobbi, A., Pereira, E., Quarcioni, V.A., Medeiros, M.H.F., 2017b, Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG): *Revista Matéria*, v. 22, no. 03, 19 p.
- IEA – International Energy Agency, 2022, Cement: Paris, IEA, 10 p., <https://www.iea.org/reports/cement> (acessado Março 2023).
- IEA – International Energy Agency, WBCSD – World Business Council for Sustainable Development, 2009, Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050: Paris and Geneva, OECD/IEA and WBCSD, p. 36, <https://iea/CementTechnologyRoadmap-CarbonEmissionsReductionsupto2050.pdf> (acessado Julho 2023).
- Janasi, V. A., de Freitas, V. A., Heaman, L.H., 2011, The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U-Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 302(1-2), p.147-153, doi: 10.1016/j.epsl.2010.12.005.
- Juenger, M.C.G., Snellings, R., Bernal, S.A., 2019, Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights: *Cement and Concrete Research*, v. 122, p. 257-273, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.05.008.

- Laurenti, J.B., Zazeri, G., Povinelli, A.P.R., Godoy, M.F., Braile, D.M., Rocha, T.R.F., D'Amico, E.A., Nery, J.G., 2017, Enhanced pro-coagulant hemostatic agents based on nanometric zeolites: Microporous and Mesoporous Materials, v. 239, p. 263-271, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.10.020.
- Liu, S., Chai, Y., Guan, N., Li, L., 2021, Small Molecule Adsorption and Separation on Zeolites: Chemical Journal Chinese Universities, v. 42, no. 1, p. 268-288, doi: 10.7503/cjcu20200458.
- Madhuri, P.V., Rao, B.K., Chaitanya, A., 2021, Improved performance of concrete incorporated with natural zeolite powder as supplementary cementitious material: Materials Today: Proceedings, v. 47, p. 5369-5378, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.089.
- McCarthy, M.J., Dyer, T.D., 2019, Pozzolanas and Pozzolanic Materials, in: Hewlett, P.C., Liska, M., eds., Lea's Chemistry of Cement and Concrete: Oxford, Butterworth-Heinemann/Elsevier, p. 363-467.
- Mertens, G., Snellings, R., Van Balen, K., Bicer-Simsir, B., Verlooy, P., Elsen, J., 2009, Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity: Cement and Concrete Research, v. 39, no. 3, p. 233-240, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.11.008.
- Milani, E.J., Ramos, V.A., 1998, Orogenias Paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná: Revista Brasileira de Geociências, v. 28, no. 4, p. 473-484.
- Milani, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B., 2007, Bacia do Paraná: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, no. 2, p. 265-287.
- Montanheiro, T.J., 1999, Prospecção e caracterização de pozolanas na Bacia do Paraná, Estado de São Paulo [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/T.44.1999.tde-29092014-083156.
- Montanheiro, T.J., Yamamoto, J.K., Kihara, Y., 2004, Serra Geral Formation – São Paulo State, Brazil: a potential source for natural pozzolans: Materials Letters, v. 58, p. 876-881.
- Moshoeshoe, M., Nadiye-Tabbiruka, M.S., Obuseng, V., 2017, A Review of the Chemistry, Properties and Applications of Zeolites: American Journal of Materials Science, v. 7, no. 5, p. 196-221, doi: 10.5923/j.materials.20170705.12.
- Mumpton, F.A., 1999, La roca magica: Uses of natural previous zeolites in agriculture and industry: Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America, v. 96, no. 7, p. 3463-3470.
- Murata, K.J., Formoso, M.L.L., Roisenberg A., 1987, Distribution of Zeolites in Lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil: The Journal of Geology, v. 95, no. 4, p. 455-467.
- Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B., Shekarchi, M., 2012, An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan: Construction and Building Materials, v. 35, p. 1023-1033, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038.
- Neville, A.M., 2016, Propriedades do concreto [tradução de Ruy Alberto Cremonini: Porto Alegre, Bookman, 912 p.
- Paiva-Santos, C.O.P., 2009, Aplicações do Método de Rietveld e potencialidades do Método de Scarlett-Madsen, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista: http://noxconsultoria.com.br/labcacc/aulas/textos/Aplicacoes_do_metodo_de_Rietveld.pdf (acessado Junho 2023).
- Papaioannou, D., Katsoulos, P.D., Panousis, N., Karatzias, H. 2005, The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain

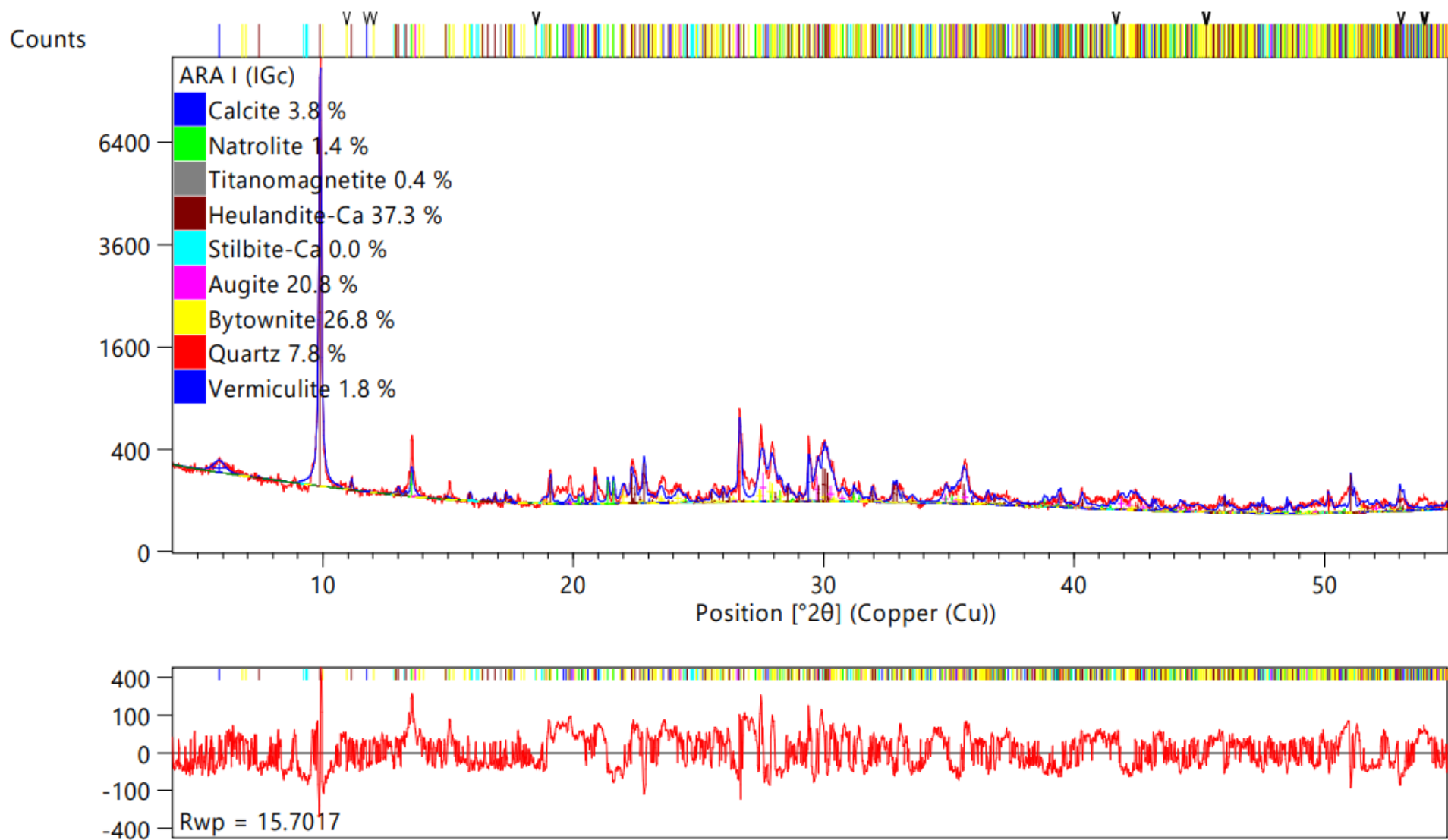
- farm animal diseases: A review: *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 84, p. 161-170.
- Peate, D.W., 1997, The Paraná-Etendeka Province, in: Mahoney, J.J., Coffin, M.F., eds., *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism*: Washington D.C., American Geophysical Union (AGU), v. 100, 217-245, doi: 10.1029/GM100
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992, Chemical stratigraphy of the Parana lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution: *Bulletin of Volcanology*, v. 55, p. 119-139.
- Pecchio, M., 2013, A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/D.44.2013.tde-18112013-105543.
- Perraki, T., Kontori, E., Tsvilis, S., Kakali, G., 2010, The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements: *Cement & Concrete Composites*, v. 32, no. 2, p. 128-133, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.004.
- Picanço, M.S., Angélica, R.S., Barata, M.S., 2014, Cimentos Portland aditivados com arenito zeolítico com propriedades pozolânicas: *Revista Matéria*, v. 19., no. 2, p. 68-80.
- Resende, N.A.M., Monte, M.B.M., Paiva, P.R.P., 2008, Zeolitas Naturais, in: Luz, A.B., Lins, F.A.F, eds., *Rochas & minerais Industriais: usos e especificações*: Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p. 879-915.
- Rossetti, L., Lima, E.F., Waichel, B.L., Hole, M.J., Simões, M.S., Scherer, C.M.S., 2018, Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 335, p. 98-114, doi 10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008.
- SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2019, Roadmap tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050: Rio de Janeiro, SNIC, 68 p., <http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28> (acessado Março 2023).
- SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2021, Relatório Anual 2021: São Paulo, SNIC, 48 p., <http://snic.org.br/numeros-relatorio-anual.php> (acessado Março 2023).
- Suliman, T.A., Eshag, T.E., Hassan, M.A., Kotelnikov, A.E., 2022, Mineralogy and Genesis of Zeolites of Gedarif Area, Eastern Sudan: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 988, 042061, doi: 10.1088/1755-1315/988/4/042061.
- Toby, B.H., 2006, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, p. 67-70, doi: 10.1154/1.2179804.
- Uzal, B., Turanlı, L., 2012, Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure: *Cement & Concrete Composites*, v. 34, no. 1, p. 101-109, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.08.009.
- Walker, G.P.L., 1960, Zeolite Zones and Dike Distribution in Relation to the Structure of the Basalts of Eastern Iceland: *The Journal of Geology*, v. 68, no. 5, p. 515-528.
- Weisenberger T., Selbekk, R.S., 2009, Multi-stage zeolite facies mineralization in the Hvalfjördur area, Iceland: *International Journal of Earth Sciences*, v. 98, p. 985-999, doi: 10.1007/s00531-007-0296-6.
- Williams, J., 2023, Zeolites Statistics and Information: U.S. Geological Survey: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/zeolites-statistics-and-information> (acessado Junho 2023).
- Young, R., Wiles, D., 1980, Application of the Rietveld Method for Structure Refinement with Powder Diffraction Data: *Advances in X-Ray Analysis*, v. 24, p. 1-23, doi: 10.1154/S0376030800007114.

Zampieri, V.A., 1989, Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/D.44.1989.tde-15092015-145928.

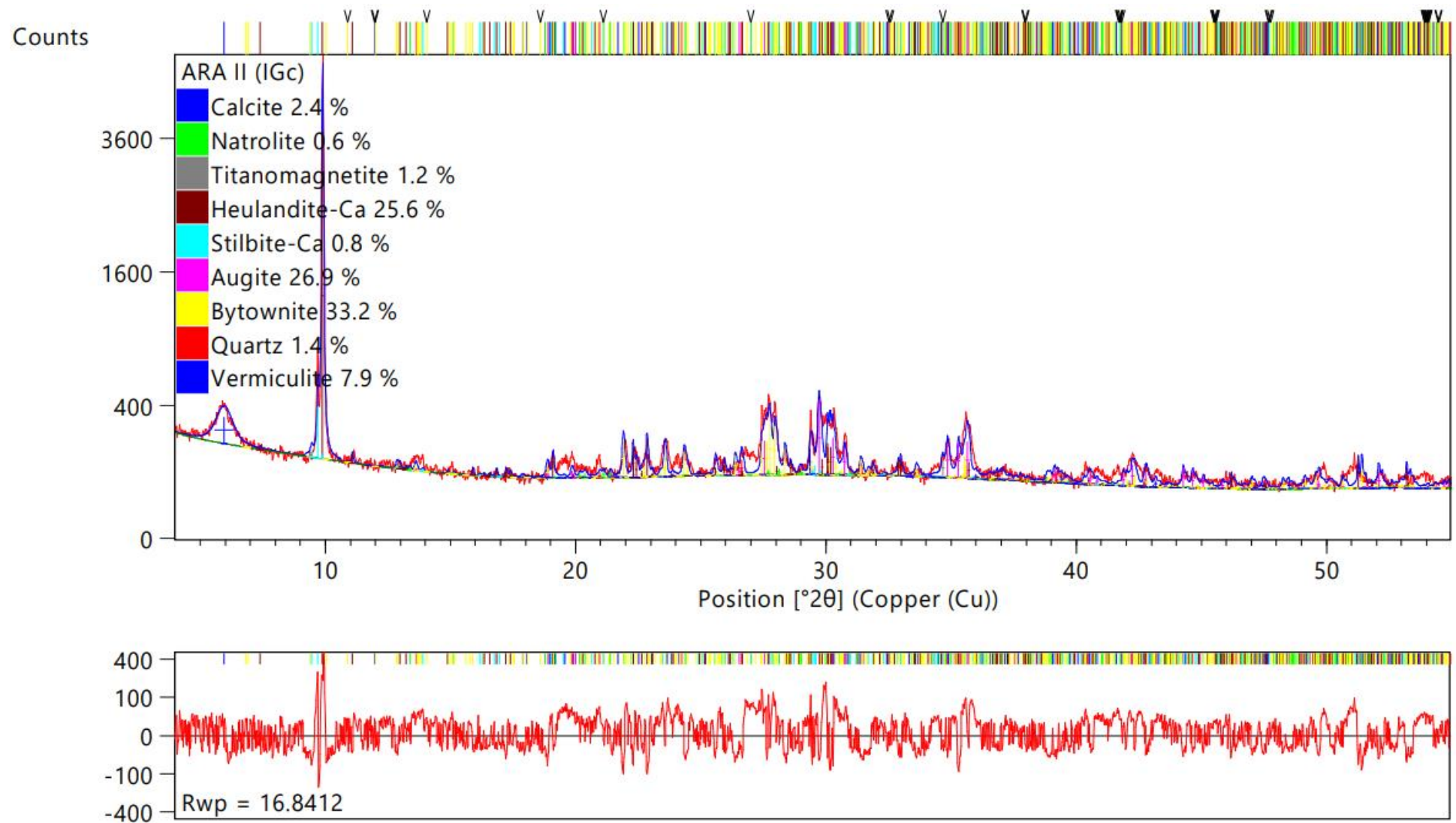
ANEXO I

Difratogramas das amostras ARA I, ARA II e ARA III – Análise qualitativa e quantitativa pelo método de Rietveld

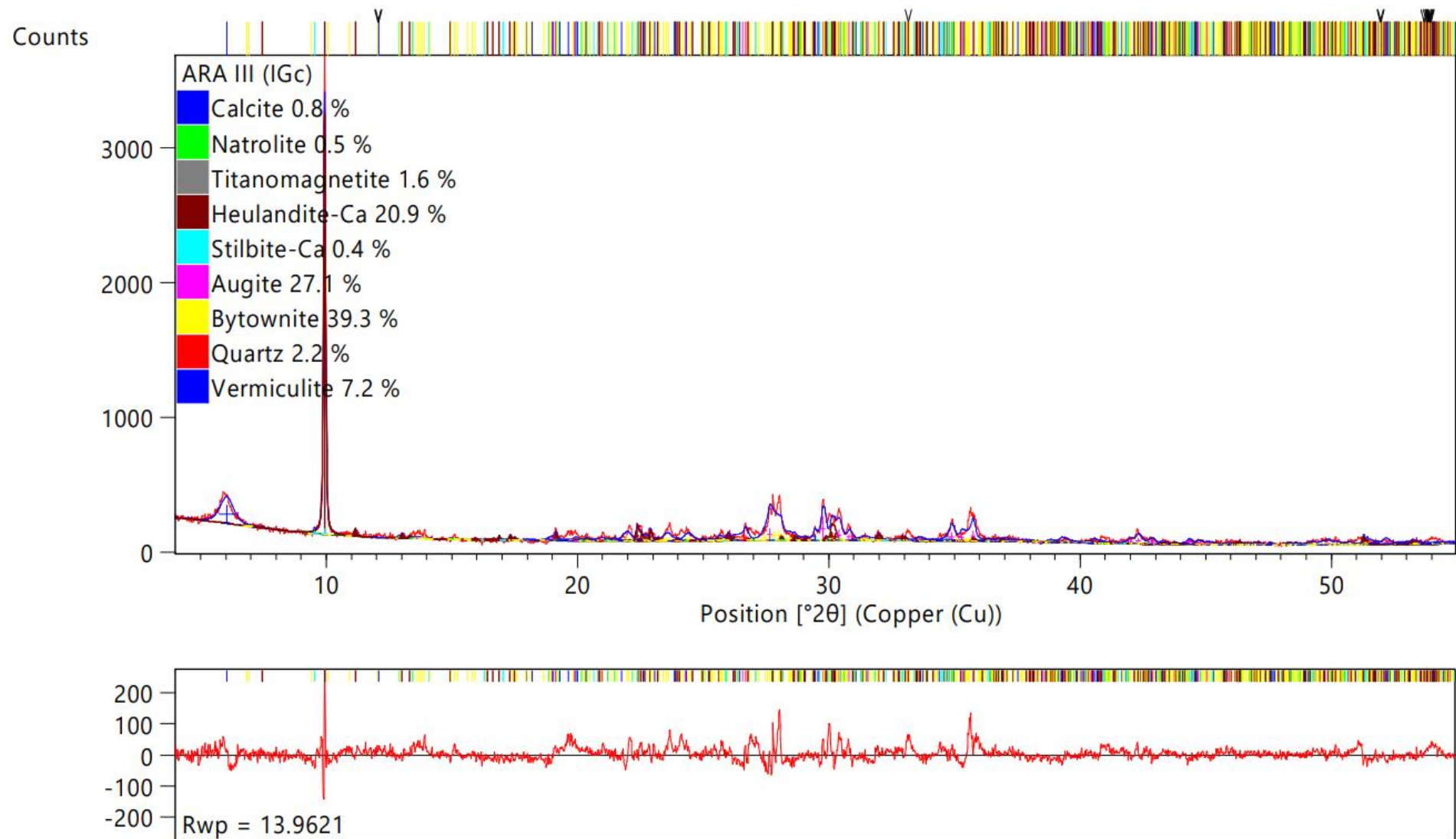
Difratograma I A – Difratograma experimental (linha azul) e calculado (linha vermelha) para a amostra ARA I



Difratograma I B – Difratograma experimental (linha azul) e calculado (linha vermelha) para a amostra ARA II



Difratograma I C – Difratograma experimental (linha azul) e calculado (linha vermelha) para a amostra ARA III



ANEXO II

Parâmetros experimentais utilizados para o cálculo da finura na peneira 45 µm, massa específica e superfície específica das amostras ARA I, ARA II e ARA III

Tabela II A – Dados para o cálculo da finura na peneira #325 (45 µm) das amostras

Amostras	Massa (g)	Retido (g)	Fator de correção	Finura %
ARA I	10,00	1,13	0,99	11,20
ARA II	10,00	1,09	0,99	10,79
ARA III	10,00	1,09	0,99	10,79

Tabela II B – Dados para o cálculo da massa específica das amostras

Amostras	Massa (g)	Temperatura		Leitura do Volume			Massa específica (g/cm ³)
		T _i (°C)	T _f (°C)	V _i (cm ³)	V _f (cm ³)	Corrigido – V (cm ³)	
ARA I	60,0	22,0	22,0	0,9	23,9	V _f ^{corr.} 24,19 V _i ^{corr.} 0,887 V ^{corr.} 23,303	2,58
ARA II	55,0	22,0	22,0	0,9	21,3	V _f ^{corr.} 21,06 V _i ^{corr.} 0,911 V ^{corr.} 20,149	2,73
ARA III	55,0	22,0	22,0	0,8	20,6	V _f ^{corr.} 20,91 V _i ^{corr.} 0,778 V ^{corr.} 20,132	2,73

Tabela II C – Dados para o cálculo da superfície específica (método Blaine) da amostra ARA I

Determinação da massa M: (1 – ε). ρV	1 ^a 103,90 g	2 ^a 103,90 g
Aparelho n ^o : 2124	Balança n ^o : 2444	
Constante K: 3,57	Volume da cápsula V: 73,18 cm ³	
Porosidade da camada e: 0,51	Massa específica γ: 2,58 g/cm ³	
Determinação do tempo de queda da coluna manométrica T		
Tempo	T ₁ = 68,10 s	T ₃ = 68,16 s
	T ₂ = 68,16 s	T ₄ = 68,16 s
Temperatura do ar	t ₁ = 22,8 °C	t ₃ = 22,8 °C
	t ₂ = 22,8 °C	t ₄ = 22,8 °C
Determinação dos dados para cálculo		
$A_e = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3 + \sqrt{t}}}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{0,1\eta}}$	5790 cm ² /g	

Tabela II D – Dados para o cálculo da superfície específica (método Blaine) da amostra ARA II

Determinação da massa M: $(1 - \varepsilon) \cdot \rho V$	1ª 111,3 g	2ª 111,3 g
Aparelho nº: 2124	Balança nº: 2444	
Constante K: 3,57	Volume da cápsula V: 73,18 cm ³	
Porosidade da camada e: 0,50	Massa específica γ : 2,73 g/cm ³	
Determinação do tempo de queda da coluna manométrica T		
Tempo	T ₁ = 66,36 s	T ₃ = 66,44 s
	T ₂ = 66,38 s	T ₄ = 66,46 s
Temperatura do ar	t ₁ = 23,1 °C	t ₃ = 23,1 °C
	t ₂ = 23,1 °C	t ₄ = 23,1 °C
Determinação dos dados para cálculo		
$A_e = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3 + \sqrt{t}}}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{0,1\eta}}$		5330 cm ² /g

Tabela II E – Dados para o cálculo da superfície específica (método Blaine) da amostra ARA III

Determinação da massa M: $(1 - \varepsilon) \cdot \rho V$	1ª 111,7 g	2ª 111,7 g
Aparelho nº: 2124	Balança nº: 2444	
Constante K: 3,57	Volume da cápsula V: 73,18 cm ³	
Porosidade da camada e: 0,51	Massa específica γ : 2,73 g/cm ³	
Determinação do tempo de queda da coluna manométrica T		
Tempo	T ₁ = 62,37s	T ₃ = 62,58 s
	T ₂ = 62,50 s	T ₄ = 62,61 s
Temperatura do ar	t ₁ = 23,1 °C	t ₃ = 23,1 °C
	t ₂ = 23,1 °C	t ₄ = 23,1 °C
Determinação dos dados para cálculo		
$A_e = K \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon^3 + \sqrt{t}}}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{0,1\eta}}$		5340 cm ² /g

ANEXO III

Composição e índice de consistência das argamassas utilizadas na determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias, bem como as resistências individuais de cada CP

Tabela III A – Determinação do índice de consistência normal das argamassas para a determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias

Amostras	Temp.	Umid.	Água		Espalhamento			Média
	°C	%	g		mm			mm
ARA I	23,5	60,4	265,0	222,5	224,0	225,6	224,0	224,0
ARA II	23,0	60,0	260,0	228,7	230,0	227,8	228,0	228,6
ARA III	23,0	60,0	265,0	221,6	223,5	220,7	222,4	222,1

Tabela III B – Composição das argamassas utilizadas na determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias

Amostras	Massa dos materiais (g)			
	Areia	Cal	Mat. Pozolânico	Água ⁽¹⁾
ARA I	936,0	104,0	241,7	265,0
ARA II	936,0	104,0	255,8	260,0
ARA III	936,0	104,0	255,8	265,0

(1) Quantidade de água necessária para produzir argamassas com índice de consistência de (225 ± 5) mm, determinada de acordo com a NBR 7215

Tabela III C – Resistência à compressão com cal aos 7 dias

Resistência à compressão (MPa)	ARA I	ARA II	ARA III
CP – 1	4,3	2,8	3,0
CP – 2	4,6	2,9	3,0
CP – 3	4,6	3,0	3,0
D.R.M (%)	4,4	3,4	0
Média (MPa)	4,5	2,9	3,0

ANEXO IV

Composição e índice de consistências das argamassas utilizadas na determinação da atividade pozolânica com cimento Portland, bem como as resistências individuais de cada CP aos 7, 14, 28 e 56 dias

Tabela IV A – Determinação do índice de consistência das argamassas para a determinação do índice de desempenho com cimento Portland

Amostras	Temp.	Umid.	Aditivo	Espalhamento				Média
	°C	%		g	mm			
ARA I – A ⁽¹⁾	23,0	61,0	-	171,2	168,5	170,0	169,7	170,0
ARA I – B ⁽²⁾	23,0	61,0	2,0	173,6	175,2	176,4	174,3	175,0
ARA II – A	23,0	61,0	-	171,2	168,5	170,0	169,7	170,0
ARA II - B	23,0	61,0	1,0	167,5	169,6	167,0	168,4	168,0
ARA III - A	23,0	61,0	-	171,2	168,5	170,0	169,7	170,0
ARA III - B	23,0	61,0	2,0	176,4	178,6	177,3	179,0	177,8

(1) Argamassa de referência

(2) Argamassa pozolânica

Tabela IV B – Composição das argamassas utilizadas na determinação do índice de desempenho com cimento Portland

Argamassas	Materiais (g)				
	CP II-F-32	Areia	Mat. Pozolânico	Água	Aditivo ⁽¹⁾
Argamassa referência	624 ± 0,4	1872,0	-	300 ± 0,2	-
ARA I	468 ± 0,4	1872,0	156 ± 0,2	300 ± 0,2	2,0
ARA II	468 ± 0,4	1872,0	156 ± 0,2	300 ± 0,2	1,0
ARA III	468 ± 0,4	1872,0	156 ± 0,2	300 ± 0,2	2,0

(1) Quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência normal da Argamassa B em ± 10 mm do obtido da argamassa A.

Tabela IV C – Resistência à compressão e índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 7 dias

Resistência à compressão (MPa)	ARA I – A ⁽¹⁾	ARA I – B ⁽²⁾	ARA II – A	ARA II -B	ARA III - A	ARA III -B
	CP – 1	34,9	22,4	37,0	23,1	31,0
CP – 2	36,0	22,5	34,2	22,1	32,6	20,9
CP – 3	36,3	23,7	37,6	23,5	33,2	21,4
CP – 4	37,1	23,1	35,0	21,6	32,3	20,6
Média	36,1	22,9	36,0	22,6	32,3	21,1
D.R.M (%)	3,3	3,5	5,0	4,4	4,0	1,9
IP (%)	63,4		62,8		65,3	

(1) Argamassa de referência

(2) Argamassa pozolânica

Tabela IV D – Resistência à compressão e índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 14 dias

Resistência à compressão (MPa)	ARA I – A ⁽¹⁾	ARA I – B ⁽²⁾	ARA II – A	ARA II -B	ARA III - A	ARA III -B
CP – 1	40,2	25,9	39,1	26,0	37,1	24,2
CP – 2	39,2	25,6	39,9	24,0	40,1	23,2
CP – 3	39,5	26,2	38,8	25,3	38,5	22,9
CP – 4	39,4	25,7	38,3	25,8	38,0	24,7
Média	39,6	25,8	39,0	25,3	38,4	23,8
D.R.M (%)	1,5	1,6	2,3	5,1	4,4	3,8
IP (%)	65,2		64,9		62,0	

(1) Argamassa de referência

(2) Argamassa pozolânica

Tabela IV E – Resistência à compressão e índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias

Resistência à compressão (MPa)	ARA I – A ⁽¹⁾	ARA I – B ⁽²⁾	ARA II – A	ARA II -B	ARA III - A	ARA III -B
CP – 1	42,1	30,4	44,4	28,8	41,3	26,6
CP – 2	42,6	30,7	42,9	30,5	43,6	25,6
CP – 3	43,8	28,9	42,6	30,4	39,4	25,5
CP – 4	43,1	29,2	41,6	28,7	40,5	26,6
Média	42,9	29,8	42,9	29,6	41,2	26,1
D.R.M (%)	2,1	3,0	3,5	3,0	5,8	2,3
IP (%)	69,5		69,0		63,3	

(1) Argamassa de referência

(2) Argamassa pozolânica

Tabela IV F – Resistência à compressão e índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 56 dias

Resistência à compressão (MPa)	ARA I – A ⁽¹⁾	ARA I – B ⁽²⁾	ARA II – A	ARA II -B	ARA III - A	ARA III -B
CP – 1	45,6	34,1	44,3	31,0	45,8	29,4
CP – 2	45,4	34,3	41,7	31,6	45,6	32,2
CP – 3	46,1	31,6	43,2	32,2	46,5	32,0
CP – 4	45,7	33,2	44,2	32,8	44,0	29,9
Média	45,7	33,3	43,3	31,9	45,5	30,9
D.R.M (%)	0,9	5,1	3,7	2,8	3,3	4,9
IP (%)	72,9		73,7		67,9	

(1) Argamassa de referência

(2) Argamassa pozolânica