

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**ESTUDO PARA UTILIZAÇÃO DE ROCHAS VULCÂNICAS
ÁCIDAS DA REGIÃO DE PIRAJU-OURINHOS (SP) COMO
MATERIAL POZOLÂNICO**

Vivian Azor de Freitas

Orientador: Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi

Co-Orientador: Geol. Dr. Tarcísio José Montanheiro

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2006/58)**

**SÃO PAULO
2006**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Estudo Para a Utilização das Rochas Vulcânicas Ácidas
na região de Piraju-Ourinhos(SP) como material
pozolânico: controle geológico, petrográfico e
geoquímico**

Vivian Azor de Freitas



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi

Prof. Dr. Yushiro Kihara

Prof. Dr. Maria Irene Bartolomeu Raposo

São Paulo

2006

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Estudo para utilização de rochas vulcânicas ácidas da
região de Piraju-Ourinhos (SP) como material pozolânico**

Vivian Azor de Freitas



Orientador: Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi

(Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP)

Co-Orientador: Geol. Dr. Tarcísio José Montanheiro

(Instituto Geológico)

DEDALUS - Acervo - IGC



30900024307

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF - 58/2006)**

**São Paulo
2006**

São Paulo, 7 de novembro de 2006

Vivian Azor de Freitas

Aluna: Vivian Azor de Freitas

Valdecir de Assis Janasi

Orientador: Valdecir de Assis Janasi

À minha mãe

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. SITUAÇÃO GEOLÓGICA	2
3.1 O MAGMATISMO ÁCIDO DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA PARANÁ	2
3.1.1 ROCHAS VULCÂNICAS BÁSICAS	2
3.1.2 ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS	3
3.2 O VULCANISMO ÁCIDO NA REGIÃO DE PIRAJU-OURINHOS (SP)	4
4. APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS	6
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
5.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS	10
5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	12
5.3 PRÉ-QUALIFICAÇÃO	13
5.3.1 ANÁLISES PETROGRÁFICAS	13
5.3.2 ANÁLISES QUÍMICAS	13
5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	14
5.4 ENSAIOS DE CONFIRMAÇÃO DE ATIVIDADE POZOLÂNICA	15
5.4.1 FINURA POR PENEIRAMENTO	15
5.4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	16
5.4.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA	16
5.4.4 DETERMINAÇÃO DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO	17
6. RESULTADOS OBTIDOS	18
6.1 ANÁLISES PETROGRÁFICAS	18
6.2 ANÁLISES QUÍMICAS.....	24
6.2.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE ANALÍTICA DOS DADOS OBTIDOS.....	24
6.2.2 DIAGRAMAS DE VARIAÇÃO	25
6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
6.4 SÍNTESE DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE PRÉ-QUALIFICAÇÃO	30
6.5 ENSAIOS DE CONFIRMAÇÃO DE ATIVIDADE POZOLÂNICA	32
7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	34
8. CONCLUSÕES	35
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu agradeço a minha mãe, Cristina, por todo seu amor, amizade e compreensão dedicados a mim durante toda a minha vida e que foram fundamentais para a realização desse trabalho.

Meus sinceros agradecimentos ao professor Valdecir de Assis Janasi que há três anos me orienta e me passa seus valiosos conhecimentos. Ao Dr. Tarcísio José Montanheiro, coordenador do projeto Fapesp (processo 03/06259-4) que financiou a presente pesquisa, pela orientação na realização e interpretação dos ensaios.

Agradeço ao Francisco de Assis Negri e ao Pedro Moraes Reis pelo apoio com os mapas e perfis. Ao Silvio Luiz pelo auxílio com a preparação das amostras. Aos funcionários da laminação pela confecção das lâminas petrográficas. Aos funcionários dos laboratórios de tratamento de Amostra, de Fluorescência de Raios X e de Difração de Raios X. À equipe da ABCP pela realização dos ensaios de pozolanicidade e pela demonstração e explicação das técnicas utilizadas.

Gostaria de agradecer a todos os meus colegas de turma, que compartilharam comigo horas de estudo, preocupações com provas e aulas de campo com sol, chuva e carrapatos. No entanto, também compartilharam risadas, conhecimentos, sensações de alívio após provas ou trabalhos e cervejinhas no final de um duro dia de campo. Agradeço também a todos os professores, alunos e funcionários que contribuíram de alguma forma para a minha formação e para a realização desse trabalho.

Quero agradecer às garotas do time com as quais tive o prazer de conviver e dividir horas de treino que possibilitaram momentos de relaxamento e diversão nas semanas mais difíceis.

Agradeço em especial aos colegas que além de participaram da minha trajetória no curso participaram também da minha vida pessoal e se tornaram grandes amigos.

Para finalizar agradeço à FAPESP pelas bolsas de Iniciação Científica cedidas nos anos de 2005 e 2006 que contribuíram para o desenvolvimento desse Trabalho de Formatura.

ÍNDICE DE FIGURAS

Nº da Figura	Descrição	Localização
Figura 1	Mapa geológico da região de Piraju-Ourinhos	Página 5
Figura 2	Perfil esquemático	Página 6
Figura 3	Fotografias das amostras selecionadas	Anexo I
Figuras 4 -13	Fotomicrografias das amostras selecionadas	Anexo II
Figura 14	Textura “quenching” (OU-110 A)	Página 19
Figura 15	Amígdala preenchida por zeólitas (OU-263)	Página 20
Figura 16	Canais de conexão das amígdalas (OU-489)	Página 20
Figura 17	Amígdalas preenchidas por zeólitas e quartzo (OU-504)	Página 21
Figura 18	Clinopiroxênio com textura esquelética (OU-508)	Página 22
Figura 19	Fenocristais de andesina com cpx incluso (OU-518)	Página 22
Figura 20	Fenocristais de cpx com inclusões de apatita (OU-521)	Página 23
Figura 21	Gráfico com a proporção de material de devitrificação e de zeólita	Página 24
Figura 22	Diagrama de classificação das rochas vulcânicas	Página 26
Figura 23	Diagramas de variação	Página 27
Figura 24	Diagramas de variação	Página 28
Figura 25	Diagramas de variação	Página 28
Figuras 26 -38	Difratogramas das amostras selecionadas	Anexo III

ÍNDICE DE TABELAS

Nº da Tabela	Descrição	Localização
Tabela 1	Classificação de dos materiais pozolânicos naturais.	Página 9
Tabela 2	Descrição macroscópica das amostras selecionadas.	Página 11
Tabela 3	Classificação das amostras em grupos segundo a quantidade de amígdalas presente.	Página 12
Tabela 4	Descrições petrográficas das amostras selecionadas.	Páginas 19-24
Tabela 5	Valores obtidos e recomendados dos padrões internacionais.	Anexo IV
Tabela 6	Valores das duplicatas	Anexo IV
Tabela 7	Análises químicas por FRX das amostras selecionadas	Anexo IV
Tabela 8	Análises químicas por FRX das rochas vulcânicas ácidas obtidas em trabalho anterior.	Anexo IV
Tabela 9	Divisão em grupos das amostras selecionadas e suas respectivas fases minerais identificadas por DRX .	Página 30
Tabela 10	Síntese das análises de pré-qualificação de cada amostra e sua classificação.	Página 31
Tabela 11	Resultados dos ensaios para a determinação da atividade pozolânica com cimento.	Página 32
Tabela 12	Resultados do ensaio de pozolanicidade de rocha total, somente com as zeólitas e somente com a matriz e fenocristais da amostra TM-290.	Página 32
Tabela 13	Síntese dos resultados das análises de pré-qualificação das quatro amostras que apresentaram resultados satisfatórios nos ensaios de pozolanicidade.	Página 33

RESUMO

As rochas vulcânicas ácidas da Província Magmática Paraná da região de Piraju-Ourinhos (SP) apresentam potencial para uso como material pozolânico, em especial pela presença de vidro e zeólitas. Com o objetivo de identificar os fatores geológicos, texturais, mineralógicos e geoquímicos que controlam a sua reatividade, foram realizados estudos para a caracterização e qualificação dos seus materiais pozolânicos. Foram feitas análises de pré-qualificação (petrografia, geoquímica e difração de raios X) e ensaios de confirmação de atividade pozolânica.

Foram selecionadas amostras de rochas de diferentes porções do perfil do derrame que apresentaram contrastes como a cor (marrom ou cinza), a proporção de texturas vítreas preservadas e de amígdalas preenchidas por zeólitas.

Resultados satisfatórios de atividade pozolânica apenas foram obtidos em amostras com quantidade de material de devitrificação elevada ($\geq 45\%$ da rocha), excluindo deste modo as rochas das porções centrais dos derrames. A presença de pico intenso de cristobalita em difração de raios X indica que a rocha não foi submetida a recristalização avançada, preservando as características originais.

A presença de amígdalas preenchidas por zeólitas é um segundo fator relevante, pois algumas amostras com quantidades expressivas de zeólitas ($\sim 10\%$), características das bordas dos derrames, forneceram resultados satisfatórios nos ensaios de pozolanidade. No entanto elas podem perder essa característica se apresentarem modificações químicas significativas devido a processos pós-magmáticos mais intensos.

Desse modo, camadas ricas em material de devitrificação e pobres em vesículas, situadas logo abaixo dos níveis amigdaloidais, constituem um alvo importante para a prospecção de material pozolânico.

ABSTRACT

The acidic volcanic rocks of the Paraná Magmatic Province in the Piraju-Ourinhos (SP) region have a potential for use as pozzolanic material, especially due to the presence of glass and zeolite. To identify the geological, textural, mineralogical and geochemical factors controlling reactivity, studies were performed to characterize and qualify the materials with pozzolanic potential. These studies included pre-qualification essays (petrography, geochemistry and X-ray diffraction) as well as essays for confirmation of pozzolan activity.

Samples selected for the study included rocks located at different portions of a typical flow profile, showing contrasts in terms of color (brown or grey), proportion of preserved glassy textures and of zeolite-filled amigdales.

Satisfactory values pozzolan activitiy were only obtained in samples with high proportion of material produced by devitrification (>45 vol.%), excluding therefore the more granular rocks from central portions of the flows. The presence of a strong cristobalite peak in XRD was also shown to be a positive indicator, showing that the rock did not suffer advanced recrystallization and preserved its original characteristics.

The presence of zeolites is also relevant, since some samples with high zeolite content (~10%), typical of the flow borders, yielded satisfactory results. However, these rocks seem to lose the reactivity when affected by more intensive post-magmatic processes, as monitored by significant chemical modifications. Therefore, layers rich in devitrification material and poor in vesicles, located immediately below the amigdaloidal levels, may constitute a good target for the prospection of pozzolanic material in the region.

1. INTRODUÇÃO

As rochas vulcânicas ácidas representam cerca de 2,5% do volume da Província Magmática Paraná (PMP) e ocorrem mais expressivamente na porção meridional da Bacia do Paraná, onde se posicionam tipicamente na porção superior da seqüência vulcânica da Formação Serra Geral.

As ocorrências de rochas vulcânicas ácidas da região de Piraju-Ourinhos (centro-oeste do Estado de São Paulo) são as mais setentrionais da PMP e apresentam características estratigráficas e químicas distintas de seus equivalentes no resto da Bacia do Paraná.

A utilização dessas rochas como material de uso industrial, na forma de pozolana, foi pesquisada inicialmente por Montanheiro (1999). Os materiais pozolânicos possibilitam a produção de cimentos Portland especiais com menor consumo de energia e, portanto, menor custo de fabricação. Além disso, à medida que uma parcela do clínquer Portland é substituída por materiais pozolânicos, há o aumento da vida útil do jazimento calcário, bem como dos equipamentos de produção. Mais ainda, são gerados importantes ganhos ambientais, como demonstrado por Yamamoto *et al.* (1997).

O vidro vulcânico e as zeólitas se destacam como dois dos principais componentes minerais ativos para uma reação pozolânica. Eles foram identificados com essas propriedades por Montanheiro (1999), na região de Piraju-Ourinhos, durante trabalho de prospecção estratégica na Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo. Mostram-se associados às zonas vesicular-amigdaloidais da base e do topo de derrames da Formação Serra Geral, sejam eles de natureza basáltica s.s., sejam, principalmente, de natureza ácida a intermediária; estudos preliminares mostraram que estes últimos constituem um alvo mais favorável para fins de prospecção de material pozolânico, em particular pela maior abundância de vidro* e zeólita (Montanheiro, 1999).

A aluna vem desenvolvendo desde o início de 2005 trabalho de Iniciação Científica com bolsa Fapesp na qual investiga aspectos geológicos, petrográficos, geoquímicos e petrogenéticos das rochas vulcânicas ácidas da região de Piraju-Ourinhos. Para o Trabalho de Formatura, optou-se por investigar com maior detalhe as possíveis correlações entre as características dessas rochas e suas propriedades pozolânicas, contribuindo para a sua prospecção, que é tema de Projeto de Pesquisa liderado pelo Geol. Dr. Tarcísio J. Montanheiro. Amostras com diferenças texturais, incluindo as que apresentam características potenciais para reatividade pozolânica (feições texturais vítreas e zeólitas), foram escolhidas para ensaios de confirmação da atividade pozolânica, que consistem na determinação dos parâmetros físicos (finura por peneiramento, massa específica e área

* O material vítreo das rochas da região está devitrificado, porém preserva as texturas originais e apresenta propriedades pozolânicas, como pode ser visto nesse trabalho.

específica) e dos índices de resistência à compressão (Montanheiro *et al.*, 2005). As propriedades pozolânicas das rochas vulcânicas ácidas foram então correlacionadas à geologia, petrografia e geoquímica dessas rochas, com o objetivo de identificar os fatores que controlam a sua reatividade.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo identificar a presença de potenciais pozolânicos nas rochas vulcânicas ácidas da região de Piraju-Ourinhos através de métodos analíticos de pré-qualificação e ensaios de caracterização e confirmação de atividade pozolânica, relacionando os resultados com suas características geológicas, petrográficas e químicas.

3. SITUAÇÃO GEOLÓGICA

3.1 O MAGMATISMO ÁCIDO DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA PARANÁ

A Província Magmática do Paraná (PMP), de idade Eocretácea (~138-127 Ma), representa uma das maiores manifestações vulcânicas continentais do mundo, que constituem a Formação Serra Geral da Bacia do Paraná. A Província estende-se por cerca de 1.200.000 km² nos estados do centro-sul do Brasil e países vizinhos (Paraguai, Argentina e Uruguai) e sua formação precedeu a separação dos continentes sul-americano e africano. O volume de lavas é estimado em 800.000 km³, com espessuras máximas alcançando localmente 1700 m ao longo do eixo central da Bacia. Este evento vulcânico gerou rochas de caráter básico, intermediário e ácido.

3.1.1 ROCHAS VULCÂNICAS BÁSICAS

As rochas de caráter básico e intermediário (basaltos e andesitos toleíticos) predominam largamente, constituindo mais de 97,5% do volume total do vulcanismo. Em geral, essas rochas se encontram na base da pilha vulcânica, em contato com sedimentos pré-vulcânicos da Bacia do Paraná (Formação Botucatu, Grupo Tubarão, Grupo Passa Dois) e são divididas em dois grandes grupos com base nos seus teores de titânio (Ti) e de elementos incompatíveis (P, Sr, Zr, La, Ce e Ba).

No norte da Bacia do Paraná predominam os basaltos e andesitos toleíticos com altos teores de Ti (>2%) e de elementos incompatíveis, que foram divididos por Peate *et al.* (1992) em tipos Urubici, Pitanga e Paranapanema.

Os basaltos e andesitos toleíticos de baixos teores de Ti (<2%) e elementos incompatíveis estão presentes no sul da bacia e foram divididos por Peate *et al.* (1992) em tipos Ribeira, Esmeralda e Gramado. O tipo Ribeira foi redefinido em Peate (1997) como de alto teor de Ti.

3.1.2 ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS

As rochas ácidas correspondem a cerca de 2,5 % do volume do magmatismo da PMP e ocorrem mais expressivamente na parte meridional da Bacia do Paraná, onde estão geralmente no topo da sequência vulcânica, sobrepostas aos derrames básicos. Dividem-se em dois tipos, o “tipo Palmas” e o “tipo Chapecó” (Garland *et al.*, 1995 cf. também Nardy *et al.*, 2002).

3.1.2.1 Tipo Palmas

As rochas vulcânicas ácidas agrupadas como “tipo Palmas” se concentram no sul da Bacia do Paraná e são predominantemente riolitos e riodacitos com baixos teores de Ti (+ P e outros elementos incompatíveis), e um amplo intervalo de teores de sílica (64 a 72 %). Têm textura praticamente afírica com poucos fenocristais de plagioclásio de contornos subarredondados, reabsorvidos, de composição homogênea e bastante cálcica. Os fenocristais de piroxênio (geralmente augita) têm composição magnesiânica, fora de equilíbrio com a matriz, e sugestiva de terem se formado em magma mais primitivo (Garland *et al.*, 1995). Evidências petrográficas, geoquímicas e isotópicas são indicativas de que essas rochas foram produzidas por cristalização fracionada de basaltos de baixo Ti (tipo Gramado) associada à assimilação de fusões parciais graníticas de alto Rb/Ba geradas na crosta média a superior (Garland *et al.*, 1995).

Luchetti *et al.* (2005) dividiram as rochas vulcânicas ácidas do tipo Palmas em quatro subtipos: Santa Maria, Caxias do Sul, Jacuí e Anita Garibaldi com base nos seus teores de TiO_2 e P_2O_5 .

3.1.2.2 Tipo Chapecó

As rochas vulcânicas ácidas do “tipo Chapecó” são representadas por dacitos, riodacitos, quartzolitos e riolitos. Essas rochas predominam na porção centro-norte da Bacia do Paraná, possuem altos teores de Ti (+ P e elementos incompatíveis), e são em média menos ricas em sílica (64 a 68% SiO_2), se comparadas ao “tipo Palmas”. A textura predominante é a porfírica, com até 25% de fenocristais. Evidências petrográficas, geoquímicas e isotópicas sugerem origem por fusão de “underplates” basálticos de alto Ti (Bellieni *et al.*, 1986; Raposo, 1987 e Garland *et al.*, 1995), embora alguns autores considerem a possibilidade de se tratar de produtos de anatexia de crosta pré-existente (Harris & Milner, 1997).

Peate *et al.* (1992) subdividiram estas rochas em dois tipos principais: Guarapuava e Ourinhos, com base nos teores de TiO_2 e P_2O_5 . Recentemente, Luchetti *et al.* (2005) reconheceram um subtipo de características intermediárias, designado Tamarana.

3.2 . O VULCANISMO ÁCIDO NA REGIÃO DE PIRAJU-OURINHOS (SP)

As exposições mais setentrionais das rochas vulcânicas ácidas da Bacia do Paraná ocorrem na região de Piraju-Ourinhos (SP). Essas rochas estão distribuídas em uma faixa de cerca de 60 km ao longo da calha do Rio Paranapanema. Comparadas às ocorrências de rochas vulcânicas ácidas do sul da Bacia, essas rochas ocorrem em menor expressão volumétrica, porém apresentam uma particularidade: posicionam-se na base da pilha vulcânica, sob os derrames básicos e em jazimento direto sobre os arenitos pré-vulcânicos da Formação Botucatu (Raposo, 1987; Iyomasa *et al.*, 1994; Dantas, 2003).

Um novo mapa da região (Negri *et al.*, 2006) foi elaborado por uma equipe, da qual a aluna faz parte, no âmbito do projeto Fapesp coordenado pelo Dr. Tarcisio Montanheiro. Em comparação com mapas prévios (Raposo, 1987; Iyomasa *et al.*, 1994; Dantas, 2003), as rochas vulcânicas ácidas têm distribuição areal mais ampla, ocupando áreas que antes eram tidas como basálticas ou sedimentos pré-derrame (Figura 1).

A geometria dos corpos é complexa e desníveis de até 100 m do contato basal com Fm. Botucatu correspondem, em boa parte, a paleorelevo, dificultando o mapeamento e correlação dos derrames. Foram observados diques básicos e até mesmo ácidos cortando as rochas, concentrados nas regiões a sul de Sarutaíá e a noroeste de Riberão Claro. Sills de diabásio são encontrados no interior das unidades pré-vulcânicas e também intrudindo a própria pilha vulcânica.

Há uma zonalidade marcada nos corpos de rochas vulcânicas ácidas (Figura 2). Na parte central dos derrames ocorrem rochas vulcânicas ácidas porfíricas granulares (dacitos granulares) ou com textura “sal e pimenta” (dacitos “sal e pimenta”). Próximo dos limites inferiores ou superiores dos derrames, os dacitos se tornam mais vítreos e apresentam maiores quantidades de vesículas (por vezes preenchidas por zeólitas), podendo apresentar cor cinza escura (dacitos cinza vítreos) ou marrom (dacitos “chocolate”), quando em contato próximo dos arenitos.

Em paralelo com o presente trabalho desenvolve-se o Trabalho de Formatura do aluno Pedro Moraes Reis, que tem como foco o mapeamento de uma região de detalhe e a caracterização dos derrames da região, que dá apoio ao Trabalho de Formatura da aluna.

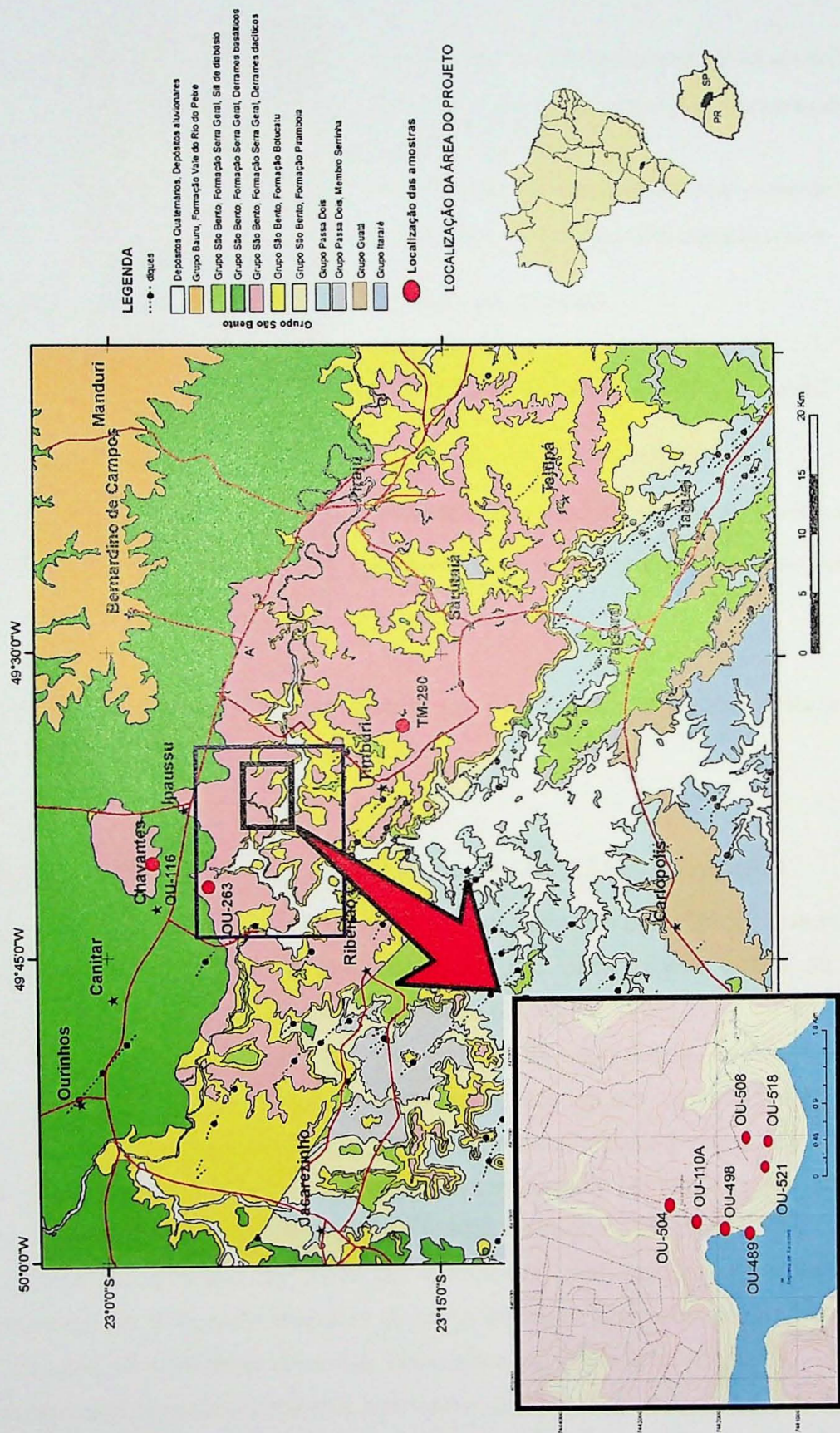


Figura 1 – Mapa geológico da região de Piraju-Ourinhos modificado de Negri *et al.* (2006), com a localização das amostras selecionadas. A área de detalhe está demarcada em azul.

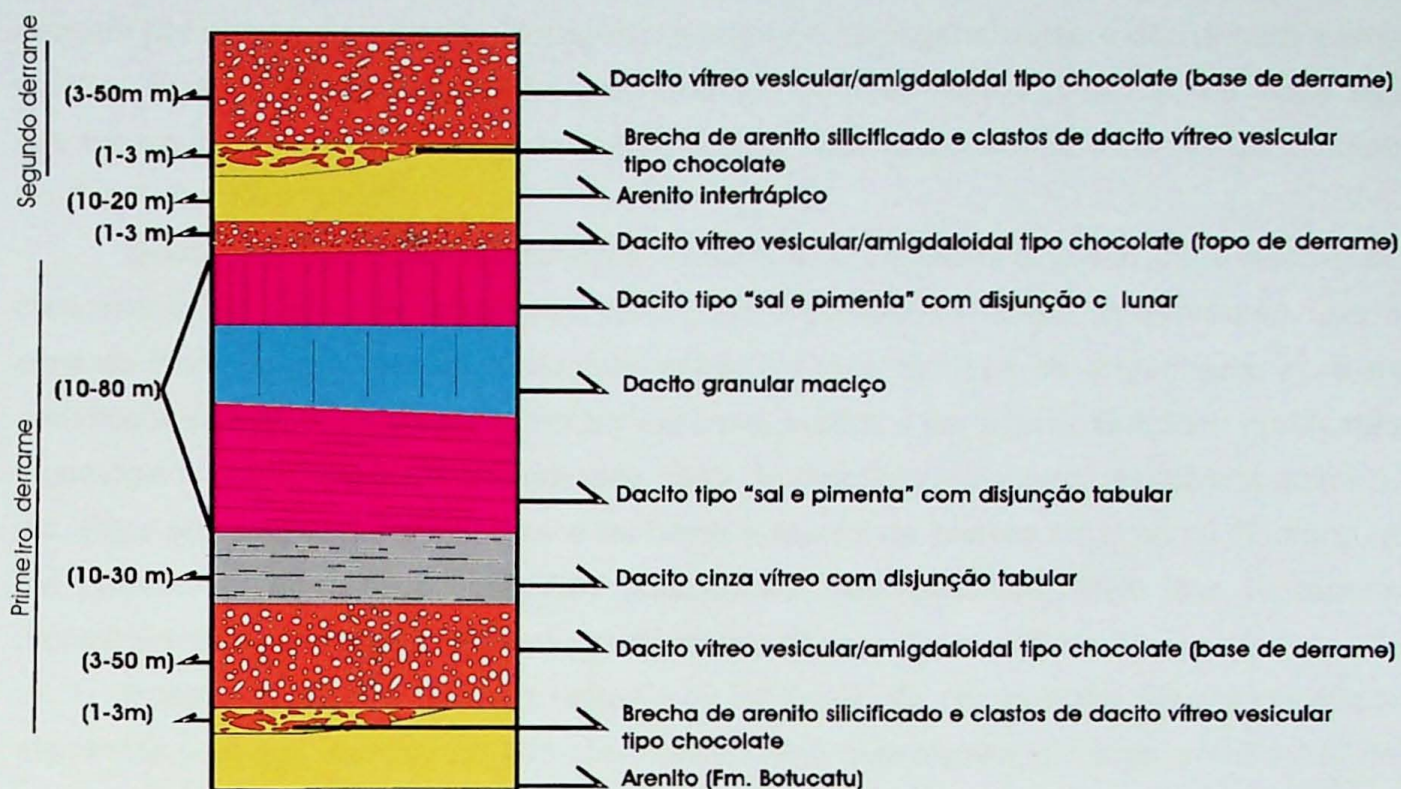


Figura 2 – Perfil geológico esquemático de um corpo de rocha vulcânica ácida, baseado em afloramentos da região de Piraju-Ourinhos.

4 . APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ROCHAS VULCÂNICAS ÁCIDAS

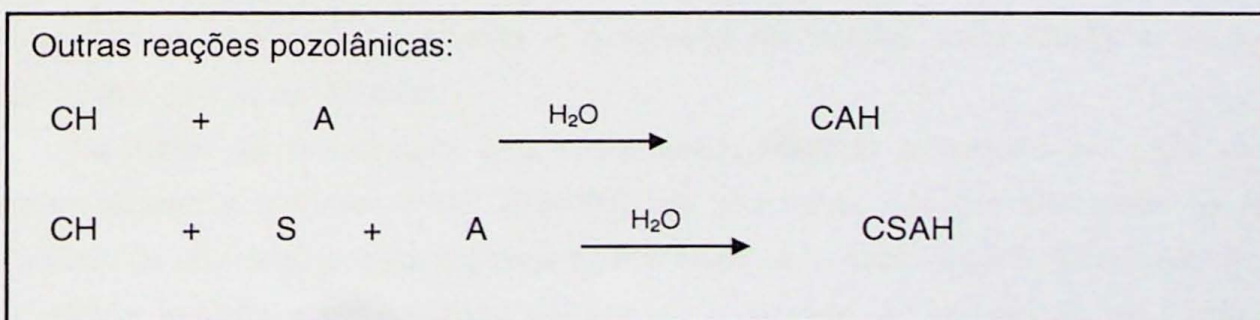
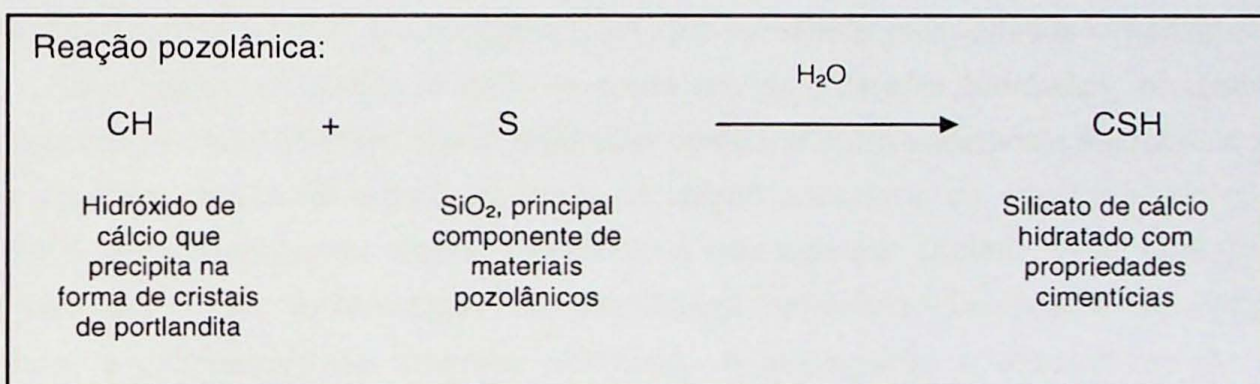
O termo cimento é utilizado para designar materiais particulados que misturados com água dão origem a misturas plásticas, as quais após algum tempo se solidificam e gradativamente adquirem resistência mecânica (Zampieri, 1993).

A utilização do cimento pelo homem vem da antiguidade. As argamassas egípcias, obtidas a partir da queima de gessos impuros, utilizadas em construções do baixo Rio Nilo no século V a.C. foram os primeiros cimentos produzidos pelo homem (Zampieri, 1993). Na época grego-romana, os romanos produziam um material semelhante aos concretos atuais, misturando a cal com água, areia e fragmentos de rocha (Zampieri, 1993). No século XVIII começaram os estudos de materiais compostos por calcário e argilas, que tinham propriedades de endurecer embaixo da água (cimento hidráulico) e em meados do século XIX surgiam os primeiros cimentos comerciais na Inglaterra (Zampieri, 1993). Entre as numerosas patentes para cimentos hidráulicos criadas, destacou-se aquela registrada como cimento Portland. Essa designação foi atribuída a Joseph Aspdin no ano de 1824 e correspondia a um tipo de cimento comercial, semelhante à "pedra de Portland", que era utilizada em construções na Inglaterra e tinha uma boa reputação (Zampieri, 1993; Blezard, 1998). O termo cimento Portland persiste até os dias de hoje, embora o cimento de Aspdin seja muito diferente do que atualmente é comercializado.

Atualmente na fabricação do cimento Portland são utilizados calcários e argilas, que passam por etapas de extração, dosagem, moagem e homogeneização e dão origem a uma farinha. Essa mistura é submetida à queima em grandes fornos rotativos, de onde são retirados nódulos acinzentados subcentimétricos a centimétricos denominados de clínquer Portland (Zampieri, 1993).

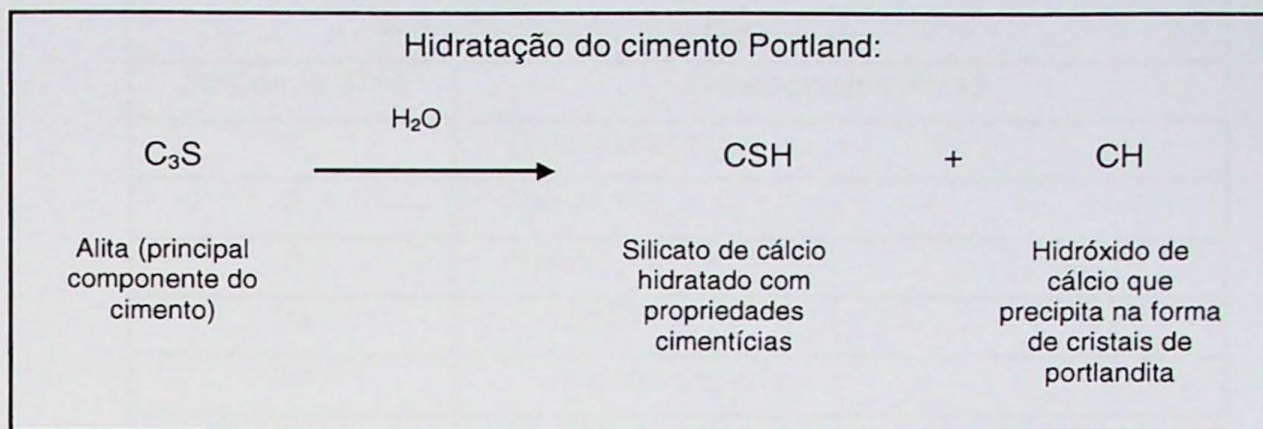
Desde sua descoberta, o cimento Portland vem se desenvolvendo para atender ao crescimento do setor da construção civil. Com o passar do tempo, observou-se que o cimento Portland não atendia a algumas especificações técnicas de engenharia, para as construções de grandes obras, como por exemplo, pontes e barragens. Surgiram problemas tecnológicos como reação álcali-agregado, calor de reação do concreto, resistência química, etc. Para resolver esses problemas e melhorar a qualidade técnica do cimento Portland, a ele podem ser adicionados materiais pozzolânicos, que garantem, além das vantagens tecnológicas e econômicas, também as ambientais (Montanheiro, 1999).

Pozolanas são substâncias naturais ou artificiais, de composição silicosa ou sílico-aluminosa, que por si sós não são cimentícias, mas quando reagem com o hidróxido de cálcio na presença de umidade e à temperatura ambiente resultam em compostos com propriedades cimentícias.



onde C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃ e H=H₂O (notação adotada pela indústria do cimento).

A hidratação do cimento Portland produz hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um composto amorfo ou quase amorfo com fórmula geral CaO_x·SiO₂·H₂O_y (onde x e y podem variar), que apresenta propriedades cimentícias.



onde $C=CaO$, $S=SiO_2$ e $H=H_2O$.

É possível notar que a reação pozolânica consome o hidróxido de cálcio (CH), enquanto que a hidratação do cimento Portland o produz. Esse fato apresenta grande importância, pois o CH, produzido pela hidratação do cimento, é muito sensível a ataques químicos, aumentando o processo de dissolução, consequentemente a porosidade e a permeabilidade, diminuindo a resistência mecânica do cimento. No entanto a reação pozolânica consome o CH, produzindo o CSH, que apresenta propriedades cimentícias.

O cimento pozolânico é definido como um aglomerante hidráulico, resultante da moagem do clínquer Portland e pozolana, sem nenhuma outra substância adicionada senão uma ou mais formas de sulfato de cálcio. A adição adequada de pozolanas ao clínquer Portland comum apresenta alguns benefícios já referidos por Mielenz *et al.* (1951): custa menos; reduz o calor de hidratação; tem mobilidade melhorada; diminui a permeabilidade e melhora a plasticidade do concreto diminuindo a segregação e escoamento de água; aumenta a resistência ao ataque de águas sulfatadas bem como a resistência à compressão do concreto; e, minimiza ou retarda o progresso de reação entre álcalis e agregados, evitando rachaduras no cimento.

Os materiais pozolânicos são classificados, quanto à origem, em dois grandes grupos: naturais e artificiais (NBR 5736/91). As pozolanas naturais são todas as rochas portadoras de atividade pozolânica natural. Por outro lado, pozolanas artificiais são aqueles subprodutos industriais de natureza artificial ou o produto de calcinação de rochas com atividade pozolânica. No entanto alguns autores, como Mielenz *et al.* (1951) admitem como pozolanas naturais também os produtos com reatividade realçada no tratamento térmico, como as argilas calcinadas.

Mielenz *et al.* (1951) classifica as pozolanas naturais conforme sua atividade-tipo, de acordo com sua composição química e mineralógica (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação dos materiais pozolânicos naturais, conforme sua atividade-tipo (Mielenz <i>et al.</i>, 1951)	
Atividade-Tipo	Componente Ativo
1	Vidro vulcânico
2	Opala
3	Argilas
3a	caulinita
3b	montmorillonita
3c	illita
3d	camada mista com vermiculita
3e	paligorskita
4	Zeólitas
5	Óxidos de alumínio hidratados
6	Não pozolânico

A reação pozolânica ocorre facilmente porque a sílica e a alumina são vulneráveis ao hidróxido de cálcio (CH), devido à fraqueza e às instabilidades de suas ligações estruturais no material original, como é o caso do vidro vulcânico e argilas calcinadas (Malquori, 1960). Segundo o autor, no caso das zeólitas o hidróxido de cálcio quebra suas estruturas, liberando a sílica e a alumina, que fixam o hidróxido de cálcio.

O potencial pozolânico das rochas vulcânicas ácidas da Bacia do Paraná foi pouco estudado até o momento. Essas rochas podem apresentar potencial pozolânico devido à presença de camadas ricas em vidro vulcânico na matriz e zeólitas nas amígdalas (Montanheiro, 1999).

No trabalho de Montanheiro (1999) foram identificadas, nas rochas vulcânicas ácidas da região, camadas ricas em vidro e zeólita. Essas camadas são ricas em vesículas e amígdalas, ocorrem em dacitos porfíricos de cor marrom-avermelhada ("chocolate"), de matriz vítrea, que estão em contato com os arenitos da Formação Botucatu. Montanheiro (1999) realizou ensaios de pozolanicidade em diversas amostras, e obteve em uma delas resultado com alta reatividade pozolânica com cal, indicativo de que as rochas da região apresentam potencial pozolânico favorável.

Estudos recentes realizados por uma equipe da qual orientador e aluna fazem parte mostram que a distribuição areal das rochas vulcânicas ácidas na região é mais ampla que a mostrada em mapas prévios. Essa distribuição mais ampla, bem como o melhor controle geológico da distribuição dos corpos de rocha vulcânica ácida favorece a prospecção de materiais pozolânicos na região. Paralelamente a este trabalho, está sendo realizado um

mapeamento de detalhe, procurando identificar a distribuição em mapa dos diferentes derrames de rocha vulcânica ácida.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos programados para este estudo estão sendo desenvolvidos sobre um conjunto de amostras de rochas representativas do ambiente geológico local dentro do projeto de auxílio pesquisa financiado pela FAPESP "Geologia e caracterização tecnológica de basaltos pozolânicos da Formação Serra Geral no vale do rio Paranapanema SP/PR" coordenado pelo co-orientador deste Trabalho de Formatura, Dr. Tarcísio Montanheiro.

5.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram selecionadas para os ensaios de pozolanicidade dez amostras (Tabela 2 e Figura 3, em anexo I) da região da confluência dos rios Paranapanema e Itararé. Destas, quatro são típicas representantes de dacitos do tipo "chocolate", uma de dacito tipo "chocolate" não típico (com número menor de amígdalas, que são arredondadas), três de dacitos tipo cinza vítreo e duas de dacitos tipo "sal e pimenta". Foi selecionado maior número de amostras do tipo "chocolate" (cinco no total) pois apresentam matriz com textura vítrea e muitas amígdalas preenchidas por zeólitas, e que portanto teriam o potencial de fornecer os melhores resultados nos testes de pozolanicidade.

Como pode ser observado na Tabela 2, das amostras selecionadas, sete (OU-110A, OU-489, OU-498, OU-504, OU-508, OU-518 e OU-521) foram coletadas no perfil da Fazenda Santa Virgínia. Este perfil apresenta zonalidade bem marcada e nele ocorrem todos os litotipos de rochas vulcânicas ácidas. Foi possível coletar, nesse perfil, amostras volumétricas para os ensaios de pozolanicidade dos tipos "chocolate", cinza vítreo e "sal e pimenta". São necessários 3 kg de cada amostra para garantir que possam ser realizados todos os ensaios, considerando erros e necessidade de refazer algum teste.

A amostra OU-263 pertence à região de mapeamento de detalhe, mas não faz parte do perfil da Fazenda Santa Virgínia, e foi selecionada por ser mais uma representante típica do tipo "chocolate". A amostra OU-116, que não faz parte do perfil nem da área de detalhe, foi selecionada por já ter sido estudada petrograficamente e apresentar uma matriz com mais de 70% de material produzido por devitrificação.

A amostra TM-290 foi estudada no Trabalho de Doutorado de Tarcísio Montanheiro (1999), e já foi objeto de estudos petrográficos, análises químicas, difração de raios X e ensaios de pozolanicidade de rocha total. Naquele trabalho foi obtido um índice de atividade pozolânica com cimento igual a 74%, apenas 1% abaixo do índice estabelecido pela norma NBR 12653/92. Também em trabalhos anteriores, coordenados pelo co-orientador deste

projeto, foram realizados ensaios de pozolanicidade somente no material de preenchimento das amígdalas (zeólitas) da amostra TM-290, resultando em altos índices de atividade pozolânica (96%). Com o objetivo de comparação, neste projeto foi preparada para os ensaios de pozolanicidade somente a matriz da amostra, sem as amígdalas.

Tabela 2 – Descrição macroscópica das amostras selecionadas.

Amostra		Descrição Macroscópica	Tipo de Rocha	Localização
1	OU-110A	Rocha cinza escura, porfirítica (fenocristais de plagioclásio), pouco vesiculada (2%).	Dacitos “sal e pimenta” típico	Fazenda Santa Virgínia
2	OU-116	Rocha cinza porfirítica (fenocristais de plagioclásio) de matriz afanítica, com 10% de vesículas e amígdalas preenchidas por material branco esverdeado.	Dacito cinza vítreo	Pedreira de Chavantes
3	OU-263	Rocha marrom, porfirítica (fenocristais de plagioclásio), de matriz afanítica, com 20% de amígdalas e vesículas de até 3 cm, por vezes achatadas, preenchidas por zeólitas ou calcita.	Dacito “chocolate” típico	Próximo do Córrego da Tapera
4	OU-489	Rocha marrom, afanítica, bem amigdaloidal (>20%), com amígdalas de até 10cm, muitas achatadas.	Dacito “chocolate” típico	Fazenda Santa Virgínia
5	OU-498	Rocha marrom, porfirítica (fenocristais de plagioclásio), de matriz afanítica, com 10% de amígdalas arredondadas e achatadas, preenchidas por zeólitas e quartzo.	Dacito “chocolate” típico	Fazenda Santa Virgínia
6	OU-504	Rocha cinza, porfirítica (fenocristais de plagioclásio), de matriz afanítica com textura “sal e pimenta” (porções vítreas e porções cristalinas) com 5% de amígdalas achatadas.	Dacito “sal e pimenta”	Fazenda Santa Virgínia
7	OU-508	Rocha cinza, porfirítica (fenocristais de plagioclásio), de matriz parte vítrea, parte mais granular, com 5% de amígdalas preenchidas por zeólitas.	Dacito cinza vítrea	Fazenda Santa Virgínia
8	OU-518	Rocha cinza escura, porfirítica (fenocristais de plagioclásio), com 2% de amígdalas arredondadas. A matriz apresenta-se ora vítrea, ora granular.	Dacito cinza vítreo	Fazenda Santa Virgínia
9	OU-521	Rocha marrom, porfirítica a microporfirítica, com matriz afanítica, e 10% de amígdalas arredondadas preenchidas por zeólitas.	Dacito “chocolate” não típico	Fazenda Santa Virgínia
10	TM-290	Rocha marrom, porfirítica (fenocristais de plagioclásio e piroxênio), de matriz afanítica, com 25% de amígdalas.	Dacito “chocolate” típico	Ao sul de Timburi

As amostras foram separadas em três grupos distintos (A, B, C), conforme sua quantidade de amígdalas (Tabela 3). O grupo A é representado pelas amostras com menos de 5% de amígdalas. Do grupo B fazem parte as amostras que apresentam entre 5 e 10% de amígdalas e do grupo C as amostras que apresentam mais de 20% de amígdalas.

Tabela 3 – Classificação das amostras em grupos A, B e C, segundo a quantidade de amígdalas presente.

Amostra	Quantidade de amígdalas	Preenchimento	Grupo
OU- 110A	2%	zeólita e quartzo	A
OU-116	5-10%	material amorfo e zeólita	B
OU-263	20%	zeólitas	C
OU-489	>20%	zeólitas	C
OU-498	10%	zeólitas e quartzo	B
OU-504	5%	zeólitas	B
OU-508	5%	zeólitas	B
OU-518	2%	zeólitas e carbonato	A
OU-521	10%	zeólitas	B
TM-290	25%	zeólitas	C

5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As 10 amostras selecionadas foram separadas para a laminação, e então as amostras foram moídas, até serem obtidos 3 kg, e em seguida, foram homogeneizadas. Parte do pó de cada amostra foi separado para as análises químicas, para as análises por Difração de Raios X (DRX) e o restante foi levado ao Laboratório de Ensaios da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), onde foram realizados os ensaios de confirmação de atividade pozolânica.

Diferente das demais amostras, que foram ensaiadas como rocha total, os ensaios de pozolanicidade com a amostra TM-290 foram realizados somente na matriz da rocha. Como a amostra é bem amigdaloidal, foi necessário separar a matriz das amígdalas.

O método de separação utilizado consistiu em três etapas: moagem da amostra, peneiramento e catação. Toda a separação foi realizada no laboratório de preparação de amostras do GSA - Instituto de Geociências da USP, com o apoio do técnico Silvio Luiz.

Inicialmente, 8 Kg de amostra foram fragmentados por marreta até se obter porções menores de rocha (<5 cm), as quais então foram levadas para a panela de ferro e moídas até se obter um pó com grânulos de até 1 cm.

O material retirado da panela foi conduzido à separação granulométrica em um conjunto de peneiras vibratórias. A fração granulométrica escolhida foi a passante na

peneira de número 8, mas retida na peneira de número 12, resultando em grãos entre 0,1 e 0,5 cm.

A terceira e última etapa consistiu na separação manual de 3 kg do material retirado da peneira, com o auxílio de um a pinça. Foram descartados o pó de amostra e as amígdalas. Foram separados para a análise somente os grãos de rocha (matriz e eventuais fenocristais).

5.3 PRÉ-QUALIFICAÇÃO

A pozolanicidade se manifesta onde o silício e o alumínio encontram-se em estruturas amorfas ou atômicamente desordenadas (vidros sílico-aluminosos, materiais que contenham sílica amorfa, argilas termicamente ativadas) ou ainda materiais portadores de minerais zeolíticos (Zampieri, 1989). A pré-qualificação consiste na utilização de técnicas de análise (difratometria de raios X, análises químicas, análises petrográficas, análises termodiferenciais e termogravimétricas etc.) que permitem o reconhecimento e caracterização desses materiais.

Neste estudo, foram utilizadas para pré-qualificação análises petrográficas, análises químicas e difratometria de raios X. A utilização desses métodos analíticos foi necessária para a seleção de amostras para os ensaios de confirmação da atividade pozolânica, assim como para a caracterização das amostras que forneceram altos e baixos índices de atividade pozolânica.

5.3.1 ANÁLISES PETROGRÁFICAS

Utilizando-se de seções delgadas de amostras selecionadas, confeccionadas no laboratório de laminação do IGc-USP, foram realizadas as descrições petrográficas, que neste projeto têm como principal objetivo o reconhecimento da presença do vidro vulcânico e conseqüente distinção dos litotipos ácidos existentes. A petrografia também auxilia no reconhecimento das zeólitas. Uma vez que a presença de vidro vulcânico e de zeólitas é fundamental na reação pozolânica das rochas vulcânicas ácidas, esta técnica é de grande importância nas análises de pré-qualificação deste projeto.

5.3.2 ANÁLISES QUÍMICAS

No Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMG - Instituto de Geociências da USP foram analisadas elementos maiores em de pastilhas fundidas e elementos traços em pastilhas de pó prensado. Para ambos os métodos é necessária a preparação da amostra que consiste em moê-la até ficar com uma granulação muito fina (fração argila). Para isso a amostra de mão foi inicialmente levada a uma prensa hidráulica, na qual foi alcançada granulação inferior a 0,5 cm. Em seguida, o material foi levado a um moinho de ágata do tipo planetário, para a moagem até fração argila.

Na preparação das pastilhas fundidas o pó da amostra é pesado, assim como o fundente, e ambos são levados para secar na estufa. Em seguida é adicionado NH_4NO_3 , para evitar a perda de S, homogeneiza-se a mistura e então o material é transferido para um cadinho de platina e aquecido a temperaturas superiores a 1000°C por mais de 15 minutos. O material depois de frio forma um vidro, e está pronto para a análise.

Na preparação das pastilhas de pó prensado, é necessário atingir uma granulação mais fina que na fusão. Desse modo, o pó da amostra é pesado ($7,5 \pm 0,1\text{g}$) e misturado com álcool até dois terços do volume e levado ao micronizador por 25 minutos. Em seguida a amostra é levada para a estufa (60°C) até a secagem completa. É adicionado à amostra um agente ligante (Wax- parafina microgranular fabricada pela Hoechst). A mistura é agitada para a homogeneização e prensada com 30 KPa por 2 ciclos de 60 segundos.

A composição química da rocha, isoladamente, fornece pouca ou nenhuma informação a respeito de seu caráter pozolânico, porém, em alguns casos, as oscilações do conteúdo da fase reativa podem ser correlacionadas com flutuações na composição química do material (Zampieri, 1989). Neste projeto, a composição química de rocha total das amostras selecionadas auxiliou na diferenciação entre materiais com características pozolânicas e materiais sem essas características, sendo utilizada na interpretação dos resultados obtidos.

A composição química obtida nesse projeto foi comparada às análises químicas obtidas por Fluorescência de Raios X obtidas no trabalho de Iniciação Científica da aluna, onde foi estudada a petrogênese dessas rochas. No trabalho citado, foi analisado um conjunto de 12 amostras, representativas dos litotipos estudados ("chocolate", cinza vítreo, "sal e pimenta" e granular), de onde foram extraídos os minerais de preenchimento das amígdalas, para caracterizar a composição original das rochas vulcânicas ácidas da região.

Os resultados obtidos neste projeto e na Iniciação Científica da aluna foram lançados em diagramas de variação, para serem observadas as variações químicas e assim auxiliar na caracterização dos resultados obtidos nos ensaios de pozolanicidade.

5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Esta técnica consiste, simplificada, na redução da amostra a um pó fino, que é colocado num recipiente de material amorfo e levado para o difratômetro, que usa a radiação de raios X e registra as suas reflexões da estrutura interna dos cristais. No computador são registrados os picos das reflexões fazendo com que cada espécie mineral possa ser identificada.

As análises por Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de DRX do GMG-IGC-USP no equipamento SIEMENS/BRUKER AXS, com o auxílio de técnico deste laboratório, Dr. Flávio M.S.Carvalho. O ângulo θ inicial foi de 3° , o final de 65° e o passo é de $0,05^\circ$ e o espaço de tempo é de 1 segundo por ponto.

Este método foi utilizado, principalmente, para a identificação qualitativa do vidro e de compostos cristalinos, fornecendo dados sobre a estrutura cristalina das amostras.

5.4 ENSAIOS DE CONFIRMAÇÃO DE ATIVIDADE POZOLÂNICA

O termo pozolana é utilizado para designar materiais de origem e características mineralógicas diversas que reagem com hidróxido de cálcio em condições normais de temperatura e pressão e desenvolvem, a partir dessa reação, produtos com propriedades cimentícias e insolúveis em água (Zampieri, 1993). Nesse sentido, os materiais com melhores atividades pozolânicas seriam aqueles mais reativos e mais adequados ao uso com o cimento Portland.

Podem ser utilizados alguns métodos para a determinação da atividade pozolânica, como métodos mecânicos que medem a resistência mecânica de corpos de prova de pozolana-cimento ou de pozolana-cal. Os resultados dos testes realizados em corpos de prova pozolana-cimento sofrem significativa influência das características do cimento utilizado. No caso da pozolana-cal, a uniformidade e a pureza deste último material tornam mais fáceis a harmonização dos dados obtidos, porém o sistema pozolana-cal não reproduz a complexidade das pastas de cimento Portland. Além dos métodos citados acima também há outro que pode ser utilizado, o Método de Frantini, que é um método químico que determina a quantidade de hidróxido de cálcio necessária para saturar um meio de alcalinidade definida (Zampieri, 1993).

Neste trabalho, a caracterização e confirmação da atividade pozolânica foram realizadas através de ensaios segundo normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) no Laboratório de Ensaio da Associação Brasileira de Cimento Portland (SP), utilizando somente métodos mecânicos.

Os ensaios foram realizados nesta ordem: finura por peneiramento, determinação da massa específica, determinação da área específica, e, por fim, determinação de atividade pozolânica com cimento. Ao acompanhar a realização dos ensaios, a aluna teve acesso à metodologia e atualizou as normas propostas anteriormente.

5.4.1 FINURA POR PENEIRAMENTO

Para se obter a finura necessária para os ensaios de pozolanicidade, inicia-se um processo de moagem, onde o material é moído e depois peneirado em um peneirador aerodinâmico seguindo as normas da NBR 12826/93. A peneira utilizada foi a de abertura 45µm. Para cada peneira e tipo de material utilizado, a norma especifica a quantidade de amostra (M), o tempo de peneiramento (T) e a pressão da câmara de peneiramento (P). Pesa-se a quantidade de material que fica na peneira, o resíduo (R). O índice de finura (Fi) é expresso em porcentagem e é dado pelo resíduo (R) vezes o fator de correção da peneira (C) dividido pela massa inicial (M):

$$F_i = R.C \times 100/M \quad (1)$$

Esse índice deve ser menor ou igual a 20% para satisfazer a finura do material pozolânico. Não atingindo a finura desejada, o material deve ser moído novamente. Quando atingida a finura necessária, inicia-se o ensaio de determinação de massa específica.

5.4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

A massa específica é determinada seguindo as normas da NBR NM 23/01. Um frasco volumétrico de Le Chatelier, contendo líquido de mediação (xilol) entre as marcas de 0 e 1 cm³, é colocado em um banho de imersão em posição vertical por 30 minutos até a temperatura do líquido de dentro e de fora do frasco se equalizarem. Então mede-se o volume inicial (V1). Coloca-se uma amostra de massa conhecida no frasco, que provoque o deslocamento do líquido no intervalo compreendido entre 18cm³ e 24cm³. Tampa-se o frasco e agite-se até saírem as bolhas, e então mede-se o volume final (V2). A determinação da massa específica (ρ , em mg.m⁻³) é dada pela relação entre a massa do material (M) e o volume por ela ocupado ($V = V2 - V1$).

$$\rho = M/V \quad (2)$$

O resultado deve ser a média de, pelo menos, duas determinações que não difiram entre si mais que 0,01 mg.m⁻³. Assim inicia-se a determinação da área específica.

5.4.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA

A área específica é determinada segundo a metodologia da NBR NM 76/98. Primeiramente, certa quantidade conhecida de amostra (m) é depositada no fundo de uma célula em cima de um disco de papel-filtro e é compactada por um êmbolo, sendo submetida a uma leve e contínua pressão até que o ressalto encoste na borda superior da célula. Calcula-se a porosidade da camada através de:

$$m = 0.5000 \cdot \rho \cdot V \quad (3)$$

onde ρ é a massa específica e V é o volume da camada compactada. É aconselhável colocar a quantidade m de amostra adequada para que a porosidade ϵ seja igual a 0.500.

Após esse procedimento, a célula é conectada a um tubo manométrico. Mediante aspiração com a mangueira, o líquido manométrico deve ser deslocado da sua posição de equilíbrio até a marca superior, quando o registro deve ser fechado. Uma subpressão é criada no tubo e o ar é forçado a fluir através da camada porosa e o fluido manométrico vai retornando à sua posição de equilíbrio. São registrados os tempos de escoamento do fluido

entre a segunda (tempo inicial) e terceira marca (tempo final) assim como a temperatura. Repete-se o experimento e prepara-se uma nova camada do material e repete-se o ensaio duas vezes, sempre registrando os tempos e a temperatura.

Se todas as temperaturas forem iguais a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $\varepsilon = 0.500$, a área específica é calculada pela equação abaixo:

$$S = 524,2.K \sqrt{\frac{t}{\rho}} \quad (4)$$

onde K é a constante do aparelho, ρ é a massa específica do material e t é a média dos quatro tempos medidos

No entanto se todas as temperaturas não forem iguais a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, utiliza-se a expressão abaixo:

$$S = K.\sqrt{\varepsilon^3}.\sqrt{\frac{t}{\rho}}.(1-\varepsilon).\sqrt{(0,1.\eta)} \quad (5)$$

onde η é a viscosidade do ar.

Determinada a área específica, são realizados os ensaios de atividade pozolânica com cimento.

5.4.4 DETERMINAÇÃO DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO

É um método mecânico de determinação da atividade pozolânica. Foram utilizadas as recomendações da NBR 5752/92, onde são preparadas duas argamassas para corpo de prova. A argamassa "A" é confeccionada somente com cimento Portland e a argamassa "B" tem 35% de seu volume substituído por material pozolânico. São adicionados areia e água às argamassas "A" e "B". A quantidade de água é determinada através do espalhamento da argamassa através da NBR 7215/96. São confeccionados três corpos de prova cilíndricos de 50x100 mm para cada argamassa. São medidas as resistências médias após 28 dias dos corpos de prova e então é calculado o índice de atividade pozolânica com o cimento, que é definido pela razão:

$$\text{Índice} = f_{CB} . 100\% / f_{CA} \quad (6)$$

onde f_{CB} é resistência do corpo de prova moldados com cimento e material pozolânico e f_{CA} é a resistência do corpo só com cimento. Esse índice é expresso em porcentagem e de acordo com a NBR 12653/92 deve ser no mínimo 75% para pozolanas de boas características.

6. RESULTADOS OBTIDOS

6.1 ANÁLISES PETROGRÁFICAS

Para o presente trabalho foi realizada a divisão das rochas vulcânicas ácidas da região estudada em quatro grupos texturais distintos, com base em suas diferenças texturais que em parte estão relacionadas com sua posição no derrame:

- Grupo 1 ("chocolate") - apresenta matriz afanítica com mais 70% de vidro e/ou material de devitrificação de cor marrom escuro, distribuídos por toda a rocha e conectados entre si. São observados fenocristais de plagioclásio tabulares, clinopiroxênio e apatita. Amígdalas e vesículas são abundantes, variando de 10 a 40% da rocha, muitas vezes achatadas, e preenchidas por zeólitas, quartzo e calcedônia.

- Grupo 2 (cinza vítreo) – apresenta matriz afanítica com mais de 70% de vidro e/ou material de devitrificação de cor bege clara, distribuídos por toda a rocha e conectados entre si. Apresentam fenocristais de plagioclásio tabular e até 10% de vesículas e amígdalas arredondadas, preenchidas por zeólitas, quartzo e material de cor caramelo.

- Grupo 3 ("sal e pimenta") – apresenta textura inequigranular fina a porfirítica com poucos fenocristais de plagioclásio (de até 1cm) e clinopiroxênio. A matriz é composta predominantemente por plagioclásio e quartzo, apresenta "bolsões" cristalinos arredondados (originalmente, esferulitos?) circundados por porções vítreas com textura "quenching" de resfriamento rápido (plagioclásio oco e com terminação em "rabo de andorinha"), representando cerca de 40 a 60 % da matriz. As vesículas e amígdalas, em geral, não são muito abundantes (~5%).

- Grupo 4 ("granular") – a rocha apresenta textura fanerítica fina, mais grossa que as demais e textura granofírica. Os fenocristais, quando presentes, são de plagioclásio (andesina). A matriz é composta por quartzo, clinopiroxênio, plagioclásio, apatita e opacos. Vidro e/ou material de devitrificação representam menos de 30% da matriz da rocha e ocorrem como porções isoladas. As amígdalas e vesículas são menos freqüentes que nos demais grupos.

Na Tabela 4, estão apresentadas as descrições petrográficas das amostras selecionadas para este projeto, nas quais foram realizados os ensaios de pozolanicidade.

As Figuras 4-13 (em anexo II) mostram as fotomicrografias de todas as amostras obtidas com o uso de uma câmara digital Olympus C-5050 Zoom acoplada ao microscópio petrográfico Olympus BX 50.

Tabela 4 – Descrições petrográficas das amostras de rochas vulcânicas ácidas selecionadas.

OU-110A (grupo 3): rocha porfirítica, com fenocristais tabulares de andesina (An30, até 3 mm) e clinopiroxênio (augita e pigeonita, até 1 mm), totalizando 7% da rocha. A matriz, muito fina, apresenta textura “sal e pimenta”, com bolsões de cor marrom claro com textura “quenching” (cristais ocos, alongados, radiados de plagioclásio, por vezes com terminação em “rabo de andorinha”, Figura 14), rodeados por porções cristalinas claras compostas por plagioclásio, quartzo xenomórfico e minerais opacos subédricos, por vezes com textura granofírica; subordinadamente ocorrem clinopiroxênio e apatita associados. Há menos de 2% de amígdalas arredondadas, de até 1,5 mm de diâmetro, preenchidas por zeólitas.



Figura 14 – Textura “quenching”.
Nicois paralelos

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (35%), quartzo (20%), clinopiroxênios (5%), minerais opacos (7%), zeólitas (2%), material de alteração (3%) e material de devitrificação³ (28%).

OU-116 (grupo 2): rocha porfirítica com 15% de fenocristais (até 2 mm) de andesina (An40) e clinopiroxênio (augita/pigeonita) e microfenocristais (0,5 mm) de andesina, clinopiroxênio, apatita e minerais opacos. A maior parte (70%) da matriz é formada por porções arredondadas de uma matriz fina de caráter originalmente vítreo (material de devitrificação) marrom, com bordas de cor bege clara, nas quais é evidente a textura “quenching” (cristais ocos e radiados). Essas porções estão distribuídas por toda a rocha e conectadas entre si, e circundam porções cristalinas (10%) compostas por plagioclásio, minerais opacos, clinopiroxênio, apatita e quartzo. Há 7% de vesículas arredondadas e amígdalas preenchidas por material amorfo de cor branca ou bege e por material de aspecto fibroso (zeólita).

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (38%), quartzo (5%), clinopiroxênios (7%), minerais opacos (5%) e material de devitrificação³ (45%).

OU-263 (grupo 1): rocha porfirítica com 5% de fenocristais tabulares de andesina (An40, até 2 mm) e microfenocristais de clinopiroxênio (augita/pigeonita, até 0,5 mm) e apatita euédrica (até 0,3 mm). A matriz é muito fina composta predominantemente por produtos de



Figura 15 – Amígdala preenchida por zeólitas. Nicois cruzados.

devitrificação, porém preservando as feições vítreas de resfriamento rápido como cristais mal formados, ocos, alongados, radiados, de difícil identificação. Há uma pequena porção (15%) cristalina da matriz, formada principalmente por andesina com clinopiroxênio, minerais opacos, quartzo e apatita subordinados. As amígdalas totalizam 20% da rocha e estão preenchidas por parcialmente preenchidas por quartzo.

Composição estimada da rocha total¹:

feldspatos² (20%), quartzo (5%), clinopiroxênios (3%), minerais opacos (2%), zeólitas (15%) e material de devitrificação³ (55%).

OU-489 (grupo 1): rocha formada por uma matriz fina, composta por vidro com forte processo de devitrificação, porém preservando a textura “quenching” original: cristais alongados e radiados de difícil identificação. Há porções cristalinas (25%), rodeadas pelo vidro devitrificado, compostas por quartzo, feldspatos anédricos de difícil reconhecimento, clinopiroxênio e minerais opacos. O restante da rocha (20%) é formado por vesículas e amígdalas preenchidas por zeólitas de até 5 mm de diâmetro. Muitas dessas vesículas e amígdalas estão conectadas entre si, dando a impressão de representar canais de percolação de fluídos (Figura 16).



Figura 16 – Canais de conexão das amígdalas. Nicois paralelos.

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (22%), quartzo (8%), clinopiroxênios (5%), minerais opacos (5%), zeólitas (10%) e material de devitrificação³ (50%).

OU498 (grupo 1): rocha porfirítica com 5% de fenocristais tabulares de andesina (An40, até 3 mm) e microfenocristais de clinopiroxênio (augita/pigeonita, até 1,0 mm). Uma parte da matriz é composta por porções marrons conectadas entre si formados por materiais de devitrificação. A outra parte da matriz é clara, cristalina e fina (0,3 mm) composta por andesina tabular, quartzo e minerais opacos. Há apatita associada com o clinopiroxênio. Há 10% de amígdalas, de até 5mm, preenchidas total ou parcialmente por zeólitas.

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (30%), quartzo (10%), clinopiroxênios (5%), minerais opacos (3%), zeólitas (7%) e material de devitrificação³ (45%).

OU-504 (grupo 3): rocha porfirítica com fenocristais tabulares de andesina (An35, até 2,5 mm) e de augita (até 1,5 mm), totalizando 5% da rocha. A matriz é fina composta por material de devitrificação na forma de bolsões conectados entre si, com texturas reliquias do vidro como cristais ocos, radiados, fibrosos e de difícil reconhecimento. Entre esses bolsões, ocorrem porções cristalinas formadas por andesina, bolsões de quartzo, minerais opacos, augita e apatita associada. Amígdalas preenchidas por zeólitas com quartzo na borda totalizam cerca de 5% da rocha (Figura 17).

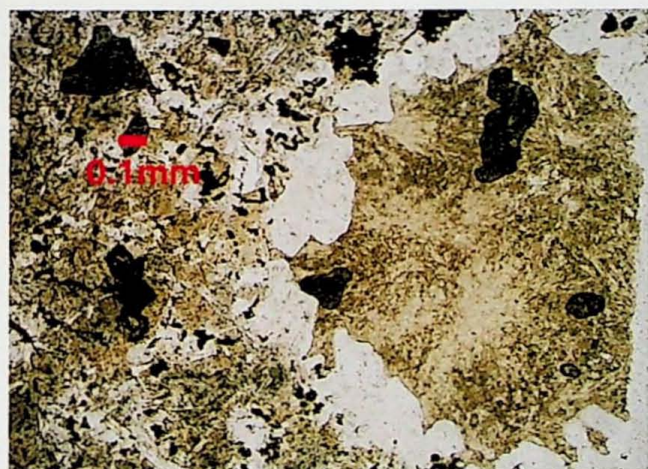


Figura 17 – Amígdalas preenchida por zeólita e quartzo na borda. Nicóis descruzados

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (30%), quartzo (15%), clinopiroxênios (4%), minerais opacos (4%), zeólitas (2%), material de alteração (5%) e material de devitrificação³ (40%).

OU-508 (grupo 2): rocha porfirítica com fenocristais (até 1,2 mm) tabulares de andesina (An45) e de pigeonita, totalizando 7% da rocha. A matriz é formada por porções



Figura 18 – clinopiroxênio com textura esqueletal de dissolução. Nicóis cruzados.

arredondadas com o núcleo (25%) de cor marrom escura e a borda bege (35%) com material de devitrificação, nos quais está preservada a textura “quenching” original: cristais ocos, aciculares, radiados, com plagioclásio com terminação em “rabo de andorinha”. Ocorre também uma porção mais cristalina que apresenta cristais bem formados de plagioclásio, augita/pigeonita, quartzo, minerais opacos e apatita (vezes associada aos fenocristais de piroxênio). Os fenocristais de clinopiroxênios podem

apresentar texturas esqueletais de dissolução (Figura 18). Há 5% de amígdalas arredondadas de até 0,5 mm.

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (15%), quartzo (10%), clinopiroxênios (7%), minerais opacos (3%), zeólitas (5%) e material de devitrificação³ (60%).

o

OU-518 (grupo 2): rocha porfirítica (15%) com microfenocristais e alguns fenocristais de clinopiroxênio (augita/pigeonita) e de andesina (An40). O clinopiroxênio por vezes ocorre incluso na andesina (Figura 19). Grande parte da rocha (60%) é composta por uma matriz de cor bege fina, onde estão presentes minerais formados por devitrificação de granulação muito fina. Na matriz estão preservadas as texturas reliquiasres do vidro como cristais ocos, radiados, plagioclásio com terminação em “rabo de andorinha”. Estão presentes porções cristalinas claras formadas principalmente por andesina e clinopiroxênio, com minerais opacos, quartzo e apatita subordinados. Há menos que 5% de amígdalas preenchidas por zeólitas e carbonato.

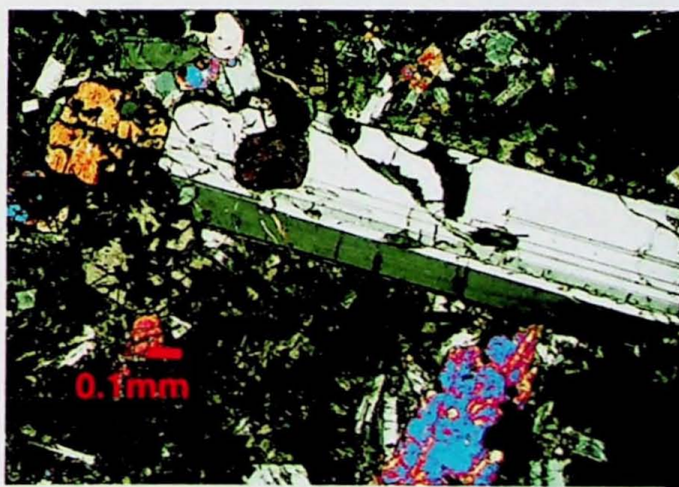


Figura 19 – Fenocristais de andesina com clinopiroxênio incluso. Nicóis cruzados.

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (20%), quartzo (5%), clinopiroxênios (5%), minerais opacos (4%), carbonatos (calcita 3%) e material de devitrificação³ (63%).

OU-521 (grupo 1): rocha porfírica (15%) com fenocristais e microfenocristais de andesina

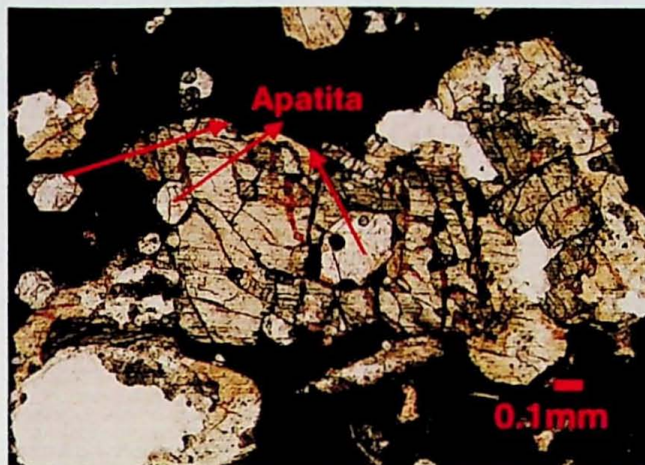


Figura 20 – Fenocristais de clinopiroxênio com inclusões de apatita com corte basal. Nicois paralelos.

(An45) e clinopiroxênio (augita/pigeonita), muitas vezes ocos. Cerca de 70% da matriz é formada por um material de devitrificação marrom, preservando as texturas originais do vidro: cristais mal formados, alongados, radiados de difícil reconhecimento. Há porções cristalinas (10%), espalhadas pela porção vítrea composta por andesina, clinopiroxênio, apatita (Figura 20), minerais opacos e quartzo. As vesículas e amígdalas preenchidas parcialmente por quartzo e zeólitas totalizam 10% da rocha.

Composição estimada da rocha total¹: feldspatos² (30%), quartzo (5%), clinopiroxênios (8%), minerais opacos (2%), zeólitas (3%) e material de devitrificação³ (52%).

TM-290 (grupo 1): rocha porfírica com 5% de fenocristais de andesina (An30, até 2,5 mm) apatita (até 0,7 mm) e de pseudomorfos (argilominerais) de clinopiroxênio (até 10 mm). Cerca de 50% da matriz, muito fina, é composta por uma porção vítrea marrom escura, totalmente devitrificada, com textura “quenching”: cristais ocos, radiados, mal formados e plagioclásio com terminação em “rabo de andorinha”. Há porções cristalinas claras rodeadas pelo “vidro” onde foram identificados quartzo, andesina, minerais opacos e apatita. A rocha é bem vesiculada, com 20% de vesículas parcialmente preenchidas por calcedônia e quartzo e amígdalas preenchidas por zeólitas e material incolor amorfo.

Composição estimada da rocha sem as amígdalas⁴: feldspatos² (35%), quartzo (7%), clinopiroxênios (5%), minerais opacos (3%) e material de devitrificação³ (50%).

Composição estimada da rocha total¹ – porcentagem das fases cristalinas e não cristalinas da rocha total identificadas.

Feldspatos² – representados principalmente pela andesina e subordinadamente pelo feldspato alcalino.

Material de devitrificação³ – material de difícil identificação mineralógica, onde pode ser reconhecidos feldspatos, quartzo e zeólitas.

Composição estimada da rocha sem as amígdalas⁴ – porcentagem das fases cristalinas e não cristalinas da rocha sem as amígdalas e vesículas.

Observações: minerais que estão presentes em proporções menores que 1% não foram apresentados na estimativa da composição da rocha.

A Figura 21 sintetiza a quantidade de material de devitrificação e de zeólitas presentes em cada amostra, identificados pela análise petrográfica. As amostras com 50% ou mais de material de devitrificação foram consideradas amostras com alta quantidade. As amostras com 40 a 49%, são as com quantidade média e as amostras com menos de 40% foram consideradas com baixa quantidade.

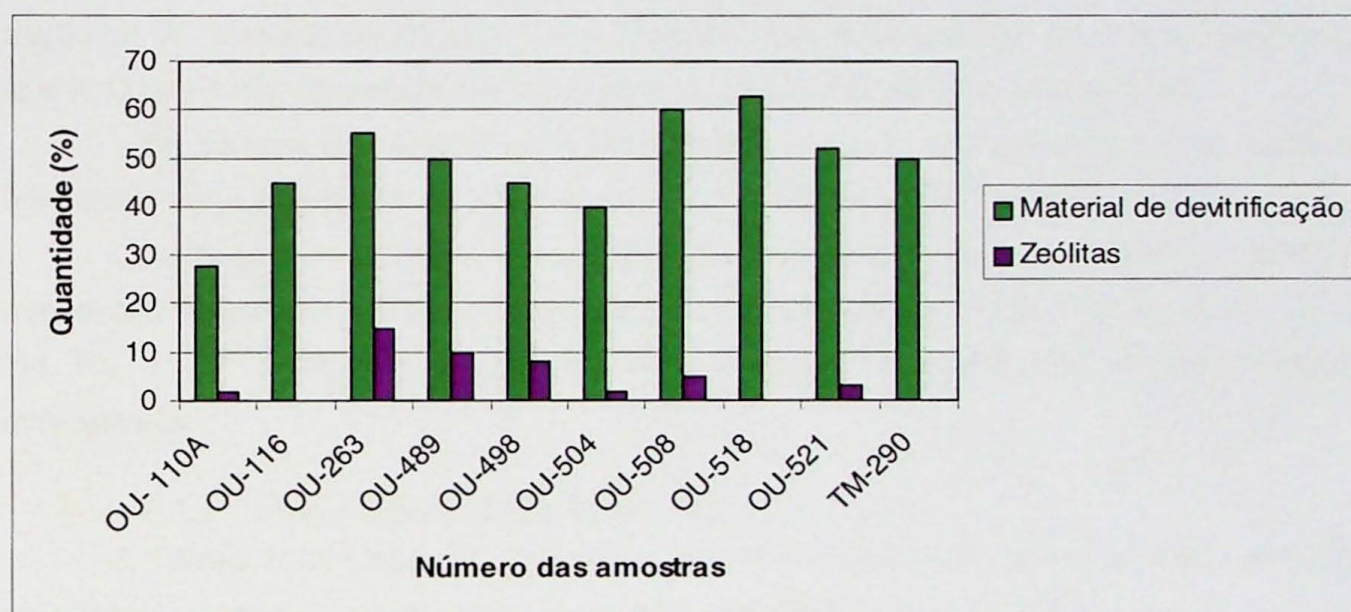


Figura 21 – Gráfico que mostra a quantidade de material de devitrificação e zeólita em cada amostra, identificados pela análise petrográfica.

6.2 ANÁLISES QUÍMICAS

Os resultados apresentados nesse projeto foram obtidos em três lotes diferentes. O primeiro lote está representado pelos dados de química de amostras da região obtidos em projeto anterior realizado como Iniciação Científica Fapesp pela aluna. Nessas amostras foram retirados os materiais de preenchimento das amígdalas. No segundo lote está o conjunto de dados químicos de todas as amostras analisadas nesse projeto, com exceção de TM-290, que foi analisada isoladamente no terceiro lote.

6.2.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE ANALÍTICA DOS DADOS OBTIDOS

A avaliação dos dados obtidos foi realizada através de comparações de resultados recomendados e obtidos de padrões de referências geoquímicas internacionais (teste de exatidão) e da comparação de duplicatas (teste de reprodutibilidade).

Os materiais de referência geoquímica internacional utilizados para o teste de exatidão foram as amostras JB-1a para o primeiro e terceiro lotes e o GSN-1 para o segundo lote. Foram considerados adequados os casos em que o valor recomendado ficou dentro de um limite de 5% relativo nos óxidos de elementos maiores e 10% nos elementos traços.

Na Tabela 5, no anexo IV, estão os valores das três etapas analíticas, bem como o limite de detecção (LD) para cada elemento. Os valores obtidos para os teores de óxidos apresentaram boa exatidão nos três lotes. Entre os elementos traço Ce, Cl, Cr, F, La, Nd, Th e Y apresentaram pouca exatidão, com teores acima de 10% do valor recomendado, que podem refletir os teores próximos ao limite de detecção.

A precisão da metodologia usada foi avaliada através da comparação de duplicatas. A cada cinco amostras analisadas foi feita uma preparação e análise em duplicata. A Tabela 6, no anexo IV, apresenta as duas duplicatas do lote 1 e a duplicata do lote 2. O lote 3 não apresenta duplicata, pois foi analisada somente uma amostra.

Os valores dos óxidos apresentaram boa precisão em todos os casos. Entre os elementos traço a variação foi alta nos valores dos elementos F, La, Pb e Zn.

Conclui-se que os dados são confiáveis, principalmente para os óxidos. Os dados de elementos traços apresentam boa exatidão e precisão, com exceção do Ce, Cl, Cr, F, La, Nd, Pb, Th, Y e Zn, que não foram utilizados como parâmetro químico das amostras selecionadas.

6.2.2 DIAGRAMAS DE VARIAÇÃO

A Tabela 7, no anexo IV, apresenta os dados químicos de rocha total das amostras selecionadas para os ensaios de pozolanicidade, obtidos por Fluorescência de Raios X. Esses dados foram lançados em diagramas de variação, juntamente com os dados de química de rocha total obtidos pela aluna em trabalhos anteriores (Tabela 8, no anexo IV) utilizando o MgO como índice de diferenciação. Todas as análises químicas também foram lançadas no diagrama de classificação $(Na_2O+K_2O) \times SiO_2$ de rochas vulcânicas de LeBas *et al.* (1986). Como pode ser observado na Figura 22, os resultados se situam na interface dos campos dos dacitos e traquitos-traquidacitos, e não há diferenças na classificação entre as amostras.

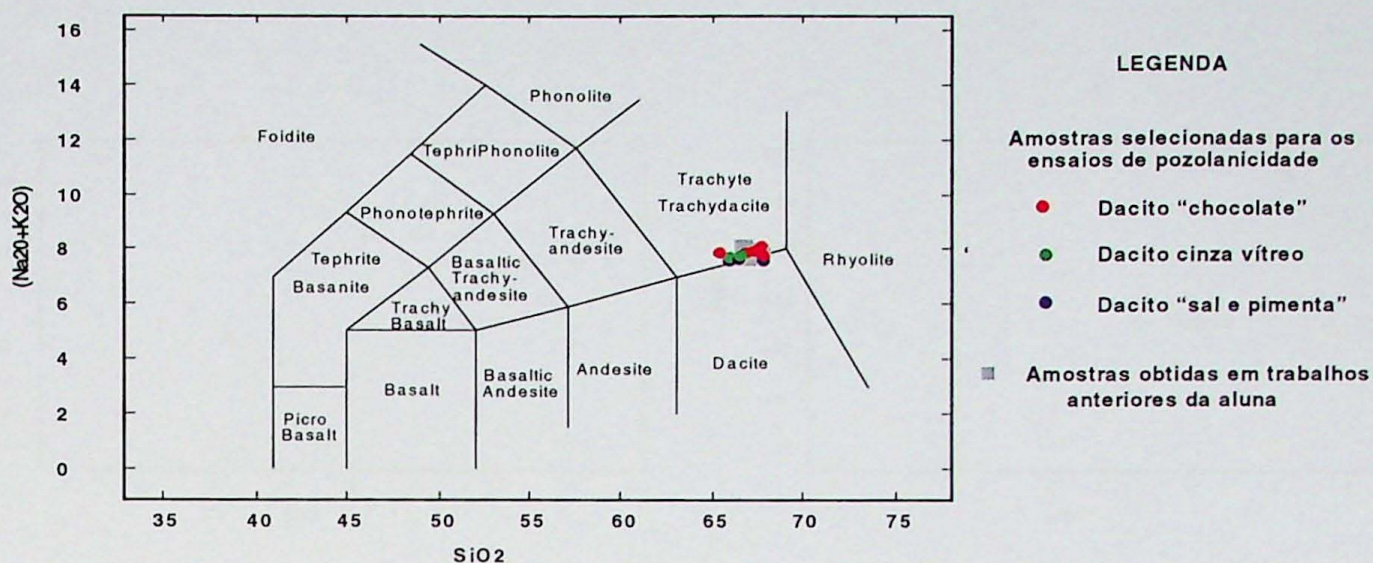


Figura 22: Diagrama de classificação de rochas vulcânicas de LeBas *et al.* (1986) para as rochas vulcânicas ácidas de Piraju-Ourinhos.

Com o estudo dos diagramas de variação foi possível observar diferenças químicas relevantes entre o conjunto de amostras que foram ensaiadas nesse projeto e o conjunto analisado em projeto anterior, o que já era esperado, pois nas amostras desse projeto, que tem fins prospectivos, não foram retirados os materiais de preenchimento das amígdalas (quartzo e zeólitas, principalmente). Em geral as amostras analisadas nesse projeto, em particular as amostras do tipo “chocolate”, são mais pobres em MgO, CaO, Na₂O, P₂O₅ e V e mais ricas em Al₂O₃, Fe₂O₃, Ba, Ga, K₂O, Nb, Rb e Zr (Figura 23).

Entre os litotipos do conjunto de amostras analisadas nesse projeto também foi possível observar diferenças químicas relevantes. As amostras de dacito do tipo “chocolate” são, em geral, mais ricas em SiO₂, Al₂O₃, K₂O, TiO₂, Ba, Ga, Nb, Rb e Zr e mais pobres em CaO, MgO e Na₂O que os dacitos do tipo cinza vítreo e “sal e pimenta” (Figura 24). A presença de zeólitas e quartzo no preenchimento das amígdalas pode ser a responsável por essas diferenças. A composição química das amostras dos tipos cinza vítreo e “sal e pimenta” é mais próxima à das amostras analisadas pela aluna em trabalho anterior, devido à baixa quantidade de amígdalas presentes nesses litotipos.

A amostra OU-489 apresenta um grande contraste químico se comparada às demais amostras. A amostra apresenta teores significativamente mais altos de Al₂O₃, TiO₂, Ba e Sr e teores mais baixos de SiO₂, CaO, Na₂O e MgO (Ver Figuras 23, 24 e 25, onde a amostra OU-489 é a mais empobrecida em MgO). A seção delgada desta amostra apresenta amígdalas conectadas por canais de percolação de fluídos, sendo uma evidência que essa rocha sofreu significativos processos hidrotermais, que devem ter alterado sua composição química.

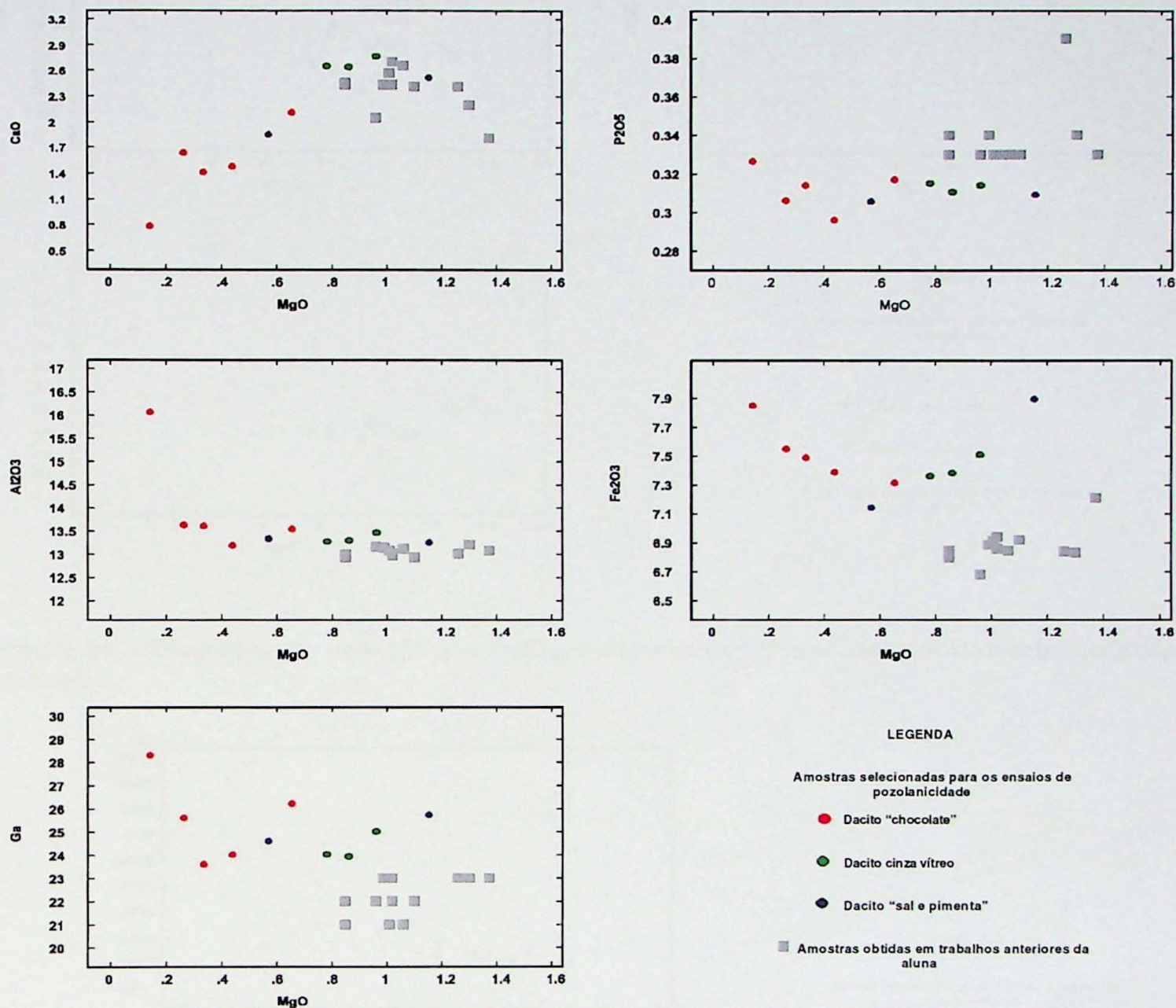


Figura 23 - Diagramas de variação que melhor evidenciam as diferenças químicas entre as amostras deste projeto e as obtidas pela aluna em projetos anteriores, das quais o material de preenchimento das amígdalas foi retirado.

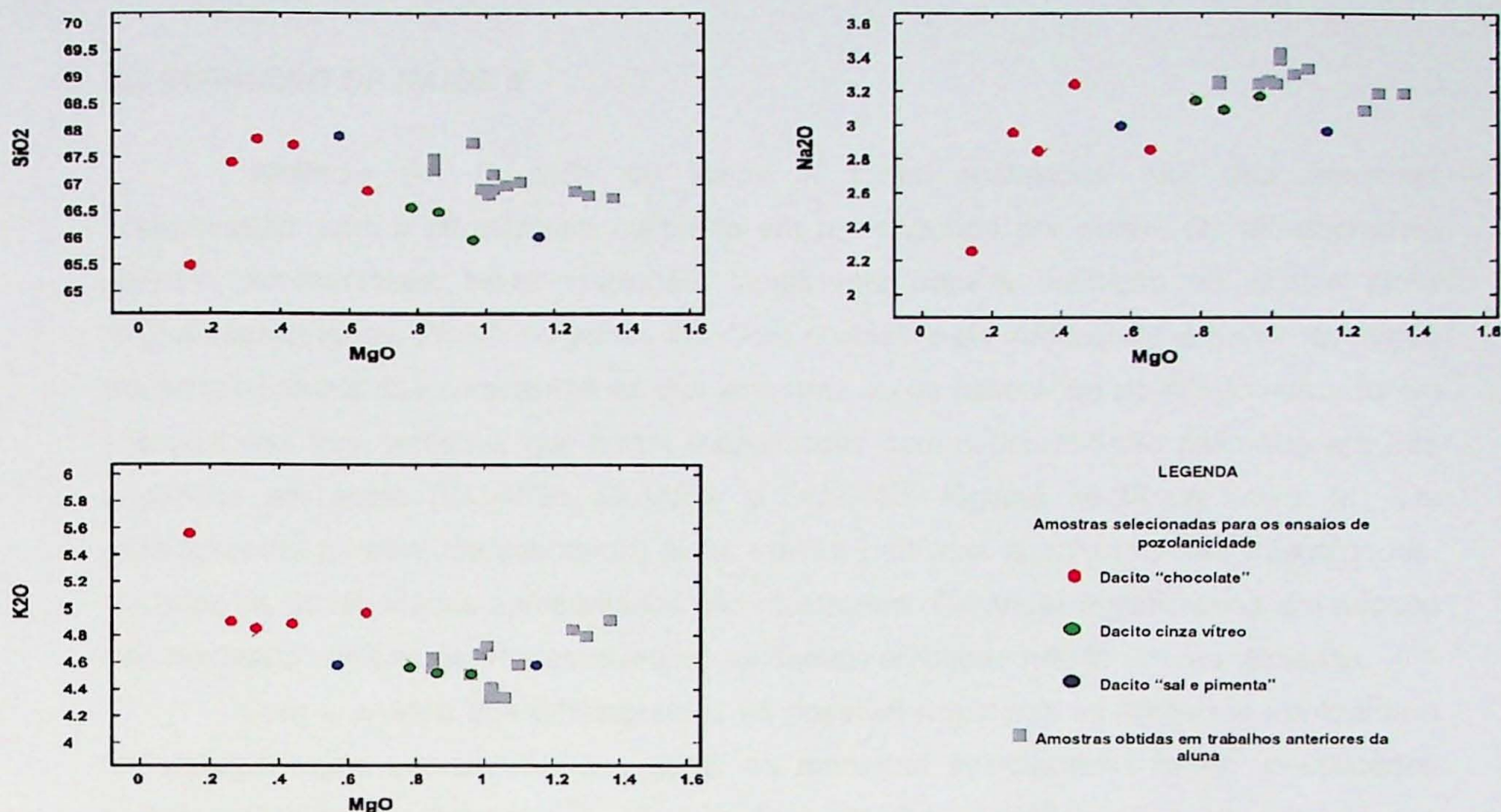


Figura 24 – Diagramas de variação que melhor evidenciam as diferenças químicas entre os litotipos texturais.

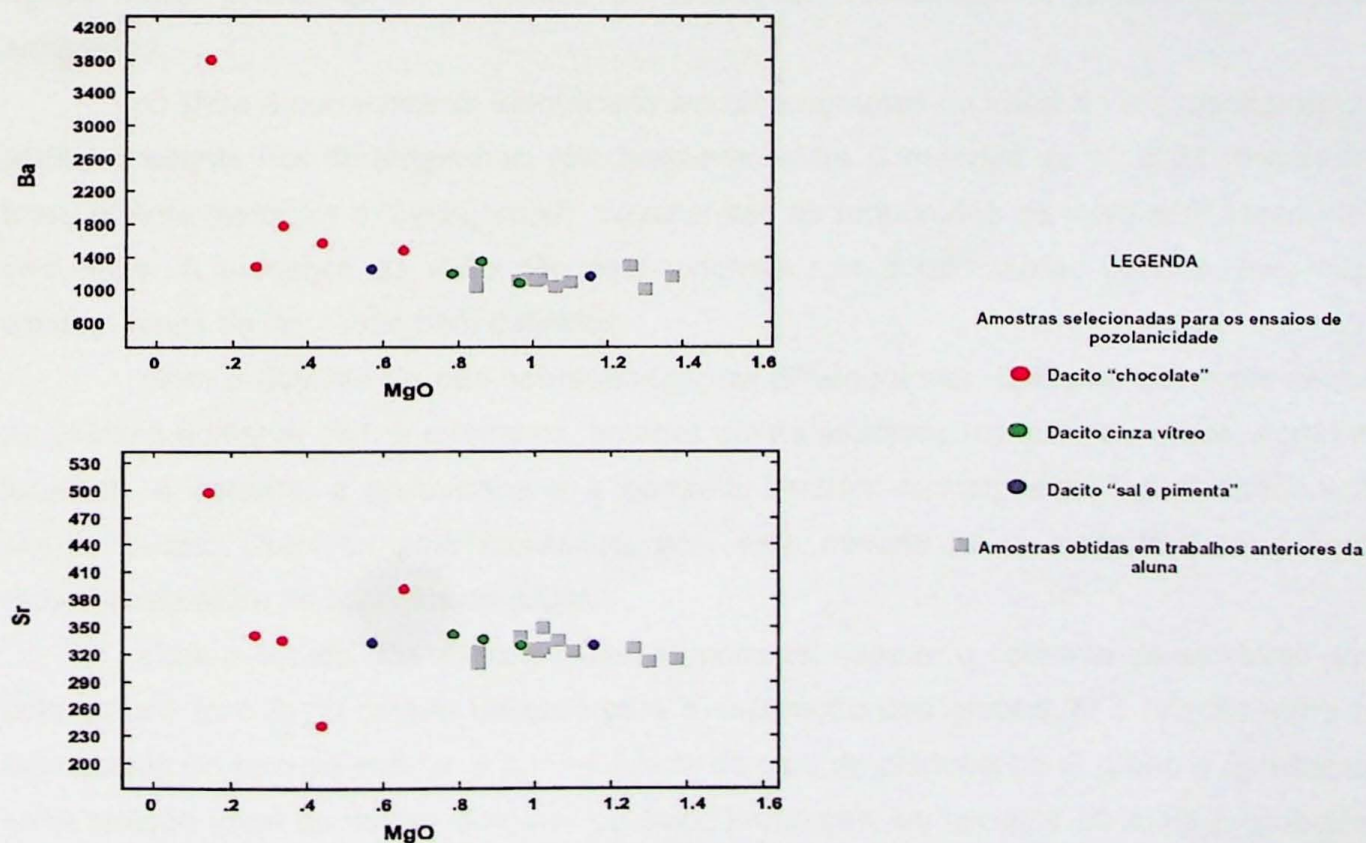


Figura 25 – Diagramas de variação ilustrando contrastes químicos entre a amostra OU-489 e as demais amostras estudadas.

6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Análises por Difração de Raios X foram realizadas nas dez amostras selecionadas, com o difratômetro calibrado em um segundo por ponto. Os difratogramas gerados apresentaram baixa resolução, insuficiente para a definição de alguns picos importantes (Figuras 26-35, no anexo III). Com o objetivo de verificar se a baixa resolução era consequência das características das amostras ou da calibração do difratômetro, foram selecionadas três amostras que foram reanalisadas com o difratômetro calibrado em três segundos por ponto (OU-489b, OU-498b e OU-518b, Figuras 36-38 no anexo III). Os difratogramas gerados apresentaram picos melhor definidos e com maiores intensidades. No entanto, os resultados apresentados não mostraram diferenças significativas em relação aos resultados anteriores. Por esse motivo as demais amostras não foram reanalisadas.

Com a análise dos difratogramas foi possível notar que as amostras apresentam mineralogia muito semelhante. Em geral, as amostras selecionadas foram identificados quartzo, plagioclásio (andesina), clinopiroxênio (augita e pigeonita), feldspato alcalino (sanidina e/ou ortoclásio), cristobalita (polimorfo de SiO_2 de alta temperatura), hematita e fases zeolíticas identificadas como mordenita. Em algumas amostras foi identificado um pico a 15\AA , que pode corresponder a argilominerais do grupo das esmectitas ou da clorita, que devem estar presentes em materiais de alteração, substituição e preenchimento das amígdalas.

O vidro é normalmente identificado em difratogramas de raios X pelo “background” (ruído) presente nos difratogramas, principalmente entre o intervalo de 18 a 32 (escala 2-teta), quanto maior for o “background”, maiores são as proporções de vidro e/ou fases não cristalinas. A presença de vidro não está evidente nos difratogramas obtidos, pois não existem halos de dispersão bem definidos.

Com o objetivo de não sobrecarregar os difratogramas, optou-se por representar as zeólitas somente com a mordenita, embora outras espécies minerais do grupo, como a faujasita, a estilbita, a gismondina e a barrerita também tenham sido reconhecidas em alguns casos. Optou-se pela mordenita, pois este mineral foi o mais frequentemente reconhecido entre as espécies do grupo.

Com o estudo dos difratogramas, foi possível separar o conjunto de amostras em dois grupos (α e β). O critério utilizado para a separação dos grupos foi a relação entre a intensidade do pico de quartzo e a intensidade do pico de cristobalita. O grupo α apresenta essa relação igual ou menor que um, ou seja, proporção semelhante ou mais cristobalita que quartzo. O grupo β apresenta essa relação superior a um, ou seja, mais quartzo que cristobalita. A Tabela 9 apresenta dois grupos e a mineralogia reconhecida pelo método de Difração de Raios X (DRX) em cada amostra. A seqüência dos minerais se dá segundo as

intensidades registradas nos difratogramas (da maior para a menor), que pode, em alguns casos, representar a abundância de cada mineral em relação aos demais.

Tabela 9 – Divisão em grupos das amostras selecionadas e suas respectivas fases minerais identificadas por DRX .		
GRUPO α		
Relação quartzo/cristobalita ≤ 1		
Amostra	Relação Quartzo/Cristobalita	Minerais reconhecidos
OU-116	0.35	cristobalita, augita, andesina, sanidina, quartzo, pigeonita e hematita.
OU-263	0.86	cristobalita, andesina, sanidina, quartzo, mordenita, argilominerais 15Å ou zeólita, augita e pigeonita.
OU-498	0.82	cristobalita, quartzo, andesina, sanidina, augita, pigeonita, hematita.
OU-508	0.46	cristobalita, andesina, sanidina, quartzo, mordenita, argilominerais 15Å ou zeólita, augita e pigeonita.
OU-518	0.53	cristobalita, andesina, sanidina, quartzo, augita e pigeonita.
GRUPO β		
Relação quartzo/cristobalita >1		
Amostra	Relação Quartzo/Cristobalita	Minerais reconhecidos
OU-110A	Não há cristobalita	quartzo, andesina, sanidina, argilominerais 15Å ou zeólita, augita, pigeonita e hematita.
OU-489	Não há cristobalita	quartzo, andesina, sanidina, mordenita, augita, pigeonita e hematita.
OU-504	1.31	dolomita*, andesina, quartzo, cristobalita, sanidina, mordenita, augita e hematita.
OU-521	2.04	quartzo, andesina, cristobalita, sanidina, ortoclásio, argilominerais 15Å ou zeólita, augita, pigeonita e hematita
TM-290	1.9	quartzo, andesina, cristobalita, sanidina, augita, ortoclásio e hematita.

Dolomita* - a grande intensidade do pico da dolomita deve estar associada a uma orientação preferencial de um grão um pouco maior que os demais (fenômeno conhecido como “graininess”), pois não é observada em grandes quantidades na rocha, somente preenchendo poucas amígdalas.

6.4 SÍNTESE DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE PRÉ-QUALIFICAÇÃO

As análises petrográficas, químicas e por Difração de Raios X permitiram a divisão das amostras em grupos. Com a análise de amostra de mão e seções delgadas, foram reconhecidos quatro grupos texturais, 1 (dacitos “chocolate”), 2 (dacitos cinza vítreos), 3 (dacitos “sal e pimenta”) e 4 (dacitos granulares). Com base na quantidade de amígdalas

identificadas em amostras de mão subdividiu-se as amostras em três grupos: A (menos de 5% de amígdalas), o grupo B (entre 5 e 10% de amígdalas) e o grupo C (20% ou mais de amígdalas). Com as análises por Difração de Raios X, as amostras puderam ser separadas em dois grupos diferentes com base em sua relação quartzo/cristobalita. As amostras do grupo α apresentam essa relação menor ou igual a 1, e as amostras do grupo β apresentam a relação maior que 1. A quantidade de material de devitrificação (MD) também dividiu as amostras, em alta quantidade (50% ou mais), média (de 40 a 49%) e baixa (menor que 40%).

A Tabela 10 apresenta a classificação das dez amostras selecionadas nesse projeto, seguindo os grupos até aqui identificados. Nota-se que cada amostra apresenta uma classificação única, ou seja, não há duas amostras semelhantes em todos os aspectos, elas sempre diferem em pelo menos um quesito.

Tabela 10 – Síntese das análises de pré-qualificação de cada amostra e sua classificação.					
Amostra	Grupo textural	Quantidade de amígdalas	Relação quartzo/cristobalita	Quantidade de MD	Classificação
OU- 110A	3	A	β	baixa	Tipo 3A β - baixa
OU-116	2	B	α	média	Tipo 2B α - média
OU-263	1	C	α	alta	Tipo 1C α - alta
OU-489	1	C	β	alta	Tipo 1C β - alta
OU-498	1	B	α	média	Tipo 1B α - média
OU-504	3	B	β	média	Tipo 3B β - média
OU-508	2	B	α	alta	Tipo 2B α - alta
OU-518	2	A	α	alta	Tipo 2A α - alta
OU-521	1	B	β	alta	Tipo 1B β - alta
TM-290	1	C	β	alta	Tipo 1C β - alta

6.5 ENSAIOS DE CONFIRMAÇÃO DE ATIVIDADE POZOLÂNICA

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos ensaios da atividade pozolânica com cimento, realizados na Associação Brasileira de Cimento Portland.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios para a determinação da atividade pozolânica com cimento.						
AMOSTRA	Massa específica (g/cm³)	Área específica (cm²/g)	Resíduo da peneira 45µm (%)	Quantidade de água da argamassa B (g)	Índice de atividade pozolânica com cimento (%)	Avaliação do resultado
OU-110A	2,64	7200	13,4	170,0	66,9	não satisfatório
OU-116	2,65	8060	14,8	164,0	67,2	não satisfatório
OU-263	2,62	10750	10,4	170,0	<u>74,5</u>	satisfatório
OU-489	2,63	10280	16	171,0	69,5	não satisfatório
OU-498	2,63	9000	12,6	172,0	<u>74,6</u>	satisfatório
OU-504	2,61	6950	14,3	170,5	63,6	não satisfatório
OU-508	2,62	8440	12,3	171,0	70,1	não satisfatório
OU-518	2,62	7940	13,4	166,0	<u>75,4</u>	satisfatório
OU-521	2,63	7540	14,9	171,0	68,9	não satisfatório
TM-290	2,66	8150	14	171,0	<u>74,5</u>	satisfatório

A amostra TM-290, como mencionado, já apresentava resultados de índice de atividade pozolânica com cimento para a rocha total e para o material de preenchimento das amígdalas (zeólitas), obtidos em trabalhos anteriores realizados pelo Dr. Tarcísio José Montanheiro (Tabela 12). Neste Trabalho de Formatura foi extraído esse material e somente a matriz e os fenocristais da rocha foram levados ao ensaio.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de pozolanidade de rocha total, somente com as zeólitas e somente com a matriz e fenocristais da amostra TM-290.			
Nº da amostra	Índice de atividade pozolânica com cimento		
	Rocha Total	Somente as Zeólitas	Somente a Matriz
TM-290	74%	96%	74,5%

Do conjunto de dez amostras analisadas três grupos podem ser diferenciados. O primeiro grupo é representado por quatro amostras com índice de pozolanidade satisfatório, que considerados os erros analíticos, apresentam praticamente o mesmo resultado (~75%). Do segundo grupo fazem parte cinco amostras que apresentaram

resultados não satisfatórios (~ 67 e 70%). O último grupo é representado pela amostra OU-504, que apresentou um índice de atividade pozolânica inferior a 64%.

A caracterização das amostras do primeiro grupo já foi apresentada nos itens anteriores e está sintetizada na Tabela 13.

Tabela 13 – Síntese dos resultados das análises de pré-qualificação das quatro amostras que apresentaram resultados satisfatórios nos ensaios de pozolanicidade.				
Amostra	Classificação	Identificação de componentes ativos de Mielenz et al. (1951) por petrografia e DRX	Identificação de prováveis componentes ativos (petrografia)	Análises Químicas
OU-263	Tipo 1C α - alta	<u>Petrografia</u> Zeólitas -15% <u>DRX</u> Zeólita	Material de devitrificação 55%	As três amostras de dacito do tipo “chocolate”, analisadas nesse projeto, apresentam química de rocha muito semelhante entre si, porém comparadas aos demais litotipos são um pouco distintas mais diferenciadas. São mais ricas em SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O e mais pobres em CaO e MgO.
OU-498	Tipo 1B α - média	<u>Petrografia</u> Zeólitas -8%	Material de devitrificação 45%	
TM-290	Tipo 1C β - alta	Não foram reconhecidos	Material de devitrificação 50%	
OU-518	Tipo 2A α - alta	Não foram reconhecidos	Material de devitrificação 63%	A amostra apresenta uma composição química características dos tipos cinza vítreo e “sal e pimenta” e não apresenta anomalias químicas.

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios de pozolanicidade foram, em parte, inesperados. A expectativa era de se obter resultados próximos ou acima de 75% nos ensaios de atividade pozolânica com cimento nas amostras ricas em “vidro” e em zeólitas, pois, em ensaio anterior foi obtido um alto índice no ensaio realizado somente com as zeólitas (Tabela 12). No entanto, das quatro amostras ricas em “vidro” e em zeólitas (OU-263, OU-489, OU-498 e OU-521, Figura 21), apenas duas apresentaram resultados satisfatórios.

Analizando todos os resultados dos ensaios de pozolanicidade, assim como os que não apresentaram índices próximos ou acima de 75%, pode-se fazer algumas considerações:

- O vidro esteve presente nas rochas (textura “quenching”), no entanto já foi totalmente devitrificado, pois não foram reconhecidas fases vítreas nos difratogramas;
- Nenhuma das duas amostras de dacito do tipo “sal e pimenta” apresentou resultado satisfatório;
- A amostra OU-518, que apresentou o mais alto índice de pozolanicidade, não apresenta zeólitas, no entanto é a mais rica em material de devitrificação, o que parece indicar que esse material também tem propriedades pozolânicas;
- Três das amostras (OU-263, OU-498 e OU-518), que apresentaram resultados satisfatórios, são do Grupo α , ou seja, que o pico de cristobalita é maior que o do quartzo. A amostra TM-290 também apresenta um pico bem definido da cristobalita, embora tenha sido classificada como do Grupo β , devido ao grande pico de quartzo presente no difratograma. A presença de cristobalita pode indicar a preservação das características originais da rocha, pois se a rocha tivesse sido submetida a condições que favorecessem recristalização completa a cristobalita não seria mais uma fase estável. O material de devitrificação presente nessas amostras menos recristalizadas pode ter preservado parcialmente as propriedades pozolânicas originais do vidro;
- A amostra OU-508 apresenta alta quantidade de material de devitrificação e faz parte do Grupo α . Contudo, comparada com a amostra OU-518 com as mesmas características, apresenta um índice de atividade pozolânica não satisfatório (70,1%). A amostra OU-508 apresenta um pico de argilominerais 15\AA , que pode ter influenciado para um baixo índice de pozolanicidade.

- O baixo índice de atividade pozolânica da amostra OU-489 foi bastante ilustrativo dos fatores que controlam a reatividade dessas rochas. A princípio, a amostra parecia ter um alto potencial como material pozolânico, pois apresenta bastante “vidro” e principalmente zeólitas. No entanto, as análises químicas mostraram alterações da composição em praticamente todos os elementos, uma evidência que a amostra sofreu forte ação de processos pos-magmáticos que deve ter alterado seu potencial pozolânico;
- A amostra TM-290, de onde foram extraídos materiais de preenchimento das amígdalas (zeólitas), apresentou resultados semelhantes aos dos obtidos em rocha total (Tabela 12), embora fosse esperado um índice menor. Esse resultado mostra que a matriz dessa rocha apresenta igual ou maior influência que as zeólitas nos resultados dos ensaios de pozolanicidade.

8. CONCLUSÕES

Através da petrografia observou-se que os componentes ativos dos materiais pozolânicos naturais descritos por Mielenz *et al.* (1951) não estão presentes em quantidades expressivas nas rochas estudadas. A proporção de zeólitas não ultrapassou 15% da rocha total, nas amostras mais amigdaloidais. Não foi reconhecido vidro s.s., mas sim material de devitrificação no qual podem ser observados cristalitos mal formados de difícil reconhecimento mineralógico.

Todas as amostras com resultados satisfatórios nos ensaios de pozolanicidade apresentaram 45% ou mais de material de devitrificação. Conclui-se daí que as amostras que apresentam baixa quantidade desse material (tipos “sal e pimenta” e granular) não são recomendadas para o uso como material pozolânico. Por outro lado, a presença de zeólitas nas amostras estudadas nesse projeto não se mostrou um fator relevante para um bom resultado nos ensaios de pozolanicidade.

As análises químicas das amostras selecionadas apresentam teores diferentes dos obtidos com a análise de rocha sem as amígdalas. Essa diferença deve estar associada ao material de preenchimentos das amígdalas (quartzo, zeólitas, carbonato e material amorfo).

Em geral, as amostras que apresentaram diferenças químicas mais acentuadas forneceram bons resultados nos ensaios. No entanto, a presença de anomalias químicas muito discordantes não é favorável para o uso dessas rochas como material pozolânico.

As análises por Difração de Raios X mostraram que a presença de cristobalita (polimorfo de SiO_2 de alta temperatura) é importante para um resultado favorável nos ensaios de pozolanicidade. Esse fato pode refletir uma maior preservação da rocha a processos pós-magmáticos que modificam suas características estruturais, químicas e mineralógicas originais.

Deste modo, o melhor alvo para material pozolânico das rochas vulcânicas ácidas de Piraju-Ourinhos são as camadas ricas em material de devitrificação, que se encontram parcialmente preservado de processos pós-magmáticos que alteram a estrutura, a química e a mineralogia original. A preservação das características originais da rocha mantém a instabilidade nas ligações estruturais das fases cristalinas e assim facilita a reação da SiO_2 e do Al_2O_3 , presentes nas rochas, com o CH (hidróxido de cálcio), presente no cimento.

Subordinadamente, camadas ricas (15% ou mais) em zeólitas nas amígdalas também podem ser consideradas fonte de material pozolânico. No entanto, se essas camadas forem fortemente alteradas por processos pós-magmáticos, apresentando modificações químicas acentuadas, elas perdem seu potencial pozolânico, como ilustrado pelos resultados obtidos na amostra OU-489.

As porções basais e de topo dos derrames de rochas vulcânicas ácidas da região de Piraju-Ourinhos, representadas pelos dacitos “chocolate” e cinza vítreo, são as mais ricas em material de devitrificação e zeólitas, e por esta razão são mais propícias a apresentarem potencial pozolânico.

A diferença entre os dacitos “vítreos” aqui descritos como tipos “chocolate” e cinza vítreo é que o primeiro se situa tipicamente nas bordas dos derrames. Como resultado, trata-se de rochas mais ricas em vesículas (que podem ser preenchidas por zeólitas), mas que ao mesmo tempo, estão mais sujeitas a alterações químicas e recristalizações. Deste modo, o dacito cinza vítreo por ser menos vesiculado é menos facilmente percolado por fluídos e representa porções “vítreas” do derrame mais preservadas. Portanto, os níveis cinza vítreos podem ser considerados alvos de estudos de prospecção de material pozolânico nas rochas da região.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1977. NBR 5751/77. Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1991. NBR 5753/91. Cimento Portland pozolânico.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1992. NBR 5752/92. Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1992. NBR 12653/92. Materiais pozolânicos, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1993. NBR 12826/93. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1996. NBR 7215/96. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão, 8p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1998. NBR NM 76/98. Cimento Portland – determinação da finura pelo método de permeabilidade do ar (Método Blaine), 12p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 2001. NBR NM 23/01. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica, 5p.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A.; STOLFA, D. 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, 27(4): 915-944.
- BLEZARD, R.G., 1998. The history of calcareous cements. In: HEWLETT, P.C., ed. *LEA'S chemistry of cement and concrete*. p.1-23.
- DANTAS, F.A. 2003. Petrologia e química mineral de rochas vulcânicas ácidas da Bacia do Paraná, região de Piraju-Ourinhos. Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, USP.
- GARLAND, F., HAWKESWORTH, C.J & MANTOVANI, M.S.M. 1995. Description and petrogenesis of the Paraná rhyolites, Southern Brazil. *Journal of Petrology*, 36(5):1193-1227.

- HARRIS, C. & MILNER, S., 1997. Crustal origin for the Paraná rhyolites: Discussion of description and petrogenesis of the parábá rhyolites, southern Brazil by Garland *et al.* (1995). *Journal of Petrology*, 38: 299-302.
- IYOMASA, W.S., FERNANDES, L.A., FRASCÁ, M.H.B.O., SCARMÍNIO, M. 1994. As rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral no vale do Rio Paranapanema (SP/PR). In: Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, Balneário de Camburiú/SC, v.38, p. 107-108.
- JANASI, V.A.; MONTANHEIRO, T.J.; DANTAS, F.A.; REIS, P.M.; FREITAS, V.A.; YAMAMOTO, J.K. 2005. Aspectos geológicos, petrográficos e químicos do vulcanismo ácido da Bacia do Paraná na região de Piraju-Ourinhos (SP). In: Anais do Simpósio de vulcanismo e ambientes associados, Cabo Frio-RJ, CD-ROM.
- KITSOPOULOS, K.P. & DUNKAM, A.C. 1996. Heulandite and modenite-rich tuffs from Greece: a potential source for pozzolanic materials. *Mineralium Deposita*, 31(6): 576-584
- LESBAS, M.J.; LEMAITRE, R.W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. 1986. A chemical classification of igneous rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27: 745-750.
- LUCHETTI, A.C.F.; Machado, F.B.; Nardy, A.J.R.; Squisato, E.; Oliveira, M.A.F., 2005 Litoestratigrafia e litogeoquímica das rochas vulcânicas ácidas associadas ao vulcanismo Serra Geral. In: Anais do Simpósio de vulcanismo e ambientes associados, Cabo Frio – RJ, CD-ROM.
- MALQUORI, G., 1960. Portland-Pozzolan Cement. In: International symposium on the chemistry of cement, 4, Washington, D.C., Paper VIII-3, v.2, p.983-1006.
- MIELENZ, R.C. GREENE, K.T.; SCHIELTZ, N.C. 1951. Natural Pozzolans for Concrete. *Economic Geology*, 46:311-328.
- MONTANHEIRO, T.J. 1999. Prospeção e caracterização de pozolanas na Bacia do Paraná, Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, 226 pp.
- MONTANHEIRO, T.J.; YAMAMOTO, J.K.; JANASI, V.A.; DANTAS, F.A.; REIS, P.M.; FREITAS, V.A., 2005. As rochas vulcânicas ácidas da região médio Paranapanema (SP/PR) como material pozolânico. In: Anais do Simpósio de vulcanismo e ambientes associados, Cabo Frio-RJ, CD-ROM.
- NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F; BETANCOURT, R.H.S.; VERDUGO, D.R.H.; MACHADO, F.B. 2002. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. SP, Unesp, Geociências, 21 n.1/2: 15-32.

- NEGRI, F.A.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V.A.; REIS, P.M., 2006. Mapa de distribuição das rochas vulcânicas nas folhas Piraju/SP e Jacarezinho/SP-PR. In: Anais do XLIII Congresso Brasileiro de Geologia, Aracaju (SE), p.247.
- PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55: 119-139.
- PEATE, D.W., 1997. The Paraná-Etendeka Province. In: MAHONEY, JJ & COFFIN, M. F. ed. *Large igneous provinces. Geophysical Monograph* 100, AGU. P. 217-245.
- RAPOSO, M.I. 1987. Evolução magmática e petrológica das rochas vulcânicas ácidas mesozóicas da região de Piraju-Ourinhos (SP e PR). Dissertação de mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico, USP, 159 pp.
- SARTORI, L.L. & SAMUEL FILHO, C. 1983. Petrografia das regiões ácidas da Formação Serra Geral na região do Rio Paranapanema-SP. *Ciência e Natura*, 5:19-23.
- YAMAMOTO, J.K.; KIHARA, Y.; COIMBRA, A.M.; MONTANHEIRO, T.J. 1997. Environmental impact reduction on the production of blended Portland cement in Brazil. *Environmental Geosciences*, 4 (4):192-206.
- ZAMPIERI, V.A., 1989. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP.
- ZAMPIERI, V.A., 1993. Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, 233p.

ANEXO I

FOTOGRAFIAS DE AMOSTRAS DE MÃO

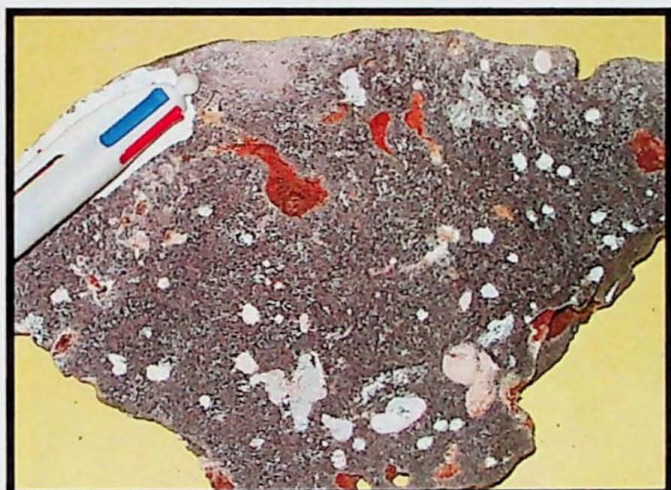
Figura 3 - Fotografias das dez amostras selecionadas



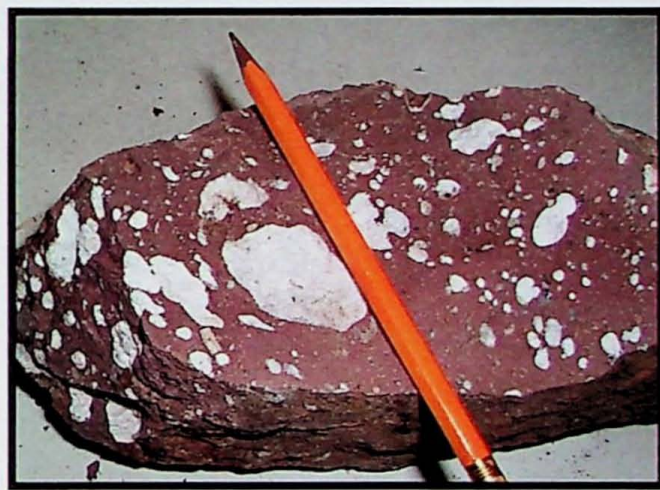
Amostra OU-110A



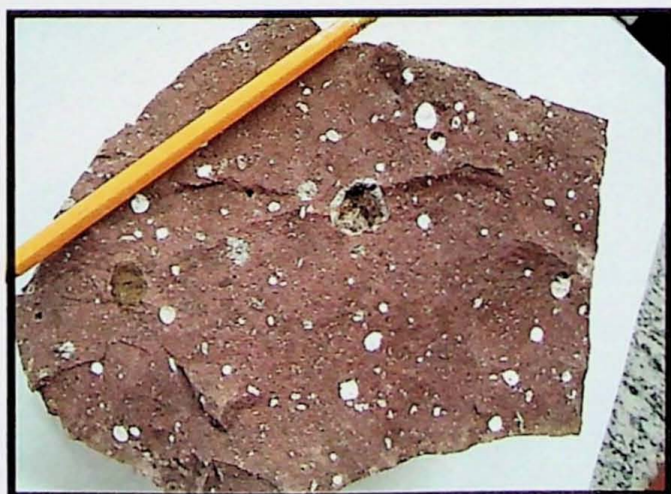
Amostra OU-116



Amostra OU-263



Amostra OU-489



Amostra OU-498

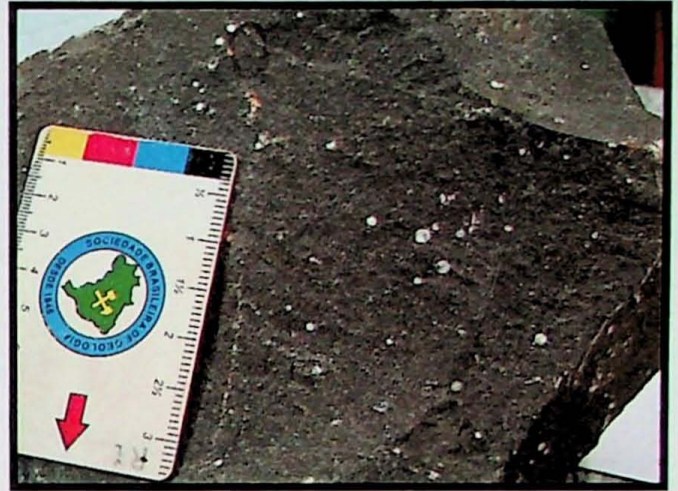


Amostra OU-504

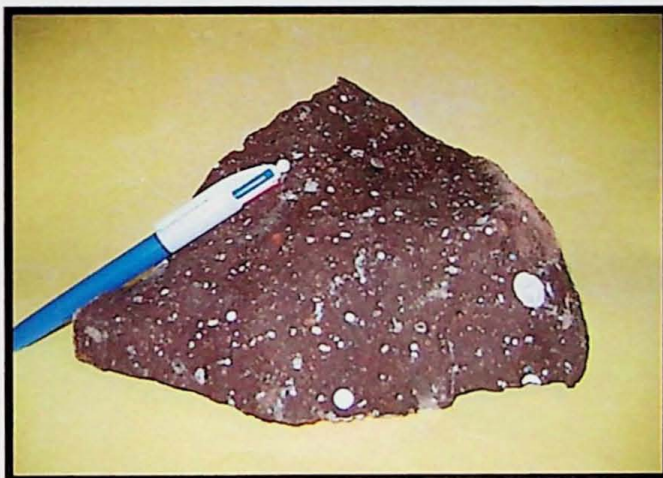
Figura 3 - Fotografias das dez amostras selecionadas (continuação).



Amostra OU-508



Amostra OU-518



Amostra OU-521



Amostra TM-290

c

ANEXO II

FOTOMICROGRAFIAS

Fotografias de seções delgadas das amostras selecionadas

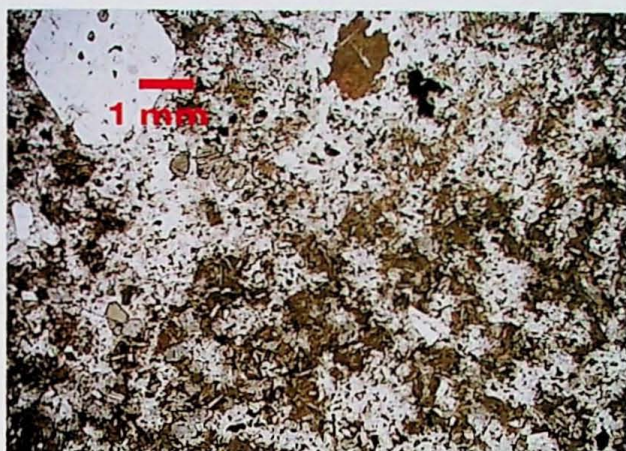


Figura 4A – fotomicrografia da amostra OU-110A. Nicois paralelos.

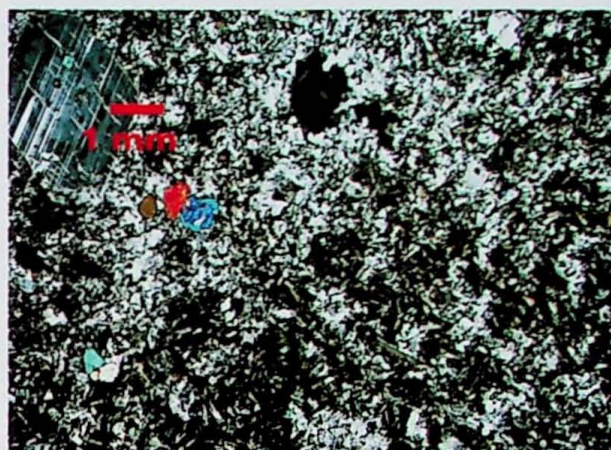


Figura 4B – fotomicrografia da amostra OU-110A. Nicois cruzados

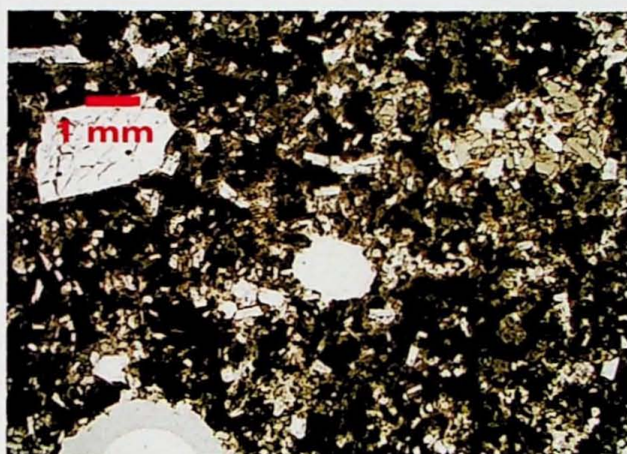


Figura 5A – fotomicrografia da amostra OU-116. Nicois paralelos.

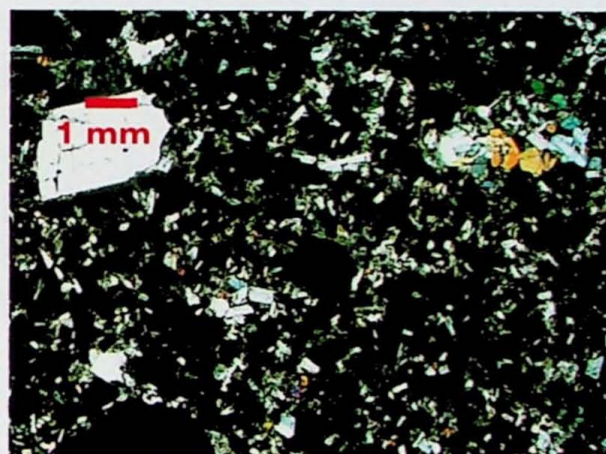


Figura 5B – fotomicrografia da amostra OU-116. Nicois cruzados.

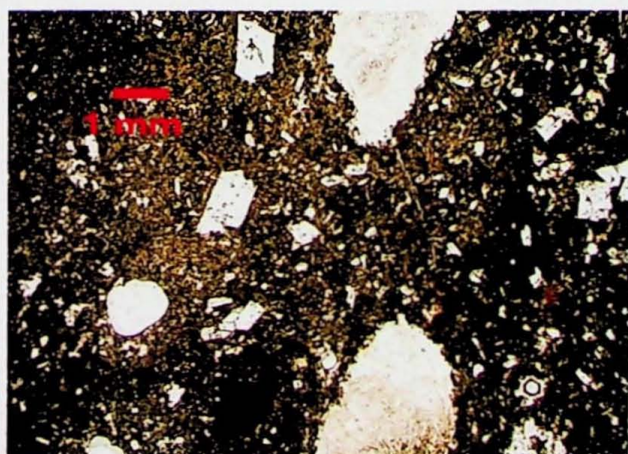


Figura 6A – fotomicrografia da amostra OU-263. Nicois paralelos.

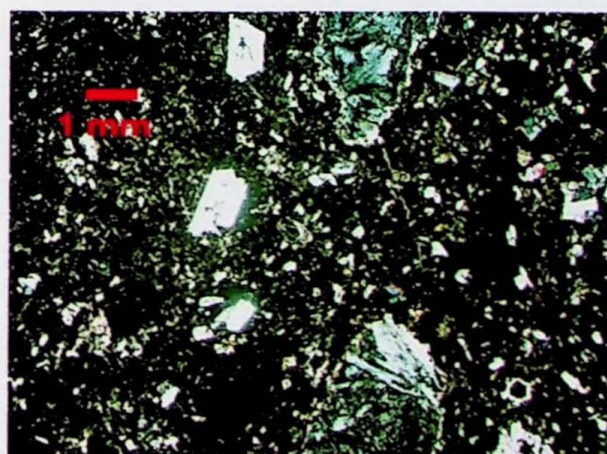


Figura 6B – fotomicrografia da amostra OU-263. Nicois cruzados.

Fotografias de seções delgadas das amostras selecionadas

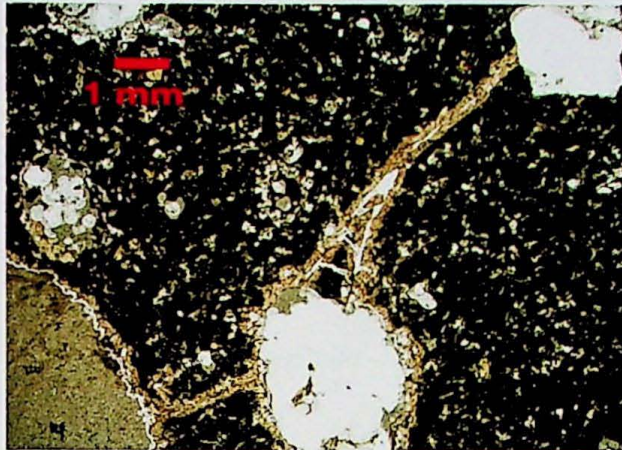


Figura 7A – fotomicrografia da amostra OU-489. Nicóis paralelos.

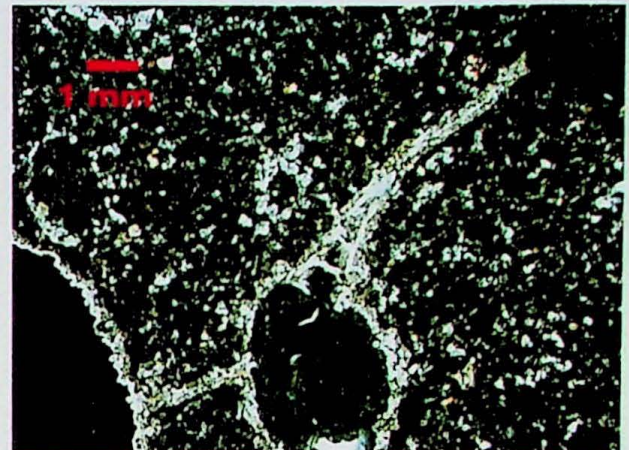


Figura 7B – fotomicrografia da amostra OU-489. Nicóis cruzados.



Figura 8A – fotomicrografia da amostra OU-498. Nicóis paralelos.

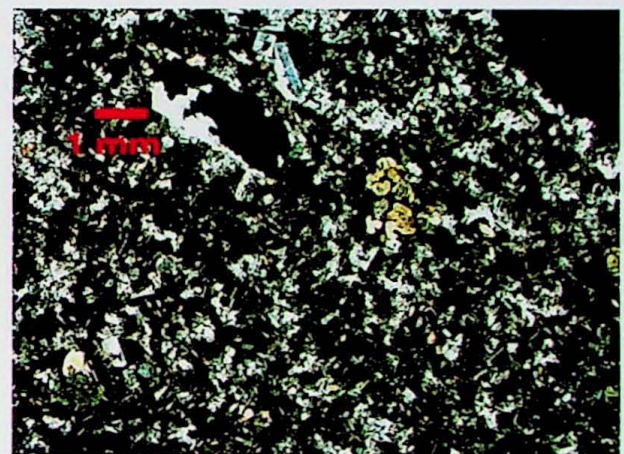


Figura 8B – fotomicrografia da amostra OU-498. Nicóis cruzados.

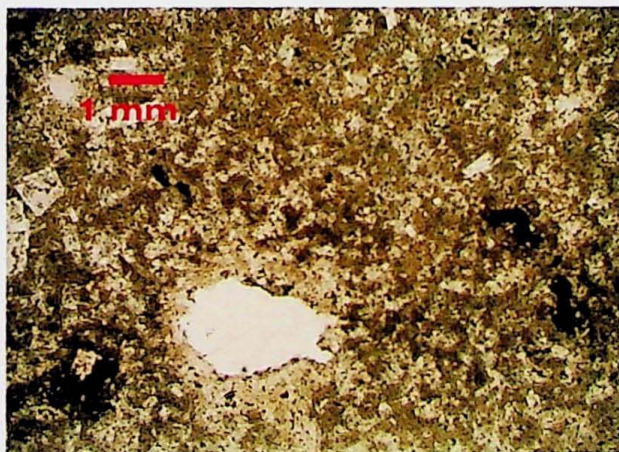


Figura 9A – fotomicrografia da amostra OU-504. Nicóis paralelos.



Figura 9B – fotomicrografia da amostra OU-504. Nicóis cruzados.

Fotografias de seções delgadas das amostras selecionadas

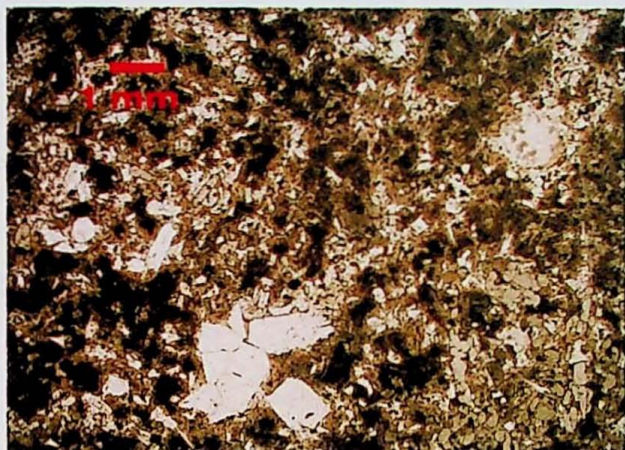


Figura 10A – fotomicrografia da amostra OU-508. Nicois paralelos.



Figura 10B – fotomicrografia da amostra OU-508. Nicois cruzados.



Figura 11A – fotomicrografia da amostra OU-518. Nicois paralelos.



Figura 11B – fotomicrografia da amostra OU-518. Nicois cruzados.



Figura 12A – fotomicrografia da amostra OU-521. Nicois paralelos.

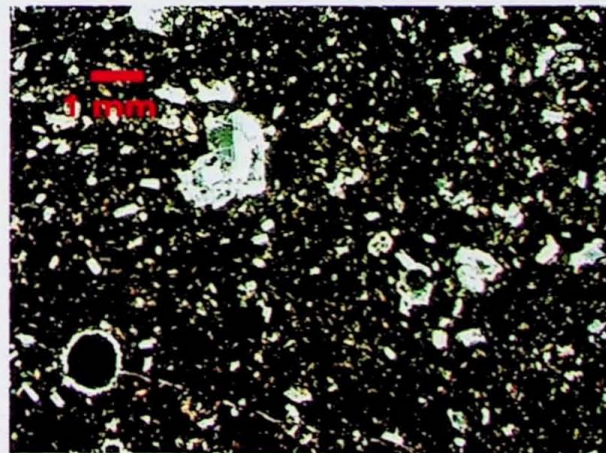


Figura 12B – fotomicrografia da amostra OU-521. Nicois cruzados.

Fotografias de seções delgadas das amostras selecionadas.



Figura 13A – fotomicrografia da amostra TM-290. Nicois paralelos.

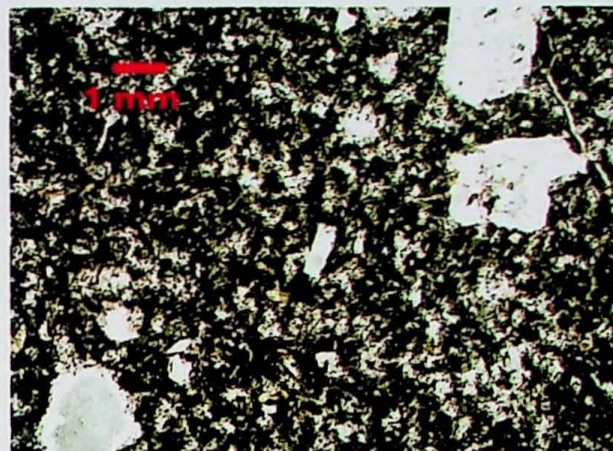


Figura 13B – fotomicrografia da amostra TM-290. Nicois cruzados.

ANEXO III

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

OU-110A

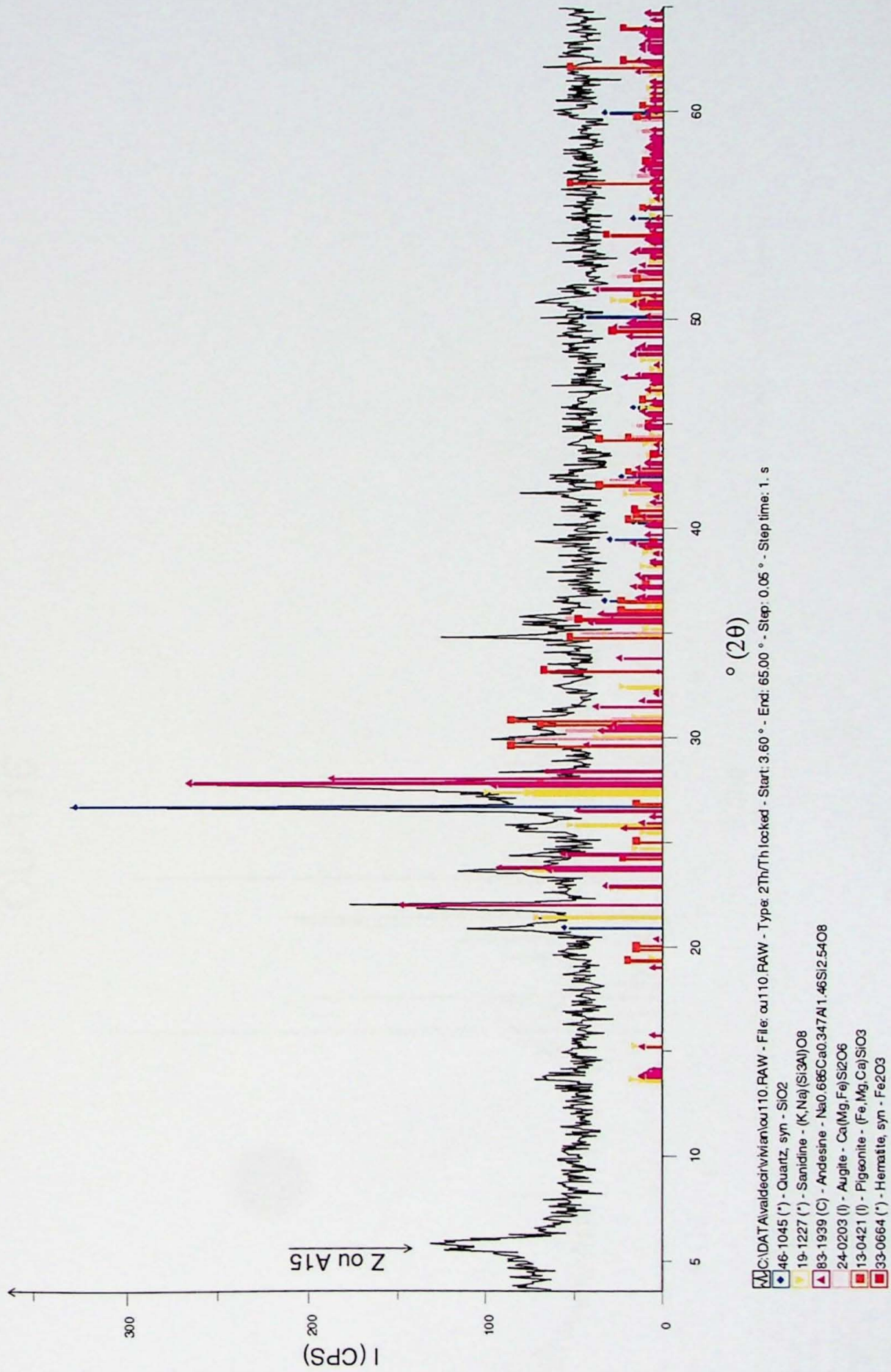


Figura 26 – Difratoograma de Raios X da amostra OU-110A

OU-116

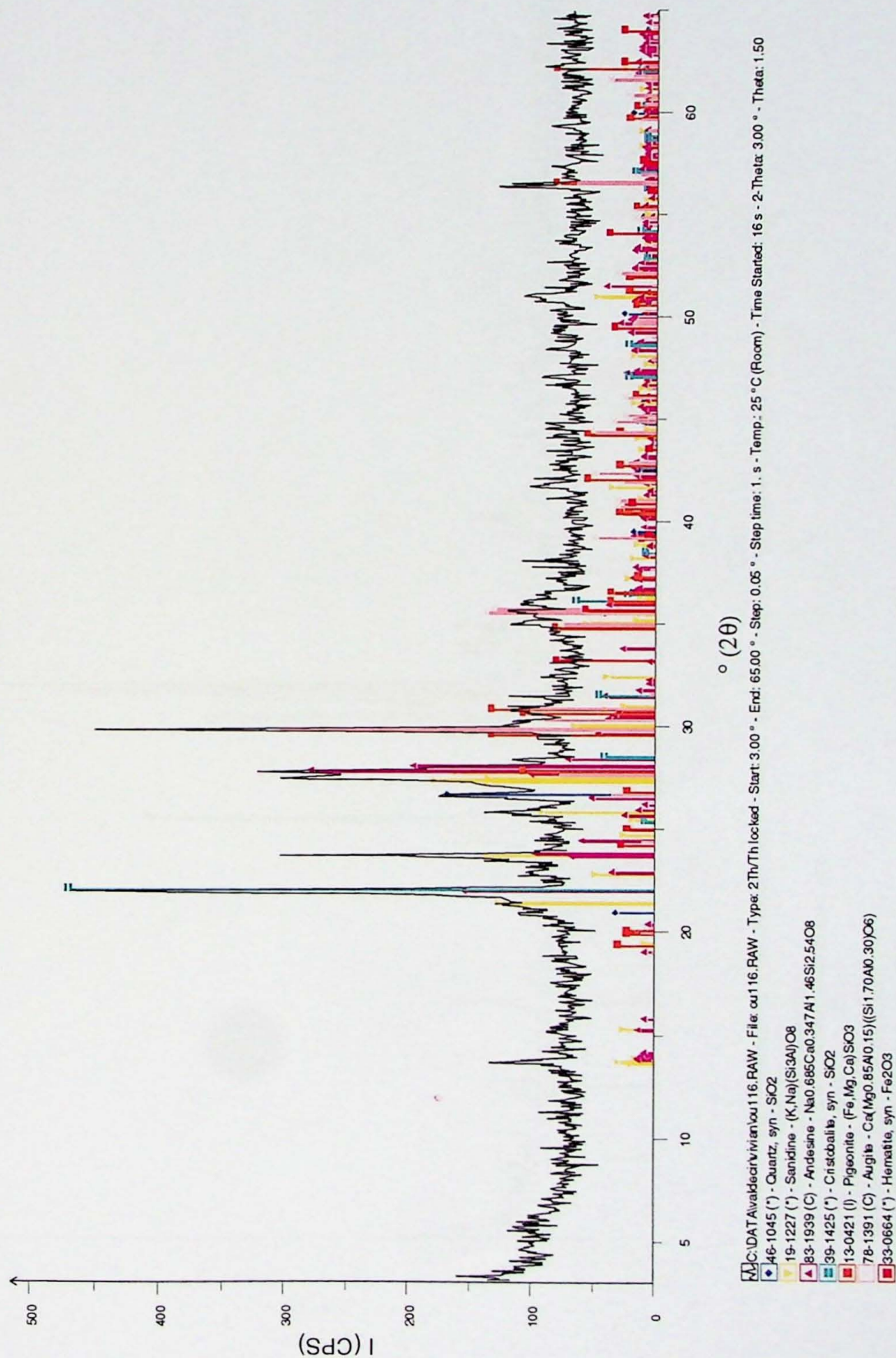


Figura 27 – Difratoograma de Raios X da amostra OU-116

OU-263

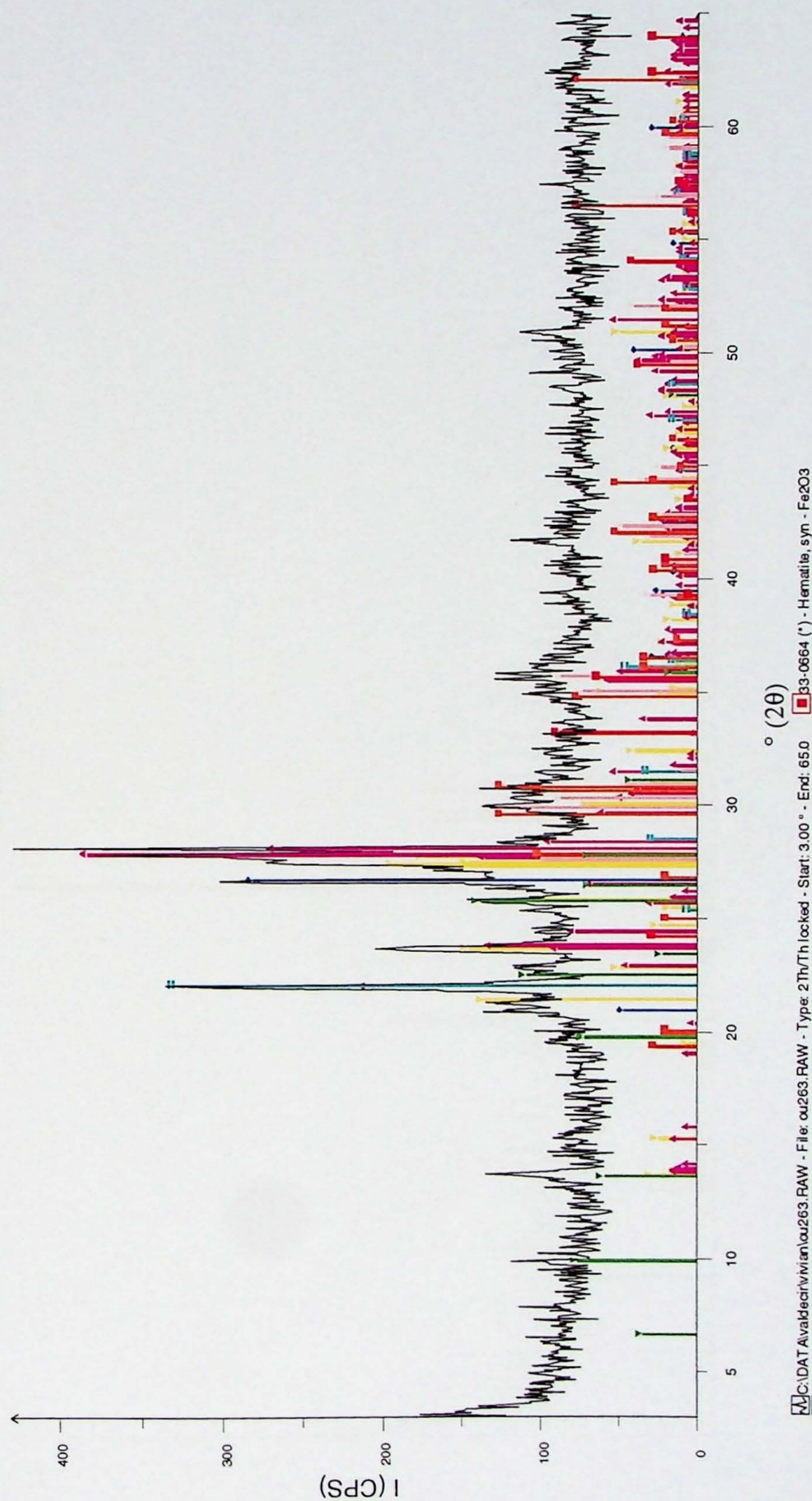


Figura 28 – Difratoograma de Raios X da amostra OU-263

OU-489

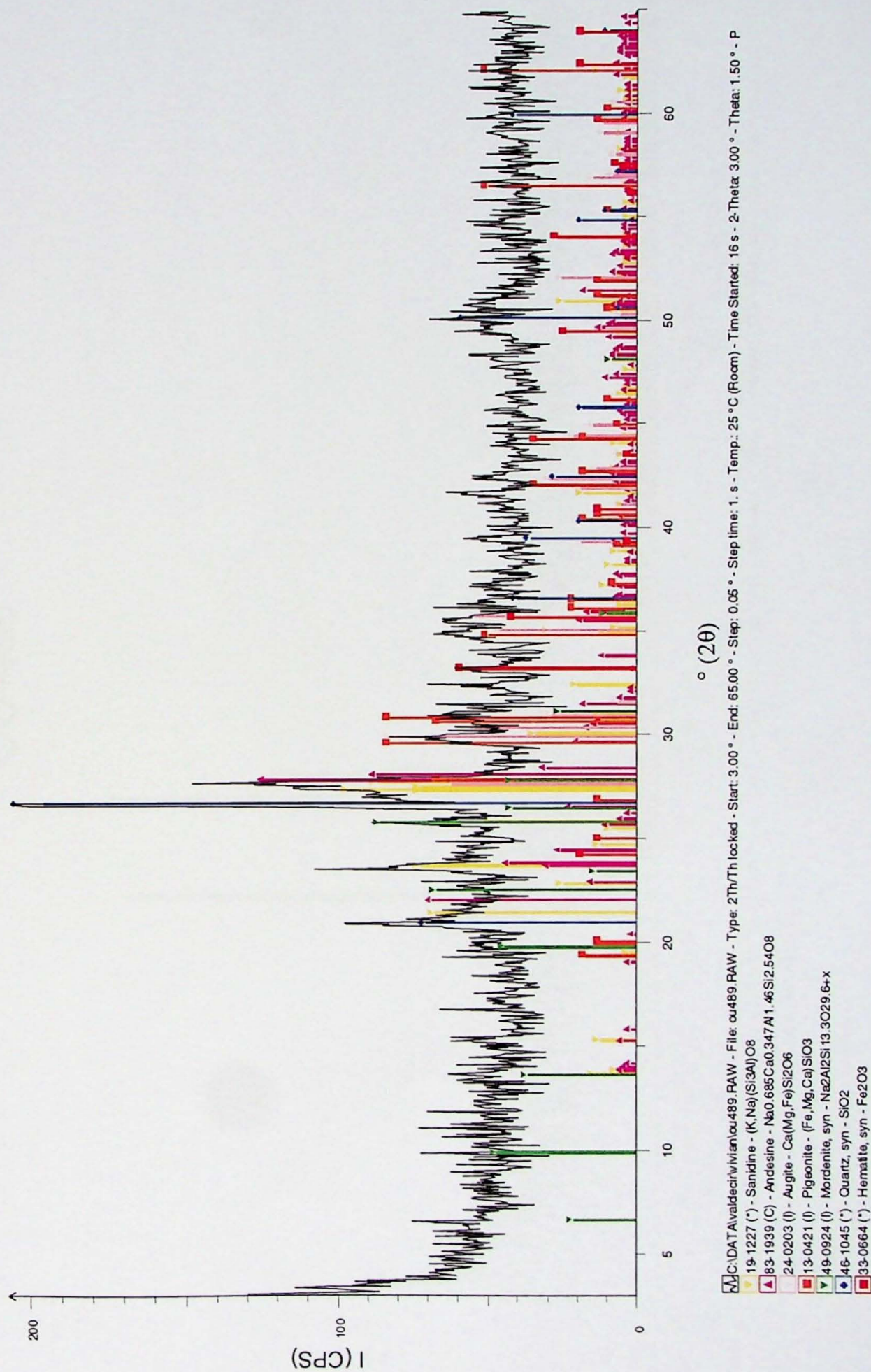


Figura 29 – Difractograma de Raios X da amostra OU-489

OU-498

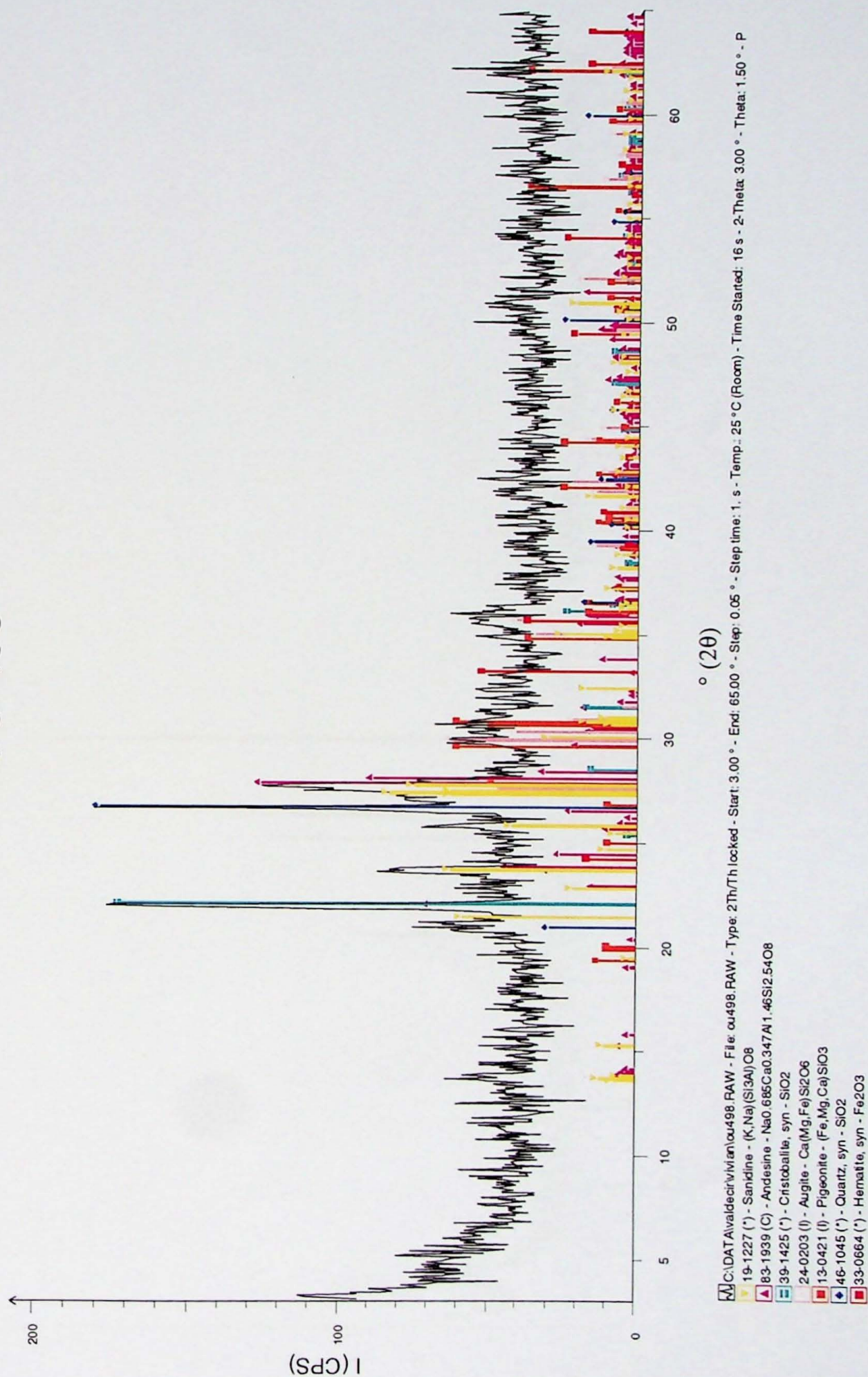


Figura 30 – Difratoograma de Raios X da amostra OU-498.

OU-504

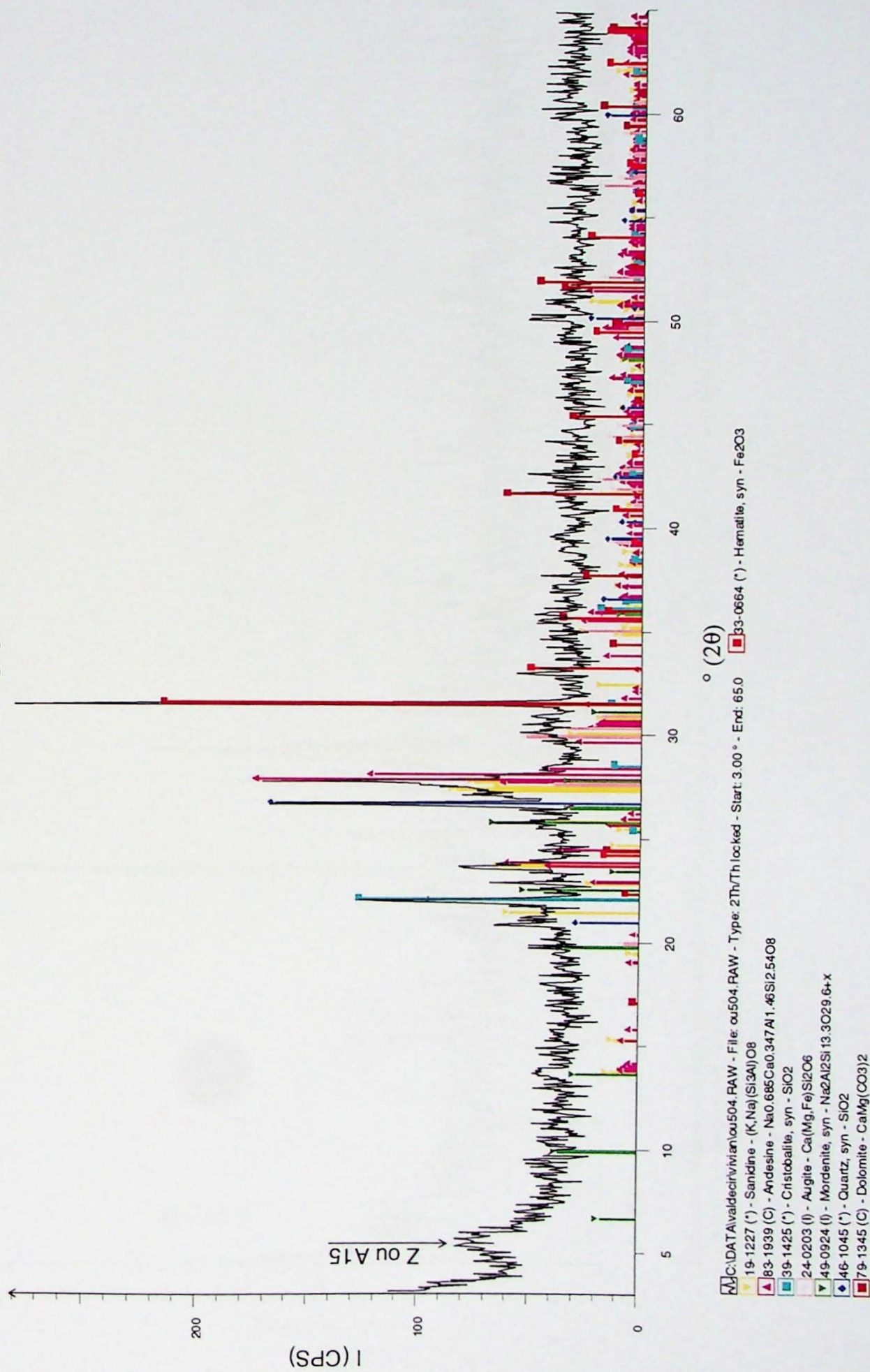


Figura 31 – Difratoograma de Raios X da amostra OU-504

OU-508

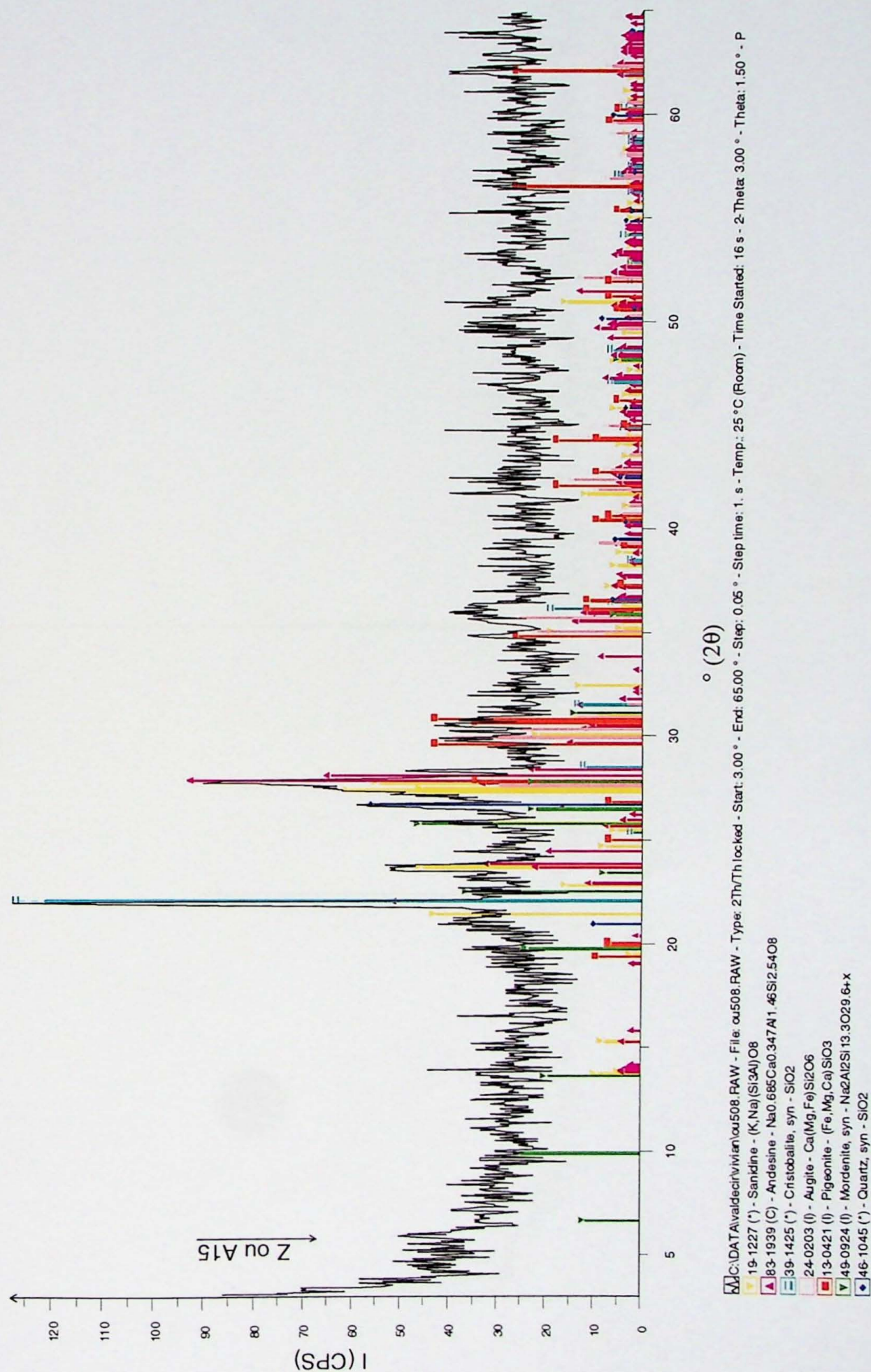


Figura 32 – Difratoograma de Raios X da amostra OU-508

OU-518

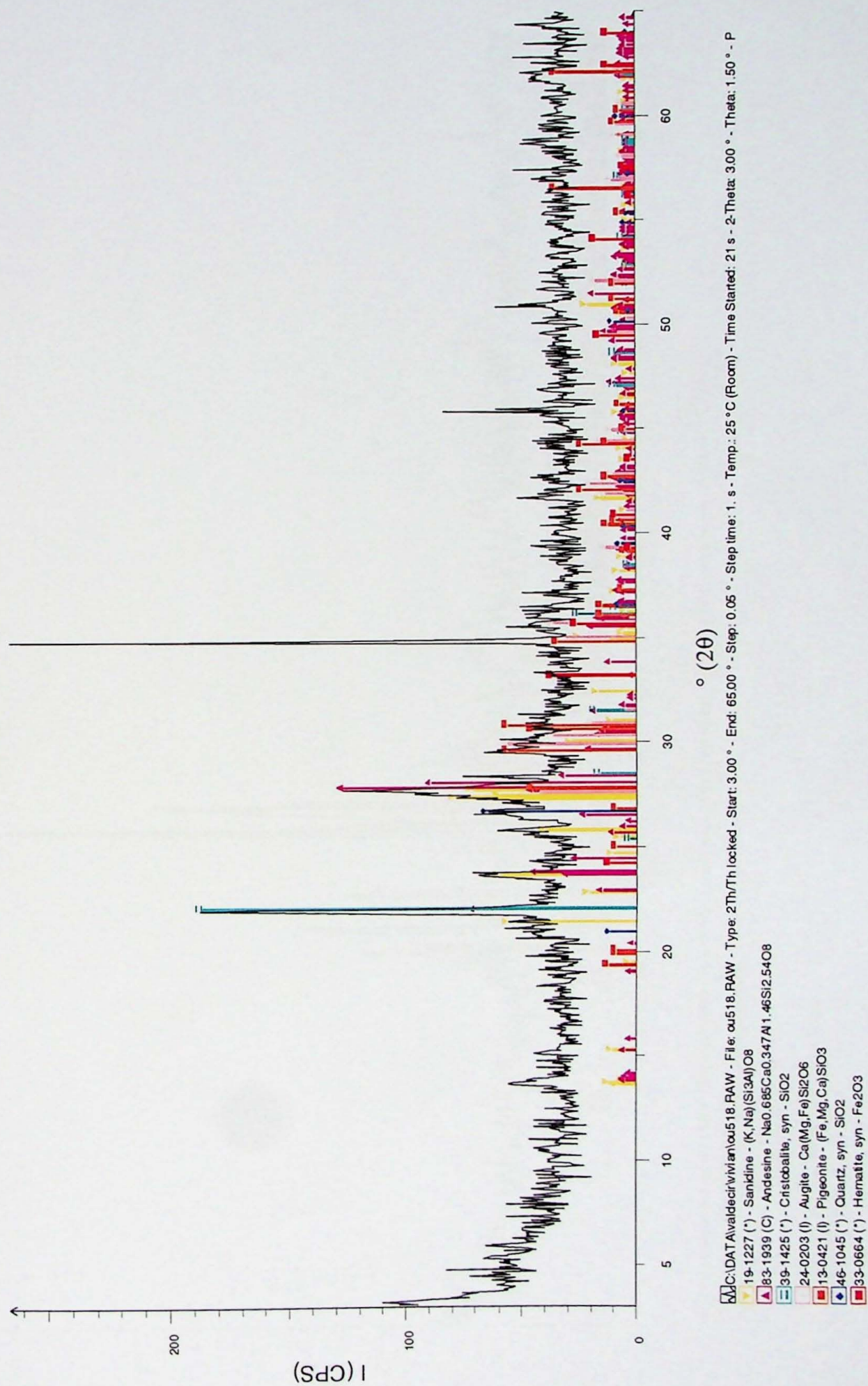


Figura 33 – Difratograma de Raios X da amostra OU-518

OU-521

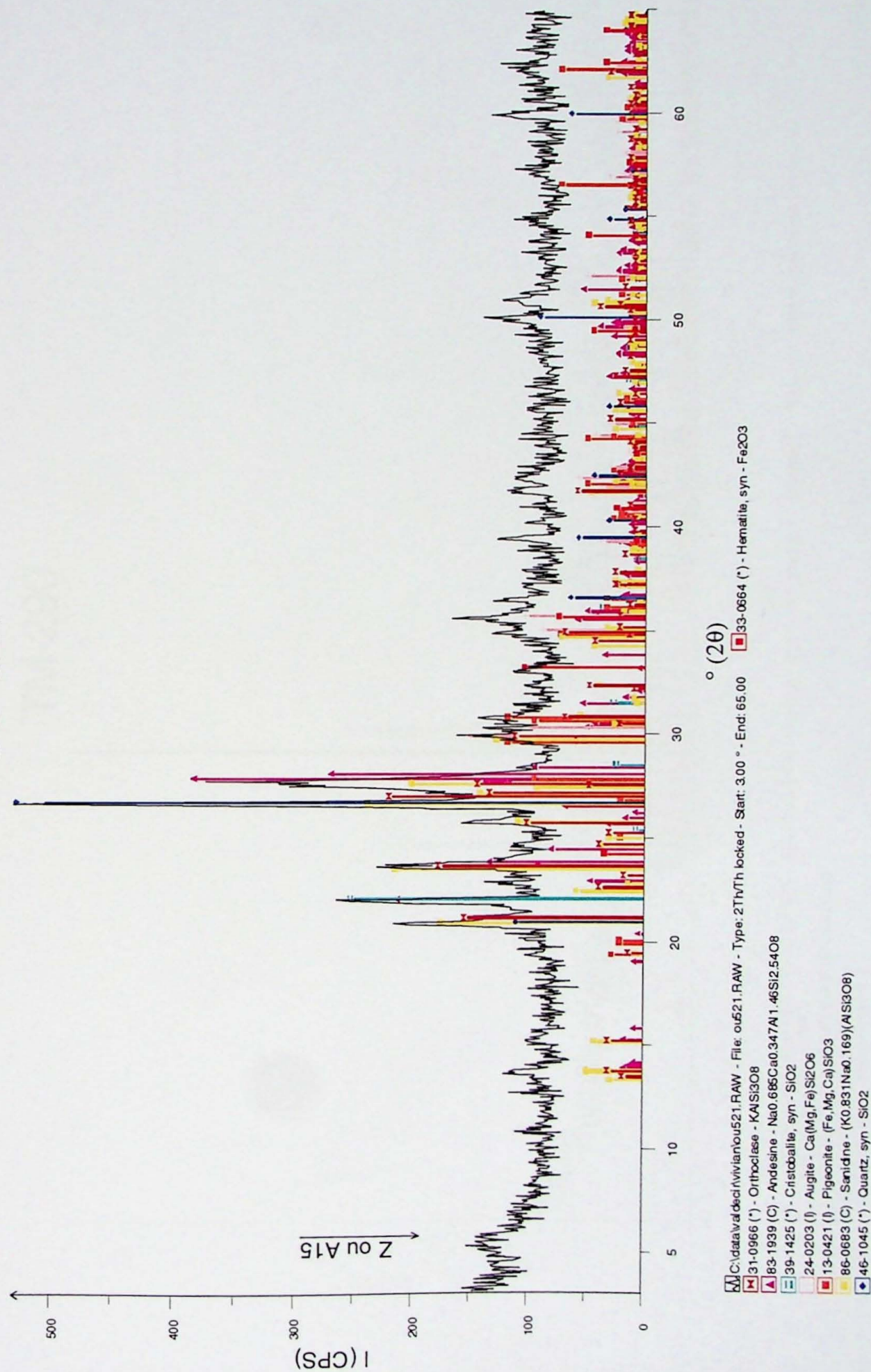


Figura 34 – Difractograma de Raios X da amostra OU-521

TM-290

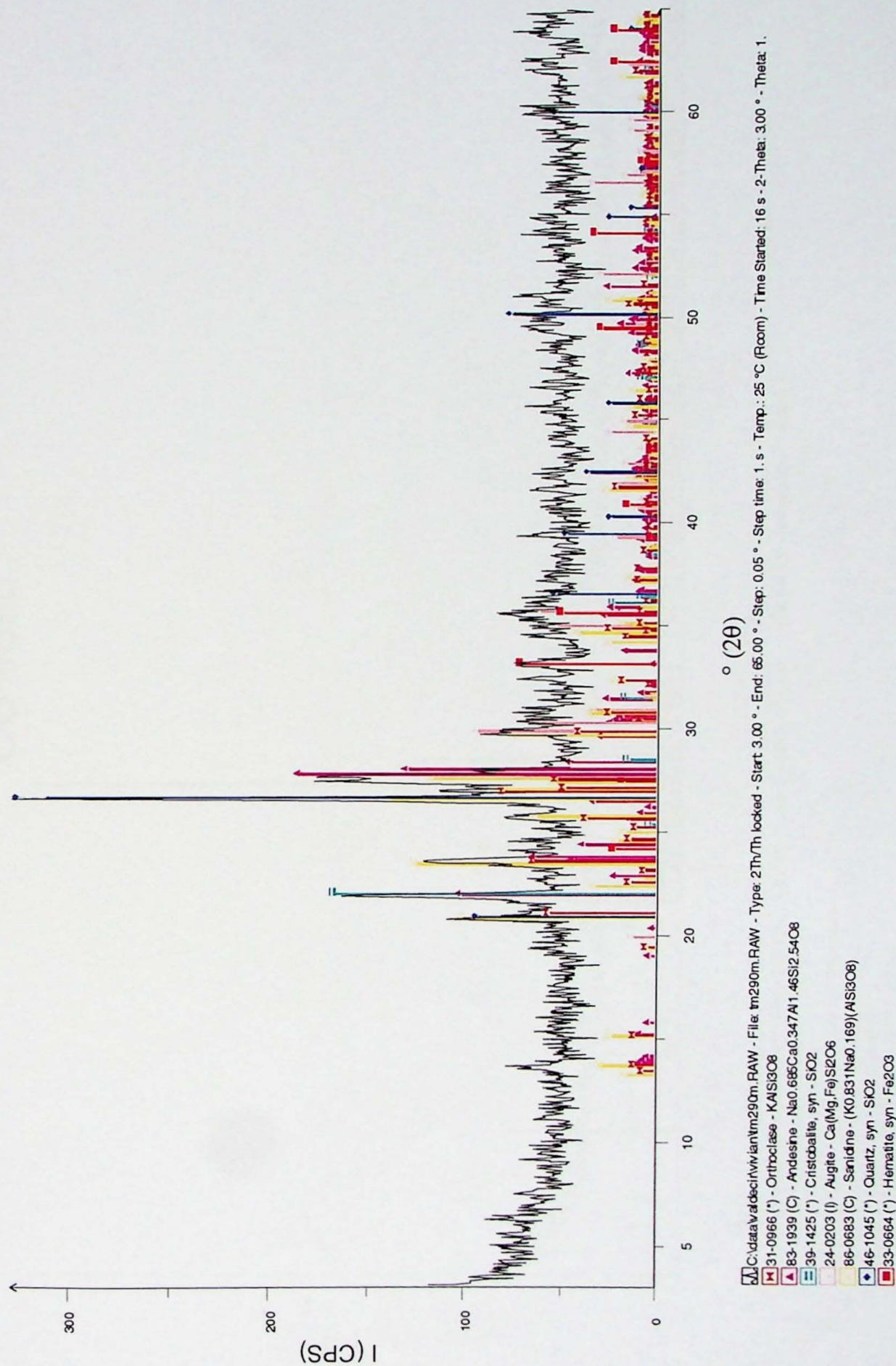


Figura 35 – Difratoograma de Raios X da amostra TM-290

OU-489b

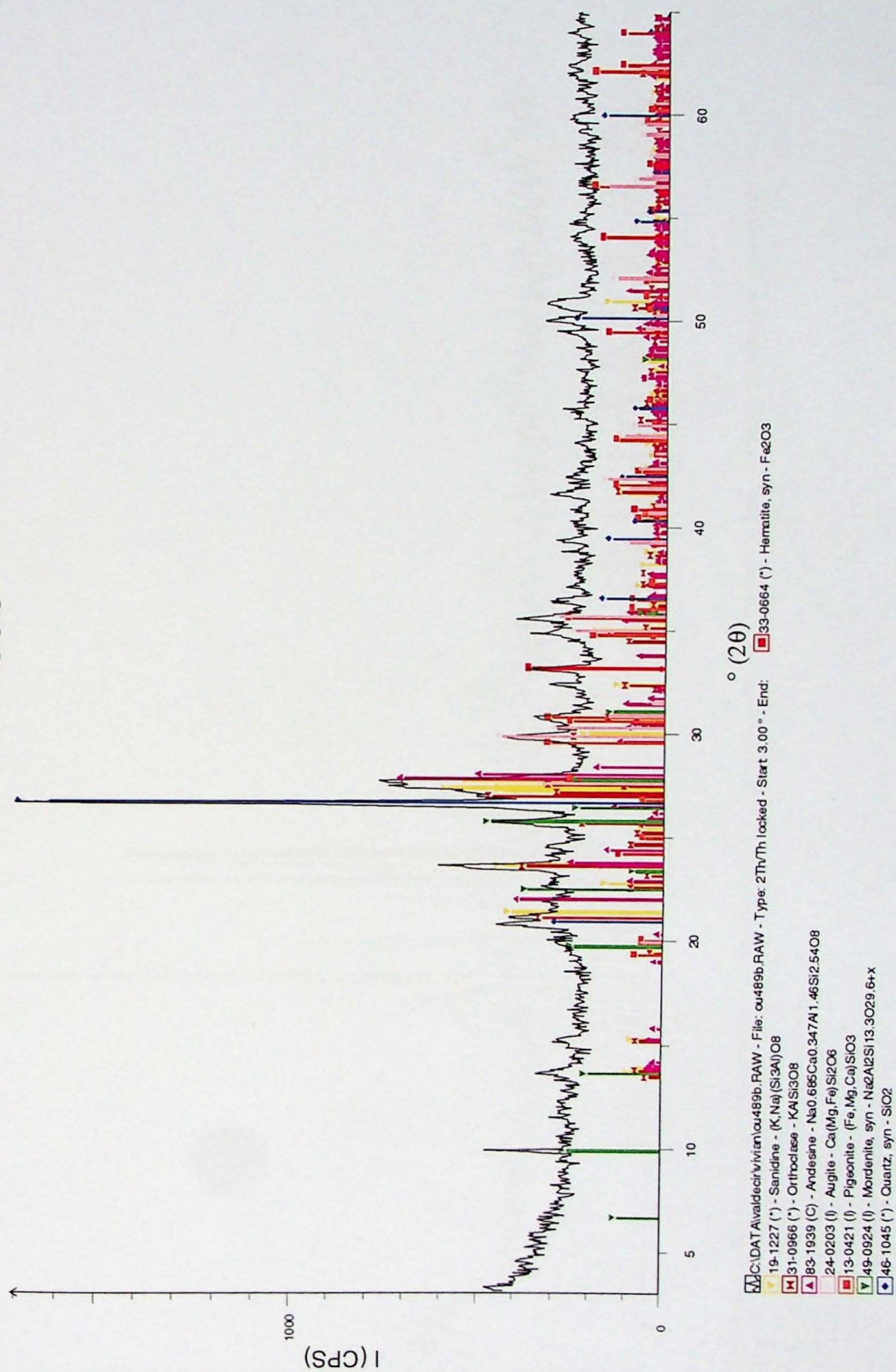


Figura 36 – Difratoograma “b” de Raios X da amostra OU-489, em que o espectro foi corrido em 3 segundos por ponto.

OU-498b

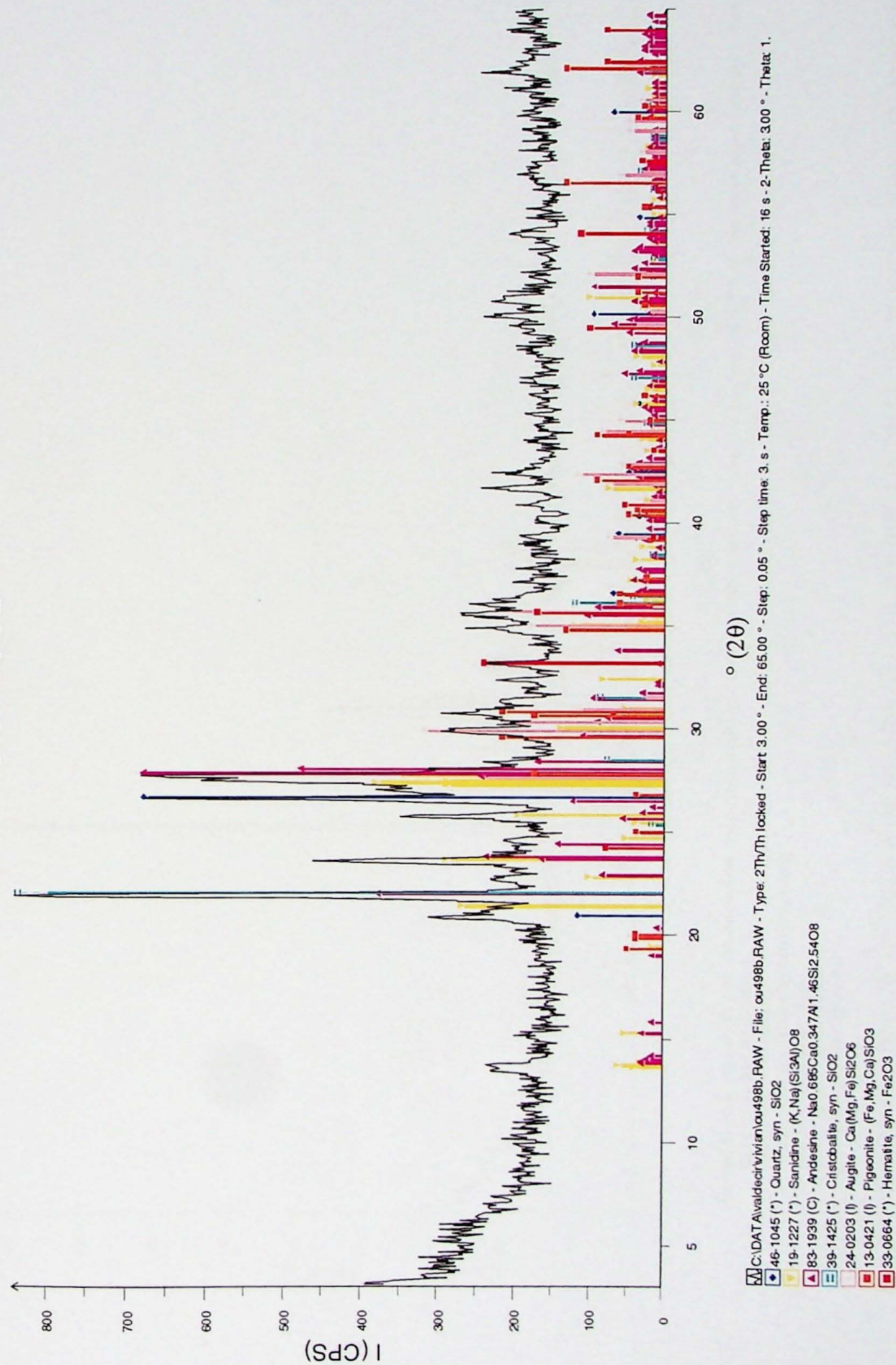


Figura 37 – Difratoograma “b” de Raios X da amostra OU-498, em que o espectro foi corrido em 3 segundos por ponto.

OU-518b

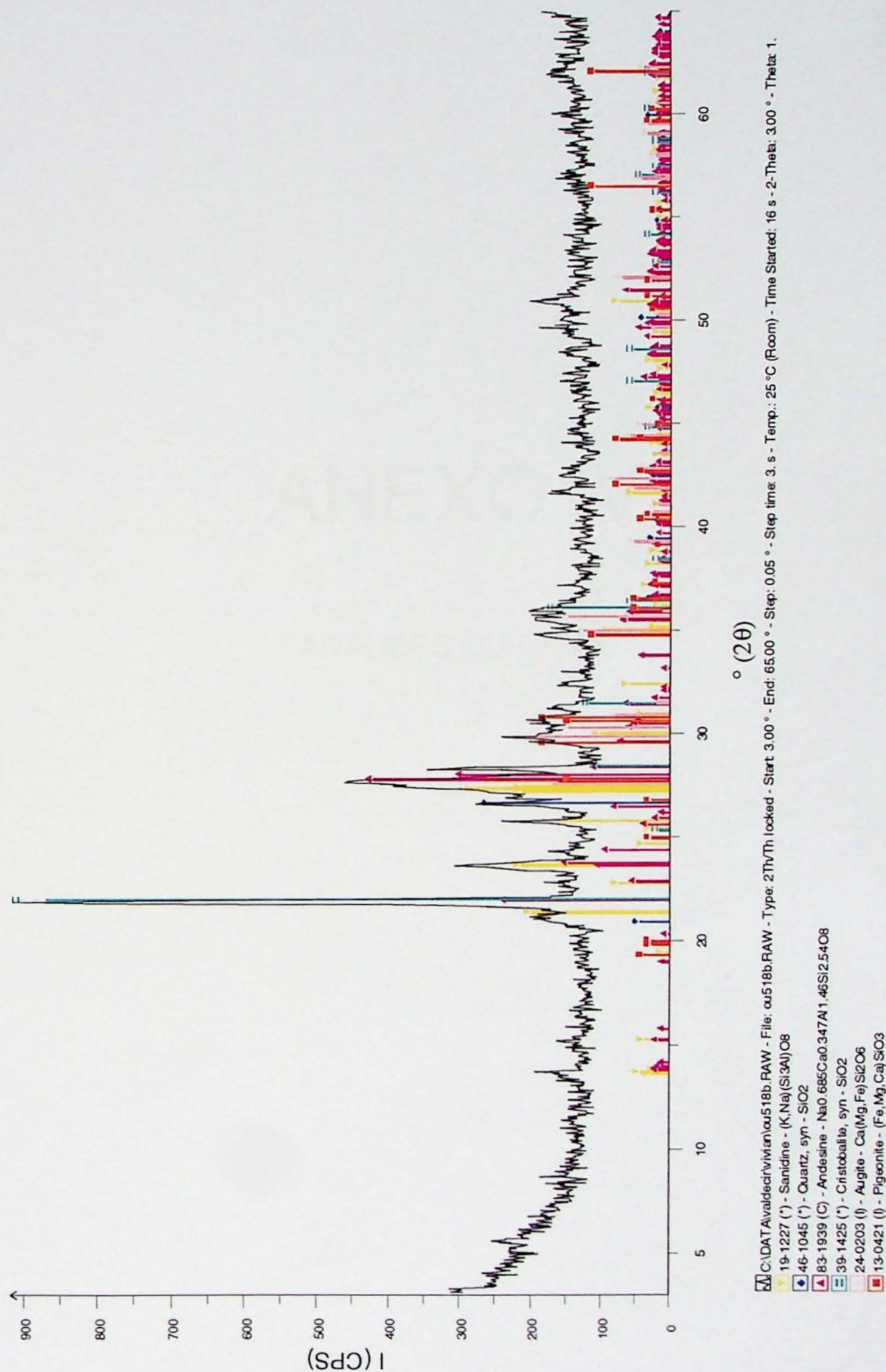


Figura 38 – Difratoograma “b” de Raios X da amostra OU-518, em que o espectro foi corrido em 3 segundos por ponto.

ANEXO IV

ANÁLISES QUÍMICAS

Tabela 5 - Valores obtidos e recomendados dos padrões internacionais para os lotes 1, 2 e 3.

	Lote 1			Lote 2			Lote 3		
	JB1a			GSN			JB1a		
	Obtido	Recomendado	LD	Obtido	Recomendado	LD	Obtido	Recomendado	LD
SiO₂	51.91	52.16	0.01	65.75	65.8	0.03	52.59	52.16	0.01
Al₂O₃	14.21	14.51	0.01	14.75	14.67	0.01	14.58	14.51	0.01
MnO	0.15	0.15	0.002	0.052	0.056	0.002	0.147	0.15	0.002
MgO	7.64	7.75	0.01	2.35	2.3	0.01	7.85	7.75	0.01
CaO	9.30	9.23	0.01	2.48	2.5	0.01	9.35	9.23	0.01
Na₂O	3.00	2.74	0.02	3.6	3.77	0.02	2.73	2.74	0.02
K₂O	1.39	1.42	0.01	4.64	4.63	0.01	1.39	1.42	0.01
TiO₂	1.31	1.30	0.007	0.662	0.68	0.007	1.301	1.3	0.07
P₂O₅	0.26	0.26	0.003	0.279	0.28	0.003	0.255	0.26	0.03
Fe₂O₃	8.96	9.10	0.01	3.71	3.75	0.01	8.27	9.1	0.01
P.F.	1.10	1.10	0.01	1.33	1.33	0.01	1.1	1.1	0.01
Total	99.23	99.72		99.60	99.77		99.563	99.72	
Ba	514	497	17	1397	1400	37	509	497	17
Ce	52	66.1	18	73	135	35	103	66.1	18
Cl	175	170	15	1915	450	50	168	170	15
Co	35	39.5	3	65	65	6	41	39.5	3
Cr	398	415	2	78	55	13	410	415	2
Cu	60	55.5	2	20	20	5	56	55.5	2
F	291	385	223	1393	1050	550	374	385	223
Ga	17	18	2	20	22	9	18	18	2
La	44	38.1	14	56	75	28	46	38.1	14
Nb	26	27	1	24	21	9	29	27	1
Nd	43	25.5	22	33	49	14	12	25.5	22
Ni	144	140	2	35	34	5	143	140	2
Pb	10	7.2	5	51	53	4	<5	7.2	5
Rb	40	41	2	188	185	3	38	41	2
S	<100	9	100	<300	140	300	<150	9	100
Sc	31	27.9	4	<14	7.3	14	27	27.9	4
Sr	446	443	1	572	570	2	456	443	1
Th	26	8.8	3	39	41	7	7	8.8	3
U	<3	1.6	3	6	7.5	3	<3	1.6	3
V	200	220	3	69	65	9	196	220	3
Y	24	24	1	21	16	2	23	24	1
Zn	81	82	1	49	48	2	82	82	1
Zr	138	146	3	220	235	2	140	146	3

Tabela 6 – Valores das duplicatas dos lotes 1 e 2.

	Lote 1					Lote 2	
	OU-155	OU-155	OU-373	OU-373		OU-498	OU-498
SiO₂	65.94	66.1	65.63	65.78		66.10	65.74
TiO₂	1.21	1.2	1.21	1.21		1.246	1.241
Al₂O₃	12.72	12.76	12.89	12.87		13.37	13.50
Fe₂O₃	6.81	6.82	6.76	6.79		7.40	7.34
MnO	0.126	0.126	0.145	0.144		0.100	0.100
MgO	1.08	1.05	0.97	0.96		0.26	0.26
CaO	2.37	2.37	2.39	2.39		1.60	1.58
Na₂O	3.28	3.28	3.2	3.21		2.90	2.95
P₂O₅	4.5	4.48	4.57	4.53		4.81	4.79
K₂O	0.324	0.324	0.331	0.331		0.300	0.289
P.F.	0.97	1.02	0.98	0.96		1.04	1.10
Total	99.33	99.53	99.08	99.17		99.13	98.89
Ba	1089	1108	1132	1172		1277	1279
Ce	156	149	141	131		108	103
Cl	<15	<15	<15	<15		< 50	< 50
Co	<3	3	4	<3		< 6	< 6
Cr	3	<2	<2	<2		< 13	< 13
Cu	16	16	15	15		13	12
F	463	553	566	851		< 550	< 550
Ga	22	22	23	22		26	25
La	69	84	67	81		69	73
Nb	47	46	47	47		52	52
Nd	82	76	79	84		66	68
Ni	3	4	4	2		< 5	< 5
Pb	18	20	17	14		20	16
Rb	142	141	134	134		143	143
S	<100	<100	<100	<100		< 300	< 300
Sc	11	11	10	11		< 14	< 14
Sr	322	322	322	325		340	339
Th	20	20	21	20		19	19
U	<3	<3	<3	<3		10	9
V	20	20	21	23		28	32
Y	60	60	60	59		53	53
Zn	109	109	109	133		106	106
Zr	555	555	557	559		577	575

Tabela 7 - Análises químicas por Fluorescência de Raios X das rochas vulcânicas ácidas que foram selecionadas para os testes de pozolanicidade.

Amostra	OU-110A	OU-116	OU-263	OU-489	OU-498	OU-504	OU-508	OU-518	OU-521	TM-290
SiO ₂	65.14	65.13	65.39	63.00	66.10	66.29	65.49	65.33	66.52	66.3
TiO ₂	1.197	1.211	1.219	1.352	1.246	1.195	1.206	1.202	1.178	1.245
Al ₂ O ₃	13.07	13.29	13.25	15.45	13.37	13.01	13.09	13.03	13.35	12.91
Fe ₂ O ₃	7.79	7.41	7.15	7.55	7.40	6.97	7.27	7.22	7.34	7.23
MnO	0.117	0.140	0.114	0.137	0.100	0.100	0.196	0.131	0.110	0.097
MgO	1.14	0.95	0.64	0.14	0.26	0.56	0.85	0.77	0.33	0.43
CaO	2.48	2.73	2.06	0.75	1.60	1.81	2.60	2.60	1.38	1.45
Na ₂ O	2.92	3.13	2.79	2.17	2.90	2.92	3.04	3.08	2.79	3.17
P ₂ O ₅	4.51	4.45	4.86	5.35	4.81	4.47	4.45	4.47	4.76	4.78
K ₂ O	0.305	0.310	0.310	0.314	0.300	0.298	0.306	0.309	0.308	0.290
P.F.	0.70	0.40	1.46	2.84	1.04	1.04	0.72	0.76	1.10	1.14
Total	99.37	99.15	99.24	99.05	99.13	98.66	99.22	98.90	99.17	99.04
Ba	1154	1076	1477	3798	1277	1249	1329	1189	1775	1566
Ce	111	134	132	243	108	122	144	145	132	120
Cl	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	<50
Co	< 6	< 6	< 6	6	< 6	< 6	< 6	7	< 6	7
Cr	< 13	< 13	< 13	<13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	98
Cu	13	14	13	12	13	11	13	14	14	18
F	906	997	746	< 550	< 550	635	1443	1223	< 550	258
Ga	26	25	26	28	26	25	24	24	24	24
La	77	70	80	179	69	73	93	95	114	94
Nb	50	51	51	56	52	49	49	51	51	53
Nd	73	63	75	225	66	70	92	97	102	56
Ni	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5	5	4
Pb	25	24	23	22	20	23	16	18	20	16
Rb	136	135	167	171	143	142	143	142	144	141
S	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	<300
Sc	< 14	14	< 14	< 14	< 14	14	< 14	< 14	< 14	13
Sr	329	329	391	497	340	333	336	342	335	341
Th	20	19	20	18	19	19	14	17	18	19
U	14	10	10	8	10	10	8	9	10	10
V	14	20	25	14	28	16	28	29	29	24
Y	59	61	60	55	53	73	86	135	158	76
Zn	112	110	122	112	106	104	121	153	128	125
Zr	551	565	554	628	577	542	544	551	551	588

Tabela 8 - Análises químicas por Fluorescência de Raios X das rochas vulcânicas ácidas obtidas em trabalho anterior, com extração do material de preenchimento das amígdalas.

Amostra	OU-51B	OU-54	OU-61	OU-101B	OU-155	OU-210	OU-226B	OU-305A	OU-322	OU-373	OU-380A	OU-397A
SiO ₂	66,41	65,88	65,88	66,21	65,94	65,59	66,29	65,28	65,66	65,63	66,17	65,22
TiO ₂	1,19	1,22	1,21	1,19	1,21	1,21	1,18	1,22	1,18	1,21	1,22	1,21
Al ₂ O ₃	12,9	12,78	12,78	12,77	12,72	12,77	12,71	12,8	12,85	12,89	12,96	12,89
Fe ₂ O ₃	6,55	6,73	6,83	6,74	6,81	6,71	6,68	7,05	6,79	6,76	6,77	6,67
MnO	0,077	0,088	0,119	0,128	0,126	0,104	0,126	0,091	0,12	0,145	0,131	0,095
MgO	0,94	1,00	1,00	0,84	1,08	1,24	0,84	1,34	0,99	0,97	1,05	1,27
CaO	2,01	2,39	2,67	2,4	2,37	2,36	2,42	1,78	2,53	2,39	2,63	2,15
Na ₂ O	3,17	3,32	3,38	3,19	3,28	3,03	3,19	3,12	3,18	3,2	3,26	3,11
P ₂ O ₅	4,42	4,32	4,26	4,55	4,5	4,75	4,48	4,81	4,64	4,57	4,28	4,68
K ₂ O	0,32	0,327	0,324	0,325	0,324	0,318	0,331	0,321	0,321	0,331	0,327	0,332
P.F.	1,08	1,02	0,62	0,91	0,97	1,22	1,15	1,43	0,88	0,98	0,8	1,02
Total	99,07	99,08	99,07	99,25	99,33	99,3	99,4	99,24	99,14	99,08	99,6	98,65
Ba	1107	1123	1120	1034	1089	1297	1201	1149	1110	1132	1036	1004
Ce	144	140	154	141	156	148	145	145	129	141	142	115
Cl	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Co	<3	3	<3	4	<3	4	4	4	<3	4	<3	<3
Cr	<2	4	4	4	3	<2	<2	2	<2	<2	5	7
Cu	14	14	14	12	16	13	16	14	16	15	15	16
F	661	776	775	670	463	656	605	781	835	566	1109	533
Ga	22	22	23	22	22	23	21	23	21	23	21	23
La	59	71	78	76	69	76	65	88	79	67	76	76
Nb	45	46	47	46	47	47	46	48	46	47	47	47
Nd	73	83	69	67	82	86	85	83	78	79	70	76
Ni	4	2	4	4	3	4	3	3	2	4	2	3
Pb	20	26	19	16	18	16	17	15	17	17	17	19
Rb	160	126	126	129	142	139	144	144	131	134	127	133
S	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sc	10	13	12	12	11	14	12	11	10	11	14	12
Sr	339	326	348	322	322	327	310	314	323	325	335	311
Th	17	20	22	19	20	19	19	19	22	20	21	19
U	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
V	16	20	22	19	20	19	19	16	18	23	14	23
Y	55	62	58	55	60	120	63	78	59	59	58	56
Zn	120	115	106	102	109	108	112	117	110	133	110	108
Zr	550	555	555	549	555	550	552	555	550	559	558	559

DOAÇÃO
<u>IGC-USP</u>
Data: 07/05/08

