



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

TESE DE DOUTORADO

**ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES
POZOLÂNICAS ADICIONADAS AO CIMENTO PORTLAND**

Tese apresentada por:

MARCELO DE SOUZA PICANÇO

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Santos Barata

Belém
2011

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

P585a Picanço, Marcelo de Souza

Arenito zeolítico com propriedades pozolânicas adicionadas ao cimento Portland / Marcelo de Souza Picanço; Orientador: Rômulo Simões Angélica; Coorientador, Márcio Santos Barata – 2011
xv, 88 f.: il.

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

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

CDD 22º ed.:666.94



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

ARENITO ZEOLÍTICO COM PROPRIEDADES POZOLÂNICAS ADICIONADAS AO CIMENTO PORTLAND

TESE APRESENTADA POR
MARCELO DE SOUZA PICANÇO

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

Data de Aprovação: 29/08/2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica

Membro (Orientador-UFPA)

Prof. Dr. Luis Augusto Conte Mendes Veloso

Membro (UFPA)

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury

Membro (IFMA)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves

Membro (UFPA)

Prof.^a Dr.^a Vanda Porpino Lemos

Membro (UFPA)

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

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à DEUS por tornar possível a realização do trabalho.

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

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

Ao Professor Thomas Scheller pelos ensinamentos das técnicas instrumentais.

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

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

Aos alunos de iniciação científica Pedro, Marcos e Raquel.

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

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

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

Aos meus amigos de trabalho da CDP.

Muito obrigado à todos.

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

Albert Einstein

RESUMO

O uso adequado de pozolanas possibilita a produção de cimentos especiais, de menor custo de fabricação e de maior durabilidade que os correspondentes sem adição. O emprego dessas adições minerais possibilita ganhos significativos em termos de produtividade e uma extensão da vida útil dos equipamentos de produção e da própria jazida de calcário, também ajudando na diminuição de CO₂ lançados na atmosfera. As zeólitas têm sido utilizadas como material pozolânico em misturas com “terras vulcânicas” e água, nas construções, desde o tempo do antigo Império Romano. Nos dias atuais, existem poucos trabalhos na literatura científica envolvendo reatividade pozolânica de zeólitas naturais na incorporação das mesmas na composição do Cimento Portland. Na Região nordeste do Brasil é conhecida a ocorrência de zeólitas sedimentares relacionadas a arenitos da Formação Corda (Bacia do Parnaíba), descoberta nos anos 2000, pelo Serviço Geológico do Brasil. Estes arenitos são constituídos principalmente por quartzo, zeólitas (estilbita) e argilominerais (esmectita). Vale ressaltar que, apesar de terem sido bem investigadas do ponto de vista geológico, ainda não há perspectivas de exploração desses depósitos, e nem aplicações industriais definidas. O objetivo principal desse trabalho consiste em avançar na compreensão dos fatores que governam a qualidade e o desempenho dos Cimentos Portland aditivados com este arenito zeolítico. Para isto a estrutura do trabalho foi dividida em três etapas principais, relacionadas a três objetivos específicos, de modo que os resultados sejam apresentados na forma de três artigos científicos, descritos a seguir: - Avaliação da atividade pozolânica de zeólita natural presente no arenito, para ser empregada como adição mineral em cimentos Portland. - Determinar qual a fração granulométrica que proporciona a maior concentração de zeólita e esmectita e a temperatura de calcinação que acarreta a maior atividade pozolânica. - Estabelecimento da melhor proporção de arenito zeolítico ativado termicamente para ser incorporada como adição mineral em cimentos Portland. Em todas as etapas, diferentes técnicas instrumentais foram utilizadas para a caracterização química e mineralógica dos materiais de partida e produtos derivados (argamassas com cal + arenito, argamassas com cimento Portland + arenito, pastas de cimento Portland + arenito), como: a espectroscopia de fluorescência de raios-x, difratometria de raios-x, análise termogravimétrica e termodiferencial, e microscopia eletrônica de varredura. Para avaliação das propriedades físicas foram realizadas a calorimetria de condução e os ensaios mecânicos de resistência à compressão simples em argamassas de cimento Portland. No programa experimental da primeira etapa, o arenito zeolítico passou por beneficiamento através da remoção, por peneiramento, do quartzo e

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

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

ABSTRACT

The proper use of pozzolans enables the production of special cements with lower manufacturing cost and higher durability in comparison with cements without mineral additions. It also enables significant gains in productivity and extending equipments life in the fabric, limestone reserves, and also helping in the reduction of CO₂ release into the atmosphere. Zeolites have been used as pozzolanic material in mixtures with Fuller's Earth and water in buildings from the ancient Roman Empire. Nowadays, there are many discussions involving pozzolanic reactivity of natural zeolites in the incorporation of Portland cement. In the Northeastern region of Brazil, sedimentary zeolites related to sandstones of the Parnaíba Basin were discovered by the Geological Survey of Brazil in the 2000s. These sandstones are mainly composed by quartz, natural zeolites (stilbite) and clay (smectite). Preliminary studies have pointed that this sandstone may be used as pozzolanic material in Portland cements. The material must be previously sieved to remove quartz and thermally activated, since stilbite is a zeolite with low pozzolanic activity. The main objective of this work is to advance the understanding of the factors that govern the quality and performance of Portland cement modified with this zeolitic sandstone. For this work the structure was divided into three main stages, related to three specific objectives, so that the results are presented in the form of three scientific papers, described as follow: - Evaluation of the natural pozzolanic activity of the zeolitic sandstone to be used as mineral addition in the Portland cement. - The determination of which particle size provides the highest zeolite and smectite concentration, besides the calcination temperature that leads to a higher pozzolanic activity. - The establishing of the best amount of thermally activated zeolitic sandstone to be incorporated as a mineral addition in the Portland cement. During all phases, different instrumental techniques were used for the chemical and mineralogical characterization of the starting materials and products (sandstone + lime mortar, mortar with Portland cement + sandstone + Portland cement pastes sandstone), including: spectroscopy x-ray fluorescence, x-ray diffraction, thermal analysis and scanning electron microscopy. Heat-flow calorimetry assays were carried out to evaluate the physical properties, besides mechanical testing of compressive strength of cement mortars Portland. In the first stage of the experimental program, the zeolitic sandstone was sieved into different granulometric fractions in order to remove the inert phases (quartz and other minerals), and concentrate the zeolite for further pozzolanic assays. In the second stage, after the first characterization of the samples, we used the zeolitic sandstone that passed in the # 200 and # 325 sieves and calcined at temperatures of 150° C, 300° C and 500° C. Finally, in

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

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