

TERRAS DIATOMÁCEAS: UMA POZOLANA NATURAL NA BACIA DO PARANÁ, ESTADO DE SÃO PAULO

Tarcísio José MONTANHEIRO

Jorge Kazuo YAMAMOTO

Lilia Mascarenhas SANT'AGOSTINO

Yushiro KIHARA

Márcia Mika SAITO

RESUMO

A prospecção de materiais pozolânicos na Bacia do Paraná, Estado de São Paulo, identificou uma rocha sedimentar composta essencialmente de espículas silicosas de esponjas e frústulas silicosas, que é conhecida como terra diatomácea ou simplesmente “pó-de-mico”. Tais esqueletos silicosos apresentam propriedades pozolânicas à medida que eles reagem com o hidróxido de cálcio formando uma massa cimentícia. Nesse trabalho são apresentadas as técnicas analíticas relativas à prequalificação e quantificação de materiais pozolânicos. Além disso, análises por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura são também apresentados nesse artigo. Amostras selecionadas compostas essencialmente de esqueletos silicosos submetidas aos testes de reatividade pozolânica com cal apresentaram resistências à compressão superiores a 6 MPa. Embora essas rochas possam ser consideradas pozolanas naturais, elas não podem suprir as necessidades de uma indústria cimenteira. Por outro lado, elas podem ser usadas como matéria prima para a fabricação manual de tijolos, que é um fator importante para manter a população rural no campo.

Palavras-chave: Pozolana, terras diatomáceas, esponjilite.

ABSTRACT

Prospection of pozzolanic materials in the Paraná Basin, State of Sao Paulo, identified a sedimentary rock composed essentially of siliceous spicules of sponges and of siliceous frustules, known as diatomaceous earth. Such siliceous skeletons present pozzolanic properties as they react with calcium hydroxide forming a cementitious material. We present analytical techniques for preliminary qualification and quantification of pozzolanic materials. Besides, X ray diffraction and scanning electron microscope analyses for diatomaceous earth are also examined. Selected samples composed essentially of siliceous skeletons submitted to pozzolanic reactivity tests with lime mortar gave compressive strengths at 7 days greater than 6 MPa. Although these rocks can be considered as natural pozzolans, they cannot fulfill the needs of the cement industry. On the other hand, they can be used as raw materials for manual brick fabrication, which is an important issue to stabilize rural populations.

Keywords: Pozzolan, diatomaceous earth, spongolite.

1 INTRODUÇÃO

As terras diatomáceas se destacam como sendo uma das principais substâncias naturais pozolânicas, ou seja, portadoras de um componente mineral ativo – opala – para uma reação pozolânica. Elas foram identificadas e caracterizadas

tecnologicamente com estas propriedades por MONTANHEIRO (1999), durante trabalho de prospecção estratégica na Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo. Os materiais pozolânicos possibilitam a produção de cimentos especiais com menor consumo de energia e, portanto, menor custo de fabricação. Além disso, à medida que uma parcela do

clínquer Portland possa ser substituída por materiais pozolânicos, há, conseqüentemente, o aumento da vida útil do jazimento calcário, bem como dos equipamentos de produção e, sobretudo, os incommensuráveis ganhos ambientais. Nesse sentido, YAMAMOTO *et al.* (1997) apresentam os benefícios ambientais decorrentes da substituição de parte do clínquer Portland por materiais pozolânicos.

Neste artigo são apresentados os resultados das etapas de um trabalho prospectivo de pozolanas naturais no Estado de São Paulo, direcionado para as regiões de Casa Branca, Leme e Araçatuba (Figura 1), pré-selecionadas após análise da literatura especializada. As duas primeiras áreas inserem-se na Depressão Periférica e, a outra, no Planalto Ocidental.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MATERIAIS POZOLÂNICOS

Pozolanas são substâncias naturais ou artificiais, de composição silicosa ou sílico-aluminosa, que, não sendo por si só cimentícias, reagem, porém, com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente resultando em compostos com propriedades cimentícias.

Os materiais pozolânicos podem ser classificados em dois grandes grupos: naturais e artificiais, embora existam controvérsias no tocante à classifi-

cação de certos tipos de pozolanas, como das argilas calcinadas que, segundo alguns autores, são dadas como naturais e, segundo outros, como artificiais. O ponto crucial da questão está em classificar uma rocha cujas propriedades pozolânicas são realçadas com o tratamento térmico. MALQUORI (1960), MASSAZZA (1976), ABNT (1991) e KITSOPOULOS & DUNHAM (1996), entre outros, inclusive os presentes autores, classificam como pozolanas naturais todas as rochas portadoras de atividade pozolânica natural. Por outro lado, MIELENZ *et al.* (1951), MEHTA (1987) e ACI (1994), entre outros autores, admitem como pozolanas naturais também os produtos da calcinação dessas rochas. Se há controvérsia no que se refere à abrangência da qualificação das pozolanas naturais, ela inexistente no tocante à classificação de subprodutos industriais como pozolanas artificiais.

Dependendo de sua origem, as pozolanas naturais apresentam variações consideráveis nas suas propriedades à medida que variam os componentes ativos das rochas, suas características físicas e mineralógicas. A forma, finura, distribuição do tamanho das partículas, densidade e composição mineralógica das pozolanas naturais são também fatores que influenciam na reação pozolânica e, conseqüentemente, no resfriamento e no desenvolvimento da resistência do concreto (ACI 1994). A reação pozolânica se desencadeia devido à reatividade da

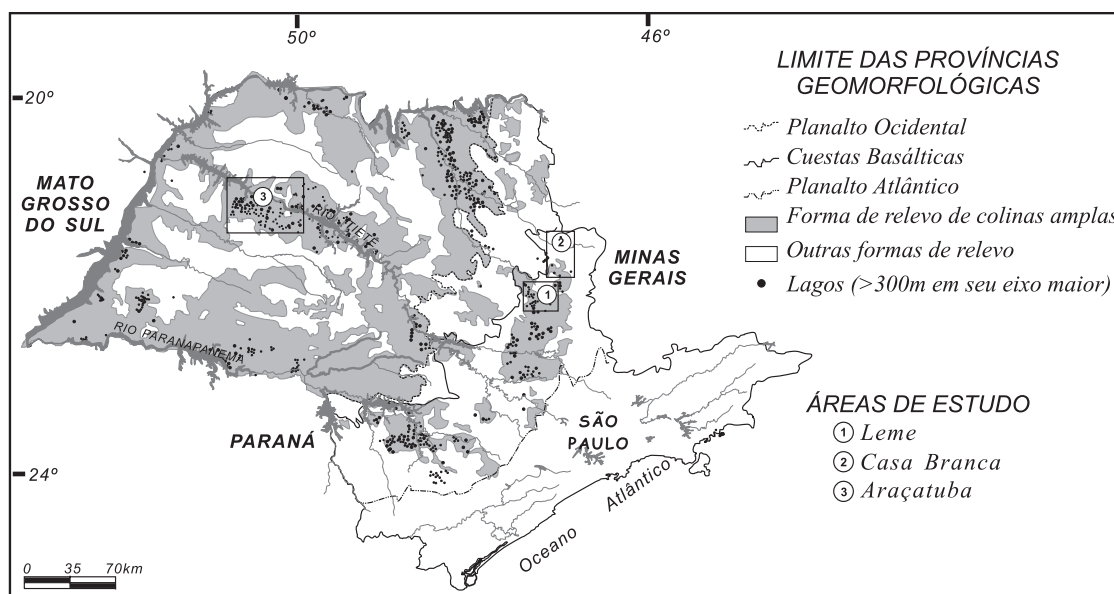


FIGURA 1 - Principais lagos do Estado de São Paulo (modificado de MOTTA *et al.* 1986) e limites das províncias geomorfológicas (PONÇANO *et al.* 1981).

sílica e da alumina com o hidróxido de cálcio, motivada pela fraqueza e instabilidade de suas ligações estruturais no material original - caso do vidro vulcânico ou das argilas calcinadas (MALQUORI 1960).

Tomando como referência a composição química e mineralógica das próprias pozolanas, MIELENZ *et al.* (1951) as classificaram quanto à sua atividade-tipo (Tabela 1), a qual foi expressa pela afinidade e intensidade de reação do hidróxido de cálcio com o tipo de componente ativo presente no composto mineralógico, em presença da água, independentemente da origem da rocha.

TABELA 1 - Classificação de materiais pozolânicos, conforme a sua atividade-tipo (MIELENZ *et al.* 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	Zeólita
5	Óxidos de alumínio hidratados
6	Não pozolânico

Nesta classificação foram colocadas em destaque as pozolanas de Atividade-Tipo-2 incluindo-se diatomitos, “cherts” e folhelhos opalinos devido à atividade da opala, os quais se comportam como dos mais reativos de todas as pozolanas naturais.

3 USOS DAS POZOLANAS

As pozolanas de origem natural têm sido usadas na composição do concreto de várias obras de engenharia de vulto nos Estados Unidos, assim como em edificações e produtos manufaturados de concreto, quando elas estão em locais acessíveis. Os usos das pozolanas de origem natural são mais amplamente difundidos na Europa do que nos Estados Unidos (ACI 1994). Hoje em dia, as pozolanas naturais têm sido usadas pelas concreteiras da mesma maneira como a cinza volante. Por outro lado, as pozolanas naturais podem entrar na composição do cimento Portland como aditivos dando origem ao cimento Portland Pozolânico.

Ainda, segundo ACI (1994), nas escavações arqueológicas, realizadas na antiga cidade de Camiros, Ilha de Rhodes, Grécia, durante os anos de 1970, foi descoberto um reservatório de água, com capacidade para 600 metros cúbicos, construído com uma argamassa de cal e pozolana natural. Este reservatório data de 600 aC e esteve em uso até os anos 300 aC, quando foi substituído por um novo sistema hidráulico de água subterrânea, no sul de Doric Stoa. Por quase três milênios, esse reservatório de água tem sido conservado em condições muito boas.

Argamassas como essas ficaram famosas por terem composição de seis partes de terras Santorim, duas de cal e uma de areia fina; foram usadas como os primeiros cimentos hidráulicos em aquedutos, pontes e construções de todo tipo. Algumas dessas obras ainda se conservam ao longo da costa da Itália, Grécia, França, Espanha e nos portos do Mar Mediterrâneo. Muitas foram erigidas por gregos e romanos há mais de 2000 anos. Exemplos são os aquedutos de Roma, o Canal de Suez no Egito construído em 1860, o Canal Corinthian em 1880, os muros do mar e estruturas marinhas nas ilhas do Mar Egeu, na Síria, Nauplion, etc., e os portos da Alexandria no Egito, e no Mar Negro. Todas essas obras evidenciam, suficientemente, a durabilidade do cimento cal-pozolana sob condições de intemperismo. Nos dias atuais, muitos monumentos romanos de várias partes da Europa, permanecem como tributo à eficiência das argamassas cal-pozolana (ACI 1994).

Se, por todo o mundo, são inúmeros os trabalhos divulgados sobre materiais pozolânicos, no Brasil, apesar das grandes vantagens apontadas para o seu uso, a literatura disponível a respeito deles é reduzida e recente.

O interesse inicial por esses materiais surgiu com a instalação da primeira fábrica de cimento no Brasil, em 1926; cresceu posteriormente com a busca de alternativas de menor custo e racionalização de energia elétrica para a sua produção e, ultimamente, com a conscientização popular sobre os efeitos da poluição ambiental.

Assim, a partir de 1952, a indústria cimenteira nacional, utilizando-se de escórias de alto-forno provenientes da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), passou a adicioná-la ao cimento Portland na fábrica da Cimento Tupi, instalada na cidade de Volta Redonda (RJ). Por outro lado, só em 1969, os cimentos pozolânicos começaram a ser produzidos comercialmente no Rio Grande do Sul, por iniciativa da S.A. Indústria Química Francisco Matarazzo, aproveitando as cinzas volantes coletadas na Termoelétrica de Charqueadas (MARCiano JR. *et al.* 1996).

As pozolanas de argila calcinada foram fabricadas a partir de 1965, em Jupiá, pelas Centrais Elétricas de Urubupungá (CELUSA) sob orientação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), segundo relata CASTRO SOBRINHO (1970).

Na história do uso de pozolanas naturais no Brasil, a produção de cimento Portland pozolânico deveu-se ao Grupo João Santos, o qual utilizou rochas vulcânicas ácidas e subordinadamente diatomitos (BATTAGIN 1987).

4 TERRAS DIATOMÁCEAS: GENERALIDADES

“Pó-de-mico” ou simplesmente “mico”, “estopa” ou “sapóleo” são denominações populares que reconhecem os esponjilitos ou terras diatomáceas em todo o interior do Estado de São Paulo. Elas são também denominadas como *Kieselguhr* (Alemanha), *Moler* (Dinamarca), *Trípoli* (Rússia) e *Gais* (França), as quais constituem um grupo de pozolanas caracterizadas por materiais de origem organogênica (MEHTA & MONTEIRO 1994). As diatomáceas são organismos fotossintetizadores que se revestem de uma carapaça ou frústula de sílica não cristalina (CAMPOS & SANTOS 1984); vivem numa grande variedade de ambientes aquáticos, desde o de águas doces ou salobras até os de regiões francamente marinhas. Muitas espécies não estão restritas somente a certos ambientes, caracterizados por determinada temperatura e propriedades químicas, como salinidade e pH, mas também a seus respectivos modos de vida ou hábito.

Embora, no tempo, o registro delas ocorra do Pré-Cambriano ao Recente, preservam-se somente os depósitos recentes em face da influência destrutiva que fatores diagenéticos e metamórficos exercem sobre as microestruturas (IPT 1984). Ainda segundo IPT (1984), a formação de depósitos de diatomito depende da existência de condições ambientais propícias num período de tempo adequado para permitir uma acumulação significativa de frústulas silicosas. A sedimentação, no fundo dos lagos, das frústulas de diatomáceas mortas dá origem a depósitos minerais, os quais podem ser constituídos, quase que exclusivamente, tanto por frústulas silicosas como por uma mistura delas com argila, principalmente caulínicas.

O diatomito ou esponjilito é uma rocha de aspecto pulverulento, leve, composta de carapaças de algas microscópicas ou frústulas de esponjiários, que variam de 10 a 500 micra, cuja estrutura é de sílica amorfa hidratada. Incluem ainda, pequenas

quantidades de substâncias inorgânicas como alumina, ferro e metais alcalinos, quantidades variáveis de matéria orgânica e componentes comuns de litologias sedimentares como, por exemplo, areia, silte e argila (IPT 1984).

Elas podem ser aplicadas para as mais diversas finalidades, as quais, segundo CAMPOS & SANTOS (1984), incluem: a) filtração industrial; b) isolante térmico e acústico; c) catalisadores; d) absorventes; e) cargas; f) abrasivos; g) indústria farmacêutica; h) indicadores estratigráficos; i) indústria química; j) materiais de construção; e l) pozolanas. Dentre as aplicações mencionadas, as terras diatomáceas podem ser utilizadas como pozolanas naturais, devido às suas características físicas e químicas. Dependendo do próprio grau de pureza, dada pela porcentagem de frústulas, elas podem ser misturadas diretamente ao cimento, em substituição a uma parcela do clínquer Portland, ou então, adicionadas após tratamento térmico.

Esses materiais são altamente reativos à cal, mas sua microestrutura (angulosidade e alta porosidade) é responsável por um consumo elevado de água, prejudicial à resistência e durabilidade do concreto (METHA & MONTEIRO 1994). Além disso, depósitos de diatomito, tais como o *Moler* da Dinamarca, contêm geralmente grandes quantidades de argila, silte e areia fina, e, por isso, devem ser termicamente ativadas antes de serem empregadas com o propósito de aumentar a atividade pozolânica (METHA & MONTEIRO 1994).

É preciso ressaltar, contudo, que além das aplicações industriais das terras diatomáceas, há também aplicações na fabricação artesanal de tijolos cerâmicos.

5 CONTEXTO GEOLÓGICO- GEOMORFOLÓGICO

Os alvos pesquisados nas Áreas 1 e 2 (Figura 1), respectivamente regiões de Leme e Casa Branca, estão posicionados nos domínios da Depressão Periférica onde predominam formas de relevo do tipo colinas amplas e, secundariamente, planícies aluvionares bem desenvolvidas, associadas aos trechos meandantes do Rio Moji-Guaçu (MELO & PONÇANO 1983, IPT 1981, MOTTA *et al.* 1986, MELO 1995). Essas áreas situam-se na borda leste da Bacia do Paraná, onde o ambiente geológico (Figuras 2 e 3) é representado por conjuntos litológicos permo-carboníferos do Grupo Tubarão: Formação Aquidauana (CPa - arenitos vermelho-arroxeados, médios a grossos, feldspáticos e, subordinadamente,

arenitos finos) e Formação Tatuí (Ptt - siltitos, arenitos finos em parte concrecionados, calcários, sílex; cor vermelho-arroxeados na parte inferior e esverdeada na superior), segundo IPT (1981) e MELO (1995). Afloram ainda argilitos, folhelhos e siltitos cinza, arroxeados ou avermelhados que constituem parte dos depósitos que compõem a Formação Corumbataí. Ocupando extensas áreas, também se expõem os basaltos e diabásios do magmatismo Serra Geral. A sedimentação neoceno-zóica é muito expressiva nas áreas de estudo e estão representadas, principalmente, por depósitos colúvio-eluviais areno-argilosos em topos e rampas de colinas amplas, compreendendo extensas coberturas incoesas sem estruturas sedimentares, com freqüentes níveis basais rudáceos (MELO 1995).

O quadro 1 apresenta as características principais das lagoas amostradas nas Áreas 1 e 2.

A Área 3 (Figura 1) abrange os municípios de Araçatuba, Guararapes, Birigüi, Penápolis e Barbosa onde as unidades litoestratigráficas que ocorrem na área de estudo inserem-se entre as seqüências

sedimentares-magmáticas neojurássico-eocretácea e neocretácea (MILANI *et al.* 1994) representadas pelos grupos São Bento e Bauru (Figura 4). Os basaltos da Formação Serra Geral afloram principalmente ao longo dos vales do Rio Tietê e seus principais tributários. Ocupando praticamente 95% da área de interesse, segundo IPT (1984), afloram sedimentos do Grupo Bauru representados, predominantemente, pela Formação Adamantina (Ka), redefinida recentemente por FERNANDES (1998) como Formação Araçatuba, e, subordinadamente pela Formação Santo Anastácio. A primeira é constituída por lamitos siltosos a arenosos muito finos, de cor cinza-esverdeada, em estratos tabulares e maciços, enquanto que a Formação Santo Anastácio constitui-se por arenitos quartzosos marrom arroxeados claros, com fração siltica subordinada, aspecto maciço e com freqüente cimentação e concrecionamento carbonático. Depósitos arenosos, areno-argilosos e conglomeráticos ocorrem preferencialmente como manchas isoladas ou ao longo dos vales dos principais rios da região.

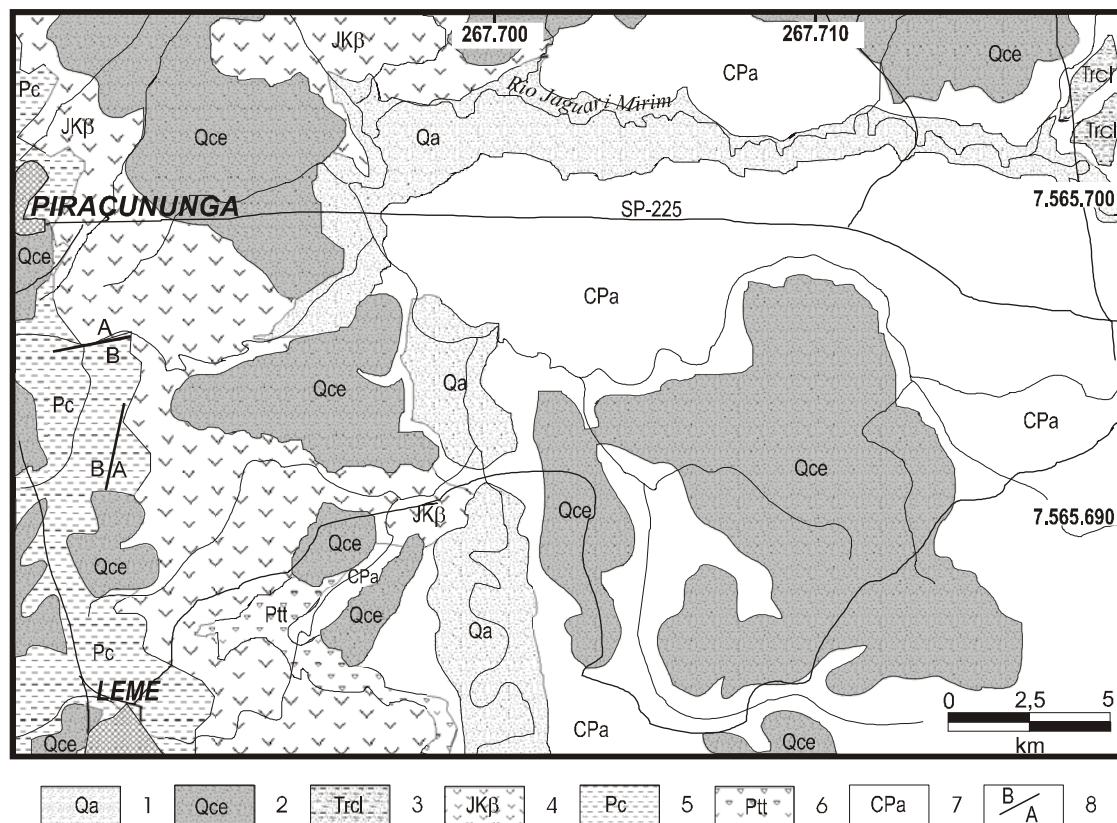


FIGURA 2 - Mapa geológico da Área 1, região de Leme/SP (MELO 1995). 1. Depósitos aluvionares; 2. Depósitos colúvio-eluviais; 3. Formação Rio Claro; 4. Intrusivas básicas; 5. Formação Corumbataí; 6. Formação Tatuí; 7. Formação Aquidauana; 8. Falhas.

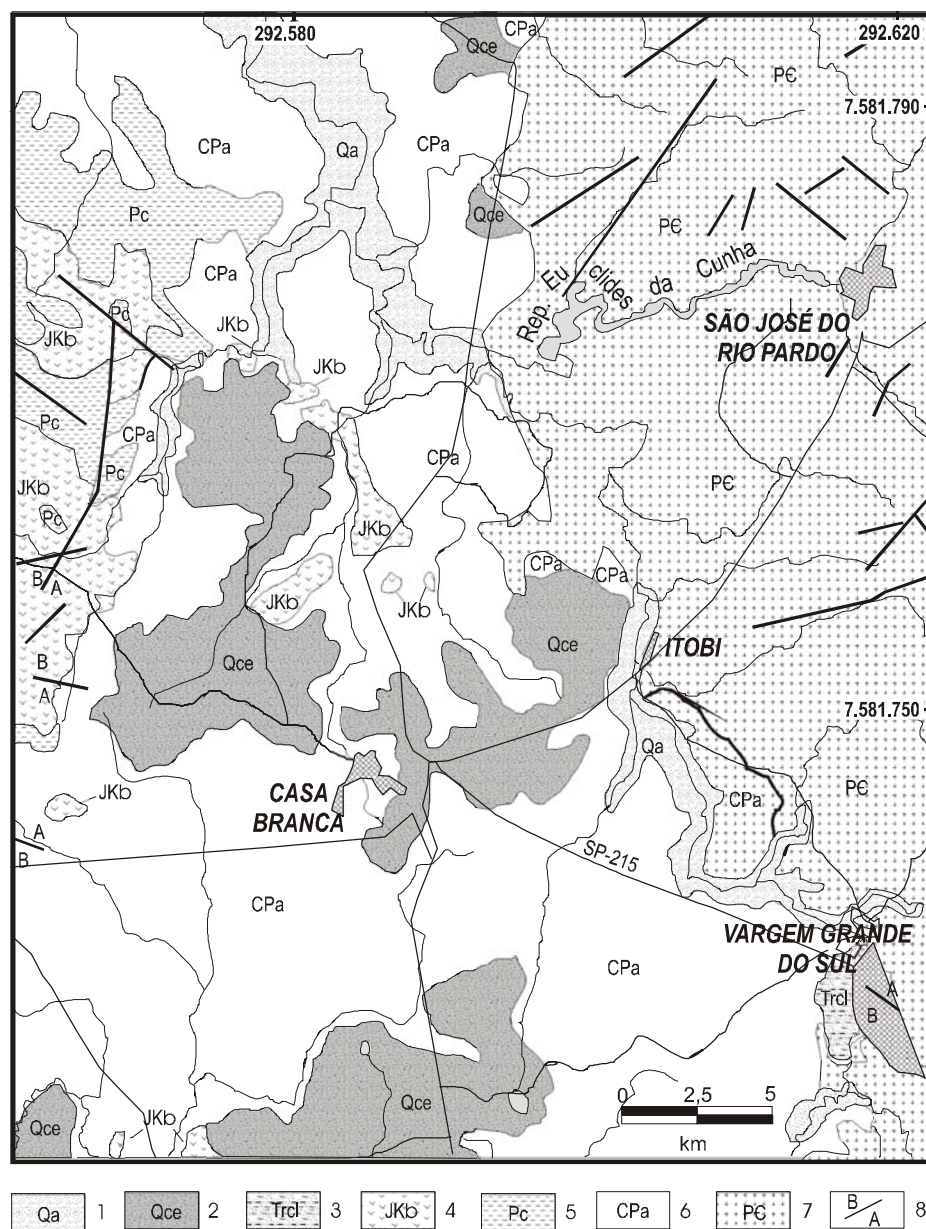


FIGURA 3 - Mapa geológico da Área 2, região de Casa Branca/SP (MELO 1995). 1. Depósitos aluvionares; 2. Depósitos colúvio eluviais; 3. Formação Rio Claro; 4. Intrusivas básicas; 5. Formação Corumbataí; 6. Formação Aquidauana; 7. Embasamento cristalino; 8. Falhas.

QUADRO 1 - Síntese das características das lagoas amostradas nas Áreas 1 e 2.

Área	1	2
Lagoas pesquisadas	17	03
Cota altimétrica das lagoas	600	600
Provincia Geomorfológica	Depressão Periférica	Depressão Periférica
Feições de relevo	Colinas Amplas	Colinas Amplas
Clima	Tropical Quente	Tropical Quente
Substrato geológico	Depósitos Neocenoicos	Formação Aquidauana

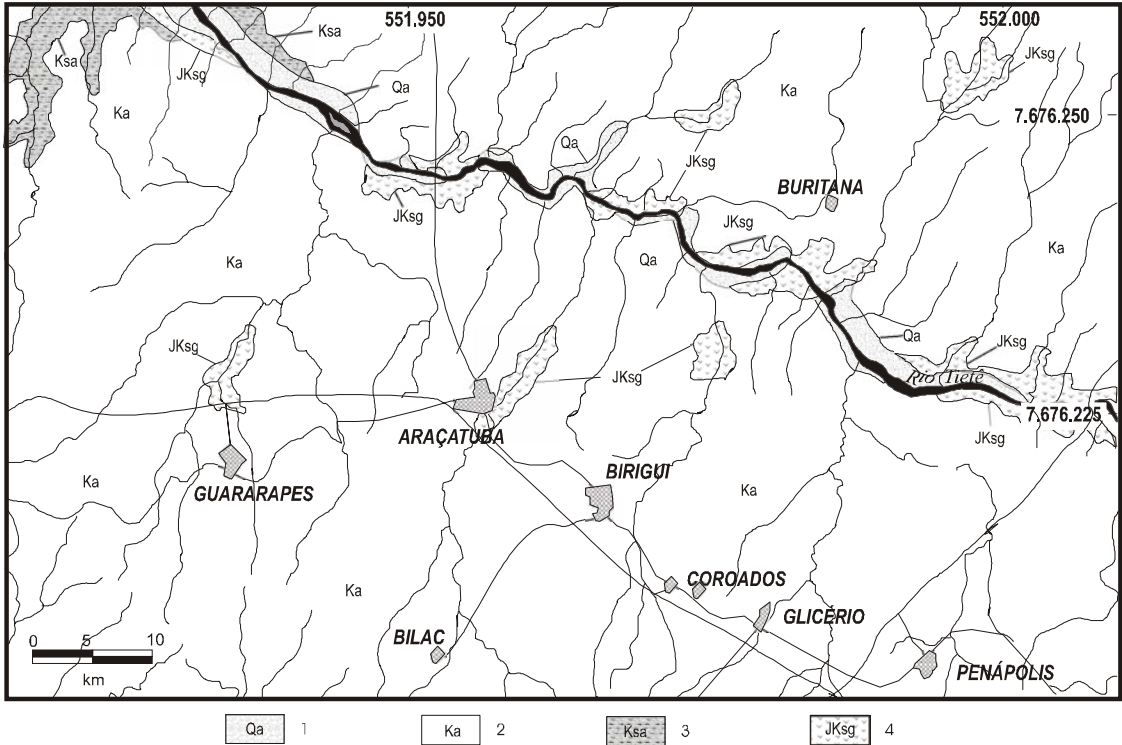


FIGURA 4 - Mapa geológico da Área 3, região de Araçatuba/SP (IPT 1981). 1. Depósitos aluvionares; 2. Formação Adamantina; 3. Formação Santo Anastácio; 4. Formação Serra Geral.

QUADRO 2 - Síntese das características das lagoas amostradas na Área 3.

Área	3
Lagoas pesquisadas	13
Cota altimétrica das lagoas	400
Província Geomorfológica	Planalto Ocidental
Feições de relevo	Colinas Amplas
Clima	Tropical Quente
Substrato geológico	Formação Adamantina

No quadro geomorfológico paulista, a área de interesse inclui-se na Província Geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista, caracterizado por relevos monótonos de colinas e morrotes, da porção oriental dos planaltos residuais de Marília-Garça-Echaporã e Catanduva (PONÇANO *et al.* 1981, MELO & PONÇANO 1983). Com base na classificação do tipo de relevo (Colina Ampla e Colina Média) apresentada por esses autores, IPT (1984) posiciona os lagos interiores, alvos desse estudo, nos

interflúvios do relevo de Colinas Amplas e os associam como bacias isoladas ou como componentes das cabeceiras de drenagens de primeira ordem. Esses lagos comportam-se como pequenos “embaciamentos” cenozóicos continentais, de sedimentação essencialmente argilosa, com probabilidade de conter camadas com alta porcentagem de material biogênico (IPT 1984).

No quadro 2 tem-se as características principais das lagoas amostradas na Área 3.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos, desenvolvidos durante programa de prospecção superficial para materiais pozolânicos na porção interna da Bacia do Paraná (MONTANHEIRO 1999), no Estado de São Paulo, identificaram inúmeras lagoas ou “embaciamentos” com terras diatomáceas (Figura 1).

Com base na literatura geológica-geomorfológica e documentação cartográfica fez-se a amostragem em 32 lagos das áreas selecionadas, que estão ilustrados na figura 5. No campo, os trabalhos de amostragem consistiram da coleta de testemunhos de sondagem em intervalos litológicos distintos, que foram descritos macroscopicamente e estão representados nas seções dos furos de trado (Figura 6). O equipamento de perfuração utilizado foi um trado tipo concha, com 2,5” de diâmetro, não convencional (Figura 7).

Alíquotas representativas de cada intervalo amostrado foram analisadas mediante diferentes métodos incluindo-se o da análise química por ICP para os principais óxidos, por difração de raios X, quantificação de matéria orgânica e de organogênicos, e pozolanicidade com cal e com cimento.

O método de análise visual, em lupa binocular, foi usado para se estimar o porcentual de frústulas e espículas presentes nas alíquotas de material flutuado e afundado obtidos do ensaio de meio denso com líquido de densidade 2,5 g/cm³. A partir dessa avaliação visual foram selecionadas duas amostras com alto teor de espículas/frústulas (90 e 95%) identificadas, respectivamente, como TM-169 e TM-178.1 para os ensaios de confirmação de atividade pozolânica. Além delas, selecionou-se também uma amostra com cerca de 25 % de espículas/frústulas (TM-140.1) para os mesmos ensaios.

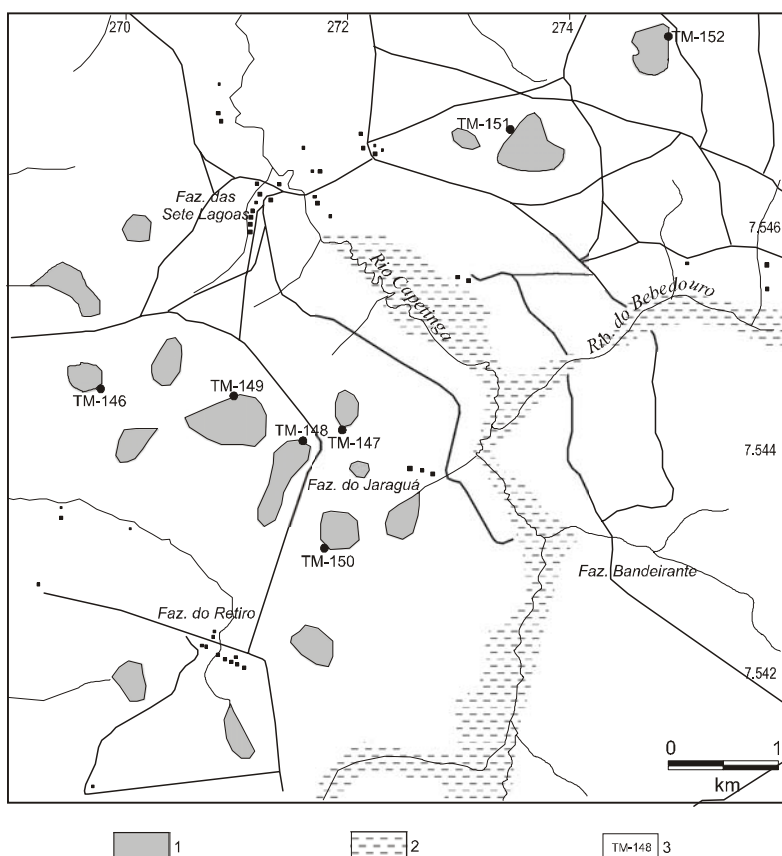


FIGURA 5 - Planta topográfica da Área 1, região de Leme/SP, ilustrando as lagoas onde se prospectou terras diatomáceas. Fonte: SF-23-Y-A-II-2, Rio Capetinga/SP, IBGE-1971, escala 1:50.000. 1. Lagoa; 2. Terreno sujeito à inundação; 3. Ponto amostrado.

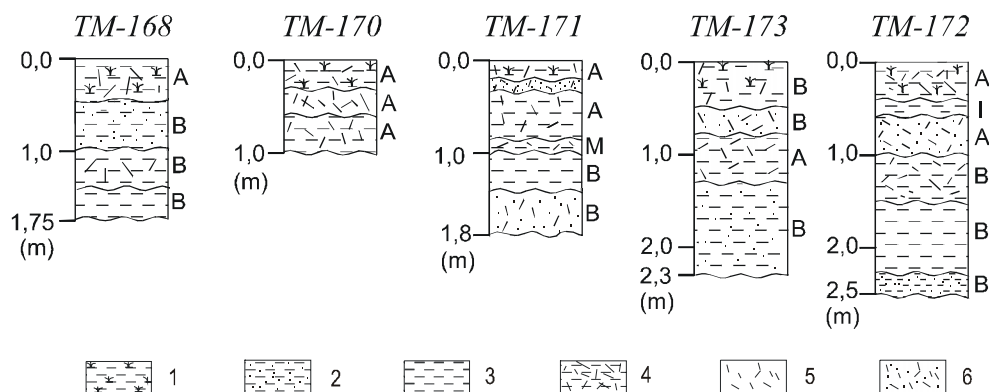


FIGURA 6 - Seções litológicas elaboradas para a Área 3, região de Araçatuba, a partir da descrição dos testemunhos da sondagem a trado; Classificação litológica de campo: 1. argila com matéria orgânica; 2. argila com areia fina; 3. argila compacta e plástica; 4. argila com esponjilito; 5. esponjilito; 6. areia com esponjilito; Estimativa visual de esponjilito e/ou frústulas (% em volume): A = alta (> 70%); M = média (50 – 70%); I = indeterminado (25 – 50%); B = baixa (< 25%).



FIGURA 7 - Amostragem em lago isolado. Lagoa do Boava, estrada Piraçununga-Aguai, Km 10, Piraçununga/SP.

7 RESULTADOS

Muito semelhantes às lagoas prospectadas nas regiões de Leme e Casa Branca, os 12 lagos que possibilitaram o desenvolvimento dos trabalhos de amostragem na região de Araçatuba, formam ecossistemas constituídos por lagoas fechadas, isola-

das ou meandros e lagos afogados associados às planícies de inundação da bacia hidrográfica do Rio Tietê. As lagoas possuem formato ovalado, com cerca de 900m de comprimento ao longo do eixo maior e 300m do menor. O perfil colunar típico da sequência sedimentar lacustrina (Figura 8), nas lagoas onde ocorrem microesqueletos silicosos, inicia-se por uma cama-

da de turfa com areia fina que pode variar desde poucos centímetros até 0,4 m de espessura. Segue-se uma fina camada argilo-arenosa de até 0,10 m e uma camada biogênica de até 0,60 m de espessura constituída por esponjilitos/diatomáceas e, subordinadamente, pequenas quantidades de argila. A camada subjacente, de até 1,0 m de espessura, é constituída por esponjilito com argila de cor avermelhada. Ainda, rumo à base da coluna há um espessamento das camadas argilosas com níveis arenosos, as quais sobrepõem uma camada arenosa – de até 2,5 m de espessura – com níveis argilosos e, acima do embasamento, argila compacta amarela. Alguns lagos desprovidos de cobertura vegetal expõem a camada de esponjilito como, por exemplo, na Fazenda Monte Verde, Município de Araçatuba (Figura 9; Amostra TM-169).

No cenário produtivo da construção civil regional, as lagoas acumularam depósitos de esponjilito e constituem fonte de matéria prima para várias olarias artesanais e semi-mecanizadas; seus produtos nobres são os tijolos, resistentes e muito leves (Figura 10).

Os depósitos organogênicos pesquisados nas três áreas de estudo foram representados por uma população de 136 amostras coletadas mediante sondagem com furos de trado as quais estão identificadas na tabela 2.

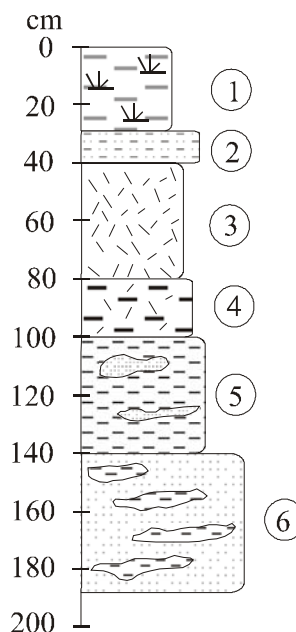


FIGURA 8 - Seção-tipo localizada na Rodovia Guararapes-Araçatuba (Olaria Rodolfo, amostra TM-171). 1. Depósito de matéria orgânica vegetal de cor preta com argila; 2. Camada argilo-arenosa cinza escura à clara; 3. Esponjilito cinza claro, mais argilo-arenoso no topo e na base, com textura terrígena; 4. Camada de esponjilito com argila de cor avermelhada; 5. Camada argilosa com níveis arenosos; 6. Camada arenosa com níveis argilosos.



FIGURA 9 - Exposição de camada de "pó-de-mico" de coloração esbranquiçada no interior de lagoas isoladas. Olaria do Sr. Jorge (Fazenda Monte Verde – amostra TM-169, Rodovia Araçatuba-Guararapes/SP).



FIGURA 10 - Fabricação artesanal de tijolos: produção média de 1500 tijolos/homem/dia (equivalente a R\$7,00/dia em 1997). Olaria do Tim, Penápolis/SP.

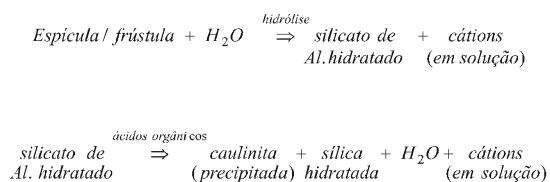
TABELA 2 - Características físicas dos pontos de amostragens dos depósitos organogênicos.

Área	1	2	3
Furos a trado	18	4	12
Profundidade total(m)	53,9	15,2	14,4
Número de amostras	78	21	37
Lagoas perfuradas	17	3	12
Profundidade média dos furos (m)	2,9	3,8	1,2

Os dados mostram profundidade média variável para cada área pesquisada, a qual se deve ora às dificuldades na execução dos furos a trado ora à pequena espessura de tais depósitos.

Os resultados das análises químicas encontram-se na tabela 3. Como se pode verificar, a sílica é o componente químico principal desses materiais. Secundariamente aparece a alumina devido, principalmente, à caulinita. Nos resultados apresentados pela amostra TM-178, observa-se que o teor de alumina aumenta à medida que se aprofunda o furo, devido à presença da caulinita. Em todas as lagoas pesquisadas, observou-se que a terra diatomácea é preservada somente nos primeiros dois metros da coluna sedimentar. Quando a terra diatomácea é so-

terrada ocorre a sua transformação para caulinita, explicada, provavelmente, por um mecanismo idealizado por BOHOR & TRIPLEHORN (1993), como se segue:



Segundo esse mecanismo, supõe-se que a sílica reativa das espículas e frústulas, quando em contato com a água, sofra hidrólise, forme silicato de alumínio e deixe cátions em solução. Os ácidos

TABELA 3 - Componentes químicos de amostras representativas dos intervalos amostrados nos depósitos organogênicos das Áreas 1 e 3. Maiores constituintes expressos em % pelo método de absorção atômica. PPC= perda ao fogo em %.

Nº DA AMOSTRA	PPC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	V ₂ O ₅	ZrO ₂
ÁREA 1 (REGIÃO DE LEME)															
TM-140-1	2,99	86,17	8,48	0,76	-0,01	0,04	-0,01	0,06	0,01	0,12	1,31	0,02	-0,01	-0,01	0,08
TM-140-2	2,79	87,57	7,1	0,93	-0,01	0,02	-0,01	0,06	0,01	0,32	1,13	0,01	-0,01	-0,01	0,09
TM-140-3	1,98	88,47	7,04	0,88	-0,01	0,04	-0,01	0,08	0,01	0,31	1,11	0,01	-0,01	0,01	0,07
TM-140-4	2,37	87,8	7,33	0,92	-0,01	0,02	-0,01	0,07	0,01	0,21	1,18	0,02	-0,01	-0,01	0,1
ÁREA 3 (REGIÃO DE ARAÇATUBA)															
TM-169	0,79	92,98	1,96	1,72	0,1	0,07	0,12	0,45	0,04	-0,01	0,73	0,99	-0,01	-0,01	0,09
TM-178-1	3,24	90,24	4,29	0,78	0,1	0,08	0,05	0,26	0,02	0,01	0,61	0,3	-0,01	-0,01	0,03
TM-178-2	4,58	78,79	12,19	1,4	0,16	0,11	0,03	0,2	0,02	-0,01	1,66	0,72	-0,01	0,02	0,13

orgânicos produzidos pela matéria orgânica agem como catalisadores, transformando o silicato de alumínio em caulinita. Por esse motivo, as espículas e frústulas não são encontradas em níveis mais profundos da seção sedimentar dos fundos de lagoas. Assim, passa-se de terras diatomáceas quase puras – com mais de 90% de frústulas – para terras diatomáceas impuras com pequena quantidade de material organogênico e mais argila. Entretanto, isso não impede a sua utilização pela indústria do cimento, pois o material argiloso (caulinita) pode ser calcinado a 600° C, por exemplo, e ter assim a sua propriedade pozolânica ativada. A propósito, este processo de ativação térmica produz pozolanas com excelentes desempenhos mecânicos (resistência à compressão), como foi estudado em detalhe por ZAMPIERI (1989 e 1993).

Nas amostras selecionadas procedeu-se à identificação das fases minerais por difração de raios X, conforme os difratogramas apresentados na figura

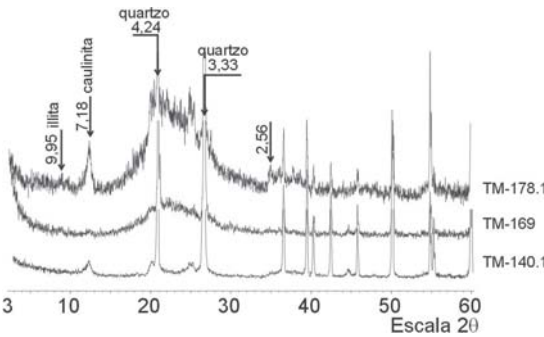


FIGURA 11 - Difratogramas de raios X de esponjilitos mostrando uma banda de material amorfo no intervalo 2θ de 18 a 32°

11, respectivamente para as amostras TM-140.1, TM-169 e TM-178.1.

Os principais componentes mineralógicos identificados na amostra TM-169 são quartzo e caulinita. Por outro lado, verifica-se que as amostras TM-140.1 e TM-178.1 contêm illita, além dos componentes minerais observados anteriormente. Contudo, a feição marcante dos difratogramas TM-169 e TM-178.1 é a

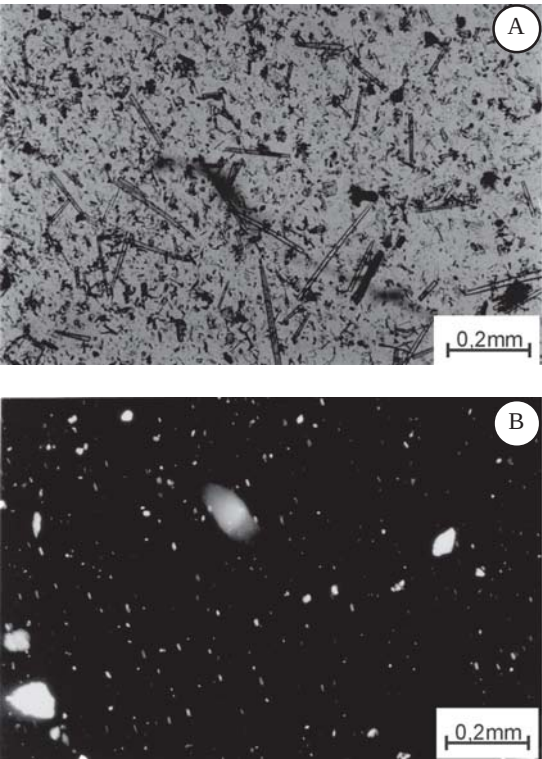


FIGURA 12 - Fotomicrografias de espículas de esponjas. (A) polarizadores paralelos; (B) polarizadores cruzados, mostrando caráter isotrópico das espículas.

presença de uma banda de material amorfo no intervalo 2θ de 18 a 32° (sílica amorfa do esponjilito). Estudados ao microscópio de luz refletida, as espículas apresentam-se isotrópicas, conforme mostra a figura 12 (a e b).

Ao microscópio eletrônico de varredura esta associação organogênica, apesar de apresentar a

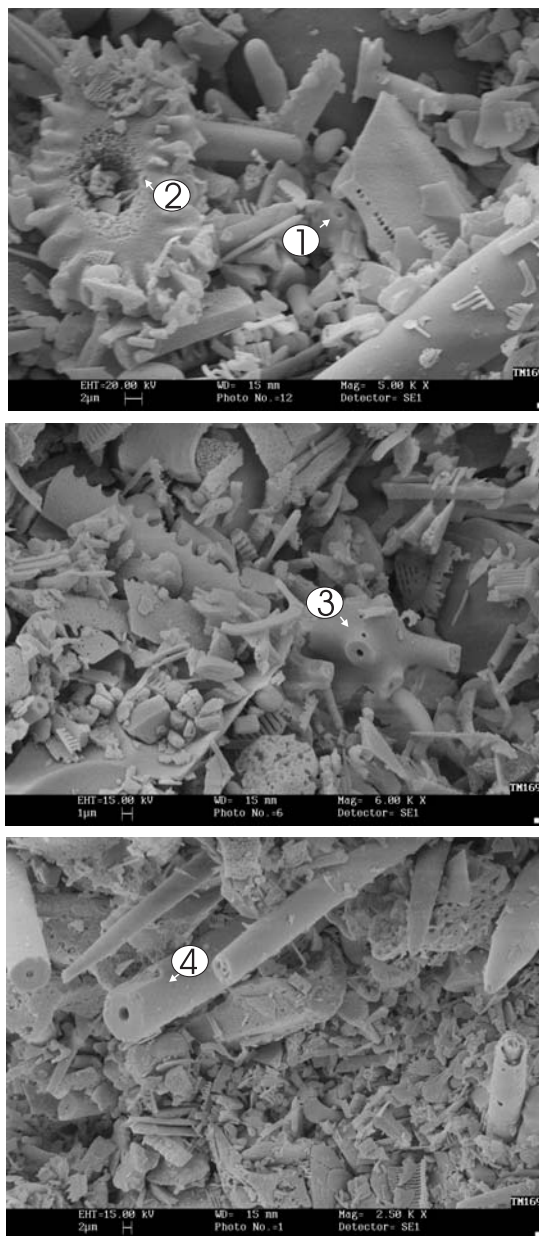


FIGURA 13 - Aspecto geral da associação organogênica, com espículas e diatomáceas. Colaboração da Dra. Cecília Volkmer Ribeiro (Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul). 1. Rótula inferior de gemmosclera de *Metania spinata*; 2. Rótula de gemmosclera de *Dosilia pydanieli*; 3. Peça central de gemmosclera de *Dosilia pydanieli*; 4. Megasclera de *Corvomeyenia thermi*.

mesma composição química (sílica amorfa), diferenciava-se na origem e nas formas: algas diatomáceas geralmente mostram formas naviculares ou cêntricas enquanto que as espículas de esponjiários caracterizam-se por micro-tubos aciculares, conforme ilustração na figura 13.

Com a finalidade de confirmar os produtos da reação pozolânica, uma pasta preparada com hidróxido de cálcio + esponjilito foi submetida a um período de cura. A composição dessa pasta manteve a proporção em massa de uma parte de hidróxido de cálcio para duas de esponjilito. A cura foi feita em estufa à temperatura constante de 30° C durante 7 dias. O material curado foi moído e analisado por difração de raios X (Figura 14). Nessa figura é possível verificar, pelo difratograma da pasta curada, que a banda amorfa dada pelo esponjilito é significativamente atenuada, assim como também ocorre a formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) – um produto da reação química do hidróxido de cálcio + sílica amorfa de espículas e frústulas. Esta figura mostra ainda que a reação química foi interrompida a 7 dias de cura, conforme metodologia desenvolvida pelo autor sênior deste trabalho (MONTANHEIRO 1999), uma vez que a portlandita (hidróxido de cálcio) não foi totalmente consumida e, portanto, a reação química ainda continua.

Quando a pasta curada foi submetida à análise por microscopia eletrônica de varredura houve a possibilidade de se obter a imagem que está registrada na figura 15. Essa figura é bastante didática e mostra a reação pozolânica se processando junto a uma espícula de esponja ainda preservada destacando-se o silicato de cálcio hidratado que a preen-

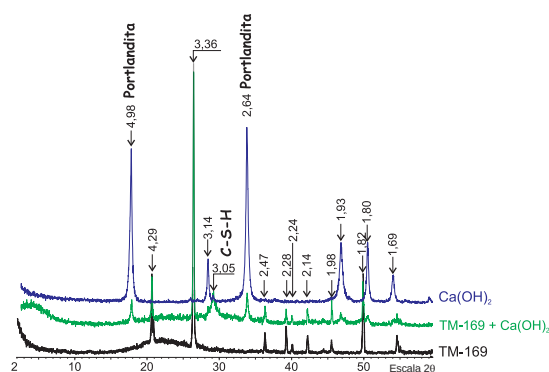


FIGURA 14 - Difratogramas de raios X da amostra TM-169 natural, com hidróxido de cálcio após 7 dias e do hidróxido de cálcio-PA.

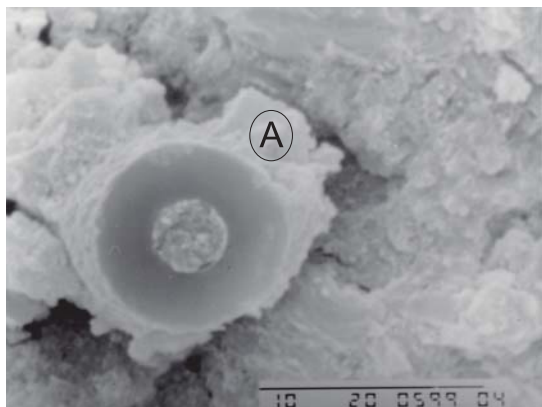


FIGURA 15 - Detalhe de uma espícula, em corte transversal, na pasta de hidróxido de cálcio observada na imagem do microscópio eletrônico de varredura.

che e circunda. À medida que se desenvolve a reação pozolânica a espícula de esponja será, provavelmente, consumida. É preciso ressaltar que o consumo máximo de hidróxido de cálcio ocorre a 7 dias de cura, mas o consumo total pode chegar a 180 dias, conforme observou LEA (1970).

A fim de confirmar o produto neoformado, o ponto assinalado na figura 15 foi analisado quimicamente com raios X por energia dispersiva - EDS (Figura 16). Como se pode verificar nesta figura, o material neoformado que começa a preencher e envolver os espaços vazios da espícula é um silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Os ensaios de confirmação de atividade pozolânica com cal e com cimento foram realizados pelo Laboratório de Ensaios de Concreto da Associação Brasileira de Cimento Portland, de acordo com as normas vigentes nas NBR 5751/92 (ABNT 1992a) e NBR 5752/92 (ABNT 1992b). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.

Apesar de as normas NBR 5751/92 (ABNT 1992a) e NBR 5752/92 (ABNT 1992b) não mencionarem o limite de finura do material ensaiado, admitiu-se um resíduo máximo de 20% na peneira de #325 (45µm), conforme prescrito na norma ASTM C 595M-97 (ASTM 1997).

É oportuno lembrar a importância da finura e da área específica como características físicas, uma vez que, juntamente com a composição química da amostra, elas melhoram a intensidade e velocidade da reatividade química com o hidróxido de cálcio e, conseqüentemente, a resistência mecânica da pozolana com cal e cimento.

Com base nos resultados obtidos as amostras TM-169 e TM-178.1, que apresentaram resistência a compressões superiores a 6,0 MPa a 7 dias, podem

ser consideradas pozolanas naturais. Conforme os resultados apresentados, verifica-se que o teor de espículas/frústulas é o fator preponderante na reatividade pozolânica. A amostra TM-140.1 foi ensaiada com a finalidade de se testar o limite inferior, contudo não foi possível realizar maior número de ensaios com o objetivo de determinar a quantidade mínima e/ou para levantar uma reta de regressão, devido aos altos custos envolvidos. A difração de raios X revelou-se, no caso de amostras de materiais organogênicos, como uma ferramenta valiosa para fins de prequalificação da atividade pozolânica.

8 CONCLUSÃO

Os materiais organogênicos prospectados no Estado de São Paulo são encontrados em lagos de pequenas dimensões (não atingem meio Km²) existentes na Depressão Periférica e no Planalto Ocidental. Na região de Leme-Casa Branca formaram-se, preferencialmente, sobre a Formação Aquidauana e sedimentos continentais quaternários; no Planalto Ocidental, região de Araçatuba, aparecem associados à Formação Araçatuba. Na realidade, a formação das lagoas não depende do substrato geológico propriamente dito, mas decorre, mais freqüentemente, da existência de uma camada subjacente impermeável e, sobretudo, do clima. Além disso, observou-se que as espículas e frústulas são semelhantes em todas as regiões pesquisadas.

Esses materiais, constituídos por espículas e frústulas de tamanho micrométrico possuem aspecto terrígeno, com ocorrência de análogo aspecto em toda a área do embaciamento topográfico e se situam sempre na camada superficial do registro sedimentar, com espessura inferior a 1 metro e em quantidade interessante para o aproveitamento. As amostras analisadas na parte inferior da seção não revelaram a presença de material organogênico, embora existam alguns fragmentos dele, como foram observados em lupa binocular. Na realidade, as espículas e frústulas em virtude de sua alta reatividade química, como ficou mencionado anteriormente, não são preservadas após o soterramento de sedimentos seja por sua fragilidade física, seja por sua instabilidade química.

É certo, no entanto, que os materiais organogênicos pesquisados apresentaram índices de resistência a compressão superiores a 6,0 MPa em argamassas de cal e acima de 75% de atividade pozolânica com cimento, o que lhes confere classificação, portanto, de pozolanas naturais uma vez que atendem às especificações recomendadas pela Asso-

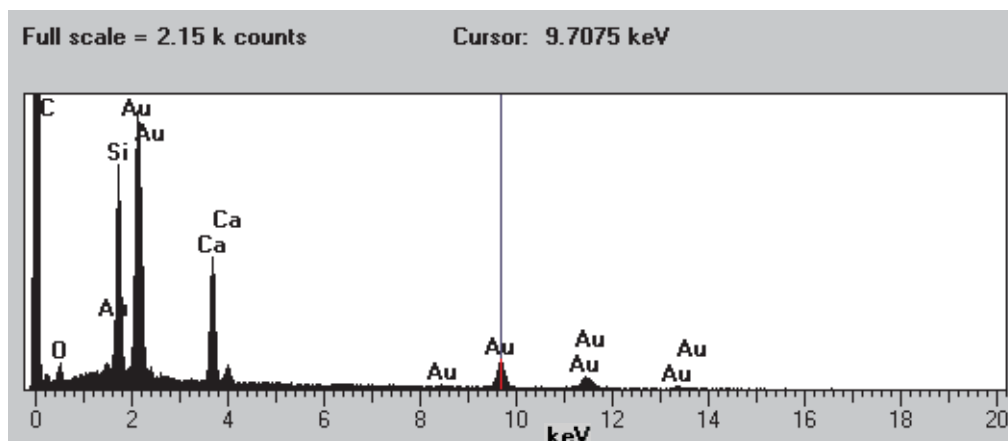


FIGURA 16 - Espectro de EDS obtido para o ponto A da figura 15. O ouro e o carbono decorrem de processo de preparação da amostra. O produto da reação é um composto de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

TABELA 4 - Resultados dos ensaios para determinação do índice de atividade pozolânica em amostras de esponjilitos.

Ensaio	Amostra		
	TM-169	TM-178.1	TM-140.1
Massa específica (g.cm ³)	2,22	2,17	2,59
Área específica (cm ² .g ⁻¹)	12.590	10.290	6.200
Resíduo na peneira de 45 µm (%)	9,7	10,2	14,2
Quantidade de água (g)	225	268	235
Índice de atividade pozolânica com cal (MPa)	6,4	6,4	0,9
Índice de atividade pozolânica com cimento (%)	96	77	N.R.

N.R. = não realizado

ciação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT (NBR 5751/92 e NBR 5752/92). Todavia, as terras diatomáceas, segundo a pesquisa executada, devido à reduzida quantidade encontrada, não apresentam potencial geológico para aplicação na indústria do cimento, prestando-se a serem utilizadas na indústria artesanal de tijolos cerâmicos, cuja produção ajuda a fixar parte da população rural nessa atividade.

A propósito das terras diatomáceas, ressalte-se que, na região nordeste do Brasil, as que se encontram nas grandes lagoas são rotineiramente utilizadas pela indústria cimenteira como aditivos (na proporção de até 5%), mas não como matéria-prima para fabricação de cimento pozolânico propriamente dito. O emprego delas para fabricação de cimento pozolânico como substituto em até 40% do clínquer utilizado, fica obviamente barrado pelo volume necessário de reserva geológica de algo em torno de alguns milhões de toneladas de material. No entanto, ao mesmo tempo se evidencia a possibilidade de

se proceder à ativação térmica das terras diatomáceas impuras para aumentar significativamente a sua potencialidade como materiais pozolânicos, principalmente em regiões desprovidas de argilas cauliniticas. Concluindo, se as terras diatomáceas encontradas nas lagoas prospectadas não são atrativas para a indústria cimenteira, elas podem ser aproveitadas para outras finalidades industriais, como mencionadas anteriormente, caso elas sejam enriquecidas mediante processos de beneficiamento mineral.

9 AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo 95-8815-3) pela outorga do auxílio que permitiu a realização dessa pesquisa, ao Professor Jayme Antonio Montanheiro pela correção do texto e aos relatores cujas contribuições melhoraram o manuscrito.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACI MATERIALS JOURNAL 1994. Use of natural pozzolans in concrete. Proposed report, 4: 410-426.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 1997. ASTM C 595-M. Specification for blended hydraulic cement. Philadelphia, ASTM.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1991. NBR - 5736/91. Cimento Portland pozolânico.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1992a. NBR - 5751/92. Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) 1992b. NBR - 5752/92. Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento.
- BATTAGIN, A.F. 1987. Características das escórias e pozolanas adicionadas aos cimentos Portland brasileiros. Associação Brasileira de Cimento Portland, 55p.
- BOHOR, B.F. & TRIPLEHORN, D.M. 1993. Tonsteins: altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences. Geological Society of America, Special Paper, 285:42p.
- CAMPOS, T.W. & SANTOS, H.S. 1984. Estudos de amostras de diatomitos de uso industrial (norte-americana e francesa) por microscopia eletrônica de transmissão e varredura. Cerâmica, 30(180):347-356.
- CASTRO SOBRINHO, J.F. 1970. Pozolana como material de construção: sua fabricação artificial em Urubupungá. São Paulo, Centrais Elétricas.
- FERNANDES, L.A. 1998. Estratigrafia e evolução da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 216p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA - IBGE 1971. Carta do Brasil, Folha Rio Capetinga, SF-23-Y-A-II-2, 1ª edição, escala 1:50.000.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT 1981. Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo. 2 v, (Monografias, 6), 126p.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT 1984. Prospeção regional de diatomito no Estado de São Paulo. (Relatório 21.416).
- KITSOPOULOS, K.P. & DUNHAM, A.C. 1996. Heulandite and mordenite-rich tuffs from Greece: a potential source for pozzolanic materials. Mineralium Deposita, 31(6):576-584.
- LEA, F.M. 1970. The chemistry of cement and concrete. 3rd. ed., New York, Dover Publishing, v.1, 375p.
- MALQUORI, G. 1960. Portland-Pozzolan Cement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 4, Washington, D.C, Paper VIII-3, 2:983-1006.
- MARCIANO JR., E.; KIHARA Y.; ESPER, M.W. 1996. A questão ambiental no setor cimenteiro. In: ABCP, CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 4, São Paulo, Anais, 2:467- 486.
- MASSAZZA, F. 1976. Chimica delle aggiunte pozzolaniche e dei cementi di miscela. Il Cemento, 73(1):3-38.
- MEHTA, K. 1987. "Natural Pozzolans." Supplementary Cementing Materials for Concrete, CANMET-SP-86-8e, Canadian Government Publishing Center, Supply and Services, Ottawa. V1, p. 1-33.
- MEHTA, K. & MONTEIRO, P.J.M. 1994. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1.ed., São Paulo, Editora Pini Ltda. 573p.
- MELO, M.S. 1995. A Formação Rio Claro e depósitos associados: sedimentação neocenoica na depressão periférica paulista. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 144p.
- MELO, M.S. & PONÇANO, W.L. 1983. Gênese, distribuição e estratigrafia dos depósitos cenozóicos no Estado de São Paulo. São Paulo: IPT. 74p. (Monografias, 9).

- MIELENZ, R.C.; GREENE, K.T.; SCHIELTZ, N.C. 1951. Natural pozzolans for concrete. *Economic Geology*, 46:311-328.
- MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Bol. Geoc. Petrobrás*, 8 (1):69-82.
- MONTANHEIRO, T.J. 1999. Prospecção e caracterização de pozolanas na Bacia do Paraná, Estado de São Paulo. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 226p.
- MOTTA, J.F.M.; CABRAL JR., M.; CAMPANHA, V.A. 1986. Diatomitos e esponjilitos no Estado de São Paulo. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 34, Goiânia, Anais, 5:2329-2341.
- PONÇANO, W.; CARNEIRO, C.R.; BISTRICHI, C.A.; PIRES NETO, A.G.; ALMEIDA, M.A. 1981. Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo: escala 1:500.000. São Paulo: IPT. 2v (Monografias, 5).
- ZAMPIERI, V.A. 1989. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 190p.
- ZAMPIERI, V.A. 1993. Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Doutorado, 233p.
- 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: 192-206.

Endereço dos autores:

Tarcísio José Montanheiro: Instituto Geológico, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Avenida Miguel Stéfano, 3900 – CEP 0431-903 – Água Funda, São Paulo/SP. E-mail: tjmonta@igeologico.sp.gov.br

Jorge Kazuo Yamamoto/Lília Mascarenhas Sant'Agostino/Yushiro Kihara/Márcia Mika Saito: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562 – CEP 05508-900 – Cidade Universitária, São Paulo/SP.