Vidro Vulcânico Maciço: Pozolana Natural no Oeste Paulista
Massive Volcanic Glass: Natural Pozzolan in the West of São Paulo State

Tarcísio José Montanheiro¹ (tjmonta@igeologico.sp.gov.br),
Francisco de Assis Negri¹ (negri@igeologico.sp.gov.br), Valdecir de Assis Janasi² (vajanas@usp.br),
Jorge Kazuo Yamamoto³ (jkyamamo@usp.br), Fabiana Pereira Vogado² (fabiana.vogado@usp.br)

¹Instituto Geológico - Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo
Av. Miguel Stéfano 3.900, CEP 04301-903, São Paulo, SP, BR

²Departamento de Mineralogia e Geotectônica - Instituto de Geociências - USP, São Paulo, SP, BR

³Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental - Instituto de Geociências - USP, São Paulo, SP, BR

Recebido em 29 de março de 2010; aceito em 12 de novembro de 2010

RESUMO

Algumas ocorrências de vidro vulcânico maciço foram reconhecidas na região oeste do Estado de São Paulo durante mapeamento geológico para prospecção e caracterização tecnológica de materiais pozolânicos. O vidro vulcânico maciço está associado aos traquidacitos da Formação Serra Geral. A geometria desses corpos ainda não está modelada por estar encoberta por sedimentos. Essas rochas puderam ser identificadas como pozolanas naturais, pois o componente ativo que é o vidro vulcânico reagiu com a cal, em condições de laboratório, resultando um silicato de cálcio hidratado. As propriedades tecnológicas do cimento produzido com tais pozolanas são realçadas. Além disso, o uso de pozolanas reduz a emissão de dióxido de carbono e preserva os depósitos calcários à medida que elas substituem uma porcentagem do clínquer portland no produto final. Esse artigo mostra os resultados de alguns estudos com o vidro vulcânico maciço como componente ativo das pozolanas. Finalmente, esse trabalho discute a importância dessa ocorrência na construção civil e o grande potencial para materiais pozolânicos, em vista da extensão em área da Formação Serra Geral no Brasil.

Palavras-chave: Vidro vulcânico; Formação Serra Geral; Pozolana; Cimento portland com adições.

ABSTRACT

Some occurrences of massive volcanic glass have been recorded in the western region of São Paulo State during geological mapping and prospecting and technological characterization of pozzolanic materials. The massive volcanic glass is associated with trachydacites from the Serra Geral Formation. The geometry of these layers has not been determined yet because they are covered by sediments. These rocks were identified as natural pozzolans because their active component, volcanic glass, reacted with lime forming a calcium silicate. The technological properties of the cement produced using such pozzolans were improved. Furthermore, the use of pozzolans reduces carbon dioxide emission and limestone extraction since pozzolans replace part of the portland clinker in the final product. This paper presents results of some studies on massive volcanic glass as an active component of pozzolans. In addition to that, this paper discusses the importance of this finding for construction industry and the great potential of pozzolanic materials, due to the considerable size of Serra Geral Formation in Brazil.

Keywords: Volcanic glass; Serra Geral Formation; Pozzolan; Portland cement with additions.

INTRODUÇÃO

A busca e o desenvolvimento de materiais para a construção civil que beneficiem o meio ambiente e permitam o uso de rochas e materiais residuais que podem contaminar o meio físico-biótico e reduzir os gases nocivos têm sido alvo de muita pesquisa técnico-científica. Por conseguinte, pesquisadores e industriais investem em várias iniciativas no intuito de produzirem cimento, concreto e argamassa ambientalmente corretos que deem sustentabilidade a um ligante extremamente vantajoso sob os aspectos tecnológico, econômico, geológico e ambiental.

Nesse sentido, o segmento que ultimamente tem merecido destaque é o dos materiais pozolânicos. Tais materiais se apresentam, em parte, como substitutos do clínquer portland na fabricação de cimento e, simultaneamente, contribuem para a redução das emissões de gases causadores do efeito estufa nesse setor industrial que, por si só, é o responsável por 5% do total das emissões do planeta (WBCSD, 2002). Assim, dada a importância crescente desses materiais em todo o mundo, eles também se tornaram objeto de pesquisas no Estado de São Paulo. Não só pelo fato de ser este o maior consumidor de cimento do País e produzir cimento portland com adições pozolânicas, abaixo da média brasileira (fator clínquer/cimento Brasil/2008 = 0,66, Carvalho e Kihara, 2010), como também pela carência dessa matéria prima em seu território. Acresça-se a isso tudo ainda o fato do cimento constituir-se produto social e de consumo intimamente relacionado com o desenvolvimento econômico dos países, e onde as adições pozolânicas comportam-se como material estratégico para a produção de novos ligantes e para o atendimento das legislações ambientais que se vão aprimorando.

Seria despropositado negar por que os vidros vulcânicos, um dos principais componentes ativos da reação pozolânica, se tornaram alvo prospectivo nas rochas da Formação Serra Geral do Estado de São Paulo. E, para incrementar iniciativas tendentes à prospecção desses materiais, apresentamos as ocorrências deles na região oeste do Estado, sua associação litoestratigráfica, características intrínsecas físico-químicas e características tecnológicas mediante ensaios de desempenho como material pozolânico.

POZOLANAS NATURAIS

Um dos tipos de pozolanas naturais de melhor qualidade é o vidro vulcânico. Juntam-se a esse grupo outros quatro materiais, ou seja, as opalas, argilominerais, zeólitas e óxidos de alumínio (Mielenz, Witte, Glantz, 1950). Pozolanas são substâncias naturais ou artificiais de composição essencialmente silicosa ou sílico-aluminosa que, por si sós, não possuem atividade hidráulica, mas quando fina-

mente moídas reagem com o hidróxido de cálcio na presença de umidade e à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades ligantes (NBR 12.653, 1992; Mielenz, Witte, Glantz, 1950; Jackson, 2004).

No entanto, muitas pozolanas contêm expressivas quantidades de outros constituintes além da sílica. Alumina, óxidos de ferro e álcalis que são os outros constituintes também reagem com o hidróxido de cálcio e álcalis (Na e K) formando componentes complexos que exibem características ligantes como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), bem como aluminato (C-A-H), sílico-aluminato (C-A-S-H) ou ferro aluminato (C-A-F-H) de cálcio hidratado (ACI 232, 1994) e sulfoaluminatos de cálcio hidratado (monossulfoaluminato e trissulfoaluminato), formados a partir do C_3A , ou sulfoaluminatos com substituição parcial do alumínio pelo ferro, formados pela hidratação do C_4AF (Mehta, 1987).

Propriedade comum que se tem observado no estudo de materiais de comportamento potencialmente pozolânico é o enriquecimento em sílica de todas as fases ativas, ao passo que a quantidade de componentes cristalinos e de fase vítrea é muito variável (Mehta, 1987; Massazza, 1993; ACI 232, 1994). Na fase cristalina das cinzas volantes estudadas por Massazza (1993) essa variação fica entre 15 e 35%, enquanto que as cinzas volantes brasileiras apresentam teores de amorfos entre 50 e 70% conforme quantificação feita por Gobbo (2009) utilizando-se das técnicas de DRX-Rietveld. Estes valores são condizentes com resultados anteriores apresentados por Kihara, Shukuzawa e Zampieri (1984) e obtidos por microscopia óptica e DRX. Nas pozolanas naturais existe, ainda, a possibilidade de elas estarem mais ou menos alteradas, zeolitizadas ou argilizadas.

As pozolanas são amplamente usadas em todo o mundo como substitutas parciais do cimento portland graças às propriedades favoráveis do ligante. O uso generalizado dos cimentos portland com adições em concreto e argamassa tornou-se quase inevitável devido os efeitos benéficos de suas propriedades tecnológicas (Mehta, 1981; ACI 232, 1994), bem como outras implicações econômicas, ambientais e geológicas (Yamamoto et al., 1997). No entanto, a desvantagem mais óbvia do uso de pozolanas naturais no cimento portland é a diminuição da resistência inicial (Mehta, 1987) e a maior susceptibilidade à carbonatação (Hoppe Filho, 2008).

As pozolanas são conhecidas por melhorar a trabalhabilidade (Mielenz, Greene, Schieltz, 1951; Mehta, 1987, 2004), reduzir o calor de hidratação (Mielenz, Greene, Schieltz, 1951; Mehta, 1987; ACI 232, 1994), aumentar a resistência ao ataque de sulfatos e diminuir as expansões decorrentes das reações álcali-agregado (Mehta, 1987; ACI 232, 1994; Munhoz, 2007), e a durabilidade (Cook,

1986; Mehta, 1987; Mehta e Monteiro, 1994). No entanto, todas essas vantagens da mistura cimento portland-pozolana dependem de uma série de parâmetros, tais como, finura e forma das partículas, área superficial específica, relação água/cimento, composição, tipo e quantidade da pozolana, os quais influenciam na sua reatividade pozolânica (Mehta, 1987; ACI 232, 2000; Massazza, 2004). Outros benefícios não menos importantes são aqueles relacionados com a redução dos custos de energia e da produção do cimento (Mielenz, Greene, Schieltz, 1951; Mehta, 1987; Yamamoto et al., 1997; Mehta, 2004; Isaia e Gastaldini, 2004; Hendriks et al., 2004); redução das emissões de CO_2 (Yamamoto et al., 1997; Penttala, 1997; Isaia e Gastaldini, 2004; Hendriks et al., 2004; WBCSD, 2002; MCT, 2010) e preservação de matérias primas e de fontes não renováveis de combustíveis, além de reciclar do meio ambiente, subprodutos de outros processos industriais (Yamamoto et al., 1997; Isaia e Gastaldini, 2004; Munhoz, 2007; WBCSD, 2009; MCT, 2010).

O VIDRO VULCÂNICO

O vidro vulcânico se apresenta como um dos principais componentes ativos das reações pozolânicas entre as espécies químicas de maior reatividade. Esta reação se desencadeia devido à reatividade da sílica e da alumina com o hidróxido de cálcio, pela fraqueza e instabilidade da estrutura cristalina do material original - no caso o vidro vulcânico - (Malquori, 1960), formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ou aluminato cálcico (C_4AH_{13}).

As descrições petrográficas apresentadas por Mielenz, Witte e Glantz (1950), Faick (1963) e Mehta (1987) mostram que as pozolanas naturais constituídas por vidro vulcânico ocorrem sob a forma pulverulenta, desagregada e/ou de púmice.

Mielenz, Greene e Schieltz (1951), Lofgren (1971) e Shervais e Hanan (1989) relatam que o vidro vulcânico é raramente preservado na maior parte das rochas vulcânicas antigas, muito embora, quando presente, se suponha que processos hidrotermais e de metamorfismo ainda não tenham alterado significativamente a composição das extintas lavas desde sua erupção. Em vista disso, o vidro vulcânico antigo nos fornece a perspectiva sobre a geoquímica dessas lavas e sua região de origem.

Uma síntese sobre texturas vulcânicas é apresentada por McPhie, Doyle e Allen (1993); ali os autores descrevem que o vidro vulcânico maciço é produto do resfriamento rápido de silicatos fundidos. Ele pode ocorrer como um corpo não vesiculado, parcialmente vesicular ou altamente vesicular (púmices ou escórias). Amostras de mão de vidro vulcânico exibem nítidas fraturas concoidais e brilho vítreo. Os vidros vulcânicos não alterados mos-

tram-se isotropos, quando observados em lâminas delgadas; em alguns casos, porém, quando ocorrer resfriamento em um curto período e a cristalização também for muito rápida, o vidro fica cheio de cristais. Nesse caso, os cristais formados durante o resfriamento rápido possuem uma variedade de formas como, por exemplo, esquelética, dendrítica ou em forma de foice; maços de estrela ou de plumas; ripas com terminações em “cauda de andorinha”; e, caniços ou correntes. Eles podem alinhar-se paralelamente à direção de fluxo durante a solidificação do magma. Os cristais são encontrados tanto nas porções não vesiculares e pumítica dos fluxos de lavas assim como nas rochas púmice piroclásticas. Os minerais de resfriamento rápido são comuns, mas, não invariavelmente, microscópicos (cristalitos, microlitos).

Uma vez formadas, tanto a textura como a composição do vidro vulcânico podem estar parcial ou totalmente modificadas por uma variedade de processos. Submetido a um resfriamento lento, ou posterior reaquecimento, o vidro vulcânico pode desvitrificar-se (Lofgren, 1971). Para esse autor, a hidratação do vidro vulcânico gera fraturas perlíticas. Diagênese, metamorfismo e/ou alteração hidrotermal transformam o vidro em agregados de poucas fases minerais tais como argilas, zeólitas, sericitas ou cloritas.

Lofgren (1970) mostra que a porosidade é um fator que controla fortemente a velocidade de alteração das rochas vulcânicas vítreas. E, nas rochas vulcanoclásticas, principalmente, as partículas vítreas são susceptíveis de alteração, cujos processos, nas lavas vítreas maciças e intrusões, se concentram normalmente nas juntas, rachaduras perlíticas e fraturas geradas por resfriamento brusco.

FORMAÇÃO SERRA GERAL: CONTEXTO GEOLÓGICO E TECTÔNICO

As unidades geológicas, a exemplo da Formação Serra Geral, que podem concentrar componentes pozolânicos ativos, como vidro vulcânico, zeólitas, opalas e argilominerais merecem ser investigadas para uso imediato na indústria da construção civil.

Neste estudo o alvo foi a Formação Serra Geral, porque ela ostenta uma grande distribuição em área pelos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e constitui possível metalotecto litoestratigráfico concentrador de depósito pozolânico.

Esta formação distribui-se na porção central do Estado de São Paulo, na forma de uma faixa de direção oeste-nordeste (Figura 1), e, juntamente com os arenitos mesozoicos silicificados da Formação Botucatu que foram reunidos na Supersequência Gondwânica III por Milani (1997), marcam os limites entre as cuestas basálticas e o planalto ocidental paulista.

Figura 1. Mapa geológico simplificado do Estado de São Paulo (modificado de Riccomini, 1977). **1.** Embasamento cristalino pré-devoniano. **2.** Sedimentos pré-vulcânicos (principalmente Paleozoico e Mesozoico). **3.** Formação Serra Geral. **4.** Sedimentos pós-vulcânicos (principalmente Cretáceo Superior). **5.** Lineamentos tectônicos principais. **6.** Região do estudo.

Na região oeste do Estado, a Formação Serra Geral, de idade eocretácica, encontra-se representada por rochas vulcânicas ácidas (traquidacitos do tipo Chapecó - subtipo Ourinhos) que ocupam uma área de aproximadamente 65 x 20 km, na direção N40°W, ao longo da calha do rio Paranapanema (Negri et al., 2006; Figura 2). Elas estão assentadas sobre o paleorrelevo das dunas do deserto Botucatu (Janasi et al., 2007). Sobrepondo-se a essas vulcânicas ácidas, principalmente a norte do rio Paranapanema, ocorrem os derrames de basalto (alto-Ti e tipo Pitanga) que, por sua vez, são localmente capeados - em discordância erosiva - por sedimentos do Grupo Bauru. Complementam a pilha vulcânica da Formação Serra Geral os corpos subvulcânicos (soleiras e diques) de diabásio, bem como os níveis descontínuos de arenitos interderrames com espessura, por vezes, superior a 20 m - os quais constituem um importante marco estratigráfico entre derrames ácidos e, localmente, básicos; e, por fim, inúmeros diques clásticos arenosos nas rochas vulcânicas.

VIDRO VULCÂNICO DA FORMAÇÃO SERRA GERAL

Os vidros vulcânicos da região objeto deste estudo (Piraju-Ourinhos, SE do Brasil) estão associados aos derrames vulcânicos ácidos da Formação Serra Geral (Figura 2) ou, mais propriamente, à fácies de traquidacito vítreo maciço a vesicular/amigdaloidal. Os vidros são rochas compactas, maciças a vesicular/amigdaloidais que ocorrem como blocos e, por vezes, exposições maciças em cortes de estradas que circundam o reservatório da hidroelétrica de Ourinhos e Chavantes (margem esquerda) e Ipauçu (margem direita), conforme apresentado na Figura 3. Nos afloramentos o vidro vulcânico tem cor preta, brilho vítreo, dimensão até métrica e nítida superfície com fratura conchoidal.

Negri et al. (2008) associam as formas de ocorrência dos vidros vulcânicos às suas características estruturais (maciças a vesicular/amigdaloidais); e/ou às variações texturais

Figura 2. Mapa de distribuição das rochas vulcânicas nas folhas Piraju/SP e Jacarezinho/SP-PR (Negri et al., 2006). Destaque para a localização das ocorrências de vidro vulcânico (Negri et al., 2008).

Figura 3. Características das ocorrências de vidro vulcânico: **A.** o vidro vulcânico alterado encontra-se no setor externo de uma estrutura dobrada (anticlinal) e está associado ao traquidacito vesículo-amigdaloidal (proximidades da UHE de Ourinhos, SP); **B.** amostra de mão do vidro vulcânico aflorante nas proximidades de Ipaçu, SP; **C.** e **D.** destaque para duas ocorrências de vidro vulcânico presentes nas proximidades da UHE de Chavantes.

(fortemente vítreas a granulares - na maioria das vezes -, porfiríticas ou microporfiríticas) do traquidacito hospedeiro. Assim, da base para o topo, Reis (2006) classificou-os, originalmente, em 3 tipos: dacito-vítreo-macizo (com deslocamento sub-horizontal) com ou sem a presença de zona de brecha (pseudopeperito ou peperito); dacito-vítreo-pouco vesiculado (cinza a marrom) a granular/“sal e pimenta” com intensidade variada de matriz desvitrificada; e o dacito-vítreo-vesicular/amigdaloidal (tipo “chocolate”), Figura 4.

A geometria dos corpos vulcânicos ácidos, contudo, não é simples; praticamente inexistem modelos para esse tipo de depósito na Província Magmática do Paraná. A zo-

nalidade dos corpos individuais foi estabelecida a partir de perfis geológicos em áreas de relevo destacado. Os níveis de traquidacito vítreo são espessos (> 5 m) e definem o contato superior e inferior dos corpos; mostram, com frequência, aumento significativo da susceptibilidade magnética (Janasi et al., 2006) e, quando em contato com os arenitos vermelhos da Formação Botucatu, podem adquirir cor marrom-chocolate.

As ocorrências de vidro vulcânico do oeste paulista estão normalmente mascaradas por uma cobertura sedimentar constituída por argilominerais, fato que dificulta ainda mais desenhar-lhes a geometria tridimensional. Este fato

Figura 4. Perfil geológico esquemático de um corpo de rocha vulcânica ácida baseado nos afloramentos da região de Piraju-Ourinhos (SP), (modificado de Reis, 2006). **1.** Zona de contato arenito - derrame de traquidacito geralmente marcado pela presença de brechas (interação sedimento - rocha vulcânica): caracteriza-se como pseudopeperito a peperito. **2.** Traquidacito vítreo maciço, com ausência ou presença de vesículas/amígdalas localizadas e disjunção tabular. **3.** Traquidacito tipo "sal e pimenta" com disjunção tabular e disjunção colunar para o topo. **4.** Traquidacito granular maciço. **5.** Juntas (sub-horizontais e subverticais). **6.** Traquidacito vítreo cinza com poucas vesículas/amígdalas e disjunção preferencialmente colunar. **7.** Traquidacito vítreo vesicular/amigdaloidal marrom a cinza, tipo chocolate. **8.** Diques clásticos. **9.** Camada de arenito interderrames.

vem corroborar as observações feitas por McPhie, Doyle e Allen (1993), ou seja, "termodinamicamente instáveis, os corpos vulcânicos ácidos desvitrificam-se ou são substituídos por minerais de alteração tais como zeólitas, filosilicatos ou palagonitas".

Em termos petrográficos o vidro vulcânico apresenta-se isótropo, matriz vítrea (> 70%) com indícios de desvitrificação e, em alguns casos, possui cristais com hábito indicador de resfriamento brusco; presença de fenocristais (< 30%) tabulares de plagioclásio subcentimétricos, microfenocristais de plagioclásio e clinopiroxênio; e, mais localmente, vesículas e amígdalas arredondadas e/ou achatadas preenchidas por zeólitas e quartzo. Estudos geoquímicos em rocha total indicam que os vidros possuem composição similar aos dacitos vítreo e granular (traquidacito/dacito).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos de prospecção em superfície para materiais pozolânicos desenvolvidos ao longo do vale do Rio Paranapanema, região oeste do Estado de São Paulo, iden-

tificaram extensos afloramentos de vidro vulcânico e traquidacito vítreo.

Seis amostras volumétricas de rocha coletadas dos afloramentos mais representativos foram adequadamente reduzidas em laboratório para estudo de suas principais características físico-químicas e geológicas.

A composição mineralógica, identidade petrográfica, feições texturais, morfologia e tamanho de cristais, quantidade modal da massa vítrea e demais constituintes foram observados em microscópio petrográfico, conforme apresentado na Tabela 1, e ilustrado pelas fotomicrografias da Figura 5.

A quantificação da composição química de rocha total de cada amostra está apresentada na Tabela 2. Ela foi determinada a partir de pastilhas fundidas e prensadas em espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Philips PW 2100 do Instituto de Geociências - IGc/USP, de acordo com os procedimentos descritos em Mori et al. (1999).

Os difratogramas de raios X mostrados na Figura 6 foram coletados utilizando o equipamento X'Pert Pro (PANalytical) instalado no Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT-POLI/USP, o qual está configurado com um detector X'Celerator (Tecnologia RTMS - Real Time Multiple Strip); radiação de cobre (CuK α); considerando como condições fixas o uso de *spinner* e as aberturas das fendas. As amostras, na forma de pó (abaixo da peneira 325 mesh), foram prensadas em porta amostras. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o auxílio de um programa X'Pert HighScore Plus (PANalytical).

A determinação do percentual amorfo foi feita pela difratometria quantitativa de raios X, método de Rietveld (Gobbo, 2009), utilizando-se como padrão interno o fluoreto de lítio (griceita) em teor de 10%, por não apresentar picos sobre o halo amorfo da amostra (OU-619A) de vidro vulcânico selecionada. O difratograma (Figura 7) foi obtido nas mesmas condições anteriores citadas.

Os ensaios para determinação dos índices de resistência das argamassas com cimento portland e com cal (P.A.) - Tabela 3 - foram executados nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP/SP e seguiram os métodos preconizados pelas normas brasileiras para determinação de atividade pozolânica com cimento (NBR 5752/92) e com cal (NBR 5751/92). A Tabela 3 também mostra os resultados dos ensaios químicos executados no Laboratório de Análises Geológicas do Instituto Geológico - IG/SMA/SP para verificar a afinidade que cada tipo de adição tem pelo hidróxido de cálcio, por meio da determinação dos índices de atividade pozolânica pelo Método Chapelle Modificado (IPT, 1997). Por último, ainda nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP/SP, foi utilizada uma amostra de vidro vulcânico (AS-350G) para compor o ensaio de determinação da resistência à com-

Tabela 1. Análise petrográfica das amostras estudadas.

Identificação da rocha	Tipo de rocha	Descrição petrográfica
OU-287A	traquidacito vítreo	Maciça com vesículas, marrom acastanhado, matriz vítrea com plagioclásio na forma de pequenos cristalitos e microfenocristais. Microfenocristais com inclusões de material vítreo e pequenas acículas de apatita. A matriz vitrofírica é marrom escura repleta de cristalitos com formato arborescente e de bastonetes. Cristais subidiomórficos de piroxênio muito alterados e magnetita também compõem a assembléia de minerais. Vesículas preenchidas total ou parcialmente por quartzo.
OU-287B	traquidacito vítreo	Maciça com vesículas, marrom, matriz vitrofírica contendo grande quantidade de cristalitos em formato de acículas. Porções da lâmina apresentam-se muito desvitrificadas com cristalitos em formato de plumas e micrólitos com textura rabo de andorinha.
OU-619A	vidro vulcânico (traquidacito vítreo)	Maciça com amígdalas, cinza chumbo, matriz vítrea com fenocristais de plagioclásio e piroxênio. O vidro é de cor marrom acinzentado com grande quantidade de globulitos e triquitos mostrando processos de desvitrificação. Micrólitos de pigeonita (ou augita) também ocorrem na matriz. Calcedônia preenche as amígdalas e está associada com argilominerais de coloração esverdeada. Apatita com formas prismática também ocorre como inclusão em outros minerais. Localmente mostra textura glomeroporfírica com cristais de pigeonita e plagioclásio de tamanhos variados percolados por hidróxido de ferro.
OU-619B	traquidacito vítreo	Maciça com poucas amígdalas, marrom avermelhada, matriz afanítica em intenso processo de desvitrificação e poucos fenocristais de plagioclásio os quais possuem inclusões de vidro. Globulitos, micrólitos e triquitos em grande proporção. Textura glomeroporfírica com cristais de plagioclásio, piroxênio, apatita e opacos reunidos. Microcristais de quartzo/calcedônia preenchem as amígdalas. Minerais opacos xenomórficos apresentam alteração de hidróxido de ferro.
AS-350F	traquidacito vítreo	Maciça, com vesículas/amígdalas, cinza médio a cinza escuro, matriz vitrofírica com grau variado de desvitrificação, localmente com textura glomeroporfírica, representado por fenocristais de plagioclásio e piroxênio, amígdalas preenchidas por clorofeita, quartzo e carbonato. Micrólitos na matriz são marcados pela presença de minerais opacos, pigeonita, feldspato, bem como localmente feições de intercrescimento quartzo/feldspato (textura granofírica).
AS-350G	vidro vulcânico (traquidacito vítreo)	Maciça, com vesículas, cinza chumbo a preto, matriz vítrea isotropa, marrom avermelhada e baixa indicação de desvitrificação. Microfenocristais de plagioclásio e cristais de pigeonita mostrando substituição. Poucas vesículas preenchidas por clorofeita e argilominerais.

pressão nas idades de 28 e 91 dias, mantendo-se a relação água/cimento fixa, de um cimento portland CPI-S-32 com 20% de adição de “material pozolânico” em substituição ao cimento, para avaliação da influência dessa adição.

RESULTADOS

Os trabalhos de campo identificaram quatro exposições de vidro vulcânico. Elas ocorrem ao longo da calha do Rio

Parapanema sendo três afloramentos na margem esquerda e um na margem direita. Os afloramentos são descontínuos e, em cada um, as porções de vidro vulcânico maciço estão esparsas ao longo de até 30 m.

O vidro vulcânico maciço possui coloração preta, brilho vítreo-resinoso e, quando observado em lâmina delgada, é translúcido e com mais ou menos micrólitos em função do nível de estágio da própria desvitrificação. A maioria desses micrólitos constitui fibras de dimensão mi-

Figura 5. Fotomicrografias do vidro vulcânico destacando algumas feições texturais e de composição: **A.** destaque para fenocristais e microcristais de plagioclásio na matriz vítrea; **B.** fenocristal de plagioclásio com fraturas e inclusões de vidro; **C.** amígdala preenchida por calcedônia e provável clorofeita na borda; **D.** fenocristal e microcristais de plagioclásio na matriz vítrea; **E.** cristal de clinopiroxênio com borda de alteração; **F.** fenocristal de plagioclásio e amígdala preenchida por clorofeita.

Tabela 2. Componentes químicos de amostras representativas de traquidacito vítreo e vidro vulcânico. Teor dos principais óxidos em % e determinados pelo método de fluorescência de raios x (LOI = perda ao fogo em %).

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
OU-287A	68,05	1,16	12,39	6,37	0,12	0,48	1,74	3,10	4,75	0,29	0,92	99,37
OU-287B	67,35	1,16	13,05	6,54	0,11	0,41	1,08	3,06	4,57	0,32	1,45	99,09
OU-619A	64,81	1,22	12,83	6,66	0,11	0,94	2,60	2,38	4,39	0,31	3,39	99,64
OU-619B	67,14	1,17	12,84	6,56	0,10	0,72	2,17	3,54	4,42	0,30	0,64	99,60
AS-350F	65,88	1,20	12,98	6,76	0,14	1,00	2,59	3,57	4,37	0,32	0,72	99,53
AS-350G	64,22	1,21	12,77	6,56	0,13	0,99	2,83	4,34	2,34	0,32	4,30	100,00

(Qtz = quartzo; Ab = albita; Sa = sanidina; An = anortita; Pgt = pigeonita; Hem = hematita; Crs = cristobalita; AP= apatita; Mgt = magnetita; Gt = goetita; HD = hedenbergita)

Figura 6. Difratoigramas de raios X das amostras estudadas. Amostras AS-350G e OU-619A mostram amorfo no intervalo 18 até 32 (escala 2θ) e picos indicativos de minerais cristalinos.

Figura 7. Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld de vidro vulcânico com 10% de LiF; abaixo o gráfico de diferença entre os difratogramas observado e calculado.

Tabela 3. Resultados dos ensaios para determinação do índice de atividade pozolânica das amostras de traquidacito. **1.** Amostra. **2.** Massa específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). **3.** Área específica ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$). **4.** Resíduo na peneira de 45 μm (%). **5.** Quantidade de água (g). **6.** Índice de atividade pozolânica com cal (MPa). **7.** Índice de atividade pozolânica com cimento (%). **8.** Índice de atividade pozolânica, Método Chapelle (miligramas de CaO consumido por g de Pozolana).

1	2	3	4	5	6	7	8
OU-619A	2,52	6.840	5,1	210/171	9,2	94,3	345,23
OU-619B	2,64	5.940	8,5	211	2,3	-	168,08
AS-350G	2,49	6.880	8,7	205/175	7,8	104,8	353,96
OU-287A	2,66	6.230	10,0	210	1,3	-	143,24
OU-287B	2,64	6.340	10,2	212	1,3	-	147,83

crométrica. O vidro é completamente isotrópico sob luz polarizada, à exceção da ligeira birrefringência adjacente aos grãos de minerais opacos, que chegam a possuir de 1 a 2 mm de diâmetro, os quais ocorrem amplamente dispersos como os fenocristais de plagioclásios que possuem 1 até 2 mm de comprimento.

Todas as rochas vítreas observadas em lâminas delgadas mostram alguma feição de desvitrificação. Essas características são marcadas por diversas texturas de complexo intercrescimento, sejam com hábitos fibroso, radial ou até esferulítico, e idênticas àquelas apresentadas e descritas por Lofgren (1971). Nas bordas de algumas vesícu-

las formaram-se minerais como clorofeitas, palagonita e argilominerías. O resumo desse estudo microscópico encontra-se na Tabela 4, onde se destacam os principais minerais cristalinos que podem constituir a rocha, bem como a estimativa modal do componente não cristalino.

A composição química das amostras estudadas (Tabela 1) mostra que os teores de sílica são superiores aos limites (45% - 60% SiO_2) propostos por Sersale (1980) e ABNT (NBR 12653/92) para materiais formados de erupções vulcânicas. Tanto a sílica como a alumina prevalecem sobre os demais componentes. Os teores de álcalis de cada amostra são elevados e estão em torno de

Tabela 4. Composição mineralógica das amostras.

Amostra	Estimativa de material não cristalino (%)	Fase ativa	Principais minerais cristalinos
			Fase passiva
OU-287A	57	desvitrificado	vidro desvitrificado; plagioclásio (andesina); quartzo em amígdalas; opacos (magnetita); olivina; augita; apatita; zircão
OU-287B	57	desvitrificado	vidro desvitrificado; plagioclásio (andesina); magnetita; amígdalas (quartzo); pigeonita; inclusões de apatita em plagioclásio
OU-619A	61	vidro	vidro vulcânico; plagioclásio (labradorita); pigeonita; opacos (hidróxido de ferro); amígdalas (calcedônia); argilo minerais
OU-619B	59	desvitrificado	vidro desvitrificado; plagioclásio; amígdalas (quartzo/calcedônia); pigeonita; opacos (hidróxido de ferro); apatita
AS-350F	66	desvitrificado	vidro desvitrificado; plagioclásio; pigeonita; opacos (hidróxido de ferro); amígdala/quartzo/carbonato; hornblenda
AS-350G	71	vidro	vidro vulcânico; pigeonita; labradorita; opacos (clorofeíta); argilo minerais; amígdalas

7,5% do valor médio. A perda ao fogo pode ser considerada baixa, se comparada tanto com as tradicionais pozolanas de origem italiana (Massazza, 1993; Mehta, 1987), assim como com as norte-americanas (Faick, 1963; Mielenz, Greene, Schieltz, 1951).

A Figura 6 mostra que nos intervalos entre 18 até 32° de 2 θ os difratogramas de raios X deveriam ser ocupados por uma banda amorfa típica da fase vítrea. Isto ocorre de modo evidente apenas nas amostras OU-619A e AS-350G uma vez que elas são as menos desvitrificadas. Picos representativos de minerais cristalinos como quartzo, albita e anortita, que são pouco ou não reativos na reação pozolânica, ocorrem nessas duas amostras apesar de serem muito mais marcados nas demais. Coincidentemente, essas amostras mais amorfas possuem os menores teores tanto de álcalis como de sílica em relação ao teor médio.

O gráfico de refinamento (Figura 7) pelo método de Rietveld da amostra de vidro vulcânico (OU-619A) que foi estudada por Gobbo (2009) mostra um bom ajuste entre os padrões observados e calculados, bem como um reduzido indicador estatístico (GOF = 4,3). O halo amorfo está ressaltado no difratograma entre 18 e 32° de 2 θ , com ponto máximo de altura de *background* entre 25 e 28 de 2 θ . A quantificação por DRX-Rietveld apresentou valores de 69,4% de fase amorfa, 22% de teor de plagioclásio e 8% de piroxênio, valores compatíveis com a estimativa modal das análises microscópicas das amostras de vidro estudadas.

A Tabela 3 mostra que os índices de atividade pozolânica com cal das amostras OU-619A e AS-350G apresen-

tam valores bem mais altos que os outros materiais estudados. Assim, de acordo com as Normas Brasileiras para materiais pozolânicos, essas amostras seriam consideradas pozolana de boa qualidade e poderiam ser indicadas para uso na fabricação de cimento. Os resultados obtidos para as demais amostras indicam que elas não podem ser consideradas uma pozolana por apresentarem índices de atividade pozolânica inferiores ao limite mínimo de 6,0 MPa de resistência à compressão aos 7 dias, conforme estabelecido pela norma brasileira NBR 12.653/92. Os ensaios de determinação da atividade pozolânica com cimento portland referentes às duas amostras apresentam índices de 94,3 e 104,8% aos 28 dias, respectivamente para as amostras OU-619A e AS-350G. O índice de atividade pozolana com cimento portland especificado pela NBR 12653/92 - Materiais Pozolânicos, Especificações deve ser de 75% no mínimo.

Os cimentos com adição em massa de 20% do material pozolânico (AS-350G, vidro vulcânico) apresentou valores de resistência à compressão de 85,8% aos 28 dias e 93,1% aos 91 dias, em relação ao cimento sem adição, indicando uma contribuição desses materiais na resistência à compressão dos cimentos.

Analizados os valores dos índices de atividade pozolânica obtidos pelo Método Chapelle - Modificado (IPT, 1997), nota-se que as amostras OU-619A e AS-350G apresentaram um consumo de óxido de cálcio superior a 330 mg de CaO/g de pozolana, enquanto as demais apresentaram consumo mais baixo; isso indica que elas

são mais reativas, enquanto que as amostras OU-619B, OU-287A e OU-287B são potencialmente pozolânicas ou desprovidas de reatividade pozolânica.

O ensaio Chapelle para o vidro vulcânico (amostra OU-619A) resultou no consumo médio de 345 mg de CaO por grama de pozolana. Considerando que Gobbo (2009) determinou o teor de 69% de fase vítrea na amostra por difração de raios X-Rietveld, o valor do Chapelle com base neste teor é um consumo de 500 mg de CaO por grama vítrea de vidro vulcânico. Registre-se também que a finura de todas as partículas está numa fração considerada boa para esses ensaios, ou seja, apresentam resíduos retidos na peneira 45 μm abaixo de 10%, muito embora a área específica superficial seja considerada baixa ($\pm 7000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) uma vez que, normalmente, as pozolanas de origem vulcânica requerem moagem para alcançar a finura adequada e desenvolver as propriedades físicas e atividade química desejadas na argamassa e no concreto.

Os resultados obtidos dos ensaios das distintas metodologias para determinação da atividade pozolânica convergem para classificar e discriminar materiais pozolânicos com baixa pozolanicidade (OU-619B, OU-287A e OU-287B) de outras (OU-619A e AS-350G) que superam os limites mínimos para serem consideradas pozolanas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Estado de São Paulo tem se destacado nos últimos anos como o maior consumidor de cimento do Brasil e, por isso, importa cimento de outros Estados brasileiros. Esses registros mostram uma demanda de $13,5 \times 10^6 \text{ t}$ o que significa 25% do consumo aparente de cimento portland nacional.

Os dados estatísticos sobre a produção da indústria cimenteira, compilados ao longo dos últimos dez anos, indicam existir forte tendência para o aumento da produção de cimento portland com adições, seja em função de suas várias vantagens seja para a adequação do setor às metas internacionais de emissões de materiais poluentes. Se considerarmos apenas o cimento portland pozolânico (CP IV), a sua produção nacional é da ordem de $6 \times 10^6 \text{ t}$ ou cerca de 11% do total e admitem adição de 15 a 50% de pozolana. O cimento portland composto com pozolana (CP II-Z) permite adição de 6 a 14% de pozolana e corresponde a 20% da produção total.

As pozolanas que têm sido utilizadas pela indústria da construção civil na região sul e sudeste do Brasil são a cinza volante, sílica ativa, metacaulim, escórias ácidas e, portanto, pozolanas de natureza artificial. O Estado de São Paulo também não foge à regra e se abastece com produtos pozolânicos importados ou com escória granulada de alto-forno procedentes, principalmente, da Companhia Si-

derúrgica Paulista-COSIPA localizada na cidade de Cubatão/SP ou da Companhia Siderúrgica Nacional-CNS da cidade de Volta Redonda/RJ.

Em todo o mundo a extração de materiais pozolânicos naturais tem sido feita de associações litológicas vulcânicas de idade cenozoica e, portanto, de idade bem mais jovem do que a Formação Serra Geral. A identificação de vidro vulcânico maciço em uma unidade litológica com idade em torno de 130 milhões de anos é, portanto, um registro de relevância, uma vez que ela não se constitui um modelo prospectivo ideal devido à idade.

Os trabalhos de campo para prospecção de materiais pozolânicos desenvolvidos ao longo do vale do Rio Paranapanema, região oeste do Estado de São Paulo, identificaram extensos afloramentos de vidro vulcânico e traquidacitos vítreos associados a essa Formação.

Foram selecionadas e preparadas seis amostras representativas para estudos laboratoriais e determinar indicadores geotecnológicos que correlacionem as características físicas, químicas e tecnológicas com as feições geológicas.

Os principais resultados obtidos são:

1. os materiais geológicos com maior potencial são rochas traquidacitos vítreos maciços com estruturas amigdaloidais e vesiculares com alto conteúdo de vidro vulcânico, sendo grande parte desvitrificados com exceção das amostras OU-619A e AS-350G com teores de vidro da ordem de 61 e 69% respectivamente;

2. os materiais classificados como os mais reativos (OU-619A e AS-350G) caracterizam-se por apresentarem, comparativamente as seguintes tendências:

- a. os menores teores de SiO_2 ($\sim 64\%$);
- b. maiores perda ao fogo (3,39 e 4,30%);
- c. menores massas específicas (2,52 e 2,49);
- d. maior área específica (6.040 e $6.880 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);
- e. maiores valores de índice de atividade pozolânica com cal (9,2 e 7,8 MPa);
- f. maiores valores de índice de atividade pozolânica com cimento (94,3 e 104,8%);
- g. maior consumo de cal por grama de pozolana ($345,23/500$ - corrigido e $353,96 \text{ mg}$);
- h. teor de 69% de fase vítrea na amostra OU-619A, determinado por DRX-Rietveld;
- i. ganho de resistência a compressão dos cimentos com adição em massa de 20% de material pozolânico (amostra AS-350G, vidro vulcânico);
- j. os equivalentes alcalinos totais nas amostras de pozolana (OU-619A e AS-350G) são elevados e, nesse caso, programas de amostragens e análises sistemáticas serão necessários caso essas ocorrências venham a se configurar um depósito mineral. Nessa ocasião, quantificar os teo-

res de álcalis disponibilizados pelos materiais pozolânicos ao longo do tempo deverá ser uma prática de rotina para se evitar possíveis reações indesejáveis num concreto;

k. com base nos parâmetros utilizados, a potencialidade pozolânica está evidenciada em alguns traquidacitos vítreos os quais indicam que o conteúdo de vidro é o principal responsável pela reação pozolânica, e a desvitrificação da fase vítrea pelo decréscimo da reatividade. O conteúdo do teor de SiO_2 , a perda ao fogo, grau de amorfização, a finura e a reatividade com cal são fatores que também atuam na pozolanidade.

A abundância de texturas esferulíticas, micropoiquiliticas e perlitas reliquias indica que essas rochas foram, inicialmente, parcialmente cristalinas e parcialmente vítreas. Apesar de todas as amostras apresentarem o efeito de isotropismo observa-se que as mais límpidas (menos desvitrificadas) são as mais reativas em comparação com outras (mais desvitrificadas) que já apresentam minerais cristalinos e, portanto, com reatividade pozolânica menor. Estas feições texturais podem marcar diferentes domínios vítreos, ambos porém susceptíveis à hidratação e desvitrificação em função da própria instabilidade termodinâmica.

Os resultados de caracterização tecnológica do vidro vulcânico maciço como pozolana natural associada a rochas vulcânicas da Formação Serra Geral configura-se como mais um modelo prospectivo de material pozolânico em função da ampla distribuição geográfica das rochas que constituem essa unidade litológica e, certamente, uma nova alternativa de grande importância para a região sudeste e sul do Brasil.

Por fim, cabe ressaltar que os resultados obtidos referem-se às amostras coletadas em mapeamento geológico para prospecção de materiais pozolânicos na região oeste do Estado de São Paulo. Portanto, essas amostras representam porções mais resistentes que foram poupadas do intemperismo; são indicadoras de um potencial em material pozolânico em subsuperfície para o qual, evidentemente, pesquisas adicionais serão necessárias para se comprovar o potencial da região em termos de materiais pozolânicos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, por meio do auxílio financeiro no processo 03/06259-4; ao Prof. Jayme Antonio Montanheiro (*in memoriam*), aos relatores (as), ao corpo técnico da ABCP (Flávio Munhoz, Marcelo Pecchio, Arnaldo Battagin e Prof. Yushiro Kihara) e ao Luciano A. Gobbo (Panalytical Instruments, Brazil) pelas correções e sugestões que melhoraram o artigo.

REFERÊNCIAS

ACI COMMITTEE 232. Use of natural pozzolans in concrete (ACI 232.1R). *ACI Materials Journal*. v. 91, n. 4, p. 410-426, 1994.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). *Use of raw or processed natural pozzolans in concrete* (ACI 232.1R-00). ACI Committee Report 232, 2000. 24 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR - 12653: Materiais pozolânicos*, 1992. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 5751/92. Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal*, 1992. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 5752/92. Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento portland - Índice de atividade pozolânica com cimento*, 1992. 3 p.

CARVALHO, J. O.; KIHARA, Y. An overview of the Brazilian Cement Industry. In: JOINT CEMENT TRADE ASSOCIATION FORUM 2010. APP Meeting, Vancouver, Canadá, 2010.

COOK, D. J. "Natural pozzolans". In: SWAMY, R.N. (Ed.). *Cement replacement materials*. Glasgow, England: Surrey University Press, 1986. p. 1-39.

FAICK, J. N. Geology and technology of some natural pozzolans in North Central Califórnia. *Economic Geology*, Colorado (USA), v. 58, p. 702-719, 1963.

GOBBO, L. A. *Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland*. 2009. 252 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HENDRIKS, C. A.; WORRELL, E.; JAGER, D.; BLOK, K.; RIEMER, P. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. 2004. Disponível em: <<http://www.ieagreen.org.uk/prghgt42.htm>>. Acesso em: 18 dez. 2009.

HOPPE FILHO, J. *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*. 2008. 296 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. *Atividade Pozolânica: Método de Chapelle Modificado*. São Paulo: IPT. 1997. 4 p.
- ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G. Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso. *Ambiente Construído*. Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 19-30, 2004.
- JACKSON, P. J. Portland Cement: classification and manufacture. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). *Lea's - Chemistry of Cement and Concrete*. 4nd. ed. Oxford:Elsevier:Butterworth-Heinemann, 2004. p. 25-88.
- JANASI, V. A.; REIS, P. M.; MONTANHEIRO, T. J.; NEGRI, F. A. Geometria e zonalidade dos corpos de rocha vulcânica ácida na região de Piraju-Ourinhos (SP), Província Magmática Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. *Anais...* Aracaju: SBG, 2006. p. 256. 2006.
- JANASI, V. A.; MONTANHEIRO, T. J.; FREITAS, V. A.; REIS, P. M.; NEGRI, F. A.; DANTAS, F. A. Geology, petrography and geochemistry of the acid volcanism of the Paraná Magmatic Province in the Piraju-Ourinhos region, SE Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 37, p. 745-759, 2007.
- KIHARA, Y.; SHUKUZAWA, J. K.; ZAMPIERI, V. A. Estudo mineralógico de pozolanas de cinzas volantes por difratometria de raios X. *Cerâmica*, São Paulo, v. 30, n. 171, p. 87-93, 1984.
- LOFGREN, G. Experimental devitrification rate of rhyolite glass. *Geological Society American Bulletin*. Colorado, v. 82, p. 111-124, 1970.
- LOFGREN, G. Experimentally produced devitrification textures in natural rhyolitic glass. *Geological Society of America Bulletin*, Colorado, v. 1, p. 111-123, 1971.
- MALQUORI, G. Portland-Pozzolan Cement. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 4., 1960. Washington, D.C. *Paper...* Washington, D.C., VIII-3, 1960. v. 2, p. 983-1006.
- MASSAZZA, F. Pozzolan Cements. *Cement and Concrete Composites*, New York, v. 15, p. 185-214, 1993.
- MASSAZZA, F. Pozzolana and Pozzolan Cements. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). *Lea's - Chemistry of Cement and Concrete*. 4nd ed. Oxford : Elsevier : Butterworth-Heinemann , 2004. p. 471-635.
- McPHIE, J.; DOYLE, M.; ALLEN, R. *Volcanic Textures: a guide to the interpretation of textures in volcanic rocks*. Hobart, Tas: Centre for Ore Deposit and Exploration Studies, University of Tasmania, 1993. 198 p.
- MEHTA, P. K. Studies on blended portland cements. *Cement and Concrete Research*. Pennsylvania, v. 11, p. 507-518, 1981.
- MEHTA, P. K. "Natural Pozzolans". *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, CANMET-SP-86-8e, Canadian Government Publishing Center, Supply and Services. Ottawa, 1987. v. 1, p.1-33,.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Editora Pini Ltda. 1994. 573 p.
- MEHTA, P. K. High-performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND CONCRETE TECHNOLOGY, 2004, Beijing, China. *Proceedings...* Beijing, China: Kejin Wang, 2004. part I, p. 3-14.
- MIELENZ, R. C.; WITTE, L. P.; GLANTZ, O. J. Effect of calcination on natural pozzolans. In: SYMPOSIUM ON USE OF POZZOLANA MATERIALS IN MORTARS AND CONCRETES, *Special Technical Publication n° 99*, Published by American Society for Testing Materials. Philadelphia, 1950. p. 43-92.
- MIELENZ, R. C.; GREENE, K. T.; SCHIELTZ, N. C. Natural pozzolans for concrete. *Economic Geology*, Colorado, v. 46, p. 311-328. 1951.
- MILANI, E. J. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- MINISTÉRIO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA. Emissões de gases de efeito estufa nos processos industriais - Produtos minerais (parte I), Produção de Cimento. Brasília: SNIC/ABCP, 2010. 37 p. (Relatórios de Referência: Segundo Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa).

- MORI, P. E.; REEVES, S.; CORREIA, C. T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 29, p. 441-446, 1999.
- MUNHOZ, F. A. C. *Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-silica e álcali-silicato*. 2007. 165 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- NEGRI, F. A.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; REIS, P. M. Mapa de distribuição das rochas vulcânicas nas Folhas Piraju/SP e Jacarezinho/SP-Pr. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. *Anais ...* Aracaju: SBG, 2006. p. 247.
- NEGRI, F. A.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; VOGADO, F. P. Vidro vulcânico associado aos derrames vulcânicos ácidos da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos, SE do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 44., 2008, Curitiba. *Anais ...* Curitiba: SBG, 2008. p. 247.
- PENTTALA, V. Concrete and sustainable development. *ACI Materials Journal*, Michigan, v. 94, p. 409-416, 1997.
- REIS, P. M. *A geologia do vulcanismo ácido na Bacia do Paraná, Região de Piraju-Ourinhos*. 2006. Trabalho de Formatura (TF/06-42) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- RICCOMINI, C. Considerações sobre a posição estratigráfica e tectonismo deformador da Formação Itaqueri na porção centro-leste do Estado de São Paulo. *Revista do Instituto Geológico*. São Paulo, v. 18, p. 441-448, 1977.
- SERSALE, R.. Structure and characterization of pozzolans and of fly ashes. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., 1980. Paris. *Compte rendu ...* Paris, v. 1, theme 4. 1980. p. 13-118.
- SHERVAIS, J. W.; HANAN, B. B. Jurassic volcanic glass from the Stonyford volcanic complex, Franciscan assemblage, northern California Coast Ranges. *Geology*, v. 17, p. 510-514, 1989.
- WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT - WBCSD. The cement sustainability initiative: "Our agenda for action". 2002. Disponível em:
- <<http://www.wbcsd.org/plugins/docsearch/details.asp?DocTypeId=1&ObjectId=MjA5&URLBack=result.asp%3FDocTypeId%3D1%26SortOrder%3D%26CurPage%3D371>>. Acesso em: 18 dez. 2009.
- WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT - WBCSD The cement sustainability initiative: "Cement Industry and CO₂ Performance - Getting the Numbers Right". 2009. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId=MzUwNTc>>. Acesso em: 18 dez. 2009.
- YAMAMOTO, J.; KIHARA, Y.; COIMBRA, A. M.; MONTANHEIRO, T. J. Environmental impact reduction on the production of blended portland cement in Brazil. *Environmental Geosciences*, Oklahoma, v. 4, p. 192-206, 1997.