

AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE DE MATERIAIS SILICOSOS PELO MÉTODO DE VARIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE EM SOLUÇÃO DE Ca(OH)_2 .

M. M. N. S. de Soares¹, R. B. Figueiredo², M. T. P. Aguiar² e P. R. Cetlin³

1 - DEMET - Universidade Federal de Minas Gerais.

2 - DEMC - Universidade Federal de Minas Gerais.

3 - DEMEC - Universidade Federal de Minas Gerais.

Escola de Engenharia, sala 1947, UFMG. Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha,
Cep.31270-901, Belo Horizonte, Brasil. e-mail: marcelamaira@ufmg.br

RESUMO

Adições minerais suplementares para compostos cimentícios podem apresentar três comportamentos distintos: i) ação cimentante, ii) preenchimento ou “fíler” ou iii) pozolânico. Materiais com características pozolânicas reagem com hidróxido de cálcio em um meio aquoso formando uma pasta endurecida. Existem diferentes métodos de avaliação de propriedades pozolânicas de materiais. Uma técnica comumente utilizada é a determinação da variação da condutividade em uma solução de hidróxido de cálcio saturada após a adição do material a ser avaliado. Essa técnica apresenta diferentes parâmetros de controle e algumas limitações sobre confiabilidade. O presente trabalho apresenta uma revisão sobre algumas variações desta técnica e resultados da literatura sobre avaliação do potencial pozolânico de diferentes materiais. Também são apresentados resultados experimentais de ensaios em sílica ativa, quartzo moído e cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). O efeito da temperatura, da agitação e da massa de material no resultado do ensaio foram determinados. Os resultados mostram que esta técnica permite uma rápida estimativa da atividade pozolânica do material, mas o controle dos parâmetros do ensaio deve ser rigoroso.

Palavras-chave: sílica ativa, quartzo, cinza de bagaço de cana-de-açúcar, adições, variação de condutividade.

INTRODUÇÃO

O cimento Portland comum é um produto composto de clínquer e de sulfato de cálcio. Já o cimento Portland composto é obtido através da adição ou substituição do clínquer por materiais pulverulentos. Esses materiais capazes de substituir parcialmente o cimento são conhecidos como adições^(1,2,3). Segundo Dal Molin⁽⁴⁾ essas adições, de acordo com sua ação físico-química, podem ser classificadas em três grupos: materiais não-reativos (fíler), materiais cimentantes e pozolânicos. A adição mineral do tipo não reativa é aquela que não possui atividade química, mas que, devido ao seu pequeno diâmetro (menor ou próximo ao do cimento), promove o chamado efeito fíler, efeito físico de empacotamento granulométrico. O material cimentante é aquele que reage com água para formar produtos cimentantes, como o C-S-H (silicato de cálcio hidratado). A adição pozolânica é um material silicoso ou sílico-aluminoso, que em presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) produto da hidratação do cimento à temperatura ambiente para formar compostos (C-S-H) que possuem propriedades cimentícias. Essa reação é denominada pozolânica.

Existe um grande interesse em desenvolver métodos eficientes de determinação da atividade pozolânica de materiais, especialmente resíduos, para permitir o uso destes materiais como adições. Existem atualmente diferentes métodos capazes de determinar a reatividade do material com o Ca(OH)_2 . Alguns métodos avaliam indiretamente a formação de compostos cimentantes através da avaliação da resistência mecânica. Outros métodos monitoram a formação de hidróxido de cálcio em misturas de cimento com o material a ser avaliado e água. Uma das formas de avaliar a atividade pozolânica é através do monitoramento da condutividade elétrica em soluções aquosas de hidróxido de cálcio e do material a ser avaliado. Estes ensaios partem do princípio que a reação pozolânica entre o material e o hidróxido de cálcio promove um decréscimo da condutividade, pois a quantidade de íons Ca^+ e $(\text{OH})^-$ na solução diminui. Quando reação pozolânica ocorre, a adição consome os íons Ca^+ e $(\text{OH})^-$ da solução e formam C-S-H.

Um método de avaliação rápida da pozolanicidade de materiais através da variação da condutividade elétrica em soluções de hidróxido de cálcio foi

proposto por Luxán *et al.*,⁽⁵⁾. Os autores propuseram adicionar 5 g de amostra do material que deseja-se avaliar a pozolanicidade a 200 mL de uma solução aquosa saturada de hidróxido de cálcio e medir a variação da condutividade elétrica em 2 minutos de agitação a 40 °C. A variação da condutividade permite classificar o material em não-pozolânico, com pozolanicidade variável e com boa pozolanicidade.

Outros autores utilizaram o princípio de variação da condutividade elétrica em solução aquosa para avaliar a atividade pozolânica de materiais. Entretanto, diversas modificações experimentais foram apresentadas. Paya *et al.*,⁽⁶⁾ propuseram uma solução composta de 80 mg de Ca(OH)_2 em 100mL de água a 40°C e 2000 mg de amostra, e monitorada durante 10000 segundos. Sinthaworn *et al.*,⁽⁷⁾ utilizaram diferentes quantidades de Ca(OH)_2 em solução e também utilizaram uma solução aquosa de cimento para avaliar a atividade pozolânica de amostras. Além disso, diferentes temperaturas foram utilizadas para avaliar a cinética da reação.

Villar-Cociña *et al.*,⁽⁸⁾ elaboraram um modelo matemático que descreve e quantifica a cinética da reação pozolânica de uma mistura (cal e cinza de bagaço de cana-de-açúcar), onde a condutividade está relacionada com a concentração de Ca(OH)_2 . Este modelo foi utilizado por Frías *et al.*,⁽⁹⁾ para quantificar a atividade pozolânica de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Apesar de ser um método rápido e eficiente de avaliação da atividade pozolânica de materiais, a variação da condutividade elétrica em solução aquosa apresenta dois problemas para popularização de seu uso. Primeiro este método quantifica a redução da concentração de íons, mas não avalia se a redução de íons leva a formação de C-S-H. Com o intuito de complementar o ensaio, Luxán *et al.*,⁽¹⁰⁾ utilizaram a difração de raios X para avaliar o produto da reação da amostra com a solução aquosa e identificar a formação de material cimentante. O outro problema é a falta de conhecimento claro sobre a influência dos parâmetros experimentais no resultado do ensaio.

O presente trabalho apresenta os resultados de diversos ensaios, com amostras de atividade pozolânica distintas, em que alguns parâmetros do ensaio são variados. Dentre os parâmetros avaliados estão a massa da amostra, a temperatura do ensaio, o tempo do ensaio e a agitação da mistura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: a sílica cristalina (quartzo) adquirido do IPT, a sílica amorfa (sílica ativa) fornecida pela Tecnosil e a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) fornecida pela Usina Caeté. Com o intuito de evitar diferenças muito grandes na distribuição granulométrica entre a sílica cristalina e a sílica amorfa e a cinza, a primeira foi moída. A sílica ativa e a CBCA foram caracterizados quimicamente por fluorescência de raios X e ensaio de perda ao fogo para determinação do teor de carbono. A caracterização do quartzo foi realizada por digestão multiácida – ICP OES / ICP MS. A composição química dos materiais é apresentada na Tabela 1. Observa-se que o quartzo e a sílica ativa são compostos basicamente por SiO₂. Este também é o principal composto da CBCA, porém um teor significativo de Fe₂O₃ e de Al₂O₃ também estão presentes e a perda ao fogo indica elevado teor de matéria orgânica.

Tabela 1 - Composição química em %.

AMOSTRAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al	Fe	K	Ti	LOI
SILICA ATIVA	94,7	0,24	0,07	0,97	1,29	0,03	0,09					2,81
QUARTZO	96	-	-	-	-	-	-	0,67	0,58	0,54	0,33	-
CBCA	62,5	3,16	8,26	1,08	0,69	2,53	0,76					19

A distribuição granulométrica dos materiais foi realizada utilizando-se um granulômetro a laser CILAS 1064. Foi realizada a difração de raios X em um Difrátômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação CuK α e cristal monocromado de grafita com comprimento de onda $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$. Foram realizadas varreduras com velocidade angular de $0,06^\circ 2\theta/s$, e o tempo de contagem foi de 1s, num intervalo de varredura de 2θ entre 4° até 90° . Após a caracterização das amostras foram realizados diversos ensaios de condutividade elétrica para avaliar a reatividade pozolânica. Os ensaios foram realizados com uma solução saturada de Ca(OH)₂ preparada através da adição de 2g de Ca(OH)₂ em 1 L de água deionizada e posterior filtragem. Cada ensaio utilizou 200ml da solução.

RESULTADOS

A figura 1 mostra a distribuição granulométrica dos materiais. São apresentadas as curvas de massa cumulativa em função do diâmetro das partículas e a frequência em função do diâmetro. Observa-se que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta partículas menores que os outros dois materiais. A maior parte da massa da CBCA é constituída por partículas menores que 10 μm . A sílica ativa e o quartzo moído apresentam 50% da massa passante menor que $\sim 12 \mu\text{m}$. Entretanto o quartzo apresenta distribuição de partículas ao longo de uma faixa de diâmetros maior que a sílica ativa. Os diâmetros médios das partículas são $\sim 4,3 \mu\text{m}$ para a CBCA, $\sim 12,2 \mu\text{m}$ para a sílica ativa e $\sim 17,5 \mu\text{m}$ para o quartzo.

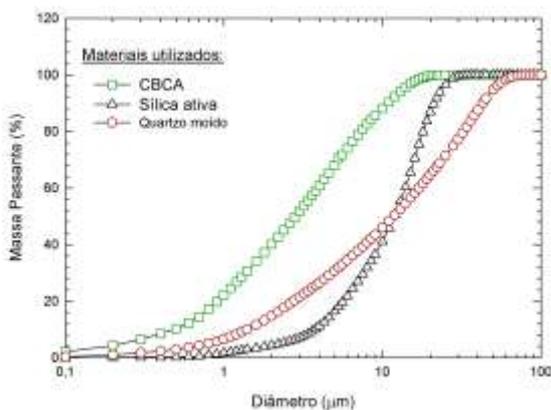


Figura 1 – Curvas de distribuição de massa passante em função do diâmetro das partículas dos materiais utilizados.

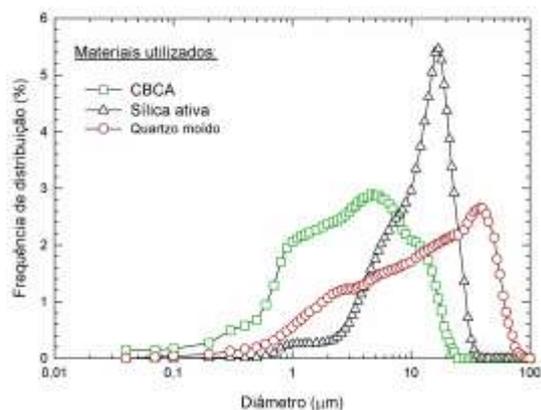


Figura 2 – Curvas de frequência de distribuição de partículas em função do diâmetro.

A Figura 3 mostra a difração de raios X dos materiais utilizados no estudo. Observa-se que a sílica ativa apresenta padrão de difração amorfo enquanto o quartzo apresenta o padrão de difração característico. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar também apresenta padrão de difração cristalino e os picos observados coincidem com os picos observados no quartzo.

A Figura 4 apresenta os resultados experimentais de diversos ensaios de variação de condutividade em uma amostra padrão de 5 g de sílica ativa.

Observa-se uma pequena dispersão dos pontos experimentais em diversos ensaios, mas a curva de tendência é observada em todos ensaios.

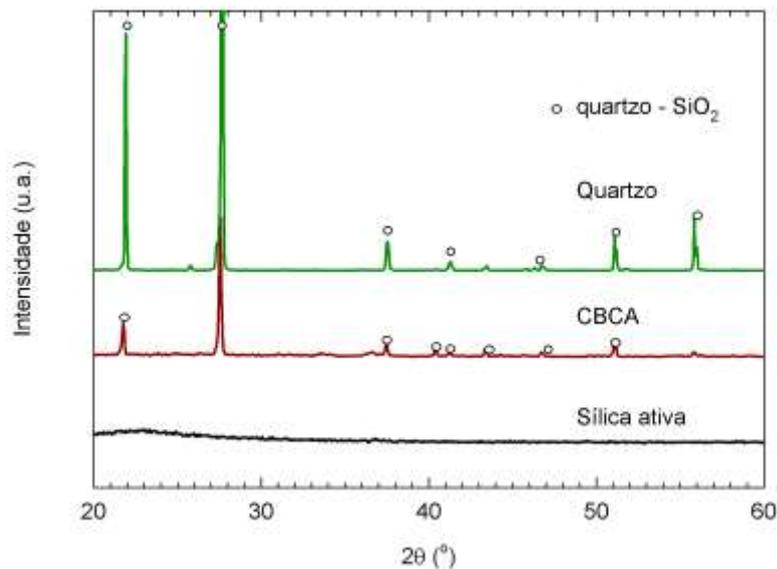


Figura 3 - Difratogramas de raios X da sílica ativa, CBCA e do quartzo moído.

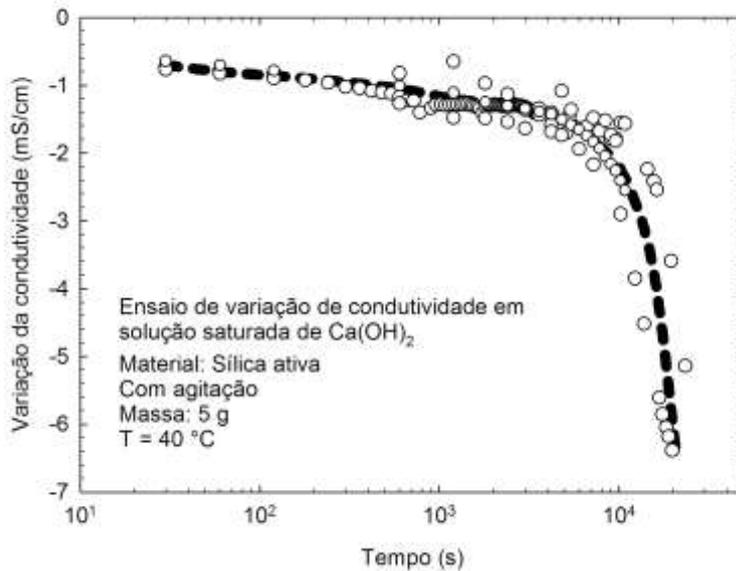


Figura 4 - Ensaio de variação de condutividade em solução saturada de Ca(OH)₂ com 5g de sílica ativa, com agitação e temperatura de 40°C.

A Figura 5 apresenta os dados de variação de condutividade em ensaios realizados com diferentes quantidades de amostra. Os resultados mostram um aumento da variação na condutividade com o aumento da massa da amostra.

A Figura 6 mostra os dados de variação de condutividade em ensaios realizados com ou sem agitação da solução. Observa-se que a ausência de

agitação diminui a cinética até ~5.000 s. Entretanto, as variações da condutividade em ensaios com e sem agitação tendem a aproximar-se.

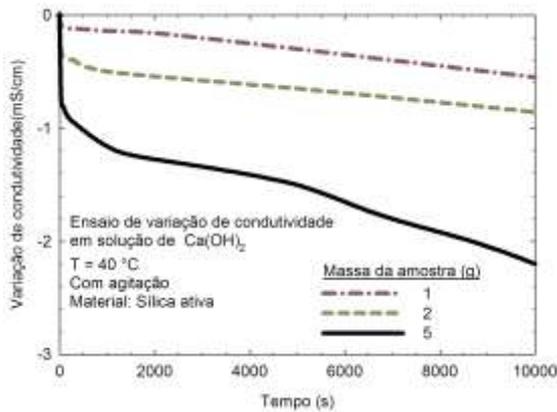


Figura 5 - Ensaio de variação de condutividade com diferentes massas.

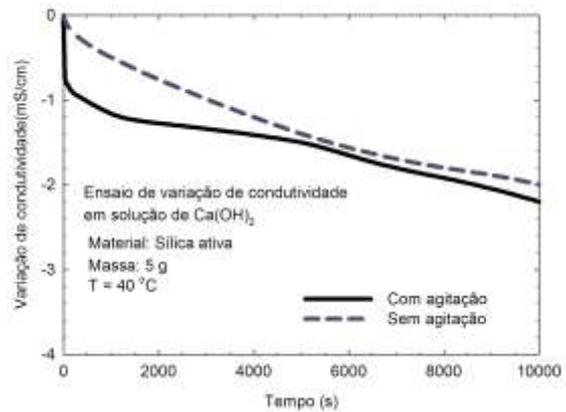


Figura 6 – Ensaio de variação de condutividade com e sem agitação.

A Figura 7 mostra os dados de condutividade em ensaios em diferentes temperaturas. Observa-se que o aumento da temperatura diminui o valor da condutividade inicial na solução e aumenta a velocidade da reação. O ensaio realizado a 80 °C apresentou saturação na condutividade em ~1500 s enquanto o ensaio a 40 °C não saturou até ~20.000 s.

A Figura 8 apresenta as curvas obtidas no ensaio de variação de condutividade em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para diferentes materiais. Observa-se que a sílica ativa leva a uma maior variação da condutividade na solução.

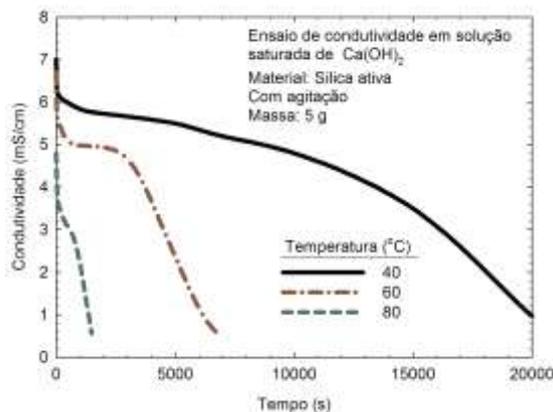


Figura 7 – Ensaio de condutividade com variação de temperatura.

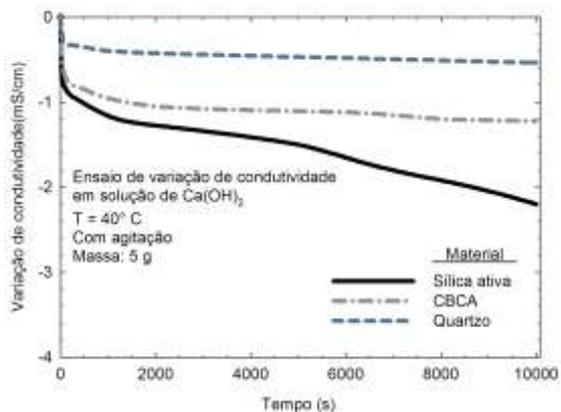


Figura 8 - Ensaio de variação de condutividade com diferentes materiais.

DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho mostram que a variação da condutividade elétrica em solução aquosa de Ca(OH)_2 depende fortemente dos parâmetros do ensaio. Um dos parâmetros de maior influência é o tempo de ensaio. Seguindo-se o método proposto inicialmente por Luxan *et al.*,⁽⁵⁾ de avaliar a variação da condutividade em 200 mL de solução a 40 °C após 120 s de agitação com 5 g de amostra o presente resultado mostra que a sílica ativa, composta por ~95% de SiO_2 amorfo e com tamanho médio de partícula de ~12 μm , apresenta uma variação de condutividade de ~0,9 mS/cm. Isto classificaria este material como material de pozolanicidade variável⁽⁵⁾.

Entretanto, este material apresenta variação de condutividade de ~1,2 mS/cm após 1200 s. Este valor de variação de condutividade é indicado como típico de boa pozolana⁽⁵⁾.

Além do mais, variações maiores do que 6 mS/cm são observadas após longos períodos de tempo (>20.000 s) sugerindo que a reação continua ocorrendo por longo período de tempo.

Um modelo proposto por Villar-Cociña *et al.*,⁽⁸⁾ considera que o tamanho médio das partículas da amostra influenciam a cinética da reação medida pelo ensaio de condutividade elétrica. O modelo considera que a reação inicialmente ocorre na superfície das partículas e leva à formação de um produto que envolve as partículas. A continuação da reação depende da difusão dos íons de Ca^{2+} através desta camada de produto. Portanto a reação pode ser rápida inicialmente e a cinética diminui gradualmente a medida que esta camada se forma e aumenta sua espessura. Portanto a menor velocidade observada no presente trabalho pode ser atribuída a formação desta camada de produto da reação entre a sílica ativa e a solução de Ca(OH)_2 na superfície das partículas.

O efeito da massa da amostra na variação da condutividade foi avaliado por Luxan *et al.*,⁽⁵⁾. Os pesquisadores observaram que a variação da condutividade é diretamente proporcional à massa da amostra. O presente trabalho confirma esta tendência. A variação da condutividade observada no ensaio com 2 g de amostra foi ~2,5 vezes menor do que a observada na amostra de 5 g. A variação da condutividade com amostra de 1 g foi menor do

que o previsto até ~5000 s e maior do que o previsto após ~6000 s. Esta oscilação é atribuída a incertezas experimentais.

A agitação da solução influencia na velocidade da reação. Esta influência pode estar relacionada a uma quebra da camada de produto da reação que envolve as partículas da amostra por meio da agitação.

A temperatura do ensaio influencia no valor inicial da condutividade da solução, que diminui com o aumento da temperatura. Também influencia significativamente na velocidade do ensaio. A influência deste parâmetro já havia sido analisada por Sinthaworn e Nimityongskul ⁽⁷⁾. Os pesquisadores confirmaram o aumento da velocidade da reação com o aumento da temperatura. Entretanto, os pesquisadores utilizaram massa de amostra de apenas 0,5 g. Neste caso a variação da condutividade foi pequena até 7 h de ensaio a 60 °C. Os presentes resultados mostram que para uma massa de amostra 10 vezes maior, 5 g, a saturação da reação ocorre em menos de 2 h. Houve saturação da reação em ~0,5 h quando o ensaio ocorreu a 80 °C. Nesta temperatura Sinthaworn e Nimityongskul ⁽⁷⁾ observaram saturação do ensaio de uma amostra de 0,5 g de sílica ativa em ~6 h.

Os resultados também mostraram que o ensaio de variação da condutividade pode ser utilizado para avaliar o potencial pozolânico de um resíduo industrial. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta elevado teor de SiO₂ mas o padrão de difração de raios X indica a presença de quartzo. Portanto, não fica claro se este resíduo pode apresentar potencial pozolânico. O ensaio de variação da condutividade elétrica em solução de Ca(OH)₂ mostra que este resíduo é mais reativo que o quartzo puro, porém menos reativo que a sílica ativa. Este resultado pode ser causado pela presença de uma fração de SiO₂ amorfa no resíduo que seria reativa. Entretanto é difícil quantificar esta fração devido à diferença na evolução da variação da condutividade com o tempo. Inicialmente as curvas da CBCA e da sílica ativa apresentam comportamento semelhante o que sugere elevada fração de material reativo no resíduo. Entretanto, após ~5000 s a sílica ativa continua reagindo e a CBCA apresenta saturação. Portanto o teor de material reativo do resíduo pode ser pequeno e atingir logo a saturação na reação. A rápida cinética de reação do resíduo no início do ensaio pode ser atribuída às menores partículas deste.

CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o efeito dos parâmetros do ensaio na variação da condutividade elétrica em solução de Ca(OH)_2 . Este ensaio é muito utilizado para avaliação da atividade pozolânica dos materiais. As seguintes conclusões foram obtidas:

- 1- A variação da condutividade aumenta com o aumento da massa da amostra, com a agitação da mistura e com o aumento da temperatura.
- 2- Os resultados estão de acordo com um modelo da literatura e sugerem que o tamanho médio das partículas da amostra influenciam a cinética da reação.
- 3- O ensaio da variação da condutividade elétrica mostrou que o resíduo de cinza do bagaço da cana-de-açúcar apresenta reatividade intermediária entre a SiO_2 cristalina e amorfa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq, CAPES e o PPGEM pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) COUTINHO, A. S.; GONÇALVES, A. Fabrico e propriedades do betão. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1994, 2. ed, v.3.
- (2) NEVILLE, A.M. Propriedades do concreto. São Paulo: Pini, 1997, 2 ed., 828 p.
- (3) MEHTA, P.Kumar; MONTEIRO, Paulo J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: IBRACON, 2008, 3 ed., 674 p.
- (4) DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2011, v.1, capítulo 12, p. 345-380.
- (5) LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. Cement and Concrete Research 19, p. 63 – 68. Pergamon, 1989a.

- (6) PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, F.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research* 31, p. 41 – 49, Pergamon, 2000.
- (7) SINTHAWORN, S.; NIMITYONGSKUL, P. Effects of temperature and alkaline solution on electrical conductivity measurements of pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research* 33, p. 622 – 627, Elsevier, 2011.
- (8) VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZÁLEZ-RODRÍGUES, R.; HERNÁNDEZ-RUIZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model. *Cement and Concrete Research* 33, p. 517 – 524, Pergamon, 2003.
- (9) FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Research* 33, p. 490 – 496, Elsevier, 2011.
- (10) LUXÁN, M. P.; SÁNCHEZ de ROJAS, M. I.; FRÍAS, M. Investigations on the fly ash-calcium hydroxide reactions. *Cement and Concrete Research* 19, p. 69 – 80, Pergamon, 1989b.

EVALUATION OF POZZOLANIC ACTIVITY OF SILICIOUS MATERIALS USING THE METHOD OF VARIATION OF CONDUCTIVITY IN SOLUTION OF $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

ABSTRACT

Mineral additions for cement might exhibit three distinct behaviors: i) act as cement, ii) act as filler or iii) act as pozzolan. Pozzolanic materials react with lime produced during curing of cement forming a hard phase similar to hardened cement. There are multiple methods to evaluate the pozzolanic activity of materials and one of these methods is the evaluation of the conductivity in lime solution. This method does not follow a standard procedure and there are multiple parameters that affect the results. The present paper summarizes some of the variations in this method reported in the literature and shows experimental results from tests in siliceous materials with cristaline structure and amorphous structure. The test is also used to evaluate the pozzolanic activity of an industrial residue. The effects of temperature, amount of sample and agitation of solution are reported. The results show this method permits rapid evaluation of pozzolanic activity but the testing parameters must be rigorously controlled.

Key words: silica fume, quartz, sugar cane bagasse ash, conductivity variation test.