

Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG)

Pozzolanic activity of mineral additions to Portland cement (Part II): Pozzolanic activity index with Portland cement (PAI), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG/DTG)

Juarez Hoppe Filho¹, Andressa Gobbi², Eduardo Pereira³,
Rodrigo Satoshi Tanaka⁴ Marcelo Henrique Farias de Medeiros⁵

¹ Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia, Barreiras, BA
e-mail: juarez.hoppe@gmail.com

² Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR
e-mail: andressagobbi@yahoo.com.br

³ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR
e-mail: eduardopereira@uepg.br

⁴ Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia, Barreiras, Ba
e-mail: satooshiyorodrigo@hotmail.com

⁵ Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR
e-mail: medeiros.ufpr@gmail.com

RESUMO

A hierarquização de adição mineral para utilização como pozolana requer a determinação de sua reatividade, o que pode ser realizado via método indireto, por meio do ensaio de resistência à compressão de argamassa com cimento Portland (NBR 5.752). As adições minerais de alta reatividade, como a sílica de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim, apresentam como característica peculiar a elevada área específica, o que potencializa a fixação de cal por atividade pozolânica e incrementa a resistência à compressão da matriz hidratada. A classificação, conforme a diretriz da norma NBR 12.653, está fundamentada na resistência à compressão axial proporcional mínima de argamassa cimentícia pozolânica em relação à argamassa de referência. A substituição volumétrica parcial do cimento por adição mineral reduz a resistência à compressão do sistema, a ser compensada, total ou parcialmente, pelos compostos hidratados formados por atividade pozolânica. O presente artigo constitui a parte II do trabalho intitulado “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland” e contempla a avaliação da atividade pozolânica de sistemas cimento Portland – adição mineral, conforme as prerrogativas da norma NBR 5.752, além da aplicação de difratometria de raios-X e análise termogravimétrica (TG/DTG) em pastas idênticas às contidas nas argamassas para análise complementar ao método indireto. A parte I deste trabalho concluiu que há inadequabilidade na metodologia proposta na NBR 5.751 (IAP com cal) para a hierarquização de adições minerais de alta reatividade em virtude do esgotamento da reserva alcalina, embora a classificação seja admissível. Já a metodologia da NBR 5.752 (IAP com cimento Portland) permitiu a classificação e a hierarquização das adições minerais de alta reatividade (sílica de casca de arroz, sílica ativa e metacaulim) quando da realização do ensaio com cimento Portland de alta resistência inicial, apesar da extrapolação do limite máximo permissível de água de amassamento.

Palavras-chave: adições minerais, atividade pozolânica, resistência à compressão.

ABSTRACT

The ranking of mineral addition for use as a pozzolan requires the determination of their reactivity. This can be performed using the indirect method, through the compressive strength test of Portland cement mortar. Mineral additions of high reactivity, such as rice hull silica, silica fume and metakaolin has high specific area, which increases the fixing lime by pozzolanic activity and increases the compressive strength of the hydrated

matrix. The classification, according to the Brazilian Standard - NBR 12,653, is based on the minimum compressive strength proportion of cement pozzolanic mortar in relation to the reference mortar. The partial substitution of cement by volume mineral addition reduces the compression strength of the system to be balanced, in whole or in part, by hydrated compounds formed by pozzolanic activity. This paper is Part II of the article entitled "Activity of pozzolanic mineral additions for Portland cement" and provide an evaluation of pozzolanicity cement systems Portland - mineral addition, according to the Brazilian Standard - NBR 5752. In addition there are also the application of X-ray diffraction and thermal analysis (TG / DTG) in pastes same as contained in the mortar for further analysis to the indirect method. Part I of this paper concludes that the proposed methodology in the NBR 5751 (IAP with lime) is not suitable to rank to high reactivity in mineral additions due to the depletion of the alkaline reserve, although the classification is admissible. Furthermore, the methodology of NBR 5752 (IAP with Portland cement) was effective in classification and ranking of mineral additions of high reactivity (rice hull silica, silica fume and metakaolin) in the test with high early strength Portland cement, despite the extrapolation of the maximum mixing water allowed.

Keywords: mineral additions, pozzolanic activity, compression strength.

1. INTRODUÇÃO

A complexidade inerente à atividade pozolânica, sobretudo pela variabilidade das características físico-químicas das adições minerais e pelo montante de fatores intervenientes na interação com a cal, dificulta a padronização de metodologia normativa para a classificação e hierarquização destes materiais. A compatibilização da aplicabilidade com a otimização da potencialidade reativa das adições minerais requer acurácia técnico-científica para atribuir à matriz cimentícia pozolânica adequada trabalhabilidade, resistência mecânica e durabilidade. Para tanto, há que se dispor de céleres metodologias avaliativas para, além da classificação, hierarquizar o desempenho das adições minerais a serem utilizadas na composição de cimento Portland.

Na prática, a avaliação é realizada via método indireto, por meio do índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland, preconizado na NBR 5.752¹ [1]. A metodologia, fundamentada na resistência à compressão de argamassas executadas sob condicionantes recomendados na norma, não contempla fatores preponderantes à potencialização da atividade pozolânica, sobretudo, no que tange a relação hidróxido de cálcio / adição mineral, primordial na avaliação de adições minerais de alta reatividade. As imposições normativas, sejam elas o volume de substituição de cimento, a consistência pré-estabelecida e a variação máxima no volume de água de amassamento em relação à argamassa de referência, priorizam a trabalhabilidade em detrimento à resistência mecânica, sem qualquer preocupação com a gradual redução ou exaustão da portlandita no sistema.

A avaliação da atividade pozolânica de adição mineral por meio de método indireto baseado na resistência à compressão é adequada para a cinza volante, por exemplo, onde a demanda de água de mistura praticamente não se altera em relação à referência e o consumo de portlandita é baixo, inclusive no ensaio Chapelle modificado [2-4]. As adições minerais de alta reatividade, diferente da cinza volante, apresentam elevada área específica BET, o que impacta significativamente na demanda de água de mistura e na capacidade de fixação de cal. O incremento no volume de água de mistura, associado à substituição parcial do cimento, reduz consideravelmente a resistência à compressão do sistema, a ser compensada, parcial ou totalmente, pela atividade pozolânica. Assim sendo, uma pozolana com elevada área específica BET possui, *a priori*, alta reatividade, porém a resistência à compressão da matriz hidratada pode apresentar considerável redução em decorrência da maior relação água/ligantes. Tal comportamento assume maior representatividade quanto maior a área específica BET da adição mineral, ao ponto de inviabilizar a determinação do IAP por extrapolação do limite máximo permissível de água de mistura ou, ao obter a consistência pré-estabelecida sem restringir o volume de água de amassamento, obter resistência à compressão aquém do mínimo requerido por norma [2].

Na literatura também encontra-se relatos da influência de inúmeros outros fatores sobre a atividade pozolânica das adições minerais. Cyr *et al.* [5] afirmam que o tipo e as características físico-químicas do cimento exercem influência na atividade pozolânica, principalmente relacionadas aos teores de C₃A, C₄AF e SO₃. A disponibilidade de cal no tempo, o calor de hidratação (efeito termo-ativador), o teor de sulfato, a alcalinidade e o pH da solução dos poros, variáveis com o tipo de cimento, modificam a cinética de reação da adição mineral com a portlandita. A composição química da adição mineral, assim como o teor e a constitui-

¹ O presente trabalho está baseado na segunda edição (2012) da ABNT NBR 5.752, a qual estava em vigor quando da realização dos ensaios apresentados no texto. A terceira edição (2014) da ABNT NBR 5.752 não permite a aplicação do método de determinação do índice de desempenho com cimento Portland para a sílica ativa e metacaulim, as quais devem ser avaliadas pelas normas ABNT NBR 13.956-3/2012 e NBR 15.894-2/2010, respectivamente.

ção da fase amorfa, interferem na solubilidade da matriz amorfa em determinado pH e temperatura [6]. Portanto, este trabalho pretende analisar criticamente a metodologia proposta na ABNT NBR 5.752 [1] no que se refere à determinação do IAP de adições minerais de alta reatividade, haja vista não haver qualquer restrição normativa para a avaliação da sílica de casca de arroz, sílica ativa e metacaulim. A difratometria de raios-X e a termogravimetria são utilizadas neste estudo como técnicas analíticas complementares para a verificação da adequabilidade do método na avaliação da atividade pozolânica de adições minerais de alta reatividade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Adições minerais

As adições minerais pozolânicas utilizadas foram a sílica de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim e, como adições inertes, o filer calcário e o filer quartzoso (pó de quartzo). As características físico-químicas das adições minerais constam da primeira parte deste trabalho.

2.1.2 Cimento Portland de alta resistência inicial

O cimento Portland CP V – ARI, de massa específica $3,13 \text{ g/cm}^3$, foi utilizado como referência por ser composto basicamente por clínquer e gipsita (95% no mínimo), cabendo o restante (5% no máximo) ao filer calcário, conforme preconiza a norma ABNT NBR 5.733 [7]. A caracterização termogravimétrica quantificou em 7,49% o teor de filer calcário contido no cimento Portland utilizado. Este teor, acima do permissível, evidencia o não cumprimento por parte do fabricante dos requisitos recomendados pela norma. Assim sendo, não há influência de qualquer adição mineral no sistema de referência a ser avaliado, exceto pelo teor de material carbonático que compõe o cimento Portland. A Tabela 1 apresenta, a partir dos resultados disponibilizados pelo fabricante, a caracterização físico-química do cimento.

Tabela 1: Características físico-químicas do cimento Portland CP V – ARI.

Características químicas (%)									
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO livre	Perda ao fogo	Resíduo Insolúvel	Equivalente alcalino
59,72	18,34	4,12	2,52	5,35	3,05	1,49	3,20	0,63	0,62

Características físicas											
Expansão quente (mm)	Início pega (h)	Fim pega (h)	Consistência normal (%)	Área específica		Resíduo ¹		Resistência à compressão			
				Blaine (m ² /kg)	BET (m ² /g)	#200 (%)	#325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
0,50	02:15	03:00	27,6	437,0	1,07	0,10	2,80	23,4	37,6	42,7	51,1

¹ Resíduo nas peneiras: #200 (75 µm) e #325 (45 µm).

A curva de distribuição granulométrica a laser do cimento, plotada juntamente com a curva do hidróxido de cálcio (permitindo a comparação com as curvas das adições minerais contidas na parte I deste trabalho) é apresentada na Figura 1. O cimento é mais fino que o hidróxido de cálcio e, portanto, apresenta dimensão de partículas inferior às adições minerais estudadas.

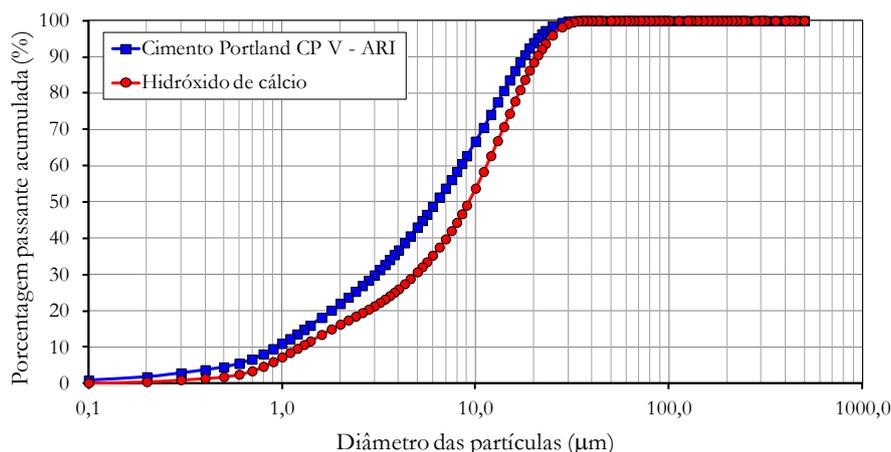


Figura 1: Distribuição granulométrica a laser do cimento CP V – ARI e do hidróxido de cálcio.

2.1.3 Argamassas – Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5.752)

A determinação do IAP com cimento Portland requer, para fins de comparação, que a argamassa pozolânica a ser avaliada tenha 35% do volume absoluto do cimento substituído por adição mineral. O condicionante preconizado na norma requer, no estado fresco, um índice de consistência pré-estabelecido $(225 \pm 5 \text{ mm})^2$, resultando em variados volumes de água de mistura entre as argamassas de acordo com os diferentes tipos de adições minerais utilizados. A Tabela 2 apresenta as proporções de mistura das argamassas, em massa, para a argamassa de referência e para as argamassas com os diferentes tipos de adições minerais.

Tabela 2: Proporção de mistura das argamassas e relação água/ligantes

Argamassas		Massa dos materiais (g)				Relação Água/Ligantes ² (g/g)
		Cimento	Areia normal ¹	Adição mineral	Água	
Referência	Cimento CP V - ARI	312,0	936,0	---	150,0	0,48
Ativas	Sílica de casca de arroz	202,8		74,0	181,9	0,66
	Sílica ativa			76,1	210,0	0,75
	Metacaulim			87,2	201,0	0,69
Inertes	Fíler calcário	202,8		94,2	159,0	0,54
	Fíler quartzoso			90,7	171,0	0,58

¹ Areia normal brasileira (NBR 7.214): 234 gramas de cada fração granulométrica.

² Relação água/ligantes: quociente entre a massa de água e a soma das massas de cimento Portland e adição mineral contidas na argamassa – água / (cimento Portland + adição mineral).

A estimativa teórica, aos 28 dias, da relação portlandita/adicação mineral das argamassas requer dados referentes à evolução do teor de portlandita formado durante a hidratação do cimento CP V – ARI. A Figura 2 apresenta tal evolução, até 182 dias, na base de não voláteis, conforme dados apresentados por Hoppe Filho [8], além dos teores de portlandita estimados em função das diferentes adições minerais estudadas. A estimativa dos teores foi realizada através do proporcional de cimento, em massa, presente na pasta de cada argamassa estudada. Cabe ressaltar que os teores estimados de portlandita referem-se à hidratação do cimento Portland, sem considerar o consumo de hidróxido de cálcio por atividade pozolânica das adições minerais ativas.

² Índice de consistência obtido no ensaio de abatimento, conforme prescreve a ABNT NBR 7.215/1997.

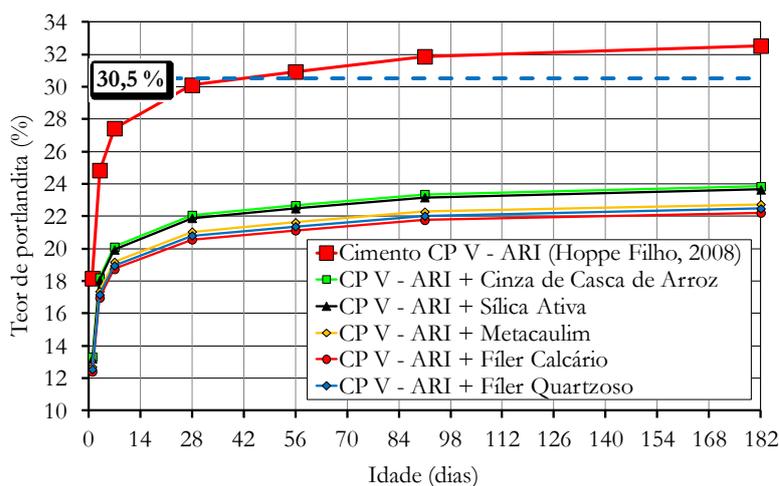


Figura 2: Teor de portlandita produzido, na base de não voláteis, pela pasta de cimento de CP V – ARI, moldada na relação água/cimento 0,45 (HOPPE FILHO, 2008) e teores teóricos de portlandita quando há substituição de 35% do volume de cimento pelas diferentes adições minerais estudadas.

O teor de portlandita de 30,5%, utilizado como referência, representa a média dos teores determinados entre 28 e 56 dias, em temperatura laboratorial ($\pm 23\text{ }^{\circ}\text{C}$), na base de não voláteis, conforme recomendação de Taylor [9]. Cabe destacar que a utilização deste parâmetro teórico não está relacionada ao cimento Portland deste estudo. Assim sendo, na análise dos resultados dos ensaios termogravimétricos, os teores teóricos de portlandita aqui apresentados serão comparados aos resultados obtidos para o cimento utilizado.

A Tabela 3 apresenta a proporção de mistura das pastas das argamassas, o teor estimado de portlandita produzido em cada argamassa e a relação portlandita/adiação mineral teórica.

Tabela 3: Proporção de mistura das pastas utilizadas nas argamassas, teor estimado de portlandita produzido aos 28 dias e relação portlandita/adiação mineral teórica.

Argamassas		Cimento Portland		Portlandita		Adição mineral		Relação CH/Adição ¹ (g/g)
		Massa (g)	Percentual (%)	Teor (%)	Massa (g)	Massa (g)	Percentual (%)	
Referência	Cimento CP V - ARI	312,0	100,0	30,5	95,2	---	---	---
Ativas	Sílica de casca de arroz	202,8	73,3	22,4	61,9	74,0	26,7	0,84
	Sílica ativa		72,7	22,2		76,1	27,3	0,81
	Metacaulim		69,9	21,3		87,2	30,1	0,71
Inertes	Filer calcário	69,1	68,3	20,8	90,7	94,2	31,7	0,66
	Filer quartzoso		69,1	21,1		90,7	30,9	0,68

¹ Relação hidróxido de cálcio/adiação: quociente entre as massas de portlandita teórica e adiação mineral contidas na argamassa.

A relação portlandita/adiação mineral teórica é, em média, de 0,76 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de adiação, enquanto no estudo com cal, conforme a NBR 5.751, a relação média foi de 0,42 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ de adiação. Assim sendo, no estudo com cimento Portland há maior disponibilidade de cal para a atividade pozolânica, o que é pertinente quando do estudo de adições minerais de alta reatividade.

2.1.4 Pastas com cimento Portland para difração de raios-X e termogravimetria

As pastas moldadas para a quantificação do consumo de cal por atividade pozolânica seguiram as recomendações da NBR 5.752 [1], ou seja, consideram a substituição de 35% do volume de cimento pelas diferentes adições minerais, além de uma pasta de referência, somente com cimento Portland. A moldagem das pastas manteve a relação água/ligantes (cimento Portland + adição mineral) constante em 0,70, o que resulta em pastas com diferentes consistências no estado fresco, porém sem interferência significativa nos difratogramas de raios-X. A determinação da relação água/ligantes foi baseada na quantidade mínima de água para que as pastas de cimento contendo sílica ativa ou metacaulim pudessem ser misturadas adequadamente. Após a mistura, as pastas foram lançadas em sacos plásticos (± 25 mL) e acondicionadas em recipientes poliméricos de 50 mL, com tampa, objetivando minimizar a evaporação de água durante a cura térmica, a (38 ± 2) °C durante 27 dias, após 1 dia de cura à temperatura de (23 ± 2) °C.

2.1.5 Preparo das amostras para difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG)

As amostras das diferentes pastas com cimento Portland, aos 28 dias de idade, foram retiradas da estufa à 38 °C, fragmentadas em pedaços com dimensão máxima de 5,0 mm (aproximadamente), acondicionadas em recipientes poliméricos com tampa e congeladas/estocadas em freezer à -30 °C para paralisar as reações de hidratação. Na sequência, alguns fragmentos das amostras (volume necessário para a realização da DRX e TG/DTG) foram liofilizados em Liofilizador Terroni LS 3000 para que a água livre fosse sublimada, restando, nas amostras, a água quimicamente combinada e parte da água adsorvida na estrutura dos compostos hidratados formados.

As amostras liofilizadas foram finamente moídas em almofariz cerâmico com pistilo, acondicionadas em tubos tipo *Eppendorf* (2 mL) e estocadas em dessecador contendo sílica gel até a realização dos ensaios.

O preparo das amostras para a coleta dos difratogramas foi realizado por prensagem manual no porta-amostra, seguido de exposição aos raios-X no equipamento RIGAKU Ultima IV X-ray diffractometer. A análise foi realizada entre 5° e $75^\circ 2\theta$, com passo angular de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo por passo de 1 segundo. A coleta utilizou tubo com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA e fenda divergente de 1° .

O ensaio termogravimétrico (TG/DTG) foi realizado em equipamento da marca TA Instruments, modelo 2960 SDT, utilizando o nitrogênio grau analítico (100 mL/minuto) como purga dos gases volatilizados. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto entre 35 °C e 1.000 °C, em cadinho de alumina sem tampa. A massa média de amostra foi de 10 mg.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5.752)

A determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland, segundo a NBR 5.752 [1], fixa a consistência da argamassa em 225 ± 5 mm, o que implica em diferentes volumes de água de amassamento em decorrência das características físico-químicas das adições minerais. Além disso, o procedimento normativo está fundamentado na resistência à compressão de argamassa com substituição de 35% do volume absoluto do cimento por adição mineral, a ser comparada com a carga de ruptura da argamassa de referência, aos 28 dias de idade. A prática de fixar a consistência influencia a resistência à compressão por propiciar quantidades distintas de água para as argamassas, o que inviabiliza a comparação dos resultados. Assim sendo, a classificação da adição mineral está relacionada a um índice percentual mínimo de resistência à compressão em relação à resistência da argamassa de referência. Portanto, não é possível comparar, com este método, a eficiência das adições minerais, pois não é fixado o parâmetro de maior influência sobre a resistência à compressão, a relação água/ligantes.

A restrição quanto ao volume máximo de água de mistura para obtenção da consistência pré-estabelecida na argamassa de cimento Portland contendo adição mineral está preconizada na NBR 12.653 [10], a qual estabelece um acréscimo de água de 10% ou 15%, dependendo da classe da pozolana, em relação à massa de água contida na argamassa de referência, somente com cimento Portland. A imposição normativa pode impossibilitar o ensaio de adições com elevada área específica, já que há possibilidade de insuficiência de água para que a consistência pré-estabelecida na determinação do IAP com cimento Portland seja atingida.

As pozolanas de alta reatividade, devido à elevada área específica, demandam grande quantidade de

água de amassamento para atingir a consistência estabelecida por norma, conforme observado na Figura 3.

Neste trabalho, a substituição parcial do cimento, em volume, pelas adições ativas excedeu a demanda máxima permissível de água de mistura o que, a rigor, inviabiliza o ensaio em virtude da não conformidade com as exigências da NBR 12.653 [10]. Por sua vez, as argamassas com adições inertes demandaram maior volume de água de amassamento, porém não ultrapassaram o limite máximo.

A Figura 4 apresenta a resistência à compressão da argamassa de cimento Portland e das argamassas contendo as adições minerais estudadas. A referência atingiu, em média, a resistência à compressão de 41,1 MPa, enquanto a substituição parcial do cimento pelas adições minerais inertes (fíler calcário e fíler quartzoso) reduziu a resistência para 23,0 MPa. A similar relação água/ligantes utilizada nas argamassas com adições minerais inertes resultou em resistências à compressão também similares, o que confirma o caráter inerte do fíler calcário e do fíler quartzoso para as condições de ensaio preconizadas na NBR 5.752 [1].

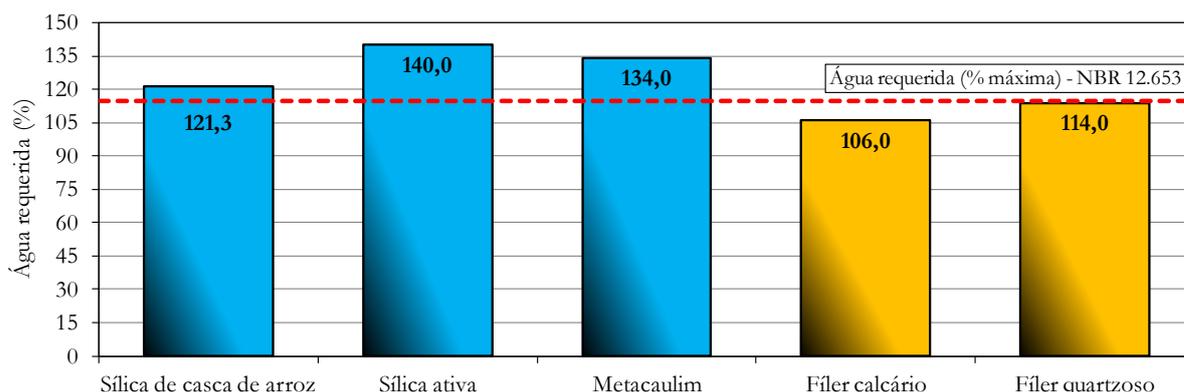


Figura 3: Demanda percentual de água de amassamento das argamassas de cimento Portland contendo adições minerais em relação à argamassa de referência.

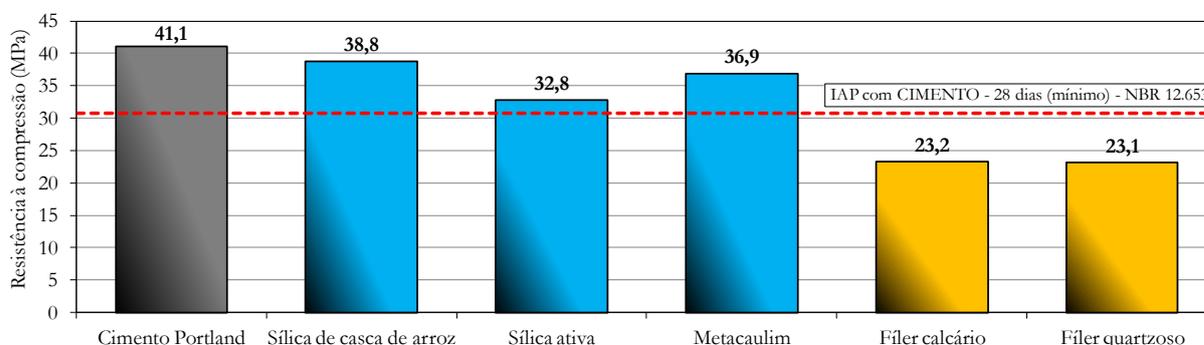


Figura 4: Resistência à compressão de argamassas com cimento Portland e diferentes adições minerais, conforme preconiza a NBR 5.752.

As prescrições da norma NBR 12.653 [10] estabelecem um percentual mínimo de 75% da resistência à compressão da argamassa de referência para atribuir potencial pozolânico à adição mineral ensaiada. Assim sendo, para o cimento utilizado neste trabalho, as argamassas com adições minerais devem atingir uma resistência mínima de 30,8 MPa, o que não ocorreu com as adições inertes e, portanto, não são consideradas pozolanas. Estes resultados corroboram os resultados obtidos no ensaio realizado em argamassas com hidróxido de cálcio e, também, no ensaio Chapelle modificado, contemplados na parte I deste trabalho.

As argamassas com adições ativas atingiram o percentual mínimo em relação à referência, apesar da extrapolação da demanda máxima permissível de água de mistura. A incorporação de sílica de casca de arroz resultou no melhor desempenho mecânico, atingindo 38,8 MPa (94%), seguido do metacaulim, com resistência à compressão de 36,9 MPa (90%) e, por fim, a sílica ativa com resistência de 32,8 MPa (80%).

A hierarquização das adições de alta reatividade obtidas no ensaio com cimento Portland difere daquela observada no estudo com cal, indicando haver diferenças na cinética de reação por atividade pozolânica entre os sistemas avaliados.

3.2 Difração de raios-X aplicada nos sistemas cimento Portland / adição mineral

O difratograma do cimento Portland CP V – ARI, coletado após 28 dias de cura conforme as diretrizes da NBR 5.752, é apresentado na Figura 5. Os compostos hidratados identificados foram a portlandita, a etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$), o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o monocarboaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot11\text{H}_2\text{O}$), além da calcita, proveniente do filler calcário que compõe o cimento anidro e da carbonatação da amostra. O halo no difratograma compreendido entre 27° e $36^\circ 2\theta$ caracteriza o C-S-H, o qual não apresenta estrutura cristalina bem definida, ou seja, dispõe de picos características em conjunto com uma saliência da linha de base na região acima citada.

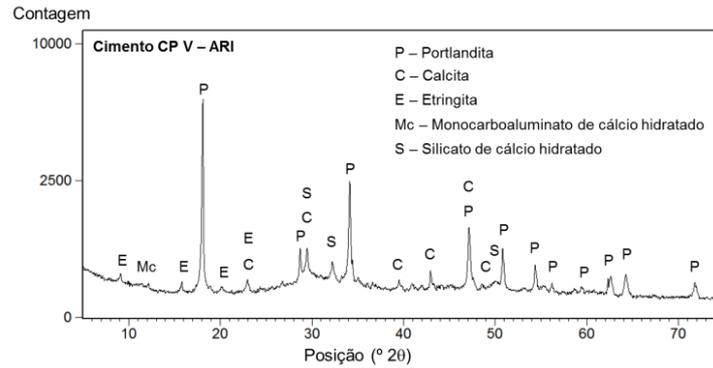


Figura 5: Difratograma de raios-X da pasta de cimento Portland CP V – ARI, após 28 dias de cura, conforme recomendações da NBR 5.752.

A Figura 6 apresenta os difratogramas das pastas contendo adições ativas. Na pasta com sílica de casca de arroz foram identificados, além da cristobalita constituinte da pozolana, a portlandita, o C-S-H, a etringita, o monocarboaluminato de cálcio hidratado e a calcita. A substituição parcial do cimento por sílica ativa formou compostos hidratados similares aos identificados na pasta com sílica de casca de arroz.

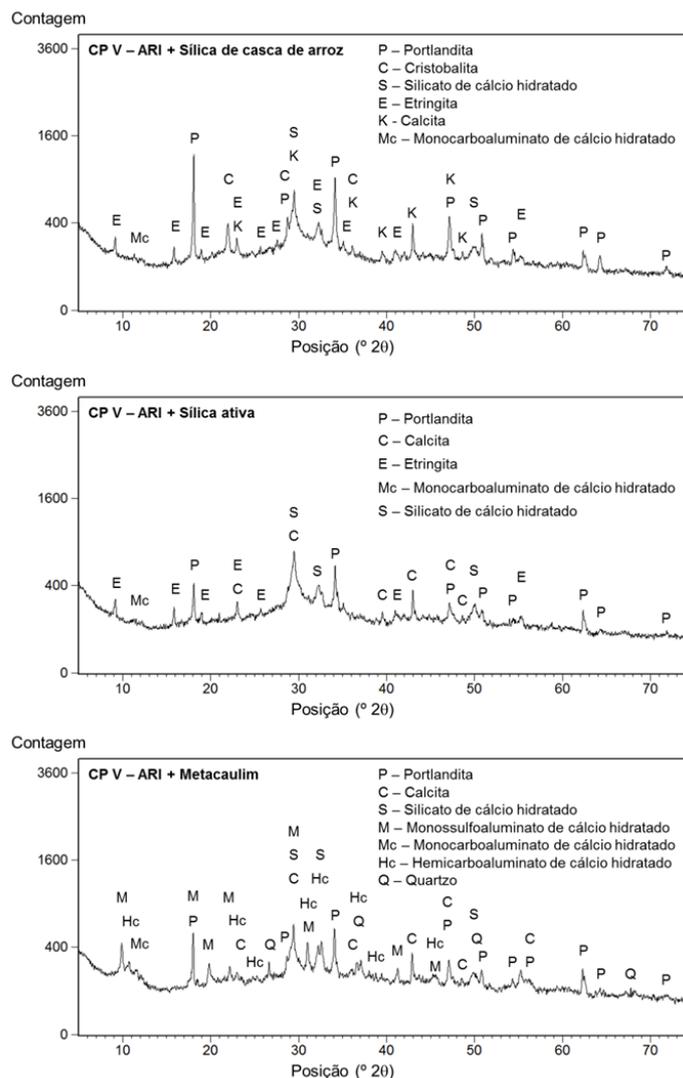


Figura 6: Difratogramas de raios-X das pastas com adições minerais pozolânicas, após 28 dias de cura, conforme recomendações da NBR 5.752.

O metacaulim, ao compor a matriz cimentícia, formou, além dos compostos hidratados identificados nas pastas com sílica de casca de arroz e sílica ativa, exceto a etringita, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e o hemicarboaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$). O quartzo é proveniente do metacaulim, já a calcita é oriunda do filer calcário constituinte do cimento Portland e da carbonatação da amostra durante a cura.

A alteração nos compostos hidratados formados quando da presença de metacaulim se deve à constituição da fase amorfa desta pozolana, a qual difere da sílica de casca de arroz e da sílica ativa, constituídas, basicamente, de sílica amorfa. A fração amorfa do metacaulim é constituída, predominantemente, de sílica e alumina amorfas.

O estudo de caracterização do metacaulim, realizado por Medina [11], estabeleceu a composição da matriz amorfa de uma determinada amostra, a qual era formada por 52% de sílica, 41% de alumina, 5% de ferro e 2% de constituintes minoritários. Assim sendo, a solubilização da fase amorfa do metacaulim altera a concentração de alumina na solução aquosa dos poros da pasta, aumentando a relação alumina/sulfato. A maior disponibilidade de alumina favorece a conversão da etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado e a formação do hemi e monocarboaluminato de cálcio hidratado, conforme apresentado na Figura 7.

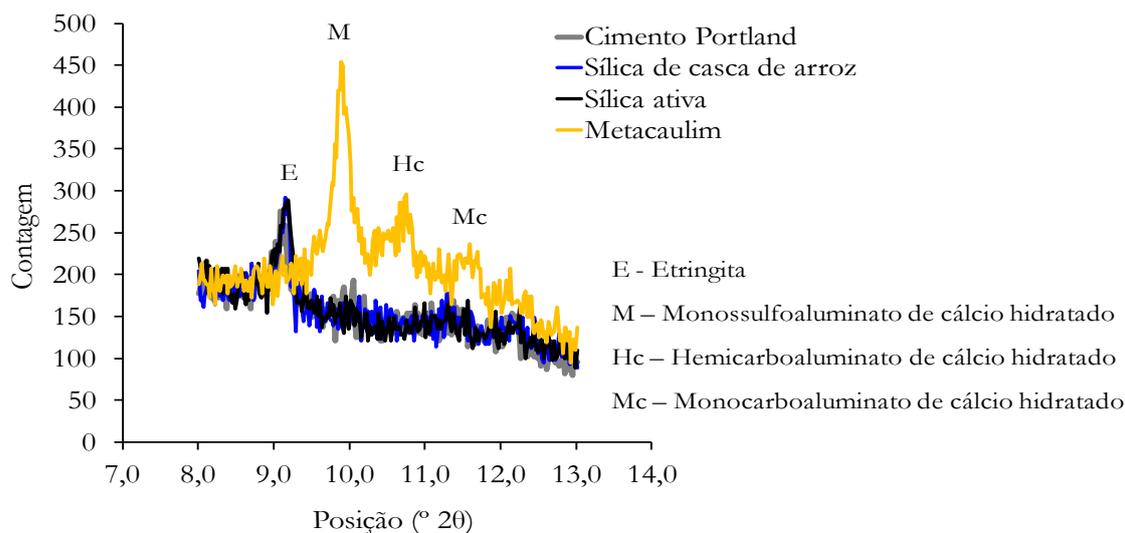


Figura 7: Difrátogramas de raios-X da pasta de cimento Portland (referência) e das pastas de cimento contendo pozolanas, destacando a posição do principal pico da etringita e do monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

Os difratogramas das pastas contendo adições minerais inertes são apresentados na Figura 8. A substituição parcial do cimento por filer calcário ou filer quartzoso mantém os difratogramas similares ao observado na pasta de referência, exceto pela intensidade dos picos característicos dos compostos hidratados e pela identificação dos minerais constituintes das respectivas adições minerais.

Os compostos hidratados identificados foram a portlandita, a etringita, o C-S-H e o monocarboaluminato de cálcio hidratado. A identificação da calcita e da dolomita caracteriza o filer calcário, enquanto o quartzo identifica o filer quartzoso.

A identificação da portlandita em todas as pastas indica haver cal remanescente ao término do ensaio, o que é imprescindível para a determinação da reatividade das adições minerais. A análise semi-quantitativa / comparativa referente ao pico de maior intensidade da portlandita (34,2 °2θ) é apresentada na Figura 9. As pastas com adições inertes apresentam teor de portlandita proporcional à massa de cimento contida nas amostras.

As pastas com sílica ativa e metacaulim contêm, qualitativamente, teores remanescentes de portlandita similares, porém inferiores ao teor da pasta com sílica de casca de arroz. Assim sendo, a metodologia proposta na norma NBR 5.752 [1] foi adequada para a avaliação de pozolanas de alta reatividade no que tange a disponibilidade de cal durante o período de cura térmica.

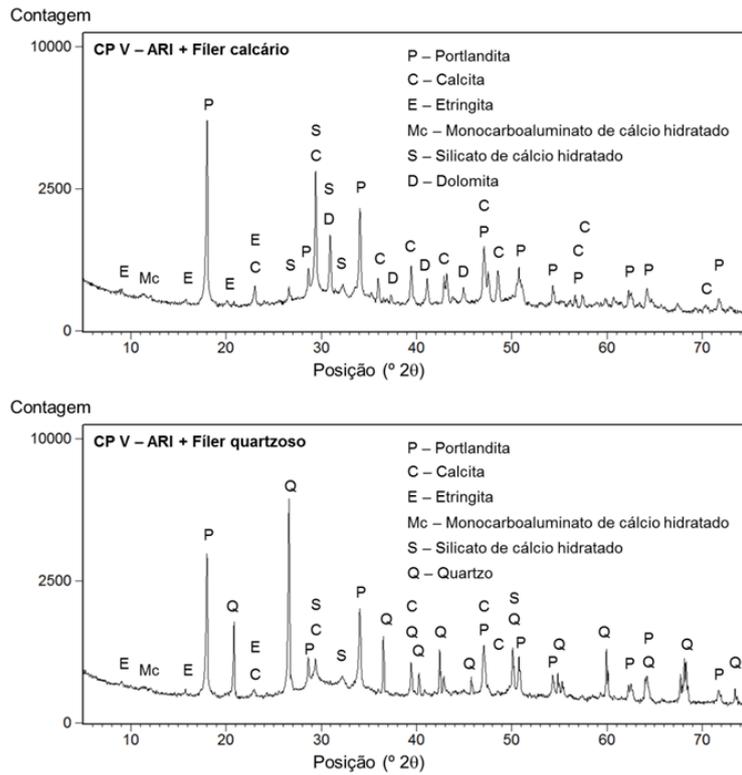


Figura 8: Difratoformas de raios-X das pastas com adições minerais inertes, após 28 dias de cura, conforme recomendações da NBR 5.752.

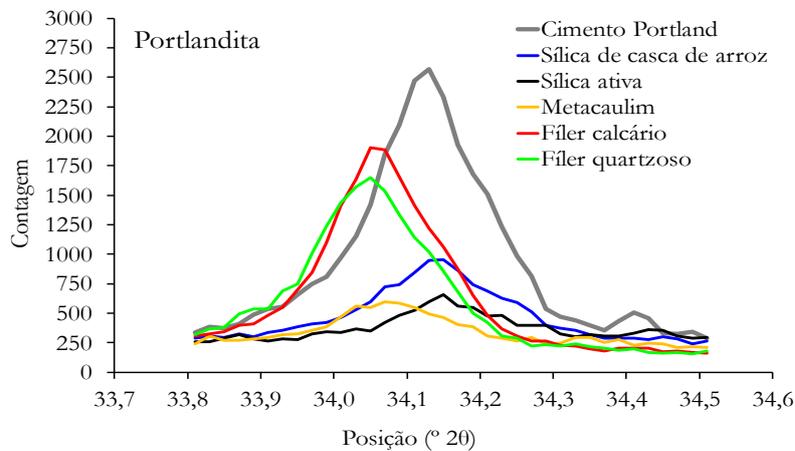


Figura 9: Teor de portlandita remanescente nos diferentes sistemas de cimento Portland com adições minerais, após 28 dias de cura, conforme recomendações da NBR 5.752.

3.3 Termogravimetria aplicada nos sistemas cimento Portland / adição mineral

A análise termogravimétrica (TG/DTG) das pastas similares às contidas nas argamassas, conforme metodologia da norma NBR 5.752 [1], aos 28 dias, permite quantificar o teor de compostos hidratados formados, o teor de portlandita remanescente na matriz hidratada e, também, o teor de carbonato de cálcio.

A Figura 10 apresenta a análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland do tipo CP V – ARI. O teor de água quimicamente combinada (AQC) relacionada à formação de C-S-H e das fases aluminato hidratadas é representado pela perda de massa de 11,17%, ocorrida entre 35 e 385 °C. A água de composição do hidróxido de cálcio, quantificada na faixa de temperatura de 385 a 485 °C, representa 5,44% que, ao ser

multiplicado por $4,11^3$, indica o teor remanescente de cal na amostra. O teor de dióxido de carbono foi quantificado pela perda de massa ocorrida entre 485 e 1.000 °C que, ao ser multiplicado por $2,27^4$, indica o teor de carbonato de cálcio contido na pasta.

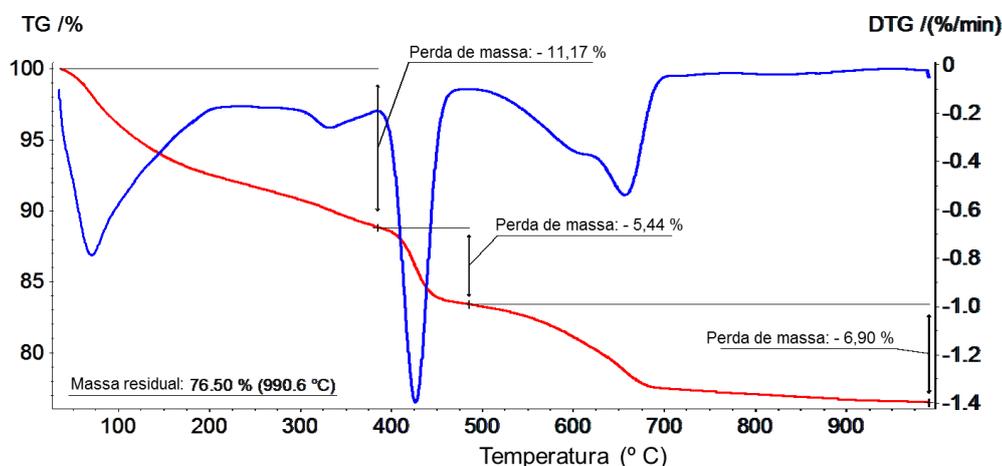


Figura 10: Análise termogravimétrica (TG/DTG) da pasta de cimento Portland do tipo CP V – ARI, após 28 dias de cura, conforme indicação da NBR 5.752.

A análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland e sílica de casca de arroz, apresentada na Figura 11, evidencia maior teor de AQC e menor teor remanescente de cal em comparação à pasta de referência, somente com cimento.

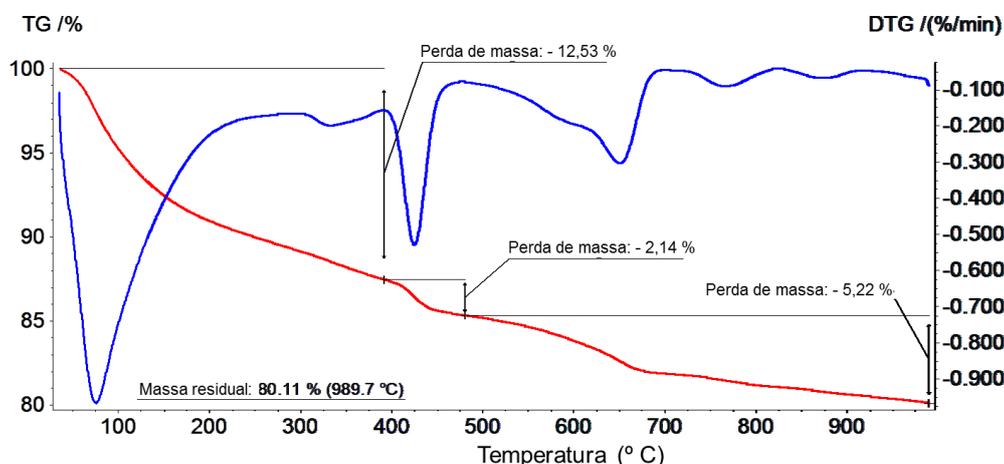


Figura 11: Análise termogravimétrica (TG/DTG) da pasta de cimento Portland e sílica de casca de arroz, após 28 dias de cura, conforme indicação da NBR 5.752.

Nas pastas estudadas, de maneira geral, a água quimicamente combinada (AQC) para a formação de C-S-H e aluminatos hidratados volatiliza até a temperatura (aproximada) de 380 °C, seguido da volatilização da água de composição do hidróxido de cálcio (380 °C ~ 480 °C) e do dióxido de carbono contido no carbonato de cálcio (480 °C ~ 1.000 °C).

A análise comparativa dos resultados dos ensaios termogravimétricos não pode ser realizada diretamente em virtude da diferença das massas residuais após o ensaio, conforme observado nas Figuras 10 e 11.

³ Relação da massa molecular do hidróxido de cálcio (74,09) e da massa molecular da água (18,01).

⁴ Relação da massa molecular do carbonato de cálcio (100,09) e da massa molecular do dióxido de carbono (44,00).

Desta forma há que se corrigirem as perdas de massa para a mesma base de não voláteis, conforme as recomendações de Taylor [9], de forma a adequar os resultados para a análise comparativa. Para tanto, a massa residual resultante do ensaio termogravimétrico foi normalizada para 100% o que, conseqüentemente, causa incremento nas perdas de massa das diferentes faixas de temperatura utilizadas na interpretação das curvas TG/DTG. A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios das pastas de cimento Portland (referência) e de cimento e sílica de casca de arroz e os correspondentes resultados corrigidos para a mesma base de não voláteis.

Tabela 4: Perdas de massa (TG/DTG) das pastas de cimento Portland e de cimento e sílica de casca de arroz e respectivos resultados na mesma base de não voláteis.

Pasta	AQC (%)	Hidróxido de cálcio (%)		Carbonato de cálcio (%)		Massa Residual (%)	Fator Normalização ¹
		H ₂ O	Ca(OH) ₂	CO ₂	CaCO ₃		
Cimento CP V – ARI	<i>Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)</i>						
	11,17	5,44	22,36	6,90	15,66	76,50	1,307
	<i>Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis</i>						
	14,60	7,11	29,23	9,02	20,48	100,00	---
CP V – ARI + Sílica de casca de arroz	<i>Perdas de massa do ensaio termogravimétrico (TG/DTG)</i>						
	12,53	2,14	8,80	5,22	11,85	80,11	1,248
	<i>Perdas de massa corrigidas para a mesma base de não voláteis</i>						
	15,64	2,67	10,98	6,52	14,79	100,00	---

¹ Fator de normalização = 100/massa residual da amostra

Os teores de carbonato de cálcio quantificados nas pastas são compostos pela parcela oriunda do filer calcário que compõe o cimento e pela parcela referente à carbonatação da amostra. O cimento anidro contém, na sua composição, um teor de carbonato de cálcio de 7,49% que, ao ser corrigido para a mesma base de não voláteis, representa um teor de 7,99%. Assim sendo, a pasta de cimento Portland, ao conter 20,48% de carbonato de cálcio (Tabela 4), incorporou, por carbonatação, um teor de 12,48%. Já na pasta de cimento e sílica de casca de arroz, o teor de carbonato de cálcio de 14,79% (Tabela 4) é composto pela parcela referente ao teor de cimento contido na pasta que, neste caso representa 5,81%, e pela parcela decorrente da carbonatação, em teor de 8,99%.

A rotina apresentada para a análise dos resultados do ensaio termogravimétrico da pasta de cimento e sílica de casca de arroz foi utilizada na determinação dos resultados das demais pastas.

A Figura 12 apresenta o teor de AQC, o teor remanescente de portlandita e o teor de calcita formada por carbonatação dos sistemas. As pastas com adições ativas contêm teores de AQC superiores à pasta de referência (cimento Portland), enquanto as adições inertes apresentam teores inferiores.

Os teores remanescentes de portlandita, em todas as pastas, são inferiores à referência em virtude da menor quantidade de cimento e, nas pastas com adições ativas, os teores são ainda menores em decorrência, também, da atividade pozolânica.

A pasta com sílica ativa contém a menor reserva alcalina, o que evidencia a grande capacidade de fixação de cal na formação de C-S-H, resultado da elevada área específica e do seu caráter totalmente amorfo. A ação do anidrido carbônico durante a cura propicia a carbonatação das pastas, com maior intensidade na referência, seguido das adições ativas e, por fim, das adições inertes.

Os teores de AQC são decorrentes da hidratação do cimento, do efeito físico das adições minerais sobre a cinética de hidratação do próprio cimento e da atividade pozolânica no caso das adições ativas. O efeito físico das adições inertes é observado no incremento do teor de AQC como hidratos e, também, no teor de portlandita em comparação aos respectivos proporcionais de cimento Portland contidos nas pastas. De fato, a presença de partículas finas no sistema cimentício propicia a nucleação heterogênea do cimento, ou seja, a precipitação de compostos hidratados sobre as partículas da adição, com conseqüente aumento do grau de hidratação [6; 12-13]. A Figura 13 apresenta as parcelas inerentes à hidratação do cimento, ao efeito físico

das adições inertes e ao efeito físico-químico das adições ativas no teor de AQC das pastas. Cabe ressaltar que a parcela atribuída à atividade pozolânica se refere ao efeito físico-químico, já que não é escopo deste trabalho distingui-los.

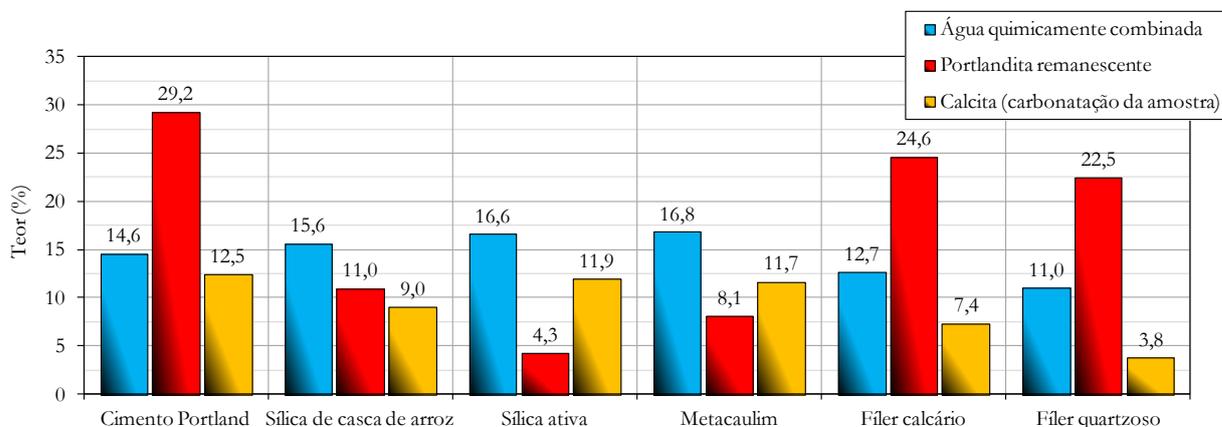


Figura 12: Teores de água quimicamente combinada como hidratos, portlandita remanescente e calcita formada por carbonatação nas diferentes pastas de cimento com adições minerais, após 28 dias de cura, conforme recomendações da NBR 5.752.

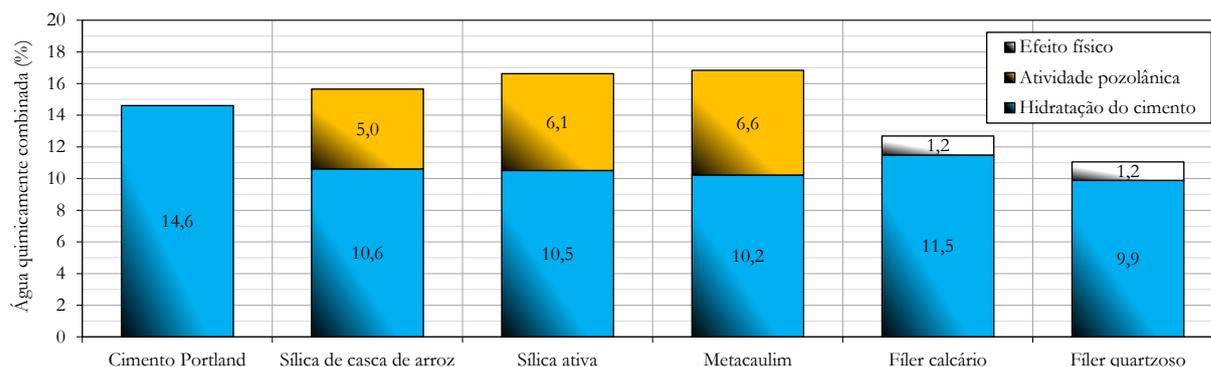


Figura 13: Parcelas que compõem o teor de água quimicamente combinada nas pastas com e sem adição mineral.

As adições ativas incrementam, em média, 59% o teor de AQC com base no teor referente à hidratação do cimento. Já as adições inertes propiciam aumento médio de 11%. A critério de comparação, o estudo de Hoppe Filho [8] indica que a cinza volante, ao substituir 50% do cimento CP V – ARI, em massa, causa um incremento físico-químico de 18% no teor de AQC aos 28 dias sob cura à temperatura de 23 °C. O baixo incremento propiciado pela cinza volante evidencia a alta reatividade da sílica de casca de arroz, da sílica ativa e do metacaulim.

A formação de compostos hidratados por atividade pozolânica está relacionada à fixação de cal ao longo do tempo, com conseqüente redução do teor de portlandita. A Figura 14 apresenta o teor teórico de cal contido nos sistemas, determinado a partir da pasta de referência (sem considerar alteração na cinética de hidratação do cimento por efeito físico-químico propiciado pelas adições minerais), o teor disponível de cal ao término do ensaio e, também, o teor de portlandita consumido por atividade pozolânica e carbonatação.

A pasta de cimento Portland, conforme dados da Tabela 4, produz, na base de não voláteis, um teor de portlandita de 29,2%. Porém, como há carbonatação da amostra e, ao se atribuir a formação do carbonato de cálcio à reação, única e exclusiva, da portlandita com o anidrido carbônico, há que se acrescentar um teor de cal, equivalente ao teor de carbonato de cálcio formado, ao teor de portlandita (29,2%) quantificado no ensaio termogravimétrico. A carbonatação propiciou a formação de um teor de 12,5% de carbonato de cálcio, o que equivale a um teor de 9,2% de hidróxido de cálcio. Este percentual foi adicionado ao teor de 29,2%, totalizando 38,5% de hidróxido de cálcio. A mesma lógica foi aplicada à análise das demais pastas.

A determinação do teor de cal remanescente, além de corroborar os resultados obtidos na DRX, evidencia, com ressalva, a adequabilidade do método normativo para a avaliação das adições minerais de alta

reatividade. O baixo teor remanescente de portlandita na pasta cimentícia com sílica ativa requer atenção quanto às características físico-químicas da adição mineral ensaiada, pois em caso de esgotamento da cal, há inadequabilidade da metodologia indireta de avaliação da atividade pozolânica.

A sílica ativa consumiu o maior teor de cal, conseqüentemente, apresenta o menor teor remanescente dentre as adições minerais ativas. O metacaulim, apesar de apresentar o maior incremento no teor de AQC, fixou menor quantidade de cal em relação à sílica ativa. Tal fato decorre da natureza dos produtos hidratados formados, ou seja, o metacaulim propicia a formação de hidratos com elevados teores de AQC, como o monossulfoaluminato de cálcio hidratado e o hemi/mono carboaluminato de cálcio hidratado, o que impacta na relação AQC/cal fixada em comparação às adições minerais que não contêm alumina amorfa na sua composição.

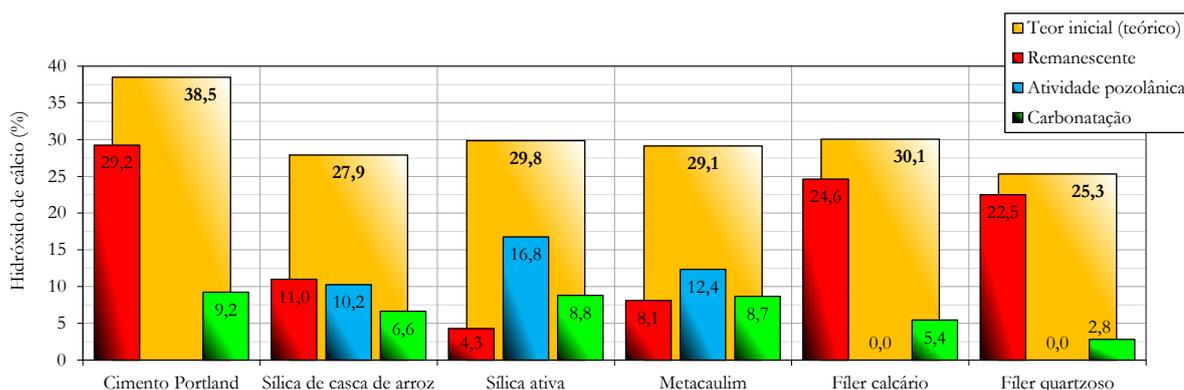


Figura 14: Teor teórico de cal disponível nas pastas aos 28 dias, teor de portlandita remanescente e teor de cal fixado por atividade pozolânica.

A sílica de casca de arroz propicia o menor incremento no teor de AQC por atividade pozolânica e, também, o menor consumo de cal embora, mecanicamente, tenha apresentado o melhor resultado dentre as adições avaliadas em virtude da menor relação água/ligantes utilizada na mistura. Portanto, apesar do comportamento mecânico dos sistemas cimentícios pozolânicos estar relacionado à reatividade das adições minerais, a relação água/ligantes de amassamento é preponderante à atividade pozolânica. As alterações microestruturais decorrentes da atividade pozolânica exercem maior influência na resistência à compressão da matriz hidratada do que a interação cal/adção mineral propriamente dita. No estudo do IAP com cal, contido na parte I deste trabalho, a sílica de casca de arroz apresentou desempenho muito aquém da sílica ativa e do metacaulim, apesar da sua alta reatividade, quantificada pelo ensaio Chapelle, e da menor relação água/ligantes de amassamento dentre as argamassas. O IAP com cal desta adção se situou no limiar de classificação como material pozolânico, entretanto, na presença do cimento Portland, potencializou significativamente a resistência à compressão do sistema.

As adções inertes não consumiram cal, o que evidencia o caráter inerte para as condições de ensaio propostas. Por outro lado, assim como no teor de AQC, houve incremento no teor remanescente de portlandita em virtude da nucleação heterogênea dos compostos hidratados, ou seja, maior grau de hidratação do cimento.

Para fins de validação das relações cal/adção mineral apresentadas na Tabela 3, determinada a partir dos dados teóricos de Hoppe Filho [8], a Figura 15 apresenta os teores estimados de portlandita disponíveis nos sistemas, aos 28 dias, para a atividade pozolânica a partir dos dados obtidos nos ensaios termogravimétricos realizados neste estudo. A disponibilidade de cal não considera a carbonatação parcial do hidróxido de cálcio, ou seja, foi determinada a partir do teor contido na pasta de cimento Portland aos 28 dias de idade.

No estudo de Hoppe Filho [8], também realizado com cimento do tipo CP V – ARI, o teor médio de portlandita contido na pasta entre 28 e 56 dias foi de 30,5%, valor próximo a 29,2%, quantificado neste estudo, aos 28 dias de idade. A proximidade dos teores indica que a relação cal/adção mineral apresentada na Tabela 3 é representativa, apesar da pequena redução que deve ser considerada quando da utilização dos resultados experimentais. A variação na relação cal/adção mineral depende da composição do cimento Portland, sobretudo dos teores de alita e belita.

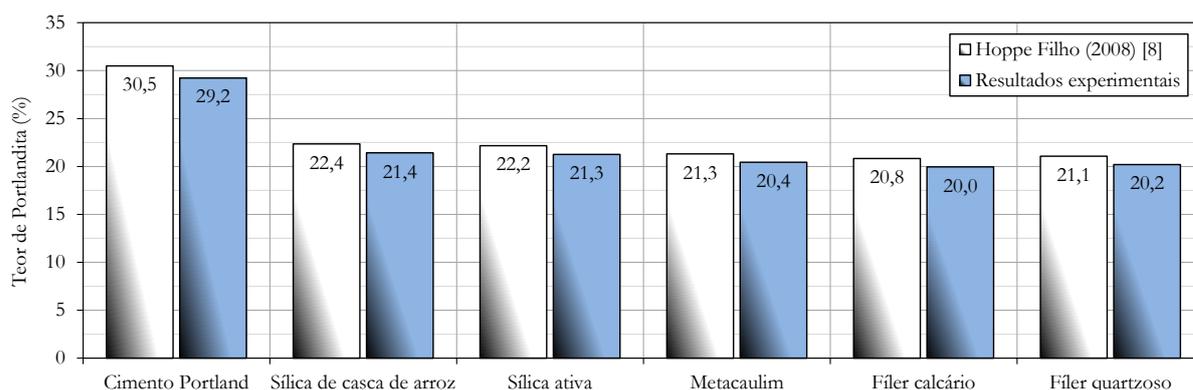


Figura 15: Teor teórico de cal disponível nas pastas, aos 28 dias, para a atividade pozolânica, obtidos a partir de dados de Hoppe Filho (2008) e dos ensaios termogravimétricos.

A determinação dos teores de portlandita consumidos por atividade pozolânica, apresentados na Figura 14, permite estimar os respectivos consumos de cal por unidade de massa de adição mineral. Os teores de cal fixados por unidade de massa de adição mineral foram de 596 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / grama de sílica ativa, seguido de 412 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / grama de metacaulim e 374 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / grama de sílica de casca de arroz. Os valores são superiores aos determinados no estudo com cal, onde houve esgotamento de portlandita nos sistemas, exceto naquele com sílica de casca de arroz na composição.

O estudo do IAP com cimento Portland resulta em uma proporção média teórica de 1 (uma) unidade volumétrica de hidróxido de cálcio para 1,26 unidades volumétricas de adição mineral, sem haver o esgotamento da cal. Assim sendo, esta relação volumétrica teórica passa a ser um indicativo da relação a ser utilizada quando do estudo do IAP com cal, a fim de garantir teor remanescente de portlandita ao término do ensaio.

De fato, as condições de ensaio no estudo com cal ou cimento diferem na temperatura e no período de cura, o que interfere na cinética de reação por atividade pozolânica. Há que se considerar, também, outros fatores intervenientes que interferem na interação cal / adição mineral, como o pH da solução (influência dos álcalis presentes no cimento), a hidratação do cimento em paralelo à atividade pozolânica, a evolução da disponibilidade de cal no sistema, etc. Portanto, estudos experimentais são necessários para estabelecer, com mais critérios, a relação volumétrica a ser utilizada no estudo do IAP com cal para adições minerais de alta reatividade.

A análise comparativa referente aos teores de cal fixados por atividade pozolânica determinados pelo ensaio Chapelle modificado, IAP com cal e IAP com cimento Portland é apresentada na Figura 16.

Os teores de cal fixados por atividade pozolânica determinados pelo ensaio Chapelle modificado são superiores aos obtidos nas pastas das argamassas em virtude das condições de ensaio. O ensaio Chapelle modificado, realizado em solução à alta temperatura, maximiza a interação da cal com a adição mineral e mantém considerável reserva alcalina ao término do ensaio, o que garante a solubilização da matriz amorfa da pozolana e a adequada caracterização da sua reatividade.

No estudo em pastas com cal, o esgotamento da cal interrompe a atividade pozolânica e, desta forma, o teor de fixado não representa o potencial reativo da adição mineral. Assim sendo, os resultados referentes à sílica ativa (441 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g de adição) e ao metacaulim (393 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g de adição) devem ser desprezados. Já o consumo da sílica de casca de arroz (351 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g de adição) deve ser considerado com ressalvas, pois o teor remanescente de cal no sistema é bastante baixo, o que interfere na solubilização da matriz amorfa e, conseqüentemente, na cinética de reação.

Os teores de cal fixados no estudo em pastas com cimento Portland representam o potencial reativo das adições minerais para as condições de ensaio pré-estabelecidas, pois há teor remanescente de portlandita nos sistemas. De fato, a metodologia proposta pela norma NBR 5.752 [1], apesar da extrapolação do limite máximo permissível de água de amassamento, preconizado na NBR 12.653 [10], foi, neste estudo, adequada para a hierarquização de adições minerais de alta reatividade, sobretudo quando da avaliação de materiais que contenham alumina amorfa na composição da fase vítrea, em virtude dos compostos hidratados formados à base de alumina diferirem daqueles identificados no estudo com cal.

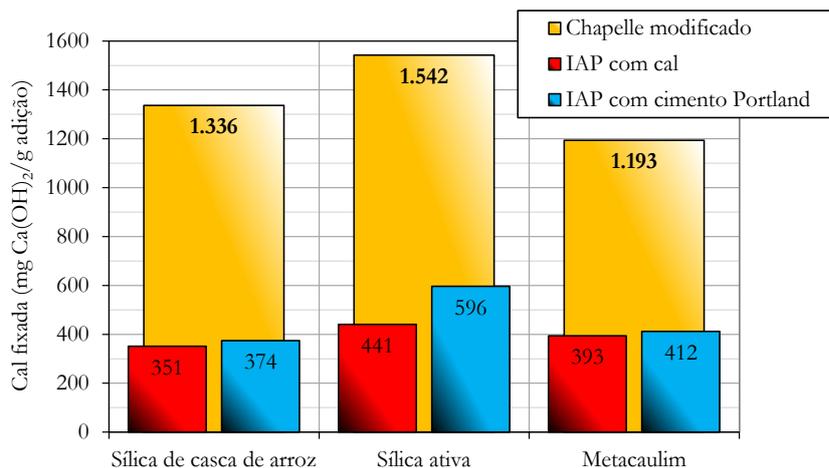


Figura 16: Teores de cal fixados por atividade pozolânica determinados pelo ensaio Chapelle modificado, IAP com cal (NBR 5.751) e IAP com cimento (NBR 5.752).

No presente estudo, a substituição volumétrica parcial do cimento Portland por sílica ativa resultou, ao término do ensaio, em baixo teor remanescente de portlandita. A capacidade em fixar cal das adições mineiras de alta reatividade está diretamente relacionada às suas características físico-químicas. Diante deste fato, há possibilidade de esgotamento da cal quando da avaliação de pozolanas com área específica BET maior do que as avaliadas. Assim sendo, a metodologia proposta na NBR 5.752 [1], apesar da adequabilidade para o estudo das adições mineiras de alta reatividade contidas neste trabalho, requer alteração no que tange o volume de substituição parcial do cimento Portland. A recomendação dos autores é que a substituição volumétrica de cimento Portland por adição mineral de alta reatividade, baseada única e exclusivamente na disponibilidade de cal, não exceda 20%, mantidas as condições de ensaio preconizadas na NBR 5.752 [1]. A proposição deste teor está fundamentada na capacidade de fixação de cal da sílica ativa obtida no ensaio Chapelle modificado, conforme a NBR 15.895 [14].

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland de adições mineiras de alta reatividade e o estudo das pastas similares às contidas nas argamassas preconizadas na norma NBR 5.752, por meio de difratometria de raios-X e análise termogravimétrica, permite as seguintes considerações:

- A obtenção do índice de consistência pré-estabelecido na norma NBR 5.752 [1] para argamassas com adição mineral de alta reatividade requer volume de água de amassamento superior ao limite máximo permissível preconizado na norma NBR 12.653 [10]. A extrapolação no volume de água de mistura impacta na resistência à compressão das argamassas, entretanto, a capacidade portante mínima foi atingida quando da avaliação da sílica de casca de arroz, sílica ativa e metacaulim.

- Os produtos hidratados formados por atividade pozolânica dependem da composição da fase amorfa da adição mineral. A sílica de casca de arroz e a sílica ativa, compostas, predominantemente, de sílica amorfa, formam silicato de cálcio hidratado (C-S-H), enquanto o metacaulim, ao dispor de sílica e alumina amorfas, favorece a formação do hemicarboaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot0,5\text{CaCO}_3\cdot11,5\text{H}_2\text{O}$), além de propiciar a conversão da etringita, formada na hidratação do cimento, em monossulfoaluminato de cálcio hidratado. O sílico-aluminato de cálcio hidratado (C_2ASH_8), presente na pasta de cal e metacaulim, não é identificado na pasta com cimento Portland.

- Os fileres calcário e quartzoso não alteraram os compostos formados na hidratação do cimento Portland.

- A difratometria de raios-X e a análise termogravimétrica identificaram cal remanescente em todas as matrizes hidratadas ao término do ensaio, diferente do estudo com cal. A sílica ativa fixou o maior teor de cal durante a cura térmica, seguida do metacaulim e da sílica de casca de arroz, respectivamente. O filer quartzoso não interagiu com a portlandita no sistema cimentício, curado a 38 °C, comportamento oposto ao observado no estudo com cal, onde a cura ocorre a 55 °C.

- As adições mineiras inertes alteram a cinética de hidratação do cimento Portland, incrementando o teor de água quimicamente combinada como compostos hidratados e o teor de portlandita.

– Os compostos hidratados formados na presença de cimento Portland diferem daqueles observados com a cal. Assim sendo, a determinação do IAP com cimento está melhor relacionada às aplicações práticas, devendo, portanto, ser indispensável quando da análise da pozolanicidade de adição mineral de alta reatividade, principalmente quando há alumina na composição da fase amorfa.

– Os teores de água quimicamente combinada como hidratos das pastas com adições ativas (sílica de casca de arroz, sílica ativa e metacaulim) são superiores à pasta de referência, a qual apresenta a maior resistência à compressão. Tal comportamento está relacionado à relação água/ligantes utilizada na mistura das argamassas, de influência mais significativa na resistência à compressão da matriz hidratada do que a atividade pozolânica.

– A metodologia proposta na norma NBR 5.752 [1] para a determinação do IAP com cimento Portland foi adequada para a avaliação de adições minerais de alta reatividade quando utilizado o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V – ARI), apesar da extrapolação do limite máximo permissível de água de mistura. A substituição deste por outro tipo de cimento Portland, o CP II – F, por exemplo, pode resultar em esgotamento da portlandita ao término do ensaio, o que inviabiliza a determinação indireta da reatividade da adição mineral.

– As metodologias propostas nas normas NBR 5.751 [15] (cal) e NBR 5.752 [1] (cimento Portland) configuram métodos indiretos de classificação de adições minerais, baseadas na resistência à compressão de sistemas pozolânicos a ser comparado com condicionantes arbitrários preconizados na NBR 12.653 [10]. De fato, os resultados obtidos por ambos os métodos atribuíram pozolanicidade às adições minerais estudadas, pois os critérios classificatórios são conservadores para pozolanas de alta reatividade. Por outro lado, a elevada área específica destas adições requer considerável água de mistura para obtenção da consistência pré-estabelecida, o que reduz a resistência à compressão da argamassa, inclusive com a real possibilidade de não atribuir caráter pozolânico a uma adição mineral comprovadamente de alta reatividade. Este comportamento foi observado no IAP com cal da sílica de casca de arroz, onde, para uma relação água/ligantes = 0,66 (parte I deste trabalho), a resistência à compressão da argamassa superou, minimamente, o valor mínimo requerido por norma. Outro exemplo é o IAP com cimento Portland da sílica ativa, a qual apresenta a maior atividade pozolânica dentre as adições avaliadas, porém apresentou a menor resistência à compressão, resultado diretamente influenciado pelo volume de água de amassamento.

– A literatura pertinente menciona, dentre outros apontamentos, a necessidade de fixar a relação água/ligantes de mistura e permitir o uso de aditivos dispersantes nas metodologias normativas para sanar problemas relacionados a não classificação de determinadas adições minerais como reativas, apesar destas serem utilizadas, corriqueiramente, como pozolanas. Da mesma forma, há que se considerar a alteração na proporção volumétrica entre a adição mineral e a cal a fim de garantir teor remanescente de portlandita ao término do ensaio para, então, avaliar outros fatores intervenientes à atividade pozolânica.

– A determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland de adições minerais de alta reatividade, conforme a NBR 5.752 [1], possibilita haver cal remanescente nos sistemas hidratados, o que depende das características físico-químicas das pozolanas. O aumento da área específica BET pode propiciar o esgotamento da portlandita, o que atribui inadequabilidade à metodologia. Assim sendo, recomenda-se reduzir o volume de cimento Portland a ser substituído por adição mineral, o que aumenta a relação portlandita/adicação mineral e, também, reduz a demanda de água de mistura para atingir a consistência pré-estabelecida na norma. As recomendações propostas neste trabalho visam, única e exclusivamente, garantir a disponibilidade de cal para a atividade pozolânica durante o período de cura previamente ao ensaio de resistência à compressão das argamassas, o que influencia diretamente no índice de atividade pozolânica. As questões relacionadas à constância de relação água/ligantes, demanda máxima de água de mistura, uso de aditivos dispersantes, características físico-químicas das adições minerais, etc, não são escopo deste estudo e, portanto, não foram contempladas nas análises e discussões dos resultados.

– A substituição volumétrica de 35% do cimento Portland por adição mineral não é adequada para a avaliação de adições minerais de alta reatividade, pois há possibilidade de esgotamento da portlandita ao término do ensaio. Os autores recomendam, para evitar a exaustão de cal, que o volume de substituição não exceda 20%.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do laboratório multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LABMU), da Universidade Federal do Oeste da Bahia e da Universidade Federal do Paraná.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. NBR 5.752. Rio de Janeiro, 2012.
- [2] GAVA, G. P., PRUDÊNCIO JR., L. R. “Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans’ performance. Part 1”, *Magazine of Concrete Research*, v. 59, n. 10, pp. 729-734, December 2007.
- [3] GAVA, G. P., PRUDÊNCIO JR., L. R. “Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans’ performance. Part 2”, *Magazine of Concrete Research*, v. 59, n. 10, pp. 735-741, December 2007.
- [4] ADAMIEC, P., BENEZET, J. C., BENHASSAINE, A. “Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash”, *Particuology*, v. 6, n. 2, pp. 93-98, April 2008.
- [5] CYR, M., TRINH, M., HUSSON, B., *et al.*, “Effect of cement type on metakaolin efficiency”, *Cement and Concrete Research*, v. 64, pp. 63-72, October 2014.
- [6] LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R. D. “Supplementary cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, pp. 1244-1256, December 2011.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland de alta resistência inicial. NBR 5.733. Rio de Janeiro, 1991.
- [8] HOPPE FILHO, J., *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2008.
- [9] TAYLOR, H. F. W., *Cement chemistry*. London, Thomas Telford Publishing, 1997.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos — Requisitos. NBR 12.653. Rio de Janeiro, 2012.
- [11] MEDINA, E. A., *Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio*, Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2011.
- [12] LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E. “Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947, December 2003.
- [13] CYR, M., LAWRENCE, P., RINGOT, E. “Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 4, pp. 719-730, April 2005.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. NBR 15.895. Rio de Janeiro, 2010.
- [15] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal. NBR 5.751. Rio de Janeiro, 2012.