

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE PORCELANA POR MEIO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

FERNANDES, Luiz Flávio Reis (1); GERALDO, Rodrigo Henrique (2); SALDEIRA, Conrado Game (4); CAMARINI, Gladis (4)

(1) Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, luiz.flavio@ifsuldeminas.edu.br; (2) Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, rodrigho.geraldo@gmail.com; (3) Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, cgasal@hotmail.com; (4) Professora Titular, Grupo de Estudos em Desenvolvimento Regional e Reciclagem de Resíduos Industriais e de Construção - GEDRRIC, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, gcamarini@gmail.com;

Resumo: A utilização de pozolanas apresenta inúmeras vantagens econômicas devido ao menor consumo de energia e a redução do consumo de cimento. Além disso, os materiais pozolânicos podem promover ganhos ambientais por contribuírem para um melhor aproveitamento de resíduos industriais e agrícolas. O objetivo deste estudo foi avaliar a pozolanicidade do resíduo de porcelana (RP), em relação a pozolanas já conhecidas e tradicionais em argamassas e concretos: metacaulim (MK) e sílica da casca do arroz (SCA). A atividade pozolânica foi determinada pelo método da condutividade elétrica em uma solução de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 e água deionizada. A pozolanicidade é indicada pela variação da condutividade elétrica, representada pela Perda Relativa de Condutividade Elétrica (Pr), em função do tempo. O MK e a CCA tiveram uma Pr mais elevada do que o RP nas idades iniciais devido a maior afinidade química com o cálcio. No entanto, o RP teve maior atividade ao longo do tempo. Com o decorrer do tempo há estabilização das curvas, indicativo de que existe uma redução na atividade química dos materiais com a solução. Os resultados indicam que o RP pode ser considerado uma pozolana. Destaca-se também que o método da condutividade elétrica se mostrou eficiente para avaliar a pozolanicidade dos materiais analisados.

Palavras-chave: materiais pozolânicos, resíduos na construção civil.

Área do Conhecimento: Características tecnológicas e de desempenho – Tecnologias de componentes construtivos

1 INTRODUÇÃO

Pozolanas são materiais ricos em sílica ou sílica e alumina que por si só não possuem propriedades cimentícias, mas quando finamente divididos, na presença de água e hidróxido de cálcio, reagem para formar compostos com propriedades cimentantes (ASTM, 2003).

As pozolanas são classificadas em naturais e artificiais, dependendo da forma de obtenção. As artificiais podem ainda ser divididas em mais dois subgrupos: resíduos industriais ou materiais calcinados (SHI et al., 2006).

Diante da composição química dos materiais, as recomendações da NBR 12.653/2014 determinam que a soma dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 não deve ser menor do que 70% (pozolanas Classe N e C: materiais vulcânicos, argilas calcinadas, cinzas volantes) e 50% (pozolana Classe E: qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes N e C) para pozolanas padronizadas (ABNT, 1992).

Diversas pesquisas têm caracterizado o resíduo de porcelana, proveniente de isoladores elétricos inservíveis como um material com uso potencial na construção civil (PORTELA, 2006; FRANCO et al., 2010; CAMPOS et al., 2014; RIBEIRO, 2015; XU et al., 2015; SHIROMA, 2016). Trata-se de um resíduo com considerável volume de geração, que requer uma destinação final ambientalmente adequada seguindo o estabelecido na Política Nacional de Resíduos Sólidos Brasileira (BRASIL, 2010).

Além das características específicas que possibilitam utilizar o RP como agregado, existe a hipótese de se

analisar o comportamento desse material como fonte de sílica e alumina para a mistura álcali-ativada.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a pozolanicidade do resíduo de porcelana (RP) em relação a pozolanas já conhecidas em argamassas e concretos: metacaulim (MK) e sílica da casca do arroz (SCA) por meio da condutividade elétrica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais empregados nesta pesquisa foram: água deionizada; metacaulim (MK), da marca “Metacaulim HP ULTRA”; sílica da casca do arroz (SCA), da marca “Silcca Nobre”; hidróxido de cálcio puro - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A; resíduo de porcelana, subproduto da atividade de produção do isolador elétrico de porcelana. O resíduo de porcelana foi coletado, moído até a obtenção de um pó que foi peneirado (95% passante na peneira de 45 μm) e homogeneizado; e agitador magnético com aquecimento da marca Tecnal.

2.2 Métodos

A composição química do RP foi analisada Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando-se um espectrômetro da marca Shimadzu XRF 1800.

Para a atividade pozolânica do RP foi determinada a condutividade elétrica em uma solução de hidróxido de cálcio. Para essa análise foi utilizado um condutímetro de bancada, Modelo EEQ9001D-2 da marca A.Científica/Edutec e célula de condutividade de aço inox, com leitura de 0,001 Ms/cm a 20000 Ms/cm. Esse método tem sido utilizado em pesquisas recentes (RODRIGUES, 2012; SHIROMA, 2016; MORAES *et al.*, 2016). O método (Figura 1) é realizado nas seguintes etapas:

Etapa 1. Medições da mistura de RP e água deionizada:

- a) Colocou-se 250 ml de água deionizada em erlenmeyer;
- b) A temperatura da água foi elevada a 80 °C;
- c) Após 1 h, diminuiu-se a temperatura da solução para 60 °C. Ao atingir essa temperatura deu-se início a coleta de dados de condutividade elétrica por meio de um condutímetro.
- d) Na sequência adicionou-se 5,25 g de RP na solução aquecida;
- e) Os dados da Perda Relativa de Condutividade Elétrica (Pr) (Equação 1) são coletados por um período de 24 h. Posteriormente, foram traçadas curvas Pr versus tempo e avaliados valores de Pr para os períodos de 100 s, 1000 s e 10000 s.

O objetivo de realizar esse procedimento é avaliar a contribuição da condutividade elétrica total dos íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e de outros íons que porventura pudessem estar presentes no RP, mesmo em baixa concentração;

Etapa 2. Medições da mistura de RP, água deionizada e hidróxido de cálcio PA. As medições de condutividade elétrica de solução CH/RP seguiram as orientações de Payá *et al.*, (2001), adotando-se as seguintes etapas:

- a) Colocou-se 250 ml de água deionizada em erlenmeyer;
- b) A temperatura da água foi elevada a 80 °C;
- c) Ao atingir a temperatura de 80 °C, adicionou-se 200 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para se obter uma solução insaturada; Agitou-se por 1 h, garantindo que todo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fosse dissolvido;
- d) Após 1 h, diminuiu-se a temperatura da solução para 60 °C. Ao atingir essa temperatura deu-se início a coleta de dados de condutividade elétrica por meio de um condutímetro.
- e) Na sequência adicionou-se 5,25 g de RP na solução aquecida;
- f) Os dados da Perda Relativa de Condutividade Elétrica (Pr) (Equação 1) são coletados por um período de 24 h. Posteriormente, foram traçadas curvas Pr versus tempo e avaliados valores de Pr para os períodos de 100 s, 1000 s e 10000 s.

$$Pr (\%) = [(C_0 - C_{pa}) / C_0] 100$$

Equação 1

Sendo:

C_0 = valor de condutividade elétrica da solução insaturada de $Ca(OH)_2$ antes da adição da pozolana; C_{pa} é a perda absoluta em condutividade para um dado tempo t (em s);

Figura 1 - Ensaio de Pozolanicidade



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Quadro 1 apresenta os resultados de FRX do RP.

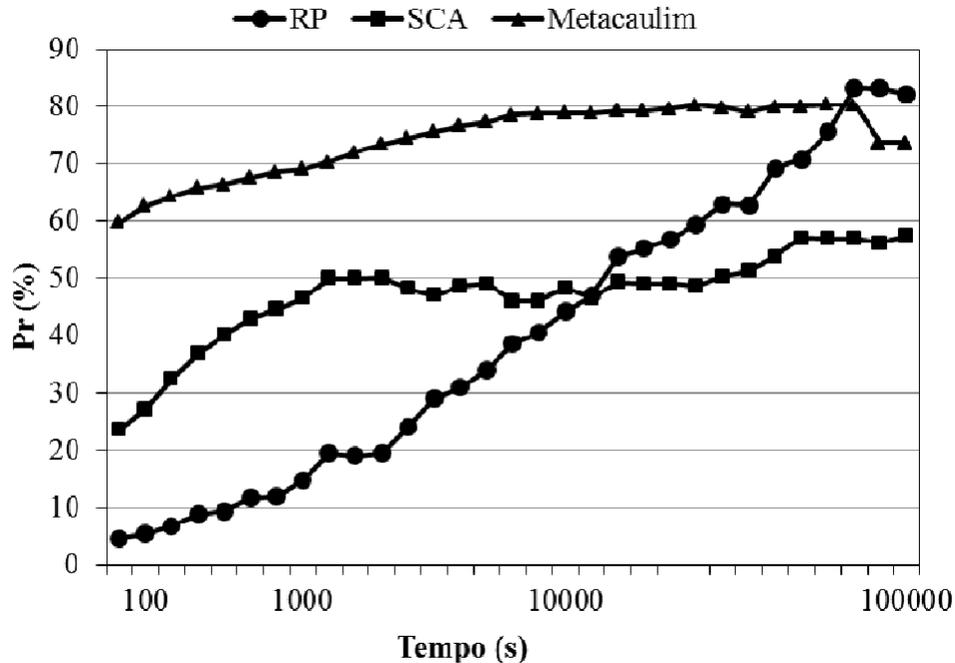
Quadro 1 – Composição química do RP

Óxido	Composição elementar (%)
SiO ₂	71,71
Al ₂ O ₃	13,62
K ₂ O	5,47
Fe ₂ O ₃	2,06
TiO ₂	0,57
MgO	0,24
P ₂ O ₅	0,81
CaO	1,59
Na ₂ O	0,46
Perda ao fogo	3,00
Outros	0,47

Os resultados mostram que o RP possui uma composição de SiO₂ e Al₂O₃ superior a 80%. Partindo do princípio que o teor de SiO₂ e Al₂O₃ nas pozolanas é usualmente superior a 70%, é possível, portanto, estabelecer o potencial pozolânico deste material.

Os resultados da atividade pozolânica, indicado pela variação da condutividade elétrica da solução, são representados pela Perda Relativa de Condutividade Elétrica (Pr) em função do tempo de reação (s), (Figura 2).

Figura 2 - Pozolanicidade dos materiais



De uma maneira geral, observa-se uma variação da perda de condutividade ao longo do tempo, que está diretamente relacionada ao tipo de material. Os baixos valores iniciais de Pr do RP ocorrem pois no início das reações o material ainda estava sendo dissolvido. O MK e a SCA tiveram uma Pr mais elevada nas idades iniciais. A tendência de estabilização das curvas ocorre em um maior período de tempo (após os 100.000 segundos) e indica que existe uma redução da atividade química, sendo o momento em que a reação praticamente é finalizada. Isso se deve a reação entre a sílica amorfa e o cálcio, pela formação do silicato de cálcio hidratado - C-S-H (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2011). A reação entre o material pozzolânico e o Ca(OH)_2 forma produtos insolúveis e por isso a concentração de Ca(OH)_2 na solução diminui. A menor quantidade de Ca^{2+} diminui os valores de condutividade elétrica, cuja velocidade da mudança depende, se a reatividade da pozzolana for alta ou baixa (VILLAR-COCIÑA, 2005).

O MK e a CCA reagem mais rapidamente do que o RP, tendo em vista uma maior afinidade química com o cálcio presente na solução de água deionizada e Ca(OH)_2 . No tempo de 1000 segundos, a Pr do MK foi de 69%, que representa uma superioridade em relação aos demais materiais analisados. A Pr da SCA, para o mesmo tempo, foi de 46% ao passo que para o RP a Pr foi de 14%. Por outro lado, o MK e a CCA, apresentaram Pr mais significativa devido ao caráter amorfo da sílica presente. Interessante destacar que o MK possui alta pozzolanicidade, tendo desempenho parecido ao da sílica ativa (FRÍAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000) pois a transformação, que consiste na calcinação do caulim, entre 500 °C e 900 °C, torna o material muito mais reativo (DAVIDOVITS, 1994).

Em relação à SCA, Rodrigues (2012) identificou a perda de condutividade elétrica após período de 10.000 s entre 20% e 30%, indicando elevada reatividade do material. Para o mesmo período de tempo, Shiroma (2016) observou que a Pr da CCA foi de 75%. No presente trabalho, a Pr da CCA foi de 48% para o tempo de 10.000 s, atingindo a maior faixa de Pr entre 21.600 s e 100.000 s com valores praticamente constantes e iguais a 58%.

Nos primeiros 1.000 s a Pr da porcelana foi baixa, atingindo a maior faixa de perda relativa de condutividade elétrica após os 10.000 s e tendendo a estabilidade após os 100.000 s. Os dados são semelhantes àqueles obtidos por Shiroma (2016) que revelou uma baixa taxa de reação inicial e o maior valor de Pr foi de 88,31%

após 10.000 s.

Ressalta-se que, apesar da reação do RP ser mais lenta, o mesmo valor de Pr do MK foi atingido (80%) no mesmo período de tempo (36.000 s – 10 horas).

O tipo e as condições de processamento do material justificam a variação da condutividade elétrica para os três materiais analisados, já que a atividade pozolânica está relacionada ao teor de sílica amorfa ou não cristalina (MEDINA, 2011). O processo de moagem, dentre outras características, influencia fortemente na taxa de reação de resíduos industriais, pois a finura melhora a reatividade do material. Maiores superfícies de contato garantem melhores taxas de reação (CALLIGARIS *et al.*, 2015). Além disso, devido às diferentes propriedades físicas e químicas do material, a pozolanidade de resíduos agrícolas pode ser afetada pelas características químicas do solo, bem como as condições climáticas e geográficas (CHANDRASEKHAR; PRAMADA; RAGHAVAN, 2003). Para argilas, como por exemplo o metacaulim, a reatividade depende das características geológicas, das condições de calcinação e a finura do produto final (TIRONI *et al.*, 2013).

4 CONCLUSÕES

Diante do exposto, é possível concluir que o resíduo de porcelana (RP) pode ser considerado uma pozolana. Destaca-se também que o método da condutividade elétrica se mostrou eficiente para avaliar a pozolanidade por indicar a reação entre os materiais analisados e o cálcio em meio aquoso.

A utilização do RP como pozolana em materiais cimentícios pode ser uma alternativa de destinação final ambientalmente correta, seguindo os preceitos da Política Nacional de Resíduos Sólidos brasileira.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido a pesquisa e aos técnicos do Laboratório de Aglomerantes e Resíduos (LARES-UNICAMP) pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR-12635: Determinação da composição química - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2014.

ASTM C 618, 2003, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.01.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 3 ago. 2010.

CALLIGARIS, G. A. et al. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. *Construction and Building Materials*, v. 98, p. 44–50, nov. 2015.

CAMPOS, M. A. et al. Reatividade Álcali-Agregado – Determinação da Expansão em Prismas de Concreto com Agregado de Porcelana. In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC 2014. Teresina/PI. Anais... 4 p., 2014

CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, S. K. G., AND RAGHAVAN, P. N. Review Processing, Properties And Applications of Reactive Silica From Rice Husk-An Overview. *Journal of Materials Science*, 38: 3159-3168. 2003

DAVIDOVITS, J. Properties of Geopolymer Cements. *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, Ukraine, pp. 131- 149. 1994.

FRANCO, C. S. et al. Caracterização dos isoladores elétricos cerâmicos descartados pelas redes de distribuição de eletrecidade e comparação com produtos similares sem uso. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão. Anais... ABC, ABM, ABPol, 15 p., 2010

FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., CABRERA, J. G. The effect that the pozzolanic reaction of MK has on the heat evolution in MK ± cement mortar. *Cement and Concrete Research*, v. 30 (2), p. 209 – 216, 2000.

- MEDINA, E. A. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. 134 f. Dissertação Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2011.
- MORAES, J. C. B. et al. Pozzolanitic Reactivity Studies on a Biomass-Derived Waste from Sugar Cane Production: Sugar Cane Straw Ash (SCSA). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 8, p. 4273–4279, ago. 2016.
- PAYÁ, J. et al. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 227-231, 2001.
- PORTELLA, K. F. et al. Secondary recycling of electrical insulator porcelain waste in Portland concrete structures: determination of the performance under accelerated aging. *Cerâmica*, v. 52, n. 323, p. 155–167, 2006.
- RIBEIRO, A. Concreto permeável com agregados reciclados de resíduos de isoladores elétricos de porcelana. 107 f. Dissertação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul/RS, 2015.
- RODRIGUES, M. S. Avaliação de cinzas de palha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias. 152 f. Tese Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2012.
- SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. Alkaline Activators. In: *Alkali-activated cements and concretes*. 1º Ed. 377 f. Taylor & Francis, Abingdon, Oxon, Reino Unido, 2006. [ISBN13: 978-0-415-70004-7].
- SHIROMA, L. Atividade Pozolânica de Resíduos de Isoladores de Porcelana em Matrizes Cimentícias. 139 f. Tese Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2016.
- TIRONI, A. et al. Assessment of pozzolanitic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, v. 37, p. 319–327, mar. 2013.
- VILLAR-COCIÑA, E. Modelos cinéticos para la caracterización de materiales puzolánicos y mezclas de moldeo para fundición de hierro. 168 p. Tese de Doutorado em Ciências Físicas. Facultad de Matemática, Física y Computación, Universidad Central “Martha Abreu” de las Villas, Santa Clara, Villa Clara, Cuba, 2005.
- VILLAR-COCIÑA, E. et al. Pozzolanitic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, n. 1, p. 68–73, jan. 2011.
- XU, N. et al. Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste. *Ceramics International*, v. 41, n. 4, p. 5807–5811, maio 2015.