

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
FACULDADE DE ENGENHARIAS, ARQUITETURA E URBANISMO E GEOGRAFIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM EFICIÊNCIA ENERGÉTICA E SUSTENTABILIDADE**

**ANÁLISE DO POTENCIAL POZOLÂNICO DA CINZA DE CALDEIRA DE BIOMASSA
DE EUCALIPTO**

CARLOS CESAR DE ARAÚJO JÚNIOR

CAMPO GRANDE

2018

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
FACULDADE DE ENGENHARIAS, ARQUITETURA E URBANISMO E GEOGRAFIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM EFICIÊNCIA ENERGÉTICA E SUSTENTABILIDADE**

**ANÁLISE DO POTENCIAL POZOLÂNICO DA CINZA DE
CALDEIRA DE BIOMASSA DE EUCALIPTO**

CARLOS CESAR DE ARAÚJO JÚNIOR

Trabalho de Conclusão Final de Curso do Mestrado Profissional apresentado na Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de Mestre em Eficiência Energética e Sustentabilidade, na área de concentração Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Odilar Costa Rondon

**CAMPO GRANDE
AGOSTO / 2018**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Redação final do Trabalho de Conclusão Final de Curso defendida por **CARLOS CESAR DE ARAÚJO JÚNIOR**, aprovada pela Comissão Julgadora em 2 de agosto de 2018, na Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Eficiência Energética e Sustentabilidade.



Prof. Dr. Odilar Costa Rondon – Orientador
FAENG/UFMS

Prof. Dra. Ana Paula Milani – Membro Titular
FAENG/UFMS

Prof. Dr. Agleison Ramos Omido – Membro Titular
FAEN/UFGD



Aos meus pais que ensinaram, pelo exemplo,
o valor da dedicação e perseverança.

AGRADECIMENTOS

A minha gratidão a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

À Deus pela oportunidade.

Aos meus pais e meu irmão pelo apoio e assistência incondicionais.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Eficiência Energética e Sustentabilidade por generosamente compartilhar conhecimentos e experiências.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção Civil Prof.º Hélio Baís Martins pelo suporte e auxílio prestados.

Aos docentes e discentes do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul que ajudaram na realização da pesquisa.

“Seja a mudança que você quer ver no mundo.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

A indústria de papel e celulose apresenta faturamento correspondente a cerca de 3 % do PIB nacional. O segmento foi responsável, em 2016, por 4,8 % da energia consumida pelo parque industrial brasileiro. Contudo, a matriz energética do setor é formada, sobretudo, por fontes renováveis, como a biomassa, que responde por 15 % do total. Entretanto, para cada 100 t de celulose produzida, aproximadamente 48 t de descarte são originadas, como a cinza de caldeira resultante da queima de biomassa de eucalipto. Esse resíduo é de particular interesse para o setor da construção civil por apresentar estrutura química formada predominantemente de dióxido de silício (SiO_2), similar à matéria prima empregada na produção de clínqueres na indústria cimenteira. Portanto, o objetivo é avaliar a viabilidade técnica para a utilização das cinzas de caldeira de biomassa de eucalipto como adição do cimento Portland para confecção de concretos e argamassas. Para isso se propôs a caracterização físico-química do subproduto gerado com a determinação da massa específica, da granulometria, da composição química e da estrutura do material. Além disso, foi realizada a aferição do índice de atividade pozolânica do resíduo por métodos diretos e indiretos, que incluíram, respectivamente, estimativa do consumo percentual de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em pastas de cal, por meio de análises térmicas, e a avaliação da variação da resistência mecânica de argamassas preparadas com adição da cinza. As características encontradas para a amostra analisada, no que tange aos aspectos físico-químicos, demonstraram estreitas semelhanças com adições minerais típicas como fílers, sílica ativa, metacaulim. A microestrutura do material apresentou fase vítrea em quantidade relativamente baixa, o que insinuou o caráter cristalino do resíduo, ou seja, pouco reativo. A análise do índice de atividade pozolânica pela alteração da resistência mecânica permaneceram inferiores ao paradigma das normas técnicas. Ainda, o consumo percentual estimado de cal encontrado para reação com a cinza foi significativamente abaixo ao de materiais pozolânicos comprovados cientificamente. Portanto, a ação da cinza de caldeira de biomassa de eucalipto, ao ser incorporada em compósitos cimentícios, é de natureza física, ao passo que patrocina um efeito de empacotamento granulométrico que reduz o volume de vazios na matriz.

Palavras-chave: Cinza de biomassa; resíduos; características físico-químicas; sustentabilidade

ABSTRACT

The paper and pulp industry has revenues corresponding to about 3% of the national GDP. The segment was responsible, in 2016, for 4.8% of the energy consumed by the Brazilian industrial park. However, the energy matrix in the sector is mainly composed of renewable sources, such as biomass, which accounts for 15% of the total. However, for every 100 t of pulp produced, approximately 48 t of waste are generated, such as the boiler ash resulting from the burning of eucalyptus biomass. This residue is of particular interest to the construction industry because it has a chemical structure predominantly composed of silicon dioxide (SiO_2), similar to the raw material used in the production of clinkers in the cement industry. Therefore, the objective is to evaluate the technical viability for the use of eucalyptus biomass boiler ash as an addition of Portland cement for the manufacture of concrete and mortar. For this purpose, the physicochemical characterization of the by-product generated with the determination of the specific mass, granulometry, chemical composition and material structure was proposed. In addition, the pozzolanic activity index of the residue was measured by direct and indirect methods, which included, respectively, the estimation of the percentage consumption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in lime pulps, by means of thermal analysis, and the evaluation of the variation of mechanical strength of prepared mortars with addition of ash. The characteristics found for the analyzed sample, with respect to the physicochemical aspects, showed close similarities with typical mineral additions such as silica, active silica, metacaulim. The microstructure of the material presented a relatively low glass phase, which implied the crystalline character of the residue, that is, little reactive. The analysis of the pozzolanic activity index due to the change in mechanical strength remained lower than the technical standards paradigm. Also, the estimated percentage of lime found for reaction with ash was significantly lower than that of pozzolanic materials scientifically proven. Therefore, the action of the eucalyptus biomass boiler ash, when incorporated in cementitious composites, is of a physical nature, while it sponsors a sizing effect that reduces the volume of voids in the matrix.

Keywords: Biomass ash; waste; physical and chemical characteristics; sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética em 2016 - Setor de papel e celulose.	39
Figura 2 - Disposição inadequada da cinza originada em caldeira de biomassa.	41
Figura 3 - Modelo de caldeira de biomassa.	49
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza de casca de arroz amorfa (a) e cristalina (b).	59
Figura 5 - Difratoograma de raios-X da cinza de madeira de eucalipto.	65
Figura 6 - Difratoograma de raios-X da cinza da casca da castanha do caju.	66
Figura 7 - Difratoograma de raios-X da cinza da casca de amendoim calcinada a 500 °C.	67
Figura 8 - Fluxograma da metodologia para o programa de pesquisa.	79
Figura 9 - Destorroamento com almofariz e mão de gral emborrachada.	83
Figura 10 – Recipientes com as frações de areia e do CH com a cinza de caldeira para homogeneização prévia.	91
Figura 11 - Corpos de prova capeados com gesso.	91
Figura 12 - Coloração com aspecto claro apresentada pela CCBE.	95
Figura 13 - Distribuição granulométrica da cinza de caldeira de biomassa de eucalipto.	98
Figura 14 - Curva granulométrica da CCBE.	99
Figura 15 - Análise termogravimétrica da CCBE.	99
Figura 16 - MEV da CCBE com ampliação de 50x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).	101
Figura 17 - MEV da CCBE com ampliação de 100x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).	102
Figura 18 - MEV da CCBE com ampliação de 500x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).	102
Figura 19 - MEV da CCBE com ampliação de 1000x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).	103
Figura 20 - Esquema ilustrativo para orientar a avaliação da forma dos grãos.	103
Figura 21 – Medidas de partículas aferidas com o uso de imagens de MEV por meio de elétrons retro espalhados com ampliação de 100x (a) e 500x (b).	104
Figura 22 - Difratoograma de raios X da CCBE.	105
Figura 23 - Distribuição granulométrica do hidróxido de cálcio.	107
Figura 24 - Curva granulométrica do hidróxido de cálcio.	108
Figura 25 - Análise termogravimétrica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado.	109
Figura 26 - Difratoograma de raios X do Ca(OH)_2	110

Figura 27 - Resultado gráfico do ensaio de resistência à compressão simples pelo método da NBR 5751.....	112
Figura 28 - Gráfico de caixa das resistências dos corpos de prova moldados pelo método da NBR 5751 em relação as dosagens.	115
Figura 29 - Gráfico de caixa das resistências dos corpos de prova moldados pelo método da NBR 5751 em relação as idades.....	115
Figura 30 - Difratoograma de raios-X da pasta T03 analisada com 7 dias de cura.....	118
Figura 31 - Ampliação do gráfico de difratometria de raios-X para a pasta T03 com 7 e 28 dias, na posição $2\theta = 34,20^\circ$	119
Figura 32 - Difratometria de raios-X da pasta T06 analisada com 28 dias de cura.....	120
Figura 33 - Ilustração gráfica dos resultados do consumo percentual estimado de CH, aos 7 e 28 dias, para as pastas preparadas.	122
Figura 34 - Gráfico de caixa dos valores estimados para o consumo de CH pelo método da análise termogravimétrica, em relação aos traços.	124
Figura 35 - Gráfico de caixa dos valores estimados para o consumo de CH pelo método da análise termogravimétrica, em relação as idades.....	124
Figura 36 - DRX da pasta TR com 7 dias.....	151
Figura 37 - DRX da pasta TR com 28 dias.....	151
Figura 38 - DRX da pasta T09 com 7 dias.	151
Figura 39 - DRX da pasta T09 com 28 dias.	151
Figura 40 - DRX da pasta T08 com 7 dias.	151
Figura 41 - DRX da pasta T08 com 28 dias.	151
Figura 42 - DRX da pasta T07 com 7 dias.	152
Figura 43 - DRX da pasta T07 com 28 dias.	152
Figura 44 - DRX da pasta T06 com 7 dias.	152
Figura 45 - DRX da pasta T06 com 28 dias.	152
Figura 46 - DRX da pasta T05 com 7 dias.	152
Figura 47 - DRX da pasta T05 com 28 dias.	152
Figura 48 - DRX da pasta T04 com 7 dias.	153
Figura 49 - DRX da pasta T04 com 28 dias.	153
Figura 50 - DRX da pasta T03 com 7 dias.	153
Figura 51 - DRX da pasta T03 com 28 dias.	153
Figura 52 - TG da pasta TR com 7 dias.....	155
Figura 53 - TG da pasta TR com 28 dias.....	155

Figura 54 - TG da pasta T09 com 7 dias.	155
Figura 55 - TG da pasta T09 com 28 dias.	155
Figura 56 - TG da pasta T08 com 7 dias.	155
Figura 57 - TG da pasta T08 com 28 dias.	155
Figura 58 - TG da pasta T07 com 7 dias.	156
Figura 59 - TG da pasta T07 com 28 dias.	156
Figura 60 - TG da pasta T06 com 7 dias.	156
Figura 61 - TG da pasta T06 com 28 dias.	156
Figura 62 - TG da pasta T05 com 7 dias.	156
Figura 63 - TG da pasta T05 com 28 dias.	156
Figura 64 - TG da pasta T04 com 7 dias.	157
Figura 65 - TG da pasta T04 com 28 dias.	157
Figura 66 - TG da pasta T03 com 7 dias.	157
Figura 67 - TG da pasta T03 com 28 dias.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química percentual dos resíduos da produção da celulose.	42
Tabela 2 – Análise próxima da biomassa de eucalipto em base seca.	48
Tabela 3 - Análise imediata da biomassa de eucalipto em base seca.	48
Tabela 4 – Composição química percentual de adições.	53
Tabela 5 – Requisitos físicos para o metacaulim.	57
Tabela 6 – Composição química percentual da cinza de casca de arroz.	60
Tabela 7 – Diâmetros médios das partículas de CCA.	60
Tabela 8 – Resistência à compressão simples média das argamassas moldadas com cinza de casca de arroz.	61
Tabela 9 – Composição química da cinza de bagaço de cana de açúcar.	62
Tabela 10 – Composição química percentual da cinza de biomassas de madeira.	64
Tabela 11 – Composição química percentual da cinza da casca de castanhas.	66
Tabela 12 - Requisitos químicos da NBR 12 653.	74
Tabela 13 - Requisitos físicos da NBR 12 653.	75
Tabela 14 - Massa específica dos materiais em estudo e a relação $\delta_{\text{poz.}} / \delta_{\text{cal.}}$	88
Tabela 15 - Proporção variada em volume entre a cinza de caldeira e CH em cada traço ensaiado.	89
Tabela 16 - Medidas dos diâmetros encontrados nas determinações realizadas para o ensaio de abatimento.	90
Tabela 17 - Quantidade de material utilizada para produção de três corpos de prova.	90
Tabela 18 - Quantidade de material, em massa, para a moldagem de seis corpos de prova cilíndricos.	92
Tabela 19 - Quantidade de material utilizada em cada dosagem para produção das pastas de cal.	94
Tabela 20 - Massas dos conjuntos encontradas em cada etapa do procedimento de determinação do teor de umidade.	95
Tabela 21 – Massa específica de adições minerais e cinzas agroindustriais.	96
Tabela 22 - Aferições realizadas para determinação da massa específica da CCBE.	97
Tabela 23 - Intervalos de distribuição de partículas para a cinza de caldeira.	98
Tabela 24 – Composição química percentual da CCBE e de adições minerais típicas.	100
Tabela 25 – Resultado percentual, semi quantitativo, obtido a partir de análise por EDS.	105
Tabela 27 - Intervalos de distribuição de partículas para o CH.	107
Tabela 28 - Resistência média à compressão simples para os corpos de prova produzidos com	

argamassa de cal.	111
Tabela 29 - Resultados dos testes de hipótese para verificação da normalidade dos dados gerados pelo ensaio da NBR 5751.....	113
Tabela 30 – ANOVA dos resultados dos ensaios pelo método da NBR 5751.....	114
Tabela 31 – Resultados do índice de desempenho com cimento Portland.....	116
Tabela 32 - Resultados dos testes de hipótese para verificação da normalidade dos dados gerados pelo ensaio da NBR 5752.....	117
Tabela 33 – ANOVA dos resultados dos ensaios pelo método da NBR 5752.....	117
Tabela 34 - Resultado do consumo percentual estimado de CH, aos 7 dias, para as pastas preparadas.....	121
Tabela 35 - Resultado do consumo percentual estimado de CH, aos 28 dias, para as pastas preparadas.....	121
Tabela 36 - Resultado dos testes de hipótese para verificação da normalidade dos resultados da termogravimetria.	122
Tabela 37 – ANOVA dos resultados dos ensaios pelo método da análise termogravimétrica.	123
Tabela 38 - Determinações da densidade para cinza de caldeira de biomassa de celulose.	141
Tabela 39 - Densidade real da cinza de caldeira de biomassa de celulose referida à temperatura de 20 °C.....	141
Tabela 40 - Determinações da densidade para o hidróxido de cálcio.	142
Tabela 41 - Densidade real do hidróxido de cálcio referida à temperatura de 20 °C.....	143
Tabela 42 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal com sete dias.	145
Tabela 43 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal com vinte e oito dias.....	146
Tabela 44 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento Portland CP II-F.	149
Tabela 45 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento Portland CP V.	150
Tabela 46 - Teste de Tukey para os resultados dos ensaios pelo método da NBR 5751 em relação as dosagens.	159
Tabela 47 - Teste de Tukey para os resultados dos ensaios pelo método da análise termogravimétrica em relação as dosagens.	160
Tabela 48 – Especificações físico-químicas do hidróxido de cálcio P.A. utilizado.....	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento e Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR	Association Francaise de Normalisation
ANOVA	Análise de variância
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
CBC	Cinza de bagaço de cana de açúcar
CCA	Cinza de casca de arroz
CCBE	Cinza de caldeira de biomassa de eucalipto
CETCEP	Centro Nacional de Tecnologia em Celulose e Papel
CH	Hidróxido de cálcio
CNI	Confederação Nacional da Indústria
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectometria de Energia Dispersiva de Raios-X
FAENG	Faculdade de Engenharias Arquitetura e Urbanismo e Geografia
IAP	Índice de atividade pozolânica
INQUI	Instituto de Química
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LABSE	Laboratório de Mecânica dos Solos e Estradas
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil Prof.º Hélio Baís Martins
Ltda	Limitada
MCAR	Metacaulim de alta reatividade
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
NBR	Norma brasileira
NF	Norma Francesa
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas

P.A.	Para análise
PIB	Produto interno bruto
TGA	Análise termogravimétrica
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
UFPR	Universidade Federal do Paraná
ZERI	<i>Zero Emissions Research & Initiatives</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
γ	Gama
$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	Silicato tricálcico
$\pm$	Sinal mais-menos
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
μm	Micrometro
$\text{\AA}$	Angstrom
a/c	Relação água/ cimento
Al_2O_3	Óxido de alumínio
BET	Brunauer, Emmett, Teller
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
CaCO_3	Carbonato de cálcio
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
C-A-H	Cálcio aluminato hidratado
cal	Caloria
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita
CaO	Óxido de cálcio
cm^2/g	Centímetro quadrado por grama
cm^3	Centímetro cúbico
CO_2	Dióxido de carbono
CP II-E	Cimento Portland composto com escória
CP III	Cimento Portland de Alto Forno
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
eV	Elétron-volt
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FRX	Fluorescência de raios X
G	Giga
g	Grama
g/cm^3	Grama por centímetro cúbico
h	Hora
H_2O	Água
HCl	Ácido clorídrico
k	Kilo

K_2O	Óxido de potássio
kcal	Kilocaloria
kg	Kilograma
m	Metro
m/s	Metro por segundo
MgO	Óxido de magnésio
min.	Minuto
ml	Mililitros
mm	Milímetros
MnO	Óxido de manganês
mol/l	Concentração molar
MPa	Megapascal
mS/cm	milisiemens por centímetro
mW	Miliwatts
Na_2O	Óxido de sódio
P_2O_5	Pentóxido de fósforo
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
SiO_2	Dióxido de silício
SiO_2	Dióxido de silício
SO_3	Óxido sulfúrico
SrO	Óxido de estrôncio
t	Tonelada
t/h	Tonelada por hora
tep	Tonelada equivalente de petróleo
TiO_2	Dióxido de titânio
δ	Delta
θ	Teta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	39
1.1 JUSTIFICATIVA.....	43
1.1.1 Justificativa técnica.....	43
1.1.2 Justificativa ambiental	44
1.1.3 Justificativa social.....	45
1.1.4 Justificativa econômica.....	45
1.2 OBJETIVOS	46
1.2.1 Objetivo geral.....	46
1.2.2 Objetivos específicos.....	46
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	47
2.1 CINZA DE CALDEIRA DE BIOMASSA	47
2.1.1 Biomassa.....	47
2.1.2 Combustão.....	48
2.1.3 Cinzas.....	51
2.2 ADIÇÕES	51
2.3 ADIÇÕES DE CINZAS AGROINDUSTRIAIS	58
2.3.1 Cinza de casca de arroz.....	58
2.3.2 Cinza de bagaço de cana de açúcar.....	61
2.3.3 Cinza da casca do coco de palma	63
2.3.4 Cinza de biomassa de madeira.....	63
2.3.5 Cinza da casca de castanhas.....	65
2.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	67
2.5 REATIVIDADE DO MATERIAL	71
3 MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	79
3.2 VARIÁVEIS DO ESTUDO	79
3.2.1 Variáveis independentes.....	80
3.2.2 Variáveis dependentes.....	80
3.2.3 Variáveis de controle.....	80
3.2.4 Variáveis intervenientes	81
3.3 MATERIAIS.....	81

3.3.1 Cinza de caldeira de biomassa de eucalipto	81
3.3.1.1 Coleta da amostra.....	81
3.3.1.2 Preparação da amostra	82
3.3.2 Água.....	83
3.3.3 Areia normal brasileira.....	83
3.3.4 Aglomerantes.....	84
3.3.4.1 Cimento Portland.....	84
3.3.4.2 Hidróxido de cálcio P.A.	84
3.3.5 Aditivo.....	84
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	84
3.4.1 Massa específica.....	84
3.4.1.1 Método da DNER-ME 093/94 (DNER, 1994)	84
3.4.1.2 Método da NBR 16 605 (ABNT, 2017)	85
3.4.2 Análise granulométrica.....	85
3.4.3 Estrutura do material.....	86
3.4.4 Microscopia e EDS.....	86
3.4.5 Análise termogravimétrica.....	86
3.4.6 Composição química.....	86
3.4.7 Superfície específica.....	87
3.5 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	87
3.5.1 Método da NBR 12 653 (ABNT, 2015).....	87
3.5.1.1 NBR 5751 (ABNT, 2015)	88
3.5.1.1.1 Análise estatística.....	91
3.5.1.2 NBR 5752 (ABNT, 2014)	92
3.5.1.2.1 Análise estatística.....	93
3.5.2 Análise termogravimétrica e difração de raios-X	93
3.5.2.1 Análise estatística	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	95
4.1.1 Cinza de caldeira de biomassa de eucalipto	95
4.1.1.1 Teor de umidade	95
4.1.1.2 Massa específica	96
4.1.1.2.1 Método da DNER-ME 093/94 (DNER, 1994)	96

4.1.1.2.2 Método da NBR 16 605 (ABNT, 2017).....	97
4.1.1.3 <i>Análise granulométrica</i>	97
4.1.1.4 <i>Análise termogravimétrica</i>	99
4.1.1.5 <i>Composição química</i>	100
4.1.1.6 <i>Microscopia e EDS</i>	101
4.1.1.7 <i>Estrutura do material</i>	105
4.1.1.8 <i>Superfície específica</i>	106
4.1.2 Hidróxido de cálcio	106
4.1.2.1 <i>Massa específica</i>	106
4.1.2.1.1 Método da DNER-ME 093/94 (DNER, 1994)	106
4.1.2.1.2 Método da NBR 16 605 (ABNT, 2017).....	106
4.1.2.2 <i>Análise granulométrica</i>	107
4.1.2.3 <i>Análise termogravimétrica</i>	108
4.1.2.4 <i>Estrutura do material</i>	109
4.2 RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	110
4.2.1 Método da NBR 12 653 (ABNT, 2015)	110
4.2.1.1 NBR 5751 (ABNT, 2015)	110
4.2.1.1.1 Resultado da análise estatística	112
4.2.1.2 NBR 5752 (ABNT, 2014)	115
4.2.1.2.1 Resultado da análise estatística	116
4.2.2 Difração de raios-X	117
4.2.3 Análise termogravimétrica	120
4.2.3.1.1 Resultado da análise estatística	122
4.2.4 Avaliação dos resultados	124
5 CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS	129
APÊNDICE A - Demonstração dos cálculos para expressão da massa específica pela norma DNER-ME 093/94.	141
APÊNDICE B - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal.	145
APÊNDICE C - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento.	149

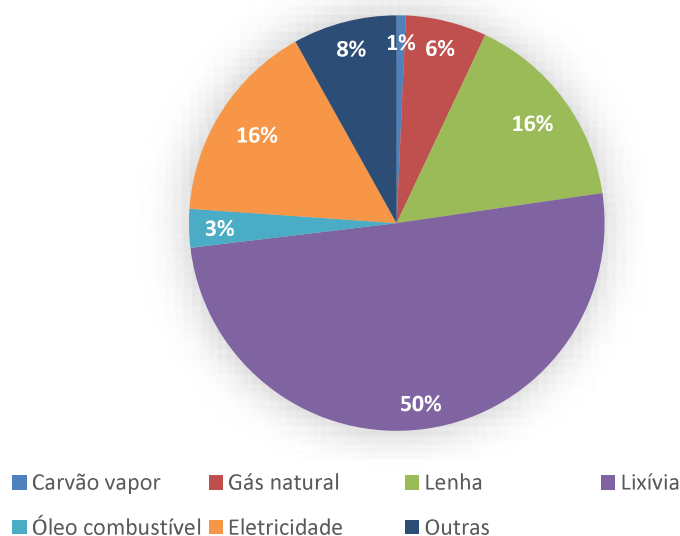
APÊNDICE D - Difractogramas de raios-X para as pastas de cal e CCBE nas idades de cura de 7 e 28 dias.	151
APÊNDICE E – Análises termogravimétricas para as pastas de cal e CCBE nas idades de cura de 7 e 28 dias.	155
APÊNDICE F – Resultados das análises estatísticas por meio do teste de Tukey da diferença totalmente significativa.....	159
ANEXO A - Especificações físico-químicas do hidróxido de cálcio P.A.....	161

1 INTRODUÇÃO

A indústria de base florestal apresenta faturamento correspondente a cerca de 3 % do PIB (produto interno bruto) nacional, é responsável por 5,5 % das exportações totais brasileiras e pela geração de, aproximadamente, 9 milhões de postos de trabalho entre diretos, indiretos e por renda, segundo dados apurados pelo Banco Nacional de Desenvolvimento (BIAZUS; HORA; LEITE, 2010). O Brasil é o sétimo maior produtor mundial de celulose e o décimo primeiro de papel, além de ser um dos quinze maiores mercados consumidores desses produtos (VIDAL; HORA, 2012). O estado de Mato Grosso do Sul constitui importante polo industrial do segmento, com produção próxima de 17 % do volume nacional de celulose e 2 % do papel.

Em 2016, o setor foi responsável por 4,8 % do consumo total de energia. Entretanto, a matriz energética da indústria é formada, sobretudo, por fontes renováveis, como a biomassa oriunda da lenha, que representa 16 %, e o licor negro (lixívia), o qual é um subproduto gerado no decorrer do processo de produção da celulose, cuja contribuição para abastecer o segmento equivale a 50 %. Na Figura 1 está ilustrado o gráfico representativo da matriz energética da indústria (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2017).

Figura 1 - Matriz energética em 2016 - Setor de papel e celulose.



Fonte: Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética, 2017.

A biomassa de madeira se encontra no foco das discussões sobre fontes de energia em virtude da incerteza política dos principais países exportadores de petróleo e o acréscimo de emissões dos gases que causam o agrave do efeito estufa. A energia com base na biomassa é classificada em primária quando existente no estado natural como na madeira e nos resíduos agrícolas, ou em secundária, encontrada no estado não natural, como no carvão vegetal. Além de renovável essa fonte pode ser considerada sustentável desde que a oferta do insumo seja por

meio de manejo florestal adequado ou de resíduos florestais e a contabilização de todas as emissões de gases que contribuem para o incremento do aquecimento global, ao longo da cadeia de geração, seja realizada corretamente (VIDAL; HORA, 2011).

O eucalipto é a fonte de recursos florestais mais utilizada pelo segmento de papel e celulose no Brasil, com representação de 72 % do total consumido. A madeira dessa espécie apresenta fibras curtas e demonstra pronunciadas vantagens em relação ao pinheiro (pínus) cujas fibras são longas. Enquanto, o primeiro pode ser cortado em sete anos, este último, no norte da Europa, necessita de 30 a 40 anos, o que indica a superioridade estratégica da indústria brasileira. Isso se deve, sobretudo, a excelente adaptação do eucalipto as condições climáticas do Brasil, além do solo adequado às necessidades da espécie.

Há diferentes métodos para obtenção da celulose e papel a partir de fibras vegetais. A opção pelo mais apropriado tem relação com o tipo de fibra celulósica disponível. No Brasil 81 % da polpa química produzida é pelo emprego do processo denominado *Kraft*. Esta técnica é eficiente para matéria prima de fibra curta, como a oriunda do eucalipto, que compõe a base florestal brasileira. O procedimento é composto de uma série de etapas executadas sequencialmente, como o cozimento, lavagem, branqueamento e recuperação de produtos químicos empregados (BERNI; BAJAY; GORLA, 2010).

A primeira fase nessa sistemática é a de corte e retirada das árvores por meio do emprego de práticas de manejo sustentável. Segundo a Confederação Nacional da Indústria e a Associação Brasileira de Celulose e Papel (2012), toda a matéria prima utilizada na indústria é proveniente de reflorestamento. A formação das florestas começa em viveiros onde são selecionadas as mudas que apresentam maior resistência a pragas, alta produtividade de celulose e adaptabilidade ao clima da região de plantio. Os troncos são descascados, cortados em partes menores e transportados até a unidade fabril. Nesse processo, de acordo com Cardoso (2012), 22 %, em massa, da madeira retirada se torna descarte.

Os resíduos de material florestal orgânico que restam após a extração das árvores, como sobras de madeira com ou sem casca, galhos de diâmetros variados, fuste, casca, copa, touças e raízes são utilizados como fonte de biomassa para geração de energia. A eficiência da combustão na caldeira de biomassa depende de critérios como as condições do solo, a variabilidade da composição da matéria prima empregada, a armazenagem do combustível, dentre outros.

O método, por envolver a incineração de matéria orgânica, é responsável pela emissão de gases de efeito estufa. Sobre esse aspecto é cabível estender a percepção para a utilização do bagaço de cana de açúcar como fonte de biomassa na geração de energia, segundo a qual o

balanço das emissões de CO₂ é praticamente nulo, uma vez que, por meio da fotossíntese, o carbono lançado na atmosfera é reinserido no ciclo seguinte da cultura da cana (CORDEIRO, G., 2006). De maneira análoga ocorre com o reflorestamento e manejo sustentável das florestas, que mantém o equilíbrio na equação das emissões de gases estufa.

A cadeia produtiva do setor de papel e celulose abrange desde a produção de madeira, energia, celulose e papel, reciclagem de papel, produção gráfica e editorial até atividades de comércio, distribuição e transporte. Entretanto, a geração de resíduos pelo segmento apresenta escala significativa. Segundo Bellote et. al. (1998), para cada 100 t de celulose produzida, aproximadamente 48 t de descarte são originadas.

Como resíduo das indústrias de base florestal, define-se as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico e que não são incorporadas ao produto acabado. Portanto, a casca, a lama de cal, o lodo biológico, o resíduo celulósico e a cinza de caldeira resultante da queima de biomassa são genericamente classificados como resíduos. As cinzas correspondem a 11 % do volume de descarte gerado, ou seja, para cada 100 t de celulose são formadas cerca de 5 t de cinzas residuais (NOLASCO; GUERRINI; BENEDETTI, 2000).

O destino do passivo ambiental gerado é um importante paradigma enfrentado pela indústria, de modo que a opção por aterros sanitários é inviável devido aos vultosos custos de implantação e manutenção, além de configurar em elemento de elevado risco ambiental. Outra limitação dessa solução é a escassez de áreas de deposição decorrente da ocupação e valorização de áreas urbanas, além dos elevados custos sociais relacionados ao gerenciamento dos resíduos, os problemas de saneamento básico e de contaminação ambiental (BRITO, 1999; JOHN, 1999; JOHN, 2000; GUNTHER, 2000). Na Figura 2 está ilustrada forma inadequada de disposição da cinza originada em caldeira de biomassa.

Figura 2 - Disposição inadequada da cinza originada em caldeira de biomassa.



Fonte: FOELKEL, 2011.

Uma vez que os resíduos originados apresentam elevado percentual de matéria orgânica, estudos conduzidos revelaram potencial de utilização como insumo na produção florestal

(STAPPE; BALLONI, 1988). Entretanto, conforme Resende (2013), a utilização da cinza como fertilizante é inviabilizada em função do significativo teor de sílica e a baixa porcentagem de nutrientes presentes na sua composição química.

A cinza de caldeira possui características peculiares às cinzas agroindustriais, como a de casca de arroz e a de bagaço de cana de açúcar, que são de grande interesse para o setor da construção civil. Em destaque tem-se a confecção de concretos com a aplicação de resíduos originários de processos de incineração para secagem e geração de energia (CINCOTTO, 1988), por se constituírem predominantemente de dióxido de silício (SiO_2) (CORDEIRO, G., 2006). Na Tabela 1 é apresentada a composição química de três diferentes subprodutos originados no processo de produção da celulose, com realce para o percentual de dióxido de silício na cinza, que alcança aproximadamente 50 %.

Tabela 1 - Composição química percentual dos resíduos da produção da celulose.

Elementos	Cinzas	Lodo de ETE	Lama de cal
Al_2O_3	9,94	13,24	0,22
CaO	2,10	2,14	53,55
Fe_2O_3	4,07	0,75	0,16
K_2O	3,14	0,30	<0,05
MgO	1,25	0,32	0,91
MnO	0,24	0,29	0,10
Na_2O	0,33	0,67	1,06
P_2O_5	0,65	1,83	0,65
SiO_2	49,65	5,24	1,06
TiO_2	0,95	0,07	<0,05
SrO	<0,1	0,18	-
Perda ao fogo	26,97	74,84	42,25
SO_3	*ND	*ND	*ND
Cloretos	0,1	0,13	0,06

Fonte: Adaptado de SIMÃO, et al. (2015).

A cinza de caldeira da indústria de papel e celulose apresenta características físico-químicas que indicam elevado potencial para utilização na construção civil. Isso por ser composta predominantemente por sílica, similar à matéria prima utilizada na produção de clínqueres na indústria cimenteira (SIMÃO, et al., 2015).

Dessa forma, a hipótese é de que esse resíduo apresenta viabilidade de emprego como adição do cimento Portland, que consiste em minerais inorgânicos, os quais são utilizados em substituição parcial do cimento na produção de concretos e argamassas. Assim, resultam em alterações positivas nas características dos compósitos obtidos, além de contribuir para a redução do custo de produção e do impacto ambiental gerado. Neste trabalho as cinzas de caldeira de biomassa de eucalipto serão genericamente designadas por CCBE.

1.1 Justificativa

A construção civil é, em virtude de sua natureza consumidora, um segmento que apresenta elevado potencial de absorção de tecnologias e materiais novos desenvolvidos a partir da utilização de resíduos (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Os subprodutos de origem agroindustrial, como cinzas processadas, têm notória relevância no campo das alternativas mais sustentáveis, uma vez que se constituem, em geral, de um passivo ambiental de difícil destinação. Além disso, Cincotto (1988) menciona a necessidade de redução do custo da construção, a elevada quantidade de matéria prima e recursos naturais consumidos e a preocupação com a extinção das reservas naturais como motivos que justificam o potencial de empregabilidade desses descartes.

Entretanto, o estudo da aplicabilidade de resíduos exige que se compreenda o ciclo de vida completo da matéria, de forma que deve abranger as unidades de geração, a caracterização completa e a identificação do potencial de utilização (ROCHA; CHERIAF, 2003). Uma sequência de etapas com o propósito de elevar a eficácia da pesquisa, sugerida por John (2000), consiste em identificar e estimar a quantidade de resíduo gerada; selecionar o material a ser investigado; detalhar dados estatísticos; levantar os custos associados ao subproduto em questão; compreender o processo de geração; caracterizar o resíduo; selecionar a aplicação a que será destinado; desenvolver e avaliar o material; analisar o desempenho ambiental e a viabilidade econômica e, por fim, realizar a transferência de tecnologia.

Segundo Lima (2008), a viabilidade técnica de um material, apesar de não ser indicador único e exclusivo para avaliar a possibilidade de emprego de um resíduo, fundamenta solidamente argumentos para a defesa da iniciativa. Desse modo, esta estratégia apresenta caráter relevante no início de uma análise de tal natureza. Contudo, reitera-se que esta consiste em uma etapa de um processo continuado, que envolve outros aspectos relevantes para examinar a aplicabilidade do resíduo.

1.1.1 Justificativa técnica

A utilização de resíduos de origem agrícola na produção de argamassas e concretos confere melhorias nas propriedades associadas, sobretudo, à resistência e durabilidade das matrizes (CORDEIRO, G., 2006; KAWABATA, 2008). Além disso, Gobbi (2014) aponta a possibilidade de redução da susceptibilidade de ocorrência de reação álcali-agregado, diminuição da lixiviação e refinamento da estrutura porosa do concreto. Índices menores de exsudação e segregação, maior resistência a sulfatos e reduzido calor de hidratação são outras vantagens obtidas pela utilização de adições minerais.

Dessa forma, a contribuição para a engenharia dos materiais é significativa a partir do princípio de que a melhoria das propriedades dos concretos e argamassas possibilita desenvolver a eficiência e eficácia dos produtos. Assim, é possível, ainda, viabilizar soluções técnicas para dificuldades encontradas no setor.

1.1.2 Justificativa ambiental

O setor da construção civil é responsável pelo consumo de 15 a 50 % dos recursos naturais extraídos, 66 % de toda a madeira, 40 % da energia consumida e 16 % da água potável. A indústria cimenteira, em particular, atingiu um consumo de energia, em 2016, igual a 4,27 Gtep, o que equivale a 1,7 % do total nacional. O principal combustível empregado pelo setor é o coque de petróleo que representa cerca de 70 % da matriz energética (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2017).

No processo de produção do cimento 90 % do total de energia consumida se deve à demanda térmica para a secagem, aquecimento e calcinação das matérias primas. Os outros 10 % são consequência da necessidade de energia elétrica, cuja exigência se equaciona em 40 % para a moagem do clínquer, 25 % para moer as matérias primas e 20 % para a operação do forno e do resfriador (MARÍNGOLO, 2001).

O cimento é resultado de uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais, das quais se constituem como essenciais o calcário e a argila, que abrange suas transformações químicas e posterior moagem. Portanto, a extração de recursos naturais é a primeira e fundamental etapa no processo de fabricação do cimento. A atividade extrativa implica em impactos ambientais profundos, em geral concentrados em áreas específicas, onde a vegetação e o solo são removidos e a topografia alterada. Além disso, ocorrem mudanças nos ecossistemas e bacias locais (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 2012).

As emissões de gás carbônico da indústria cimenteira correspondem a 5 % do total mundial. Na cadeia produtiva do cimento 50 % das emissões de poluentes referem-se ao processo produtivo propriamente, cerca de 5 % ao transporte, 5 % ao uso da eletricidade e os demais 40 % em função do processo de clínquerização.

Portanto, o evidente impacto ambiental de significativa proporção gerado pela retirada de matéria prima para subsidiar a produção de insumos para a construção, o consumo energético elevado demandado para a transformação dos recursos extraídos e a geração de resíduos pelas indústrias são fatores de risco iminente para a manutenção das condições de vida no planeta. Desse modo, poderiam ser minimizados pelo emprego dos subprodutos originados da produção

industrial na melhoria dos materiais ou em novos produtos para o segmento da construção civil (MEHTA, 1977; SALAS et al., 1986).

Jahren (2003) projetou, com base em uma estimativa de 2,5 bilhões de toneladas de cimento produzidas em 2020, que as adições ao clínquer poderiam somar 820 milhões de toneladas. Esse valor corresponderia a 500 milhões de cinza volante, 170 milhões de fíler calcário, 75 milhões de escória de alto forno, 50 milhões de pozolanas naturais e 25 milhões de outras cinzas, dentre as quais a de caldeira de biomassa de eucalipto demonstra potencial para figurar. Isso significaria importante contribuição ambiental no sentido reduzir o consumo de recurso naturais não renováveis, economizar energia e diminuir a emissão de CO₂ para a fabricação de clínquer e cimento.

1.1.3 Justificativa social

Os impactos gerados pela produção do cimento não se limitam à esfera ambiental, com grande influência sobre aspectos sociais. Maury e Blumenschein (2012) apontam conflitos gerados entre habitantes das comunidades no entorno das fábricas em decorrência dos problemas ao meio ambiente, bem como a questões relacionadas à saúde humana, principalmente no que se refere a doenças respiratórias como asma, bronquite e doenças pulmonares crônicas.

Ainda, mencionam a preocupação com a saúde do trabalhador, o qual se encontra exposto a um ambiente com elevado percentual de material particulado em suspensão. Conforme Ribeiro et al. (2002), nas plantas fabris é comum a ocorrência de casos de pneumoconioses, dermatites de contato, irritações diversas das vias aéreas superiores e altos índices de incidentes críticos e acidentes leves.

Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), 23 % das mortes prematuras em todo o mundo poderiam ser atribuídas a fatores ambientais relacionados à exposição à poluição em ambientes internos e externos causada pelos meios de geração de energia, pela utilização de fornos, pelo transporte, em decorrência de fornhalhas industriais, dentre outros motivos. Além disso, as despesas com tratamento médico são afetadas sobremaneira, uma vez que as condições ambientais adversas exigem mais investimentos na área devido aos problemas de saúde acarretados.

1.1.4 Justificativa econômica

A substituição parcial do cimento por resíduos oferece vantagens econômicas importantes uma vez que deixam de ser empregadas matérias-primas de elevado valor agregado em troca de materiais sem valor residual, os quais, em geral, são responsáveis por custos operacionais vultosos para o descarte.

Além disso, importante contribuição seria promovida no sentido de fechar o ciclo produtivo da indústria. A estratégia está de acordo com os princípios da proposta ZERI (*Zero Emissions Research & Initiatives*) da Organização das Nações Unidas (ONU), que foi formulada com base na convergência de três correntes de pensamento com vistas ao desenvolvimento sustentável. Primeiramente, a desenvolvimentista, interessada no crescimento econômico e da produção industrial; a social, preocupada com o bem-estar humano individual e coletivo; e a ecológica, relacionada à preservação do meio ambiente (BERTOLINO, 2012).

Segundo a estratégia, para fechar o ciclo dos materiais é necessário buscar métodos, seja pela reestruturação de processos ou desenvolvimento de novos produtos, para que toda a matéria prima seja convertida em bens de consumo ou reintegrada ao meio ambiente de forma harmônica. Resíduos, emissões e descartes estão enquadrados no planejamento de forma que podem ser utilizados como insumos para outros produtos, em um panorama cíclico que pode ser resumido em “produto- insumo- produto”, como descreve Bertolino (2012).

O setor industrial a nível mundial enfrenta um paradigma que afeta diretamente sua estrutura produtiva. No cerne da questão se encontra a busca pelo atendimento de três vertentes: a econômica, a social e a ambiental. A indústria da construção civil desponta nesse cenário como a maior consumidora de recursos econômicos e naturais. Por isso a necessidade de avaliar sob uma ótica técnica propostas de inovação no segmento, com vistas a cumprir as exigências no que tange a uma solução economicamente viável, socialmente justa e ambientalmente sustentável.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial pozolânico das cinzas de caldeira de biomassa de eucalipto para utilização como adição do cimento Portland.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos elencados são:

- a) Determinar a significância (qualidade e quantidade) da atividade pozolânica do material em estudo.
- b) Indicar quais proporções de adição apresentam os melhores resultados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cinza de caldeira de biomassa

A biomassa é uma fonte de energia renovável e sustentável, à medida que a demanda por insumos é atendida pelo manejo florestal adequado e pela utilização de resíduos florestais, industriais ou urbanos (VIDAL; HORA, 2012). As caldeiras das unidades fabris de papel e celulose são alimentadas com o refugo de material florestal orgânico que resta após o corte das árvores.

2.1.1 Biomassa

A qualidade e as características da biomassa influenciam diretamente o perfil físico-químico dos resíduos gerados. No decorrer do processo de combustão o teor de umidade, o teor em cinzas e em voláteis, a composição elementar e o poder calorífico são as propriedades do material combustível que interferem mais significativamente (QUAAK; STASSEN; KNOEF, 1999). Além disso, a opção pelo método de incineração é resultado da consideração do tipo de biomassa utilizada, ponderados os aspectos técnicos e ambientais relacionados.

Segundo Khan et. al. (2009), o teor de umidade em resíduos florestais varia dentro de uma faixa ampla de valores. O índice pode ser encontrado desde 10 até 70 %, como resposta as condições do ambiente, clima da região de origem, método de acondicionamento, dentre outros fatores. Teores elevados de umidade implicam em alterações na combustão que provocam perda de eficiência e rendimento, além de reduzir a temperatura de queima. Como consequência Foelkel (2011) menciona a presença de matéria orgânica não incinerada no interior do descarte.

O teor em cinzas de um material corresponde ao restante da combustão dos compostos orgânicos e oxidação dos inorgânicos (NOGUEIRA; RENDEIRO, 2008). A fração inorgânica está ligada a existência de contaminantes presentes no combustível como, por exemplo, elementos metálicos, argila, areia e sais, dentre outras substâncias que porventura estão misturados à biomassa durante sua obtenção ou manuseio (VIEIRA, 2012).

O teor de voláteis se refere à parcela que evapora na forma de gás durante o processo de combustão, inclusive a umidade convertida em vapor de água (MCKENDRY, 2002). Quanto maior o valor encontrado para esse indicador maior será a reatividade e, consequentemente, a ignição. Portanto, consiste em um instrumento para avaliar quão facilmente a biomassa queima.

No que tange à composição elementar três elementos predominam, sendo o carbono, em percentual entre 30 e 60 %, o oxigênio de 30 a 40 % e o hidrogênio, presente em níveis na faixa de 5 a 6 % (JENKINS et. al., 1998). Estes elementos se encontram nos compostos complexos que formam a estrutura do material, como a celulose. Além disso, há, ainda, a presença de moléculas de lipídios, proteínas, resinas, amido, açúcares, água, dentre outras (PINTO, 2011).

Em geral, a biomassa apresenta poder calorífico inferior igual a 4024 kcal/kg e densidade de 0,35 g/cm³, para um teor de umidade em torno de 25 % (CARDOSO, 2012). Estes valores demonstram a baixa combustibilidade da fonte em comparação a outras como o GLP (gás liquefeito de petróleo), cujo poder calorífico inferior é de 10 800 kcal/kg.

As propriedades da biomassa, portanto, exercem forte influência no processo de combustão, bem como nas características do resíduo originado. Logo, a eficiência da aplicação dos passivos é igualmente atrelada às peculiaridades físico-químicas do insumo utilizado (CACURO; WALDMAN, 2015). A Tabela 2 e a Tabela 3 apresentam, respectivamente, as análises próxima e imediata, em base seca, para a biomassa de eucalipto, a qual consiste na principal fonte empregada na indústria de papel e celulose no Brasil (BERNI; BAJAY; GORLA, 2010).

Tabela 2 – Análise próxima da biomassa de eucalipto em base seca.

<i>Componente</i>	<i>Percentual (%)</i>
Voláteis	86,3
Cinzas	0,5
Carbono fixo	13,3

Fonte: Adaptado de Hustad et. al. (1995); Telmo et. al. (2010) apud Pinto, (2011).

Tabela 3 - Análise imediata da biomassa de eucalipto em base seca.

<i>Componente</i>	<i>Percentual (%)</i>
C	46,2
H	5,8
N	0,2
S	0,02
O	47,2
Cl	-

Fonte: Adaptado de Hustad et. al. (1995); Telmo et. al. (2010) apud Pinto, (2011).

Ainda, segundo Foelkel (2011), se a biomassa for composta majoritariamente por casca das toras das árvores, a geração de cinzas será expressivamente maior em relação à queima de combustível formado predominantemente de cavaco de madeira. Isso porque os teores de cinza da casca alcançam valores 10 vezes maiores que os da madeira, uma vez que a concentração de elementos minerais é superior.

2.1.2 Combustão

A combustão da biomassa consiste em uma reação de oxidação muito energética onde ocorre a liberação de energia térmica e luminosa, além da formação de gases como o dióxido de carbono e o vapor de água. As tecnologias de combustão empregadas para conversão da energia química da madeira em outras formas de energia como elétrica, térmica e luminosa são diversas. A combustão por leito fixo (grelha), por leito fluidizado (borbulhante ou circulante), com combustível pulverizado (queimadores ou ciclone), fornos rotativos, dentre outras, são

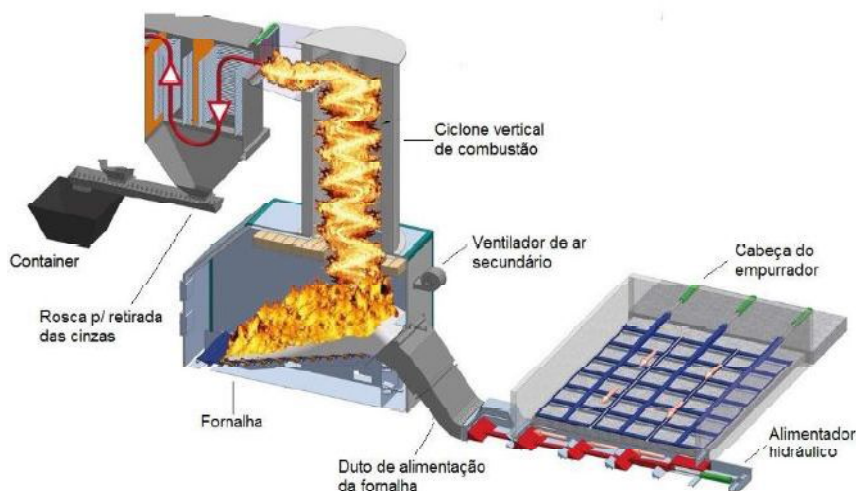
exemplos das técnicas utilizadas. A alternativa de leito fluidizado é a que apresenta um interesse maior, sendo objeto de inúmeros estudos (SANTOS; GOLDSTEIN JUNIOR, 2008).

Na indústria de papel e celulose, em geral, são utilizados dois tipos de caldeira, a de combustão com grelha móvel e a de leito fluidizado, que pode ser borbulhante ou circulante. A segunda possui maior eficiência e é aplicada quando a demanda exige uma capacidade produtiva mais elevada, com produção de vapor acima de 100 t/h. Além disso, apresenta flexibilidade para incinerar biomassa com umidade superior a 60 % sem grandes variações de carga (MORAES, 2013).

O método de incineração baseado no leito fluidizado borbulhante “utiliza uma câmara de combustão de secção rectangular ou circular, vertical, contendo um leito suspenso de material granular (com, aproximadamente, 1mm de diâmetro), termicamente inerte, como areia, dolomite, calcário, cinzas ou material cerâmico” (DIAS, D., 2011, p. 3). A caldeira ainda é caracterizada por apresentar altura cerca de 1,25 vezes superior ao seu diâmetro, com leito correspondente a 20 % da altura.

Um sistema de combustão em grelha necessita de um controle de altura da camada de brasa e de distribuição de ar primário por todas as zonas da grelha. A injeção de ar é ajustada de acordo com a fase do processo e a demanda específica necessária para ela. A combustão é dividida em duas câmaras, a primária e a secundária. Primeiramente ocorre uma mistura do gás de combustão e do ar, a qual é imperfeita, para manter a turbulência baixa na camada de brasa. Na câmara secundária é necessário que a mistura seja o mais completa possível para reduzir a quantidade de oxigênio utilizada (LOO; KOPPEJAN, 2008). Na Figura 3 está ilustrado o esquema estrutural de uma caldeira típica.

Figura 3 - Modelo de caldeira de biomassa.



Fonte: Adaptado de Gás Service Industrial, 2018

O processo de geração de energia em uma caldeira de leito fluidizado se inicia com o transporte do material florestal por meio de correntes transportadoras. Variadores de velocidade permitem controlar as quantidades de material enviadas, bem como a relação casca/cavaco, o que determina fundamentalmente as características do resíduo final. A biomassa é descarregada em correias que conduzem até o silo da caldeira. Roscas alimentadoras no fundo do silo direcionam o insumo para dutos. O ar insuflado pelo ventilador distribui homogeneamente o combustível sobre a grelha rotativa, através de *dampers* (INTERNATIONAL PAPER DO BRASIL, 2015).

O ar, previamente aquecido, ao passar pela grelha expande o leito em cerca de 80 a 100 % do seu volume original, fluidizando-o, em velocidades que variam de 1 a 4 m/s. As temperaturas do leito são mantidas entre 800 e 900 °C. Esses valores baixos, em comparação com demais tecnologias de combustão, e a reduzida necessidade de oxigênio diminuem o risco de fusão das cinzas no leito (CHANDLER et. al., 1997).

Conforme Foelkel (2016) a queima da madeira ocorre em seis fases, sendo que a primeira corresponde a secagem do combustível pela evaporação da água, a qual acontece até cerca de 200 °C. O teor de umidade é a variável determinante uma vez que quanto maior o seu valor mais elevado será o consumo de energia e o tempo de duração dessa fase, com menor rendimento e eficiência.

O que se segue é a pirólise rápida da biomassa com liberação de compostos voláteis a partir de 280 até 400 °C. A terceira etapa compreende a ignição e inflamação dos gases voláteis a partir de 400 °C. Cabe salientar que, devido à natureza altamente combustível dos gases, nessa etapa ocorre mais de 50 % da liberação de energia de todo o processo.

A quarta fase é caracterizada pela queima completa dos voláteis, de modo que se inicia a perda de massa do material carbonizado presente no fundo da fornalha. A próxima fase ocorre a 600 °C, contudo, com mais efetividade a partir de 800 °C e se resume à combustão dos resíduos formados, os quais contêm elevados teores de carbono fixo.

Por fim, na sexta etapa, acontece o término do processo e a extinção da queima em função da inexistência de material a ser carbonizado, ao passo que resta apenas cinzas residuais a serem descartadas, as quais se configuram no rejeito objeto de estudo.

Foelkel (2016) observa, ainda, que a caldeira visa atender uma demanda contínua, logo a combustão necessita ser ininterrupta de modo que as fases discriminadas, componentes do processo de queima, ocorrem simultaneamente no interior da fornalha à medida que há realimentação. Essa variação interfere diretamente nas características dos resíduos gerados.

Segundo Cacuro e Waldman (2015), a temperatura, o tempo de queima e a porcentagem de umidade do material combustível são variáveis que afetam a morfologia e composição do descarte formado. Dessa forma, infere-se que a cinza é um material heterogêneo com partículas de tamanho e forma divergentes e composição química variada.

2.1.3 Cinzas

O material residual caracterizado como cinza é muito divergente em qualidade, ao passo que se distingue em três frações conhecidas como cinzas de fundo, cinzas volantes do ciclone e cinzas volantes do filtro (COELHO, 2010). Em função dos teores de carbono não queimado podem apresentar coloração preta intensa, no caso de indicador elevado ou, pelo contrário, cor cinza clara. Devido a essas diferenças o volume gerado deste passivo varia entre 5 e 40 quilogramas secas por tonelada de celulose seca ao ar (FOELKEL, 2011).

As cinzas de fundo correspondem a um percentual de 30 a 40 % do total originado e são formadas pela fração grosseira de partículas recolhidas na grelha ou na câmara de combustão primária. Em geral, apresenta-se misturada com areias, pedras e outras impurezas da biomassa, ou material do próprio leito, nos casos de combustão em leito fluidizado.

Segundo Ohlström et. al. (2006), as cinzas volantes do ciclone compreendem partículas de cinzas volantes grosseiras, majoritariamente inorgânicas. São carreadas por gases voláteis e precipitadas na câmara de combustão secundária, na caldeira e, principalmente, nos ciclones e multiciclones instalados no sistema para limpeza de particulados do ar.

Cinzas volantes do filtro são caracterizadas pela fração mais fina de partículas, sobretudo aerossóis. Elas são recolhidas nos precipitadores eletrostáticos ou filtros de fibra posicionados após os multiciclones. Em função da eficiência da tecnologia de precipitação empregada, uma parcela pode ser emitida para a atmosfera em conjunto com a corrente gasosa, o que contribui para a poluição (LOO; KOPPEJAN, 2008).

Portanto, as características das cinzas florestais mantêm estreita relação com diversos fatores como a espécie vegetal que forneceu a biomassa, a parte do espécime empregada (tronco, fuste, copa, dentre outras), combinação com outros tipos de combustíveis, o tipo de solo e clima, as condições de combustão, coleta e armazenagem. A quantidade de variáveis que interferem na formação desse resíduo, portanto, demonstra a natureza complexa e heterogênea do material (DEMEYER; NKANA; VERLOO, 2001).

2.2 Adições

Adições minerais, ou materiais cimentícios suplementares, são silicosas ou silico-aluminosas, com baixo teor de cálcio ou fíler calcário e apresentam capacidade de substituir parcialmente o cimento Portland (SCRIVENER; NONAT, 2011; THOMAS, 2011).

Genericamente, o termo adição se refere à materiais de qualquer natureza diversa da água, agregados e cimento que são empregados na produção do concreto e adicionados antes ou após a mistura (MALHOTRA; MEHTA, 1996). Segundo Mehta e Monteiro (1994), esses insumos são utilizados em quantidades relativamente significativas, que variam entre 20 e 70 %, em massa, do material cimentício total.

A introdução de adições minerais no concreto reduz tanto a porosidade quanto a conectividade entre os poros e contribui para o refino destes. Dessa forma, ocorre a diminuição do volume de vazios do concreto, incremento da resistência à compressão, redução da permeabilidade, exsudação e segregação (WINSLOW et. al., 1994; MEHTA; MONTEIRO, 1994; SALES, 2014).

A classificação dos materiais empregados para tal finalidade, de acordo com o mecanismo de ação, é dividida em três grupos denominados materiais cimentícios, materiais não reativos e materiais pozzolânicos (MINDESS; YOUNG; DARWIN, 2003).

Os materiais cimentícios, segundo Dal Molin (2011), formam produtos ligantes, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sem, contudo, a necessidade de reagir com hidróxido de cálcio. Entretanto, o processo de hidratação que ocorre é lento e não são gerados compostos cimentantes em quantidade suficiente para utilização isolada dos materiais. Quando incorporados na produção de matrizes cimentícias em substituição parcial do cimento ou como adição, todavia, reagem com o hidróxido de cálcio originado na reação química e a gipsita para acelerar o processo e formar produtos com características aglomerantes, como o C-S-H (SCHNEIDER, 2005; RESENDE, 2013).

Segundo Mehta e Monteiro (1994), a reação química que ocorre com a adição de materiais cimentícios consiste na interação destes com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do cimento para formar C-S-H secundário. Este apresenta significativa eficiência no preenchimento de capilares presentes em misturas com adições minerais (WEE; SURYAVANSHI; TIN, 2000).

A influência observada nas propriedades do concreto no estado fresco são maior fluidez, em função do elevado teor de pasta da mistura; viscosidade mais elevada; tempo de pega mais extenso e menor exsudação. Quanto ao estado endurecido do concreto, a ação da adição depende de fatores como a relação água/ materiais cimentícios, tipo de cimento e condições de cura, entretanto, em geral, ocorre redução da resistência à compressão nas primeiras idades com aumento no decorrer do avanço de tempo (MALHOTRA; CARETTE; BREMNER, 1987).

A escória granulada de alto forno é um material com tais propriedades, o qual é obtido durante a produção do ferro-gusa, pela mistura de impurezas existentes no minério de ferro com

calcário, dolomita e cinzas de coque. O resfriamento lento ao ar produz fases cristalinas diferentes e, consequente redução da ação cimentante. Enquanto isso, o processo de diminuição brusco da temperatura mediante a ação de jatos d'água sob alta pressão gera material amorfo e altamente reativo (VELTEN, et. al., 2006).

O seu uso é amplamente difundido na indústria cimenteira, onde é empregada como componente para fabricação do cimento Portland, sobretudo o CP II-E (cimento Portland composto com escória), como adição em percentuais entre 6 e 34 % e o CP III (cimento Portland de Alto Forno), em teores de 35 a 70 %, em massa, para todos os casos. Assim, a escória de alto-forno pode ser considerada um resíduo para o qual existe uma solução de reciclagem de caráter definitivo e satisfatório.

A capacidade aglomerante desse rejeito é influenciada significativamente pela composição química e pelo método de resfriamento nos fornos. Na Tabela 4 estão indicadas as composições químicas encontradas para a escória de alto-forno em diferentes pesquisas realizadas.

Tabela 4 – Composição química percentual de adições.

	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>FeO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>Mn₂O₃</i>
<i>Escória de alto-forno</i>									
Velten, et. al., 2006	34,30	11,90	42,00	0,40	0,20	3,20	0,10	0,70	0,90
Gastaldini; Isaia, 2014	34,07	12,94	41,05	0,55	-	8,28	0,52	0,55	-
<i>Cinza volante</i>									
Hoppe Filho, 2008	63,60	25,10	3,99	2,70	-	1,02	0,24	1,39	-
<i>Metacaulim</i>									
ABNT, 2010	≥44,0 e ≤65,0	≥32,0 e ≤46,0	≤1,5 ¹	-	-	≤1,5 ¹	≤0,5	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Notas: ¹ Percentual máximo correspondente a soma das concentrações do CaO e MgO.

A composição química da fração vítrea está diretamente relacionada com a velocidade de dissolução desta fase e, consequentemente, com a sua reatividade. Dessa forma, essa solubilidade é favorecida pelo teor de óxido de cálcio presente na escória, apesar da reação ocorrer de forma lenta. Entretanto, o processo é acelerado em meio fortemente alcalino, por meio da ação de sulfetos ou de ambos (CINCOTTO; BATTAGIN; AGOPYAN, 1992). Além disso, os produtos hidratados formados dependem da interação entre as características químicas dos ativadores e da parcela amorfa.

Ademais, Cincotto, Battagin e Agopyan (1992), citam que a velocidade da reação é favorecida pela finura da escória. Nesse contexto, pela caracterização física do material,

procedida por Gastaldini e Isaia (2014), o percentual de material retido nas peneiras de #0,075 mm e #0,045 mm é de, respectivamente 1,05 e 2,10 %, enquanto a massa específica é de 2,90 g/cm³ e a área específica Blaine de 4000 cm²/g.

Segundo Dal Molin (2005), o fíler consiste de um pó fino sem qualquer reatividade, cuja ação ocorre exclusivamente por meio de um efeito físico de empacotamento granulométrico e como fonte de pontos de nucleação para a hidratação do cimento. Entretanto, Taylor (1990) defende que atuação do fíler transcorre tanto pelo meio físico quanto pelo químico. A natureza física se manifesta em função do diâmetro reduzido das partículas que gera o preenchimento dos vazios, enquanto na esfera química, o fíler interfere sobretudo nas primeiras idades da hidratação do cimento, no papel de agente de nucleação para formação de CH e C-S-H, além de acelerar a hidratação dos minerais do clínquer, particularmente o (CaO)₃SiO₂ (silicato tricálcico) o que contribui para o aumento da resistência a compressão (BOSILJKOV, 2003).

O fíler calcário é classificado, nos termos de sua composição química, em calcítico e dolomítico. Naquele predomina a calcita, que é um mineral composto basicamente de CaCO₃ (carbonato de cálcio). Este é gerado pela substituição de parte do calcário existente na calcita por magnésio, em um processo denominado dolomitização, o que forma CaMg(CO₃)₂ (dolomita) (DANA, 1993).

Neville (1997) aponta que são materiais com finura próxima à do cimento Portland, cujo diâmetro médio dos grãos é inferior a 50 µm, o que exerce influência sobre características do concreto como a trabalhabilidade, densidade, segregação, permeabilidade, capilaridade, exsudação e tendência à fissuração. O grau de interferência alcançado depende de fatores intrínsecos da adição à exemplo da finura, forma das partículas e massa específica do material.

O fíler calcário, conforme demonstram estudos, possui superfície dotada de estrias e partículas com forma aproximadamente retangular. Assim, a adição se situa em posição intermediária em relação as demais, como a escória granulada, cujo formato é mais regular, e o pó de pedra com irregularidades mais acentuadas. Nesse contexto, quanto maior a regularidade da forma, menor será a demanda de água e a porosidade da mistura (SHEINN et. al., 2003).

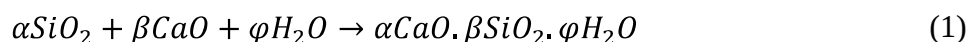
Esping (2003) concluiu que a demanda de água necessária para atender as exigências quanto a reologia e consistência na produção de concretos auto-adensáveis é diretamente proporcional à área específica do fíler utilizado. Diferentes tipos de fíler calcítico e dolomítico apresentaram área de superfície específica na faixa de 2940 a 11 150 cm²/g para o primeiro e por volta de 2360 cm²/g para o segundo.

Os filers contribuem significativamente na diminuição da permeabilidade e no refinamento da estrutura de poros da matriz cimentícia, o que contribui para o aumento da

resistência a compressão. Contudo, de acordo com Penttala e Komonem (1997), a adição mineral é mais indicada para a produção de concretos de baixa e média resistência, enquanto que, para concretos com propriedades mecânicas elevadas, o efeito não é alcançado.

Segundo Resende (2013), adições sem características reativas são utilizadas, ainda, para finalidades diversas, como conferir coloração às argamassas e concretos. O pó de tijolo é um exemplo de resíduo utilizado para esse fim (FONSECA, 2010).

Materiais pozolânicos apresentam características físico-químicas propícias para a sua utilização em concretos e argamassas (MANNAN; GANAPATHY, 2004). Em função de sua composição podem apresentar reatividade, em meio aquoso, com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e produzir substâncias com propriedades aglomerantes, o que qualifica uma pozolana. A “reação pozolânica se caracteriza pelo consumo lento de CH livre, após hidratação do cimento anidro, pelo material pozolânico gerando C-S-H (silicato de cálcio hidratado) adicional (...)” (LIMA, 2008, p. 29). A equação (1) representa a reação química descrita.



A partir dessa reação além do silicato de cálcio hidratado, que contribui para a resistência mecânica do composto, são gerados alumina e óxido de ferro responsáveis pela formação de sílico-aluminatos e aluminatos, óxidos de metais alcalinos e óxido de cálcio, que tem contribuição menor no incremento da capacidade resistiva. A sílica deve ser o componente predominante do material para este apresentar pozolanicidade, uma vez que é o composto químico que reage com a cal para formar substâncias com características aglomerantes.

A norma NBR 12 653 (ABNT, 2015) define os materiais pozolânicos como:

(...) materiais silicosos ou silicoaluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades ligantes. (p. 2).

O hidróxido de cálcio, ou portlandita, está presente tanto na cal aérea quanto no cimento Portland. No primeiro, o reagente está na própria constituição do material e, no segundo, o composto é produzido no decorrer do processo de hidratação do cimento e, em geral, está associado à pouca durabilidade do ligante e perda de resistência à compressão do concreto (SABIR; WILD; BAI, 2001; LAPA, 2008). A degradação do cimento é devida à solubilidade do hidróxido de cálcio em água e consequente lixiviação que forma moléculas de carbonato de cálcio pelo contato com o CO_2 existente na atmosfera, as quais surgem sob a forma de eflorescências brancas sobre a superfície do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As pozolanas são representadas por materiais como a cinza volante, a sílica ativa, o metacaulim, dentre outros. As cinzas volantes correspondem a uma fração residual da queima de carvão a altas temperaturas nas usinas termelétricas. São pequenas partículas coletadas por sistemas de filtragem do ar. A NBR 5736 (ABNT, 1991) define as cinzas volantes como resíduos finos originados pela combustão de carvão pulverizado ou granulado.

As partículas de cinza volante apresentam forma esférica, o que contribui para a redução na demanda de água. Além disso, a finura desta adição é elevada, com grãos de diâmetro entre 1 e 100 μm . A área de superfície específica Blaine varia de 2500 a 6000 cm^2/g (NEVILLE, 1997). Enquanto isso, a massa específica está em torno de 2,38 g/cm^3 (HOPPE FILHO, 2008).

A composição química para a cinza volante, obtida por meio de análise de fluorescência de raios X, está expressa na Tabela 4. Observa-se que os compostos principais são sílica e a alumina, os quais correspondem a 88,70 %, e há, ainda, algum teor de óxido de cálcio, por volta de 4 % (HOPPE FILHO, 2008).

A produção das ligas de ferro-silício e de silício metálico em fornos elétricos de redução formam uma fumaça densa constituída por gases e material particulado de reduzidas dimensões. Essa poeira consiste em sílica amorfa, com teor de SiO_2 superior a 80 %, e é denominada de sílica ativa. A quantidade de resíduo gerada varia de acordo com o tipo de liga metálica produzida, ao passo que pode alcançar 550 kg por tonelada obtida de silício metálico.

O resíduo apresenta tonalidade que varia do cinza claro ao escuro, de forma que quanto maior o teor de carbono presente, mais escura a tonalidade (SILVEIRA; ALMEIDA, 1987). A estrutura do material é amorfa, com grau de cristalização desprezível. A massa específica é de 2,20 g/cm^3 . As partículas possuem forma esférica e são muito finas, com superfície específica BET da ordem de 200 000 cm^2/g .

O diâmetro médio das partículas de sílica ativa é de 0,1 μm , aproximadamente 100 vezes menor que um grão de cimento. Porém, quanto ao tamanho das partículas, St John (1997) encontrou um intervalo de 1 a 50 μm . O autor atribui esta diferença significativa a um efeito de aglomeração de difícil dispersão, compatível com o tempo de estocagem do material.

A composição química, apesar de extremamente variável, como é característico de resíduos de origem industrial, é formada basicamente por dióxido de silício e a quantidade de sílica depende do teor de silício utilizado na produção das ligas. Neste sentido, Mehta e Monteiro (1994) apresentam dados para fundamentar que, no caso deste parâmetro se situar em 75 %, o subproduto gerado pela redução dos reagentes contem de 85 a 95 %. Todavia, para teores de silício em torno de 50 %, a quantidade de sílica originada é significativamente inferior e, por consequência, a pozolana formada menos reativa.

Portanto, características como a constituição predominante por sílica amorfa, a elevada área de superfície específica e o tamanho reduzido das partículas conferem à sílica ativa a condição de adição pozolânica bem estabelecida. Isso visto, ainda, que contribui de maneira definitiva para a melhoria nas propriedades dos produtos de cimento Portland.

O metacaulim é um material obtido pela calcinação de argilas cauliníticas, bem como pela moagem e ustão de argilas especiais (caulim de alta pureza), em baixas temperaturas, para formar um MCAR (material com alta atividade pozolânica). Os aspectos essenciais observados para produtos desta natureza são a composição química e a estrutura interna. O primeiro mantém relação próxima com as características da argila empregada na produção da pozolana. A estrutura interna é o parâmetro mais adequado para avaliar a pozolanicidade, posto que a composição química não possibilita diferenciação entre a sílica cristalina e a não-cristalina.

A NBR 15 894-1 (ABNT, 2010) estabelece os requisitos físico-químicos mínimos para o metacaulim com finalidade para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Na Tabela 4 constam os limites para cada composto presente na constituição desta pozolana. O percentual elevado de Al_2O_3 está diretamente relacionado ao material de origem, como a caulinita, por exemplo, no qual este argilomineral se encontra em concentrações elevadas. Ressalta-se, porém, que o Al_2O_3 é o componente verdadeiramente ativo por tratamento térmico, uma vez que quanto maior o teor de SiO_2 para uma determinada faixa de composição química, mais elevada é a presença de materiais com pouca atividade pozolânica, como o quartzo.

Quanto às características físicas, Malhotra e Mehta (1996) indicam que o tamanho da partícula e a área de superfície específica são dois dos principais fatores de influência. Na Tabela 5 são elencados os critérios e limites físicos para o metacaulim, de acordo com a NBR 15 894-1 (ABNT, 2010). A superfície específica do metacaulim está estreitamente ligada a atividade pozolânica nas primeiras idades de hidratação do cimento, ao passo que em períodos mais avançados a reação depende dos teores de sílica e alumina reativa.

Tabela 5 – Requisitos físicos para o metacaulim.

<i>Requisito</i>	<i>Limites</i>
Umidade	$\leq 2,0 \%$
Perda ao fogo	$\leq 4,0 \%$
Resíduo na peneira com # 45 μ m	$\leq 10,0 \%$
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	$\geq 105 \%$
Índice de atividade pozolânica com Chapelle	$\geq 750 \text{ mg/g}$
Área específica BET	$\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$

Fonte: NBR 15 894-1 (ABNT, 2010).

2.3 Adições de cinzas agroindustriais

Na literatura técnica há uma quantidade significativa de pesquisas sobre o potencial de aplicação de resíduos agroindustriais como adições minerais em matrizes cimentícias. Estudos conduzidos por Cincotto e Kaupatez (1988) sobre a utilização de cinza de bagaço de cana de açúcar mostraram aceitável viabilidade, apesar de requerer investigações mais aprofundadas. Ainda, revelaram que a cinza de casca de amendoim e a de mamona não apresentam reatividade pozolânica. Há, além disso, publicações a respeito da aplicação da cinza da casca do coco da palma (TAY; SHOW, 1996) e de sabugo de milho (ADESANYA, 1996) como adições minerais em matrizes cimentícias.

Segundo Resende (2013), estas cinzas, se apresentarem estrutura molecular amorfa e composição química adequada, podem ser empregadas como pozolana para produção de concretos mais resistentes e com menos vazios. Em caso contrário, se a estrutura for cristalina podem atuar com função similar à do fíler e contribuir para redução dos vazios da matriz cimentícia, em decorrência de uma ação de empacotamento granulométrico que torna a argamassa mais compacta e, conseqüentemente, mais resistente por meio da redução no volume de vazios presentes. A reatividade das cinzas no cimento depende de sua superfície específica e do teor de sílica amorfa presente (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Safiuddin et al. (2010) citam como exemplos de descartes de natureza similar à indicada, empregados em pesquisas que apresentaram resultados satisfatórios, a cinza volante ou ciclone, a cinza de fundo ou fornalha, a cinza de casca de arroz e a cinza de óleo de palma. As aplicações para produção de materiais de construção, em geral, são como agregado, materiais cimentícios suplementares, no concreto, em blocos e tijolos, em placas isoladas termo acusticamente, telhas, painéis de vedação, dentre outras finalidades.

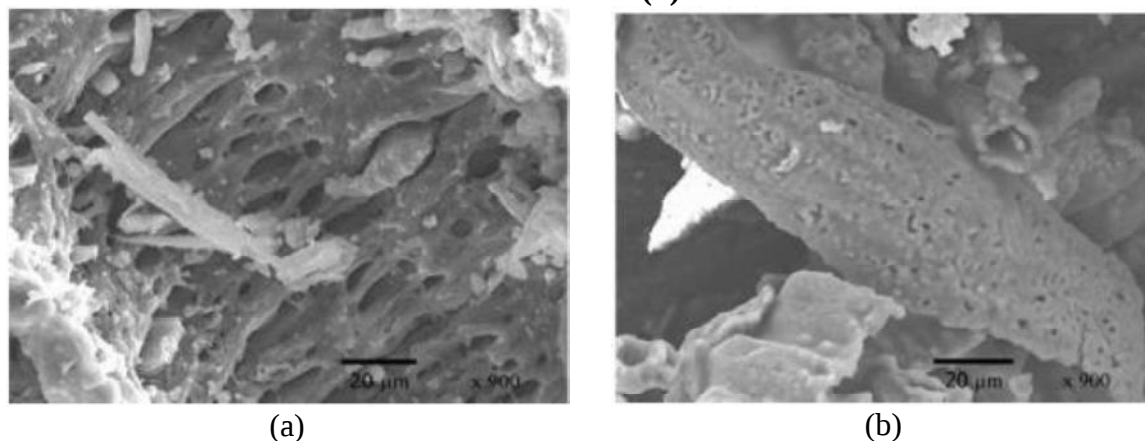
2.3.1 Cinza de casca de arroz

A casca de arroz obtida pelo processo de beneficiamento do grão é considerada uma fonte importante de energia renovável por possuir metade do poder calorífico do carvão e custo praticamente nulo. Dessa forma, o seu emprego substitui de maneira crescente o uso da lenha para geração de calor e vapor nas etapas de secagem e parboilização do arroz (CINCOTTO; AGOPYAN; JOHN, 1990).

Segundo a definição de Mehta e Folliard (1995), a casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura, com teor de sílica, composta de, aproximadamente, 50 % de celulose, 30 % de lignina e 20 % de sílica de base anidra. A combustão incompleta desse material pela remoção da lignina e celulose resulta, como consequência da temperatura de queima, em uma estrutura celular porosa com elevada superfície específica, cuja forma é amorfa, ou em uma estrutura

densa com reduzida área superficial e elevada massa específica, de caráter cristalino, tipicamente encontrada pela fusão da sílica a altas temperaturas. Na Figura 4 estão ilustradas as imagens por microscopia eletrônica de varredura para as estruturas descritas.

Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura da cinza de casca de arroz amorfa (a) e cristalina (b).



Fonte: Pouey (2006).

Pesquisas conduzidas a partir da análise de trabalhos realizados em diferentes localidades com cinzas produzidas sob diversas condições de queima concluiu que a composição química do resíduo apresenta teor de sílica entre 90 e 95 %. Além disso, álcalis K_2O e Na_2O são as principais impurezas presentes e as proporções de CaO e MgO alcançam no máximo 1 %. Ainda, de acordo com os resultados obtidos, a diferenciação entre as cinzas é evidenciada pela análise da morfologia sob condições diversificadas de queima. Formas estruturais diferenciadas são resultado de variadas temperaturas para obtenção do material, o que influencia diretamente na capacidade de combinação com produtos de hidratação do cimento (SILVEIRA, A., 1996).

Tashima (2006) produziu cinzas a partir da casca de arroz por meio da combustão não controlada com picos de temperatura de 850 °C durante períodos de cerca de 36 horas. Então, verificou o comportamento mecânico de argamassas de cimento confeccionadas com substituição parcial do aglomerante pelo resíduo em porcentagens de 5, 10 e 15 %. Os resultados encontrados demonstraram incremento de resistência à compressão simples da ordem de 40 %, em consequência da atuação do material como pozolana.

O autor procedeu, ainda, a caracterização físico-química da CCA (cinza de casca de arroz). Na Tabela 6 consta a composição química obtida por meio de espectrofotômetro de absorção atômica, em que se destaca o elevado teor de dióxido de silício. Ainda, de acordo com os resultados encontrados, a massa específica média foi de 2,14 g/cm³, com variação de cerca de 1 % em função do tempo de moagem, enquanto a área específica, obtida a partir de

correlações matemáticas da massa específica e do diâmetro das partículas, manteve-se em uma faixa entre 4000 e 8500 cm²/g.

Tabela 6 – Composição química percentual da cinza de casca de arroz.

	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SO₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	
CCA	83,53	1,42	0,86	1,79	0,36	0,45	0,96	0,78	Tashima, (2006)
CCA 500 °C	89,58	ND	0,17	1,34	1,02	ND	ND	2,78	Cordeiro, L., (2009)
CCA 650 °C	85,08	ND	0,38	1,23	0,96	ND	ND	2,59	Cordeiro, L., (2009)
CCA 800 °C	90,94	ND	0,18	1,24	1,06	ND	ND	2,24	Cordeiro, L., (2009)
CCA 950 °C	90,86	ND	0,16	1,28	1,04	ND	ND	2,23	Cordeiro, L., (2009)
CCA 1100 °C	91,94	ND	0,21	1,40	1,14	ND	ND	2,15	Cordeiro, L., (2009)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Araújo Junior e Rondon (2010) avaliaram a atividade pozolânica da cinza de casca de arroz queimada em diferentes faixas de temperatura e submetida a um processo de moagem. O estudo relacionou a pozolanicidade por meio de ensaios de resistência à compressão, termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Com base nos resultados obtidos concluíram que para queima a temperaturas entre 700 e 900 °C há atividade pozolânica satisfatória. Além disso, para a massa específica, encontraram 2,04 g/cm³.

Cordeiro L. (2009) produziu cinzas pela calcinação da casca de arroz a 500, 650, 800, 950 e 1100 °C. A análise da composição química das amostras, conforme demonstrado na Tabela 6, indicou concentrações significativas de dióxido de silício e percentuais reduzidos de álcalis, como o óxido de potássio, os quais comprometem a durabilidade de compósitos cimentícios. Ademais, a massa específica aferida com frasco de Le Chatelier compreendeu valores de 2,02 a 2,25 g/cm³. O maior valor de superfície específica foi de 432 600 cm²/g para a cinza produzida a 650 °C, enquanto isso, a 1100 °C o parâmetro atingiu 43 100 cm²/g.

O autor encontrou diâmetros médios para as partículas de CCA que variavam de acordo com o tempo de moagem a que o material foi submetido. Para a pesquisa, foram adotadas dimensões menores ou iguais a 10 µm, conforme as condições demonstradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Diâmetros médios das partículas de CCA.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Diâmetro D₅₀ (µm)</i>	<i>Tempo de moagem (horas)</i>
500	8,37	7
650	9,63	3
800	9,35	7
950	9,60	12
1100	9,11	12

Fonte: Adaptado de Cordeiro L. (2009).

O índice de atividade pozolânica foi avaliado segundo a NBR 5752, contudo, de acordo com a versão de 1992, ou seja, previamente a revisão de 2014, que alterou o método. A resistência média à compressão para a argamassa de referência foi de 28,69 MPa, enquanto na Tabela 8 estão compiladas as resistências à compressão simples médias para as argamassas moldadas com cinza de casca de arroz, bem como o IAP (Índice de Atividade Pozolânica). Logo, todos os tipos de cinza atenderam a exigência normativa, posto que superaram 75 % do valor paradigma, com exceção da queimada a 1100 °C, em virtude da recristalização da estrutura (CORDEIRO, L., 2009).

Tabela 8 – Resistência à compressão simples média das argamassas moldadas com cinza de casca de arroz.

<i>Tipo de cinza</i>	<i>Resistência média (MPa)</i>	<i>IAP (%)</i>
500 °C	31,51	109,83
650 °C	24,72	86,16
800 °C	26,05	90,80
950 °C	24,19	84,32
1100 °C	20,62	71,87

Fonte: Adaptado de Cordeiro L. (2009).

Portanto, fatores como o teor de material empregado e características de dosagem, além de propriedades como alto teor de sílica amorfa, superfície específica elevada e diâmetro médio das partículas reduzido, constituem a cinza de casca de arroz como uma *superpozolana*. Dessa forma, a temperatura de combustão e o tempo de exposição, aliados à variação da superfície específica consistem nos aspectos determinantes da qualidade do material como pozolana para o concreto e argamassas (SANTOS, 2006).

2.3.2 Cinza de bagaço de cana de açúcar

Segundo Prado (2007), o setor sucroalcooleiro apresenta potencial expressivo de geração de energia, sobretudo nos aspectos ambientais e econômicos, em razão da queima do bagaço de cana de açúcar que resulta da produção. Esse descarte é o principal combustível que abastece o processo produtivo do açúcar e álcool, devido ao seu poder calorífico (SOUZA et al., 2007). Entretanto, para cada tonelada de bagaço empregada na cogeração de energia são produzidos, aproximadamente, 25 kg de cinza residual, que compõe um importante passivo ambiental (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO; CÂMARA DE CONCILIAÇÃO, MEDIAÇÃO E ARBITRAGEM, 2001).

A biomassa de cana de açúcar consiste no resto gerado pela extração do caldo e corresponde a cerca de 30 % da cana moída. Próximo de 95 % do total de bagaço produzido no Brasil é convertido em combustível para caldeiras, que geram vapor e calor para abastecer o processo industrial de produção de açúcar e álcool.

Os estudos conduzidos por Hernández et al. (1998) demonstraram a existência de semelhanças entre as composições químicas da CBC (cinza de bagaço de cana de açúcar) e a da casca de arroz, que é uma adição com reatividade atestada técnico-cientificamente. Ademais, outras pesquisas indicaram a viabilidade de utilização desse resíduo como suplementação na produção de compósitos cimentícios (SINGH, N.; SINGH, V.; RAI, 2000; LIMA et al., 2010).

A pesquisa de Paula (2006) propôs a queima da cinza residual a temperatura de 700 °C, seguida de moagem em moinho de bolas. A composição química da cinza, encontrada por meio de análise de fluorescência de raios-X, está demonstrada na Tabela 9. Observa-se o elevado teor de dióxido de silício como fator positivo, enquanto o percentual de óxido de potássio revela a presença de quantidade substancial de impurezas.

Tabela 9 – Composição química da cinza de bagaço de cana de açúcar.

	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SO₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>
Paula (2006)	83,70	-	6,53	1,18	-	0,68	-	6,14	1,16
Silveira, D. (2010)	62,58	6,51	5,12	1,13	1,14	-	0,36	2,26	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores para a superfície específica, segundo o autor são da ordem de 240 000 cm²/g, em média, para os diferentes tempos de moagem considerados, superiores, portanto, a do cimento. O autor concluiu, ainda, ao relacionar o tamanho médio dos grãos do resíduo e o tempo de moagem, que não há variações significativas nas dimensões das partículas como consequência do aumento do período de moenda. Assim, o diâmetro médio dos grãos está compreendido na faixa entre 3 e 12 µm.

Os ensaios realizados com a substituição parcial do cimento Portland pela CBC em diferentes percentuais para produção de argamassas indicaram a possibilidade de adição de até 20 % em massa de cimento sem prejuízo da resistência à compressão. Ainda, a determinação do IAP pelo método da NBR 5752, segundo a versão de 1992, demonstrou variação positiva, ou seja, comprovou a atividade pozolânica do material.

Para os estudo de Silveira, D. (2010), a massa específica da cinza residual moída, obtida por meio de picnômetro de hélio foi de 2,40 g/cm³, enquanto a área específica, aferida pelo método de BET, de 11 390 cm²/g. Na Tabela 9 consta a composição química da CBC, com destaque para a concentração de dióxido de silício situada pouco acima de 60 %. O valor da atividade pozolânica com cal aos sete dias foi de 6,40 MPa e o para o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle atingiu 78,4 %. Portanto, o resíduo atendeu aos requisitos estipulados, respectivamente, pelas normas técnicas vigentes à época para materiais pozolânicos.

2.3.3 Cinza da casca do coco de palma

A produção da palma ou dendezeiro para a manufatura de óleo de dendê bruto e óleo de palmiste, os quais são empregados como biodiesel, gera resíduos que incluem as frutas ocas, as cascas, a polpa da palma, fibras prensadas e amêndoas que são utilizados como combustível em caldeiras para a produção de vapor e energia (RODRIGUES et. al., 2015). Segundo Oliveira, Furlan Júnior e Teixeira (2006), estima-se que em uma usina com capacidade de processar até 30 000 t de cachos anualmente seja gerado 144 t de cinzas, que configura um passivo ambiental de significativas proporções caso não seja destinado adequadamente.

Sata, Jaturapitakkul e Kiattikomol (2004) avaliaram a incorporação de cinza de casca do coco de palma como material pozolânico na produção de concreto de alta resistência. O resíduo foi utilizado em substituição parcial do cimento Portland em percentuais equivalentes a 10, 20 e 30 % em massa. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão simples demonstraram que o concreto com 20 % de cinza apresentou os mais altos valores. Segundo os autores a resistência para o traço foi levemente superior à de um concreto com 5 % de sílica e equivalente a cerca de 95 % do resultado obtido com 10 % de sílica.

A cinza da casca do coco de palma moída com alta finura é um material pozolânico reativo o qual pode ser empregado como suplemento cimentício na confecção de concretos de elevada resistência. A avaliação de propriedades como resistência à compressão, retração, permeabilidade e resistência à sulfato de concretos elaborados com diferentes porcentagens do resíduo demonstrou incremento em relação ao traço de referência com cimento Portland (TANGCHIRAPAT; JATURAPITAKKUL; CHINDAPRASIRT, 2009).

2.3.4 Cinza de biomassa de madeira

Pesquisas desenvolvidas submeteram a cinza da casca do eucalipto calcinada a 1000 °C a análise da resistência à compressão e à tração por compressão diametral de compósitos produzidos com adição. Como consequência, verificou-se que há viabilidade técnica para substituição do cimento pelo descarte em proporções de até 30 %. A composição química percentual para o material, obtida pelos estudos, é apresentada na Tabela 10. (SILVA, M.; SOUZA; SILVA, V., 1996).

Para a cinza de cavaco de eucalipto avaliada após beneficiamento por moagem e requeima, Resende (2013), obteve a composição química transcrita na Tabela 10, por meio da qual se infere a reduzida atividade pozolânica do material em função da concentração pouco relevante de sílica e elevada de cálcio. A pesquisa mostrou abrangência de faixas granulométricas entre 15 µm para a cinza moída e 70 µm para a requeimada. Ainda, os testes de Luxan, Chapelle modificado e índice de atividade pozolânica com cal registraram que a cinza

não atende as exigências para se enquadrar como pozolana. Contudo, os ensaios de reatividade com cimento atestaram o caráter pozolânico do material.

Tabela 10 – Composição química percentual da cinza de biomassas de madeira.

	Cinza de cavaco de eucalipto	Cinza da serragem da madeira	Cinza da casca de eucalipto (1000 °C)	Cinza de biomassa
SiO₂	6,38	67,2	13,10	28,00
Al₂O₃	22,60	4,09	5,02	6,20
Fe₂O₃	10,90	2,26	1,05	2,20
CaO	27,40	9,98	55,70	25,40
MgO	6,15	5,8	7,98	5,00
SO₂	-	0,45	-	-
Na₂O	0,28	0,08	2,82	3,30
K₂O	4,29	0,11	1,50	3,20
P₂O₅	2,75	0,48	-	0,90
	Resende (2013)	Elinwa; Mahmood (2002)	Silva, M.; Souza; Silva, V. (1996)	Rajamma et. al. (2009)

Fonte: Elaborado pelo autor.

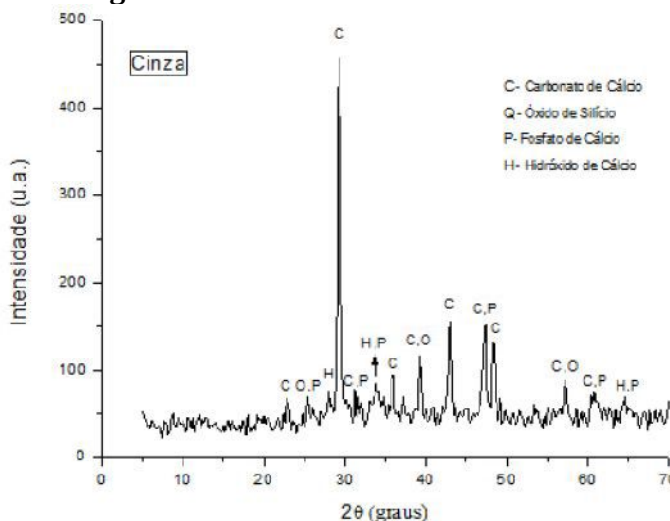
Elinwa e Mahmood (2002) estudaram a viabilidade para utilização da cinza da serragem da madeira como adição do cimento Portland por meio da caracterização físico-química e ensaios de resistência à compressão de compósitos produzidos. Esse resíduo é gerado pela utilização da serragem como combustível para geração de energia. Na Tabela 10 consta a composição química encontrada pelos autores, em que se nota a concentração elevada de dióxido de silício. Os ensaios para verificação da resistência mecânica foram realizados com a preparação de compósitos sem a adição e com a inclusão de 5 a 30 % de cinza, com variação de 5 %. As idades de ruptura foram com 3, 7, 14 e 28 dias. Os resultados, porém, mostraram redução das propriedades mecânicas proporcional ao aumento do teor de cinza na mistura.

Rajamma et. al. (2009) mostraram resultados acerca da caracterização das cinzas volantes de biomassa originadas, respectivamente, em usinas termelétrica e de cogeração com a finalidade de buscar formulações alternativas para o cimento. Segundo os autores, o resíduo da usina térmica continha níveis elevados de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, adequados para a reatividade do descarte. A usina de cogeração, enquanto isso, produziu um material com teor elevado de óxido de cálcio, conforme indica a composição química na Tabela 10. Ao moldarem argamassas de cimento com 10 % de cinzas, a resistência não foi alterada em relação a referência, contudo, a adição de 20 % reduziu em 25 % a propriedade mecânica. Assim, os autores sugeriram um controle mais rigoroso sobre a presença, nas cinzas, de espécies químicas como cloretos e sulfatos, com a finalidade de se obter melhor desempenho.

Para Gluitz e Marafão (2013) a cinza de madeira de eucalipto não apresenta viabilidade para substituição parcial do cimento Portland em argamassas. A conclusão foi obtida pela

análise da resistência à compressão de corpos de prova moldados com adições de 0, 5, 10, 15 e 20 %, a qual decresceu proporcionalmente ao aumento do teor de resíduo no compósito. A massa específica de 2,62 g/cm³ foi encontrada pelo método do frasco de Le Chatelier. O difratograma de raios-X, indicado na Figura 5, apontou a predominância da fase cristalina, representada pelos picos, em que o carbonato de cálcio destoa de demais substâncias como dióxido de silício e óxido de cálcio.

Figura 5 - Difratograma de raios-X da cinza de madeira de eucalipto.



Fonte: Gluitz; Marafão (2013).

2.3.5 Cinza da casca de castanhas

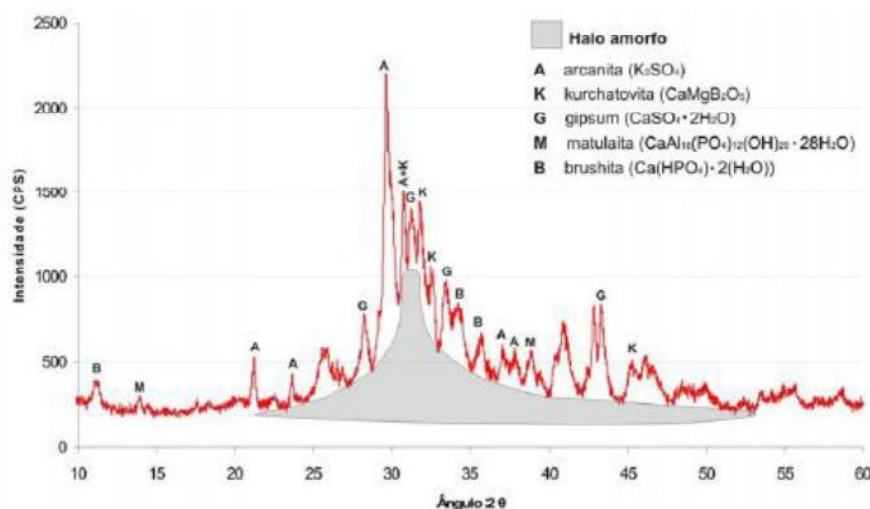
As cinzas das cascas de castanhas constituem um resíduo agroindustrial gerado em larga escala em virtude do desenvolvimento do setor e avanço do mercado. Nesse sentido, Lima (2008) conduziu pesquisas para avaliar a viabilidade técnica para o uso da cinza da casca da castanha do caju em matrizes de cimento Portland. Foram realizados ensaios para avaliar a composição físico-química do resíduo, o potencial pozolânico, a retração por secagem, e a profundidade de carbonatação de argamassas. Segundo os resultados encontrados, o resíduo foi descrito como uma adição que não apresenta reatividade, favorece a incorporação de ar na matriz cimentícia, contribui para o aumento da retração por secagem e da carbonatação. Portanto, foi considerado inviável tecnicamente para emprego na confecção de compósitos cimentícios. A composição química percentual obtida está representada na Tabela 11, em que as concentrações são reduzidas para a sílica, contribuinte importante da reatividade, e elevadas para substâncias como o K₂O e o MgO, os quais possuem potencial de prejudicar o desempenho dos compósitos cimentícios.

Tabela 11 – Composição química percentual da cinza da casca de castanhas.

	Cinza da casca de castanha de caju	Cinza da casca de amendoim
SiO_2	12,17	34,10
Al_2O_3	1,37	11,60
Fe_2O_3	3,06	1,90
CaO	6,54	13,10
MgO	16,34	7,30
Na_2O	2,15	-
K_2O	24,79	7,10
P_2O_5	10,08	-
	Lima (2008)	Kreiker et. al. (2014)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A massa específica encontrada para a cinza da casca de castanha de caju foi de $2,23 \text{ g/cm}^3$, obtida por meio de ensaio com frasco de Le Chatelier. Para a área de superfície específica, analisada pelo método BET, a autora encontrou $17\,230 \text{ cm}^2/\text{g}$. A difratometria de raios-X, indicada na Figura 6, revelou a presença de um halo amorfo, característico de materiais reativos, apesar de identificar fases cristalinas como a arcanita (K_2SO_4).

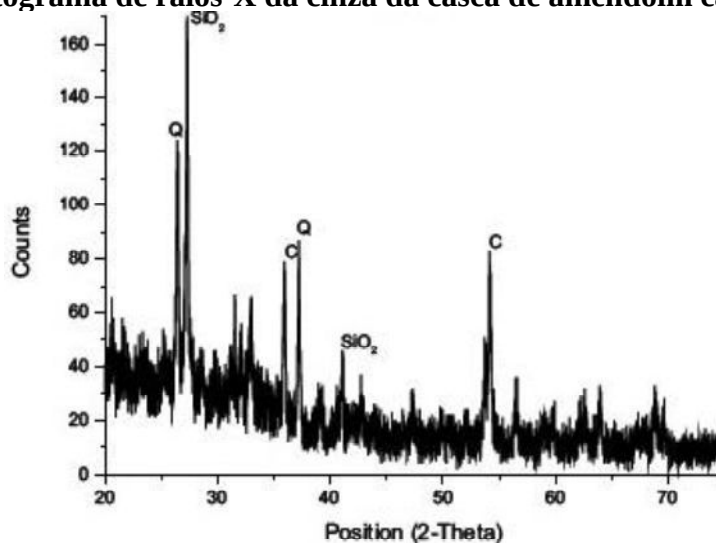
Figura 6 - Difratograma de raios-X da cinza da casca da castanha do caju.

Fonte: Lima (2008).

A cinza de casca de amendoim foi estudada pela calcinação dos resíduos às temperaturas de 500, 650 e 800 °C. A caracterização incluiu a determinação da massa específica e distribuição granulométrica das partículas, além da realização da fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise por microscopia eletrônica de varredura, bem como a avaliação da atividade pozolânica por métodos indiretos. As partículas das cinzas mostraram distribuição de dimensões variadas, ao passo que os tamanhos predominantes foram de 100 a 200 μm , enquanto a massa específica foi em média de $0,39 \text{ g/cm}^3$. A difratometria de raios-X para a cinza queimada a 500 °C, ilustrada na Figura 7, revelou a presença de certa quantidade de fases cristalinas, como quartzo, e um halo amorfo característico. Na Tabela 11 observa-se a

composição química da mesma cinza, em que os teores de sílica, óxido de alumínio e de ferro são expressivos. Quanto a pozolanicidade, as medidas realizadas para a condutividade elétrica de soluções insaturadas de cal indicaram evidente reação de consumo do hidróxido de cálcio para as cinzas calcinadas a 500 °C. A resistência à compressão simples de argamassas com substituição de 15 % do cimento correspondeu a 70 % da obtida para a referência, aos 7 dias, e 80 %, aos 28. Portanto, concluiu-se pela viabilidade da utilização da cinza como material cimentício suplementar, com temperatura de queima ideal por volta de 500 °C (KREIKER et. al., 2014).

Figura 7 - Difratoograma de raios-X da cinza da casca de amendoim calcinada a 500 °C.



Fonte: Kreiker et. al. (2014).

Camelo et. al. (2005) obtiveram avanços no estudo da cinza da casca da castanha-do-pará, um resíduo gerado em quantidades que crescem exponencialmente. Os autores constataram se tratar de um resíduo com reduzida concentração de compostos como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , essenciais para conceder caráter reativo ao material. Além disso, descreveram o elevado percentual de perda ao fogo. Entretanto, apesar das características físico-químicas adversas, foi satisfatória a avaliação do potencial pozolânico por meio da verificação da resistência mecânica de corpos de prova moldados com argamassa de cimento Portland CP-V ARI, pelo método da NBR 5752, versão de 1992, com e sem o uso de aditivo. Por outro lado, a atividade pozolânica com cal aos sete dias não mostrou reatividade. Por fim, a cinza foi considerada apta para utilização como adição pozolânica, desde que fossem observados parâmetros restritivos a composição química, ao processo de calcinação e de moagem.

2.4 Características físico-químicas

Segundo Mansur (2017), os aspectos essenciais para a avaliação das características do material são a composição química, a dimensão, a forma, a distribuição de tamanho das

partículas, as fases e estruturas presentes (por exemplo, cristalino, amorfo, entre outros), microestrutura, superfícies, interfaces e recobrimentos. Outra propriedade que interfere significativamente no material é a massa específica (BAUER, 2008).

A granulometria tem contribuição essencial para a reatividade, uma vez que a área específica é inversamente proporcional ao diâmetro, de modo que aumenta na razão que as medidas dos grãos diminuem (SILVA; LIBÓRIO, 2005). Além disso, partículas menores resfriam-se mais rapidamente e, conseqüentemente, apresentam maiores teores de fase vítrea. Contudo, no caso de pozolanas geradas pela incineração de resíduos orgânicos, o alcance de temperaturas próximas do ponto de fusão, durante a queima, resulta na aglomeração de partículas e recristalização do mineral. Além disso, o diâmetro das partículas das pozolanas se encontra abaixo da peneira 0,035 mm (LIMA, 2008).

A significância do procedimento de determinação das dimensões das partículas de um material reside, ainda, no fato de que certas propriedades microestruturais são ativadas apenas a partir de tamanhos bem definidos, como, por exemplo, o aumento da densidade, a condutividade térmica e elétrica, o grau de compactação, a área superficial, dentre outras. Logo, uma técnica adequada e confiável é essencial para precisar essa característica (ALVES, 2010).

A finura, caracterizada pelo tamanho médio dos grãos, altera aspectos relacionados a demanda de água, preenchimento de poros capilares e na densificação da zona de transição entre a pasta e o agregado. O diâmetro das partículas é inversamente proporcional à quantidade de água necessária para o amassamento da mistura, uma vez que a área de molhagem é maior quanto menor o parâmetro indicado, assim como a área é reduzida para tamanhos superiores dos grãos (GONÇALVES, 2000).

Os métodos desenvolvidos para a análise granulométrica das partículas de um material são variados, ao passo que a opção por um procedimento considera questões relacionadas, sobretudo, a faixa de tamanho das partículas. Assim, as metodologias existentes para frações grosseiras são a peneiração e a sedimentação, enquanto a granulometria de finos compreende processos como a análise contínua por sedimentação, centrifugação, microscopia, *Coulter Counter* e difratometria a laser (ALVES, 2010). Segundo Resende (2013), a técnica de difração a laser oferece flexibilidade de uso (em ar, suspensões, aerossóis), além de expressiva amplitude de análise (0,05 a 3500 μm), celeridade de realização e simples reprodução.

A massa específica está relacionada à quantidade de fragmentos em uma unidade de volume. Dessa forma, um valor elevado de massa específica significa um número maior de partículas para um volume equivalente, o que acarreta mudanças na demanda de água de amassamento (BOUZOUBAË; ZHANG; MALHOTRA, 1999).

Por meio dessa propriedade é possível definir as quantidades a serem incorporadas na produção de argamassas e concretos. Dessa forma, é possível definir traços de modo a otimizar as propriedades finais obtidas. A norma DNER-ME 093/94 (1994) do DNER (Departamento Nacional de Estradas de Rodagem) estipula as diretrizes para a determinação da característica por meio de ensaio com frasco picnômetro. O método de ensaio com picnômetro resguarda a vantagem de que para a obtenção do resultado os valores aferidos são em massa. Dessa forma, há maior precisão em relação a demais processos em que as leituras nas diversas etapas são registradas em volume, onde o potencial de ocorrência de erros é maior em função da natureza imprecisa e subjetiva da tarefa. Neste sentido, menciona-se a NBR 16 605 (ABNT, 2017), a qual discrimina as diretrizes para determinação da massa específica de cimento Portland e outros materiais em pó por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier.

O constituinte predominante na composição química das pozolanas, sejam elas naturais ou artificiais, deve ser a sílica, a qual reage com o hidróxido de cálcio para formar o C-S-H, que contribui para a resistência mecânica do compósito. Além disso, a presença de alumina e o óxido de ferro são igualmente desejáveis, uma vez que são responsáveis pela formação de sílicoaluminatos e aluminatos, os quais auxiliam, mesmo que menos expressivamente, nas propriedades mecânicas, bem como os óxidos de metais alcalinos e óxido de cálcio (MALHOTRA; MEHTA, 1996).

A composição química pode ser estudada por diversas técnicas, de forma que as mais utilizadas são a análise de raios-X por comprimentos de onda ou por dispersão de energia, espectroscopia de elétrons Auger e microsonda iônica por meio de espectroscopia de massas (MORA, 2010). Ainda, a fluorescência de raios-X consiste em um método que possibilita a determinação semi-quantitativa de grande variedade de elementos químicos para amostras sólidas (MARTINS, 2006).

O EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) configura ferramenta importante na verificação da composição química. A aplicação desse acessório incorporado ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) permite identificar a constituição química pontual das fases minerais que compõem o material. Isso auxilia na caracterização e observação da distribuição espacial de elementos químicos além de permitir gerar um mapa composicional dos elementos.

As características físicas das pozolanas influenciam diretamente a reatividade do material, a qual está relacionada fundamentalmente a dois parâmetros básicos, que são a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que a pozolana consome e a velocidade com que essa reação ocorre. As propriedades ligantes dos materiais mantêm proximidade mais

especificamente com a quantidade e qualidade da fase ativa ou vítrea. Dessa forma, a presença de proporções elevadas de estrutura amorfa resulta em maiores reações com o hidróxido de cálcio, o que se explica pela maior mobilidade e localização superficial dos átomos (MASSAZZA, 1993).

Faria Filho, Rolim e Toledo Filho (2000) colocam que a capacidade das pozolanas de reagirem na presença de Ca(OH)_2 , em condições adequadas, e formar componentes que melhoram as propriedades dos cimentos, concretos e argamassas decorre da estrutura amorfa, ou seja, atômica desordenada, encontrada no silício e óxido de alumínio formadores de sua composição. Assim, a reação química é consequência da reatividade dos componentes ao reagente, à fraqueza e à instabilidade das ligações estruturais no material (MALQUORI, 1960).

A determinação da estrutura do material usualmente é realizada por meio de técnicas de difração, como de raio-X (DRX). Segundo Mora (2010), métodos como microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV), eletrônica de transmissão (MET) auxiliam nesse estudo, de modo que são complementares entre si e cada um deles tem seu campo específico de aplicação. O MEV (microscópio eletrônico de varredura) permite a observação direta de bordas ou contornos de grãos, seções polidas e na caracterização de porosidade inter e intragranular. Nas extremidades dos grãos se concentram significativas quantidades de defeitos cristalinos, além de poros e estruturas resultantes da ação de diversos processos no agregado policristalino. Dessa forma, é possível determinar as feições das partículas que compõem o material e atribuir a cada uma o processo específico de formação que a originou. Ademais, é viabilizada a verificação da forma das partículas. Bouzoubaâ, Zhang, Malhotra (1999) definem que grãos com forma esférica tendem a permitir a redução da quantidade de água para manter a trabalhabilidade da mistura, como ocorre com as cinzas volantes.

Segundo Cook (1986), o consumo de Ca(OH)_2 depende da interação entre a portlandita e a fase vítrea do material, além do equilíbrio entre as frações de cal livre e combinada na matriz. A taxa de ligação da pozolana com o reagente está estritamente vinculada à área de superfície específica das partículas. Áreas superficiais mais elevadas assim como dimensões das partículas menores resultam em maior perímetro de exposição e contato do material para a reação química, o que eleva a reatividade (MASSAZZA, 1993).

A NBR 16 372 (ABNT, 2015) especifica um método para a determinação da superfície específica do cimento Portland e outros materiais em pó, por meio do permeabilímetro de Blaine. Apesar de consistir em um ensaio simples e rápido, não apresenta acentuada precisão, pois inúmeros fatores exercem influência sobre os resultados, como a forma variável e irregular

das partículas, além de não dispor de confiabilidade para determinação de superfícies específicas superiores a 5000 cm²/g (POTGIETER; STRYDOM, 1996).

O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) tem sustentação teórica em uma formulação matemática, a qual descreve a adsorção das moléculas de um gás pela superfície dos grãos do material, para, assim, calcular a área de superfície específica. Este ensaio é considerado mais confiável e preciso (MOTHÉ, 2004). Segundo Quarcioni (2008), a discrepância entre os métodos é explicada pelo fato de que a área específica Blaine é obtida a partir de um fluxo de ar contínuo, limitando-se, portanto, a superfície externa das partículas, enquanto o método BET mensura ainda a superfície interna dos poros abertos e interconectados.

2.5 Reatividade do material

O IAP consiste em um parâmetro que permite analisar a reatividade de um material e avaliar a qualidade dentre os demais. Esta classificação, segundo Zampieri (1989), considera a reatividade e a capacidade de adequação ao uso com cimento Portland. Entretanto, em função da influência de propriedades específicas de determinados materiais nesta característica (KIELING, 2009), da heterogeneidade dos materiais utilizados, assim como dos fenômenos que ocorrem durante a hidratação (REGO, 2004) há grande dificuldade em padronizar uma metodologia que atenda com isonomia a todos os tipos de pozolanas, de modo a considerar todas as características essenciais para o desempenho satisfatório do material.

A capacidade de reação com o hidróxido de cálcio em presença de água para formar compostos com propriedades cimentícias pode ser determinada por métodos diretos e indiretos. Nos primeiros monitora-se a presença de hidróxido de cálcio e sua variação em função do tempo durante a reação pozolânica, por meio de técnicas analíticas como a difração de raios-X quantitativa, microscopia ou TGA (análise termogravimétrica). Em contrapartida, os indiretos medem as variações ocorridas nas propriedades mecânicas, físicas ou químicas do material como a resistência à compressão, condutividade elétrica ou teor de água quimicamente combinada (PARROT et. al., 1990).

Entretanto, Gava e Prudêncio Júnior (2007a) perceberam a possibilidade de certos métodos indiretos resultarem em falso negativo, o que restringiria a aplicação de determinados materiais por não atenderem as exigências normativas. Os autores apontam ainda a desconsideração dos testes por critérios relativos a área específica, ao teor de substituição e a relação constante a/c (água/sólidos) como aspectos significativamente negativos para a credibilidade dos ensaios. Isso porque são parâmetros que influenciam nos resultados sobretudo de pozolanas com elevada área específica, as quais demandam maior quantidade de água na

mistura. Além disso, enumeram o tipo de cimento utilizado e o uso de aditivos dispersantes como fatores adicionais interferentes no IAP (GAVA; PRUDÊNCIO JÚNIOR, 2007b).

Posto isso, o recomendado é que a avaliação da atividade pozolânica de um material seja realizado por mais de um método, ainda que não seja demonstrada correlação entre eles. Ademais, para definição dos ensaios escolhidos é essencial conhecer pormenores referentes a cada metodologia, com a consideração das limitações e condições de execução (DONATELLO, TYRER, CHEESEMAN, 2010).

Dessa forma, a avaliação da atividade pozolânica consiste em um procedimento complexo que, essencialmente, deve compreender as características químicas, físicas e morfológicas do material. Além disso, outra questão importante é a consideração da resistência mecânica das matrizes cimentícias produzidas a partir da reação com cal e cimento, de maneira independente (SWAMY, 1993).

Cunha (2012) relacionou os métodos utilizados para determinação desta característica em função da frequência de seu emprego em pesquisas científicas, de modo que, a técnica mais difundida é a avaliação da resistência à compressão seguida pelas análises térmicas. O procedimento de Chapelle modificado, o ensaio de Frattini e o método de Luxàn são referenciados com menos constância.

O teste proposto por Chapelle em 1959 é um método acelerado para determinação direta do consumo de hidróxido de cálcio. O índice de atividade pozolânica é representado pelo teor de óxido de cálcio fixado. O resultado é expresso em mg CaO/g e a pozolanicidade do material é proporcional ao consumo de óxido de cálcio, de modo que, quanto maior o indicador maior será a propriedade analisada. O método é criticado em virtude de uma tendência de dispersão dos resultados sobretudo devido à ausência de padronização dos fatores que influenciam as condições de operação como o modo de aquecimento, a forma e o material do recipiente, dentre outros aspectos (CORDEIRO, L., 2009). Além disso, Rego (2001) argumenta que o hidrato formado sob as condições encontradas no teste não apresenta natureza análoga, nem mesmo solubilidade equivalente àquele formado à temperatura ambiente, o que descaracteriza as propriedades em estudo.

Em contraponto às inconsistências e variabilidade demonstrados pelos resultados encontrados pelo método de Chapelle, Raverdy et. al. (1980) propuseram uma modificação da técnica. A primeira alteração sugerida foi a substituição do material que compõe o recipiente para aço de modo a evitar o ataque ao frasco. A mais importante contribuição, porém, consistiu na realização da reação em um recipiente hermeticamente fechado, o qual é colocado em uma caldeira ao ponto de ebulição da água. A NBR 15 895 (ABNT, 2010) especifica o método para

determinação do índice de atividade pozolânica de materiais por meio da precisão do teor de hidróxido de cálcio fixado (método Chappelle modificado). Entretanto, há reticências em relação as condições em que o ensaio é conduzido. Andreijkovičová et. al. (2011) afirmam que o comportamento do material representado em um sistema “pozolânico fresco” não é necessariamente compatível com o demonstrado no estado endurecido ou em idades avançadas.

Apesar disso, Ferraz et. al. (2012) anunciam, em conclusão aos estudos desenvolvidos com diferentes tipos de metacaulim e argila caulinítica, que o ensaio de Chappelle modificado é uma metodologia simples, rápida e eficiente de atingir a reatividade pozolânica de metacaulins.

O método de Fratini se baseia em princípios químicos e tem aplicação restrita a determinação da pozolanicidade de cimentos Portland pozolânicos, apesar de ser utilizado na caracterização de misturas de cimento e pozolana. Essencialmente, o teste é fundamentado na proposição de que em uma solução na qual se encontra uma pasta de cimento hidratado estão dissolvidos majoritariamente o hidróxido de cálcio proveniente de hidrólise e os hidróxidos alcalinos produzidos pela hidratação das fases do cimento (CORDEIRO, L., 2009).

A NBR 5753 (ABNT, 2016) constitui o procedimento metodológico de referência para medir a pozolanicidade de cimentos Portland pozolânicos especificados de acordo com a NBR 5736 (ABNT, 1991). O princípio utilizado é baseado no método de Fratini, com a pozolanicidade estimada pela comparação entre a concentração de íon cálcio presente em solução aquosa em contato com cimento hidratado após um interregno de tempo predeterminado e a quantidade do íon capaz de saturar uma solução de mesma alcalinidade.

A limitação encontrada para aplicação do método, contudo, consiste na avaliação de soluções com elevados índices de reatividade, em que há possibilidade de os resultados extrapolarem as delimitações do gráfico (PONTES, 2011). Além disso, Cordeiro L. (2009) menciona que o processo químico de fixação da cal pela pozolana, isoladamente, não garante um desempenho satisfatório do cimento, o que representa argumento sólido para fundamentar críticas aos resultados encontrados pelo emprego do método.

A metodologia proposta por Luxan, Madruga e Saavedra (1989) se baseia na variação da condutividade elétrica de uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes e após a adição do material em estudo, sob condições controladas. O método parte do princípio de que após a adição do material pozolânico a condutividade da solução decresce em função da redução na quantidade de íons Ca_2^+ e $(\text{OH})^-$. Dessa forma, o IAP é definido pela relação entre a condutividade elétrica antes da incorporação da pozolana e após o interregno de dois minutos.

Apesar da simplicidade de execução, o decréscimo da condutividade pode não traduzir fidedignamente o grau de atividade pozolânica da adição mineral. Isso se explica pelo fato de

que em muitos casos é possível ocorrer a nucleação com os íons Ca^{2+} pela atração destes para a superfície das partículas sem ocorrer efetivamente a reação entre os íons e a sílica amorfa. A alegação se respalda sobretudo no curto período considerado para avaliar a variação. Assim, a redução da característica analisada seria influenciada mais significativamente pela área de superfície específica das partículas, em detrimento do teor e qualidade da fase ativa existente (RODRIGUES, C., 2004).

A NBR 12 653 (ABNT, 2015, p. 1) “(...) estabelece os requisitos para materiais pozolânicos destinados ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta”. Esta normatização estipula as exigências químicas e físico-mecânicas mínimas necessárias para o material ser considerado uma pozolana.

O controle em relação à composição química dos materiais pozolânicos fixado pela norma ocorre em função da classificação realizada, a qual considera, como critério principal, a forma de origem e produção das mesmas. A Tabela 12 indica os requisitos químicos que devem ser atendidos para que o material seja atestado como uma pozolana, de acordo com as classes.

Tabela 12 - Requisitos químicos da NBR 12 653.

<i>Propriedades</i>	<i>Classe de material pozolânico (%)</i>		
	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>E</i>
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$

Fonte: Adaptado da NBR 12 653 (ABNT, 2015).

A abordagem negativa no que se refere as exigências de natureza química está no fato de que a classificação proposta considera unicamente a forma de origem do material sem ao menos mencionar as pozolanas altamente reativas como a sílica ativa, o metacaulim, a cinza de casca de arroz, dentre outras (TASHIMA, 2006).

Ademais, há críticas acerca da determinação de teores mínimos de certos componentes, os quais não estão diretamente relacionados com as propriedades apresentadas pelo material. Nesse sentido, a exigência do percentual mínimo de 70 % para a soma das parcelas correspondentes dióxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro é contestável uma vez que a atividade pozolânica é influenciada particularmente pela estrutura molecular do composto, o que não é considerado pela norma. Desse modo, ainda que haja a presença dos óxidos nas quantidades indicadas, caso o arranjo estrutural seja cristalino e não amorfo a reatividade será pouco significativa (GAVA, 1999).

As exigências quanto à critérios físicos estabelecidos pela NBR 12 653 (ABNT, 2015) estão constantes na Tabela 13.

Tabela 13 - Requisitos físicos da NBR 12 653.

<i>Propriedades</i>	<i>Classe de material pozolânico (%)</i>		
	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>E</i>
Material retido na peneira 45 μm	< 20 %	< 20 %	< 20 %
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 90 %	≥ 90 %	≥ 90 %
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa

Fonte: Adaptado da NBR 12 653 (ABNT, 2015).

Métodos amparados na avaliação da resistência à compressão são classificados como indiretos e indicam a atividade pozolânica pela variação das propriedades mecânicas obtida com a incorporação de um material na mistura para produção de argamassas. A NBR 5751 (ABNT, 2015) e a NBR 5752 (ABNT, 2014) prescrevem o procedimento para determinação do índice de desempenho de materiais pozolânicos com cal, aos sete dias, e com cimento Portland, aos vinte e oito dias, respectivamente.

A realização do ensaio pelo método da NBR 5751 (ABNT, 2015), segundo Zampieri (1993a), tem como objetivo evitar variações em função do desempenho diferenciado dos diversos tipos de cimento. Apesar disso, a mesma situação recorre na utilização da cal hidratada uma vez que a manutenção da qualidade do material é discutível assim como, por consequência, os resultados auferidos. Por isso se justifica a baixa frequência de utilização do procedimento em pesquisas científicas (WEBER, 2001)

Muitos questionamentos são suscitados acerca da metodologia utilizada no ensaio, sobretudo por não haver diferenciação entre os materiais em relação a suas respectivas áreas específicas, o que interfere diretamente na trabalhabilidade das argamassas uma vez que não é adotada uma constante a/c (água/ sólidos). Silva e Campiteli (2006) ao avaliar a influência de teores elevados de finos nas propriedades das argamassas concluíram que ocorre redução na resistência à compressão e da densidade da massa no estado endurecido. Isso porque há uma demanda maior de água para manter a consistência e, por consequência, quantidade superior de ar aprisionado e índice de vazios mais significativo.

Assim, Sebastiany (2014) propôs uma modificação do método pela padronização da relação a/c e, conseqüentemente, da consistência das argamassas. No estudo conduzido com metacaulim e argilas calcinadas à diferentes temperaturas foi determinado o consumo de água para cada material necessário para atender o interposto pela norma. A menor relação a/c dentre as argamassas foi fixada para as demais, enquanto a consistência de cada uma foi ajustada pela

incorporação de aditivo superplastificante. Os resultados encontrados demonstraram diferenças significativas com aqueles obtidos pelo método descrito em norma, além de que se aproximaram dos alcançados pela utilização de outras metodologias. Por fim, o autor conclui com um alerta acerca da necessidade de revisão da NBR 5751 (ABNT, 2015).

O método proposto pela NBR 5752 (ABNT, 2014) é considerado o que representa com maior fidedignidade as reações entre a pozolana e o cimento. Isso porque a quantidade de água de mistura é fixa, enquanto a consistência da argamassa é corrigida pela utilização de aditivo superplastificante. Além disso, a substituição do cimento pelo material pozolânico é realizada em massa, de modo a evitar distorções em virtude das diferenças de massa específica entre os materiais.

A análise termogravimétrica permite analisar sob diversos espectros as reações originadas pela mistura do material pozolânico com aglomerantes como cimento ou cal. As curvas de variação de massa e energia em função da temperatura instrumentam a avaliação das regiões onde ocorrem as reações de desidratação. Além disso, a comparação do percentual de perda de massa na temperatura de decomposição da portlandita indica a ocorrência ou não da reação pozolânica. A quantificação da atividade reativa é obtida pela derivação das curvas obtidas na análise termogravimétrica e pela identificação das zonas de desidratação do hidróxido de cálcio das amostras com a adição mineral e sem ela (IONASHIRO, 2005).

Segundo TIRONI et. al. (2012), é possível, ainda, precisar o tipo e a quantidade de fases hidratadas em diferentes idades e, assim, evidenciar a presença de reação pozolânica na matriz em estudo. Isso porque à medida que a concentração de CH reduz, há incremento nas proporções correspondentes ao C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e C-A-H (aluminato de cálcio hidratado), característicos da análise em questão.

Outra abordagem para a aplicação do procedimento consiste na mensuração da água quimicamente combinada na forma de hidroxilas em função do aumento gradual da temperatura. A iniciativa é fundamentada na consideração do aumento ou redução de massa do material resultantes das reações químicas decorrentes da variação de temperatura, as quais podem apresentar natureza endotérmica ou exotérmica (SILVA, A., 2011).

O estudo de matrizes formadas a partir do emprego de misturas com cal ou cimento Portland diferem essencialmente, vez que a composição inicial e, por conseguinte, os produtos formados se distinguem sobremaneira. A opção pelo cimento Portland apresenta a vantagem singular de reproduzir condições mais próximas da realidade. Entretanto, a variabilidade das características físicas e mineralógicas do aglomerante em função da procedência,

características, dentre outros fatores, gera comportamentos desuniformes, o que contribui para implicar ressalvas aos resultados e conclusões obtidos (ZAMPIERI, 1993b).

Por outro lado, de acordo com Zampieri (1993b), a investigação de materiais pozolânicos com o uso da cal hidratada nas misturas reduz a variabilidade observada para os cimentos no desempenho. O controle de qualidade deste reagente, no que tange a uniformidade e pureza, é mais simples e, logo, os resultados obtêm menores restrições de interpretação. Ressalva-se, contudo, o caráter menos complexo do sistema pozolana-cal em relação as pastas de cimento Portland, o que configura em importante limitador das conclusões alcançadas.

Dessa forma, para pastas de cimento, a correlação entre a perda de massa, obtida por meio da termogravimetria, e o potencial pozolânico da amostra é realizada pela interpretação dos picos encontrados nos gráficos gerados, os quais mantém estreita ligação com as reações de desidroxilação e decomposição que ocorrem com o incremento da temperatura (SEBASTIANY, 2014).

Para as pastas de cal, o expressivo potencial oferecido por esta metodologia para a análise e quantificação de fases hidratadas e carbonatos é mitigado, sobretudo, pelas dificuldades decorrentes da variação de composição dos hidratos gerados e das frequentes substituições entre fases isomórficas, além do grau de cristalinidade inconstante destas. Ademais, um fator que contribui para reduzir a precisão é que diversos produtos da reação apresentam pico de desidratação entre 100 e 300 °C, o que torna as superposições frequentes e de difícil identificação (ZAMPIERI, 1993a).

Dessa forma, a quantificação de maneira direta dos teores de C-S-H, aluminatos cálcicos, dentre outros compostos com características cimentícias, é inviabilizada pela sobreposição das perdas de massa registradas pelas curvas termogravimétricas. Assim, as estimativas são realizadas com base na quantidade de água combinada em cada uma dessas substâncias, as quais permitem, por conseguinte, inferir, indiretamente, o percentual dos produtos formados na mistura. Segundo Zampieri (1993a), para isso, a perda de massa é delimitada entre 80 e 400 °C, ao passo que as perdas configuradas até 80 °C são devidas à água livre, enquanto aquelas observadas de 400 a 500 °C se referem ao Ca(OH)_2 e de 550 a 850 °C ao carbonato de cálcio.

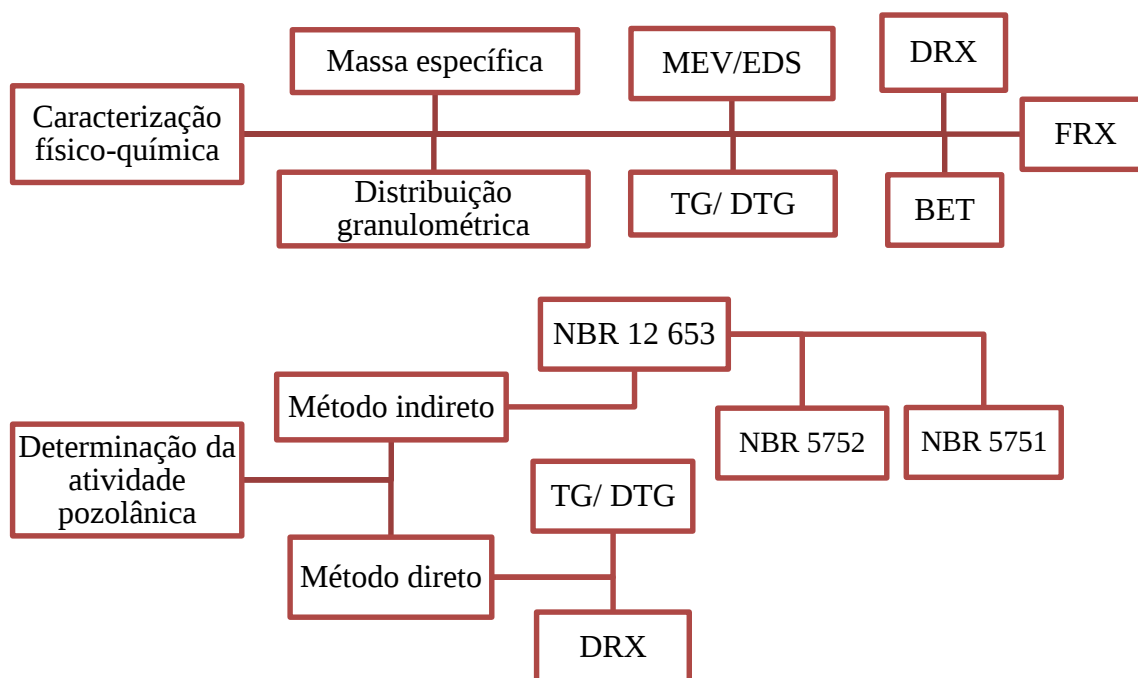
3 MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental desenvolvido está descrito pormenorizadamente no presente capítulo, de modo que são expostos os materiais que serão utilizados na pesquisa, bem como o procedimento para atingir os objetivos propostos. Assim, são elencados os ensaios estabelecidos para a caracterização dos materiais e avaliação do índice de atividade pozolânica da CCBE. Além disso, estão interpostas considerações acerca das variáveis de resposta e dos fatores fixos que influem no estudo.

3.1 Planejamento de experimentos

A primeira etapa consistiu na caracterização e descrição dos materiais, a saber, a cinza, o hidróxido de cálcio, o cimento, o aditivo superplastificante, a água e a areia. Posteriormente, seguiu-se com os ensaios para determinação do IAP para o resíduo em questão, por meio dos métodos diretos de difração de raios-X e análises termogravimétricas, e indiretos, pela avaliação da variação da resistência mecânica de compósitos preparados. Na Figura 8 está ilustrado o fluxograma da metodologia para o programa de pesquisa.

Figura 8 - Fluxograma da metodologia para o programa de pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Variáveis do estudo

Conforme o programa experimental proposto, foram identificadas variáveis independentes, dependentes, de controle e intervenientes, conforme a relação que expressam

com os ensaios listados. O nível de interferência dos fatores, contudo, não é uniforme, ao passo que determinados aspectos apresentam mais relevância que outros.

3.2.1 Variáveis independentes

As variáveis independentes foram identificadas de acordo com o ensaio previsto, de forma que fatores como as condições de origem, de manipulação e armazenagem dos materiais são determinantes para os resultados dos testes de caracterização físico-química.

Para a determinação da atividade pozolânica pela avaliação da resistência mecânica de argamassas, os elementos considerados independentes são os traços utilizados, a granulometria dos agregados, o tipo de aglomerante, o índice de consistência das argamassas, o processo de moldagem e cura dos corpos de prova.

As análises termogravimétricas e o DRX são influenciados por variáveis independentes como o traço das pastas, o tipo de aglomerante, a relação água/ aglomerante, assim como o processo de moldagem e cura dos corpos de prova.

3.2.2 Variáveis dependentes

As variáveis dependentes expressam os resultados encontrados pela manipulação das variáveis independentes. A massa específica, a distribuição granulométrica, a forma dos grãos, a estrutura cristalina que o material apresenta e a composição química são os efeitos observados, por meio dos ensaios, para avaliar as circunstâncias particulares a que os materiais analisados foram expostos.

A resistência à compressão simples dos corpos de prova moldados a partir dos traços definidos para as argamassas é o fator dependente para a avaliação do IAP pelo método da NBR 12 653 (ABNT, 2015). Para os ensaios termogravimétricos, a perda percentual de massa de CH é o aspecto que se relaciona como dependente das mudanças nas variáveis fixas, enquanto para o DRX ele é representado pelo padrão de difração identificado para os diferentes minerais presentes.

3.2.3 Variáveis de controle

As variáveis de controle são características que apresentam potencial de interferir na relação entre as variáveis dependentes e independentes. Entretanto, elas oferecem possibilidade de manipulação para evitar as intervenções. Destacam-se, sobretudo, as condições atmosféricas, como temperatura e umidade, que interagem de maneira geral. Além disso, a idade fixada para romper os corpos de prova e realizar as análises das amostras são relacionadas como importantes variáveis de controle, uma vez que influenciam significativamente a interação avaliada.

3.2.4 Variáveis intervenientes

Fatores que teoricamente afetam o fenômeno em questão sem, contudo, possibilidade de aferição ou determinação do nível de influência. As diferenças de geometria nas formas utilizadas para moldar os corpos de prova, eventuais trocas de operador dos equipamentos entre as análises, divergências de calibração dos utensílios, imprecisão em leituras, procedimentos e manobras, dentre outras, são variáveis dessa natureza encontradas nos ensaios.

3.3 Materiais

3.3.1 Cinza de caldeira de biomassa de eucalipto

As amostras de cinza utilizadas nos ensaios foram coletadas na planta industrial da Fibria, unidade Três Lagoas, localizada no estado de Mato Grosso do Sul. A empresa atua no setor de papel e celulose e, conforme informações institucionais, a Unidade Três Lagoas gera integralmente a quantidade de energia que consome. Isso por meio de caldeiras abastecidas respectivamente com a biomassa proveniente de madeira de eucalipto e licor negro ou lixívia, que consiste em um subproduto do processo industrial.

A caldeira de biomassa de madeira instalada na planta fabril é do tipo leito fluidizado borbulhante, fornecida pela *Valmet Corporation*. Segundo informações da fabricante, a eficiência da caldeira é de cerca de 90 %, mesmo com mistura de combustíveis. A temperatura média de queima é de 830 °C. São gerados dois tipos de cinzas, a pesada e a volante. Estas são captadas no precipitador eletrostático. Aquelas são retiradas do fundo da fornalha e se constituem de biomassa grosseira, que não foi queimada integralmente, com presença de contaminantes como areia do leito fluidizado, pedras, material vitrificado, entre outros.

3.3.1.1 Coleta da amostra

Para a condução do estudo optou-se pela coleta da cinza volante. Isso porque, segundo Foelkel (2011), esta parcela se apresenta em maior quantidade, entre 70 e 85 % do total gerado; possui partículas com dimensões inferiores aos das cinzas de fundo e, portanto, área específica mais elevada. Além disso, essa parte do resíduo apresenta concentrações de metais pesados, dioxinas e furanos em percentuais mais elevados o que restringe o seu uso para certas finalidades, sobretudo na agricultura como fertilizantes, uma vez que o risco de contaminação do solo é incrementado. Entretanto, essas cinzas apresentam liberação pelas autoridades ambientais, em diversos países, para uso na indústria da construção civil.

A coleta do material foi realizada por técnico da empresa, visto que, por motivos de segurança, não é permitida a entrada de pessoas sem treinamento, instruções e equipamentos de proteção adequados. Uma vez que o acesso aos filtros da caldeira é restrito devido aos riscos de acidentes, o material foi coletado em local específico, o qual consiste na área para onde as

cinzas são enviadas para a produção de corretivo de acidez de solo e outros fertilizantes. Esse processo é desenvolvido pela Veolia Environment, empresa multinacional que atua em diversos segmentos e cuja competência reside na gestão dos resíduos sólidos industriais gerados. A amostra foi fornecida em cinco sacos plásticos transparentes com total de 43,86 kg.

3.3.1.2 Preparação da amostra

Os procedimentos de preparação da amostra foram realizados preliminarmente com a determinação do teor de umidade da amostra pelo método da estufa, conforme metodologia estipulada pela NBR 6457 (ABNT, 2016). Posteriormente, foi realizada a secagem do material em estufa, com temperaturas entre 60 e 65 °C, por um período de 48 horas, em observação aos critérios estipulados pela referida norma em relação a presença de matérias orgânicas. A amostra foi espalhada em seis bandejas metálicas, das quais cinco apresentavam dimensões de 0,30 x 0,50 x 0,05 m e uma de 0,50 x 0,60 x 0,05 m. Em seguida foram colocadas para secagem em estufa. O equipamento utilizado foi da marca FANEM, modelo 315/ SE com termostato n° de série NA-4640.

Transcorrido o interregno temporal estabelecido o material foi retirado da estufa e armazenado em um saco plástico preto reforçado P1 de 75 x 85 x 0,006 cm, o qual foi depositado no interior de recipiente plástico cilíndrico.

O processo de cominuição de materiais cimentícios e aditivos minerais é descrito como extremamente necessário para a reatividade do composto, de modo que o potencial reacionário apresentado é diretamente proporcional à área de superfície específica, enquanto se relaciona de maneira inversa às dimensões das partículas (CORDEIRO, G., 2006). Entretanto, ressalva-se o caráter dispendioso da operação, tanto sob o ponto de vista econômico quanto energético.

Nestes termos, a proposta em estudo é avaliar a viabilidade técnica para aplicação de um resíduo industrial como adição mineral na produção de compósitos cimentícios e não desenvolver um novo material pela manufatura de uma matéria prima. Dessa forma, foram dispensados métodos de moagem para alteração das características físicas.

Para a preparação da amostra procedeu-se, então, o desmanche dos torrões existentes, como se observa na Figura 9. O procedimento consistiu no destorroamento com almofariz e mão de gral emborrachada, de maneira a evitar a quebra dos grãos, conforme instrução da NBR 6457 (ABNT, 2016).

Figura 9 - Destorroamento com almofariz e mão de gral emborrachada.



Fonte: Fotografia do autor.

Em seguida a amostra foi homogeneizada por meio de um processo de mistura em que o material é revolvido com cuidados que obedecem determinadas especificações. “Uma boa mistura, em laboratório, pode ser obtida passando a amostra inteira por duas vezes em um repartidor de amostras (já foi demonstrado que duas vezes é suficiente para uma boa homogeneização).” (ALMEIDA, 2005, p. 5). A técnica descrita foi adotada para a finalidade proposta, com a utilização de quarteador (repartidor) com crivos e três caçambas em chapa de aço galvanizada, da marca Pavitest. O material foi passado por duas vezes pelo equipamento, de modo que foi dividido, inicialmente, em duas caçambas, após a primeira passagem. Os conteúdos de ambas foram, então, repassados intercaladamente, com o objetivo de garantir a boa mistura da amostra.

3.3.2 Água

A água utilizada foi oriunda do sistema de abastecimento do município de Campo Grande, no estado de Mato Grosso do Sul, cujo serviço é de responsabilidade da concessionária Águas de Guariroba. O insumo foi submetido a um processo de destilação no LABSE (Laboratório de Mecânica dos Solos e Estradas) localizado na FAENG/ UFMS (Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul).

3.3.3 Areia normal brasileira

A areia utilizada nos ensaios foi a normal brasileira, de acordo com os parâmetros estipulados pela NBR 7214 (ABNT, 2015). A exigência do uso da areia padronizada como material de referência é estabelecida pela norma NBR 7215 (ABNT, 1996), a qual fixa as diretrizes para moldagem de corpos de prova com o objetivo de determinar a resistência mecânica a compressão.

A produção e oferta deste material é de responsabilidade exclusiva do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), o qual é um organismo vinculado à Secretaria de Desenvolvimento

Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do Estado de São Paulo, e a operacionalização é realizada por meio do Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT.

3.3.4 Aglomerantes

Os aglomerantes envolvidos nos ensaios desenvolvidos foram o cimento Portland e o hidróxido de cálcio P.A., de acordo com o prescrito, respectivamente, pelas normas NBR 5752 (ABNT, 2014) e NBR 5751 (ABNT, 2015).

3.3.4.1 Cimento Portland

O cimento Portland do qual se dispôs foi o composto CP II-F-40, marca Itaú, lote 0411113809 L19. Empregou-se, ainda, o CP V-ARI de alta resistência inicial, marca Itaú, lote 0112081112 L026. Ambos em concordância com as exigências da NBR 16 697 (ABNT, 2018).

3.3.4.2 Hidróxido de cálcio P.A.

O hidróxido de cálcio P.A. escolhido para os ensaios foi o produzido pela Vetec Química Fina Ltda., que pertence a Sigma-Aldrich Corporation. O produto foi adquirido em frascos de 500 gramas e o código de referência é V000363-500g. O lote foi o DCBD6751V, com fabricação em 25/08/2015 e validade até 25/08/2020. No ANEXO A constam as especificações físico-químicas do material, conforme informações fornecidas pelo fabricante.

3.3.5 Aditivo

A NBR 5752 (ABNT, 2014) prescreve a utilização de aditivo superplastificante para manter o índice de consistência normal do traço da argamassa com material pozzolânico. Assim, foi utilizado aditivo superplastificante tipo II, Plastol® 4685, da Viapol, de acordo com as especificações da NBR 11 768 (ABNT, 2011)

3.4 Caracterização dos materiais

Os materiais empregados nos ensaios foram caracterizados quanto a massa específica, a composição química, as dimensões, a forma, a distribuição de tamanho das partículas, as fases e estruturas presentes, microestrutura, superfícies, interfaces e recobrimentos.

3.4.1 Massa específica

A característica física relativa a massa específica foi determinada a partir de dois métodos distintos. A primeira técnica utilizada foi com base nos requisitos da norma DNER-ME 093/94 do DNER para determinação da densidade real dos solos pela utilização de frasco picnômetro de 50 ml. O outro procedimento experimental atendeu o disposto pela NBR 16 605 (ABNT, 2017), que estabelece o método para precisar a massa específica de cimento Portland e outros materiais em pó por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier.

3.4.1.1 Método da DNER-ME 093/94 (DNER, 1994)

Para o ensaio se dispôs de frasco picnômetro de 50 ml; balança eletrônica portátil de alta precisão da marca Bel, modelo S622, resolução de 0,01 g; e termômetro. O procedimento atendeu as diretrizes de cada fase descrita pela norma, bem como a coleta de informações e os interregnos temporais estipulados.

Por definição, a densidade real do material é um número adimensional derivado da relação entre o peso específico das partículas sólidas e o peso específico de igual volume de água pura a uma determinada temperatura. Dessa forma, é possível deduzir, a partir de operações matemáticas, a massa específica da amostra. A equação (2) representa matematicamente a relação descrita, que foi utilizada para inferir a característica para os materiais em estudo, onde δ é a densidade, γ_g a massa específica do material e γ_a da água.

$$\delta = \frac{\gamma_g}{\gamma_a} \quad (2)$$

Ainda, no método de ensaio estipulado pela norma DNER-ME 093/94 a temperatura do conjunto é aferida em duas ocasiões diferentes, de modo que não há distinção entre a nomenclatura utilizada para cada uma delas. Assim, para determinar o parâmetro de referência, com fins de expressar o resultado, considerou-se o indicador anotado na etapa do ensaio em que o picnômetro está com a amostra em banho de água à temperatura ambiente.

3.4.1.2 Método da NBR 16 605 (ABNT, 2017)

A realização das operações pelo método da norma brasileira exigiu o emprego de frasco volumétrico de Le Chatelier em vidro de borossilicato e capacidade de, aproximadamente, 250 cm³; funis de haste longa e curta; balança eletrônica portátil de alta precisão da marca Bel, modelo S622, resolução de 0,01 g; termômetro; controlador de temperatura constante, marca Fanem, modelo 112/2.

A amostra de cinza de caldeira foi, primeiramente, passada em peneira com abertura de malha de 150 μ m para evitar a presença de corpos estranhos ao material, conforme prevê o item 5 da norma. Para o hidróxido de cálcio não foi adotado o procedimento, uma vez que se constitui em produto oriundo de processo industrializado, no qual há medidas mais rigorosas de controle.

A massa de material tomada para a cinza de caldeira e o hidróxido de cálcio foi de, respectivamente, 50,0 g e 40,0 g, suficiente, em ambos os casos, para provocar o deslocamento do líquido para o intervalo fixado.

3.4.2 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica dos materiais realizou-se ensaio de granulometria a laser. O equipamento utilizado foi o analisador de tamanho de partículas por difração laser, da

Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000. Os ensaios transcorreram nas dependências do LMCC (Laboratório de Materiais de Construção Civil Professor Hélio Baís Martins) da FAENG-UFMS. A via adotada foi a úmida, com utilização da água como solvente. O ensaio foi realizado com aplicação de ultrassom para dispersar os grãos do material.

A amostra de cinza de caldeira foi, de antemão, passada através de peneira com abertura de malha de 150 μm , nos termos expostos na seção 3.4.1.2 deste trabalho.

3.4.3 Estrutura do material

Para o estudo da microestrutura dos materiais foram realizados ensaios de difração de raios-X com difratômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker. No equipamento a fonte de raios-X é por meio de um tubo de cobre com linha de emissão com característica de 1,54 Å/ 8,047 keV ($\text{Cu-K}\alpha_1$) e potência máxima de 300 W (30 Kv x 10 mA). O procedimento foi desenvolvido com varredura de $0,02^\circ 2\theta$, tempo de coleta de 5 s, intervalo de 10 a 80° e rotação de 15 rpm. Os ensaios ocorreram no Laboratório de Ensino e Pesquisa 6, do INQUI (Instituto de Química), da UFMS.

3.4.4 Microscopia e EDS

A análise por microscopia foi feita via varredura de elétrons e conduzida em microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEJA 3, com detector de energia dispersiva de raios-X da marca Oxford. Para o ensaio, a amostra foi posicionada sob fita de carbono dupla face e analisada com imagens a 50x, 100x, 500x e 1000x por meio de detecção de elétrons retro espalhados e de elétrons secundários, com análise química por EDS em todas as ampliações. Procedeu-se a avaliação nas instalações do Laboratório de Microscopia dos Institutos Lactec

3.4.5 Análise termogravimétrica

A análise do perfil de degradação do material em função da variação controlada de temperatura foi procedida por meio de termogravimetria em equipamento TGA Q50 V20.13 Build 39, da TA Instruments, com atmosfera de nitrogênio, vazão de 60 ml/min., temperatura até 900°C e taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Para o procedimento foram utilizadas as dependências do Laboratório de Ensino e Pesquisa 3-A do INQUI, da UFMS.

3.4.6 Composição química

Para análise semiquantitativa da composição química, processou-se ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-X. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de FRX por comprimento de onda dispersivo, modelo Axios Max, da Panalytical, com tubo ródio 4 kV. A técnica empregada foi a de pastilha de pó prensado. Todos os procedimentos foram

empreendidos no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas), do Departamento de Geologia, da UFPR (Universidade Federal do Paraná).

3.4.7 Superfície específica

A avaliação da superfície específica foi realizada pelo método de BET, no LACER (Laboratório de Materiais Cerâmicos) da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), em equipamento Nova 1000e da empresa Quantachrome, com nitrogênio como gás adsorvente e nitrogênio líquido como refrigerante. A amostra foi preparada previamente a 300 °C por 2 h em vácuo.

3.5 Determinação da atividade pozolânica

Para a avaliação do IAP foi utilizado o método preconizado pela NBR 12 653 (ABNT, 2015), cuja determinação é considerada de natureza indireta. Os requisitos físicos referentes à resistência à compressão de corpos de prova produzidos com a incorporação do material em estudo foram investigados pela implementação das metodologias de ensaio previstas na NBR 5751 (ABNT, 2015) e na NBR 5752 (ABNT, 2014). Além disso, foram empregados, para estudar a reatividade do material, métodos de análise como TG e difratometria de raios-X, os quais apresentam determinação de caráter direto.

3.5.1 Método da NBR 12 653 (ABNT, 2015)

A metodologia de execução do ensaio tanto para a NBR 5751 (ABNT, 2015) quanto para a NBR 5752 (ABNT, 2014) atende o estabelecido pela NBR 7215 (ABNT, 1996). Assim, os critérios relativos à aparelhagem, condições ambientais do laboratório, preparação da argamassa, moldagem, cura e capeamento do topo e base dos corpos de prova e determinação da carga de ruptura foram adotados de acordo com o prescrito no supramencionado documento de orientação técnica.

Os procedimentos realizados foram integralmente desenvolvidos no LMCC da FAENG-UFMS, compreendidas as etapas de preparação dos materiais, produção das argamassas e operações para cura e ruptura dos corpos de prova. Os aparelhos cuja utilização foi envolvida são: balança eletrônica portátil de alta precisão da marca Bel; misturador mecânico de pó e massa, marca Pavitest, modelo C-3010; moldes metálicos cilíndricos com abertura diametral, sistema de porcas tipo borboleta, base rosqueada e dimensões de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura; soquete padronizado; mesa para índice de consistência; e, máquina de ruptura.

A preparação das argamassas e moldagem dos corpos de prova foram processados em sala climatizada com disponibilidade de monitoramento das condições de temperatura e pressão. Para a manutenção da umidade em níveis adequados às exigências da norma se dispôs

de umidificador de ar. A câmara úmida utilizada para armazenagem e cura dos corpos de prova se enquadra nos requisitos estipulados pela NBR 9479 (ABNT, 2006).

Os moldes foram vedados por meio da aplicação de cola quente ao longo da fenda longitudinal e no encontro do corpo da fôrma com a base rosqueada, para garantir a estanqueidade. Para auxiliar na desforma, a superfície interna dos moldes foi untada com uma camada de óleo mineral, conforme especificado pela NBR 7215 (ABNT, 1996).

Para a regularização das superfícies das extremidades dos corpos de prova, no caso da metodologia da NBR 5751 (ABNT, 2015), foi empregado gesso, por meio de revestimento com fina camada do material. Apesar da norma NBR 7215 (ABNT, 1996) estipular que, para o capeamento, seja utilizado material de fundição de enxofre com caulim, pozolanas, quartzo em pó, dentre outras substâncias, não se dispunha, no laboratório, dos instrumentos necessários para a prática, como molde metálico. Além disso, outras técnicas como o desgaste mecânico por meio de máquina retificadora, por exemplo, foram inviáveis por motivos análogos. Enquanto isso, para a NBR 5752 (ABNT, 2014) utilizou-se argamassa de cimento e areia.

3.5.1.1 NBR 5751 (ABNT, 2015)

Segundo os procedimentos estipulados pela NBR 5751 (ABNT, 2015), para medir a atividade pozolânica com cal, a dosagem da argamassa é calculada a partir da relação entre as massas específicas do material e do hidróxido de cálcio P.A. Na Tabela 14 está indicado o referido parâmetro para ambos os materiais em estudo, bem como a relação entre os mesmos.

Tabela 14 - Massa específica dos materiais em estudo e a relação $\delta_{poz.}/\delta_{cal.}$

<i>Material</i>	<i>Massa específica (g/cm³)</i>	<i>Relação $\delta_{poz.}/\delta_{cal.}$</i>
Hidróxido de cálcio	2,17	1,00
Cinza de caldeira	2,44	1,12

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada pozolana fixa quantidade certa de CH para atingir máxima resistência à compressão. Quando há quantidade menor ou maior que esse valor ocorrerá, respectivamente, deficiência na geração de produtos aglomerantes ou excesso de pozolana, a qual permanecerá inerte (ZAMPIERI, 1993a). Porém, a NBR 5751 (ABNT, 2015) atem-se a uma relação pozolana/ cal invariável, de modo que a massa de material pozolânico na mistura é calculada pela equação (3), em que se considera um valor igual ao dobro do produto entre a massa de CH e um coeficiente variável em função da razão entre a massa específica dos materiais.

$$m = 2 \times \frac{\delta_{poz.}}{\delta_{cal.}} \times 104 \quad (3)$$

Logo, para encontrar a proporção ótima se propôs realizar o ensaio com diferentes traços de argamassa, obtidos pela variação da relação pozolana/ cal. Assim, estipulou-se um traço de referência, correspondente a dosagem especificada pela norma, suficiente para moldar três corpos de prova cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. A variação considerada foi em proporções de 90, 80, 70, 60, 50, 40 e 30 % (ARAÚJO JUNIOR; RONDON, 2010) em relação ao volume de CCBE presente na mistura. A matização foi feita em volume, com a finalidade de manter constante a quantidade de água de amassamento incluída na mistura. A Tabela 15 indica as proporções em massa e volume obtidas pela variação da relação entre a cinza e o CH nos traços elaborados para o ensaio.

Tabela 15 - Proporção variada em volume entre a cinza de caldeira e CH em cada traço ensaiado.

Traço	Volume (cm³)		Massa (g)		Relação CH/adição (g/g)¹
	CH	Adição	CH	Adição	
TR	47,92	95,85	104,00	233,88	0,35
T09	14,38	129,39	31,20	315,71	0,07
T08	28,75	115,02	62,39	280,65	0,17
T07	43,13	100,64	93,59	245,56	0,3
T06	57,51	86,26	124,8	210,47	0,47
T05	71,88	71,89	155,98	175,41	0,71
T04	86,26	57,51	187,18	140,32	1,06
T03	100,64	43,13	218,39	105,24	1,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Notas: ¹ Relação hidróxido de cálcio/ adição: quociente entre a massa de CH e de adição mineral de CCBE contidas na argamassa (água/ CH + CCBE). A massa efetiva de hidróxido de cálcio corresponde a 79,98 % do valor em massa apresentado.

A água para a mistura foi determinada por meio de ensaio de abatimento para um índice de consistência de 225 ± 5 mm obtido em mesa para índice de consistência, de acordo com o estabelecido pelo Anexo B da NBR 7215 (ABNT, 2015). Para o procedimento foi preparada argamassa com o traço de referência além de 230 ml de água destilada e realizadas três determinações. As dimensões encontradas para os diâmetros são apresentadas na Tabela 16, onde as medidas 01 e 02 são ortogonais entre si e o resultado final é a média de ambas. Os valores encontrados estão enquadrados nos limites estipulados pela norma, o que indica, portanto, a quantidade de água necessária para a mistura das argamassas.

Tabela 16 - Medidas dos diâmetros encontrados nas determinações realizadas para o ensaio de abatimento.

	<i>Diâmetros (mm)</i>		
<i>Determinação</i>	Medida 01	Medida 02	Média
Ensaio 01	221,3	226,2	223,8
Ensaio 02	222,4	226,8	224,6
Ensaio 03	220,3	220,0	220,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

A areia foi a normatizada, adicionada em quatro frações especificadas pela NBR 7214 (ABNT, 2015), previamente misturadas, correspondentes a 234 g cada, nos termos propostos pela NBR 5751 (ABNT, 2015).

Quanto à idade de ruptura, a norma estabelece aos sete dias. Entretanto, para acompanhar o efeito pozolânico ao longo de um período considerável e avaliar a taxa de incremento da resistência mecânica, foram rompidos corpos de prova aos vinte e oito dias, além dos 7 fixados inicialmente. Para cada interregno temporal foram moldados cinco corpos de prova, ou seja, dois além da quantidade exigida pela norma.

A quantidade de material necessária em cada dosagem para a produção de três de corpos de prova está discriminada na Tabela 17. Dessa forma, os valores discriminados foram superestimados em 40 % com fins de produzir argamassa em volume suficiente para confecção do número de exemplares proposto.

Tabela 17 - Quantidade de material utilizada para produção de três corpos de prova.

	<i>Material</i>			
<i>Traço</i>	CH (g)	CCBE (g)	Areia (g)	Relação a/g ¹
TR	104,00	233,88	936,00	0,68
T09	31,20	315,71	936,00	0,66
T08	62,39	280,65	936,00	0,67
T07	93,59	245,56	936,00	0,68
T06	124,8	210,47	936,00	0,69
T05	155,98	175,41	936,00	0,69
T04	187,18	140,32	936,00	0,70
T03	218,39	105,24	936,00	0,71

Fonte: Elaborado pelo autor.

Notas: ¹ Relação água/ aglomerante: quociente entre a massa de água e a soma da massa de hidróxido de cálcio e adição mineral de CCBE contidas na argamassa (água/ CH + CCBE).

A Figura 10 ilustra o processo de medida em massa das frações de areia e do CH com a CCBE em recipientes plásticos para realização do processo de homogeneização prévia.

Figura 10 – Recipientes com as frações de areia e do CH com a cinza de caldeira para homogeneização prévia.



Fonte: Fotografia do autor.

A cura foi realizada em ambiente à temperatura de 23 ± 2 °C durante as primeiras 24 h. Após esse intervalo os corpos de prova foram armazenados em estufa à temperatura de 55 ± 2 °C pelo período restante estabelecido pela norma, que corresponde a 144 h. Finalizada a etapa de cura, os corpos de prova foram capeados e rompidos em máquina de ensaio à compressão. Na Figura 11 estão representados os corpos de prova capeados com gesso.

Figura 11 - Corpos de prova capeados com gesso.



Fonte: Fotografia do autor.

3.5.1.1.1 Análise estatística

Os resultados foram submetidos a análise estatística para verificação da variância entre as dosagens a partir dos parâmetros referentes as resistências encontradas e a idade de cura. Para o tratamento foi utilizado o *software* RStudio (2018), o qual consiste em um compilador para linguagem de programação R.

Primeiramente, a normalidade da distribuição de frequência foi avaliada por meio dos testes de hipótese de Shapiro-Wilks e de Kolmorov-Smirnov, com grau de confiança de 95 %. Em seguida foi aplicada a ANOVA (Análise de Variância) com critério de fidedignidade

análogo ao teste inicial. A finalidade, assim, era comprovar que a variação na proporção entre a CCBE e o CH na mistura de argamassas tem influência nos resultados de resistência à compressão de corpos de prova moldados.

Por fim, o teste de Tukey da diferença totalmente significativa indicou o grau de variância na comparação entre pares de traços. Então, com base nos subsídios fornecidos pelo teste e pelo gráfico de caixa (*boxplot*) gerado para correlacionar as resistências e os traços, foi possível encontrar, estatisticamente, a dosagem com os resultados mais expressivos.

3.5.1.2 NBR 5752 (ABNT, 2014)

A execução do ensaio foi realizada com a preparação de duas argamassas em dosagens diferentes. A argamassa A foi preparada com cimento Portland, areia normal e água, enquanto no segundo traço o cimento foi parcialmente substituído por 25 %, em massa, de material pozzolânico, além da areia normal e água. Assim, na Tabela 18 está indicada a quantidade de material para a moldagem de seis corpos de prova cilíndricos, conforme estipulado pela referida norma.

Tabela 18 - Quantidade de material, em massa, para a moldagem de seis corpos de prova cilíndricos.

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP II-F-32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material pozzolânico	-	156 ± 0,2
Areia normal	1872,0	1872,0
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo superplastificante	-	C

^A O material pozzolânico e o cimento CP II-F-32 devem ser previamente misturados e homogeneizados em recipiente fechado, durante 2 minutos, aproximadamente.

^B Quatro frações de (468 ± 0,3).

^C Quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência normal da argamassa B em ± 10 mm do obtido com a argamassa A, determinado conforme NBR 7215 (ABNT, 1997), Anexo B. O aditivo deve ser adicionado na água de amassamento direto na cuba. O uso de aditivo é dispensável quando o índice de consistência da argamassa B for igual (± 10 mm) ou maior que o da argamassa A.

Fonte: Adaptado da NBR 5752 (ABNT, 2014).

Os requisitos para mistura dos materiais, moldagem dos corpos de prova, condições de cura e determinação da carga de ruptura à compressão foram de acordo com o que estipula a NBR 7215 (ABNT, 1996). Para o tempo de cura convencionou-se as idades de 28, 63 e 90 dias, para avaliar os efeitos da adição sobre a matriz em períodos mais avançados.

O ensaio foi reproduzido, ainda, com cimento Portland CP V – ARI, uma vez que este, assim como CP I, não contém adições minerais. Dessa forma, eliminou-se a influência de

demais substâncias presentes no cimento composto e, assim, foi possível avaliar a interação cimento/ pozolana de maneira mais precisa.

3.5.1.2.1 Análise estatística

Para o método da NBR 5752 (ABNT, 2014), os resultados foram analisados a partir das resistências à compressão obtidas para comparar o efeito do tipo de cimento utilizado e das idades de cura estipuladas. A ferramenta empregada para as verificações foi o *software* RStudio (2018).

Analogamente ao descrito no item 3.5.1.1.1, a normalidade da distribuição de frequência foi avaliada por meio dos testes de hipótese de Shapiro-Wilks e de Kolmorov-Smirnov. Então, foi feita a ANOVA (Análise de Variância). Ambos com grau de confiança de 95 %.

3.5.2 Análise termogravimétrica e difração de raios-X

Para a quantificação do consumo de hidróxido de cálcio pela atividade pozolânica por meio das técnicas de TG/ DTG e DRX foram preparadas pastas de cal nas mesmas proporções estipuladas para o método da NBR 5751 (ABNT, 2015). A mistura foi realizada manualmente em almofariz de porcelana com auxílio de espátula. O CH e a CCBE foram previamente homogeneizados em recipiente polimérico. A água foi adicionada primeiro, seguida da mistura dos materiais em pó. Para garantir a unidade da pasta, o CH e a CCBE foram incluídos em três partes sucedidas, cada uma, por processo de mistura até a completa equalização.

Na Tabela 19 constam as quantidades de cada material utilizadas para a moldagem das pastas. Finalizado o preparo, as pastas foram acondicionadas em sacos plásticos com dimensões de 5 x 7 cm, em dupla camada, para garantir a isolamento do sistema. A cura térmica foi realizada a 55 ± 2 °C durante 6 dias após transcorridas as 24 horas iniciais, em que a cura ocorreu à temperatura de 23 ± 2 °C. Para minimizar a perda de água, as pastas moldadas e colocadas nos sacos plásticos foram armazenadas em um recipiente polimérico com tampa antes de serem depositadas em estufa para a cura.

As idades previstas para a realização dos ensaios foram aos 7 e 28 dias. Para cada idade foi preparada uma amostra por traço. Atingidos os prazos interpostos para o período de cura, as pastas foram colocadas em estufa a 105 °C para interromper o processo de hidratação. Para os ensaios de TG e DRX as amostras passaram por processo de moagem manual com almofariz e mão de gral emborrachada e, em seguida, foram submetidas a peneiração em malha 150 µm. Por fim o material foi embalado em sacos plásticos até o momento da realização dos ensaios para evitar a carbonatação.

Tabela 19 - Quantidade de material utilizada em cada dosagem para produção das pastas de cal.

<i>Traço</i>	<i>Material</i>		
	CCBE (g)	CH (g)	Relação a/g
TR	77,96	34,65	0,68
T09	105,24	10,39	0,66
T08	93,55	20,79	0,67
T07	81,86	31,2	0,68
T06	70,15	41,6	0,69
T05	58,46	51,99	0,69
T04	46,77	62,39	0,70
T03	35,09	72,8	0,71

Fonte: Elaborado pelo autor.

A termogravimetria foi executada em equipamento TGA Q50 V20.13 Build 39, da TA Instruments, com atmosfera de nitrogênio, vazão de 60 ml/min., temperatura até 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, no Laboratório de Ensino e Pesquisa 3-A do INQUI, da UFMS.

O DRX foi feito no Laboratório de Ensino e Pesquisa 6, do INQUI, da UFMS, em difratômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker, cuja fonte de raios-X é por meio de um tubo de cobre com linha de emissão de característica de 1,54 Å/ 8,047 keV (Cu-K α_1) e a potência máxima de 300 W (30 Kv x 10 mA). Para o método foi utilizada varredura de 0,02° 2 θ , com tempo de coleta de 5 s, intervalo de 10 a 80° e rotação de 15 rpm.

3.5.2.1 Análise estatística

Os resultados foram tratados estatisticamente segundo a metodologia expressa no item 3.5.1.1.1, descrita para o conjunto de dados obtidos com base nos testes realizados de acordo com a NBR 5751 (2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Cinza de caldeira de biomassa de eucalipto

Pela inspeção visual realizada na amostra de CCBE, observou-se que a coloração apresentada é de tom claro, como indicado na Figura 12. Segundo Passuelo (2004), as diferenças de cor encontradas em cinzas oriundas de processo de combustão da celulose são decorrentes do teor de carbono residual presente. Enquanto percentuais elevados, superiores a 15 %, de carbono não queimado resultam em um material de cor preta intensa, tonalidades mais claras são devidas a valores mais reduzidos para o elemento.

Figura 12 - Coloração com aspecto claro apresentada pela CCBE.



Fonte: Fotografia do autor.

Portanto, indica-se um aspecto positivo importante, uma vez que teores relativamente elevados de carbono provocam aumento na demanda de água do material, em função da elevada superfície específica. Dessa forma, há influência direta nas propriedades de compósitos cimentícios confeccionados pela adição do material, como o aumento na porosidade da matriz e, conseqüentemente, redução da resistência mecânica.

4.1.1.1 Teor de umidade

As massas dos conjuntos encontradas em cada etapa do procedimento desenvolvido para determinação do teor de umidade da amostra, conforme descrito pela NBR 6457 (ABNT, 2016), podem ser observadas na Tabela 20. Ainda, consta o teor de umidade percentual para cada determinação realizada.

Tabela 20 - Massas dos conjuntos encontradas em cada etapa do procedimento de determinação do teor de umidade.

Cápsula	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₃ (g)	w (%)
01	97,22	93,15	61,29	12,77
02	96,01	91,77	61,41	13,96
03	93,88	90,11	61,24	13,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, uma vez que a norma estipula o resultado como a média das determinações, o teor de umidade para amostra foi de 13,26 %. A NBR 12 653 (ABNT, 2015) estipula, como parte dos requisitos químicos para caracterizar um material como pozolana, tolerância de 3 % para o respectivo parâmetro. Entretanto, ressalva-se que, conforme descrito no item 3.3.1.2, a amostra foi submetida a um processo de secagem em estufa antes da realização dos ensaios, de forma que a finalidade do procedimento descrito era registrar informações acerca das características originais do material.

4.1.1.2 Massa específica

A massa específica para a cinza de caldeira foi precisada pelos métodos da DNER-ME 093/94 e da NBR 16 605 (ABNT, 2017). Os resultados para cada um dos métodos estão discriminados pormenorizadamente nas seções seguintes. Assim, pelas considerações cabíveis em relação aos resultados, a massa específica definida para o material foi de 2,44 g/cm³. Na Tabela 21 constam as massas específicas de adições minerais típicas e cinzas agroindustriais.

Tabela 21 – Massa específica de adições minerais e cinzas agroindustriais.

<i>Adição</i>	<i>Massa específica (g/cm³)</i>
CCBE	2,44
Escória de alto-forno	2,90
Fíler calcário	2,71
Cinza volante	2,38
Sílica ativa	2,20
Metacaulim	2,60
CCA	2,14
CBC	2,40

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o valor encontrado para a CCBE está posicionado ligeiramente acima da média para a cinza de casca de arroz que, de acordo com a literatura, é de cerca de 2,14 g/cm³. Da mesma forma, a sílica ativa apresenta massa específica aproximadamente 9 % inferior ao da CCBE, com o parâmetro em torno de 2,22 g/cm³. Para o metacaulim, entretanto, a média de 2,60 g/cm³ está acima do valor encontrado para o resíduo em estudo, assim como o filer calcário, cujo indicador é de 2,71 g/cm³. O parâmetro para a CCBE está próximo aos valores encontrados para a cinza volante e a CBC.

Um valor elevado de massa específica significa um número maior de partículas para uma unidade de volume, o que acarreta mudanças na demanda de água de amassamento. Entretanto, essa característica não pode ser considerada isoladamente, de forma que depende de uma relação tênue com outras propriedades do material, como a área de superfície específica, a forma dos grãos, dentre outras (BOUZOUBAÏ; ZHANG; MALHOTRA, 1999).

4.1.1.2.1 Método da DNER-ME 093/94 (DNER, 1994)

A massa específica encontrada, conforme o método estipulado pelo instrumento normativo em questão, é igual a $2,44 \text{ g/cm}^3$. No Apêndice A, são demonstradas as operações matemáticas realizadas para se obter o valor discriminado, em vista das hipóteses de ensaio, nos termos colocados no item 3.4.1.1.

4.1.1.2.2 Método da NBR 16 605 (ABNT, 2017)

A operação foi desenvolvida com a utilização do querosene como reagente, de acordo com item 3 da norma. Apesar da água destilada não reagir quimicamente com a cinza ou o hidróxido de cálcio, o que possibilitaria o seu emprego, conforme estipulam os critérios do procedimento padrão, as tentativas de realizar o ensaio com esse fluido foram frustradas pela formação de volume significativo de bolhas de ar que impossibilitavam as leituras.

Na Tabela 22 são referenciados os valores das aferições realizadas para determinação da massa específica da CCBE.

Tabela 22 - Aferições realizadas para determinação da massa específica da CCBE.

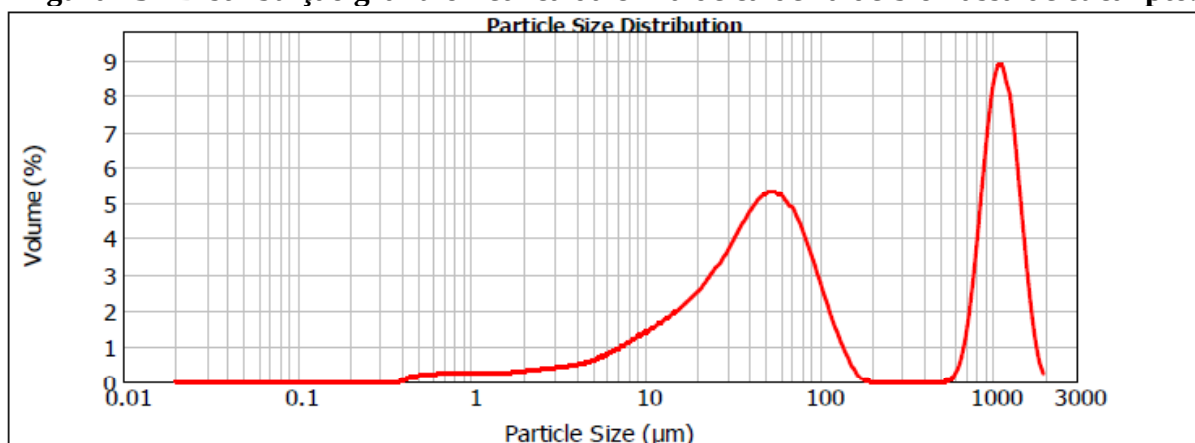
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Ensaio 1	2,44
Ensaio 2	2,44

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambos os processos o resultado alcançado foi equivalente. Assim, foi satisfeita a condição estipulada pela norma de variação máxima de $0,02 \text{ g/cm}^3$ entre dois testes individuais. Além disso, uma vez que os valores são idênticos, assume-se que a massa específica do material pela aplicação do método corresponde a $2,44 \text{ g/cm}^3$.

4.1.1.3 Análise granulométrica

Na Figura 13 está representada a curva de distribuição granulométrica das partículas do material. Conceitualmente, o equipamento de granulometria a laser estipula como diâmetro das partículas a dimensão máxima aferida. Posto isso, pela avaliação do gráfico de distribuição granulométrica, observa-se, no intervalo entre 1000 e 2000 μm , que há grãos com dimensões superiores as da malha de 150 μm utilizada para a peneiração prévia. Ademais, não foi detectada a presença de qualquer partícula na faixa de 200 a 600 μm , as quais permaneceram retidas na peneira. Portanto, denota-se a existência de partículas lamelares, ou seja, com uma das dimensões significativamente inferior as demais.

Figura 13 - Distribuição granulométrica da cinza de caldeira de biomassa de eucalipto.

Fonte: Resultado da pesquisa.

Gonçalves (2007), ao avaliar a utilização do resíduo da indústria cerâmica como material pozolânico suplementar verificou uma redução da ordem de 10 % no módulo de elasticidade de concretos confeccionados com a adição. O autor associou o comportamento observado à presença de partículas não reagidas de resíduo cerâmico, as quais, em função da forma lamelar que apresentam, possuem maior capacidade de deformação.

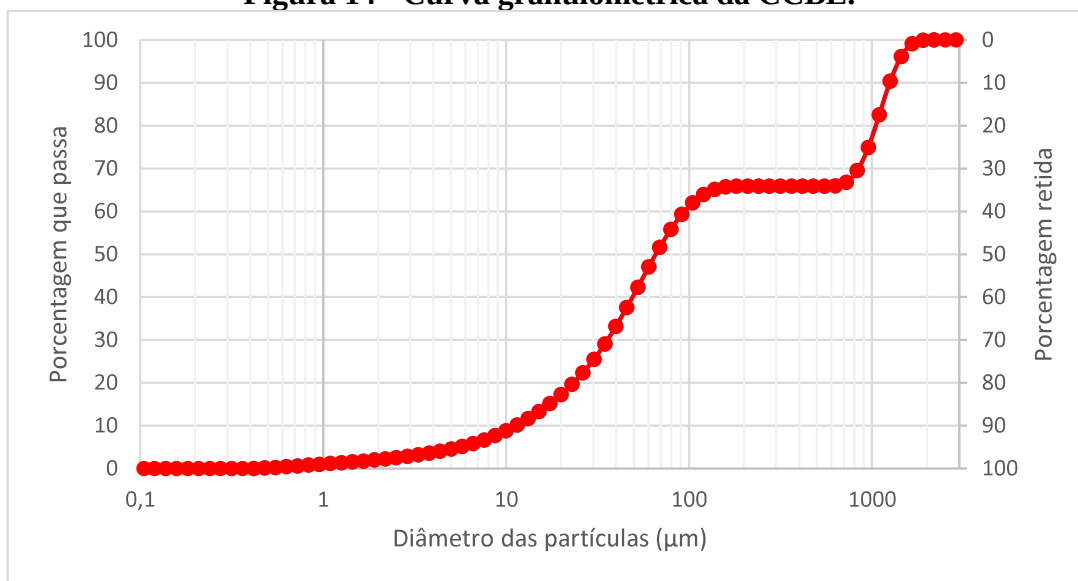
Na Tabela 23 está discriminada a distribuição de tamanho das partículas da CCBE. A compilação ratifica o que é observado no gráfico, de forma que, cerca de 50 % dos grãos da amostra apresenta tamanho entre 10 e 100 µm. As dimensões, portanto, são similares a de adições como o fíler, cujas partículas apresentam diâmetro médio inferior a 50 µm, a cinza volante, com grãos entre 1 e 100 µm e a sílica ativa, com parâmetros que variam de 1 a 50 µm.

Tabela 23 - Intervalos de distribuição de partículas para a cinza de caldeira.

Amostra	Diâmetro das partículas em µm				
	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	100 - 1000	1000 - 2000
Cinza de caldeira (%)	0,97	7,82	50,48	15,66	25,07

Fonte: Elaborado pelo autor.

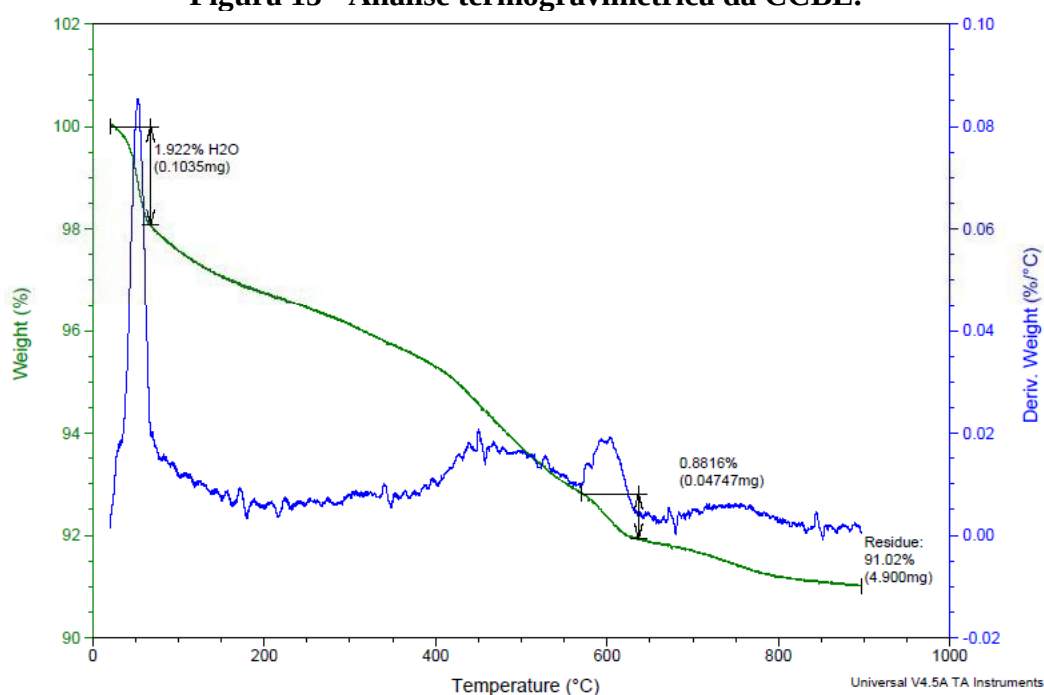
Na Figura 14 está ilustrada a curva granulométrica da CCBE, em que se observa a graduação aberta obtida em função da presença das partículas lamelares e da passagem prévia em peneira. Ainda, a NBR 12 653 (ABNT, 2015) estipula que o material retido na peneira com malha de 45 µm necessariamente precisa ser inferior a 20 %. Entretanto, o resíduo não atende essa exigência, uma vez que o percentual de partículas contidas na peneira supramencionada é de cerca de 60 %.

Figura 14 - Curva granulométrica da CCBE.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1.4 Análise termogravimétrica

Na Figura 15 está indicada a curva característica da análise termogravimétrica para a cinza. O primeiro pico, equivalente a 2,0 %, aproximadamente, que ocorre a temperatura de 100 °C, está relacionado a perda de água adsorvida na superfície do material. Weber (2001) identificou esse mesmo estágio de perda de massa ao analisar a cinza de casca de arroz, que se completou por volta dos 200 °C. Além disso, é possível relacionar o percentual dessa etapa ao teor de umidade da amostra, o qual se encontra, portanto, abaixo dos 3,0 % fixados pela NBR 12 653 (ABNT, 2015).

Figura 15 - Análise termogravimétrica da CCBE.

Fonte: Resultado da pesquisa.

A cinza sofre, ainda, uma transformação de fase a cerca de 600 °C. Segundo Weber (2001), este pico é característico da combustão do carbono, o qual permaneceu na cinza após a queima da biomassa, além de indicar a eliminação de materiais voláteis.

4.1.1.5 Composição química

O resultado para o ensaio de análise química semiquantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios-X está representado na Tabela 24. Os percentuais encontrados para os compostos que formam a amostra indicam que o material apresenta natureza silícea, em função da presença de elevado teor de SiO₂. Tal condição é necessária, mas não suficiente para atribuir caráter pozolânico ao material, ao passo que a característica amorfa ou cristalina da estrutura desse óxido é determinante para a verificação.

Tabela 24 – Composição química percentual da CCBE e de adições minerais típicas.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
CCBE	44,00	8,10	15,0	4,90	4,50	-	2,60	1,30	4,20	1,40	0,80
Escória de alto-forno	34,30	11,90	42,00	0,40	-	0,20	3,20	0,10	0,70	-	-
Cinza volante	63,60	25,10	3,99	2,70	-	-	1,02	0,24	1,39	1,34	-
CCA	83,53	1,42	1,79	0,86	-	-	0,36	0,96	0,78	-	-
CBC	62,58	6,51	1,13	5,12	-	-	1,14	0,36	2,26	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os requisitos químicos que a NBR 12 653 (ABNT, 2015) exige para classificar materiais como pozolânicos está a soma das porcentagens de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, que precisa atingir o mínimo de 70 % para as classes N e C, ou 50 %, para a E. A CCBE seria mais adequadamente categorizada como E, logo, o valor do parâmetro, que corresponde a 57,0 %, conforme se depreende dos resultados, atende ao critério da norma. Nesse contexto, o percentual de SO₃, da mesma maneira, está situado abaixo da tolerância máxima de 5,0 % imposta pelo paradigma teórico, posto que equivale a 4,5 %.

A perda de massa ao fogo encontrada corrobora o resultado obtido para a análise de TG, ao reiterar aos decimais o valor de 8,9 %. Nesse aspecto, porém, o material sobrepuja a exigência da NBR 12 653 (ABNT, 2015) para materiais pozolânicos da classe E, a qual determina que o requisito precisa se manter inferior a 6,0 %. Contudo, pondera-se que a diferença não é expressiva se considerar que para a classe N, por exemplo, o limite é de 10,0 %.

No que se refere ao teor de álcalis, a NBR 12 653 (ABNT, 2015) se restringe a fixar em 1,5 % a tolerância, porém, exclusivamente para o Na₂O. Assim, o resíduo cumpre a imposição normativa, visto que a presença deste óxido é de 1,3 %. Entretanto, autores como Neville (1997), além de Mehta e Monteiro (1994), colocam, ainda, o K₂O, o MgO e o CaO como

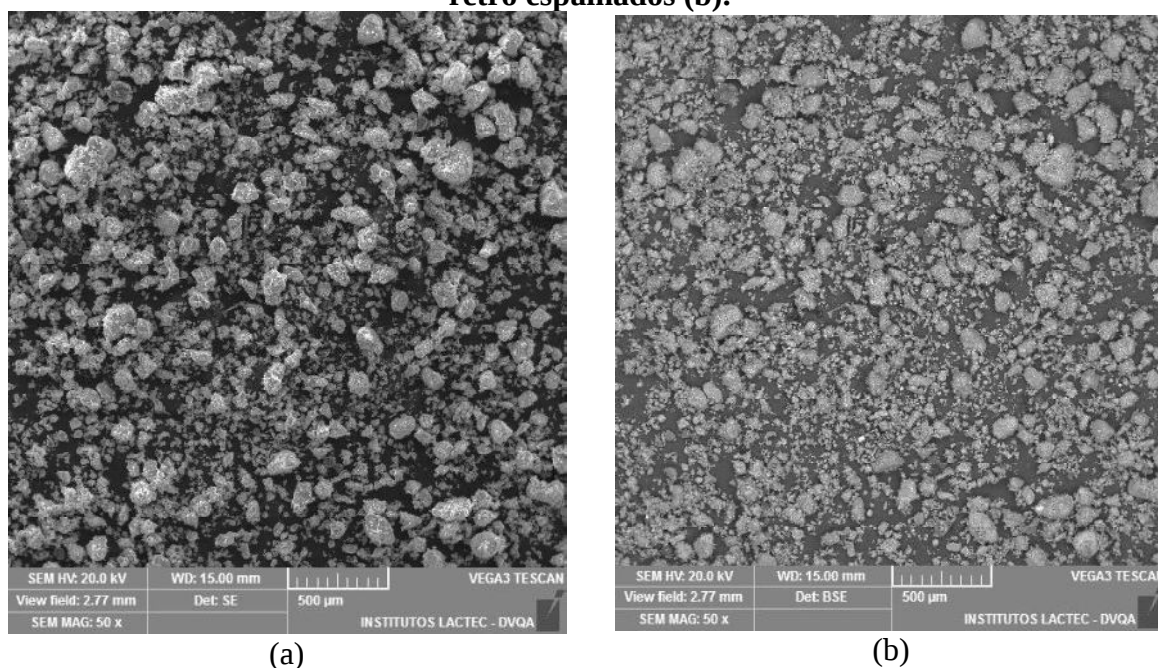
constituintes genericamente denominados de álcalis. Argumentam, ademais, que os mesmos apresentam potencial de provocar a decomposição do concreto e influenciar a velocidade do incremento na resistência mecânica do compósito. John et. al. (2003) ressaltam que o teor elevado de Na_2O e K_2O em concretos é inapropriado para elementos expostos a ação da água, uma vez que problemas de eflorescência ou reação álcali-agregado são comuns em função da solubilidade que os compostos apresentam.

Na Tabela 24 estão compiladas as composições químicas típicas de adições minerais empregadas no cimento Portland. Pela comparação com os resultados obtidos para a CCBE, observa-se proximidade com as características químicas da escória de alto-forno, enquanto para os demais materiais se destaca a concentração mais elevada de dióxido de silício em relação ao resíduo em estudo. Quanto aos álcalis, evidencia-se que a escória de alto-forno é composta em cerca de 50 % por elementos dessa natureza, acima, portanto, dos 23,1 % encontrados para a CCBE. Outras adições, contudo, mostram percentuais mais modestos, em torno de 5 %.

4.1.1.6 Microscopia e EDS

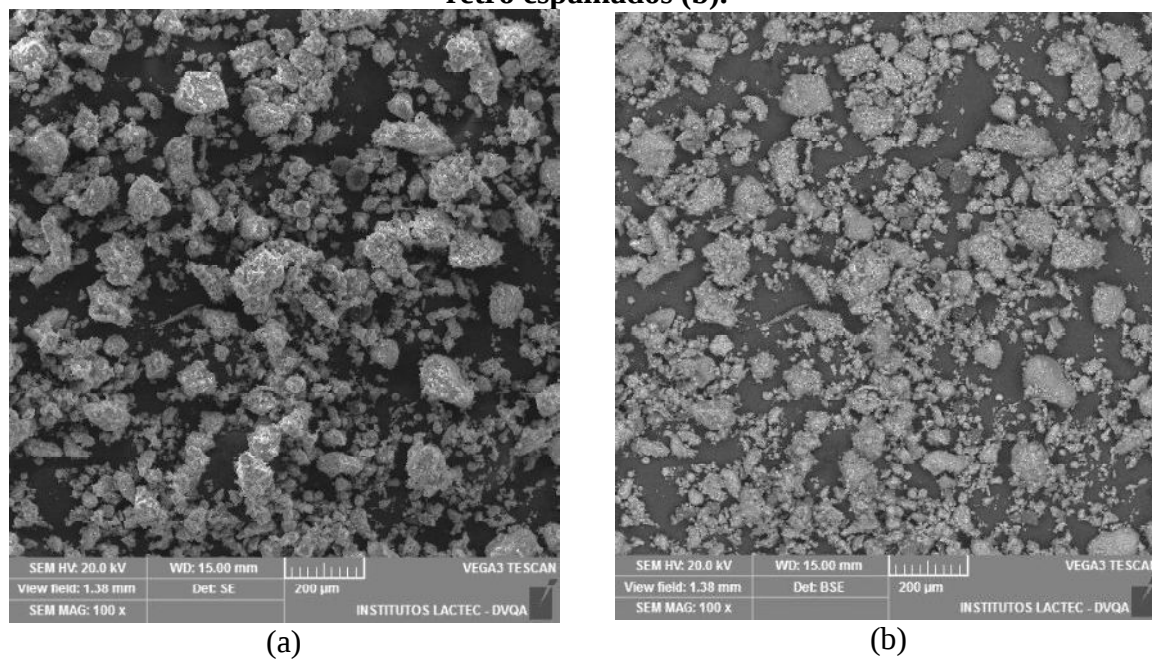
As imagens da amostra analisada de CCBE, obtidas por meio de MEV com ampliação de 50x, 100x, 500x e 1000x, estão ilustradas, respectivamente, na Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19. A forma das partículas é predominantemente irregular, de modo que não apresentam um padrão uniforme, com formatos significativamente divergentes. A superfície é rugosa e há deposição de grãos com dimensões reduzidas sobre outros maiores.

Figura 16 - MEV da CCBE com ampliação de 50x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).



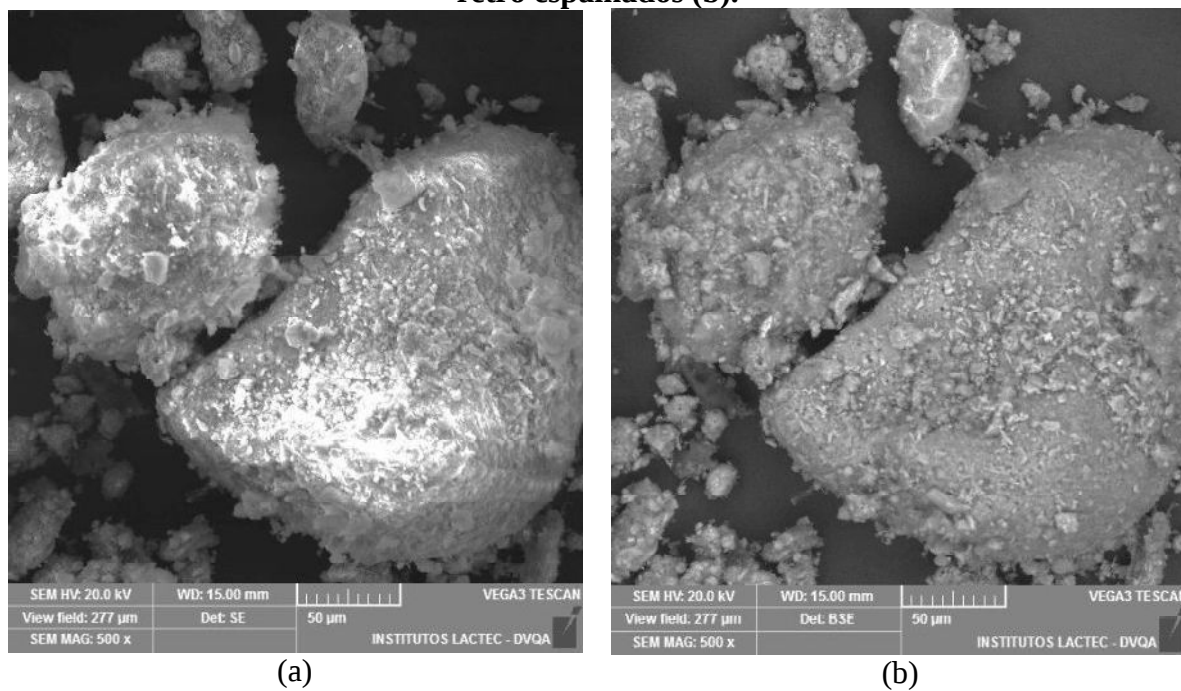
Fonte: Resultado da pesquisa.

Figura 17 - MEV da CCBE com ampliação de 100x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).



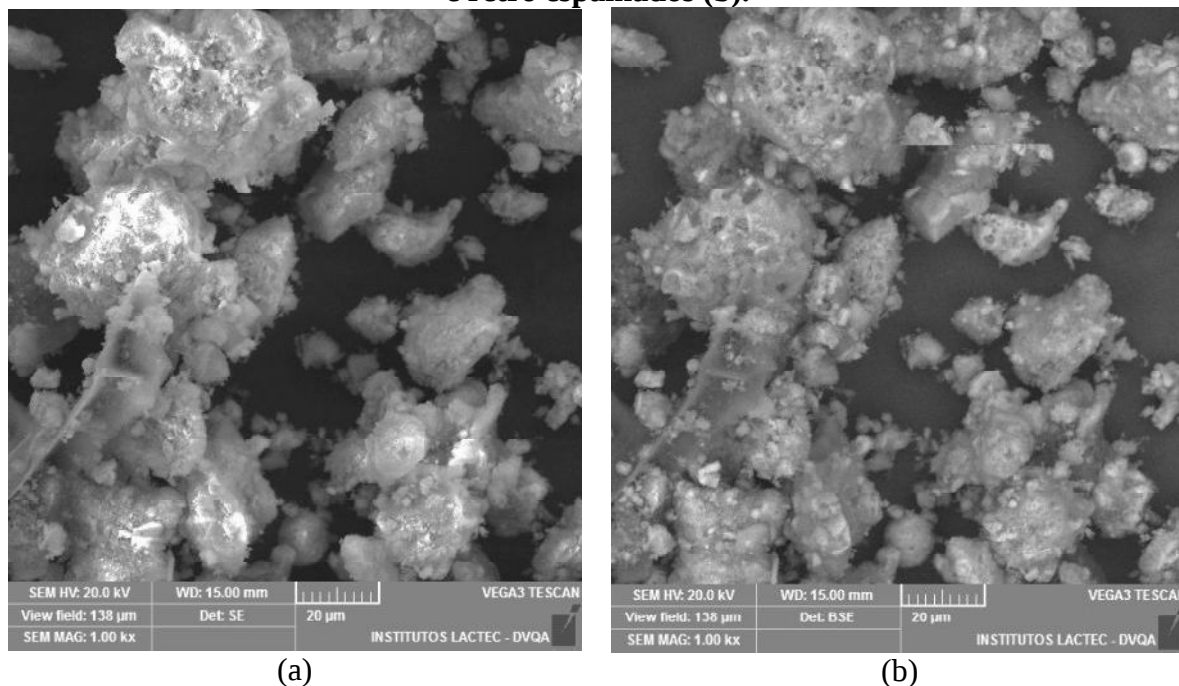
Fonte: Resultado da pesquisa.

Figura 18 - MEV da CCBE com ampliação de 500x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).



Fonte: Resultado da pesquisa.

Figura 19 - MEV da CCBE com ampliação de 1000x obtida por elétrons secundários (a) e retro espalhados (b).



Fonte: Resultado da pesquisa.

A NBR 7389 (ABNT, 2009) propõe um método de avaliação qualitativa dos graus de arredondamento e esfericidade, por meio de inspeção visual, para os agregados utilizados no concreto. Na Figura 20 está demonstrado esquema ilustrativo para orientar a avaliação da forma dos grãos, baseado no estudo de Powers (1953). Pela aplicação dessa metodologia, as partículas da amostra seriam genericamente classificadas como subarredondadas com alto grau de esfericidade. Entretanto, observa-se a presença de elementos com baixa esfericidade e angulosos ou subangulosos.

Figura 20 - Esquema ilustrativo para orientar a avaliação da forma dos grãos.

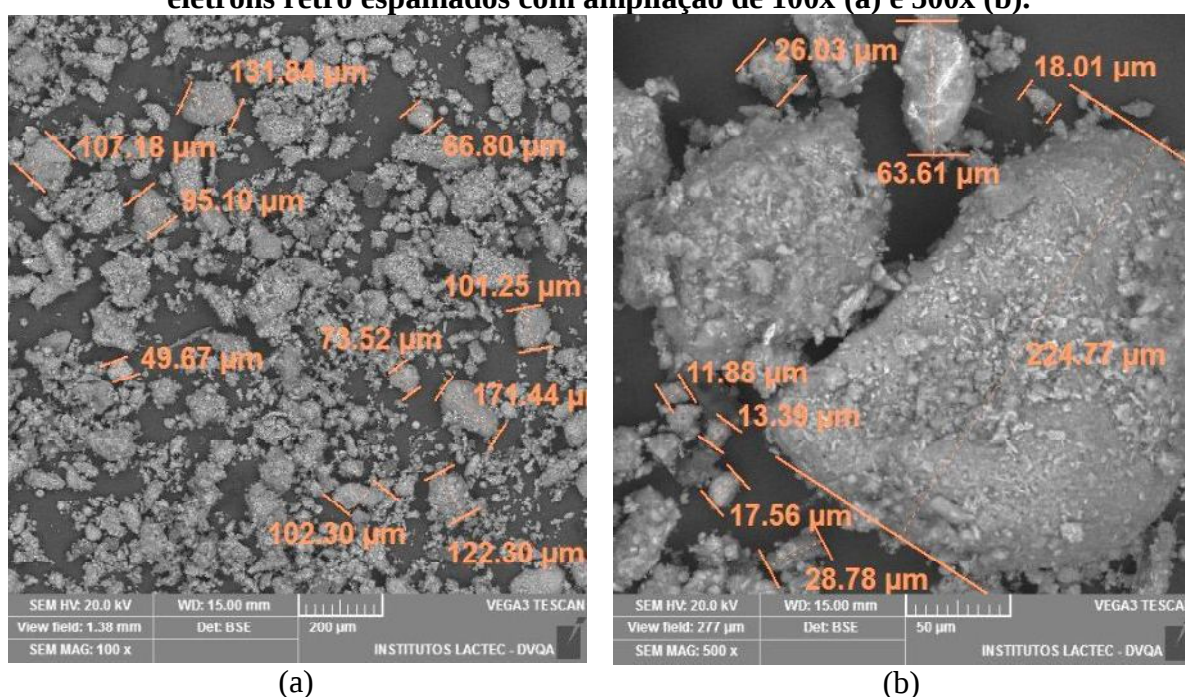


Fonte: NBR 7389 (ANBT, 2009).

Nesse sentido, Moosberg-Bustner (2003) coloca que fatores como a forma e textura superficial afetam mais intensamente as propriedades do concreto no estado fresco, de forma que, partículas rugosas, angulares e alongadas exigem volume maior de pasta em relação as lisas e arredondadas. Tristão (2005) reitera as colocações ao propor que quanto menor a rugosidade e maior o grau de arredondamento e esfericidade do grão, menor será a demanda de aglomerantes e de água de amassamento das argamassas.

Na Figura 21 constam imagens em que estão representadas as dimensões de partículas, aferidas com o uso das imagens de MEV por meio de elétrons retro espalhados. As medidas ratificam os resultados encontrados para a distribuição granulométrica, sobretudo, para os grãos lamelares, uma vez que se observa, em um conjunto amostral aleatório, dois indivíduos com proporções superiores aos da malha da peneira de 150 μm utilizada na preparação da amostra.

Figura 21 – Medidas de partículas aferidas com o uso de imagens de MEV por meio de elétrons retro espalhados com ampliação de 100x (a) e 500x (b).



Fonte: Resultado da pesquisa.

As análises por meio de EDS, para cada uma das ampliações, realizadas concomitantemente ao MEV, para diferentes áreas da amostra, resultaram nos percentuais discriminados na Tabela 25. Os dados foram tratados estatisticamente com o auxílio do *software* RStudio (2018). A normalidade da distribuição de frequência foi avaliada por meio do teste de hipótese Shapiro-Wilks. Para os elementos que não apresentavam o requisito, aplicou-se a transformação logarítmica dos dados para obtenção dos parâmetros procurados.

Os elementos químicos identificados são compatíveis com os óxidos encontrados pelo ensaio de FRX, com concentrações maiores de oxigênio, silício, carbono e cálcio.

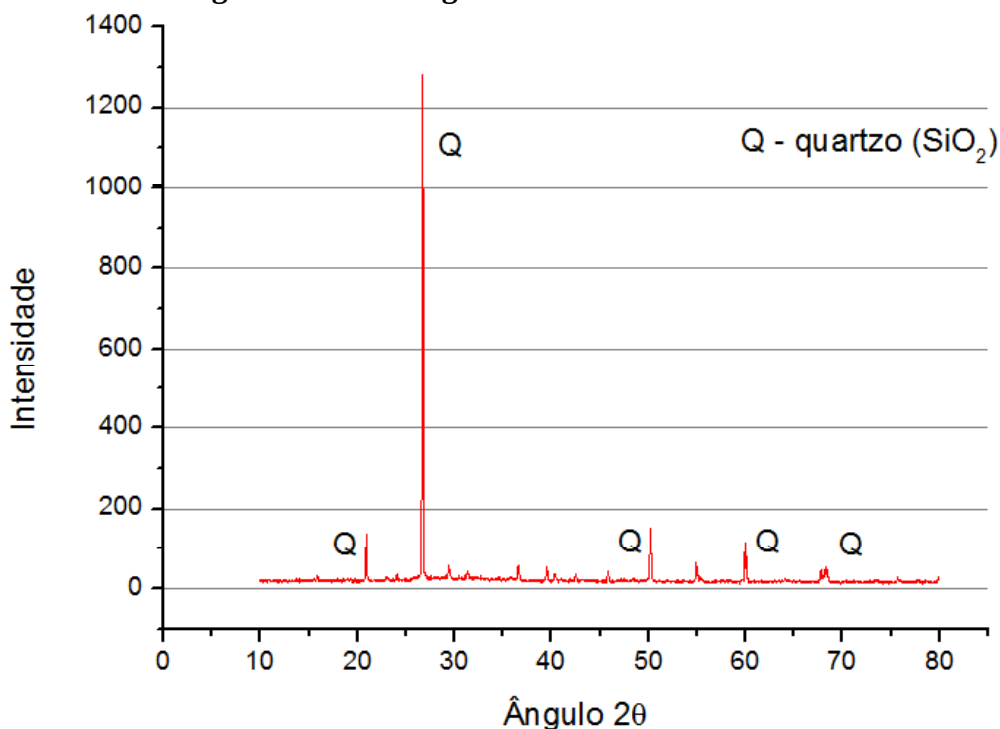
Tabela 25 – Resultado percentual, semi quantitativo, obtido a partir de análise por EDS.

C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
16,65	42,82	1,00	1,40	3,30	7,10	1,00	1,79	0,63	2,76	13,53	0,86	2,50

Fonte: Resultado da pesquisa.

4.1.1.7 Estrutura do material

O difratograma de raios X obtido para a CCBE está representado na Figura 22, em que se observa um pico cristalino proeminente por volta de $26^\circ 2\theta$, o qual corresponde ao polimorfismo da sílica denominado quartzo. A ocorrência da forma cristalina é observada, ainda, para outros ângulos, em intensidades menores.

Figura 22 - Difratograma de raios X da CCBE.

Fonte: Resultado da pesquisa.

John et. al. (2003) enunciam que determinados materiais, que contém vidro silicoso, apresentam um halo em torno de $22^\circ 2\theta$, com variação na posição exata em função de sua natureza. Os autores colocam, ainda, a possibilidade desse evento característico estar sobreposto por picos de diferentes formas cristalinas da sílica, como o quartzo, a $20,8^\circ$ e $26,6^\circ 2\theta$, a cristobalita, em $21,9^\circ 2\theta$, entre outros. Em comparação com o gráfico encontrado para a CCBE, nota-se, mantidas as devidas proporções, a formação de halo amorfo entre 25° e $35^\circ 2\theta$, com as mesmas peculiaridades narradas.

Entretanto, ressalta-se o caráter preponderantemente cristalino do material, o qual é ratificado pelas proporções de fases cristalina e amorfa, respectivamente, de 75 e 25 %, conforme apontado pelo ensaio.

4.1.1.8 Superfície específica

O resultado da determinação da área de superfície específica pelo método BET indicou que o parâmetro equivale a $95\,770\text{ cm}^2/\text{g}$ para a CCBE. Adições pozolânicas como a sílica ativa e o metacaulim apresentam valores significativamente superiores, de $200\,000$ e $150\,000\text{ cm}^2/\text{g}$, em média. Nesse sentido, o estudo de Walker e Pavía (2011) com argamassas de cal aérea e pozolanas, em relação às propriedades físicas e reatividade, concluiu que a superfície específica está diretamente relacionada com a quantidade de água necessária na mistura, enquanto o teor de material amorfo determina a resistência mecânica do compósito produzido.

Ademais, a área de superfície específica é relacionada, ainda, com a taxa de reações químicas, bem como à cinética das reações pozolânicas (CORDEIRO, G., 2006). Dessa forma, a característica incongruente encontrada para a CCBE denota a ausência de aptidão para atuar como material pozolânico. Ressalta-se, em adendo, que a ordem de grandeza do valor obtido para a CCBE está próxima ao encontrado em cinzas de casca de arroz com caráter cristalino estudadas por Cordeiro L. (2009), os quais partiam de $43\,100\text{ cm}^2/\text{g}$.

4.1.2 Hidróxido de cálcio

Para o hidróxido de cálcio, o qual foi empregado como aglomerante para os ensaios programados, determinou-se a massa específica e a granulometria, além da realização da termogravimetria e difratometria de raios X.

4.1.2.1 Massa específica

A massa específica para o hidróxido de cálcio foi precisada pelos métodos da DNER-ME 093/94 e da NBR 16 605 (ABNT, 2017). Os resultados para cada um dos métodos estão discriminados a seguir.

4.1.2.1.1 Método da DNER-ME 093/94 (DNER, 1994)

A massa específica encontrada, conforme o método estipulado pelo instrumento normativo em questão, foi igual a $2,04\text{ g/cm}^3$. No APÊNDICE A, são demonstradas as operações matemáticas realizadas para se obter o valor discriminado, em vista das hipóteses de ensaio.

Ressalva-se, contudo, que no decorrer do procedimento observou-se fontes potenciais de imprecisão. Na etapa de colocação da rolha perfurada, há indícios de perda de material em função da presença de partículas em suspensão na superfície do fluido. Assim, quando o líquido aflora à parte superior do picnômetro carrega parte dos grãos.

4.1.2.1.2 Método da NBR 16 605 (ABNT, 2017)

Os valores das aferições realizadas para determinação da massa específica do hidróxido de cálcio em dois procedimentos consecutivos e independentes foi, igualmente, de $2,17\text{ g/cm}^3$.

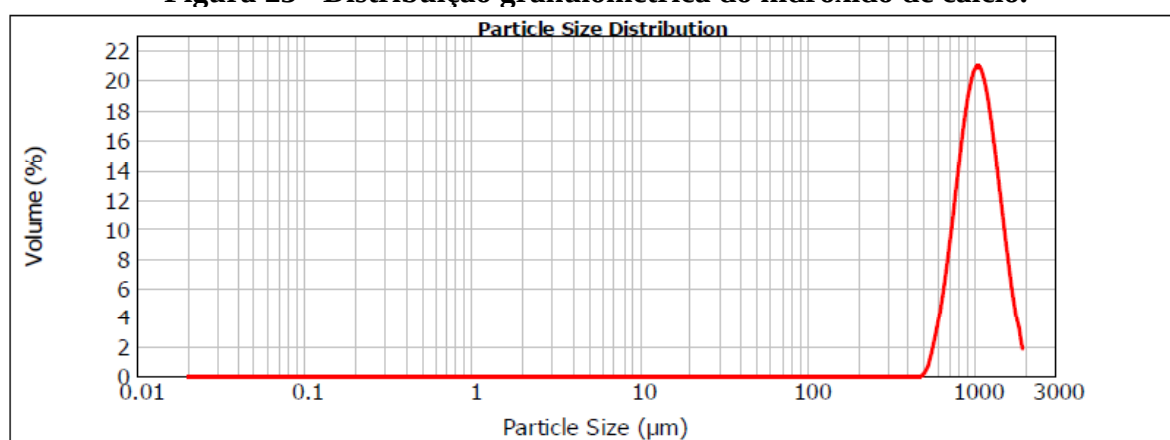
Pelos resultados, foi atendida a tolerância exigida pela norma em relação a variação máxima de $0,02 \text{ g/cm}^3$ entre dois testes individuais. Posto isso, a massa específica do material pela aplicação do método é igual a $2,17 \text{ g/cm}^3$.

Como foram colocadas ressalvas nos resultados encontrados pelo método do frasco picnômetro, a massa específica adotada foi de $2,17 \text{ g/cm}^3$.

4.1.2.2 Análise granulométrica

A curva de distribuição granulométrica para o hidróxido de cálcio indica concentração de partículas com cerca de $1000 \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Distribuição granulométrica do hidróxido de cálcio.



Fonte: Resultado da pesquisa.

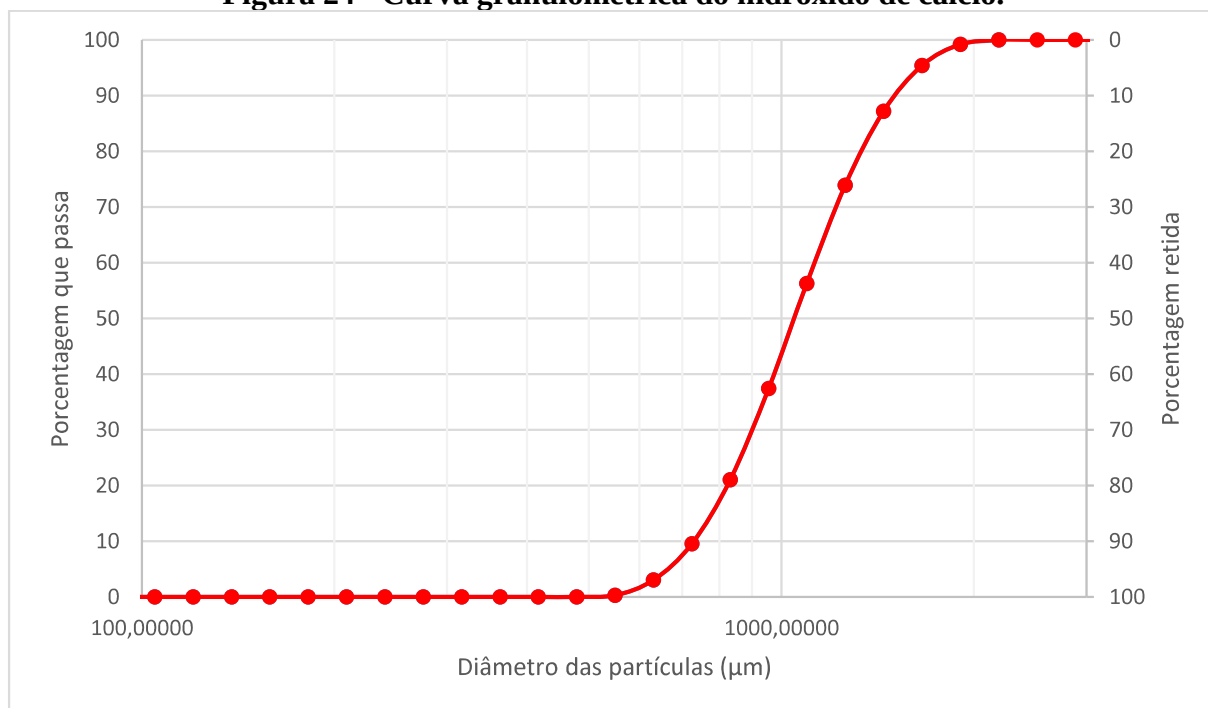
Os dados transcritos na Tabela 26 demonstram que mais de 50 % das partículas da amostra apresentam tamanho entre 500 e $1000 \mu\text{m}$. Assim, constata-se que se trata de material com granulometria maior que da CCBE. Além disso, as faixas granulométricas abrangidas são em menor quantidade.

Tabela 26 - Intervalos de distribuição de partículas para o CH.

Amostra	Diâmetro das partículas em μm			
	100 - 500	500 - 1000	1000 - 1500	1500 - 2000
Hidróxido de cálcio	0,33	55,98	39,13	4,56

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24 está representada a curva granulométrica do hidróxido de cálcio, em que se nota a inclinação acentuada do gráfico, característica de materiais mal graduados, ou seja, com partículas de dimensões próximas e abrangência de faixas granulométricas definidas.

Figura 24 - Curva granulométrica do hidróxido de cálcio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.3 Análise termogravimétrica

O reagente químico empregado contém aproximadamente 1,20 % de água adsorvida sobre a superfície das partículas, que foi completamente volatilizada até 300 °C. Na faixa de temperatura entre 300 e 450 °C ocorre perda de massa relativa a decomposição térmica do Ca(OH)_2 , de acordo com a equação (4). O evento térmico observado é descrito na teoria com perda de um mol de água, que corresponde a cerca de 24 % da massa de um mol de Ca(OH)_2 . Para a amostra analisada a redução foi de 19,52 %, abaixo, portanto, do valor encontrado na literatura.

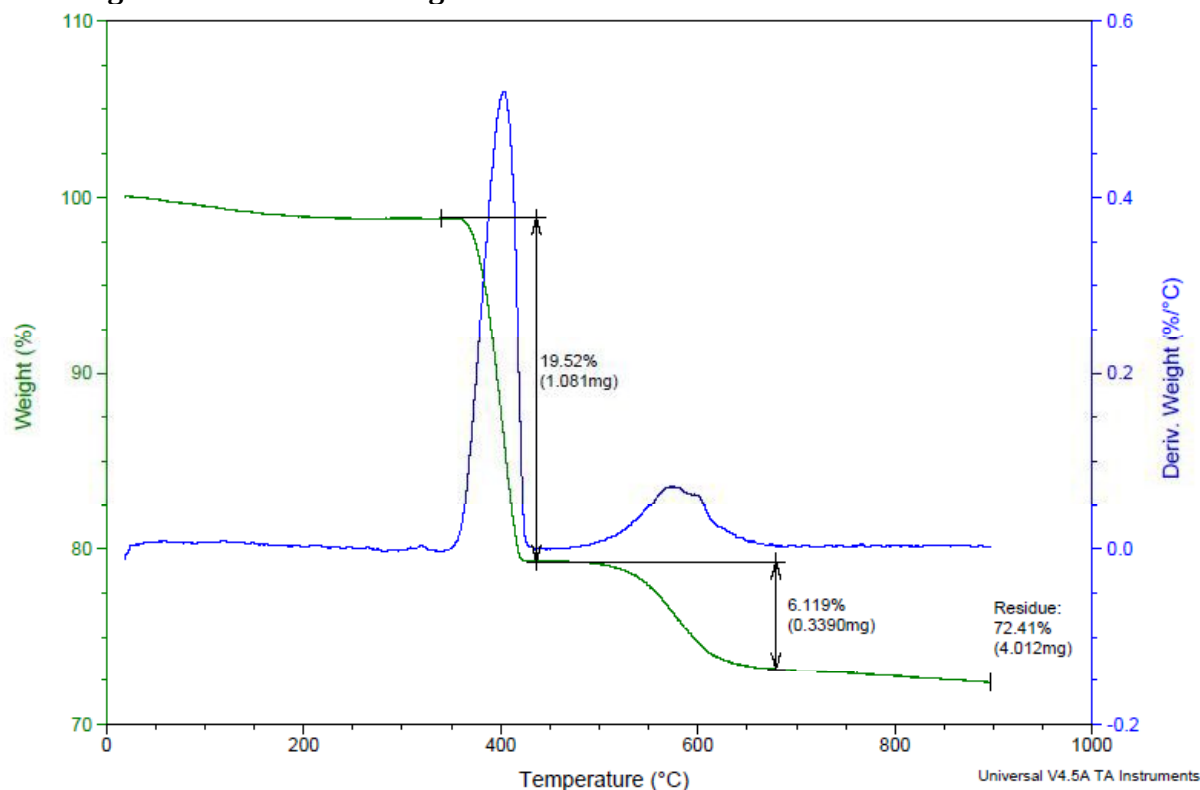


Dessa forma, o percentual de hidróxido de cálcio da amostra é de 80,22 %, resultado do produto entre a perda de massa de 19,52 % e o coeficiente de 4,11, obtido pelo quociente entre as massas moleculares do hidróxido de cálcio (74,09) e da água (18,01). O reagente, portanto, demonstra certo nível de contaminação, em face do percentual relativamente baixo de hidróxido de cálcio presente.

Entre 450 e 700 °C é indicada perda de massa adicional de 6,12 %, que, provavelmente, está relacionada com a presença de CaCO_3 (carbonato de cálcio). Segundo Skoog, West e Holler (1994), este composto perde CO_2 no intervalo de temperatura entre 600 e 800 °C. O teor de CaCO_3 , portanto, é de 13,89 %, encontrado pela multiplicação do percentual de 6,12 % pelo

valor fixo de 2,27, equivalente a relação entre as massas moleculares do carbonato de cálcio (100,09) e do dióxido de carbono (44,00).

Figura 25 - Análise termogravimétrica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado.



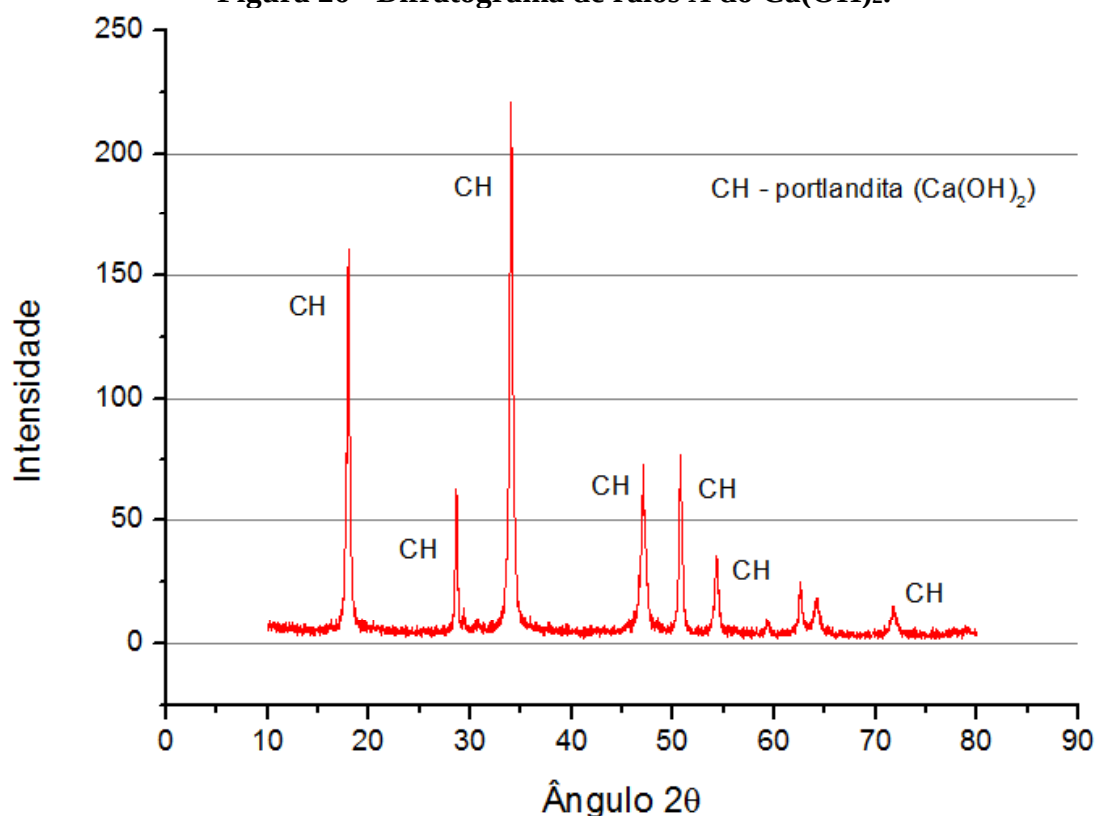
Fonte: Resultado da pesquisa.

4.1.2.4 Estrutura do material

O difratograma encontrado para o Ca(OH)_2 está ilustrado na Figura 26. O resultado demonstrou o caráter sobremaneira cristalino do reagente, uma vez que há picos delgados, bem definidos, típicos de materiais dessa natureza. O ensaio indicou, ainda, que a fase cristalina do material corresponde a 78 %, enquanto a amorfa equivale a 22 %.

Apesar da contaminação sugerida pelo resultado da análise termogravimétrica, não se identificou a presença destacada de outros elementos, uma vez que as cristas de maior intensidade são relativas a presença de portlandita.

Figura 26 - Difratoograma de raios X do Ca(OH)_2 .



Fonte: Resultado da pesquisa.

4.2 Resultados da determinação da atividade pozolânica

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos para a avaliação do índice de atividade pozolânica, segundo os métodos indicados no programa de pesquisa.

4.2.1 Método da NBR 12 653 (ABNT, 2015)

Os ensaios realizados foram para a determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias, conforme a NBR 5751 (ABNT, 2015) e do índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias, nos termos da NBR 5752 (ABNT, 2014).

4.2.1.1 NBR 5751 (ABNT, 2015)

Os resultados encontrados para os ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova moldados com os traços propostos estão apontados na Tabela 27. Para cada dosagem estão representados os valores médios obtidos para as idades de sete e vinte e oito dias. No APÊNDICE B constam as informações detalhadas acerca dos elementos moldados para cada traço.

Tabela 27 - Resistência média à compressão simples para os corpos de prova produzidos com argamassa de cal.

Traço	Idade	Resistência média (MPa)	Desvio máximo relativo (%)
TR	7 dias	0,35	2,8
	28 dias	0,46	4,3
T09	7 dias	0,27	3,7
	28 dias	0,19	5,5
T08	7 dias	0,35	5,7
	28 dias	0,38	5,2
T07	7 dias	0,34	2,9
	28 dias	0,36	5,5
T06	7 dias	0,31	3,2
	28 dias	0,58	1,7
T05	7 dias	0,31	3,2
	28 dias	0,55	3,6
T04	7 dias	0,35	2,8
	28 dias	0,53	3,7
T03	7 dias	0,34	2,9
	28 dias	0,60	5,0

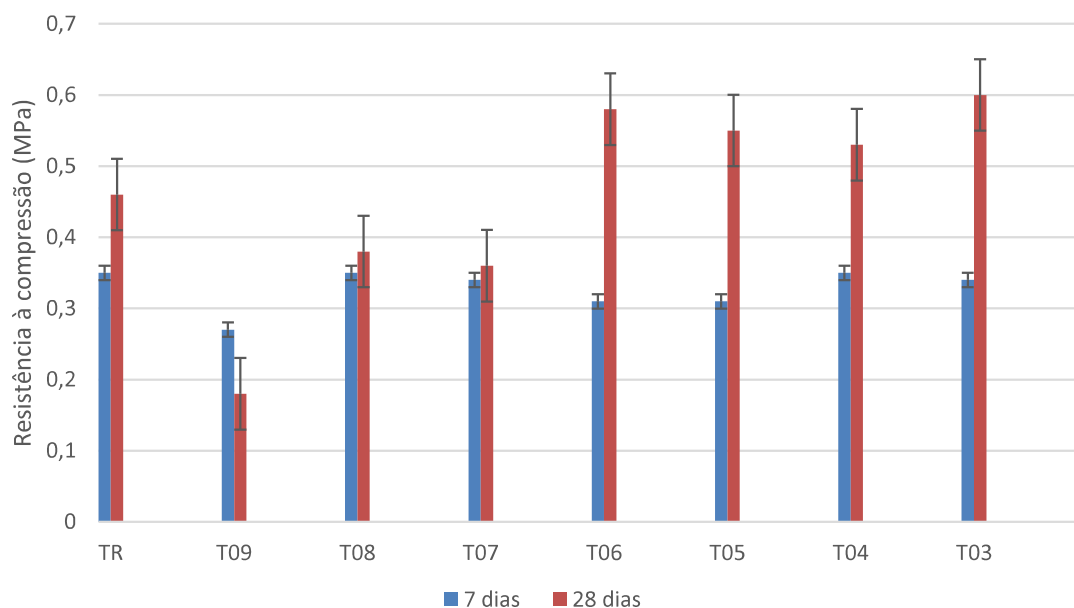
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como requisito físico para um material ser considerado pozolânico, a NBR 12 653 (ABNT, 2015) estabelece que a média da resistência à compressão simples dos corpos de prova aos sete dias precisa ser maior ou igual a 6 MPa. Entretanto, nenhum dos traços atingiu a exigência mínima, de modo que, até mesmo com 28 dias de idade, os resultados estão significativamente abaixo do critério estabelecido.

Na Figura 27 estão representados graficamente os resultados encontrados, em que não se observa padrão bem definido que caracterize a relação entre as resistências mecânicas e a proporção de CCBE/ CH. Para a idade de 7 dias, os resultados obtidos são próximos, com valores maiores para os traços T08 e T07, seguidos por redução em T06 e T05 e novo aumento para T04 e T03. Aos 28 dias, as dosagens de T06, T05, T04 a T03 apresentaram as resistências mais elevadas, acentuadamente superiores as demais, e os traços T06 e T03 foram os que demonstraram melhores resultados.

Quanto as idades, para todos os traços as resistências se comprovaram maiores com o aumento do período de cura, o que corrobora com a condição, enunciada na literatura, de que o efeito pozolânico apresenta contribuições mais significativas em idades avançadas, em vista do caráter lento das reações. Entretanto, o traço T09 destoa deste padrão, com resultados mais elevados aos 7 dias.

Figura 27 - Resultado gráfico do ensaio de resistência à compressão simples pelo método da NBR 5751.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Zampieri (1993a), a quantidade, microtextura e os tipos de hidratos formados na reação pozolânica atuam de maneira acentuada sobre os valores da resistência à compressão. Posto isso, a ausência de um padrão na relação entre as propriedades mecânicas e as dosagens se explica pelo caráter heterogêneo da cinza, a qual possui variações significativas nas características físico-químicas, como a composição química, conforme indicado pela caracterização do resíduo.

Ressalva-se, contudo, que as imposições normativas no que se refere ao traço das argamassas, sobretudo em relação ao volume de água na mistura, interferem diretamente no resultado da resistência a compressão. Isso porque ao variar a quantidade deste insumo em função das características físicas do material avaliado, pela vinculação a um índice de consistência fixo, provoca-se uma ingerência deliberada na porosidade do sistema e, consequentemente, nas propriedades da argamassa no estado endurecido. Assim, os números encontrados para diferentes adições não podem ser comparados entre si, posto que as condições de preparo não são análogas, mas apenas relacionados com um valor mínimo arbitrário.

4.2.1.1.1 Resultado da análise estatística

Para os testes de hipótese Shapiro-Wilks e Kolmogorov-Smirnov aplicados na verificação da normalidade dos dados, os resultados estão transcritos na Tabela 28. A distribuição, portanto, pelo que se depreende de ambas avaliações, não demonstra um padrão normal considerado o nível de significância estipulado de 95 %.

Tabela 28 - Resultados dos testes de hipótese para verificação da normalidade dos dados gerados pelo ensaio da NBR 5751.

<i>Teste</i>	<i>Valor crítico</i>	<i>Valor p</i>
Shapiro-Wilks	0,9141	0,00028
Kolmogorov-Smirnov	0,1937	0,016

Fonte: Resultado da pesquisa.

Excetua-se, contudo, que, de acordo com Paes (2009), os testes adotados são extremamente rigorosos e facilmente rejeitam a hipótese de normalidade. A autora, ainda, alerta no sentido de proceder com cautela ao fixar os critérios para classificar a distribuição da amostra como normal ou não, de modo que é temerário o julgamento com base exclusivamente nos níveis descritivos dos testes. Nesse sentido, destaca-se a variação considerável entre as medidas obtidas para cada uma das metodologias implementadas, de forma que, enquanto para Shapiro-Wilks o valor do parâmetro é substancialmente inferior a $\alpha = 0,05$, Kolmogorov-Smirnov possibilita argumentação quanto ao caráter da distribuição.

Além disso, aponta-se para o fato de que a amostra em análise apresenta um número limitado de elementos, logo, com potencial de ser enquadrada como reduzida. Em grupos de dados desse tipo há possibilidade de maiores desvios da distribuição normal, ao passo que a população não aparenta, necessariamente, este modelo probabilístico (PAES, 2009).

Ademais, coloca-se duas questões no que tange a utilização de métodos paramétricos de avaliação de dados, os quais pressupõem a normalidade da distribuição. A primeira se refere ao poder estatístico, o qual é substancialmente superior ao de verificações não-paramétricas e, conseqüentemente, mais confiáveis. A segunda é que, em face da solidez teórica que oferecem, os resultados são válidos mesmo quando detectados pequenos desvios da normalidade.

Quanto a transformação dos dados por meio de artifícios matemáticos, a qual configura em importante ferramenta para correção da violação de normalidade, pontua-se a elevada complexidade na interpretação das informações alteradas, bem como para encontrar as correspondências no formato original. Estes aspectos dificultam sobremaneira o tratamento estatístico e elevam o potencial de erros e imprecisões.

Dessa forma, apesar da contrariedade aos resultados dos testes perpetrados, optou-se pela ANOVA como metodologia para avaliação dos dados. Até mesmo porque, em acréscimo aos motivos expostos, na literatura técnica encontra-se menção acerca da eficácia do procedimento mesmo quando a pressuposição da normalidade é violada.

Portanto, na Tabela 29 estão apresentados os indicadores gerados para os fatores traço e idade em relação as resistências dos corpos de prova de argamassa moldados. Para ambos os

casos, por conseguinte, atesta-se o efeito significativo, ou seja, a variação desses aspectos tem de fato influência nos resultados analisados.

Posto isso, no que se refere às idades, é cabível ressalvas em relação ao processo de cura térmica estabelecido pelo método da norma. A reação pozolânica consiste em uma interação química lenta, que geralmente se inicia em períodos mais avançados. Contudo, segundo Massazza (1993), um fator interferente na interação é a temperatura do conjunto, a qual, apesar de intensificar o processo, não altera o comportamento dos materiais. Assim, para temperaturas entre 50 e 60 °C o consumo de cal ocorre em até 24 horas, entretanto esse padrão não apresenta linearidade, com redução do aproveitamento aos 70 °C quando comparado aos 60 °C. Porém, os resultados estatísticos obtidos fundamentam questionamentos acerca da suficiência do prazo de sete dias para completar a reação, a despeito da ausência de reatividade expressiva do resíduo em análise. Assim, reitera-se o caráter unicamente classificatório da metodologia proposta pela norma, nos termos enunciados por Hoppe Filho et. al. (2017), de forma que não há possibilidade de hierarquizar as adições em função da inviabilidade de verificar o potencial de fixação total de hidróxido de cálcio para cada material.

Tabela 29 – ANOVA dos resultados dos ensaios pelo método da NBR 5751.

<i>Amostra</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>Soma quadrada</i>	<i>Média quadrada</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>Efeito significativo</i>
Traço	7	0,3199	0,04570	10,28	$3,67 \times 10^{-8}$	Sim
Idade	1	0,2834	0,28344	63,77	$9,20 \times 10^{-11}$	Sim
Total	8	0,6033				

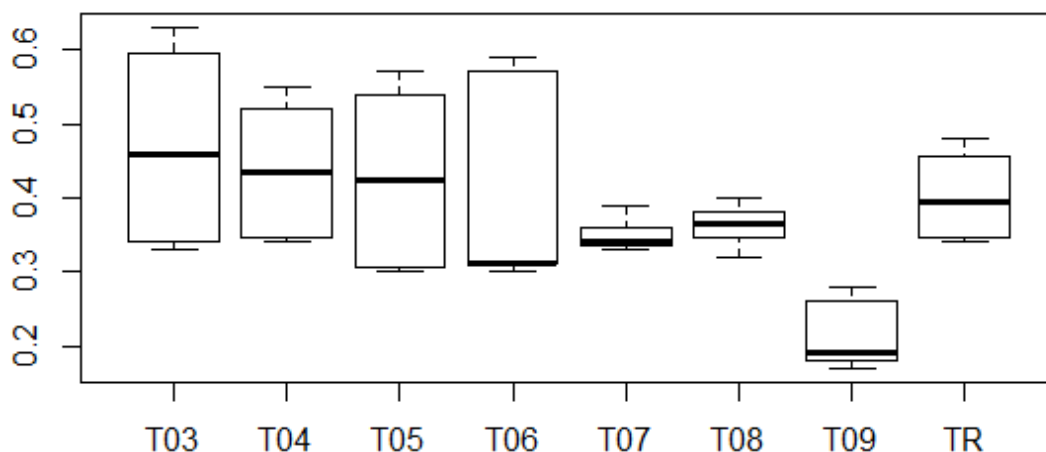
Fonte: Resultado da pesquisa.

Então, uma vez constatado que há diferença entre as dosagens, foi aplicado o teste de Tukey da diferença totalmente significativa para comparar duas a duas as proporções e, assim, encontrar aquela que apresentou os melhores resultados. Na Tabela 45 do APÊNDICE F estão discriminados os resultados do exame pelo referido método a partir das resistências mecânicas dos corpos de prova em relação as dosagens.

Pela análise do indicador na coluna valor P é possível afirmar que o traço T03 apresenta valores estatisticamente equivalentes ao T04, T05 e T06, enquanto diverge do T07, T08 e T09. O T04 não difere significativamente do TR, do T05 e do T06. Os traços T05 e T06 não demonstram distinção quanto aos resultados gerados. O TR, que representa a dosagem estipulada por norma, apresenta similaridade acentuada com o T04, T05, T06 e T08, o que denota que, quanto a proporção entre a CCBE e o CH, a moldagem apenas deste traço representaria com abrangência e fidedignidade a variação realizada para estas dosagens.

Logo, com base na interpretação das informações obtidas por meio do teste de Tukey e com o auxílio do gráfico de caixa indicado na Figura 28, onde estão ilustradas as resistências dos corpos de prova moldados pelo método da norma em relação aos traços, afirma-se que os valores mais elevados de resistência foram encontrados para o traço T03, cuja mediana dos valores é a maior.

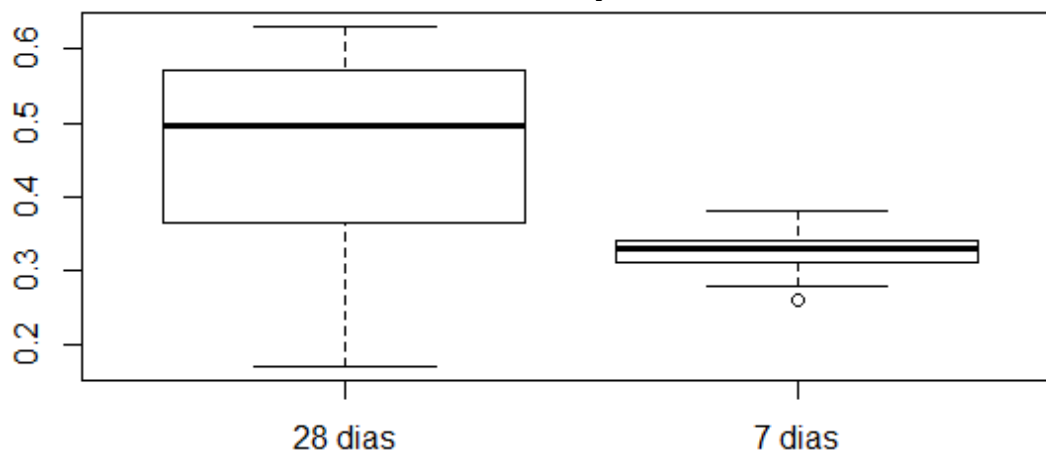
Figura 28 - Gráfico de caixa das resistências dos corpos de prova moldados pelo método da NBR 5751 em relação as dosagens.



Fonte: Resultado da pesquisa.

Na Figura 29 está representado o gráfico de caixa para as resistências dos corpos de prova em relação as idades. Observa-se que aos 28 dias a mediana dos resultados é maior em comparação aos 7 dias. Este fato indica que, mesmo com a utilização da cura térmica, a reação não é concluída no prazo de 7 dias, como prevê o dispositivo normativo, o que ratifica as considerações realizadas no que se refere a influência da variável nos resultados.

Figura 29 - Gráfico de caixa das resistências dos corpos de prova moldados pelo método da NBR 5751 em relação as idades.



Fonte: Resultado da pesquisa.

4.2.1.2 NBR 5752 (ABNT, 2014)

Para o ensaio do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias para materiais pozolânicos, o resultado é expresso em porcentagem pela razão entre a resistência média à

compressão simples dos corpos de prova moldados com as argamassas A e B. Os valores obtidos estão transcritos na Tabela 30. No APÊNDICE C constam as resistências à compressão para os elementos moldados com as dosagens especificadas, para cada tipo de cimento utilizado e nas respectivas idades de cura.

Tabela 30 – Resultados do índice de desempenho com cimento Portland.

<i>Idade</i>	<i>Cimento</i>	<i>IAP (%)</i>
28 dias	CP II-F	57,0
	CP V	67,0
63 dias	CP II-F	56,0
	CP V	59,0
90 dias	CP II-F	64,0
	CP V	64,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

O critério da NBR 12 653 (ABNT, 2015) para o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle, impõe percentual mínimo de 90 %, independente da classe em que o material se enquadre. Portanto, a CCBE não atingiu o requisito de norma, uma vez que em todos os cenários analisados o IAP está abaixo.

Observa-se, ainda, que para todas as idades o parâmetro de avaliação da atividade pozolânica apresentou ordem de grandeza semelhante, inclusive nas mais avançadas. Outro aspecto que ratifica, portanto, a ausência de reatividade do material, uma vez que a reação pozolânica se desenvolve em períodos mais adiantados de cura. Logo, visto que não ocorreu diferenciação expressiva nos resultados, resta comprovada a inexistência de interações químicas dessa natureza.

Apesar das resistências encontradas com a utilização do cimento CP V se demonstrarem mais elevadas, não há indícios de contribuição significativa no sentido de atestar a capacidade reativa do material.

4.2.1.2.1 Resultado da análise estatística

Na Tabela 31 constam os resultados encontrados para os testes de hipótese Shapiro-Wilks e Kolmogorov-Smirnov aplicados na verificação da normalidade dos dados. Pela consideração das informações fornecidas, a distribuição não demonstra um padrão normal considerado o nível de significância estipulado de 95 %, para o primeiro método, enquanto que, para o segundo, a normalidade é obedecida. Dessa forma, entende-se que os argumentos interpostos no item 4.2.1.1.1 são, analogamente, válidos para a análise estatística em pauta, no que se refere a utilização de metodologias paramétricas.

Tabela 31 - Resultados dos testes de hipótese para verificação da normalidade dos dados gerados pelo ensaio da NBR 5752.

<i>Teste</i>	<i>Valor crítico</i>	<i>Valor p</i>
Shapiro-Wilks	0,88932	0,001106
Kolmogorov-Smirnov	0,16091	0,2648

Fonte: Resultado da pesquisa.

Assim, empregou-se a ANOVA para avaliar estatisticamente o nível de significância da influência dos fatores, tipo de cimento, traço da argamassa e idade de cura nos resultados de resistência à compressão simples. Na Tabela 32 estão representados os indicadores estatísticos produzidos pela ANOVA em relação aos resultados dos ensaios pelo método da NBR 5752.

Tabela 32 – ANOVA dos resultados dos ensaios pelo método da NBR 5752.

<i>Amostra</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>Soma quadrada</i>	<i>Média quadrada</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>Efeito significativo</i>
Cimento	1	206,6	206,6	57,62	$8,09 \times 10^{-9}$	Sim
Idade	2	47,9	24,0	6,683	$3,56 \times 10^{-3}$	Sim
Argamassa	1	2347,8	2347,8	654,675	$< 2,00 \times 10^{-16}$	Sim
Total	4	2602,3				

Fonte: Resultado da pesquisa.

O tipo de cimento empregado e a idade de cura são fatores preponderantes nas características finais do compósito e a variação destes interfere determinantemente. Portanto, é possível afirmar que estudos com apenas um tipo de cimento ou idade de cura fixa são potencialmente capazes de gerar resultados deturpados, incondizentes com a natureza do material. Quanto à argamassa, ratifica-se estatisticamente que a incorporação da CCBE causa alterações profundas na matriz, uma vez que resta demonstrada a elevada contribuição deste critério em face do parâmetro reduzido encontrado para o valor p.

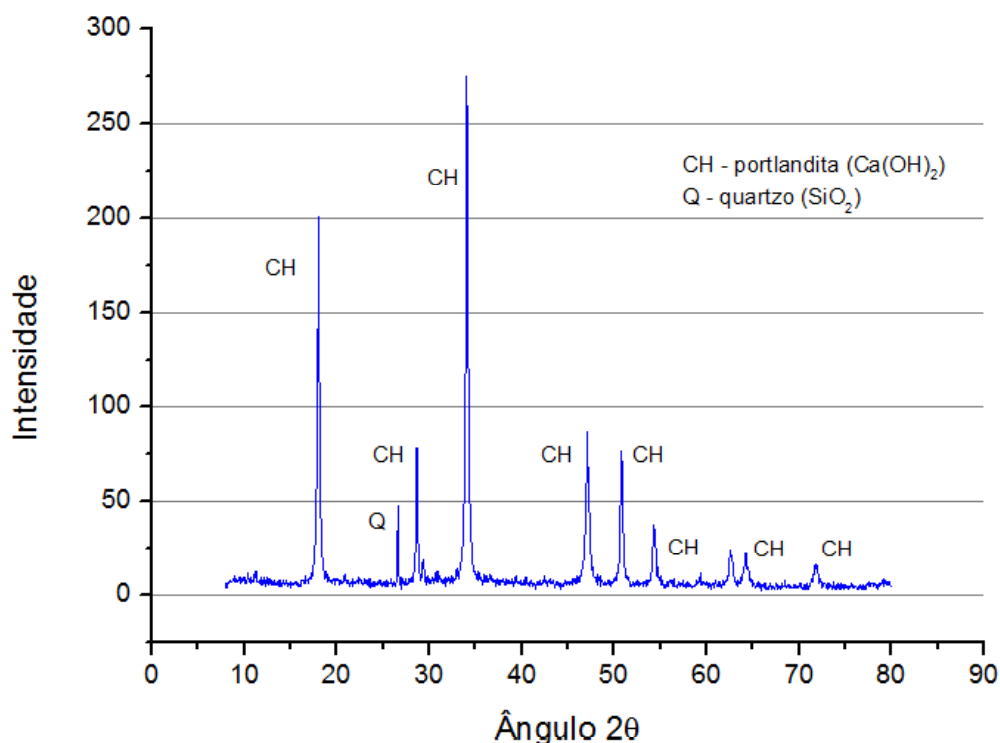
4.2.2 Difração de raios-X

Os difratogramas obtidos a partir das análises das pastas de cal preparadas com adição de CCBE e período de cura de 7 e 28 dias estão apresentados no APÊNDICE D. Nas amostras foram identificados, em geral, as fases cristalinas existentes na adição, as quais foram previamente detectadas no ensaio com a cinza. Encontrou-se, ainda, a portlandita e algum consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica, representado pela redução do pico característico do CH.

Na Figura 30 é apresentado o gráfico da difração de raios-X para a pasta T03 analisada com 7 dias. Observa-se que não foi identificada a presença de compostos hidratados porventura formados, ao passo que os minerais encontrados denotam que há somente uma mistura da

CCBE e do CH, sem qualquer sinal de interação química. Destaca-se, ainda, a estreita semelhança com o DRX obtido para o hidróxido de cálcio, em decorrência do teor elevado do reagente na dosagem.

Figura 30 - Difratoograma de raios-X da pasta T03 analisada com 7 dias de cura.

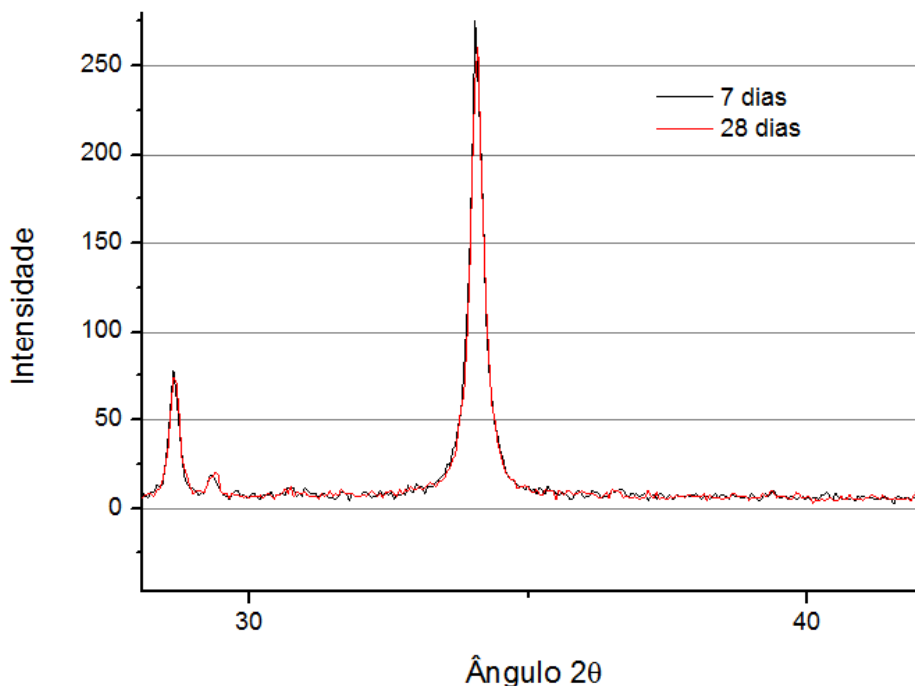


Fonte: Resultado da pesquisa.

Entretanto, conforme ressalva Rondon (2007), importantes fases formadas pela reação pozolânica, como o C-S-H, são de difícil detecção em ensaios de difratometria. Isso porque é uma substância com baixa cristalinidade, além de apresentar o pico principal em $2\theta = 29,06^\circ$ e aberto, assim, com características próximas as reflexões secundárias do CaCO_3 , $2\theta = 29,40^\circ$ e do Ca(OH)_2 , $2\theta = 28,70^\circ$. Portanto, a verificação da presença de quantidades reduzidas é virtualmente inviável por meio da análise visual dos gráficos.

Em comparação com a pasta de mesma dosagem avaliada aos 28 dias, os resultados são similares, de forma que não há diferenças acentuadas. Contudo, é possível observar uma sensível perda de intensidade no pico mais proeminente da portlandita em $2\theta = 34,20^\circ$. Esse fato, teoricamente, denota a possibilidade de ocorrência de consumo parcial de CH pela reação pozolânica no intervalo entre as idades de cura consideradas. Na Figura 31 está ilustrada ampliação do gráfico de difratometria de raios-X para a pasta T03, em ambas as idades, na posição referida.

Figura 31 - Ampliação do gráfico de difratometria de raios-X para a pasta T03 com 7 e 28 dias, na posição $2\theta = 34,20^\circ$.



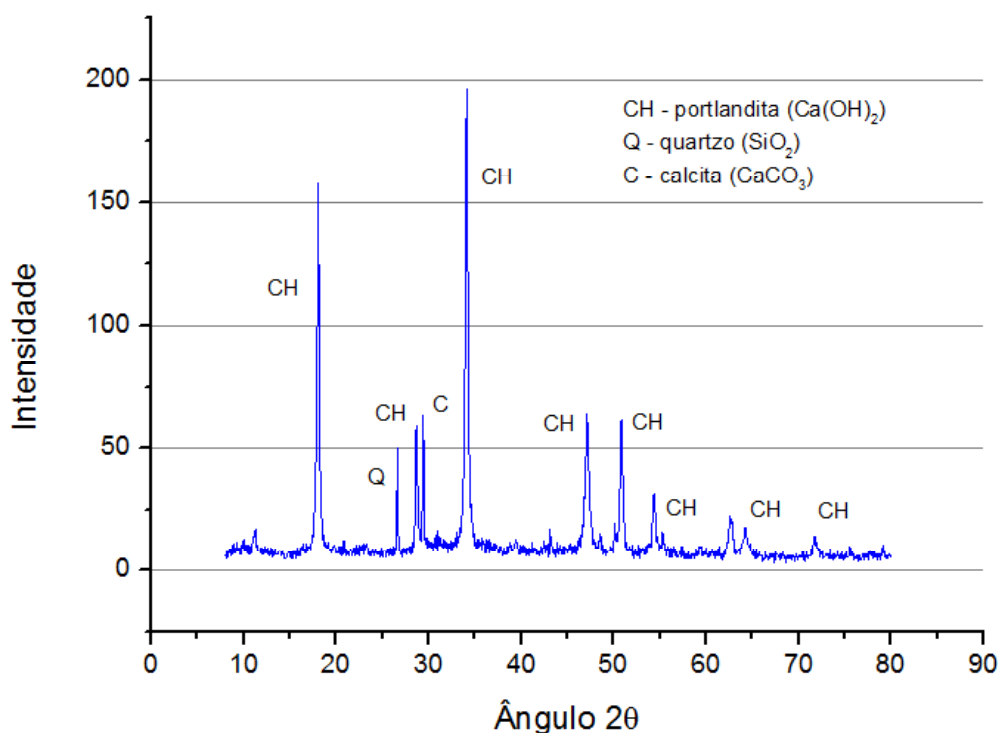
Fonte: Resultado da pesquisa.

As pastas T04 e T05 mostraram aspectos correlatos aqueles obtidos para a pasta T03. Isso ratifica as conclusões alcançadas pela análise estatística dos resultados de resistência mecânica para as argamassas moldadas de acordo com a NBR 5751 (ABNT, 2015) no que se refere ao elevado grau de similaridade entre as respostas oferecidas pelas dosagens aos ensaios realizados.

Para a pasta T06, nota-se, na avaliação realizada aos 28 dias, um pico levemente sobressaído por volta de $2\theta = 29,40^\circ$, o qual é relativo, como colocado anteriormente, a calcita (CaCO_3). A existência de pequenos teores do mineral se deve, provavelmente, à carbonatação do hidróxido de cálcio utilizado como reagente na formulação das pastas, decorrente do processo de manipulação e cura. Na Figura 32 consta a difratometria de raios-X para a pasta T06, onde se observa o fenômeno descrito.

Em geral, os difratogramas de análise das pastas mostraram que ocorreu pouca ou nenhuma interação química entre os materiais. Essas informações contribuem para fortalecer os argumentos de que a CCBE não possui características pozolânicas, como indicado pelos métodos indiretos em que se avaliou a variação da resistência mecânicas das argamassas.

Figura 32 - Difratometria de raios-X da pasta T06 analisada com 28 dias de cura.



Fonte: Resultado da pesquisa.

4.2.3 *Análise termogravimétrica*

Os gráficos gerados pelas análises termogravimétricas das pastas estão arrolados no APÊNDICE E. Para cada amostra avaliada estão indicadas as curvas TG/ DTG, bem como as perdas de massa associadas aos eventos térmicos característicos, as quais forneceram subsídios para a estimativa do consumo percentual de CH.

Na Tabela 33 constam os resultados, aos 7 dias, para as pastas preparadas. Nota-se que a fixação de hidróxido de cálcio foi mais significativa para a pasta T03. Nesta dosagem a concentração do reagente é a mais elevada, enquanto o volume de CCBE é reduzido, como indicam as quantidades discriminadas na Tabela 19 situada na seção 3.5.2. Desta forma, ressalta-se que, para este traço, o meio era predominantemente alcalino, ou seja, as reservas de CH eram significativas, o que contribui para a maior reatividade.

Ademais, reforça esta colocação, a constatação de que para as proporções em que a oferta de hidróxido de cálcio na matriz era racionada, como para o T09 e T08, os valores estimados se mostraram menos expressivos.

Tabela 33 - Resultado do consumo percentual estimado de CH, aos 7 dias, para as pastas preparadas.

<i>Traço</i>	<i>Perdas de massa (%)</i>				<i>Fator de correção</i>	<i>Teores residuais (%)</i>		<i>Consumo total de CH (%)</i>
	<i>Água livre</i>	<i>Água combinada</i>	<i>CH</i>	<i>CC</i>		<i>CH</i>	<i>CC</i>	
TR	1,36	3,68	13,62	4,68	0,95	58,92	11,18	10,51
T09	2,00	5,66	1,12	5,79	0,92	5,00	14,29	7,37
T08	1,74	4,79	6,25	5,09	0,93	27,62	12,42	11,36
T07	1,42	3,46	10,16	4,59	0,95	43,96	10,97	13,50
T06	1,22	2,94	13,51	4,51	0,96	57,84	10,66	13,65
T05	0,76	2,23	16,71	3,86	0,97	70,80	9,03	12,57
T04	0,91	1,84	17,45	4,31	0,97	73,94	10,09	13,66
T03	0,55	1,42	18,20	3,94	0,98	76,33	9,13	16,13

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse contexto, Zampieri (1993a) pontua que em meios fortemente alcalinos, peculiares às pastas hidratadas de cimento e às misturas ricas em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, os argilominerais presentes, cuja ativação ocorre termicamente, encontram-se em elevado desequilíbrio físico-químico. Assim, o silício e o alumínio da superfície das partículas da pozolana se dissolvem e, ao atingir limites específicos de concentração, cristalizam-se na forma de produtos da reação. Em decorrência da disponibilidade de cálcio na matriz, as substâncias geradas se constituem de aluminatos, silicatos e alumino-silicatos de cálcio hidratados.

Para as pastas analisadas aos 28 dias, os resultados estão transcritos na Tabela 34. Os valores encontrados são sensivelmente superiores aos obtidos para a idade inicial. Esse fato indica virtual ocorrência de interação entre as partes.

Tabela 34 - Resultado do consumo percentual estimado de CH, aos 28 dias, para as pastas preparadas.

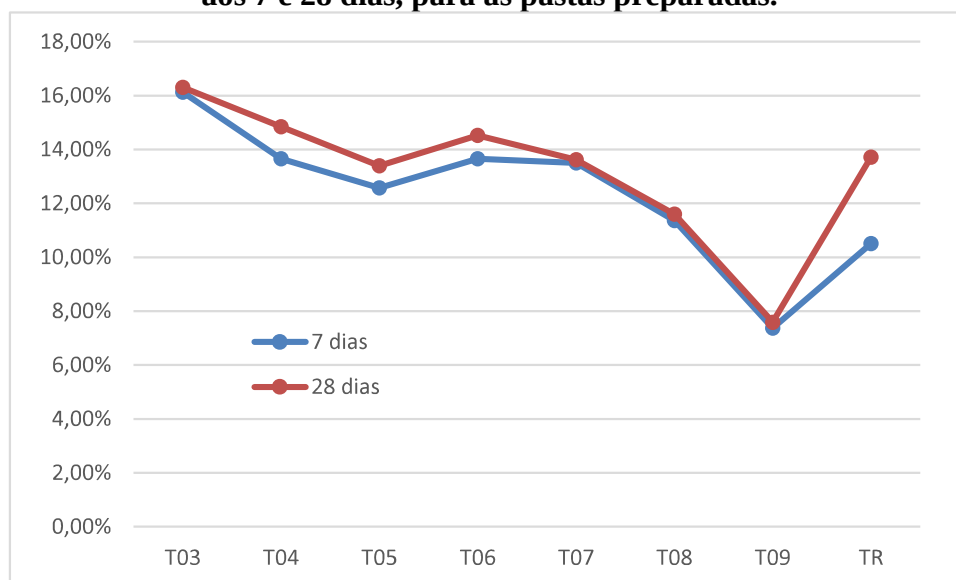
<i>Traço</i>	<i>Perdas de massa (%)</i>				<i>Fator de correção</i>	<i>Teores residuais (%)</i>		<i>Consumo total de CH (%)</i>
	<i>Água livre</i>	<i>Água combinada</i>	<i>CH</i>	<i>CC</i>		<i>CH</i>	<i>CC</i>	
TR	1,45	3,09	9,62	7,57	0,95	41,62	18,09	13,71
T09	1,98	5,16	1,21	4,68	0,93	5,35	11,42	7,59
T08	1,67	4,56	5,95	5,25	0,94	26,02	12,68	11,60
T07	1,45	3,60	9,02	6,48	0,95	39,02	15,48	13,62
T06	1,04	2,88	13,02	4,41	0,96	55,74	10,43	14,52
T05	1,05	2,58	15,27	5,37	0,96	65,37	12,70	13,40
T04	0,79	1,76	16,74	4,72	0,97	70,93	11,05	14,84
T03	0,68	1,45	18,05	4,11	0,98	75,70	9,52	16,30

Fonte: Elaborado pelo autor.

Depreende-se, ademais, pela análise da Figura 33, que há tendência de aumento no consumo de CH proporcionalmente à elevação da alcalinidade da matriz, com exceção da queda observada para o traço T05. Para a pasta TR, cuja dosagem corresponde a estipulada pela

norma, o resultado é próximo aquele obtido para o traço T08, aos 7 dias, enquanto aos 28, há proximidade maior com o T07. Em geral, nota-se que conforme a quantidade percentual de CCBE na mistura foi reduzida o consumo de CH aumentou de maneira aproximadamente proporcional.

Figura 33 - Ilustração gráfica dos resultados do consumo percentual estimado de CH, aos 7 e 28 dias, para as pastas preparadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.1.1 Resultado da análise estatística

Na Tabela 35 estão compilados os resultados dos testes de hipótese Shapiro-Wilks e Kolmogorov-Smirnov aplicados na verificação da normalidade dos dados. Os indicadores calculados demonstram que a distribuição apresenta um padrão normal considerado o nível de significância de 95 %.

Tabela 35 - Resultado dos testes de hipótese para verificação da normalidade dos resultados da termogravimetria.

<i>Teste</i>	<i>Valor crítico</i>	<i>Valor p</i>
Shapiro-Wilks	0,89809	0,0749
Kolmogorov-Smirnov	0,22143	0,3589

Fonte: Elaborado pelo autor.

A ANOVA do consumo de CH para as pastas preparadas está representada na Tabela 36. O teste indica que, em relação aos traços, há efeito significativo. Logo, a variação desse fator tem influência nos resultados do ensaio. Entretanto, no que tange à idade de cura, não foi caracterizada atuação destacada. Estatisticamente, os valores finais da avaliação do consumo de CH não sofrem interferência relevante pela idade em que as análises são feitas. Contudo, ressalta-se que o valor do parâmetro está posicionado próximo ao limite da faixa do grau de

confiança fixado. Logo, declaração concisa e irrefutável de que a variável tempo é irrelevante para o caso em estudo é desproporcional e indevida. Acrescenta-se que há importantes aspectos a serem considerados como o número de elementos da amostra, que é relativamente reduzido, e, porventura, são passíveis de interferir na avaliação.

Tabela 36 – ANOVA dos resultados dos ensaios pelo método da análise termogravimétrica.

<i>Amostra</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>Soma quadrada</i>	<i>Média quadrada</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>Efeito significativo</i>
Traço	7	0,6988	0,09983	77,493	$1,88 \times 10^{-4}$	Sim
Idade	1	0,0018	0,00179	1,391	0,05115	Não
Total	8	0,7006				

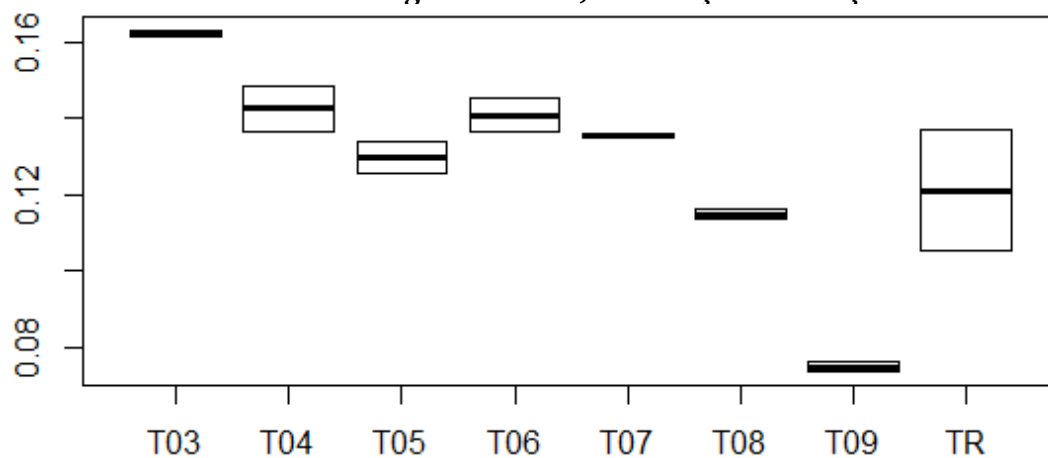
Fonte: Resultado da pesquisa.

Na Tabela 46 do APÊNDICE F constam os parâmetros encontrados para a aplicação do teste de Tukey da diferença totalmente significativa, a partir da comparação do consumo de CH em relação as dosagens. Os valores elevados para o indicador P encontrados na comparação de T04 com T06 e T07 demonstra que estes são estatisticamente equivalentes, bem como o T05. Portanto, vai ao encontro do que sugeriu a análise numérica realizada nos resultados do ensaio pelo método da NBR 5751. Além disso, o TR é significativamente similar ao T08. A mistura T09 não apresentou similaridade com os demais, ao passo que se difere estatisticamente.

Na Figura 34 está ilustrado o gráfico de caixa dos valores estimados para o consumo de CH pelo método da análise termogravimétrica em relação aos traços. O que se nota é estreita equivalência com o gráfico da Figura 33, o que ratifica, portanto, a tendência crescente mencionada, de acordo com a redução no teor de CCBE na composição da mistura. Ainda, a igualdade entre as dosagens TR e T08, indicada pelos parâmetros estatísticos, é verificada pela avaliação visual do gráfico, uma vez que as faixas de valores abrangidas por ambas são próximas, assim como a mediana. Enquanto isso, os resultados para T09 estão situados expressivamente abaixo.

Além disso, em consonância com as informações apuradas para os ensaios nos moldes da NBR 5751 (ABNT, 2015), o traço T03 ofereceu os resultados mais favoráveis, uma vez que o consumo percentual de CH foi o maior dentre as pastas moldadas.

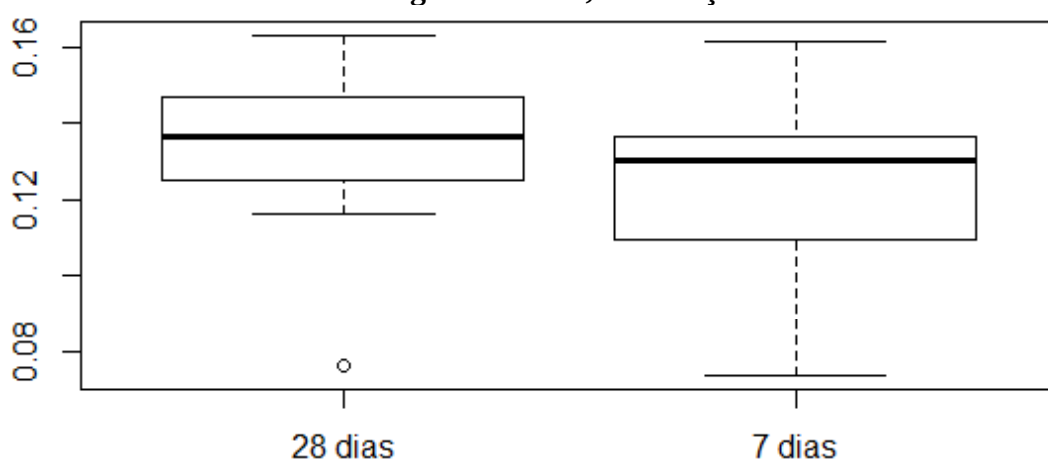
Figura 34 - Gráfico de caixa dos valores estimados para o consumo de CH pelo método da análise termogravimétrica, em relação aos traços.



Fonte: Resultado da pesquisa.

O gráfico de caixa dos valores estimados para o consumo de CH em relação às idades, representado na Figura 35, ratifica que os valores para a idade mais avançada são maiores, apesar de que ambos se mostram parelhos. Esse fato foi constatado pelo teste estatístico, o qual demonstrou a influência relativamente pouco expressiva do tempo de cura nos resultados.

Figura 35 - Gráfico de caixa dos valores estimados para o consumo de CH pelo método da análise termogravimétrica, em relação às idades.



Fonte: Resultado da pesquisa.

4.2.4 Avaliação dos resultados

Os resultados encontrados pelos métodos indiretos, em que se analisou a variação da resistência mecânica dos compósitos preparados, e direto, no qual foi examinado o consumo percentual de CH pela reação pozolânica, são, de fato, congruentes. Eles demonstram que o material em estudo possui restrita propriedade reativa, uma vez que a fase vítrea não se apresenta em quantidade ou qualidade satisfatórias para configurar a cinza como um material pozolânico.

Os ensaios mecânicos, em geral, refletem a qualidade e teor dos hidratos formados, porém, sem revelar informações quantitativas sobre os produtos gerados ou os reagentes

envolvidos. Dessa forma, o CH residual em compósitos atua como material inerte, ao passo que quanto maior sua presença menor a resistência mecânica obtida. Por outro lado, análises térmicas aliadas a ensaios de difração de raios-X são ferramentas robustas na pesquisa da composição final de matrizes, posto que fornecem informações sobre as características físico-químicas dos minerais existentes.

Dessa forma, para os ensaios referentes às propriedades mecânicas de resistência à compressão, foi constatada ausência de atividade pozolânica, visto que as médias se posicionaram substancialmente abaixo do parâmetro normativo, conforme exposto no item 4.2.1.1. Enquanto isso, a análise estatística apontou a dosagem T03 como a que forneceu as resistências mais elevadas. A termogravimetria e a difratometria de raios-X ratificaram as conclusões obtidas.

Hoppe Filho et. al. (2017), ao avaliarem as metodologias propostas nas normas brasileiras para classificação de adições minerais com base na atividade pozolânica com cal, estudaram materiais como a sílica de casca de arroz, a sílica ativa, o metacaulim, além do fíler calcário e do quatzoso como adições inertes. Os autores submeteram os materiais aos testes previstos pela norma NBR 5751 (ABNT, 2015), além da análise termogravimétrica e difratometria de raios-X das pastas. O resultado encontrado pelos autores para a resistência à compressão simples da argamassa com fíler calcário foi de 0,5 MPa. Portanto, próximo ao obtido para a CCBE em estudo. Além disso, o consumo percentual de CH estimado a partir da análise termogravimétrica foi, igualmente, equivalente ao encontrado nos ensaios conduzidos no presente trabalho.

Portanto, os parâmetros avaliados para a CCBE denotam que o material se classifica mais adequadamente como pouco reativo. Logo, a destinação mais apropriada seria como adição inerte com a finalidade de promover o preenchimento de vazios da matriz cimentícia por meio de um efeito de empacotamento granulométrico.

Nestes termos, avaliação detida do processo de formação da cinza volante resultante da combustão de biomassa de eucalipto, possibilita afirmar que os teores das partes cristalina e amorfa do material se devem, sobretudo, ao resfriamento lento das partículas no decorrer do percurso pelos filtros. Um exemplo de material para o qual se observa condição análoga é a escória de alto forno. Segundo Malhotra e Mehta (1996), quando a escória fundida é resfriada rapidamente com volume substancial de água, forma-se um material granular, cuja natureza é essencialmente vítrea. Enquanto isso, ao ser resfriada lentamente, forma-se um resíduo com estrutura cristalina e, portanto, inerte, com propriedades similares a CCBE.

5 CONCLUSÕES

Quanto aos resultados obtidos para as propriedades da cinza, os parâmetros encontrados não divergem significativamente em comparação aos apresentados por outras adições minerais. A massa específica de $2,44 \text{ g/cm}^3$ está próxima de materiais como o metacaulim, a cinza volante, a sílica ativa, dentre outros. A distribuição granulométrica mostrou a presença de partículas que ocupam um amplo espectro, o que contribui para preencher eventuais vazios da matriz.

A composição química demonstrou que o material é formado por compostos essencialmente similares aos encontrados em adições minerais, bem como na farinha de clínquer. Os óxidos de ferro, alumínio e cálcio, além do dióxido de silício estão representados em percentuais significativos, o que influencia diretamente os produtos formados pela reação na matriz cimentícia. As concentrações relativamente elevadas de compostos considerados álcalis, porém, representam um fator negativo para a proposta de utilização do resíduo na produção de matrizes cimentícias. Isso porque contribuem para restringir os locais de aplicação dos compósitos elaborados a partir de misturas dessa natureza, como aqueles em que há contato direto e permanente com água.

A avaliação da microestrutura da cinza indicou a existência de um padrão organizacional bem definido entre as moléculas das substâncias presentes. Portanto, constata-se o caráter cristalino do material.

A avaliação da atividade pozolânica pelo método da NBR 12 653 (ABNT, 2015), ratificou as conclusões obtidas pela análise das propriedades físicas do material. Isso posto que os indicadores de pozolanicidade determinados pelos métodos versados pela NBR 5751 (ABNT, 2015) e NBR 5752 (ABNT, 2014) mostraram reduzida reatividade, abaixo dos critérios mínimos impostos dentre os requisitos físicos para materiais pozolânicos.

As estimativas do consumo percentual de CH pela reação pozolânica com base nas análises termogravimétricas e difração de raios-X das pastas preparadas reforçaram as conclusões obtidas pelos métodos indiretos. Apesar da presença de estrutura amorfa na composição da microestrutura da CCBE, a quantidade e qualidade da fase vítrea não são suficientes para formar produtos hidratados equivalentes aos do cimento ou adições pozolânicas típicas.

Em face das observações realizadas quanto a estrutura cristalina do material, como solução para viabilizar o seu uso com a finalidade de adição pozolânica, aponta-se a possibilidade de adaptar o processo de geração do resíduo por meio da inserção de um mecanismo de resfriamento acelerado das cinzas e, assim, obter percentuais mais elevados de

fase amorfa. Dessa forma, um procedimento relativamente simples poderia interferir na estrutura do material.

Outra opção é empregar a CCBE na produção de compósitos cimentícios como fonte de fíler quartzoso para atuar no preenchimento de vazios na matriz pelo efeito físico de empacotamento granulométrico. Ainda, há a alternativa de submeter o resíduo a tratamentos físicos como a cominuição, a qual autores defendem como imprescindível para ativar a fase vítrea de adições minerais. Contudo, este recurso necessita de estudos para verificar, sobretudo, a viabilidade econômico-ambiental, posto que necessita do dispêndio de quantidades vultosas de energia.

REFERÊNCIAS

- ADESANYA, D. A. Evaluation of blended cement mortar concrete and stabilization earth made from ordinary Portland cement and corn cob ash. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 6, p. 451-456, New York, sept. 1996.
- ALMEIDA, G. C. P. **Caracterização física e classificação dos solos**. Faculdade de Engenharia – Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora: UFJF, 2005.
- ALVES, L. M. **Medidas de tamanho e distribuição de tamanho de partículas**. Aula teórica. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010. Disponível em: <<https://lucasmximoalves.files.wordpress.com/2010/04/3a-aula-teorica-ensaios-de-granulometria.doc>>. Acesso em: 05 ago. 2017.
- ANDREIJKOVIČOVÁ, S.; FERRAZ, E.; VELOSA, A. L.; SILVA, A. S.; ROCHA, F. Fine sepiolite addition to air lime-metakaolin mortars. **Clay mineral**, v. 46, n. 4, p. 621-635, [S.l.], dec. 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/231520300_Fine_sepiolite_addition_to_air_lime-_metakaolin_mortars>. Acesso em: 7 abr. 2018.
- ARAUJO JUNIOR, C. C.; RONDON, O. C. Estudo e caracterização das cinzas de casca de arroz com características de pozolanicidade para argamassas e concretos. In: Encontro de Iniciação Científica da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 10., 2010, Campo Grande. **Anais eletrônicos...** Campo Grande: UFMS, 2010. 1 CD-ROM.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5736 Cimento Portland** pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 5751 Materiais pozolânicos** - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **NBR 5752 Materiais pozolânicos** - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 5753 Cimento Portland** – Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **NBR 6457 Amostras de solo** – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **NBR 7214 Areia normal para ensaio de cimento** - Especificação. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **NBR 7215 Cimento Portland** - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- _____. **NBR 7389 Agregados** – Análise petrográfica de agregado para concreto. Parte 1: agregado miúdo. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR 9479 Argamassa e concreto** – Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2006.
- _____. **NBR 11 768 Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2011.
- _____. **NBR 12 653 Materiais pozolânicos – Requisitos**. Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **NBR 15 894 Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta**. Parte 1: requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 15 895 Materiais pozolânicos** - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 16 372 Cimento Portland e outros materiais em pó** - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 16 605 Cimento Portland e outros materiais em pó** - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16 697 Cimento Portland** - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BELLOTE, A. F. J.; SILVA, H. D.; FERREIRA, C. A.; ANDRADE, G. C. **Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais**. Boletim de pesquisa florestal, Colombo, nº 37, p. 99-106, jul./dez. 1998.

BERNI, M. D.; BAJAY, S. V.; GORLA, F. **Oportunidades de eficiência energética para a Indústria: setor papel e celulose**. Brasília: CNI, 2010.

BERTOLINO, M. T. **Sistemas de gestão ambiental na indústria alimentícia**. Porto Alegre: Artmed, 2012.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. In: TORRES, E.; PUGA, F.; MEIRELLES, B. (Org.). **Perspectivas do investimento 2010-2013**. Rio de Janeiro: BNDES, 2010. p. 108-143.

BOSILJKOV, V. B. SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 9, p. 1279-1286, New York, sept. 2003.

BOUZOUBAË, N.; ZHANG, M.; MALHOTRA, V. M. Blended fly ash cements – A review. **Materials Journal**, v. 96, n. 6, p. 641-650, USA, nov./ dec. 1999.

BRITO, J. A. Cidade versus entulho. In: Seminário de desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil, 2. São Paulo, 1999. **Anais...** São Paulo, Comitê Técnico CT206 Meio Ambiente (IBRACON), 1999, p. 56-67.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da queima de biomassa: Aplicações e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2154-2165, Niterói, jul. 2015. Disponível em: < <http://www.uff.br/rvq> >. Acesso em: 28 set. 2016.

CAMELO, D. L.; SILVA, D. N.; SOUZA, P. S. L.; MARTINS, M. L. Contribuição ao estudo de aproveitamento da cinza da casca da castanha-do-Pará como material pozolânico. Congresso Brasileiro do Concreto, 47. **Anais...** Recife: IBRACON, 2005.

CARDOSO, B. M. **Uso da biomassa como alternativa energética**. (2012). Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia elétrica) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CHANDLER, A.; EIGHMY, T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O.; KOSSON, D.; SAWELL, S.; VAN DER SLOOT, H.; VEHLLOW, J. **Municipal solid waste incinerator residues**. Amsterdam: Elsevier, 1997.

CINCOTTO, M. A. Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil. In: **Tecnologia de Edificações**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1988, p. 71-74.

CINCOTTO, M. A.; AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. Optimization of rice husk ash production. In: SOBRAL, H. S. (Ed.). **Vegetable plants and their fibers as building materials**. London: Chapman and Hall, 1990.

CINCOTTO, M. A.; BATTAGIN, A. F.; AGOPYAN, V. **Caracterização de escória granulada de alto forno e seu emprego como aglomerante e agregado**. São Paulo: IPT, 1992.

CINCOTTO, M. A.; KAUPATEZ, R. Z. Seleção de materiais quanto à atividade pozzolânica. In: **Tecnologia de Edificações**. São Paulo: Pini/ IPT, 1988.

COELHO, A. M. S. **Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2010.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Florestas plantadas: oportunidades e desafios da indústria de celulose e papel no caminho da sustentabilidade**. Brasília: CNI, 2012.

COOK, D. J. Rice husk ash. In: SWAMY, R. N. (ed.), **Concrete Technology and design**, v. 3, Cement Replacement materials, London: Blackie and Son Ltd., 1986.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. (2006). Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia e Materiais) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozzolânica**. (2009). Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CUNHA, A. C. **Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade de FCC como material pozzolânico**. (2012). Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais para concreto estrutural**. In: Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, 2005. p. 345 – 379.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 53. **Anais...** Florianópolis: IBRACON, 2011.

DANA, J. D. **Manual of mineralogy**. Revisão Klein, C.; HURLBULT Jr., C. S. New York: John Wiley & Sons, 1993.

DEMEYER, A.; NKANA, J. C. V.; VERLOO, M. G. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 287-295, New York, may 2001.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. DNER-ME 093/94 **Solos** – determinação da densidade real. Método de Ensaio. Brasília: DNER, 1994.

DIAS, D. A. C. M. **Estudo da valorização de cinzas de biomassa na produção de materiais para a construção de recifes artificiais**. (2011). Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa., Portugal, 2011.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 121-127, New York, feb. 2010.

ELINWA, A. U.; MAHMOOD, Y. A. Ash from timber waste as cement replacement material. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 2, p. 219-222, New York, abr. 2002.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanço Energético Nacional 2017:** Ano base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2017. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf>. Acesso em: 17 set. 2017.

ESPING, O. Methods of characterization of fillers and fines for self-compacting concrete. Ed. WALLEVIK, O.; NIELSSON, I. In: International Rilem Symposium on Self-compacting concrete, 3., 2003, Reykjavik. **Proceedings...** France: Rilem Publications, 2003.

FARIA FILHO, J.; ROLIM, J. S.; TOLEDO FILHO, R. D. Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.4, n. 3, p.437-444, Campina Grande, set./ dez. 2000.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO; CÂMARA DE CONCILIAÇÃO, MEDIAÇÃO E ARBITRAGEM. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa.** São Paulo: FIESP/CIESP, 2001.

FERRAZ, E.; ANDREIJKOVIČOVÁ, S.; SILVA, A. S.; ROCHA, F.; VELOSA, A. L. Utilização do ensaio de Chapalle modificado para avaliação da reactividade pozolânica de metacaulinos. In: Congresso Português de Argamassas e ETICS, 4., 2012, Coimbra. **Comunicações...** Coimbra: Associação Portuguesa de Fabricantes de Argamassas e ETICS, 2012. Disponível em: <http://www.apfac.pt/congresso2012/comunicacoes/Paper%2098_2012.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2017

FOELKEL, C. Resíduos sólidos industriais do processo de fabricação de celulose kraft de eucalipto. Parte 5: Resíduos minerais. **Eucalyptus online Book & Newsletter.** Grau Celsius, 2011. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>>. Acesso em: 20 set. 2016.

FOELKEL, C. Utilização da biomassa do eucalipto para produção de calor, vapor e eletricidade. Parte 2: Geração de calor, vapor e eletricidade. **Eucalyptus online Book & Newsletter.** Grau Celsius, 2016. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>>. Acesso em: 20 set. 2016.

FONSECA, G. C. **Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil:** uma abordagem epistêmica. (2010). Dissertação (Mestrado em Construção civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

GÁS SERVICE INDUSTRIAL. Equipamentos industriais. **Fornalhas à cavaco.** Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <<http://www.gasserviceindustrial.com.br/>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

GASTALDINI, A. L. G.; ISAIA, G. C. Efeitos de misturas compostas de pozolanas e escórias na permeabilidade a cloretos. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 15. **Anais...** Maceió: ENTAC, 2014. Disponível em: <http://www.infohab.org.br/entac2014/2000/Artigos/ENTAC2000_096.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2018.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica.** (1999). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GAVA, G. P.; PRUDÊNCIO JÚNIOR, L. R. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. Part 1. **Magazine of Concrete Research**, v. 59, n. 10, p. 729-734, [S.l.], dec. 2007a.

GAVA, G. P.; PRUDÊNCIO JÚNIOR, L. R. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. Part 2. **Magazine of Concrete Research**, v. 59, n. 10, p. 735-741, [S.l.], dec. 2007b.

GLUITZ, A. C.; MARAFÃO, D. **Utilização da cinza da madeira de eucalipto na substituição parcial do cimento Portland em argamassa.** (2013). Trabalho de Conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares.** (2014). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção civil) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

GONÇALVES, J. P. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos.** (2000). Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

GONÇALVES, J. P. Utilização do resíduo da indústria cerâmica para produção de concretos. **Rem: Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 60, n. 4, p. 639-644, dez. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672007000400009&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 17 fev. 2018.

GUNTHER, W. M. R. Minimização de resíduos e educação ambiental. In: Seminário Nacional de Resíduos Sólidos e Limpeza Pública, 7. Curitiba, 2000. **Anais...** Curitiba, 2000.

HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1525-1536, New York, nov. 1998.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto.** (2008). Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V. A.; MEDEIROS, M. H. F. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado.** **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, Rio de Janeiro, jun. 2017. Disponível em: <<https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/13764/9416>>. Acesso em: 11 out. 2017.

INTERNATIONAL PAPER DO BRASIL. **Caldeira de biomassa: autossuficiência energética e sustentabilidade do negócio.** Prêmio Fiesp – Mérito ambiental 2015. Mogi Guaçu, 2015.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial.** São Paulo: Giz Editorial, 2005.

JAHREN, P. **Greener concrete** – What are the options? The CO₂ Case. Report n. STF-A03610. SINTEF, Trondheim, Norway, aug. 2003.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR.; T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, New York, mar. 1998.

JOHN, V. M. J. Panorama sobre a reciclagem de resíduos na construção civil. In: Seminário desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil, 2., São Paulo, 1999. **Anais...** São Paulo, IBRACON, 1999, p.44-55.

JOHN, V. M. J. **Reciclagem de resíduos na construção civil** – contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento. (2000). Tese (livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. (ed.), **Tecnologias e Materiais Alternativos de Construção**, 1 ed., capítulo 6. Campinas: UNICAMP, 2003.

KAWABATA, C. Y. **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para construção rural**. (2008). Tese (Doutorado em Qualidade e Produtividade Animal) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008.

KHAN, A. A.; JONG, W.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21-50, New York, jan. 2009.

KIELING, A. G. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. (2009). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009.

KREIKER, J.; ANDRADA, C.; POSITIERI, M.; GATANI, M.; CRESPO, E. Q. Study of peanut husk ashes properties to promote its use as supplementary material in cement mortars. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 7, n. 6, São Paulo, nov./dez. 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S198341952014000600001>. Acesso em: 7 ago. 2018.

LAPA, J. S. **Patologia, recuperação e reparo das estruturas de concreto**. (2008). Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

LIMA, S. A. **Análise da viabilidade do uso de cinzas agroindustriais em matrizes cimentícias**: estudo de caso da cinza da casca da castanha de caju. (2008). Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008.

LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; ALMEIDA, F. C. R.; SANTOS, W. N. Estudo da condutividade térmica de concretos confeccionados com a cinza do bagaço da cana de açúcar. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 13., 2010, Canela. **Anais eletrônicos...** Canela: ENTAC, 2010. Disponível em: <<http://www.infohab.org.br/entac2014/2010/arquivos/347.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2016.

LOO, S. V.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass combustion and co-firing**. Londres: Earthscan, 2008.

LUXAN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapide evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 1, p. 63-68, New York, jan. 1989.

MALHOTRA, V. M.; CARETTE, G. G.; BREMNER, T. W. **Durability of concrete containing supplementary cementing materials in marine environment**. United States of America: Special Publication, 1987. Disponível em: <<https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal/m/details/id/209>>. Acesso em: 11 maio 2018.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

MALQUORI, G. **Portland-Pozzolan Cement**. In: International symposium on the chemistry of cement, 4. Washington, D. C.: Paper VIII-3, 1960.

MANNAN, M. A.; GANAPATHY, C. Concrete from an agricultural waste oil-palm shell (OPS). **Building & Environment**, v. 39, n. 4, p. 441-448, New York, apr. 2004.

MANSUR, H. S. **Biomateriais**. Capítulo 7, Técnicas de Caracterização de Materiais. Versão pré-editorial, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7/part01.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2017.

MARÍNGOLO, V. **Clínquer Coprocessado**: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento. (2001). Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná**. (2006). Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MASSAZZA, F. Pozzolanic cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 15, n. 4, p. 185-214, New York, 1993.

MAURY, M. B.; BLUMENSCHIN, R. N. Produção de cimento: impactos à saúde e ao meio ambiente. **Sustentabilidade em debate**, v. 3, n. 1, p. 75-96, Brasília, jan./jun. 2012.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, New York, may 2002.

MEHTA, P. K. Properties of cements made from rice husk ash. **Journal of American Concrete Institute**, v. 74, n. 9, p. 440-442, Detroit, set. 1977.

MEHTA, P. K.; FOLLIARD, K. J. **Rice husk ash** – A unique supplementary cementing material: durability aspects. United States of America: Special Publication, 1995. Disponível em: <<https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal/m/details/id/968>>. Acesso em: 7 abr. 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. Second edition. United States of America: Pearson Education, 2003.

MOOSBERG-BUSTNES, H. Characterization of filler. In: WALLEVIK, O.; NIELSSON, I. (Ed.). International Rilem Symposium on self-compacting concrete, 3., 2003, Reykjavik. **Proceedings...** France: Rilem Publications, 2003.

MORA, N. D. **Apostila de materiais elétricos**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Foz do Iguaçu: UNIOESTE, 2010.

MORAES, F. A. B. Uso de caldeira de biomassa e turbo gerador. **Revista da Madeira**, v. 24, n. 135, p. 38-42, [S.l.] maio 2013. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/revista/damarevismateria.php?num=1671&subject=CalCaldei&title=Uso%20de%20caldeira%20de%20biomassa%20e%20turbo%20gerador>>. Acesso em: 6 out. 2016.

MOTHÉ, L. P. **Avaliação das condições ideais para a produção de metacaulinita através da análise da sua atividade pozolânica**. (2004). Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2004.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: Pini, 1997.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Caracterização Energética da Biomassa Vegetal. BARRETO, E. J. F. (Coord). **Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida**: Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. p. 52-63.

NOLASCO, A. M.; GUERRINI, I. A.; BENEDETTI, V. Uso de resíduos urbanos e industriais como fontes de nutrientes e condicionadores de solos florestais. In: GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI, V. (Ed.). **Nutrição e fertilização florestal**. Piracicaba: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 2000. p. 386-414.

OHLSTRÖM, M.; JOKINIEMI, J.; HOKKINEN, J.; MAKKONEN, P.; TISSARI, J. Views and Conclusions from the FINE Particles – Technology. Environment and Health Technology Programme. In: HERRING, P. (ed.). **Combating Particulate Emissions in Energy Generation and Industry**. Finland: Tekes, 2006.

OLIVEIRA, R. F.; FURLAN JÚNIOR, J.; TEIXEIRA, L. B. **Composição química de cinzas de caldeira da agroindústria do dendê**. Comunicado Técnico, 155. Belém: Embrapa, 2006.

PAES, A. T. O que fazer quando a distribuição não é normal? Instituto Israelita Albert Einstein, **Einstein**: Educ Contin Saúde, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 3-4, 2009. Disponível em: <http://apps.einstein.br/revista/arquivos/PDF/1173-ECv7n1_3-4.pdf>. Acesso em: 7 maio 2018.

PARROT, L. J.; GEIKER, M.; GUTTERIDGE, W. A.; KILLOH, D. Monitoring Portland cement hydration: comparison of methods. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 6, p. 919-926, New York, nov. 1990.

PASSUELO, A. **Análise de parâmetros influentes na cromaticidade e no comportamento mecânico de concretos à base de cimento branco**. (2004). Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PAULA, M. O. **Potencial da cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. (2006). Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

PENTTALA, V.; KOMONEN, J. Effects of aggregate and microfillers on the flexural properties of concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 9, n. 179, p. 81-97, Londres, jun. 1997.

PINTO, J. C. F. **Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado**. (2011). Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2011.

PONTES, J. M. P. N. **Reatividade de pozolanas para argamassas e betões**. (2011). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

POTGIETER, J. H.; STRYDOM, C. A. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 11, p. 1613-1617, New York, nov. 1996.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. (2006). Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

POWERS, M. C. A new roundness scale for sedimentary particles. **Journal of Sedimentary Research**, v. 23, n. 2, p. 117-119, jun. 1953.

PRADO, T. G. F. **Externalidades no ciclo produtivo da cana-de-açúcar com ênfase na produção de energia elétrica**. (2007). Dissertação (Mestrado em Energia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

QUAAK, P.; STASSEN, H.; KNOEF, H. **Energy from Biomass: a Review of Combustion and Gasification Technologies**. Washington: The World Bank, 1999.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland** - estudo em pasta. (2008). Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAJAMMA, R.; BALL, R. J.; TARELHO, L. A.; ALLEN, G. C.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1049-1060, New York, dec. 2009.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÉRE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'activité pouzzolanique dos constituents secondaries. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 7., 1980, Paris. **Anais...** Paris: École des Mines de Douai, 1980.

REGO, J. H. S. **Viabilidade técnica da utilização da cinza de casca de arroz produzida sem controle de temperatura como adição mineral ao cimento**. (2001). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

REGO, J. H. S. **As cinzas de casca de arroz (CCA's) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento** – aspectos de microestrutura das pastas. (2004). Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

RESENDE, D. S. **Estudo do efeito da incorporação de cinzas de cavaco de eucalipto como material cimentício suplementar**. (2013). Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, 2013.

RIBEIRO, F. S.; OLIVEIRA, S.; REIS, M. M.; SILVA, C. R. S.; MENEZES, M. A. C.; DIAS, A. E. X. O.; MOREIRA, J. C.; KURYIAMA, G. S. Processo de trabalho e riscos para a saúde dos trabalhadores em uma indústria de cimento. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, n. 5, p. 1243-1250, Rio de Janeiro, set./out. 2002.

ROCHA, J. C.; CHERIAF, M. Aproveitamento de resíduos na construção. In: **Utilização de resíduos na construção habitacional**. ROCHA, J. C.; JOHN, V. M. (Ed.). Coletânea Habitare, v. 4, Porto Alegre: ANTAC, 2003.

RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu**. (2004). Tese (Doutorado em Engenharia civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

RODRIGUES, T. O.; CALDEIRA-PIRES, A.; LUZ, S.; FRATE, C. A. **Avaliação do ciclo de vida da produção de biodiesel de dendê**. Canal Ciência, Portal de Divulgação Científica e Tecnológica, 2015. Disponível em: <<http://www.canalciencia.ibict.br/pesquisa/0273-Avaliacao-do-ciclo-de-vida-da-producao-de-biodiesel-de-dende.html>>. Acesso em: 11 de mar. 2017.

RONDON, O. C. **Atividade pozolânica de blocos cerâmicos produzidos em laboratório**. (2007). Tese (Doutorado em Engenharia civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RSTUDIO, Inc. GNU Affero General Public License v3. Version 1.1.447. [S.l.]:[S.n.], 2018.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441-454, New York, dec. 2001.

SAFIUDDIN, M.; JUMAAT, M. Z.; SALAM, M. A.; ISLAM, M. S.; HASHIM, R. Utilization of solid wastes in construction materials. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, n. 13, p. 1952-1963, [S.l.], out. 2010. Disponível em: <<http://www.academicjournals.org/IJPS>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

SALAS, J. S.; CASTILHO, P.; ROJAS, M. I. S.; VERAS, J. Empleo de cenizas de cáscara de arroz como adiciones en morteros. **Materiales de Construcción**, v. 36, n. 203, p. 21-39, Madrid, jul./ago./set. 1986.

SALES, F. A. **Estudo da atividade pozolânica de micropartículas de vidro soda-cal, incolor e âmbar, e sua influência no desempenho de compostos de cimento Portland**. (2014). Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SANTOS, F. J.; GOLDSTEIN JUNIOR, L. Experimental aspects of biomass fuels in a bubbling fluidized bed combustor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 9-10, p. 1541-1549, New York, sept. 2008.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. (2006). Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SATA, V.; JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K. Utilization of palm oil fuel ash in high-strength concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 16, n. 6, p. 623-628, Reston, dec. 2004.

SCHNEIDER, J. A. **Penetração de cloretos em concreto com escória de alto forno e ativador químico submetidos a diferentes períodos de cura**. (2005). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v.41, n. 7, p.651-665, New York, july 2011.

SEBASTIANY, L. D. **Avaliação de métodos de determinação do potencial pozolânico de resíduos da indústria de cerâmica vermelha**. (2014). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2014.

SHEINN, D.; HO, D. W. S.; TAM, C. T. Effect of particle shape on paste rheology of SCC. Ed. WALLEVIK, O.; NIELSSON, I. In: International Rilem Symposium on Self-compacting concrete, 3. 2003. Reykjavik. **Proceedings...** France: Rilem Publications, 2003.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista Estado da Paraíba**. (2011). Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, F. G.; LIBORIO, J. B. L. A importância da seleção de materiais para concreto de elementos estruturais submetidos à ação de cloretos. In: Encontro Nacional de Pesquisa Projeto, Produção em concreto pré-moldado, 1., 2005, São Carlos. **Anais eletrônicos...** São Carlos: SET – EESC – USP, 2005. Disponível em: < http://www.set.eesc.usp.br/1enpppcpm/cd/conteudo/trab_pdf/144.pdf>. Acesso em: 03 jun. 2017.

SILVA, M. G.; SOUZA, F. L. S.; SILVA, V. G. Reciclagem da cinza da casca de eucalipto e entulho de obra em componentes da construção. In: JOHN, V. M.; CAVALCANTE, J. R. (Coord.). Workshop sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil, São Paulo. **Anais...** São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996.

- SILVA, N. G.; CAMPITELI, V. C. Influência dos finos e da cal nas propriedades das argamassas. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 11., 2006, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ENTAC, 2006, p. 4349-4358.
- SILVEIRA, A. A. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos.** (1996). Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- SILVEIRA, D. A. **Influência da substituição parcial do cimento Portland pela cinza do bagaço de cana de açúcar (CBC) residual no concreto.** (2010). Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.
- SILVEIRA, R. C.; ALMEIDA, A. M. M. **Projeto e operação dos fornos elétricos de redução.** São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1987.
- SIMÃO, L.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; PEREIRA, F. R.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. Caracterização de resíduos sólidos do setor de papel e celulose para uso em materiais cimentícios. In: **Fórum Internacional de resíduos sólidos**, 6. São José dos Campos, 2015.
- SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1485-1488, New York, sept. 2000.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Analytical Chemistry an Introduction.** 6 ed., 1994, cap.6, p. 96-117
- SOUZA, G. N.; FORMAGINI, S.; CUSTÓDIO, F. O.; SILVEIRA, M. M. Desenvolvimento de argamassas com substituição parcial do cimento Portland por cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. Congresso Brasileiro do Concreto, 49. **Anais...** São Paulo: IBRACON, 2007.
- STAPPE, J. L.; BALLONI, E. A. **O uso de resíduos da indústria de celulose como insumos na produção florestal.** IPEF, n. 40, p. 33-37, dez. 1988.
- ST JOHN, D. A. The dispersion of silica fume. In: Material's research Society's Symposium on mechanisms of chemical degradation of cement-based systems, 1995, Boston. **Proceedings...** London: Materials Research Society, 1997.
- SWAMY, R. N. Fly ash and slag: standards and specifications – help or hindrances? **Materials and Structures**, v. 26, n. 10, p. 600-613, [S.l.], dez. 1993.
- TANGCHIRAPAT, W.; JATURAPITAKKUL, C.; CHINDAPRASIRT, P. Use of palm oil fuel ash as a supplementary cementitious material for producing high-strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2641-2646, New York, jul. 2009.
- TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland.** (2006). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2006.
- TAY, J. H.; SHOW, K. Y. Utilization of ashes from oil-palm wastes as cement replacement material. **Water and Science Technology**, v. 34, n. 11, p. 185-192, New York, nov. 1996.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry.** London: Academic Press, 1990.
- THOMAS, M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. **Cement and Concrete Research**, v.41, n. 12, p. 209–216, New York, dec. 2011.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 276-281, New York, mar. 2012.

TRISTÃO, F. A. **Influência dos parâmetros texturais das areias nas propriedades das argamassas mistas de revestimento.** (2005). Tese (Doutorado em Engenharia civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

VELTEN, R. Z.; SANT'ANA, A. P.; LIMA, D. C.; SILVA, C. H. C.; CARVALHO, C. A. B.; COUTO, L. G.; MACHADO, C. C. Caracterização mecânica de misturas solo-escória de alto forno granulada moída para aplicações em estradas florestais. **Revista Árvore**, v. 30, n. 2, p. 235-240, Viçosa, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rarv/v30n2/a10v30n2.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2018.

VETEC QUIMICA FINA LTDA. Reagentes analíticos/ reagentes. Catálogo Vetec Química. Vetec: Rio de Janeiro, [2009].

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas.** (2012). Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. **A atuação do BNDES nos setores de florestas plantadas, painéis de madeira, celulose e papéis: o período 2001-2010.** BNDES Setorial 34, p.133-172. Rio de Janeiro, 2011.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. A indústria de papel e celulose. In: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (Brasil). **BNDES 60 anos: perspectivas setoriais.** Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012. p. 334-381.

WALKER, R; PAVÍA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes. **Materials and Structures**, v. 44, n. 6, p. 1139-1150, jul. 2011.

WEBER, S. L. **Metodologia para obtenção de sílica de elevada reatividade para uso em concreto de alto desempenho a partir do processamento de cinza de casca de arroz.** (2001). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

WEE, T. H.; SURYAVANSHI, A. K.; TIN, S. S. Evaluation of Rapid Chloride Permeability Test (RCPT) Results for concrete containing mineral admixtures. **Materials Journal**, v. 97, n. 2, p. 221-232, New York, mar.-apr. 2000.

WINSLOW, D. N.; COHEN, M. D.; BENTZ, D. P.; SNYDER, K. A.; GARBOCZI, E. J. Percolation and pore structure in mortars and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 1, p. 25-37, New York, jan. 1994.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas.** (1989). Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1989.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico.** (1993). Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia). Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993a.

ZAMPIERI, V. A. Determinação da atividade pozolânica: Avaliação crítica e proposição de uma metodologia alternativa. In: Congresso Brasileiro do Cimento, 3., v. 1, 1993, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: CBC, 1993b.

APÊNDICE A - Demonstração dos cálculos para expressão da massa específica pela norma DNER-ME 093/94.

Para a determinação da massa específica da cinza de caldeira de biomassa de celulose e do hidróxido de cálcio, a partir do procedimento estipulado pela norma DNER-ME 093/94, foi utilizada a equação (5), conforme prescreve a referida regulamentação técnica.

$$D_t = \frac{P_2 - P_1}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)} \quad (5)$$

Onde:

D_t – densidade real da amostra à temperatura t ;

P_1 – peso do picnômetro vazio e seco, em gramas;

P_2 – peso do picnômetro mais amostra, em gramas;

P_3 – peso do picnômetro mais amostra e água, em gramas;

P_4 – peso do picnômetro mais água, em gramas;

Assim, a Tabela 37 indica os resultados encontrados para duas determinações realizadas para a cinza de caldeira de biomassa de celulose.

Tabela 37 - Determinações da densidade para cinza de caldeira de biomassa de celulose.

	T (° C)	P1 (g)	P2 (g)	P3 (g)	P4 (g)	D_t
Ensaio 1	26,1	38,78	52,92	102,23	93,87	2,446
Ensaio 2	26,3	38,78	51,88	101,58	93,85	2,439

Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença entre os valores encontrados foi de 0,007, inferior à tolerância fixada pela norma de 0,009. Como o resultado é referido à água à temperatura de 20 ° C, os valores foram convertidos pela aplicação da equação (6)

$$D_{20} = k_{20} \times D_t \quad (6)$$

O fator de correção (k_{20}) utilizado, o qual é oriundo da razão entre a densidade relativa da água à temperatura (t) do ensaio e a densidade relativa da água a 20 °C, e consta de tabela presente na norma, foi calculado por interpolação de valores. Desta feita, para ambos os ensaios o número encontrado foi 0,9985.

Tabela 38 - Densidade real da cinza de caldeira de biomassa de celulose referida à temperatura de 20 °C.

	D_t	D_{20}
Ensaio 1	2,446	2,442
Ensaio 2	2,439	2,435

Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo, o resultado é obtido pela média das duas determinações, expresso em numeral com aproximação de centésimos na equação (7).

$$D_t = \frac{2,442 + 2,435}{2} = 2,44 \quad (7)$$

Uma vez que o resultado representa a densidade real e é expresso em um número adimensional, a partir dos valores obtidos e do conceito de densidade foi calculada a massa específica para os materiais. Portanto, para a determinação da referida propriedade física foi empregada a equação (8).

$$\gamma_g = \gamma_a \times \delta \quad (8)$$

Onde:

γ_g – massa específica da amostra, em g/cm³;

γ_a – massa específica da água, em g/cm³;

δ – densidade real da amostra à temperatura t;

A massa específica da água γ_a foi considerada para a temperatura de 20 °C, que corresponde a 0,9982 g/cm³. Portanto, a massa específica calculada para a cinza de caldeira de biomassa de celulose foi conforme a equação (9).

$$\gamma_g = 0,9982 \times 2,44 \therefore \gamma_g = 2,44 \text{ g/cm}^3 \quad (9)$$

A Tabela 39 indica os resultados encontrados para duas determinações realizadas para o hidróxido de cálcio.

Tabela 39 - Determinações da densidade para o hidróxido de cálcio.

	T (° C)	P1 (g)	P2 (g)	P3 (g)	P4 (g)	D _t
Ensaio 1	25,3	38,78	50,27	99,74	93,89	2,037
Ensaio 2	24,5	38,79	49,36	99,30	93,90	2,044

Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença entre os valores encontrados foi de 0,007, inferior à tolerância fixada pela norma de 0,009, analogamente à cinza de caldeira de biomassa de eucalipto. Para a expressão do resultado à temperatura da água de 20 °C foi aplicada a equação (8). O fator de correção (k_{20}) utilizado foi calculado por interpolação de valores. Logo, para o ensaio 1 o número encontrado foi 0,9988 e, para o ensaio 2, 0,9990.

Tabela 40 - Densidade real do hidróxido de cálcio referida à temperatura de 20 °C.

	D _t	D ₂₀
Ensaio 1	2,037	2,034
Ensaio 2	2,044	2,041

Fonte: Elaborado pelo autor.

A média das duas determinações, expressa em numeral com aproximação de centésimos, está indicada na equação (10).

$$D_t = \frac{2,034 + 2,041}{2} = 2,04 \quad (10)$$

A massa específica calculada para o hidróxido de cálcio foi conforme a equação (11), com a consideração da massa específica da água γ_a para a temperatura de 20 °C.

$$\gamma_g = 0,9982 \times 2,04 \therefore \gamma_g = 2,04 \text{ g/cm}^3 \quad (11)$$

APÊNDICE B - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal.

Na Tabela 41 estão discriminados os resultados obtidos para os ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal aos sete dias, conforme procedimento estipulado pela NBR 5751 (ABNT, 2015).

Tabela 41 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal com sete dias.

Traço	Corpo de prova	7 dias					
		Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Carga à compressão (kN)	Resistência (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)
TR	CP-R-01	49,6	102,7	0,67	0,35	0,35	2,8
	CP-R-02	49,4	104,4	0,65	0,34		
	CP-R-03	49,9	103,9	0,67	0,34		
	CP-R-04	50	100,3	0,71	0,36		
	CP-R-05	49,6	104	0,78	0,40*		
T09	CP-90-01	50	100,5	0,55	0,28	0,27	3,7
	CP-90-02	49,4	100,4	0,58	0,30*		
	CP-90-03	50	100,3	0,66	0,34*		
	CP-90-04	49,7	106,9	0,5	0,26		
	CP-90-05	49,9	103,9	0,51	0,26		
T08	CP-80-01	50	103,3	0,73	0,37	0,35	5,7
	CP-80-02	49,7	106,9	0,73	0,38		
	CP-80-03	50	103,3	0,64	0,33		
	CP-80-04	49,7	106,9	0,62	0,32		
	CP-80-05	50	104,2	0,58	0,30*		
T07	CP-70-01	49,9	107,2	0,65	0,33	0,34	2,9
	CP-70-02	50	100,3	0,78	0,40*		
	CP-70-03	49,9	103,9	0,67	0,34		
	CP-70-04	49,8	107,5	0,66	0,34		
	CP-70-05	49,8	107,3	0,64	0,33		
T06	CP-60-01	49,3	105,8	0,57	0,3	0,31	3,2
	CP-60-02	49,4	104,4	0,59	0,31		
	CP-60-03	49,9	103,9	0,6	0,31		
	CP-60-04	49,5	104,9	0,57	0,30		
	CP-60-05	49,4	105,0	0,59	0,31		
T05	CP-50-01	49,4	106,5	0,57	0,3	0,31	3,2
	CP-50-02	49,1	105,8	0,6	0,32		
	CP-50-03	50	100,3	0,55	0,28*		
	CP-50-04	49,9	103,9	0,59	0,30		
	CP-50-05	49,2	106,2	0,58	0,31		

Traço	Corpo de prova	7 dias					
		Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Carga à compressão (kN)	Resistência (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)
T04	CP-40-01	49,4	108,5	0,66	0,34	0,35	2,8
	CP-40-02	49,3	107,9	0,68	0,36		
	CP-40-03	49,6	107,7	0,67	0,35		
	CP-40-04	49,3	107,9	0,65	0,34		
	CP-40-05	49,4	108,5	0,55	0,29*		
T03	CP-30-01	49,4	106,5	0,65	0,34	0,34	2,9
	CP-30-02	49,1	105,8	0,65	0,34		
	CP-30-03	49,9	103,9	0,64	0,33		
	CP-30-04	49,2	106,2	0,66	0,35		
	CP-30-05	49,4	108,5	0,55	0,29*		

* Valores desconsiderados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 42 os resultados mostrados são para os ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal aos vinte e oito dias, de acordo com a supramencionada norma.

Tabela 42 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cal com vinte e oito dias.

Traço	Corpo de prova	28 dias					
		Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Carga à compressão (kN)	Resistência (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)
TR	CP-R-06	49,5	107,4	0,82	0,43	0,46	4,3
	CP-R-07	49,5	107,4	0,76	0,39*		
	CP-R-08	49,5	105	0,87	0,45		
	CP-R-09	49,7	106,1	0,93	0,48		
	CP-R-10	49,5	105	0,88	0,46		
T09	CP-90-06	49,8	107,5	0,39	0,20*	0,18	5,5
	CP-90-07	49,8	107,3	0,35	0,18		
	CP-90-08	49,9	107,2	0,34	0,17		
	CP-90-09	49,4	105	0,35	0,18		
	CP-90-10	49,3	105,8	0,36	0,19		
T08	CP-80-06	49,2	108,7	0,76	0,40	0,38	5,2
	CP-80-07	49,3	106,8	0,68	0,36		
	CP-80-08	49,6	107,4	0,56	0,29*		
	CP-80-09	49,5	107,4	0,7	0,36		
	CP-80-10	49,5	105	0,73	0,38		

Traço	Corpo de prova	28 dias					
		Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Carga à compressão (kN)	Resistência (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)
T07	CP-70-06	49,6	104,9	0,86	0,45*	0,36	5,5
	CP-70-07	49,7	104,1	0,75	0,39		
	CP-70-08	49,8	105,1	0,67	0,34		
	CP-70-09	49,7	104,1	0,68	0,35		
	CP-70-10	49,8	105,1	0,73	0,37		
T06	CP-60-06	49,3	105,8	1,08	0,57	0,58	1,7
	CP-60-07	49,5	104,9	1,09	0,57		
	CP-60-08	49,4	105	1,2	0,63*		
	CP-60-09	49,3	106	1,12	0,59		
	CP-60-10	49,7	104,1	1,15	0,59		
T05	CP-50-06	49,5	106	1,02	0,53	0,55	3,6
	CP-50-07	49,3	106	1,02	0,53		
	CP-50-08	49,4	105,6	1,09	0,57		
	CP-50-09	49,7	104,1	1,07	0,55		
	CP-50-10	49,4	105,6	0,99	0,52*		
T04	CP-40-06	49,3	105,8	0,9	0,47*	0,53	3,7
	CP-40-07	49,2	106,7	1,01	0,53		
	CP-40-08	50	100	1	0,51		
	CP-40-09	49	101	0,96	0,51		
	CP-40-10	49	100	1,03	0,55		
T03	CP-30-06	49,9	103	1,12	0,57	0,60	5,0
	CP-30-07	49,1	107	1,19	0,63		
	CP-30-08	50,8	104	1,5	0,74*		
	CP-30-09	49,8	102,7	1,11	0,57		
	CP-30-10	48,7	107,8	1,16	0,62		

* Valores desconsiderados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento.

Na Tabela 43 constam os resultados obtidos para os ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento Portland CP II-F, conforme procedimento estipulado pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

Tabela 43 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento Portland CP II-F.

Prova de argamassa com cimento Portland CP II F.							
Traço	Corpo de prova	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Carga à compressão (kN)	Resistência (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)
28 dias							
A	CP-01	49,6	102,7	66,8	34,57*	37,79	3,3
	CP-02	49,4	104,4	70,04	36,54		
	CP-03	49,9	103,9	75,66	38,69		
	CP-04	50	100,3	74,88	38,14		
B	CP-01	50	100,5	42,94	21,87	21,57	4,5
	CP-02	49,4	100,4	39,44	20,58		
	CP-03	50	100,3	42,64	21,72		
	CP-04	49,7	106,9	42,89	22,11		
63 dias							
A	CP-01	49	108	77,27	41	40,4	4,7
	CP-02	50	107	82,14	41,8		
	CP-03	49	107	66,04	35*		
	CP-04	50	107	75,54	38,5		
B	CP-01	50	106	45,82	23,3	22,70	3,5
	CP-02	50	108	45,07	23		
	CP-03	49	105	34,56	18,3*		
	CP-04	49	107	41,33	21,9		
90 dias							
A	CP-01	50	107	78,64	40,1*	35,9	5,0
	CP-02	49	106	70,34	37,3		
	CP-03	49	107	68,48	36,3		
	CP-04	50	106	66,86	34,1		
B	CP-01	49	108	44,73	23,7	23,20	2,1
	CP-02	50	107	45,43	23,1		
	CP-03	50	108	44,49	22,7		
	CP-04	50	107	45,48	23,2		

* Valores desconsiderados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 44 aparecem os resultados obtidos para os ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento Portland CP V, conforme procedimento estipulado pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

Tabela 44 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão simples dos corpos de prova de argamassa com cimento Portland CP V.

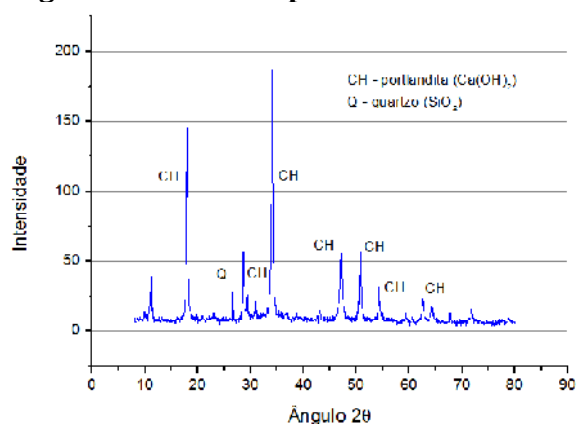
prova de argamassa com cimento Portland CP V.							
Traço	Corpo de prova	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Carga à compressão (kN)	Resistência (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)
28 dias							
A	CP-01	49,8	107,5	80,06	41,1	43,22	4,9
	CP-02	49,8	107,3	84,32	43,29		
	CP-03	49,9	107,2	88,51	45,26		
	CP-04	49,4	105	97,48	50,86*		
B	CP-01	49,2	108,7	50,25	26,43*	28,91	0,9
	CP-02	49,3	106,8	54,65	28,63		
	CP-03	49,6	107,4	56,05	29,01		
	CP-04	49,5	107,4	55,96	29,08		
63 dias							
A	CP-01	49,7	106	78,3	40,4*	44,8	5,8
	CP-02	50,5	106	94,22	47		
	CP-03	50,3	108	89,8	45,2		
	CP-04	49	107	79,62	42,2		
B	CP-01	50,5	107	50,23	25,1	26,50	5,2
	CP-02	49	107	52,17	27,7		
	CP-03	49	106	49,61	26,3		
	CP-04	50,7	107	54,26	26,9		
90 dias							
A	CP-01	50,2	106	82,61	41,7*	38,8	5,9
	CP-02	49,2	106	71,96	37,9		
	CP-03	50,4	106	82,05	41,1		
	CP-04	49,1	106	70,74	37,4		
B	CP-01	50,1	106	54,74	27,8*	24,80	4,0
	CP-02	50,2	106	51,03	25,8		
	CP-03	50,1	106	48,38	24,5		
	CP-04	50,1	106	47,56	24,1		

* Valores desconsiderados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

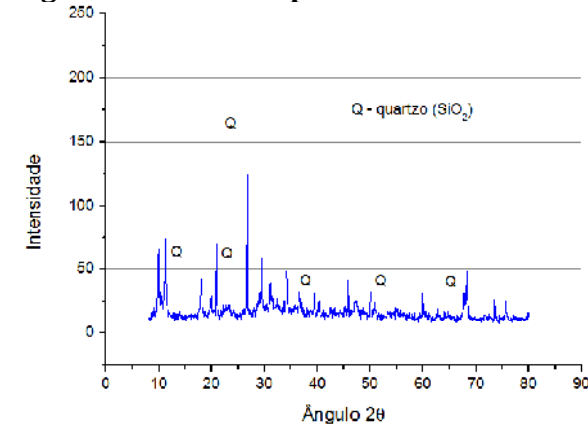
APÊNDICE D - Difratogramas de raios-X para as pastas de cal e CCBE nas idades de cura de 7 e 28 dias.

Figura 36 - DRX da pasta TR com 7 dias.



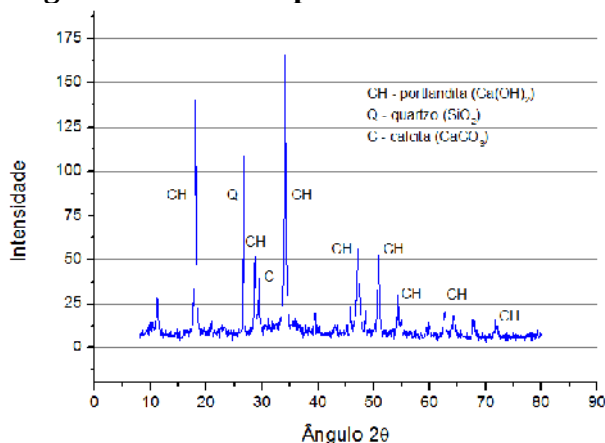
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 39 - DRX da pasta T09 com 28 dias.



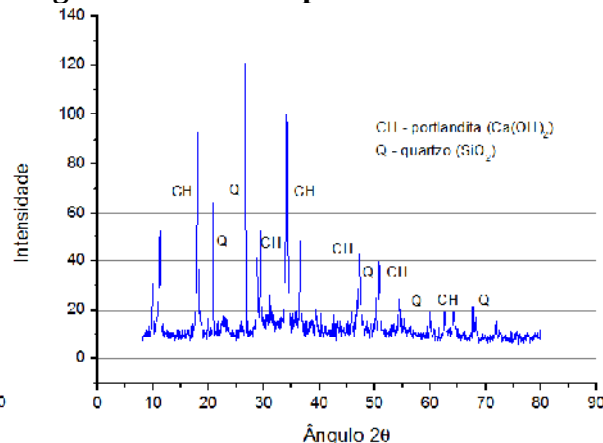
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 37 - DRX da pasta TR com 28 dias.



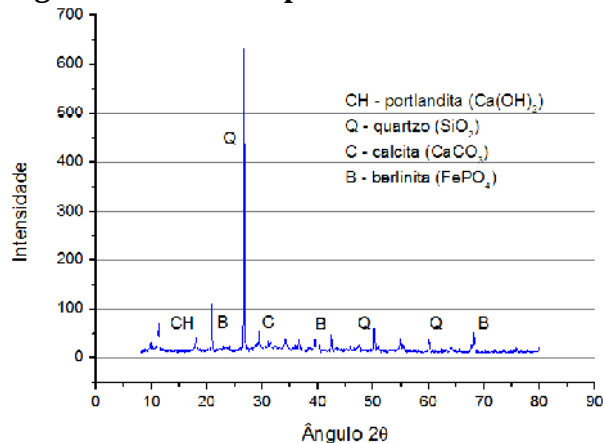
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 40 - DRX da pasta T08 com 7 dias.



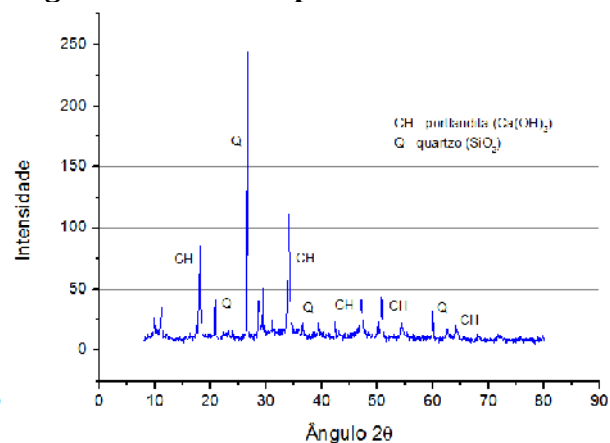
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 38 - DRX da pasta T09 com 7 dias.

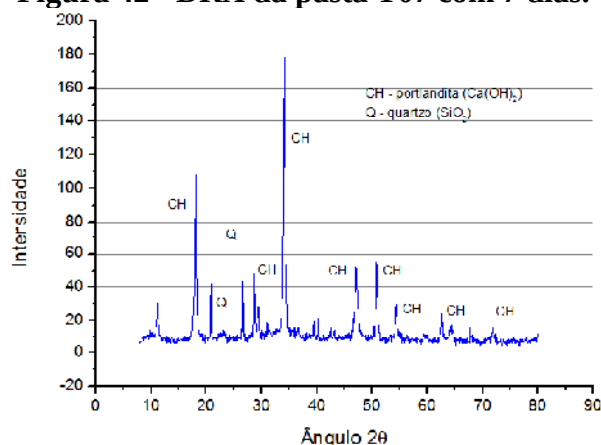


Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

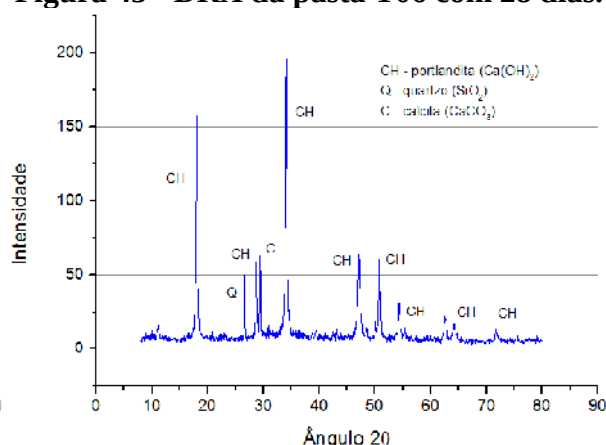
Figura 41 - DRX da pasta T08 com 28 dias.



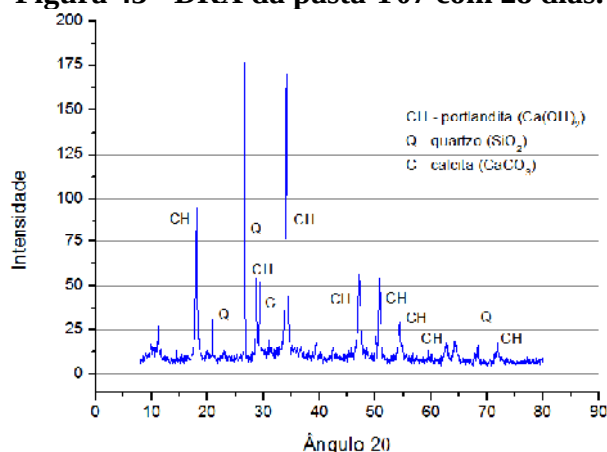
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 42 - DRX da pasta T07 com 7 dias.

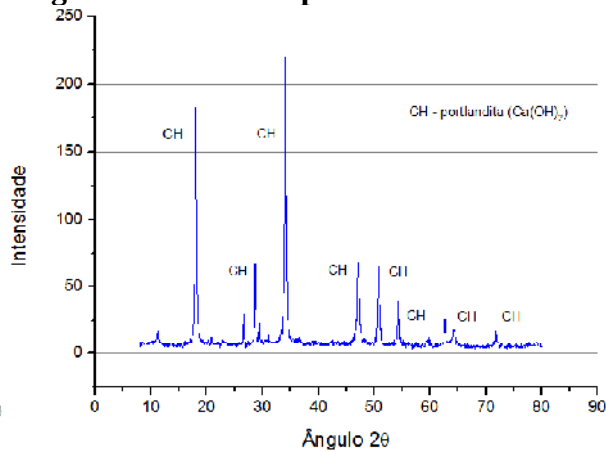
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 45 - DRX da pasta T06 com 28 dias.

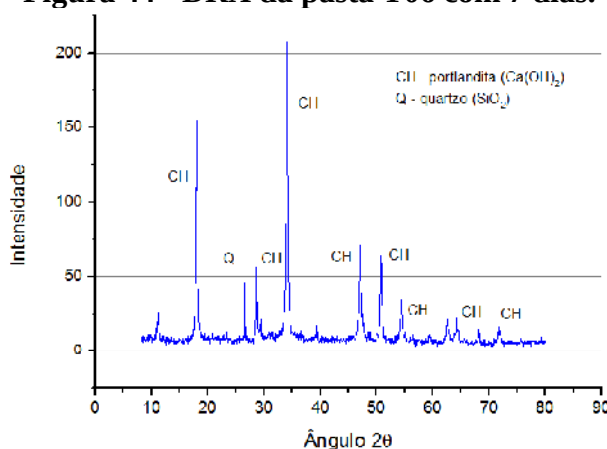
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 43 - DRX da pasta T07 com 28 dias.

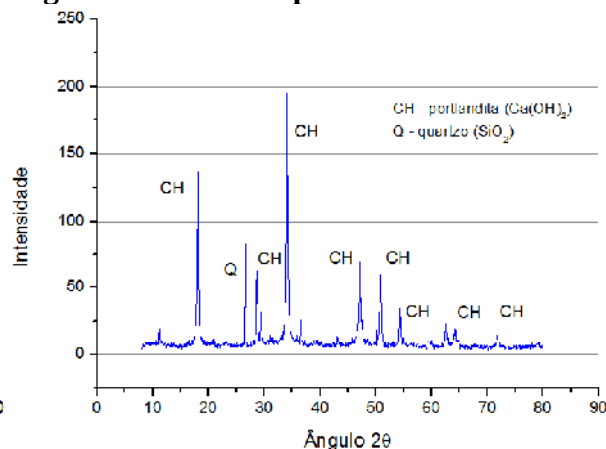
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 46 - DRX da pasta T05 com 7 dias.

Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

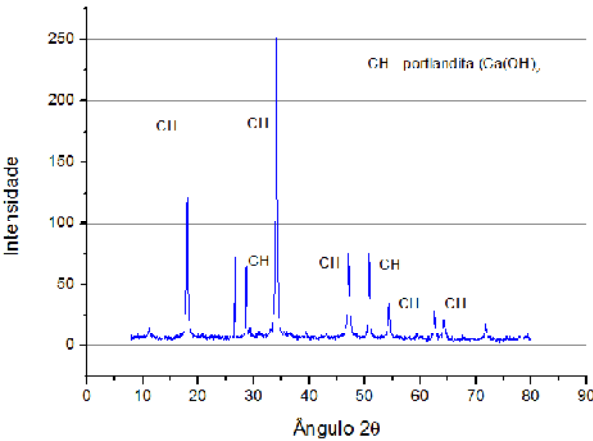
Figura 44 - DRX da pasta T06 com 7 dias.

Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 47 - DRX da pasta T05 com 28 dias.

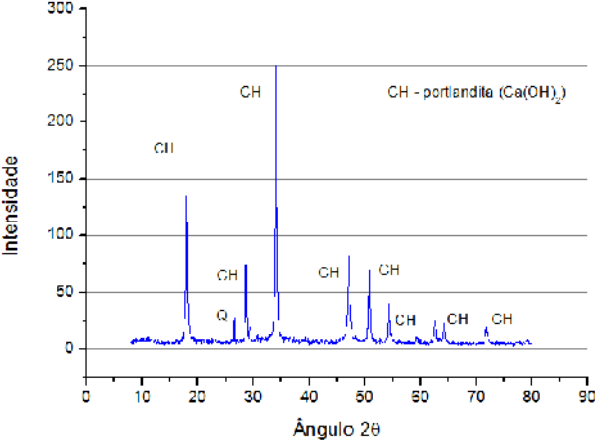
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 48 - DRX da pasta T04 com 7 dias.



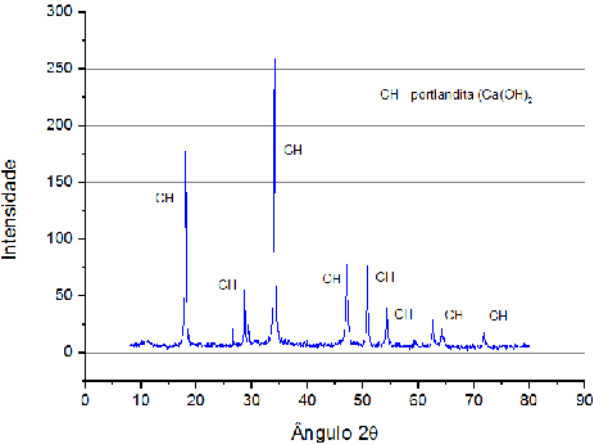
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 51 - DRX da pasta T03 com 28 dias.



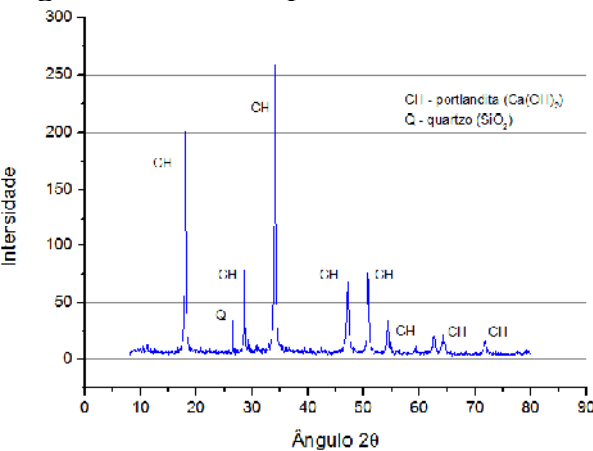
Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

Figura 49 - DRX da pasta T04 com 28 dias.



Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

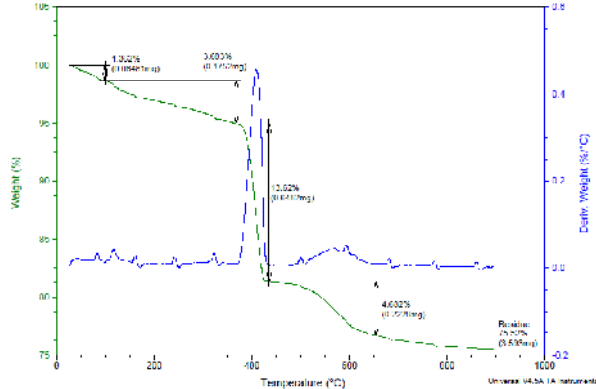
Figura 50 - DRX da pasta T03 com 7 dias.



Fonte: Difratorômetro modelo D2 Phaser, da marca Bruker.

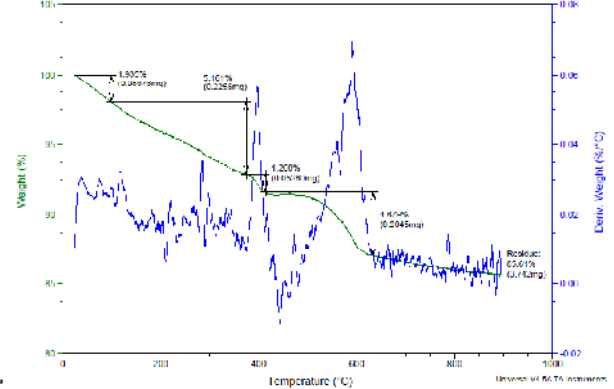
APÊNDICE E – Análises termogravimétricas para as pastas de cal e CCBE nas idades de cura de 7 e 28 dias.

Figura 52 - TG da pasta TR com 7 dias.



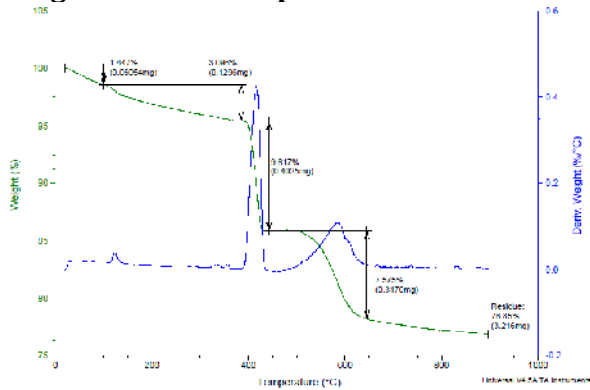
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 55 - TG da pasta T09 com 28 dias.



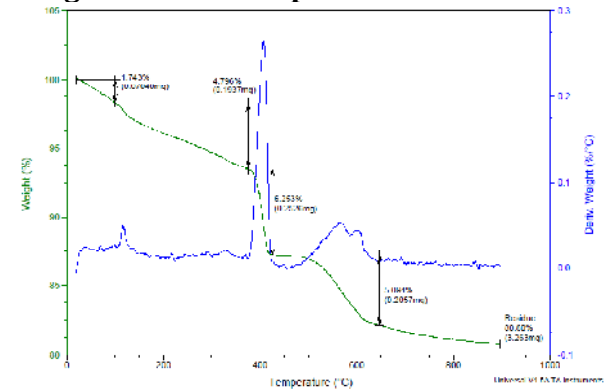
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 53 - TG da pasta TR com 28 dias.



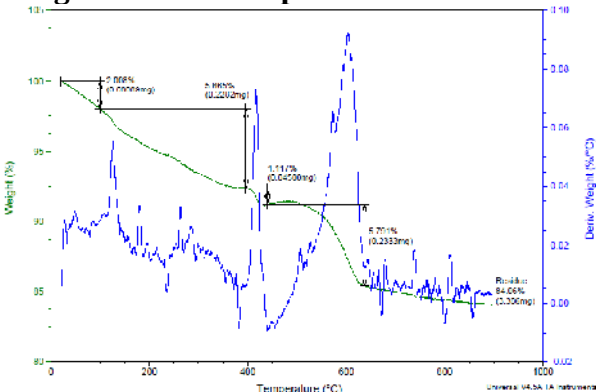
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 56 - TG da pasta T08 com 7 dias.



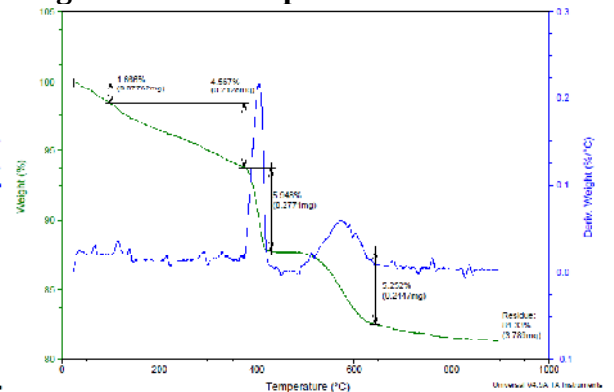
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 54 - TG da pasta T09 com 7 dias.

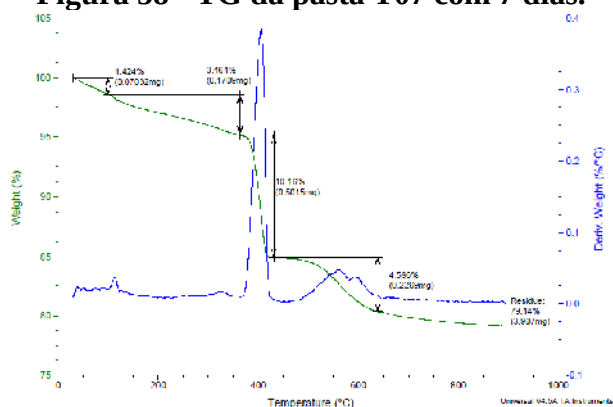


Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

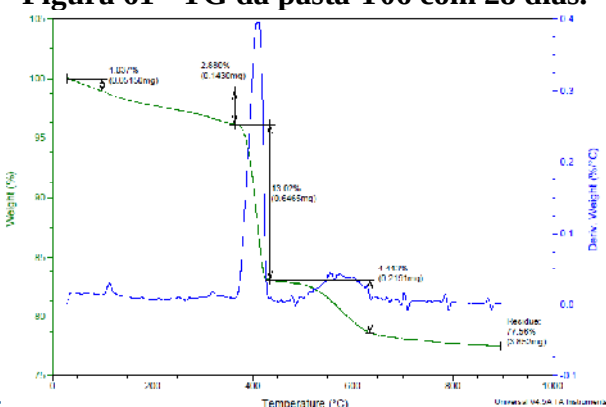
Figura 57 - TG da pasta T08 com 28 dias.



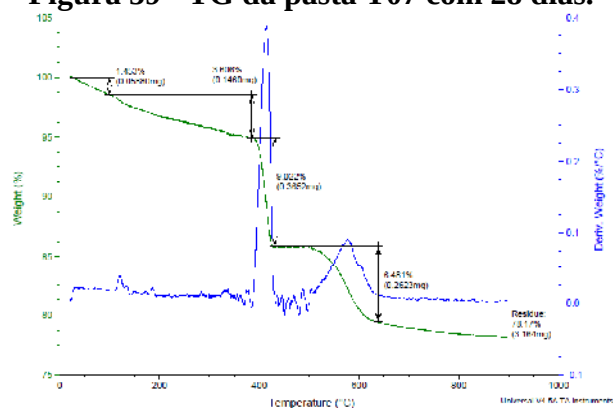
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 58 - TG da pasta T07 com 7 dias.

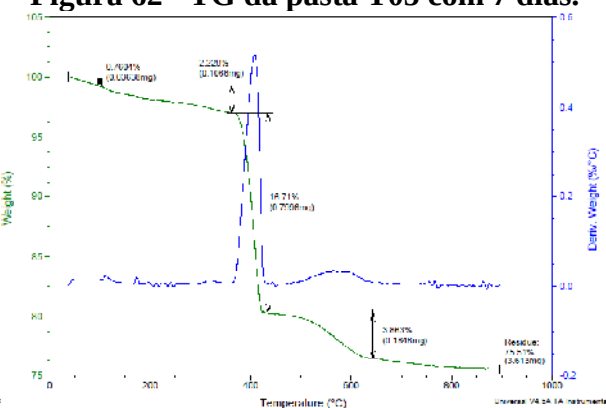
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 61 - TG da pasta T06 com 28 dias.

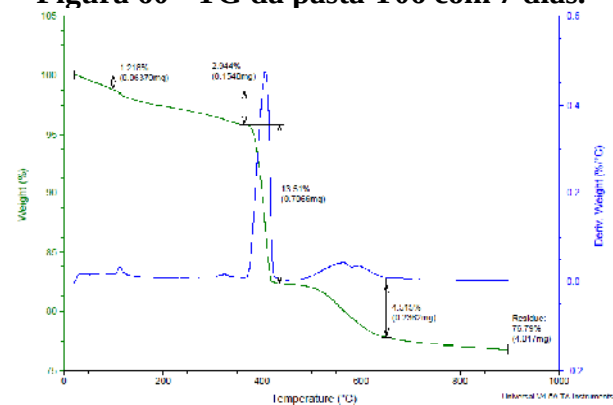
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 59 - TG da pasta T07 com 28 dias.

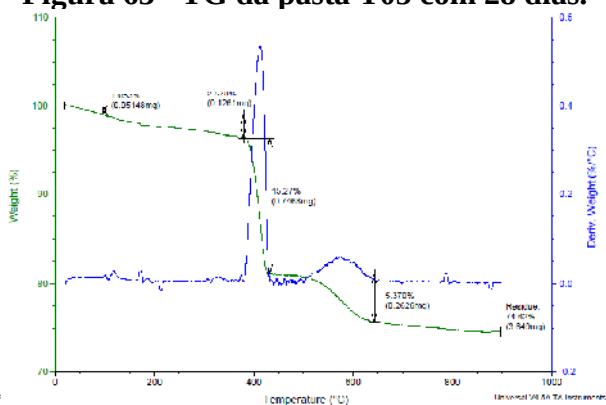
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 62 - TG da pasta T05 com 7 dias.

Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

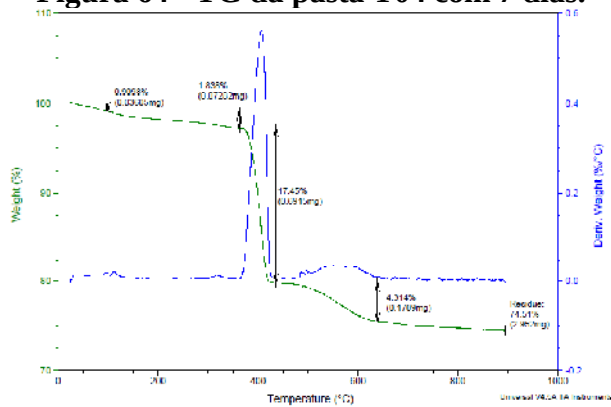
Figura 60 - TG da pasta T06 com 7 dias.

Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 63 - TG da pasta T05 com 28 dias.

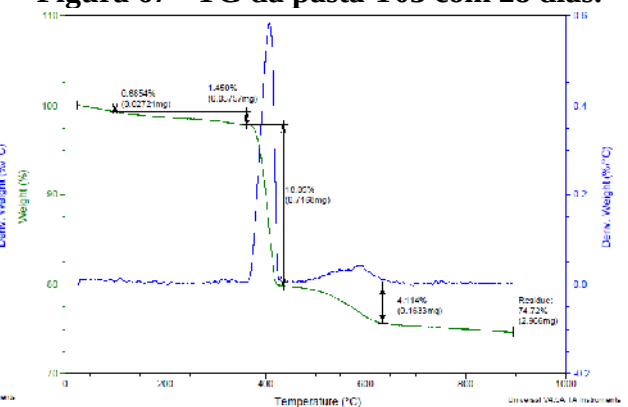
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 64 - TG da pasta T04 com 7 dias.



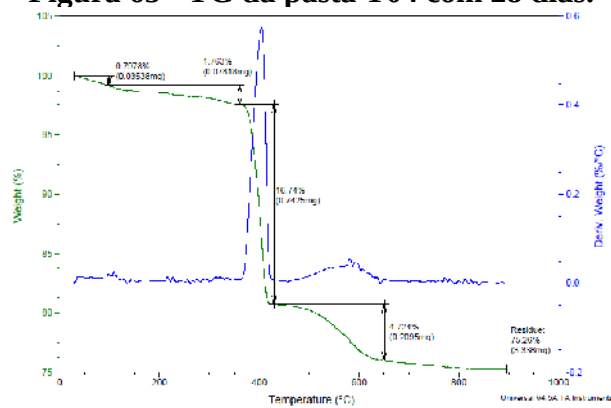
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 67 - TG da pasta T03 com 28 dias.



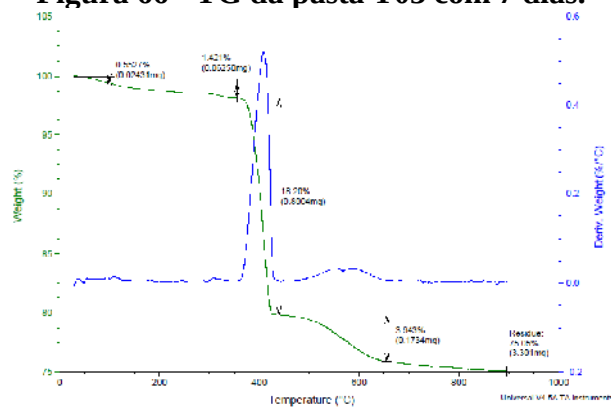
Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 65 - TG da pasta T04 com 28 dias.



Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

Figura 66 - TG da pasta T03 com 7 dias.



Fonte: TGA Q50 V20.13 Build 39 TA Instruments.

**APÊNDICE F – Resultados das análises estatísticas por meio do teste de Tukey da
diferença totalmente significativa.**

**Tabela 45 - Teste de Tukey para os resultados dos ensaios pelo método da NBR 5751 em
relação as dosagens.**

<i>Traços</i>	<i>Centro</i>	<i>Limite inferior</i>	<i>Limite superior</i>	<i>Valor P</i>
T04-T03	-0,032500000	-0,13751654	0,07251654	0,9761333
T05-T03	-0,042500000	-0,14751654	0,06251654	0,9041379
T06-T03	-0,040972222	-0,14302995	0,06108551	0,9077217
T07-T03	-0,120000000	-0,22501654	-0,01498346	0,0146982
T08-T03	-0,106250000	-0,21126654	-0,00123346	0,0454656
T09-T03	-0,251607143	-0,36030959	-0,14290470	0,0000000
TR-T03	-0,067500000	-0,17251654	0,03751654	0,4751691
T05-T04	-0,010000000	-0,11501654	0,09501654	0,9999878
T06-T04	-0,008472222	-0,11052995	0,09358551	0,9999953
T07-T04	-0,087500000	-0,19251654	0,01751654	0,1692109
T08-T04	-0,073750000	-0,17876654	0,03126654	0,3605793
T09-T04	-0,219107143	-0,32780959	-0,11040470	0,0000012
TR-T04	-0,035000000	-0,14001654	0,07001654	0,9641725
T06-T05	0,001527778	-0,10052995	0,10358551	1,0000000
T07-T05	-0,077500000	-0,18251654	0,02751654	0,2991760
T08-T05	-0,063750000	-0,16876654	0,04126654	0,5485808
T09-T05	-0,209107143	-0,31780959	-0,10040470	0,0000035
TR-T05	-0,025000000	-0,13001654	0,08001654	0,9948891
T07-T06	-0,079027778	-0,18108551	0,02302995	0,2435693
T08-T06	-0,065277778	-0,16733551	0,03677995	0,4815313
T09-T06	-0,210634921	-0,31648164	-0,10478820	0,0000016
TR-T06	-0,026527778	-0,12858551	0,07552995	0,9913012
T08-T07	0,013750000	-0,09126654	0,11876654	0,9998938
T09-T07	-0,131607143	-0,24030959	-0,02290470	0,0078162
TR-T07	0,052500000	-0,05251654	0,15751654	0,7627574
T09-T08	-0,145357143	-0,25405959	-0,03665470	0,0022583
TR-T08	0,038750000	-0,06626654	0,14376654	0,9390285
TR-T09	0,184107143	0,07540470	0,29280959	0,0000486

Fonte: Resultado da pesquisa.

Tabela 46 - Teste de Tukey para os resultados dos ensaios pelo método da análise termogravimétrica em relação as dosagens.

<i>Traços</i>	<i>Centro</i>	<i>Limite inferior</i>	<i>Limite superior</i>	<i>Valor P</i>
T04-T03	-0.01965	-0.04953849	0.01023849	0.2578742
T05-T03	-0.03230	-0.06218849	-0.00241151	0.0343853
T06-T03	-0.02130	-0.05118849	0.00858849	0.1986762
T07-T03	-0.02655	-0.05643849	0.00333849	0.0851055
T08-T03	-0.04735	-0.07723849	-0.01746151	0.0042479
T09-T03	-0.08735	-0.11723849	-0.05746151	0.0000875
TR-T03	-0.04105	-0.07093849	-0.01116151	0.0096687
T05-T04	-0.01265	-0.04253849	0.01723849	0.6693652
T06-T04	-0.00165	-0.03153849	0.02823849	0.9999960
T07-T04	-0.00690	-0.03678849	0.02298849	0.9691358
T08-T04	-0.02770	-0.05758849	0.00218849	0.0707559
T09-T04	-0.06770	-0.09758849	-0.03781151	0.0004640
TR-T04	-0.02140	-0.05128849	0.00848849	0.1955257
T06-T05	0.01100	-0.01888849	0.04088849	0.7823481
T07-T05	0.00575	-0.02413849	0.03563849	0.9881786
T08-T05	-0.01505	-0.04493849	0.01483849	0.5034024
T09-T05	-0.05505	-0.08493849	-0.02516151	0.0017098
TR-T05	-0.00875	-0.03863849	0.02113849	0.9076635
T07-T06	-0.00525	-0.03513849	0.02463849	0.9929054
T08-T06	-0.02605	-0.05593849	0.00383849	0.0922523
T09-T06	-0.06605	-0.09593849	-0.03616151	0.0005437
TR-T06	-0.01975	-0.04963849	0.01013849	0.2538790
T08-T07	-0.02080	-0.05068849	0.00908849	0.2151502
T09-T07	-0.06080	-0.09068849	-0.03091151	0.0009203
TR-T07	-0.01450	-0.04438849	0.01538849	0.5401472
T09-T08	-0.04000	-0.06988849	-0.01011151	0.0111708
TR-T08	0.00630	-0.02358849	0.03618849	0.9806602
TR-T09	0.04630	0.01641151	0.07618849	0.0048472

Fonte: Resultado da pesquisa.

ANEXO A - Especificações físico-químicas do hidróxido de cálcio P.A.

Na Tabela 47 consta as especificações físico-químicas do hidróxido de cálcio P.A., conforme informações fornecidas pelo fabricante.

Tabela 47 – Especificações físico-químicas do hidróxido de cálcio P.A. utilizado.

<i>Especificações</i>	<i>Hidróxido de cálcio P.A.</i>
Teor CaOH_2	Mín. 95,0 %
Teor CaCO_3	Máx. 3,0 %
Insolúvel em HCl	Máx. 0,1 %
Cloreto (Cl)	Máx. 0,03 %
Compostos sulfurados (como SO_4)	Máx. 0,1 %
Metais pesados (como Pb)	Máx. 0,003 %
Ferro (Fe)	Máx. 0,05 %
Magnésio e sais básicos (como sulfatos)	Máx. 1,0 %
Características físicas	Pó fino branco
Ponto de fusão	550 °C
Ponto de ebulição	2850 °C

Fonte: VETEC (2009)