

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CLARA GARCIA FLEURY

ESTUDO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DE CINZAS DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS COM CIMENTO PORTLAND

BELO HORIZONTE

2016

CLARA GARCIA FLEURY

**ESTUDO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DE CINZAS DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS COM CIMENTO PORTLAND**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para título em Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Dr. Conrado de Souza
Rodrigues

BELO HORIZONTE

2016

CLARA GARCIA FLEURY

**ESTUDO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DE CINZAS DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS COM CIMENTO PORTLAND**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para título
em Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 05/07/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof: Dr. Conrado de Souza Rodrigues

Profª: Dra. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo

Prof: Dr. Paulo Renato Paiva Perdigão

Dedico este trabalho a minha mãe que me ouviu e me suportou nos momentos de impaciência, aos meus avós, Dolores e Paulo, e meus padrinhos, Lúcia e Cláudio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelas bênçãos entregues à mim, minha família, meus colegas e mestres. Essas bênçãos possibilitaram a troca de conhecimento durante todo o curso, assim como troca de experiências de vida.

À minha mãe, avós, padrinhos, familiares, amigos e namorado, não só agradeço pelo apoio e motivação, mas também me desculpo pela ausência e pelos momentos de reclamações e desabafos.

Mais especificamente, agradeço à minha mãe pelo exemplo de força, determinação e empenho. Por mais que você diga que eu não deveria ter puxado sua tendência ao estresse, dentre outras coisas “ruins”, eu possuo muitas características que não poderia ter criado sem o seu exemplo.

Agradeço também ao meu orientador, Dr. Conrado Rodrigues, que disponibilizou parte do seu tempo, mesmo com a rotina corrida proporcionada pelo trabalho no CEFET-MG, me auxiliando nessa última etapa da graduação. Obrigada por ter me proporcionado mais um oportunidade na área de materiais da construção civil e pela confiança.

Por fim, agradeço ao pessoal dos laboratórios de Química, Engenharia Civil e Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, pelo auxílio durante os ensaios presentes nesse trabalho. Obrigada aos colegas João Pedro, Renata e Angel, que também me ajudaram nessa jornada.

RESUMO

Esse trabalho consiste em uma revisão bibliográfica e estudo de métodos de investigação da reatividade de Cinzas de Casca de Arroz e de Bagaço de Cana-de-Açúcar com Cimento Portland a fim de investigar sua utilização como alternativa na redução dos danos ambientais causados pela produção do cimento. A reatividade foi analisada após a caracterização química e morfológica dos resíduos, para estudar a influência destes fatores nas propriedades pozolânicas. Posteriormente, as reatividades dos aditivos foram estudadas através de quatro métodos que poderiam ou não ser correlacionados, uma vez que o índice de atividade pozolânica varia de acordo com a concentração de aditivos, tempo de reatividade, e meio de hidratação, características que variam entre os ensaios. Os resultados de análise da reatividade foram obtidos por meio da condutividade elétrica, análise termogravimétrica, ensaio de chappelle modificado e pelo método do índice de atividade pozolânica. As cinzas de casca de arroz, obtidas para a utilização como materiais pozolânicos apresentaram resultados que indicam um bom comportamento pozolânico. Já as cinzas de bagaço de cana, que não foram processadas para essa finalidade, apresentaram características pozolânicas em alguns métodos sugerindo que podem ser utilizadas com essa finalidade.

Palavras-chave: Atividade pozolânica, reatividade, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, cinzas de casca de arroz.

ABSTRACT

This work consists of a literature review and study of methods to analyse the reactivity of rice husk ash and sugar cane bagasse ash with Portland cement in order to investigate their use as an alternative material to reduce the environmental impacts from Cement Industry. Reactivity will be analyzed after the chemical and morphological characterization, to study the influence of these factors on the pozzolanic properties. Subsequently, the reactivities of additives will be analyzed using four methods that may or may not be correlated, because the pozzolanic activity index varies with the concentration of additives, time for reaction, and hydration means, characteristics which vary between the testing methods. The reactivity test results were obtained by means of electrical conductivity, thermal gravimetric analysis, modified Chapelle test and the method of pozzolanic activity index. The rice husk ash obtained for being used as pozzolanic material presented results that indicate a good pozzolanic behavior. On the other hand, the bagasse ash, which have not been processed for this purpose, presented pozzolanic characteristics in some methods suggesting that it may be used as mineral additive.

Key-words: pozzolanic reaction, reactivity, sugacane bagasse ash, rice husk ash.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Aumento da produção de cimento e clínquer e da utilização de adição mineral	14
Figura 2 - Esquema representativo de uma planta de produção de cimento	17
Figura 3 - Demonstrativo da emissão de CO ₂ em relação à produção de cimento	18
Figura 4 - Fluxograma do processo produtivo da CCA Silcca Nobre	19
Figura 5 - Estimativa da produção de cana-de-açúcar no Brasil, safra 2015/2016.	20
Figura 6 - Difração de raios X em um arranjo cristalino	24
Figura 7 - Cinzas utilizadas	29
Figura 8 - Difratorômetro de Raio X da marca SHIMADZU XRD-7000	30
Figura 9 – Espectômetro de Fluorescência de Raio X SHIMADZU EDX-720	31
Figura 10 – Difratorômetro a laser CILAS Particle Size Analyser 1090	32
Figura 11 - Picnômetro Quantachrome	32
Figura 12 - Ensaio de condutividade	33
Figura 13 - Pastas de cinzas e cimento utilizadas no ensaio de TGA.	34
Figura 14 - Balança SHIMADZU BL3200H	34
Figura 15 - SHIMADZU DTG-60H	35
Figura 16 - Ensaio Chapelle Modificado	36
Figura 17 - Corpos de prova produzidos para o ensaio	37
Figura 18 - Prensa EMIC modelo DL 30000N	37
Figura 19 - Difratoograma da cinza CCAs	38
Figura 20 - Difratoograma da cinza CCAa	38
Figura 21 - Difratoograma da cinza CBC	39
Figura 22 - Curva granulométrica das cinzas	41
Figura 23 - Perda de massa das amostras entre 440°C e 580°C	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos materiais pozolânicos exigidas pela norma NBR 12653/92	22
Tabela 2 - Avaliação da pozolanicidade em relação à variação da condutividade elétrica	27
Tabela 3 - Composição das cinzas por FRX	40
Tabela 4 - Densidades das cinzas	41
Tabela 5 - Resultado do Método da Condutividade Elétrica	42
Tabela 6 - Resultados do ensaio de Chapelle Modificado	44
Tabela 7 - Resultado dos ensaios de compressão	45
Tabela 8 - Índices de Atividade Pozolânica das cinzas	45
Tabela 9 - Resumo dos resultados obtidos nos métodos de avaliação da atividade pozolânica.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANAB – Associação Nacional de Arquitetura Bioecológica

CBC – Cinza de Bagaço da Cana-de-Açúcar

CCAA – Cinza de Casca de Arroz do Arkansas

CCAs – Cinza de Casca de Arroz Silcca Nobre

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

DRX – Difração de Raio X

DTG – Curva Diferencial Termogravimétrica

FRX – Fluorescência de Raio X

IAP – Índice de Atividade Pozolânica

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICDD – International Center for Diffraction Data

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

NIST/USA – National Institute of Standards and Technology of United States of America

PIB – Produto Interno Bruto

S – C – H – Silicato de Cálcio Hidratado

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento

TG – Curva Termogravimétrica

TGA – Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	<i>Contextualização</i>	13
1.2	<i>Justificativa</i>	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	<i>Objetivo geral</i>	16
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	<i>A indústria de cimento e os impactos ambientais</i>	17
3.2	<i>Cinzas de Casca de Arroz</i>	19
3.3	<i>Cinzas de Bagaço de Cana-de-Açúcar</i>	20
3.4	<i>Atividade pozolânica</i>	21
3.4.1	<i>Reação pozolânica</i>	22
3.4.2	<i>Índice de atividade pozolânica</i>	23
3.5	<i>Métodos de Caracterização de materiais</i>	23
3.5.1	<i>Difração de Raio X (DRX)</i>	23
3.5.2	<i>Fluorescência de Raio X (FRX)</i>	25
3.5.3	<i>Granulometria por Difração a laser</i>	26
3.5.4	<i>Picnometria a Gás Hélio</i>	26
3.6	<i>Métodos de Análise de Reatividade das Cinzas</i>	26
3.6.1	<i>Método da Condutividade Elétrica</i>	26
3.6.2	<i>Método de Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	27
3.6.3	<i>Método de Chapelle Modificado</i>	27
3.6.4	<i>Método do Índice de Atividade Pozolânica (IAP)</i>	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	<i>Materiais</i>	29
4.2	<i>Métodos</i>	30
4.2.1	<i>Difração de Raio X</i>	30

4.2.2	<i>Fluorescência de Raio X</i>	31
4.2.3	<i>Difração a Laser</i>	31
4.2.4	<i>Picnometria a Gás Hélio</i>	32
4.2.5	<i>Método da Condutividade Elétrica</i>	33
4.2.6	<i>Temogravimetria de Análise (TGA)</i>	34
4.2.7	<i>Método de Chapelle Modificado</i>	35
4.2.8	<i>Método do Índice de Atividade Pozolânica</i>	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	<i>Métodos de Caracterização</i>	38
5.1.1	<i>Difração de Raio X</i>	38
5.1.2	<i>Fluorescência de Raio X</i>	39
5.1.3	<i>Granulometria por Difração a Laser</i>	40
5.1.4	<i>Picnometria a Gás Hélio</i>	41
5.2	<i>Métodos de análise da reatividade</i>	42
5.2.1	<i>Método da Condutividade Elétrica</i>	42
5.2.2	<i>Método de Análise Termogravimétrica</i>	42
5.2.3	<i>Método de Chapelle Modificado</i>	44
5.2.4	<i>Método do Índice de Atividade Pozolânica</i>	45
5.3	<i>Comparação dos Métodos</i>	45
6	CONCLUSÃO	48
7	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

A indústria da construção civil é uma das propulsoras do desenvolvimento econômico e social, principalmente em países subdesenvolvidos, onde a qualidade de vida e infraestrutura está diretamente ligada à essa indústria (FOSSATI, 2008).

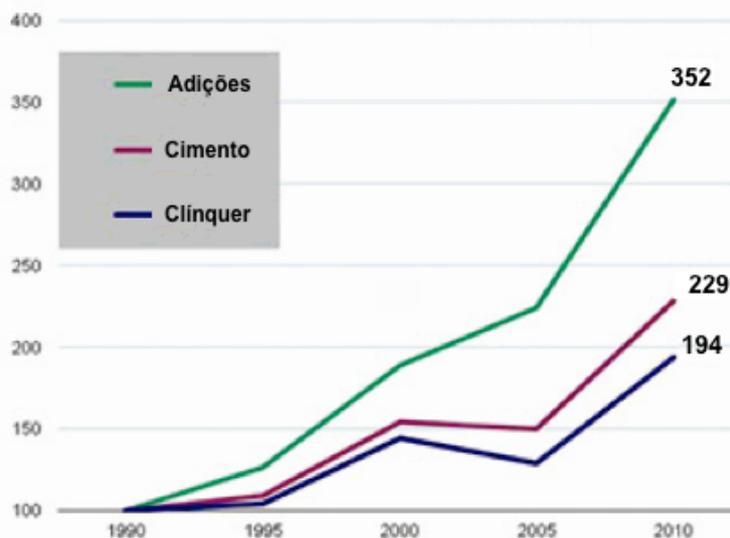
Além das ações para a melhoria da infraestrutura da sociedade, a construção civil apresenta grande impacto no Produto Interno Bruto (PIB) de um país e no PIB mundial, chegando a representar aproximadamente 9% do PIB mundial (HORTA *et al*, 2013). No Brasil, entre os inícios dos anos de 2004 e 2014, houve um crescimento de cerca de 5,8% da construção civil, segundo o levantamento trimestral realizado pelo IBGE (2015).

Acompanhando o crescimento da construção civil, o impacto ambiental gerado pela extração de matéria prima natural também tem aumentado. De acordo com dados obtidos pela Associação Nacional de Arquitetura Bioecológica, ANAB (2015), 50% dos recursos naturais extraídos no território brasileiro são destinados à construção civil, sendo a produção do cimento Portland de grande importância tratando-se da extração de recursos naturais. Segundo pesquisa da SNIC (2015), em 2015 mais de 55 milhões de toneladas de cimento foram produzidas no Brasil.

Além de causar impacto ambiental devido à extração do calcário, a produção de Cimento Portland emite grandes quantidades de CO₂, podendo representar até 5% das emissões globais deste gás, sendo a maior parte oriunda da queima do calcário para a produção do clínquer.

Como alternativa para reduzir a extração de matéria prima e a emissão de CO₂ para a produção do cimento, o uso de adição mineral tem se mostrado efetivo e bem aceito pela indústria. Em um estudo feito pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2012), apresentado na figura 1, constatou-se um crescimento de 252%, no período de 1990 a 2010, na utilização de adição mineral no cimento, tendo como principais adições: cinzas de casca de arroz (CCA), cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC), escória de alto forno, cinzas volantes e sílica.

Figura 1 - Aumento da produção de cimento e clínquer e da utilização de adição mineral



Fonte: ABCP, 2012.

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2013), a produção mundial de arroz, para a safra 2013/2014 foi 713,9 milhões de toneladas, o equivalente a 479,26 milhões de toneladas de arroz beneficiado. Ainda de acordo com esse levantamento, 652,00 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram produzidas nessa mesma safra, destinando 47,8% à produção de açúcar e o restante para o etanol.

Diante do grande volume de biomassa de produtos da agroindústria, é possível utilizar seus resíduos (casca de arroz e bagaço da cana) como fontes energéticas, que podem ser utilizadas na própria indústria de beneficiamento da biomassa ou ser vendida para as concessionárias de energia (TARABAY, 2013). Porém, a queima desses produtos também geram resíduos poluentes, por possuírem um teor elevado de carbono em sua composição, fator que exige uma destinação correta ou utilização das cinzas residuais em outros processos.

Outra matriz energética que produz resíduos potenciais para aditivação mineral de cimento é a queima de carvão vegetal de bambu. A combustão do bambu é uma fonte energética muito utilizada na Ásia e África (BRITO *et al*, 1987) e, assim como a casca de arroz e o bagaço da cana-de-açúcar, produz grande volume de cinzas contendo carbono e sílica em sua composição química.

A utilização de cinzas como adição mineral ao cimento é uma alternativa para reduzir a quantidade de cimento utilizado e produzido na construção civil, reduzindo os níveis de CO₂ emitidos na indústria, além de destinar corretamente as cinzas, sem degradar ou poluir o ambiente. Com a adição, as propriedades físico-químicas do concreto e argamassa são modificadas devido à característica pozolânica desses resíduos.

A reatividade pozolânica varia de acordo com a natureza química, granulométrica, cristalinidade e processamento, e, para determinar a proporção de cinzas e modificações de propriedades da argamassa ou concreto, é aconselhável avaliar essas características através de ensaios de análise granulométrica, de cristalinidade, de densidade, de composição química, termogravimetria, análise da variação da condutividade elétrica, Chappelle modificado e índice de atividade pozolânica.

1.2 Justificativa

A fim de diminuir a produção de clínquer e de CO₂ e destinar resíduos agroindustriais adequadamente, a substituição do cimento pelas cinzas, principalmente de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar, pode ocorrer de duas maneiras: como material pozolânico reativo ou um material que agirá como um *filler*.

Para classificar os materiais quanto ao comportamento pozolânico, utilizam-se os índices de atividade pozolânica que podem ser obtidos por meio de diferentes métodos. Sendo que a análise desses índices poderá auxiliar na definição da maior quantidade de cinzas utilizadas como substituinte sem que haja perda das propriedades do concreto ou argamassa.

Portanto, para que haja um maior aproveitamento dos resíduos como adição mineral, é necessário avaliar suas características e propriedades reativas por meio de métodos empíricos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar como possíveis adições minerais ao Cimento Portland, de acordo com seu processamento e sua composição química, utilizando métodos empíricos, testes de caracterização da composição química e de caracterização morfológica. Posteriormente, avaliar uma possível relação entre os métodos empíricos empregados.

2.2 Objetivos específicos

- a) caracterizar quimicamente, granulometricamente e a cristalinidade de 3 cinzas: de casca de arroz Silcca Nobre (CCAs), de casca de arroz A&S Bioenergia (CCAA) e de bagaço de cana de açúcar da Odebrecht (CBC) – Difração de Raio X (DRX), Fluorescência de Raio X (FRX), Difração Laser e Densidade por picnometria a gás hélio;
- b) aplicar métodos empíricos para avaliar as três cinzas (CCAs, CCAAs e CBC) de acordo com a atividade pozolânica: Método da condutividade elétrica, Termogravimetria (TGA), Índice de Atividade Pozolânica (IAP) e Chapelle Modificado;
- c) analisar a correspondência entre os resultados de reatividade pozolânica obtidos em cada método;

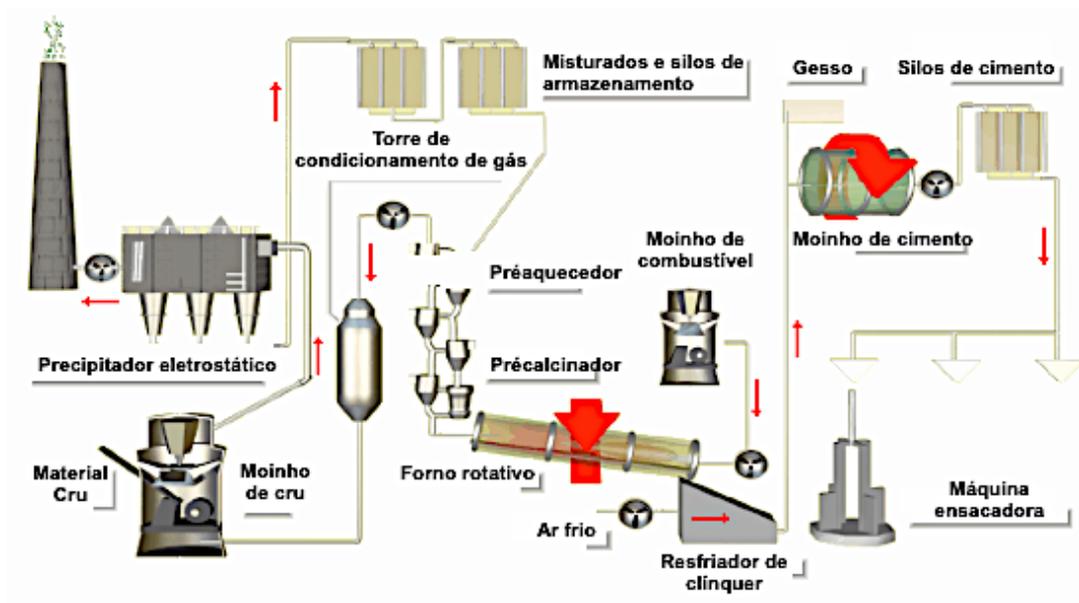
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A indústria de cimento e os impactos ambientais

O cimento Portland, chamado também apenas de cimento na construção civil é um material ligante ou aglomerante com capacidade de endurecer após reagir com a água (PAULA, 2009). Composto por carbonato de cálcio, dióxido de silício e trióxido de alumínio, o cimento é utilizado desde 1756, quando o inglês John Smeaton conseguiu obter uma rocha endurecida após calcinar calcário mole e argila. Em 1824, Joseph Aspdin queimou pedras calcárias e argila, produzindo um material que também endurecia, porém esse material não se dissolvia em água. Foi apenas em 1847 que I.C. Johnson descobriu que era necessário sinterizar o material obtido pela queima de calcário com argila, dando origem ao cimento Portland ainda utilizado na Construção Civil (SILVA, 1994).

Um esquema do processo de produção de cimento pode ser observado na figura 2.

Figura 2 - Esquema representativo de uma planta de produção de cimento



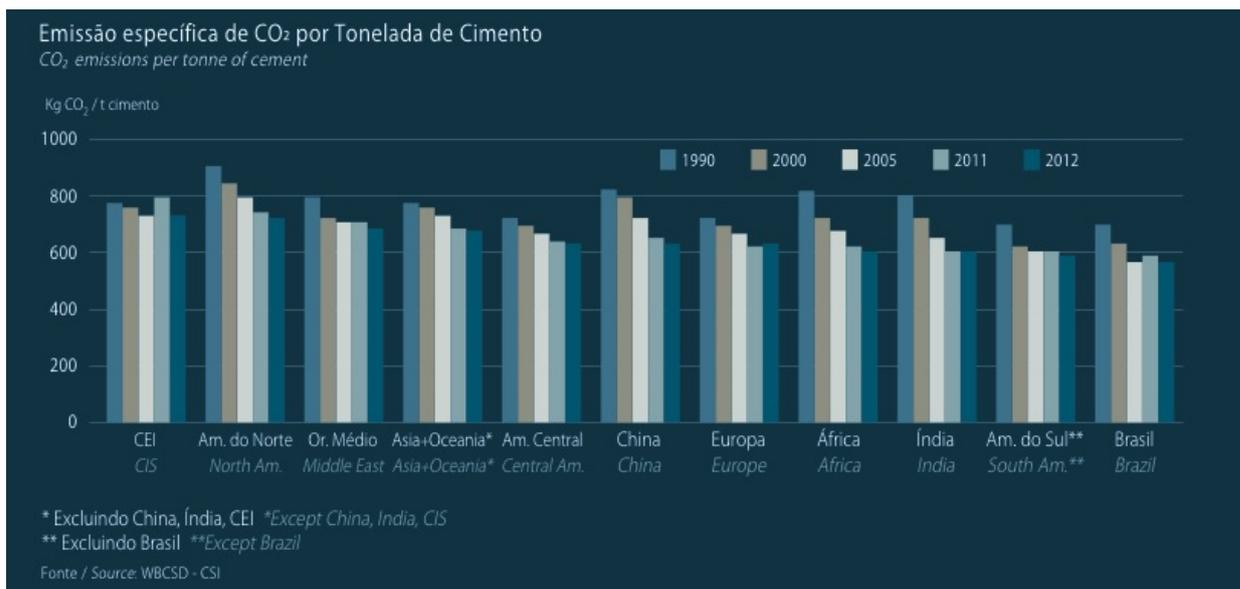
Fonte: PAULA, 2009

O processo se inicia com a extração da matéria prima do clínquer, que são pedras calcárias e argilas. Após a extração, esses componentes são misturados, moídos e aquecidos até 500°C, para que ocorra a evaporação da água e remoção de resíduos orgânicos. Posteriormente, entre

500°C e 900°C, ocorre a produção de óxido de cálcio (CaO) e liberação de CO₂, processo denominado calcinação. Para finalizar a produção do clínquer, a temperatura é elevada até 1450°C e a reação entre o CaO, a sílica e a alumina ocorrem (PAULA, 2009). Após a produção do clínquer, o material passa por uma moagem, mistura-se gesso e aditivos, quando necessário.

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, SNIC, (2013), o consumo nacional de cimento, em 2013, alcançou 71,0 milhões de toneladas, sendo que houve um crescimento de 2,4% no consumo quando comparado com o ano anterior. Ainda de acordo com o mesmo levantamento, pode-se perceber pela figura 3, que a quantidade de CO₂ emitida por tonelada de cimento foi reduzida significativamente de 1990 a 2012 pelo aumento no uso de adição mineral.

Figura 3 - Demonstrativo da emissão de CO₂ em relação à produção de cimento



Fonte: SNIC, 2013

Apesar da redução na emissão de CO₂, é possível constatar que, somente no Brasil, em 2012, quase 600Kg desse gás estufa foram produzidos a cada tonelada de cimento processada. Para reduzir esse número, além do investimento em novas tecnologias produtivas, tem-se como melhor alternativa diminuir o consumo do cimento Portland por meio de um aumento ainda maior na adição mineral.

Estudos tem sido desenvolvidos para o emprego de cinzas de casca de arroz e de bagaço de

cana-de-açúcar como adições minerais, sendo que as mesmas podem substituir o cimento em 15% a 40%, (ODLER, 2000), proporcionando a diminuição na emissão de CO₂ e destinando materiais produzidos em grande escala na obtenção de energia termoelétrica.

3.2 Cinzas de Casca de Arroz

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo, principalmente na Índia, China, Europa e Brasil. Segundo o Ministério da Agricultura do Governo Brasileiro, a projeção para a safra de arroz em 2019/2020 é de 14,12 milhões de toneladas, somente no Brasil.

Durante o beneficiamento do cereal, são produzidos cerca de 23% de casca e 4% de cinzas (DELLA et al, 2001) e a casca, por ter um alto poder calorífico, é utilizada na geração de energia, gerando mais cinzas, como mostrado na figura 4.

Figura 4 - Fluxograma do processo produtivo da CCA Silcca Nobre



Fonte: Pileco Nobre, 2016.

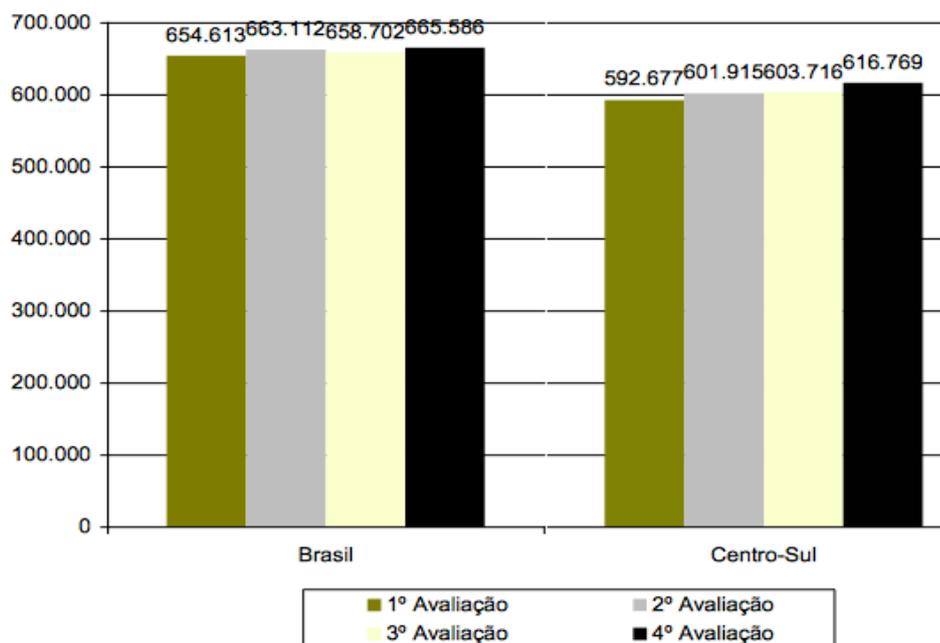
A composição dessas cinzas de casca de arroz varia de acordo com a safra e o tipo de arroz, mas geralmente apresentam um alto teor de sílica (entre 74% e 97%) (TASHIMA *et al*, 2004) e pode apresentar pequenas frações de K_2O , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , P_2O_5 , MnO e Cl (PRUDÊNCIO JÚNIOR *et al*, 2003).

Além de apresentar o alto teor de sílica, esse componente apresenta-se na forma amorfa e possui alta superfície específica e uma baixa densidade, fatores que aumentam a atividade pozolânica, tornando-o um material pozolânico já utilizado a algumas décadas.

3.3 Cinzas de Bagaço de Cana-de-Açúcar

Segundo a CONAB (2016), como mostrado na figura 5, a estimativa de produção da cana-de-açúcar na safra brasileira 2015/2016 foi equivalente a aproximadamente 665.500 mil toneladas.

Figura 5 - Estimativa da produção de cana-de-açúcar no Brasil, safra 2015/2016.



Fonte: CONAB, 2016.

De acordo com Bocchi (2012), o bagaço da cana, gerado após a extração do caldo, para produção de açúcar e álcool, é o maior resíduo agroindustrial brasileiro, sendo que para cada tonelada de cana processada, cerca de 320 kg de bagaço são gerados.

Esse bagaço produzido na moagem da cana é utilizado, em grande parte, na produção de energia para a própria usina por meio da pirólise do mesmo, gerando as cinzas. Cerca de 25kg de cinza são gerados a partir da queima de uma tonelada de bagaço (CORDEIRO, 2006)

A CBC apresenta uma grande quantidade de sílica na forma de óxidos, geralmente acima de 60%, e pode conter resquícios de quartzo oriunda da lavoura que também são queimados (CORDEIRO, 2006). Quando a queima ocorre de forma controlada e otimizada, parte dessa sílica pode se encontrar no estado amorfo, facilitando a reação pozolânica, porém, quando utilizada sem um processamento específico, essa cinza é composta por sílica no estado cristalino.

Apesar dos estudos quanto a utilização de CBC como adição mineral serem recentes, foi possível constatar sua eficiência como *filler* (MARTINS, 2009), como pozolana (SINGH *et al.*, 2000) ou comportando-se das duas maneiras, dependendo da quantidade de cinzas (SOUTO, 2009).

3.4 Atividade pozolânica

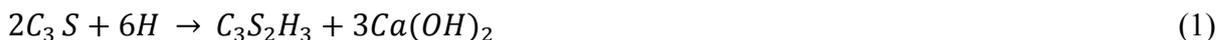
Uma pozolana é um material a base de sílica ou silicato e alumínio, que não apresenta cimento em sua composição, mas que, em contato com a água, irá reagir quimicamente com hidróxido de cálcio e apresentará propriedades aglomerantes (ACI 232.1R-00).

Os materiais pozolânicos podem ser classificados como sendo naturais, como as cinzas vulcânicas, ou artificiais, como as cinzas volantes. Para ser considerada uma pozolana natural, o material deve, em sua forma crua ou processada apresentar propriedades pozolânicas.

Apesar de não apresentar uma composição química específica, as pozolanas apresentam, geralmente, sílica, alumina, óxido de ferro e outros constituintes em menores quantidades. Os três principais constituintes reagem com o cálcio, sódio e potássio para possibilitar as propriedades aglomerantes do material, porém, para determinar essa reatividade, é preciso definir a proporção de material que reage, uma vez que a conformação das moléculas interferem diretamente, e essa porção reativa define a atividade pozolânica.

3.4.1 Reação pozolânica

Segundo Neville (1997), os principais componentes reativos do Cimento Portland são: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), alumínio tricálcico (C_3A) e ferro tetracálcico (C_4AFe). Esses componentes reagem com a água de acordo com as reações 1 e 2 de hidratação do cimento.



Onde a reação 1 ocorre nos primeiros 28 dias de cura e a reação 2 ocorre após os 28 dias de cura, proporcionando a resistência mecânica nos respectivos períodos (GAVA, 1999).

Após a produção de $Ca(OH)_2$, a sílica amorfa reage com esse composto e forma silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), e esse processo é denominado reação pozolânica. Esse tipo de reação é lento, devido ao tempo necessário para hidratação e formação da pozolana ($Ca(OH)_2$), melhora a resistência da pasta de cimento com ácidos e forma um precipitado que preenche parte dos capilares, reduzindo também a porosidade (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Segundo a norma NBR 12653/92 (ABNT, 1992), os materiais devem ter suas características de acordo com a tabela 1 para ser considerado uma pozolana.

Tabela 1 - Propriedades dos materiais pozolânicos exigidas pela norma NBR 12653/92

Propriedades	Classe de material		
	N	C	E
$SiO_2 + Al_2O_3 + CaO$, % mín.	70,0	70,0	50,0
SO_3 , % máx.	4,0	4,0	5,0
material retido na #325, % máx	34,0	34,0	34,0
índice de atividade pozolânica:			
com o cimento aos 28 dias, % mín. (NBR 5752)	75,0	75,0	75,0
com a cal aos 7 dias, MPa. (NBR 5751)	6,0	6,0	6,0
água requerida, % máx.	1,5	1,5	1,5

Fonte: Adaptada de ABNT, 1992.

A norma também classifica os materiais pozolânicos em 3 (três) classes:

- a) classe N: pozolanas naturais e artificiais, mas que obedecem aos requisitos estabelecidos na norma NBR 12653/92;
- b) classe C: cinzas volante produzidas a partir da queima de carvão mineral em usinas termoelétricas, que obedecem aos requisitos estabelecidos na norma NBR 12653/92;
- c) classe E: qualquer pozolana cujos requisitos não se enquadrem nas classes anteriores da norma.

3.4.2 Índice de atividade pozolânica

Apesar de existir um grande número de métodos para obter o índice de atividade pozolânica (IAP) normatizados no Brasil e internacionalmente, é difícil comparar os resultados obtidos pelos métodos, uma vez que o mecanismo de análise se baseiam no teor de material pozolânico, na reatividade com o tipo de cimento ou cal e nas condições e tempo de cura da pasta (GAVA, 1999).

ISAIA (1995), verificou, por meio do Método de Fratini, para a pozolanicidade de cinzas volantes, cinza da casca de arroz e sílica ativa que:

- a) um maior teor de pozolana na pasta causa um maior IAP;
- b) uma menor granulometria das partículas da pozolana proporciona um maior IAP, sendo proporcional à quantidade de partículas menores que $5\mu\text{m}$ (cinco micrômetros);
- c) quanto maior o IAP, maior será a o consumo de CH, maior será a produção de C-S-H e maior será a reação com a água.

3.5 Métodos de Caracterização de materiais

3.5.1 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raio X é uma das principais técnicas de caracterização de pós cristalinos, em nível microestrutural. Essa técnica consiste no espalhamento de fótons X no material, observando a mudança na trajetória, sem perda de energia (KAHN).

Para analisar a cristalinidade do material, observa-se se há periodicidade dos resultados da difração de raio X em diversos ângulos, uma vez que essa periodicidade é verificada, conclui-se que os átomos estão arranjados em uma estrutura cristalina.

As condições para a difração de raios X é expressada pela Lei de Bragg, equação 1.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde,

n = ordem de difração;

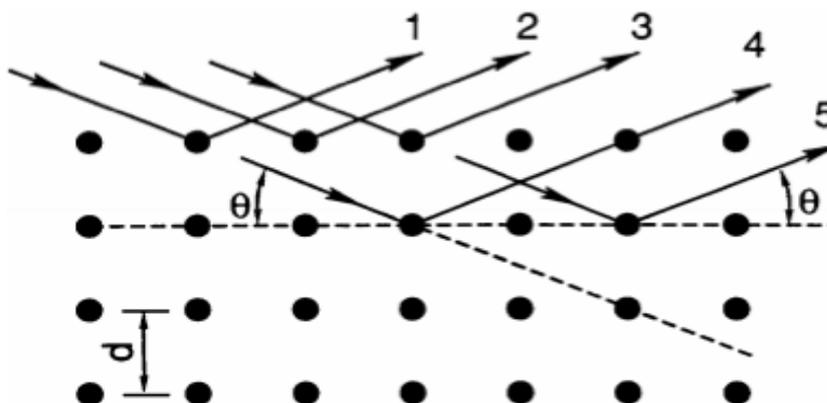
λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distancia interplanar da estrutura cristalina e;

θ = ângulo de incidência dos raios X.

A figura 6 representa esses parâmetros em um arranjo cristalino com dois ou mais planos.

Figura 6 - Difração de raios X em um arranjo cristalino



Fonte: (KAHN)

Após a incidência de raios x, na mesma ordem de grandeza da distância entre os planos cristalinos, os raios difratados são avaliados de acordo com os dados do *National Institute of Standards and Technology* dos Estados Unidos (NIST/USA), pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e pelo *International Center for Diffraction Data*

(ICDD) que relacionam os padrões difratados e constituição química (TARABAY,2013). A partir desses dados, também é possível dizer se o material é amorfo ou cristalino, pois se for de um material amorfo, o difratograma não apresentará picos isolados e apresentará um halo entre os ângulos 15 e 30 graus (TASHIMA, 2004).

O ideal, para as cinzas reagirem adequadamente, é um comportamento amorfo, sem picos isolados no difratograma obtido no ensaio, pois essa característica aumenta a interação com a cal, aumentando a produção de C-S-H.

3.5.2 *Fluorescência de Raio X (FRX)*

A fluorescência de raio X é um método de caracterização de composição química de um material. Essa verificação da composição química é obtida após a exposição da amostra a um feixe de radiação, sendo que o dado obtido é a radiação fluorescente após a interação da radiação e o material, na qual ocorre transição de elétrons nos orbitais dos átomos, com mostrado na figura 10.

Durante a análise, os elétrons mais externos, ao serem atingidos pelo raio x, transitam para camadas eletrônicas mais internas do átomo, liberando energia em forma de fóton.

A energia emitida é equivalente à diferença entre a energia na camada inicial e a energia na camada final, sendo que a energia fornecida ao elétron deve ser superior à sua energia de ligação com o átomo. Desta forma é possível analisar o teste pela equação 2.

$$K = hv - \omega \quad (2)$$

Onde,

K = energia cinética do elétron;

ω = energia de ligação do elétron;

h = constante de Planck e;

v = frequência de radiação.

A análise e espectrometria por fluorescência de raio X possibilita a obtenção de um gráfico, com picos de energia característicos de cada material, determinando a composição química de cada amostra.

3.5.3 Granulometria por Difração a laser

O método de difração a laser é utilizado para analisar a granulometria de pós, a partir da dispersão das partículas e incidência de um feixe de laser, cuja descontinuidade será medida para obter a curva granulométrica. Segundo Didoné (2011), durante a difração a laser, o feixe de luz interage com os elétrons e pode sofrer refração, difração, reflexão e absorção.

3.5.4 Picnometria a Gás Hélio

A picnometria a gás hélio é um método de medição da densidade real por meio da alteração da pressão do gás hélio em uma câmara fechada. A alteração da pressão ocorre devido ao deslocamento do gás pela presença de uma partícula sólida. Essa diferença de pressão, combinada com o volume conhecido da câmara, define o volume da amostra de acordo com a lei dos gases (B2BRAZIL).

3.6 Métodos de Análise de Reatividade das Cinzas

3.6.1 Método da Condutividade Elétrica

O método da condutividade elétrica é muito utilizado para avaliar a reatividade de resíduos com hidróxido de cálcio através da adição de cinzas em um meio controlado (temperatura constante em aproximadamente 40°C), contendo solução saturada de hidróxido de cálcio, com condutividade inicial determinada. Após a adição do resíduo, a condutividade é medida em períodos determinados e a variação é obtida, através de dados ou gráficos. Após obtenção dos dados, avalia-se o material de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 - Avaliação da pozolanicidade em relação à variação da condutividade elétrica

Varição da Condutividade Elétrica	Caracterização quanto à Pozolanicidade
condutividade < 0,4	Não pozolânico
0,4 < condutividade < 1,2	Média pozolanicidade
condutividade > 1,2	Alta pozolanicidade

Fonte: (LÚXAN, 1989)

3.6.2 Método de Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um método de avaliação da estabilidade térmica de materiais (RODRIGUES et. Al, 2010), no qual a perda de massa de um material é avaliada com o aumento da temperatura do sistema.

Durante a análise por esse método, são obtidas duas curvas, a curva TG, representada pela perda de massa em função da temperatura e, a curva DTG, que é a derivada primeira da curva TG, onde é possível identificar qual composto está reagindo ou decompondo.

Durante a aplicação da técnica para pasta de cinzas com cal, pode-se avaliar sua reação de acordo com a perda de massa no ensaio. Segundo Bhatti e Reid (1985), o tipo de reação e decomposição das pastas de cimento varia de acordo com a temperatura:

- a) 105 – 440°C: desidratação do S-C-H;
- b) 440 – 580°C: desidroxilação do Ca(OH)₂;
- c) 580 – 1000°C: descarbonatação do CaCO₃.

3.6.3 Método de Chapelle Modificado

O método de Chapelle possibilita a análise quantitativa da atividade pozolânica de um material (RAVERDY et al, 1980). O método consiste na titulação, com HCl, de uma solução proveniente da reação de CaO com o material pozolânico. A atividade pozolânica é dada pela

equação 3 (JOHN, 2007) e, para pozolanas, é esperado um índice acima de 330mg/g (RAVERDY *et al*, 1980), sugerindo maior hidratação e produção de C-S-H.

$$\frac{mg \text{ de } CaO}{g \text{ de material}} = \frac{28 \times (V_3 - V_2)}{m_2} \times 1,32 \times \frac{m_1}{V_1 \times 0,19072} \quad (3)$$

Onde,

m_1 = massa de tetraborato de sódio em g;

m_2 = massa de material em g;

V_1 = volume de HCl consumido na padronização em mL;

V_2 = volume de HCl 0,1N consumido em mL e;

V_3 = volume de HCl 0,1N consumido em branco.

3.6.4 Método do Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

A determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias consiste em relacionar as resistências de corpos de prova com argamassa de cimento e areia com as resistências de corpos de prova com argamassa com 25% de cinzas substituindo o cimento. Essa relação ocorre de acordo com a equação 4 (ABNT, 2014) e deve ser superior a 75%.

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad (4)$$

Onde,

$I_{cimento}$ = índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em porcentagem;

f_{cB} = resistência média dos corpos de prova de cimento com cinza e;

f_{cA} = resistência média dos corpos de prova de cimento puro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

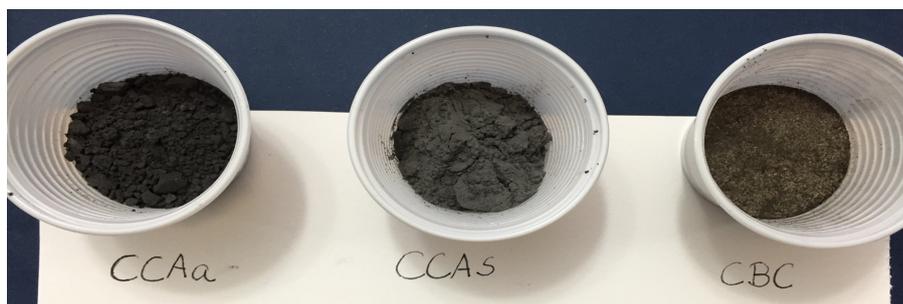
4.1 Materiais

Nesse trabalho, três tipos de cinzas foram analisadas a fim de investigar a influência da composição química e morfologia das cinzas nas características pozolânicas finais. Foram analisadas:

- a) cinza de Casca de Arroz fornecida pela A&S Bioenergia (CCAa);
- b) cinza de Casca de Arroz Silcca Nobre (CCAs) e;
- c) cinza de Bagaço de Cana de Açúcar fornecida pela Odebrecht (CBC).

A influência da morfologia e composição em cada cinza, apresentadas na figura 7, foi analisada, primeiramente, através da caracterização química, cristalográfica e granulométrica e, posteriormente, sua reatividade com cal e Cimento Portland foi estudada.

Figura 7 - Cinzas utilizadas



Fonte: própria.

As cinzas CCAs estão disponíveis comercialmente, da marca Pileco Nobre, produzidas no Rio Grande do Sul, Brasil. Já as cinzas CCAa não são comerciais e foram cedidas pela A&S Bioenergia. Ambas as cinzas de casca de arroz foram processadas em condições ótimas para proporcionar boas propriedades pozolânicas, considerando sua finalidade principal como adição mineral ao cimento.

Por outro lado, as cinzas CBC, fornecidas pela Odebrecht, não foram tratadas para utilização como adição mineral e, por isso, suas propriedades e características serão avaliadas a partir do estado *in natura*. Como a intenção é a utilização da cinza nesse estado, como forma de

minimizar o custo, elas foram apenas secadas com o calor do sol e peneiradas para retirada de cavacos.

Também foram utilizados: Cimento Portland Tipo II (CPII), quartzo, água, areia e os reagentes específicos de cada método de análise.

4.2 Métodos

4.2.1 Difração de Raio X

O ensaio de Difração de Raio X foi realizado em um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, apresentado na figura 8, localizado no laboratório de materiais do Departamento de Pesquisa e Pós-graduação de Engenharia Civil do Cefet-MG, Campus II. As amostras, em pó, foram compactadas no porta amostras e o parâmetros utilizados foram: velocidade angular de 5° por minuto e ângulos de Bragg (2θ) variando de 5° a 80°.

Figura 8 - Difratômetro de Raio X da marca SHIMADZU XRD-7000



Fonte: Própria.

4.2.2 Fluorescência de Raio X

Foi realizado o ensaio de Fluorescência de Raio X, para determinar a composição química semiquantitativa de cada cinza, comparando os picos obtidos nos gráficos com as tabelas e literaturas existentes.

O ensaio foi realizado, pelo técnico do laboratório, em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo EDX-720, figura 9, localizado no laboratório de caracterização de materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do Cefet-MG, campus I. As amostras foram analisadas na forma de pó, que foi compactado no porta amostra, em uma atmosfera de ar, sem *spin* e colimação de 10mm.

Figura 9 – Espectômetro de Fluorescência de Raio X SHIMADZU EDX-720



Fonte: Própria.

4.2.3 Difração a Laser

Para análise da distribuição granulométrica, foi realizado o ensaio de Difração a Laser por via úmida, com partículas dispersas na água sob ação de um ultrassom, de forma a obter a curva granulométrica das cinzas através das descontinuidades dos feixes de luz após incidirem nos grãos das cinzas.

O ensaio foi realizado em um equipamento analisador de partículas da marca CILAS, modelo

1090, figura 10. O equipamento está localizado no Departamento de Pesquisa e Pós Graduação em Engenharia Civil do Cefet-MG, campus II.

Figura 10 – Difratorômetro a laser CILAS Particle Size Analyser 1090



Fonte: Própria

4.2.4 Picnometria a Gás Hélio

O ensaio foi realizado colocando uma quantidade de cinza suficiente para preencher 2/3 da célula do equipamento e inserindo gás hélio na célula. O procedimento foi realizado 5 vezes para cada tipo de cinza em um picnômetro de marca Quantachrome multipycnometer, figura 11. Posteriormente, os dados obtidos foram analisados em um programa de computador e as densidades reais foram calculadas. O equipamento está localizado no Departamento de Pesquisa e Pós Graduação em Engenharia Civil do Cefet-MG, campus II.

Figura 11 - Picnômetro Quantachrome



Fonte: própria.

4.2.5 Método da Condutividade Elétrica

A análise da condutividade foi feita medindo a temperatura, pH e condutividade elétrica do meio reativo de cinzas e cal durante o processo de reação.

Primeiramente, as amostras foram colocadas em uma estufa, figura 12(a), a 100°C por 24 horas para remoção da umidade residual das cinzas. Como reagente, usou-se uma solução concentrada de hidróxido de cálcio, colocando em água destilada até que houvesse precipitação. Então a solução foi filtrada em um funil com filtro médio de papel.

Um béquer de 500mL, com um termômetro, foi mantido em banho de água termostático a 40°C aquecido por uma chapa elétrica, figura 12(b). Utilizou-se: uma célula de medida de condutividade da Tecnocon, modelo mCA150, figura 12(c); uma célula de constante K=1 e padrão de calibração de 146,9 $\mu\text{s}/\text{cm}$ e; agitador magnético.

Figura 12 - Ensaio de condutividade



Mufla (a); Montagem do experimento (b); Condutivímetro Tecnocon, mCA150 (c). Fonte: Própria.

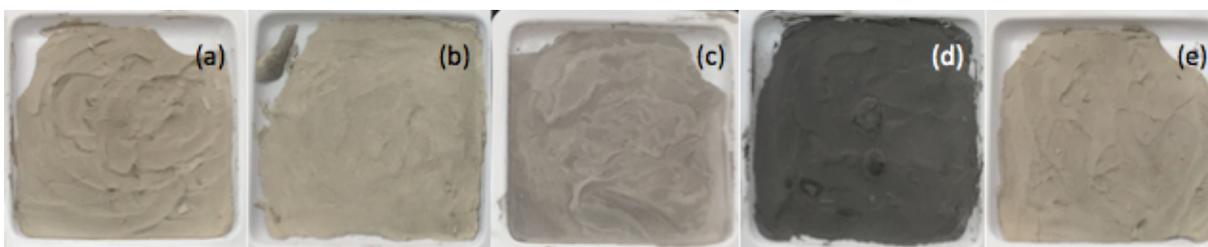
Colocou-se 200mL da solução saturada de CaOH em um béquer e, ao atingir 40°C, a condutividade foi medida. Adicionou-se, então, 5g de cinza, a solução foi agitada constantemente e a condutividade foi medida novamente ao 25°C. A variação da condutividade foi calculada e comparada com a literatura para classificação do material.

4.2.6 Termogravimetria de Análise (TGA)

Para o estudo da reatividade das cinzas através da TGA, foram preparadas 5 pastas, figura 13:

- a) pasta de cimento e água (w/c 0,35);
- b) pasta de cimento, quartzo inerte e água (w/c 0,35; 75% cimento, 25% quartzo);
- c) pasta de cimento, CCAa e água (w/c 0,35; 75% cimento, 25% CCAa);
- d) pasta de cimento, CCAs e água (w/c 0,35; 75% cimento, 25% CCAs);
- e) pasta de cimento, CBC e água (w/c 0,35; 75% cimento, 25% CBC).

Figura 13 - Pastas de cinzas e cimento utilizadas no ensaio de TGA.



Pasta de Cimento Puro (a); Pasta de Cimento com Quartzo (b); Pasta de CCAa (c); Pasta de CCAs (d) e; Pasta de CBC (e). Fonte: Própria.

Para a preparação das cinzas, foi utilizada uma balança, da marca SHIMADZU, modelo BL3200H, figura 14, para respeitar as devidas proporções. Após pesagem dos componentes, eles foram misturados e as pastas foram tampadas, seladas para manter a umidade e armazenadas.

Figura 14 - Balança SHIMADZU BL3200H

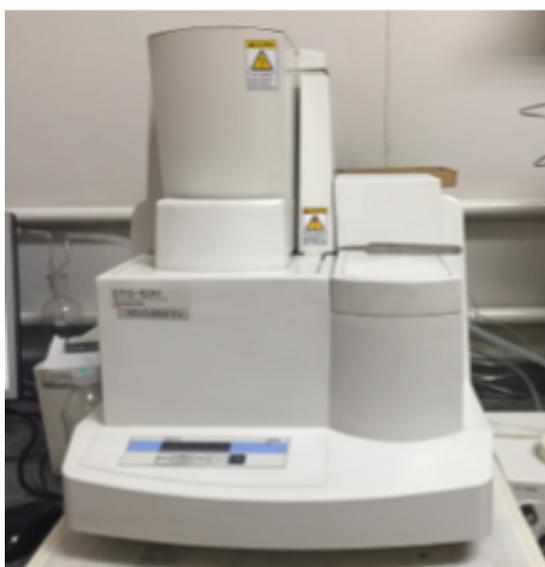


Fonte: Própria.

Essas pastas de cinza foram analisadas pelo método da termogravimetria em períodos diferentes, sendo eles: 7 dias e 28 dias (RODRIGUES, 2010). As curvas obtidas foram analisadas entre as temperaturas de 440°C e 580°C e a perda de massa nessa faixa foi calculada.

O ensaio foi realizado em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, figura 15, localizado no laboratório de caracterização do Departamento de Química do Cefet-mg, campus I. Os parâmetros utilizados foram: rampa de aquecimento de 10°/min, com fluxo de 50mL/min de nitrogênio com a temperatura variando de 25°C a 700°C.

Figura 15 - SHIMADZU DTG-60H



Fonte: Própria.

4.2.7 Método de Chapelle Modificado

O ensaio de Chapelle Modificado foi empregado para estudo da reatividade das cinzas com CaO de acordo com a norma ABNT NBR 15895 (ABNT, 2010). Para realização do ensaio, as cinzas foram previamente colocadas em estufa para retirada da umidade residual.

Primeiramente, 2,0g de CaO e 1,0g de cada cinza foram transferido para um erlenmeyer de polipropileno de 500mL e então adicionou-se 250mL de água destilada isenta de CO₂. Para facilitar a mistura, misturadores magnéticos foram colocados em cada frasco.

Os frascos, completamente fechados, foram colocados em um banho-maria, a 90°C, figura 16(a), durante 16 horas e resfriados em água corrente. Enquanto as amostras estavam em banho-maria, o HCl concentrado foi diluído e padronizado com tetraborato de sódio recristalizado e vermelho de metila.

Após as 16 horas e resfriamento, 250mL de solução de sacarose (240g/L) foi adicionada em cada frasco e foi realizada uma agitação constante durante 15 minutos. Então, cerca de 100mL de cada solução foi filtrado em filtro de papel e titulado com o HCl e Fenolftaleína, figura 16(b).

Figura 16 - Ensaio Chapelle Modificado



(a) Amostras sendo colocadas em banho-maria; (b) Amostra de CBC sendo titulada.
Fonte: Própria.

Para o ensaio foi utilizado um banho-maria da marca Kafil, localizada no laboratório do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação de Engenharia Civil do Cefet-Mg, Campus II.

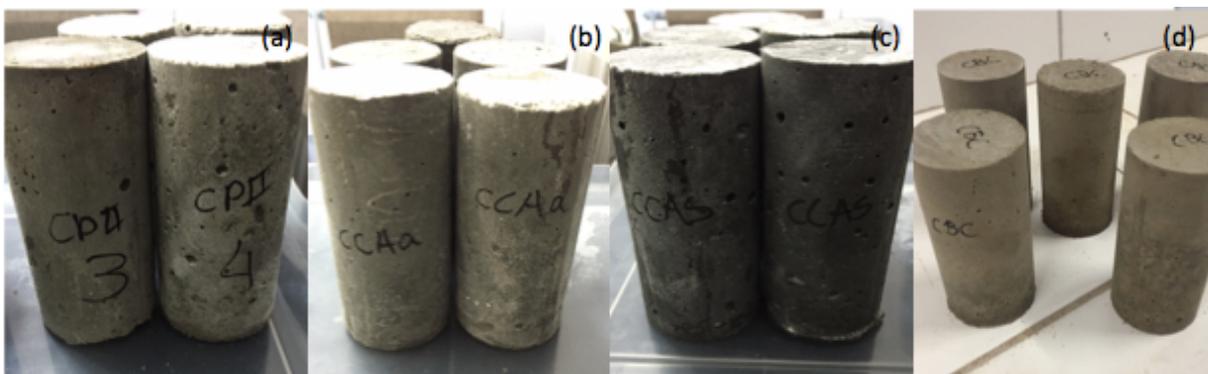
4.2.8 Método do Índice de Atividade Pozolânica

Para a determinação do Índice de Atividade Pozolânica foram confeccionados 4 grupos de corpos de prova, figura 17, de acordo com a norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996):

- a) 5 Corpos de prova de argamassa cimento C_{PII} e areia;
- b) 5 Corpos de prova de argamassa cimento (75%), CCAa (25%) e areia;

- c) 5 Corpos de prova de argamassa cimento (75%), CCAs (25%) e areia e;
- d) 5 Corpos de prova de argamassa cimento (75%), CBC (25%) e areia.

Figura 17 - Corpos de prova produzidos para o ensaio



Corpos de prova de cimento + areia (a); Corpos de prova cimento + CCAa + areia (b); Corpos de prova cimento + CCAs + areia (c) e; Corpos de prova cimento + CBC + areia (d). Fonte: própria.

O ensaio foi realizado após 28 dias de cura de acordo com a norma ABNT NBR 5752 (ABNT, 2014), em uma prensa da marca EMIC, modelo DL 30000N, com uma célula do tipo Trd 29, figura 18, O equipamento está localizado no laboratório de ensaio mecânicos do Departamento de Engenharia de Produção Civil do Cefet-Mg, campus II.

Figura 18 - Prensa EMIC modelo DL 30000N



Fonte: Própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Métodos de Caracterização

5.1.1 Difração de Raio X

Os difratogramas obtidos no ensaio de DRX estão apresentados nas figuras 19, 20 e 21, com os picos identificados de acordo com a literatura.

Figura 19 - Difratograma da cinza CCAs

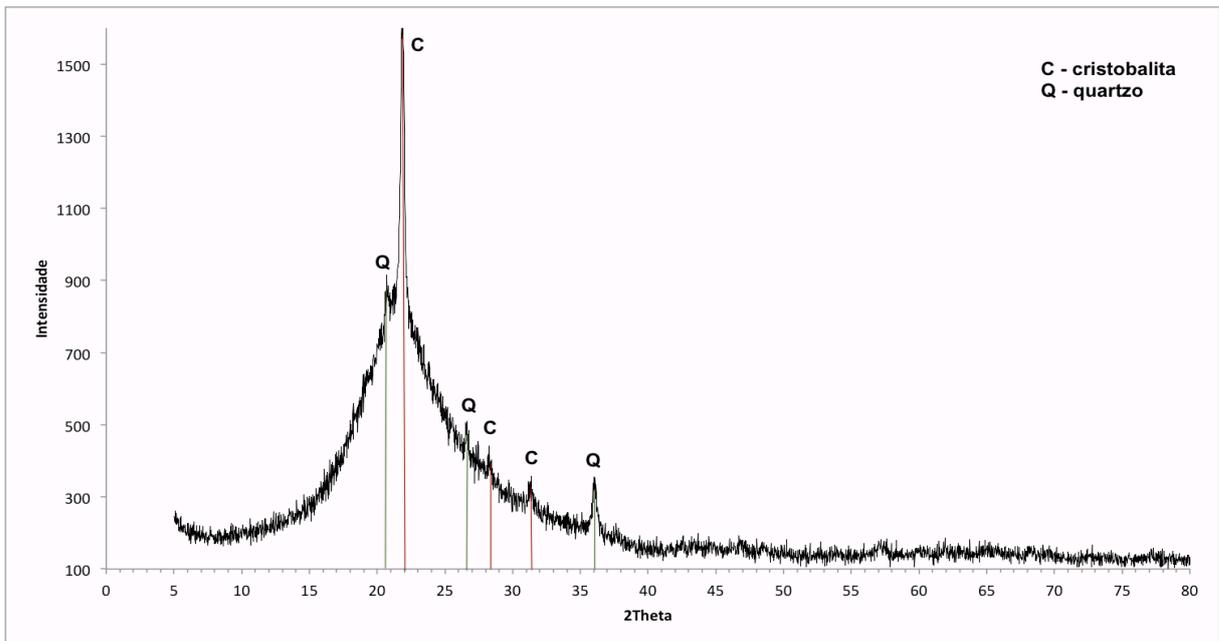


Figura 20 - Difratograma da cinza CCAa

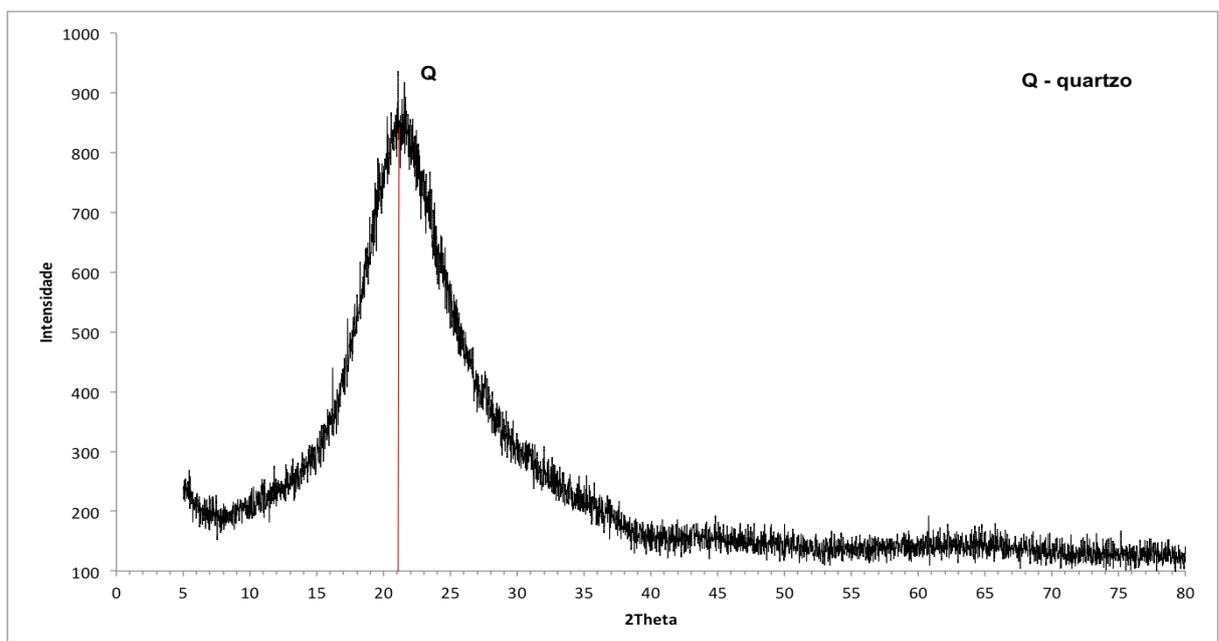
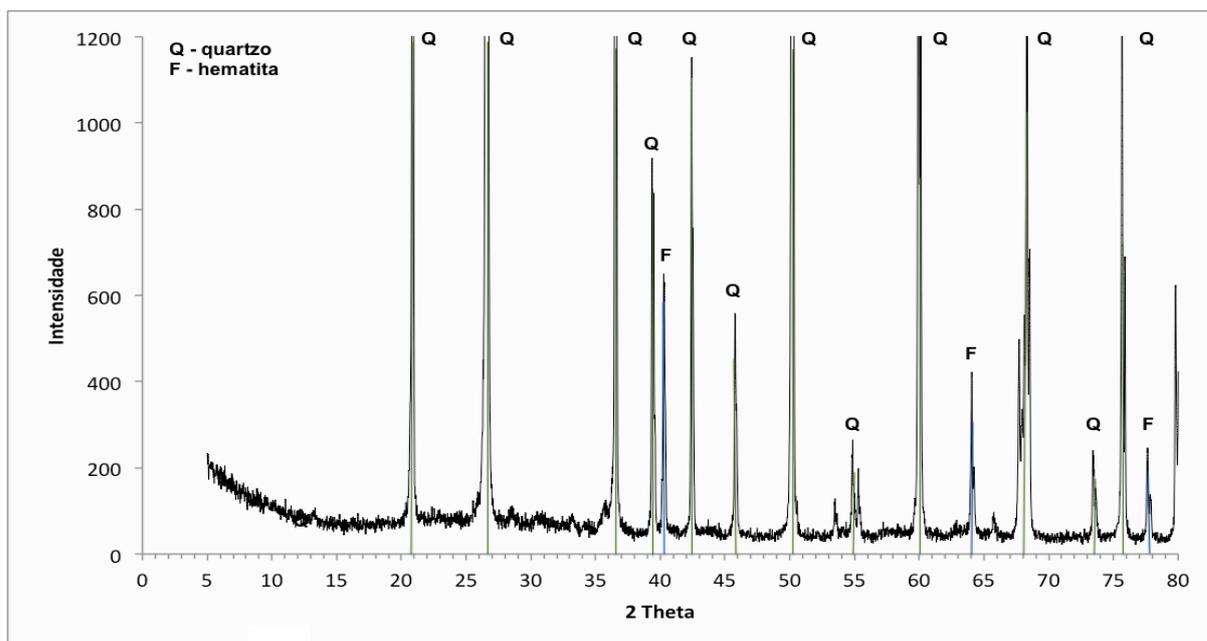


Figura 21 - Difratoograma da cinza CBC



Tashima (2004), em seu trabalho, afirma que o halo entre 15 e 30 graus indica que o material apresenta uma estrutura em parte amorfa. Esse halo pode ser observado nos difratogramas das duas cinzas de casca de arroz, mas não no resultado da cinza de bagaço de cana.

Também é possível perceber pelos resultados, a presença dos picos cristalinos típicos do Quartzo para as duas amostras de CCA, e picos de cristobalita apenas na CCAs. Ambos componentes indicam a presença de SiO_2 em grande quantidade.

Para a CBC, foram detectados muitos picos de quartzo e de hematita que sugerem a presença de contaminantes, geralmente provenientes do solo (CORDEIRO *et al*, 2008). E a estrutura é predominantemente cristalina, sendo esse resultado esperado, uma vez que a cinza não foi processada com essa finalidade.

5.1.2 Fluorescência de Raio X

O ensaio de FRX foi realizado para definir a composição química das amostras e estas estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Composição das cinzas por FRX

Composição	CBC	CCAa	CCAs
SiO₂	67%	96%	95%
Al₂O₃	9%	-	-
CaO	5%	1%	1%
Cr₂O₃	-	-	1%
Fe₂O₃	7%	-	-
K₂O	5%	2%	2%
MnO	-	1%	-
P₂O₅	4%	-	1%
TiO₂	3%	-	-

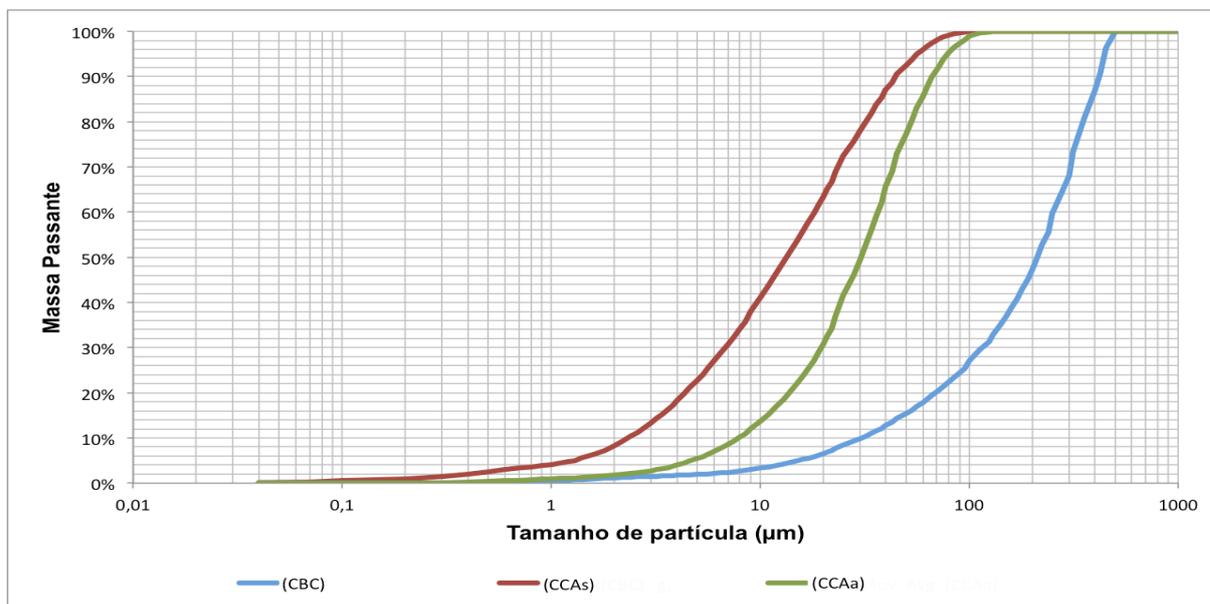
De acordo com a composição obtida, confirmando a literatura (CORDEIRO, 2006), a CBC apresenta um alto teor de SiO₂ (acima de 60%), porém também apresenta quantidades relativa de Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ e K₂O. Sendo que a soma dos teores de SiO₂, Al₂O₃ e CaO são acima de 70% da composição do material, fator que, ao considerar somente a constituição, de acordo com a tabela 1, poderia classifica-lo como em qualquer uma das classes de pozolanas.

Os resultados da composição química das duas cinzas CCA estão de acordo com a literatura, ou seja, apresentam um elevado teor de SiO₂ e pequenas quantidade de K₂O, CaO, Fe₂O₃, P₂O₅ e MnO (PRUDÊNCIO JÚNIOR *et al*, 2003). As composições de cada cinza também podem ser confirmadas pelos picos observados nos difratogramas e são propícias para a reação pozolânica, principalmente pelo alto teor de sílica em forma de óxido.

5.1.3 Granulometria por Difração a Laser

A curva granulométrica para as três cinzas está apresentada na figura 22. Ao comparar os dados obtidos no ensaio com a tabela 1, percebe-se que as cinzas CCA apresentam uma porcentagem de material retido de aproximadamente 5% de CCAs e 20% de CCAa na peneira #325 (45µm), quantidade que está de acordo com a norma para materiais pozolânicos.

Figura 22 - Curva granulométrica das cinzas



Já a cinza CBC apresenta uma quantidade de partículas retidas na peneira #325 acima de 34%, o que a desclassificaria como material pozolânico segundo os padrões estabelecidos pela norma. Como o material não foi submetido a um processo de moagem, era esperado que sua granulometria fosse maior das amostras de CCA, sendo essa diferença perceptível aos olhos.

De acordo com Isaia (1995), uma menor granulometria influencia em um maior IAP, ou seja, quando menor a granulometria da cinza, maior será a reatividade da mesma, uma vez que a superfície de interação entre a cinza, cimento e água será maior.

5.1.4 Picnometria a Gás Hélio

Os dados obtidos no ensaio de densidade por Picnometria a gás hélio estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Densidades das cinzas

Material	Densidade	Desvio Padrão
CBC	2,620 Kg/m ³	0,001
CCAa	2,222 Kg/m ³	0,014
CCAs	2,218 Kg/m ³	0,003

Como apresentado por Prudêncio Júnior *et al.* (2003), as densidades obtidas para as duas cinzas CCA foram baixas e inferiores à da cinza CBC. Uma menor densidade pode melhorar a reatividade da pozolana, uma vez que pode ser um indicativo de maior superfície reativa.

5.2 Métodos de análise da reatividade

5.2.1 Método da Condutividade Elétrica

A partir da realização do ensaio de condutividade elétrica proposto por Luxán (1989), os resultados obtidos durante o ensaio estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Resultado do Método da Condutividade Elétrica

	CBC	CCAa	CCAs
Condutividade inicial (mS/cm)	7,490	7,504	7,480
Condutividade cinza (mS/cm)	7,030	6,658	6,698
Variação da Condutividade (mS/cm)	0,360	0,846	0,782
Avaliação da Pozolanidade	Não Pozolânico	Média pozolanidade	Média pozolanidade

Como a variação da condutividade foi inferior a 0,40 no ensaio com a CBC, é sugerido que não houve reatividade da cinza com a solução. Uma hipótese para essa baixa reação é a granulometria muito grande da cinza encontrada na curva granulométrica, figura 22.

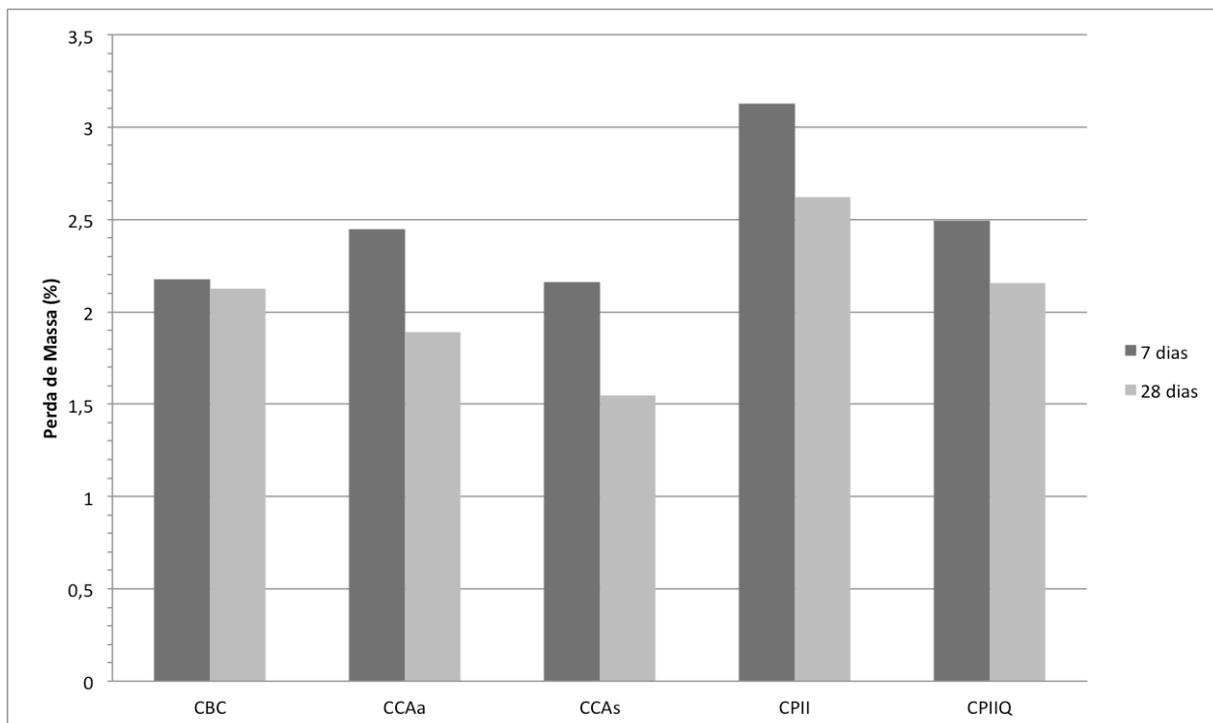
Os resultados na tabela 5 sugerem, também, que as cinzas CCA apresentaram média pozolanidade, sendo que a cinza CCAa obteve uma variação da condutividade um pouco maior. Essa diferença entre as variações da condutividade nas duas amostras de CCA pode ter ocorrido devido a maior fração amorfa presente na cinza CCAa ao compara-la com a CCAs.

5.2.2 Método de Análise Termogravimétrica

Durante a análise das amostras de CCAa, CCAs e CBC em 7 e 28 dias, foram obtidas as

curvas, cujas inclinações mudaram, de forma a se observar duas quedas na curva: uma de decomposição e uma de reação da cinza com Cimento. A partir das curvas a perda de massa entre 440°C e 580°C foram calculadas e apresentadas na figura 23.

Figura 23 - Perda de massa das amostras entre 440°C e 580°C



O gráfico foi construído relacionando o valor da perda de massa em cada idade e para cada cinza, em uma faixa de temperatura entre 440°C e 580°C porque é indicada como as temperaturas de desidroxilação do Ca(OH)_2 (BHATTY E REID, 1985). Logo, quanto maior a perda de massa, maior é a quantidade de Ca(OH)_2 sem reagir com a pozolana.

A figura 23 sugere que, aos 7 dias, a perda de massa na pasta contendo apenas CPII foi maior que todas as outras amostras, que se mantiveram próximas. Essa diferença provavelmente ocorreu devido à maior quantidade de cimento para reagir, uma vez que as amostras com o quartzo atuando como substituinte inerte obtiveram um desempenho próximo das outras pastas.

Por outro lado, os dados aos 28 dias tiveram uma variação considerável entre as amostras. A perda de massa da CBC foi semelhante ao controle (CPII com Quartzo) e relativamente maior

que a da CCAs. Logo, é sugerido que não houve reação entre a cinza e o cimento, resultado que condiz com a análise por condutividade elétrica.

Já as cinzas de casca de arroz apresentaram uma perda de massa inferior ao controle no período de 28 dias, sugerindo uma reação pozolânica. A CCAa obteve maior perda de massa apesar de apresentar maior teor de SiO_2 e maior fração amorfa que a CCAs. Uma hipótese que justifica essa diferença é a granulometria mais fina da cinza CCAs, que pode ter facilitado a interação com o cimento.

Portanto, o ensaio de análise termogravimétrica aos 28 dias sugere que a cinza com melhor pozolanicidade é a cinza CCAs.

5.2.3 Método de Chapelle Modificado

Os resultados do método de Chapelle Modificado estão apresentados na tabela 6 que indica os volumes obtidos no ensaio e que foram aplicados na equação 3 para o cálculo do Índice de Atividade Pozolânica Chapelle.

Como todos os índices obtidos foram acima de 330 mg/g, é possível considerar as três cinzas como pozolanas, de acordo com este método. Porém, como era esperado, a cinza com maior reatividade foi a CCAs e a com menor foi a CBC. Esse comportamento era esperado pela quantidade de SiO presente em cada amostra, sendo que na CCAs havia uma maior fração desse componente para formação de C-S-H e, portanto, maior basicidade após o tempo de reação.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de Chapelle Modificado

	CBC	CCAa	CCAs
Massa Cinza (g) - m_2	1,000	1,001	1
Volume HCl (mL) - V_2	40,2	34,6	33,3
Volume HCl Branco (mL) - V_3	55,3	55,3	55,3
$I_{\text{Ca(OH)}_2}$ (mg/g)	573	784	834
Massa HCl (g) - m_1	0,501		
Volume HCl (mL) - V_1	25,6		

Os resultados obtidos se assemelham aos resultados obtidos por Cordeiro (2006) e Batista (2016).

5.2.4 Método do Índice de Atividade Pozolânica

Os resultados dos ensaios de compressão dos corpos de prova estão apresentados na tabela 7. Os mesmos foram aplicados na equação 4, de acordo com a norma, e os resultados se encontram na tabela 8.

Tabela 7 - Resultado dos ensaios de compressão

	CBC	CCAa	CCAs	CPII
Tensão Média (MPa)	17,802	19,665	22,2025	22,2075
Variância (%)	5,16	5,98	3,73	2,08

Ainda de acordo com a norma, para ser considerada uma pozolana, o material deve apresentar I_{cimento} superior a 75%. Logo, considerando esse ensaio, todos os materiais podem ser considerados pozolanas, sendo que o melhor reatividade foi da CCAs novamente, provavelmente devido à granulometria menor.

Tabela 8 - Índices de Atividade Pozolânica das cinzas

	CBC	CCAa	CCAs
I_{cimento}	80%	89%	100%

5.3 Comparação dos Métodos

Para resumir os resultados, a tabela 9 mostra a classificação de cada cinza como pozolânica ou não pozolânica de acordo com os resultados obtidos nos diferentes métodos utilizados para avaliar a reatividade das cinzas

Tabela 9 - Resumo dos resultados obtidos nos métodos de avaliação da atividade pozolânica.

Método	CCAa	CCAs	CBC
Condutividade elétrica	Pozolanica	Pozolanica	Não Pozolanica
Termogravimetria	Pozolanica	Pozolanica	Não Pozolanica
Chapelle Modificado	Pozolanica	Pozolanica	Pozolanica
Índice de Atividade Pozolânica	Pozolana	Pozolana	Pozolana

Considerando os resultados do método da condutividade elétrica de Luxán a cinza considerada mais reativa foi a CCAa, porém, foi classificada de média pozolanicidade. Já a cinza CBC foi considerada não pozolânica, por ter uma variação de condutividade inferior a 0,40 mS/cm.

Pelo ensaio de análise termogravimétrica, a figura 23 sugere que a cinza mais reativa foi a CCAs e que a cinza CBC não foi reativa. Esse resultado pode ter sido diferente do obtido pelo método de condutividade devido ao menor tempo disponível para a reação e produção de C-S-H. Os dados sugerem que em um menor tempo de reação, a maior amorficidade e maior teor de SiO₂ interferem muito na reatividade.

Os resultados do ensaio de Chapelle Modificado indicaram que as três cinzas foram reativas, sendo que a com melhor desempenho foi a CCAs novamente e a CBC apresentou menor reação. Como o tempo para reatividade foi mais longo do que no ensaio de condutividade e a temperatura de ensaio foi maior, é sugerido que o número de colisões efetivas aumentou e que a energia de ativação diminuiu com o aumento da temperatura (FARIA, 2004). Por isso, o CBC pôde ser considerado pozolânico.

No ensaio pelo índice de atividade pozolânica, as três cinzas foram consideradas pozolânicas por terem um índice superior a 75%. Contudo, o índice para a cinza CBC, igual a 80%, apresentou um desvio padrão próximo de 5,0% e, desta forma, essa amostra poderia ser considerada como não pozolânica.

Portanto, como os resultados obtidos em cada método variaram, é sugerido que não houve uma correlação entre os métodos de análise de atividade pozolânica.

6 CONCLUSÃO

A caracterização dos materiais indicou que os três tipos de cinza de resíduos agroindustriais apresentam um elevado teor de SiO_2 e baixas densidades. As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram classificadas como cristalinas, e as cinzas casca de arroz são compostas por uma fração amorfa. Por fim, quanto à granulometria, somente as cinzas de casca de arroz se encontravam em uma faixa de granulometria adequada.

Após a realização dos ensaios, as cinzas de casca de arroz apresentaram comportamento pozolânico em todos os métodos de análise, porém não puderam ser classificadas quanto à classe pozolânica (de acordo com a NBR 12653/92). Por outro lado, os resultados das análises da cinza de bagaço de cana-de-açúcar nem todos os métodos apontam para um caráter pozolânico. Contudo, o desempenho da cinza CBC, em aplicações para menores solicitações mecânicas, pode ser investigado já que obteve um resultado satisfatório no ensaio de IAP.

Como os resultados dos métodos divergem, não foi sugerida uma correlação entre os mesmos, por terem sido realizados em condições de reação diferentes, mas seria necessário aplicar métodos computacionais para certificação da não existência de correlação.

Novos estudos poderiam verificar a alteração das propriedades mecânicas do concreto utilizando as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para investigar sua utilização como *filler*, uma vez que seu comportamento pozolânico não pôde ser determinado por todos os métodos.

7 REFERÊNCIAS

American Concrete Institute. ACI 232.1R-00, Use of raw or processed natural pozzolans in concrete. Dec. 6, 2000.

Arroz Pileco Nobre, Silica Nobre. Disponível em: <<http://www.pileconobre.com.br/sustentabilidade/grafico-sustentavel>>. Acesso em: 14 de Junho de 2016.

Associação brasileira de Cimento Portland (ABCP). **Indústria brasileira de cimento: base para a construção do desenvolvimento**. Confederação Nacional da Indústria.. Brasília : CNI, 2012.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12653/92, Materiais Pozolânicos – Requisitos**. Rio de Janeiro, 1992.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15895, Materiais Pozolânicos – Determinação do teor de Hidróxido de Cálcio fixado – Método Chapelle modificado**. Rio de Janeiro, 2010.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5752/2014, Materiais Pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**. Rio de Janeiro, 2014.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215, Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**, 1994.

Associação Nacional de Arquitetura Biocológica (ANAB). **Arquitetura Bioecológica**. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.anabrazil.org/arquitetura.asp>>. Acessado em: 27 de Agosto de 2015.

B2BRAZIL - Picnômetro de gás Analisador de Densidade Real G-Denpyc 2900. Disponível em:< <http://b2brazil.com.br/hotsite/goldappinstrume/picnometro-de-gas-analisador-d>> . Acesso em: 27 de maio de 2016.

BATISTA, A. D. B. **Efeitos de resíduos agroindustriais na resistência mecânica, porosidade e permeabilidade de argamassas e concretos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG. Belo Horizonte, 2016.

BEZERRA, I. M. T. **Cinza da casca do arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento.** Tese de Mestrado. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, fev. 2010. 108p.

BHATTY, J.I.; REID, K.J. Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 Portland cement produced from mineral tailings. **Thermochimica Acta**, vol. 91, p.95-105, 1985.

BOCCHI, M. L. M.. **Aplicação do bagaço da cana-de-açúcar aplicada na atualidade.** Boletim Técnico, FATEC, Jaboticabal, SP, Brasil. CAIXA Econômica Federal, 2006. Cadernos Caixa: Projeto padrão Casas Populares. Vitória, ES, Brasil, 2012.

COL, J. A. da; BUENO, M. I. M. S.. Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia para o mapeamento de árvores em Campinas, São Paulo. **Química Nova**, Vol. 32, No. 9, p. 2407-2411, 2009.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira, Cana-de-açúcar.** v.2, Safra 2015/16 – N.4 – Brasília : Conab, Abril 2016. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 14 de junho de 2016.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Perspectivas para a agropecuária.** v.1, Safra 2013/2014 – Brasília : Conab, 2013, Anual. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 01 de Setembro de 2015.

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

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; TAVARES, L.M; FAIRBAIRN, E.M.R. **Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars Cement & Concrete Composites.** Vol. 30, p.410-418, jan. 2008.

DELLA, V. P. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinzas de casca de arroz**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2001.

DINDONÉ, E. J. **Técnica a laser para descrição do tamanho das partículas**. Notas de Aula. Rio Grande do Sul: Universidade Federal de Santa Maria, ago. 2011.

FARIA, E.F. **Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, 2004.

FILOMENO, R. H.; RODRIGUES, M. S.; CORREIA, V. C.; JUNIOR; H.S.. **Avaliação da pozolanicidade da cinza da folha de bambu para aplicação em materiais cimentícios**. São Paulo: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2013.

FOSSATI, M.. **Metodologia para avaliação da sustentabilidade de projetos de edifícios: o caso de escritórios em Florianópolis**. Tese de Doutorado. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GARCIA, N. H.; RODRIGUES, M. M. L.; LIMA, M. M. F.; LIMA, R. M. F. Caracterização de talco purificado de resíduos de pedra sabão. **HOLOS**, ano 30, vol.3 – Edição Especial – XXV ENTMME/ VII MSHNT. 2014.

GAVA, G.P.. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica**. Dissertação de mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1999, 136p.

HORTA, I. M.; CAMANHO, A. S.; JOHNES, J.; JOHNES, G. Performance trends in the construction industry worldwide: an overview of the turn of the century. **Journal of Production Analysis**, 2013. Lancaster. Ed. Springer, 2013. p. 39:89-99.

ISAIA, G. C. **Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. 1995. 232f. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

JOHN, V. M.; NITA, C. **BOLETIM TÉCNICO – Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa**. São Paulo: Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 15p., 2007.

KAHN, H. **Difração de Raios X**. Notas de Aula. São Paulo: Universidade de São Paulo. 18p.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 1, p. 63-68, 1989/01/01 1989.

MARTINS, C. H.; MACHADO, P. H. T.. **Uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado miúdo em argamassas**. In: 7º Encontro Tecnológico da Engenharia Civil e Arquitetura, UEM, Maringá, PR, Brasil, 2009.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M.. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**, 1 ed. São Paulo: Editora Pini, 616 p, 1994.

MIYAHARA, R.Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M.. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelana de ossos – boné china. **Cerâmica**, vol. 53, p. 234-239, 2007.

NEVILLE, A. M.. **Propriedades do concreto**, 2 ed. São Paulo: Editora Pini, 828 p. 1997.

ODLER, I. Special Inorganic Cements. **Modern Concrete Technology**, 8. London: E&FN Spon, 2000. 395p.

PAULA, L. G. **Análise termoeconômica do processo de produção de cimento Portland com Co-processamento de misturas de resíduos**. Dissertação de Mestrado. Minas Gerais: Universidade Federal de Itajubá, 2009. 179p.

PRUDÊNCIO JÚNIOR, L. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. A. **Cinzas da casca de arroz. Coletânea Habitare: Utilização de resíduos na construção civil**. Programa de Tecnologia de Habitação, vol. 4, pg. 242-246, Porto Alegre – RS: ANTAC, 2003.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÉRE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'actvite pouzzolanique dos constituents secondaires. In: **7th International Congress on the Chemistry of Cement**, Paris, 1980, vol. 3, p. 36-41.

RODRIGUES, C. S.; GHAVAMI, K. Rice husk ash as a supplementary raw material for production of cellulose-cement composites with improves performance. **Waste Biomass Valorization**, p.241-249, 2010.

SANTOS, M. L. dos; LIMA, O. J. L.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S.. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, vol. 34, No.3, p.507-511, 2011.

SILVA, R. J. **Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. São Paulo: Campinas. Universidade Estadual de Campinas, 242p., 1994.

SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S.. **Hydration of bagasse ash-blended Portland cement**, Cement and Concrete Research, v. 30, n. 9, pp. 1485-1488, 2000.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. BOLETIM TÉCNICO. Brasil: SNIC, 2013.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DO CIMENTO PORTLAND CONSUMIDO, SEGUNDO AS REGIÕES GEOGRÁFICAS. Brasil: SNIC, 2015.

SOUTO, J. M. F.. **Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na produção de concretos**. Dissertação de Mestrado, UEM, Maringá, PR, Brasil, 2010.

SOUZA, L. M. S. de. **Estudo de hidratação e nanoindentação de pastas de cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio**. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, out. 2011.

TARABAY, S. A. K. **Influência do processamento na reatividade de resíduos da agroindústria como adição mineral em cimento**. Dissertação de Mestrado. Minas Gerais: CEFET-MG, 2013. 116p.

TASHIMA, M. M.; SILVA, C. A. R. L.; AKASAKI, J. L. **Concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA) obtida através de um processo de combustão não controlada**. XXXI Jornada Sud-americanas de Ingenieria Estructural, Mendonza, Argentina, 2004.

TAXA DE VARIAÇÃO - SETORES E CONSTRUÇÃO CIVIL. Rio de Janeiro: IBGE, 1997-2015. Trimestral. Disponível em: <<http://www.cbicdados.com.br/menu/pib-e-investimento/pib-brasil-e-construcao-civil>>. Acesso em: 27 de Agosto de 2015.