



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ÁLISSON FRANCO DO COUTO

**CINZA DE MADEIRA DE EUCALIPTO COMO ADIÇÃO  
MINERAL EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND**

---

Londrina  
2018

ÁLISSON FRANCO DO COUTO

**CINZA DE MADEIRA DE EUCALIPTO COMO ADIÇÃO  
MINERAL EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* – Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Gilson Morales

Londrina  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Couto, Álisson Franco do.

Cinza de Madeira de Eucalipto como adição mineral em argamassas de cimento Portland / Álisson Franco do Couto. - Londrina, 2018.  
121 f.

Orientador: Gilson Morales.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Adição mineral - Tese. 2. Incorporação de resíduo - Tese. 3. Efeito fíler - Tese. 4. Nucleação - Tese. I. Morales, Gilson. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

ÁLISSON FRANCO DO COUTO

**CINZA DE MADEIRA DE EUCALIPTO COMO ADIÇÃO MINERAL EM  
ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Gilson Morales Tosin  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Nilson Magagnin Filho  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Márcio Florian  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Prof. Dr. Sérgio Cirelli Ângulo  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo – EPUSP

Londrina, 09 de fevereiro de 2018.

*“Os dois dias mais importantes da sua vida são o dia em que  
você nasceu e o dia em que você descobre o porquê.”*

**Mark Twain**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elisângela e Marcelo, ao meu irmão Alan e à minha avó Catarina, pelo apoio, incentivos e orações constantes.

A todos os meus familiares, pela confiança no meu potencial.

Ao meu orientador e amigo, professor Dr. Gilson Morales, pela paciência, apoio, ensinamentos e conselhos prestados durante essa etapa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro fornecido para a realização do trabalho.

À professora Dr.<sup>a</sup> Raquel Souza Teixeira, pelo auxílio na interpretação dos resultados de distribuição granulométrica.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores Drs. Alexandre Urbano, Paulo Sérgio Parreira e Fábio Melquíades, do Departamento de Física, pela autorização e auxílio no uso do Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) para os ensaios de difração e fluorescência de raios X.

Ao professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia e ao doutorando Rodrigo de Carvalho Pereira, do Departamento de Química, pela autorização e auxílio na realização do ensaio de Superfície Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET) e nas análises termogravimétricas (TG/DTG), respectivamente.

Ao professor Dr. Márcio Florian, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR/Londrina), por todo o auxílio prestado na identificação das fases cristalinas no ensaio de difração de raios X, para a banca de qualificação.

Ao Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, técnico do Laboratório de Filmes Finos e Materiais (Filmat), da Universidade Estadual de Londrina, pela identificação das fases cristalinas no ensaio de difração de raios X e realização do refinamento de Rietveld nas amostras, para a banca final.

Ao professor Dr. Valdecir Angelo Quarcioni, pelas imprescindíveis contribuições e comentários acerca do trabalho e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), pela realização do ensaio de teor de hidróxido de cálcio fixado pelo método de Chapelle modificado e demais análises correlatas.

Ao professor Dr. Nilson Magagnin Filho, pelas contribuições e sugestões dadas em ambas as bancas.

Aos meus amigos Camila Souza Azevedo e Edgar Lopes Balestri pelo companheirismo e auxílio nos ensaios realizados no Laboratório de Saneamento.

À minha amiga Bárbara Consolin Avelino, pela colaboração na produção das argamassas.

Aos meus amigos Amanda Regina Foggiato Christoni, Rodrigo José Paiva Cruz, Roque Rodrigo Rodrigues e Vitor Hugo Gomes, por todas as horas de estudo, aflições e risadas compartilhadas.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção, Anderson e André, pelo auxílio nas fases experimentais.

Ao assessor especial do Laboratório de Geotecnia, Renan Felipe Braga Zanin, por todo o apoio prestado quando necessário.

A toda equipe técnica do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC), pela realização da análise térmica por DSC.

Ao técnico Osvaldo Capelo, do Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), pelo auxílio na obtenção das imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao Centro de Ciências Agrárias (CCA), pela autorização de uso da mufla para a calcinação das amostras.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná (UFPR/Curitiba), pela realização do ensaio de distribuição granulométrica por espalhamento de raios *laser*.

À Politécnica Engenharia e à Eng.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rebeka Ribas, pela realização da retificação dos corpos de prova de argamassa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão desse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

COUTO, Álisson Franco do. **Cinza de madeira de eucalipto como adição mineral em argamassas de cimento Portland**. 2018. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, 2018.

## RESUMO

A incorporação de adições minerais ao cimento Portland é considerada a melhor alternativa de curto prazo para mitigar os impactos ambientais provocados pela sua produção. Esse estudo teve por objetivo avaliar as características físico-químicas e a viabilidade técnica da incorporação da Cinza de Madeira de Eucalipto (CME) como adição mineral em argamassas de cimento Portland. A CME previamente peneirada por uma malha de 75 $\mu$ m foi submetida a diferentes tempos de moagem e temperaturas de calcinação, identificando-se o melhor resultado no ensaio de IAP com cimento para o material moído por 3h (CME-3h). Esse material foi então submetido às análises de caracterização físico-químicas e, posteriormente, avaliou-se o teor ideal de substituição de cimento, assim como características mecânicas das argamassas produzidas. Identificou-se que a CME-3h apresentou massa específica de 2,62g/cm<sup>3</sup>, partículas majoritariamente prismáticas e compreendidas na faixa de 1 a 30 $\mu$ m, com tendência de formação de grumos que se desfazem satisfatoriamente no processo de mistura. Quimicamente, apresenta elevada alcalinidade, baixo potencial reativo com o hidróxido de cálcio e elevada cristalinidade, com fases majoritárias de calcita, portlandita e carbonato de potássio-cálcio. Por fim, identificou-se que argamassas produzidas com 3% de CME-3h em substituição ao cimento não apresentaram diferença estatística significativa em relação ao compósito de referência em termos de resistência à compressão, módulo de elasticidade dinâmico e densidade de massa aparente. Sendo assim, conclui-se que a CME é uma adição mineral em potencial, embora mais estudos sejam necessários para melhor compreender seu comportamento e atestar a segurança de sua utilização.

**Palavras-chave:** Adição mineral. Cinza de madeira de eucalipto. Incorporação de resíduo. Efeito fíler. Nucleação.

COUTO, Álisson Franco do. **Eucalyptus wood ash as a mineral admixture in Portland cement mortars**. 2018. 121 p. Dissertation (Master's Degree in Building and Sanitation Engineering) – Universidade Estadual de Londrina, 2018.

### **ABSTRACT**

The incorporation of mineral admixtures in Portland cement is considered the best short-range alternative to mitigate the environmental impacts of its production. This study aimed to evaluate the physicochemical characteristics and the technical viability of incorporating Eucalyptus Wood Ash (EWA) as a mineral admixture in Portland cement mortars. The previously 75 $\mu$ m sieved EWA was submitted to different grinding periods and calcining temperatures, identifying the best result on the SAI test with cement for the material ground for 3h (EWA-3h). This material was submitted to physicochemical analyses and then, the ideal cement replacement ratio, as well as the mortars' mechanical behavior, were evaluated. It was identified that EWA-3h presented specific gravity of 2.62g/cm<sup>3</sup>, majorly prismatic particles between 1 and 30 $\mu$ m with agglomeration tendencies, which the mixing procedure was enough to satisfactorily undo. Chemically, it has high alkalinity, low reactive potential with calcium hydroxide and high crystallinity, presenting mostly calcite, portlandite and potassiumcalcium carbonate phases. At last, it was identified that mortars produced with 3% EWA-3h as partial replacement for cement did not present any significant statistical difference from the reference in terms of compressive strength, dynamic elasticity modulus and specific gravity. Therefore, it can be concluded that the EWA is a potential mineral admixture, although more studies are required to better understand its behavior and certify the safety of its utilization.

**Keywords:** Mineral admixture. Eucalyptus wood ash. Residue incorporation. Filler effect. Nucleation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -	Distância entre Novo Itacolomi e Londrina.....	22
<b>Figura 2</b> -	Diagrama ternário de composição química para alguns materiais.....	29
<b>Figura 3</b> -	(a) Caulim e (b) metacaulim, com ampliação de 20000 vezes.....	42
<b>Figura 4</b> -	Fluxograma de funcionamento de uma indústria sucroalcooleira .....	48
<b>Figura 5</b> -	Fluxograma do método estabelecido para o estudo .....	55
<b>Figura 6</b> -	Coleta da cinza com haste específica .....	56
<b>Figura 7</b> -	(a) Moinho de bolas e (b) esferas de aço inoxidável.....	57
<b>Figura 8</b> -	(a) Mufla utilizada para calcinação da CME e (b) cadinhos no interior do forno .....	58
<b>Figura 9</b> -	Equipamento Quantachrome NOVA 1200e utilizado no ensaio de superfície específica BET.....	60
<b>Figura 10</b> -	Equipamento FEI Quanta 200 utilizado no ensaio de microscopia eletrônica de varredura .....	61
<b>Figura 11</b> -	Equipamento ThermoOrion 720A+ utilizado na medição do pH da CME .....	62
<b>Figura 12</b> -	Equipamento X'Pert PRO MPD utilizado na análise de difração de raios X.....	64
<b>Figura 13</b> -	Equipamento TGA 4000 utilizado na análise térmica por TG/DTG da CME.....	65
<b>Figura 14</b> -	CME calcinada à 800°C, apresentando início de aglomeração .....	69
<b>Figura 15</b> -	(a) CME calcinada a 800°C antes e (b) após o destorroamento .....	70
<b>Figura 16</b> -	Comparação de coloração das CMEs moída por 3h e calcinada à 800°C, após período de 5 meses.....	71
<b>Figura 17</b> -	Micrografias da CME-3h com ampliação de: (a) 400x, (b) 3000x, (c) 6000xe (d) 12000x .....	79
<b>Figura 18</b> -	Difratograma da cinza da casca de arroz e sílica ativa com elevada amorfização .....	90
<b>Figura 19</b> -	Difratograma da cinza da casca de arroz com picos de cristobalita.....	91

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1</b> - Índice de Atividade Pozolânica com Cimento para a CME submetida a diferentes tratamentos .....	72
<b>Gráfico 2</b> - Curva granulométrica da CME-3h .....	75
<b>Gráfico 3</b> - Difratoograma obtido para a CME-3h.....	89
<b>Gráfico 4</b> - Difratoograma obtido para a CME-800°C.....	94
<b>Gráfico 5</b> - Curvas de TG/DTG para a CME-3h .....	96
<b>Gráfico 6</b> - Curva de DSC para a CME-3h.....	99
<b>Gráfico 7</b> - Impacto do teor de substituição de cimento por CME-3h sobre a consistência das argamassas .....	103
<b>Gráfico 8</b> - Resistência à compressão axial das argamassas aos 7 dias de idade .....	104
<b>Gráfico 9</b> - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 7 dias de idade .....	107
<b>Gráfico 10</b> - Densidade de massa aparente das argamassas aos 7 dias de idade .....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -	Temperaturas recomendadas para os aviários conforme a idade das aves .....	23
<b>Tabela 2</b> -	Alternativas e seus respectivos potenciais para a redução de emissões de CO <sub>2</sub> na fabricação de cimento .....	44
<b>Tabela 3</b> -	Composição química da CME detectada por outros autores .....	51
<b>Tabela 4</b> -	Características químicas do hidróxido de cálcio utilizado .....	54
<b>Tabela 5</b> -	Parâmetros e classificação granulométrica da CME-3h.....	76
<b>Tabela 6</b> -	Resultados de fixação de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado.....	81
<b>Tabela 7</b> -	Composições de óxidos identificadas para as CMEs moída por 3h e calcinada à 800°C, detectadas pelo LARX-UEL .....	85
<b>Tabela 8</b> -	Composições de óxidos identificadas para as CMEs moída por 3h, antes e após lavagem, detectadas pelo IPT-SP .....	87
<b>Tabela 9</b> -	Fases cristalinas identificadas por DRX para a CME-3h e suas respectivas quantificações pelo refinamento de Rietveld.....	91
<b>Tabela 10</b> -	Fases cristalinas identificadas por DRX para a CME-800°C e suas respectivas quantificações pelo refinamento de Rietveld .....	94
<b>Tabela 11</b> -	Perdas de massa relacionadas aos eventos térmicos identificados .....	98
<b>Tabela 12</b> -	Análise estatística dos resultados de resistência à compressão axial.....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBC	Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar
CCA	Cinza da Casca de Arroz
CH	Hidróxido de Cálcio
CME	Cinza de Madeira de Eucalipto
CME-3h	Cinza de Madeira de Eucalipto Moída por 3h
CME-800°C	Cinza de Madeira de Eucalipto Calcinada à 800°C
CSH	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DTG	Termogravimetria Diferencial ( <i>Differential Thermogravimetry</i> )
EMATER	Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia
FRX	Fluorescência de Raios X
IAP	Índice de Atividade Pozolânica
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RAA	Reação Álcali-Agregado
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SE	Superfície Específica
TG	Termogravimetria
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFPR	Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

Å	Ångström ( $1\text{Å} = 0,1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$ )
D <sub>10</sub>	Diâmetro equivalente pelo qual passam 10% das partículas
D <sub>30</sub>	Diâmetro equivalente pelo qual passam 30% das partículas
D <sub>50</sub>	Diâmetro equivalente pelo qual passam 50% das partículas
D <sub>60</sub>	Diâmetro equivalente pelo qual passam 60% das partículas
g/cm <sup>3</sup>	Gramas por centímetro cúbico
kg/m <sup>3</sup>	Quilograma por metro cúbico
m <sup>2</sup> /kg	Metros quadrados por quilograma
MPa	Megapascal
nm	Nanômetro
µm	Micrômetro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1	CONTEXTO DA PESQUISA E JUSTIFICATIVA .....	17
1.2	QUESTÃO DE PESQUISA.....	20
1.3	OBJETIVOS .....	20
1.3.1	Objetivo Geral.....	20
1.3.2	Objetivos Específicos .....	20
1.4	CONTRIBUIÇÃO ESPERADA.....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
2.1	A AVICULTURA DE CORTE E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS.....	21
2.2	QUÍMICA E HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	24
2.3	MICROESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO PORTLAND .....	26
2.4	ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	27
2.4.1	Efeitos da Calcinação Sobre a Reatividade das Pozolanas .....	31
2.4.2	Efeitos da Moagem Sobre a Reatividade das Pozolanas .....	33
2.5	EFEITO FÍLER E NUCLEAÇÃO .....	35
2.6	ADIÇÕES MINERAIS .....	37
2.6.1	Adições de Origem Industrial.....	37
2.6.1.1	<i>Cinza Volante</i> .....	37
2.6.1.2	<i>Escória Granulada de Alto Forno</i> .....	39
2.6.1.3	<i>Sílica Ativa</i> .....	40
2.6.1.4	<i>Metacaulim</i> .....	42
2.6.1.5	Fíler Calcário .....	43
2.6.1.6	<i>Fíler Basáltico</i> .....	45
2.6.2	Adições de Origem Agroindustrial .....	46
2.6.2.1	<i>Cinza da Casca de Arroz</i> .....	46
2.6.2.2	<i>Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar</i> .....	47
2.6.2.3	<i>Cinza de Madeira de Eucalipto</i> .....	49

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	<b>53</b>
3.1	MATERIAIS .....	53
3.1.1	Cimento Portland.....	53
3.1.2	Agregado Miúdo .....	53
3.1.3	Água .....	53
3.1.4	Aditivo Superplastificante .....	53
3.1.5	Hidróxido de Cálcio .....	53
3.1.6	Cinza de Madeira de Eucalipto – CME.....	54
3.2	MÉTODO.....	54
3.2.1	Coleta e Preparação da CME.....	55
3.2.2	Fase Experimental 1 – Definição do Tratamento da CME.....	56
3.2.2.1	<i>Moagem da CME</i> .....	56
3.2.2.2	<i>Calcinação da CME</i> .....	57
3.2.2.3	<i>Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland</i> .....	58
3.2.2.4	<i>Critério de Escolha do Tratamento</i> .....	59
3.2.3	Fase Experimental 2 – Caracterização Física da CME .....	59
3.2.3.1	<i>Massa Específica</i> .....	59
3.2.3.2	<i>Distribuição Granulométrica por Espalhamento de Raios Laser</i> .....	59
3.2.3.3	<i>Superfície Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET)</i> .....	59
3.2.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	60
3.2.4	Fase Experimental 3 – Caracterização Química da CME .....	61
3.2.4.1	<i>Índice de Atividade Pozolânica com Cal</i> .....	61
3.2.4.2	<i>Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado</i> .....	61
3.2.4.3	<i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i> .....	62
3.2.4.4	<i>Teor de Matéria Orgânica Residual</i> .....	63
3.2.4.5	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i> .....	63
3.2.4.6	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	64
3.2.4.7	<i>Análise Termogravimétrica (TG/DTG)</i> .....	65
3.2.4.8	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	66
3.2.5	Fase Experimental 4 – Determinação do Teor Ideal de Substituição de Cimento por CME .....	66
3.2.5.1	<i>Produção das Argamassas</i> .....	66

3.2.5.2	<i>Impacto do Teor de Substituição Sobre a Consistência das Argamassas</i> .....	66
3.2.5.3	<i>Determinação da Resistência à Compressão Axial das Argamassas</i> .....	67
3.2.5.4	<i>Análise Estatística dos Resultados</i> .....	67
3.2.6	Fase Experimental 5 – Caracterização da Argamassa com Adição de CME no Estado Endurecido .....	67
3.2.6.1	<i>Módulo de Elasticidade Dinâmico por Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas</i> .....	67
3.2.6.2	<i>Densidade de Massa Aparente</i> .....	68
3.2.6.3	<i>Análise Estatística dos Resultados</i> .....	68
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>69</b>
4.1	FASE EXPERIMENTAL 1 – DEFINIÇÃO DO TRATAMENTO DA CME .....	69
4.1.1	Calcinação da CME .....	69
4.1.2	Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland .....	71
4.1.3	Definição do Tipo de Tratamento para a CME .....	74
4.2	FASE EXPERIMENTAL 2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA CME .....	74
4.2.1	Massa Específica .....	74
4.2.2	Distribuição Granulométrica por Espalhamento de Raios Laser .....	74
4.2.3	Superfície Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET) .....	77
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
4.3	FASE EXPERIMENTAL 3 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CME .....	80
4.3.1	Índice de Atividade Pozolânica com Cal.....	80
4.3.2	Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado .....	81
4.3.3	Potencial Hidrogeniônico (pH) .....	82
4.3.4	Teor de Matéria Orgânica Residual .....	83
4.3.5	Fluorescência de Raios X (FRX) .....	85
4.3.6	Difração de Raios X (DRX).....	88
4.3.7	Análise Térmica.....	95
4.3.7.1	<i>Termogravimetria (TG/DTG)</i> .....	95
4.3.7.2	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	98

4.4	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DA CME .....	100
4.5	FASE EXPERIMENTAL 4 – DETERMINAÇÃO DO TEOR IDEAL DESUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO POR CME .....	102
4.5.1	Impacto do Teor de Substituição Sobre a Consistência das Argamassas.....	102
4.5.2	Resistência à Compressão Axial das Argamassas .....	104
4.6	FASE EXPERIMENTAL 5 – CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO COM ADIÇÃO DE CME.....	106
4.6.1	Módulo de Elasticidade Dinâmico por Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas.....	106
4.6.2	Densidade de Massa Aparente .....	108
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>112</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>113</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONTEXTO DA PESQUISA E JUSTIFICATIVA

A abundância dos recursos naturais que constituem sua matéria prima, sua elevada disponibilidade ao redor do mundo e as melhorias no processo produtivo ao longo do tempo, acabaram tornando o cimento Portland um material de custo reduzido (GARTNER; MACPHEE, 2011). Entretanto, o aumento da demanda mundial por cimento, devido à elevação significativa do consumo de concreto, tem motivado a busca por alternativas que tornem a produção desse aglomerante menos impactante ao meio ambiente (MO *et al.*, 2016).

Entretanto, em termos de emissão de gases causadores do efeito estufa, a indústria cimenteira ainda se encontra muito aquém do exigido em termos globais de sustentabilidade ambiental, sendo responsável por cerca de 5 a 8% de todas as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera atualmente (GARTNER; MACPHEE, 2011; KAJASTE; HURME, 2016). Muito disso se deve ao fato de que a extração e a produção de seus principais componentes são altamente impactantes, com um processo produtivo que envolve consumo elevado de energia e emissão de gases (MO *et al.*, 2016).

Durante a produção do cimento Portland, cerca de metade de todo o CO<sub>2</sub> emitido é originado na descarbonatação do calcário, quando submetido a elevadas temperaturas de calcinação. Embora uma parte desse gás carbônico seja reabsorvido pelos compósitos durante sua vida útil, por meio da carbonatação, esse processo acontece em uma escala de centenas de anos, normalmente não sendo levado em consideração ao avaliar o impacto da produção de cimento (GARTNER; MACPHEE, 2011).

Apesar da pressão mundial para a redução dos impactos ambientais relacionados à produção de cimento, a indústria precisa continuar os investimentos em expansão de capacidade para atender à demanda pelo produto (GRIST *et al.*, 2015). De acordo com Kajaste e Hurme (2016), apesar das melhorias tecnológicas e evolução dos processos produtivos, o aumento mundial no consumo de cimento faz com que os níveis de emissões de CO<sub>2</sub> por parte dessa indústria não estejam diminuindo.

A curto prazo, uma das melhores alternativas para a mitigação desse problema é o aumento da incorporação de adições minerais na produção (KAJASTE; HURME, 2016). Ademais, grande parte dos materiais cimentícios suplementares disponíveis

são resíduos de outros processos industriais, sendo que seu reaproveitamento acaba por retirá-los dos depósitos dos processos que lhes deram origem (TYRER *et al.*, 2010), além da possibilidade de incorrer em economia de energia e redução de custos de produção (SUA-IAM; MAKUL, 2013).

A incorporação de adições minerais no processo produtivo permite que haja grande redução na quantidade de matérias-primas utilizadas na fabricação de cimentos, além de redução substancial da liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera e no consumo de energia durante o processo (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; BARATA; ANGÉLICA, 2012). Sendo assim, a utilização de produtos ou resíduos pozolânicos em substituição parcial, ou em conjunto com o cimento, pode contribuir para a redução dos custos energéticos e melhoria das propriedades mecânicas do produto final (MENEZES *et al.*, 2009).

Dessa forma, conclui-se que a incorporação de resíduos ou subprodutos industriais na produção de cimentos e compósitos traz inegáveis ganhos de cunho ecológico ao material produzido (PIOVEZAM; MELEIRO; ISA, 2008). Em termos comparativos, a incorporação de adições minerais é capaz de reduzir drasticamente as emissões de CO<sub>2</sub> associadas à produção de cimento, de 850 kg CO<sub>2</sub>/t clínquer para até 355 kg CO<sub>2</sub>/t cimento, incluindo o consumo de energia elétrica associado (KAJASTE; HURME, 2016).

A utilização de adições minerais no Brasil já é encarada como fato comum, uma vez que o país se destaca por ser o maior utilizador dessas na produção de cimento. Se todos os países produtores de cimento conseguissem utilizar substitutos de clínquer no mesmo nível que o Brasil, as emissões de CO<sub>2</sub> mundiais devidas a essa atividade poderiam ser reduzidas em até 10,2%, o equivalente a 312 milhões de toneladas anualmente. Entretanto, no ano de 2013, o Brasil era responsável por apenas 2% da produção mundial de cimento, enquanto a China representava 58,6% do total (KAJASTE; HURME, 2016).

Muitos materiais, pozolânicos ou não, apresentam potencial para cumprir esse papel e os mais utilizados são a cinza volante e a escória de alto forno. Entretanto, existe um movimento recente que visa a busca por alternativas, principalmente motivado por questões de demanda, uma vez que a maior parte desses resíduos já é destinada a essa finalidade (TYRER *et al.*, 2010; JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Dessa forma, boa parte das pesquisas mais recentes acerca de materiais cimentícios suplementares têm focado na exploração de produtos alternativos e a sua performance nos compósitos (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Embora a incorporação de resíduos industriais em compósitos de matriz cimentícia já esteja bem estabelecida, o reaproveitamento de resíduos de origem agrícola ainda se encontra em estágio de pesquisa. O agronegócio é uma das maiores indústrias globais, uma vez que a maioria dos produtos colhidos são fonte de alimento aos povos ao redor do mundo. Após colhidos e tratados, uma série de resíduos são deixados para trás por esses processos, como folhas, talos, palhas ou mesmo cinzas. Muitos desses materiais acabam sendo dispostos nas redondezas de seus centros geradores (MO *et al.*, 2016), nem sempre de maneira adequada.

Nas últimas décadas, uma série de estudos sobre as aplicações de resíduos agroindustriais como adições minerais tem se desenvolvido, como por exemplo, o reaproveitamento da cinza da casca de arroz e da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, geradas em quantidades significativas na agroindústria brasileira (RODRIGUES *et al.*, 2013).

O Brasil tem potencial para atingir protagonismo mundial na utilização de resíduos de origem agroindustrial como adições minerais, uma vez que a economia do país ainda se sustenta na produção e exportação de *commodities*. Nesse contexto, a indústria de proteínas animais se desenvolveu muito no país nos últimos anos, em especial a avicultura de corte, onde o país atualmente ocupa o posto de maior exportador mundial do produto (ABPA, 2017).

A expansão da atividade avícola ocasionou, por consequência, o aumento no consumo de insumos básicos a essa atividade. Entre eles, destaca-se a lenha, muitas vezes utilizada como combustível para o abastecimento de fornalhas que visam o aquecimento do ambiente interno dos barracões, uma vez que as aves são extremamente sensíveis às variações de temperatura (MADALENA; OLIVEIRA; ROCHADELLI, 2013).

Diante do exposto, esse trabalho se propõe a caracterizar a Cinza da Madeira de Eucalipto, oriunda da queima em fornos de aviários na cidade de Novo Itacolomi/PR, visando a sua utilização como adição mineral em argamassas de cimento Portland e proporcionando uma alternativa de destino ao resíduo, reintroduzindo-o em uma cadeia produtiva.

## 1.2 QUESTÃO DE PESQUISA

A Cinza de Madeira de Eucalipto (CME), submetida à moagem ou calcinação, apresenta propriedades físico-químicas que permitam seu uso como adição mineral em argamassas de cimento Portland?

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica do uso da cinza de madeira de eucalipto como adição mineral em argamassas de cimento Portland.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar o tempo de moagem ou temperatura de calcinação que potencializem o uso da CME como adição mineral;
- Avaliar as características físicas, químicas e mineralógicas da CME;
- Verificar o desempenho mecânico de argamassas de cimento Portland com diferentes teores de incorporação de CME.

## 1.4 CONTRIBUIÇÃO ESPERADA

Com esse trabalho, espera-se contribuir com o conhecimento sobre adições minerais, expandindo-se o universo de possibilidades para além de materiais já consagrados e permitindo a produção de concretos e argamassas de desempenho similar ou superior aos convencionais, com a redução no consumo de cimento.

Espera-se, ainda, proporcionar uma alternativa de destinação ambientalmente adequada à CME, que consiste em um material de elevada alcalinidade e que sofre com o desconhecimento de avicultores e empresas do setor quanto às alternativas de descarte.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A AVICULTURA DE CORTE E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS

A indústria de proteínas animais apresenta extrema relevância na economia brasileira. Segundo o relatório anual da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), no ano de 2016 o Brasil produziu um total de 12,90 milhões de toneladas de carne de frango. Desse montante, 66% foram destinadas ao mercado interno e 34% à exportação. Atualmente, o país é o maior exportador e o segundo maior produtor desse tipo de carne (ABPA, 2017).

O Paraná, em especial, apresenta grande peso na produção nacional, uma vez que, sozinho, o estado abate mais de um terço de toda a produção nacional de frangos (33,46%) e o Porto de Paranaguá é a segunda maior porta de saída desse produto para o mercado internacional, respondendo por 33,97% das exportações (ABPA, 2017).

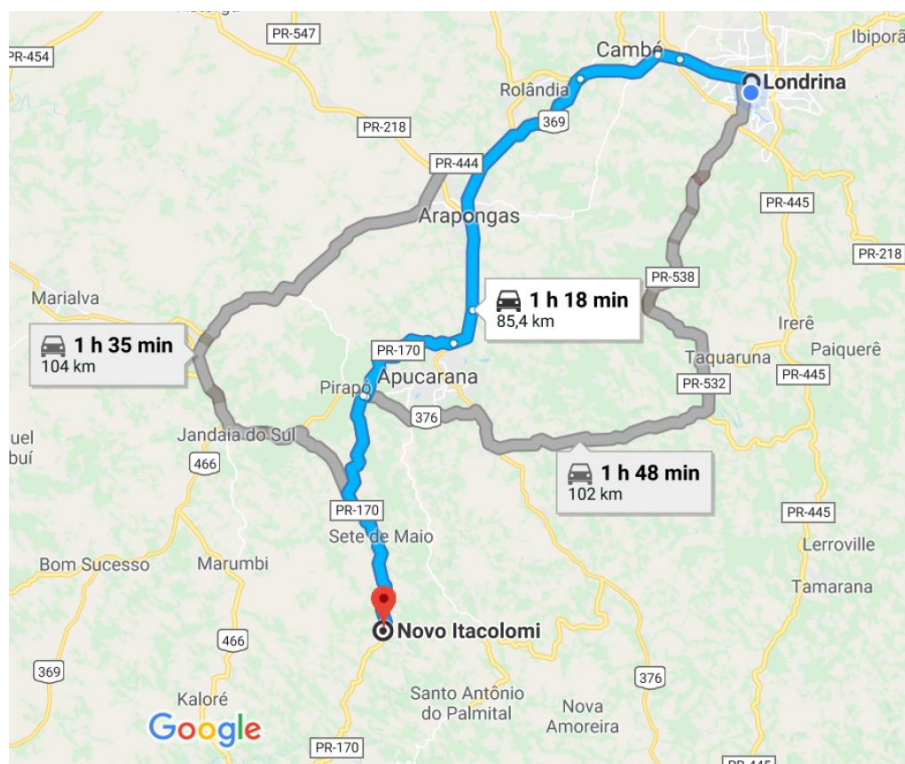
Em geral, o modelo de produção utilizado na atividade de frangos de corte é a Integração. Nele, uma determinada empresa, a Integradora, fornece os insumos básicos do lote<sup>1</sup>, como pintainhos, ração, medicamentos, desinfetantes e cuidados veterinários. Os produtores rurais, os Integrados, são responsáveis por fornecer toda a infraestrutura, mão de obra, palha para forragem do chão, água, energia elétrica e combustível de aquecimento, durante toda a permanência das aves (RINALDI *et al.*, 2012).

Nesse contexto, a cidade de Novo Itacolomi/PR, localizada a cerca de 85km de Londrina, tem na avicultura de integração a sua principal atividade econômica e foi o local de origem do resíduo em estudo nesse trabalho. A distância entre Novo Itacolomi e Londrina é mostrada na Figura 1.

---

<sup>1</sup> Lote: Consiste em um número de aves que permanece no aviário por um período de 35 a 60 dias, sendo posteriormente levadas para o abate.

**Figura 1** - Distância entre Novo Itacolomi e Londrina.



Fonte: Google Maps®, 2018.

A introdução da atividade na cidade foi uma estratégia utilizada pela prefeitura, em conjunto com o Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER), objetivando conter o êxodo rural com o aumento da renda dos pequenos agricultores. As primeiras instalações avícolas datam do mês de agosto de 1993 (DELGADO, 2008).

No ano de 2007 os aviários já estavam distribuídos por todas as zonas rurais da cidade, totalizando 63 em funcionamento e mais 8 em construção. Esses números tornaram a cidade campeã em produção de frango de corte no Vale do Ivaí. Além disso, 70% do ICMS recolhido pelo município advinha dessa atividade (DELGADO, 2008). Atualmente, segundo informações da EMATER do município, 120 aviários encontram-se em funcionamento.

A produção de aves para alimentação faz uso de uma elevada quantidade de insumos. Esses animais são fortemente influenciados pelo ambiente, precisando de conforto térmico durante seu crescimento. Tal fato provoca a necessidade de um sistema de aquecimento adequado para manter as temperaturas ideais de acordo com a idade das aves, conforme mostra a Tabela 1 (MADALENA; OLIVEIRA; ROCHADELLI, 2013).

**Tabela 1** - Temperaturas recomendadas para os aviários conforme a idade das aves.

<b>Idade (dias)</b>	<b>Temperatura ideal (°C)</b>
1	32
2 a 7	30
8 a 14	29
15 a 21	27
Acima de 22	24

Fonte: Madalena, Oliveira e Rochadelli (2013), adaptado.

Durante o período de inverno, o aquecimento do ambiente interno dos barracões merece atenção redobrada, uma vez que se intensifica a necessidade energética para suprir a diferença entre a temperatura ideal para as aves e a temperatura externa (CORDEIRO *et al.*, 2010). Devido ao aumento acentuado no preço dos derivados de petróleo, algumas regiões estão novamente lançando mão do uso de sistemas de aquecimento à lenha para os aviários (MADALENA; OLIVEIRA; ROCHADELLI, 2013).

Na Região Sudoeste do Paraná, muitos avicultores vêm realizando o reflorestamento de suas propriedades, de forma a compensar o alto consumo de lenha, sendo o eucalipto a principal espécie escolhida para esse fim (RISSO; NUNES; GNOATTO, 2009).

Graças às exigências de manutenção de conforto térmico nessa atividade, o consumo de lenha é grande, sendo maior no período de alojamento das aves e nos meses mais frios do ano, podendo variar de 5 a 20m<sup>3</sup> por lote. Porém, a variação das condições climáticas interfere diretamente no percentual de utilização de lenha, com a possibilidade de ocorrência de períodos frios e chuvas fora de época (MADALENA; OLIVEIRA; ROCHADELLI, 2013).

Segundo o relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), em 2015 o Brasil possuía 7,74 milhões de hectares de florestas plantadas, sendo 71,8% desse montante composto por plantações de eucalipto e 20,5% de pinus. O Estado de Minas Gerais se destaca por possuir a maior área plantada de eucalipto do país (24%), enquanto o Paraná possui a maior área plantada de pinus (42%). Ainda conforme essa organização, 40,60 milhões de m<sup>3</sup> de madeira de eucalipto foram utilizados como lenha pela indústria brasileira no último período avaliado (IBÁ, 2016).

O crescimento da indústria de frangos de corte, além de grande elevação no consumo de insumos relativos a essa atividade, também tem como consequência o aumento na quantidade de resíduos por ela gerados. Os mais evidentes são as aves mortas durante o período de alojamento, os frascos dos medicamentos utilizados no controle sanitário do lote, os recipientes de desinfetantes empregados durante o período de vazio sanitário<sup>2</sup> e os papéis, papelões e plásticos provenientes das embalagens de produtos (RINALDI *et al.*, 2012).

Além desses, pode-se citar a “cama de frango”, que consiste em todo o material que, permanecendo no piso de uma instalação avícola, será responsável por receber excreções, restos de ração e penas das aves (AVILA; MAZZUCO; FIGUEIREDO, 1992). Materiais comumente utilizados para compor essa camada são palhas de grãos como o arroz, o café e o trigo, ou resíduos de serragem da madeira, como o pó de serra e o cepilho.

Como é possível perceber, mesmo em trabalhos cujo objetivo era avaliar a geração de resíduos na atividade avícola, as cinzas, oriundas da queima de madeira para aquecimento, em geral são ignoradas. Ceratto (2011), entretanto, destaca que atualmente a lenha é o combustível que apresenta o melhor custo-benefício aos criadores de frangos de corte para elevar a temperatura do aviário a níveis desejáveis. Inevitavelmente, tal queima irá provocar a geração de cinzas que precisam receber uma destinação ambientalmente adequada.

Dentro desse contexto, as tecnologias de estabilização de resíduos por meio de solidificação com cimento Portland vêm sendo usadas há décadas como etapas finais de tratamento (PIETROBON *et al.*, 2004), apresentando-se como uma alternativa viável para o material em estudo nesse trabalho.

## 2.2 QUÍMICA E HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

A base do cimento Portland, como é hoje, surgiu apenas no Século XIX, com Joseph Aspdin. Entretanto, os povos Romanos já produziam ligantes hidráulicos bastante eficientes ao misturarem cal com aluminossilicatos reativos, na forma de cinzas vulcânicas pozolânicas ou pedaços de blocos cerâmicos moídos (GARTNER; MACPHEE, 2011).

---

<sup>2</sup> Vazio sanitário: Período compreendido entre a retirada de um lote de aves e a chegada de outro.

Na química do cimento, é amplamente aceito que, em condições normais de temperatura e pressão, seus componentes se encontram na forma de óxidos estáveis. Esta é a base da notação de óxidos simplificada, largamente utilizada nessa área (GARTNER; MACPHEE, 2011).

Em termos estequiométricos, uma relação água/cimento de 0,23 é suficiente para que a completa hidratação do cimento Portland ocorra. Na prática, a água excedente adicionada à pasta de cimento resulta em aumento da porosidade, o que prejudica a resistência mecânica do produto final (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).

A hidratação do clínquer Portland é bem compreendida, resultando basicamente na formação de C-S-H<sup>3</sup>, portlandita, etringita e fases de aluminato de cálcio hidratado. Entretanto, o uso de adições minerais gera um sistema mais complexo, onde a hidratação do cimento e a reação pozolânica ocorrem simultaneamente, podendo inclusive causar interferências entre si (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Durante o processo de hidratação do cimento Portland ocorre a precipitação de hidróxido de cálcio na forma do mineral portlandita. Admite-se como regra que, após sua completa hidratação, cerca de 25% da massa de cimento originalmente inserida em um determinado compósito apresenta-se na forma de Ca(OH)<sub>2</sub> (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).

Um dos maiores benefícios da utilização de sistemas compostos por pozolanas é o aumento na durabilidade dos produtos finais, que ocorre devido à reação dessas com o Ca(OH)<sub>2</sub> excedente produzido na hidratação do cimento, formando C-S-H (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).

Na presença de um material pozolânico, o hidróxido de cálcio reage com o mesmo, alterando o equilíbrio do sistema e permitindo que mais hidróxido de cálcio seja dissolvido até que toda a portlandita ou a pozolana sejam consumidas (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010).

Devido aos valores extremamente elevados de superfície específica que as adições apresentam, elas têm a capacidade de elevar as taxas de hidratação, parte devido ao efeito de nucleação e parte devido à reação pozolânica. Entretanto, valores

---

<sup>3</sup> C-S-H: Silicato hidratado de cálcio, nomenclatura oriunda da notação abreviada utilizada na química do cimento.

de substituição de cimento por adições muito elevados podem levar ao efeito contrário (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Isso ocorre porque a sílica amorfa presente nos materiais pozolânicos é muito sensível às variações de pH na faixa entre 12 e 14. Desde que íons suficientes de hidroxila continuem dissolvidos na solução presente nos poros de forma a manter o pH, a reação pozolânica continuará. Entretanto, caso os níveis de substituição de cimento sejam muito elevados, o pH irá decrescer, diminuindo a solubilidade da sílica amorfa e a taxa de reação (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Além disso, a presença dessas partículas finas e de elevada superfície específica pode contribuir para retardar a liberação do calor de hidratação nas primeiras horas, uma vez que essas podem dispor-se em torno dos grãos de cimento, reduzindo a área disponível para o início das reações (JONES; MCCARTHY; BOOTH, 2006).

### 2.3 MICROESTRUTURA DA PASTA DE CIMENTO PORTLAND

É amplamente aceito o fato de que os mecanismos de deterioração dependem do movimento de fluidos pelos poros existentes na microestrutura dos compósitos cimentícios. Dessa forma, faz-se importante conhecer a estrutura da matriz de cimento endurecida, o que não é tão simples, uma vez que ela é dinâmica e se altera continuamente devido ao processo de hidratação (KANELLOPOULOS; PETROU; IOANNOU, 2012).

Esses mecanismos de deterioração envolvem processos complexos, sendo que a grande maioria deles se deve a ações conjuntas de dois ou mais efeitos. Dessa forma, muitas vezes é difícil isolar e compreender tais ocorrências, uma vez que não é possível determinar o mecanismo dominante (KANELLOPOULOS; PETROU; IOANNOU, 2012).

A estrutura dos poros de uma matriz cimentícia está diretamente ligada a outras propriedades de caráter físico, mecânico e de durabilidade. Quando adições minerais são utilizadas na mistura, mudanças nessa estrutura normalmente ocorrem com o passar do tempo, conseqüentemente influenciando nas propriedades mencionadas (ALDERETE *et al.*, 2017).

Em geral, os resultados de ensaios de absorção de água são capazes de fornecer um bom indicativo sobre a potencial durabilidade dos compósitos cimentícios

(KANELLOPOULOS; PETROU; IOANNOU, 2012). Essa técnica trata-se de uma simplificação, uma vez que os poros oclusos e inacessíveis não são levados em consideração. Entretanto, o ensaio é bastante válido para avaliação das características de durabilidade, uma vez que os poros interconectados são os responsáveis pelos mecanismos de transporte de agentes agressivos (ALDERETE *et al.*, 2017).

Além da informação da porosidade total de um compósito, é importante conhecer a distribuição dos tamanhos dos poros, de forma a compreender se a inclusão de adições na mistura provocou efeito de refinamento. Um maior volume de microporos em relação a macroporos, mesmo que signifique uma porosidade total mais elevada, é característico de sistemas com maior refinamento, o que é sempre desejável em termos de durabilidade (FIGUEIREDO *et al.*, 2014). Nesse sentido, o volume de poros presente na rede tem menos influência na acessibilidade da matriz do que a ligação entre os poros e a presença de poros de tamanhos restritivos (ALDERETE *et al.*, 2017).

A pasta de cimento comumente apresenta maiores resistências em relação aos concretos e argamassas, devido à fragilidade da interface entre a pasta e os agregados presentes nos últimos, conhecida por zona de transição. A presença das adições minerais tende a minimizar esse problema, melhorando essa ligação devido à formação de uma zona de transição mais homogênea, menos porosa, menos espessa e com mudança na orientação dos cristais de portlandita (SANJUÁN *et al.*, 2015).

Ademais, a reação das pozolanas com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento resulta na formação de C-S-H adicional, além de provocar a redução na relação Ca/Si das misturas. Também devem ser levados em consideração os efeitos microfíler e de nucleação. Todas essas mudanças conduzem ao refinamento da microestrutura produzida, interferindo positivamente em propriedades mecânicas e de durabilidade (RÊGO *et al.*, 2015).

#### 2.4 ATIVIDADE POZOLÂNICA

A NBR 12653:2012 define as pozolanas como materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, apresentam pouca ou nenhuma atividade aglomerante. Porém, quando finamente divididos e na presença de umidade, reagem

com o hidróxido de cálcio em temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes (ABNT, 2012b).

A atividade pozolânica de adições minerais está relacionada à capacidade química desses materiais de fornecer sílica em estado amorfo, de forma que essa reaja com o hidróxido de cálcio, formando silicato de cálcio hidratado (CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2009b; JUENGER; SIDDIQUE, 2015), embora esse seja significativamente diferente dos cristais formados pela hidratação do cimento Portland (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Esta reatividade é esperada em materiais que contenham sílica amorfa solúvel, que é capaz de se dissolver rapidamente na solução alcalina dos poros das pastas de cimento (SANJUÁN *et al.*, 2015).

As adições pozolânicas, em geral, provocam a elevação da resistência dos compósitos em idades mais avançadas, devido à ocorrência da reação pozolânica, e a redução da resistência nas primeiras idades, devido ao efeito de diluição do cimento (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

O uso de materiais pozolânicos pode aumentar de maneira significativa características de durabilidade, como a impermeabilidade à água, além de preencher vazios e atuar com efeito de fíler (AMIN, 2012). Entretanto, ressalta-se que o uso de adições minerais também pode acarretar a ocorrência de outros efeitos, como a elevação da demanda por água para se manter a mesma consistência, seja devido à elevada finura das partículas ou pela elevada porosidade que podem apresentar (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Quanto à cinética de hidratação, a maioria dos materiais pozolânicos hidrata-se de forma mais lenta do que os componentes do clínquer, sendo que a velocidade dessas reações depende, entre outros fatores, da composição química, da finura do material e da quantidade de fases reativas presentes nele (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

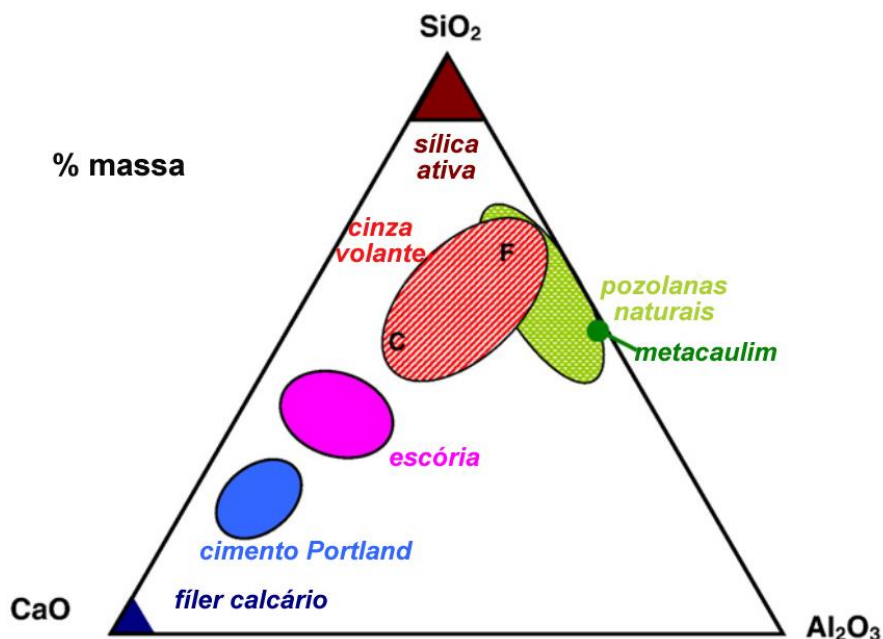
Segundo Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), a reação pozolânica é mais sensível à temperatura do que a hidratação do cimento, sendo normalmente reduzida em ambientes abaixo de 15°C e acelerada em ambientes acima de 27°C. Tal sensibilidade acaba por inviabilizar a substituição parcial de cimento em regiões de clima frio e permite maiores teores de substituição em regiões mais quentes.

A reatividade pozolânica dos materiais é afetada por suas características físicas e químicas, tornando-se de interesse avaliá-las. Entre os fatores físicos, destacam-se

a finura, a distribuição granulométrica e a superfície específica e, entre as propriedades químicas, a composição de óxidos, a composição de fase e a presença de fases amorfas (TYRER *et al.*, 2010; JUENGER; SIDDIQUE, 2015; CORDEIRO; SALES, 2016).

Quanto à composição química, elevados teores de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) podem ser considerados grandes indicativos de potencial pozolânico (JUENGER; SIDDIQUE, 2015; MO *et al.*, 2016). Em termos físicos, materiais mais finos, com maior superfície específica tendem a ser mais reativos. A Figura 2 apresenta o diagrama de composição de alguns materiais cimentícios comumente utilizados.

**Figura 2** - Diagrama ternário de composição química para alguns materiais.



Fonte: Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), adaptado.

Nem todas as adições minerais, entretanto, são naturalmente reativas e capazes de fixarem a cal liberada pela hidratação do cimento. Por essa razão, várias técnicas de ativação têm sido utilizadas por pesquisadores que lidam com materiais potencialmente pozolânicos. Além disso, a própria existência de um ambiente de elevada alcalinidade também pode contribuir para a ativação pozolânica, uma vez que o elevado pH pode provocar a corrosão das superfícies quimicamente estáveis das partículas, tornando-as mais suscetíveis à ocorrência das reações (AMIN, 2012).

Independentemente da eficiência, os procedimentos de ativação podem ser discutíveis, uma vez que alguns ocasionam elevados gastos energéticos e acabam não reduzindo os custos do produto final (AMIN, 2012). Em outras palavras, a realização de procedimentos de ativação deve sempre levar em consideração a relação custo-benefício.

Existe uma série de métodos diretos e indiretos para se avaliar a reatividade pozolânica de um determinado material (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010), basicamente relacionados à quantidade de hidróxido de cálcio livre presente na matriz (AMIN, 2012). De uma forma geral, deve ser observado que a proporção cal:pozolana pode influenciar diretamente os resultados obtidos. Relações muito baixas podem levar a interpretações equivocadas do potencial pozolânico da substância em questão (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010), uma vez que a reação pozolânica depende diretamente da disponibilidade de hidróxido de cálcio para que ocorra.

Os métodos diretos monitoram a presença de hidróxido de cálcio e a sua consequente redução com o avanço da reação pozolânica; já os métodos indiretos avaliam alguma propriedade física das amostras que indique a extensão da reação. Entre os métodos diretos mais comuns estão a difração de raios X, a análise termogravimétrica (DONATELLO; TYRER; CHEESEMAN, 2010) e o método de Chapelle modificado (QUARCIONI et al., 2015).

Dos métodos indiretos destacam-se os índices de atividade pozolânica com cal e com cimento, ambos normatizados no Brasil. Em termos gerais, os Índices de Atividade Pozolânica (IAP) levam em consideração, tanto os efeitos químicos, quanto os efeitos físicos das pozolanas sobre a resistência à compressão das argamassas (CORDEIRO; SALES, 2016).

No ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento, Donatello, Tyrer e Cheeseman (2010) propuseram a utilização de uma argamassa de controle, onde parte do cimento fosse substituído por uma areia passante pela malha de 150 $\mu$ m. A ideia era que essa servisse como indicativo de reatividade pozolânica nula, ao passo que a areia fina provocaria a ocorrência de efeito fíler, evitando interpretações equivocadas e a atribuição de pozolanidade a adições inertes.

No Brasil, o ensaio de IAP com cimento é normatizado pela NBR 5752:2014, que indica a utilização de cimento do tipo CP II-F-32 na produção das argamassas (ABNT, 2014). De acordo com a norma brasileira de cimentos compostos, NBR

11578:1991, esse tipo de cimento pode contar com adição de fíler calcário à sua composição em teores de 6 a 10% (ABNT, 1991d). Assim, o fíler calcário deve desempenhar efeito de preenchimento na mistura das argamassas, diminuindo a possibilidade de interpretação equivocada da pozolanicidade das adições minerais avaliadas.

Também é possível se fazer uma avaliação da ocorrência da reação pozolânica por meio da elevação da temperatura das amostras, uma vez que o hidróxido de cálcio se dissocia quando submetido à temperatura entre 400 e 550°C, onde deve ocorrer uma abrupta perda de massa (AMIN, 2012).

Nesse sentido, Makó *et al.* (2001) relatam a desidroxilação da caulinita quando exposta a temperaturas em torno de 500°C. Já para o caso de amostras de caulinita moídas por 4h, as temperaturas de desidroxilação aconteceram entre 100 e 300°C, fato que os autores atribuem à quebra de parte das ligações de hidrogênio e à redução da energia de ligação dos grupos hidroxila. Essa ocorrência indica que o procedimento de moagem tende a abaixar as temperaturas de dissociação do hidróxido de cálcio.

Juenger e Siddique (2015) destacam, entretanto, que outros produtos de hidratação podem perder massa na faixa de temperatura de decomposição da portlandita, de forma que os métodos de análise térmica tendem a superestimar a quantidade de CH<sup>4</sup> presente.

#### 2.4.1 Efeitos da Calcinação Sobre a Reatividade das Pozolanas

Uma alternativa de tratamento comumente utilizada na ativação de materiais potencialmente pozolânicos é a calcinação. A elevação de temperatura do material e a conseqüente condição de resfriamento podem provocar alterações na estrutura cristalina do material, modificando suas características químico-físicas.

Esse tipo de solução é comumente adotado para resíduos de origem agrícola, que normalmente são submetidos a tratamentos térmicos antes de sua utilização como adição mineral, de forma a se produzir uma cinza silicosa (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

A escolha das temperaturas de calcinação mais adequadas para o material em estudo pode ser realizada por meio do ensaio de análise termogravimétrica

---

<sup>4</sup> CH: Hidróxido de cálcio (portlandita), nomenclatura oriunda da notação abreviada utilizada na química do cimento.

(CORDEIRO; SALES, 2016). Esse ensaio permite observar a perda de massa do material com a elevação da temperatura, tornando possível identificar as temperaturas de eliminação da umidade presente, da matéria volatizável, da eventual dissociação de componentes e das transições de fase que envolvam alteração de massa.

Quando da realização de procedimentos de calcinação, dois fatores observados por Cordeiro, Filho e Fairbairn (2009) e Cordeiro e Sales (2016) devem ser destacados:

- a) a relação volumétrica entre o forno utilizado para a calcinação e a quantidade de material nele inserido foi mantida aproximadamente constante;
- b) a calcinação foi realizada em duas etapas: a primeira submetendo o material à temperatura de 350°C por 3h e, a segunda, com o material exposto a temperaturas diversas por mais 3h, atingindo resultados satisfatórios.

Rêgo *et al.* (2015), por sua vez, relataram a produção de cinza da casca de arroz com elevados teores de sílica amorfa (> 80%) quando o material foi submetido à queima na temperatura de 700°C, por duas horas, com resfriamento lento até a temperatura ambiente.

Gartner e Macphee (2011) ressaltaram que a velocidade de resfriamento pode ser um aspecto importante para que um determinado material apresente atividade pozolânica. Segundo os autores, as cinzas vulcânicas apresentam atividade pozolânica devido ao seu resfriamento relativamente rápido, o que permite a presença de aluminossilicatos em forma vítrea.

De forma semelhante, argilominerais não reativos podem adquirir pozolanicidade por meio de fusão seguida de resfriamento, como acontece com as cinzas volantes na queima do carvão mineral, ou através de desidratação a temperaturas relativamente baixas, de forma a evitar se a cristalização, como é o caso do metacaulim (GARTNER; MACPHEE, 2011).

No caso de materiais de origem orgânica, cujas cinzas comumente apresentam partículas de natureza porosa, o processo de calcinação tende a interferir também na morfologia dessas. A cinza da casca de arroz, por exemplo, quando queimada em temperaturas mais baixas, apresenta partículas de elevadas porosidade e superfície específica. Entretanto, quando temperaturas mais altas de calcinação são empregadas, o empacotamento da estrutura celular aumenta e conduz a uma redução na superfície específica (RÊGO *et al.*, 2015).

#### 2.4.2 Efeitos da Moagem Sobre a Reatividade das Pozolanas

Outro procedimento comumente utilizado no âmbito de preparação e ativação de adições minerais é a moagem. Os procedimentos de redução granulométrica são capazes de conduzir o material a alterações estruturais, devido à perda de regularidade em sua rede cristalina (CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011). Durante o processo de moagem esses materiais podem sofrer alterações significativas, tanto em suas características físicas, quanto químicas (LI *et al.*, 2014).

Esse fenômeno é conhecido como efeito mecanoquímico e ocorre frequentemente com a utilização de moinhos de alta intensidade, como os planetários, oscilatórios, vibratórios e à jato, devido à grande quantidade de energia fornecida para a quebra das partículas (PALANIANDY *et al.*, 2007).

As forças atuantes durante o processo de moagem são o impacto, o atrito, o cisalhamento e a compressão. A combinação desses fenômenos conduz à ocorrência da quebra das partículas e dos efeitos mecanoquímicos (PALANIANDY *et al.*, 2007).

Nesse sentido, Li *et al.* (2014) observaram a transição de calcita para aragonita, por meio de moagem a seco, enquanto Makó *et al.* (2001) verificaram que essa pode provocar a amorfização da caulinita.

Vários aspectos do processo de moagem podem afetar os resultados obtidos, entre eles: o tempo de moagem; a quantidade de amostra inserida no moinho; a capacidade interna deste; a velocidade de rotação e a quantidade, tamanho e massa dos meios de moagem (MAKÓ *et al.*, 2001).

Cordeiro, Filho e Almeida (2011), ao verificarem a interferência de diferentes mecanismos de moagem sobre o tamanho de partículas de cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC), concluíram que a dimensão dos meios de moagem interferiu no resultado final apresentado. Os autores perceberam que, ao moerem a cinza úmida, com relação água/cinza de 0,40, esferas de alumínio de 3,0mm de diâmetro apresentaram maior potencial de redução no tamanho das partículas quando comparadas às esferas de 6,0mm, em ciclos de moagem de 30min.

Em termos de refinamento da granulometria do material, Cordeiro e Sales (2016) destacam que procedimentos de moagem que atinjam  $D_{50}$  em torno de 10  $\mu\text{m}$  são desejáveis para conferirem elevada reatividade a cinzas provenientes de biomassa. Em termos normativos, a única exigência granulométrica da NBR

12653:2012 para materiais potencialmente pozolânicos é uma quantidade máxima retida na peneira de malha 45 $\mu$ m de 34% (ABNT, 2012b).

Deve-se levar em consideração, entretanto, a possibilidade de existência de um tempo crítico de moagem, a partir do qual possa começar a haver uma congregação das partículas ultrafinas do material (LI *et al.*, 2014).

A formação de grumos por parte das partículas durante a moagem provoca um efeito de proteção e resistência à redução do tamanho dos grãos. Dessa forma, a utilização de procedimentos de moagem a seco para refinamento de materiais apresenta um limite de eficiência (LI *et al.*, 2014).

A congregação de partículas dos materiais pode consistir de duas etapas: a agregação e a aglomeração. A primeira se refere à união das partículas devido a forças de Van der Waals, formando grumos que podem ser separados por meio de agentes dispersantes. A aglomeração, por sua vez, se refere à ocorrência de ligações químicas irreversíveis entre as partículas (LI *et al.*, 2014).

A ocorrência dos processos de agregação e aglomeração pode ser monitorada pela avaliação da superfície específica do material ao longo do tempo de moagem. Makó *et al.* (2001) ressaltaram que três estágios podem ser observados nesses casos: uma elevação da superfície específica com o aumento do tempo de moagem; na sequência, uma redução na taxa de aumento da mesma e, por fim, uma redução da superfície específica até que essa tenda a um valor constante.

Segundo Li *et al.* (2014), os processos de agregação e aglomeração das partículas estão relacionados a alguns aspectos importantes, a saber:

- a) O impacto e a fricção ocasionados pela moagem fazem com que as partículas minerais absorvam certa quantidade de energia, que pode se concentrar em suas superfícies, tornando-as instáveis; a formação de grumos ou aglomerados podem reduzir essa energia;
- b) A moagem aumenta a superfície específica dos materiais, fato que eleva a capacidade de adsorção das partículas;
- c) Muitas ligações são quebradas no processo de fragmentação; estas por sua vez geram novas superfícies, que podem receber mais carga e, por consequência, apresentam maior reatividade.

## 2.5 EFEITO FÍLER E NUCLEAÇÃO

A reatividade pozolânica das adições minerais nas idades iniciais, em torno de 7 dias, é desprezível, uma vez que essa é altamente dependente da alcalinidade da solução presente nos poros dos compósitos cimentícios, fator que tende a se elevar apenas ao longo dos primeiros dias de idade. Conseqüentemente, a maior parte das alterações na cinética de hidratação do cimento nesse período se deve ao efeito fíler (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Dessa forma, uma alternativa interessante para se avaliar os efeitos pozolânicos e de fíler separadamente é analisar as características dos compósitos em suas idades preliminares.

Devido à sua elevada finura, as adições minerais apresentam a capacidade de preencher os vazios presentes entre as partículas de cimento, causando uma consequência física chamada efeito fíler (TORALLES-CARBONARI *et al.*, 2010). O termo nucleação, por sua vez, se refere à capacidade de materiais de alta superfície específica fornecerem uma área de apoio, que pode vir a se tornar um núcleo, para o desenvolvimento de produtos de hidratação. Dessa forma, quando dispersas na pasta de cimento, as diminutas partículas das pozolanas provêm um grande número de pontos de nucleação para a deposição dos hidratos (RÊGO *et al.*, 2015).

Além da ação química, as pozolanas também podem apresentar esse efeito de preenchimento (MENEZES *et al.*, 2009). Isso se deve ao fato de que, mesmo que um resíduo apresente determinado nível de reatividade pozolânica, após certo tempo a fração ativa pode deixar de reagir quimicamente de maneira significativa, passando a atuar fisicamente como fíler (BEZERRA *et al.*, 2011).

A presença do fíler pode apresentar interferência significativa na hidratação das fases componentes do clínquer (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). A incorporação desses materiais nas misturas cimentícias altera a dinâmica de hidratação do cimento, entre outros fatores, devido aos efeitos da nucleação e da mudança na distribuição granulométrica e porosidade do sistema (JAYAPALAN; LEE; KURTIS, 2013).

A ocorrência do efeito fíler é particularmente importante nos primeiros dias de idade do compósito, onde a microestrutura está se desenvolvendo de forma rápida. Os hidratos, principalmente C-S-H, estão formando as conexões entre os grãos de cimento e os materiais pozolânicos ainda não estão reagindo (BERODIER; SCRIVENER, 2014)

De acordo com Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), dois mecanismos importantes contribuem na ocorrência do efeito fíler:

- a) Uma vez que esse efeito não produz hidratos, a utilização de adições em substituição parcial ao cimento provoca, para uma mesma relação água/materiais secos, um aumento na relação água/clínquer. Dessa forma, existe uma maior quantidade de espaço disponível para os produtos de hidratação.
- b) No caso de materiais finos, as superfícies extras fornecidas pela presença das adições atuam como pontos de nucleação para os produtos de hidratação do cimento. Como consequência, a hidratação tende a se intensificar nas primeiras horas, acelerando a liberação de calor.

A redução do tamanho das partículas tem a capacidade de elevar o efeito de nucleação e a formação dos cristais de C-S-H durante a hidratação do cimento. Por outro lado, partículas de extrema finura são de difícil dispersão na mistura cimentícia, fazendo com que o total potencial de seu uso dificilmente seja atingido (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Partículas de granulometria micro e nanométrica, com a mesma composição química, podem apresentar efeitos distintos quando incorporadas aos materiais à base de cimento, uma vez que a redução da dimensão dos grãos aumenta consideravelmente a superfície específica (JAYAPALAN; LEE; KURTIS, 2013).

Nanopartículas têm o potencial de acelerar os processos de hidratação do cimento de maneira mais eficiente, desde que a tendência de aglutinação que elas apresentam consiga ser superada, normalmente por técnicas especiais de dispersão. Entretanto, a redução do tamanho das partículas para a escala nanométrica pode não ser necessária para produzir efeito significativo, sendo que grãos da ordem de 1 $\mu$ m devem gerar resultados equivalentes (JAYAPALAN; LEE; KURTIS, 2013), reduzindo os custos com moagem e mecanismos de dispersão desses materiais.

Por outro lado, a adição de partículas extremamente finas às misturas contendo cimento tende a aumentar a ocorrência de retração do produto final. Dessa forma, Jayapalan, Lee e Kurtis (2013) ressaltam que é preciso encontrar um equilíbrio na dimensão das partículas a serem utilizadas, de forma a aproveitar os efeitos benéficos do aumento da taxa de hidratação do cimento e evitar o efeito negativo de aumento da retração.

Por fim, a ocorrência do efeito fíler pode contribuir para combater alguns problemas advindos da utilização de grandes volumes de adições pozolânicas,

principalmente a queda de resistência nas idades iniciais e o aumento no tempo de pega (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

## 2.6 ADIÇÕES MINERAIS

A NBR 11172:1990 define adições como produtos de origem mineral, que podem ser adicionados aos cimentos, argamassas e concretos, com a finalidade de alterar suas características (ABNT, 1990). Nesse tópico, as adições minerais foram separadas em dois grupos.

O primeiro grupo diz respeito às adições de origem industrial, onde foram incluídos materiais que são gerados como subprodutos de determinadas indústrias e que podem ser incorporados à construção civil, como a cinza volante e a escória de alto forno, bem como materiais que são produzidos com essa finalidade, como o metacaulim.

O segundo grupo trata das adições de origem agroindustrial, consistindo em materiais oriundos da queima de algum tipo de biomassa, bem como subprodutos da indústria agropecuária, sobre os quais cada vez mais se desenvolve o interesse por sua utilização, como a cinza da casca de arroz e a cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

### 2.6.1 Adições de Origem Industrial

#### 2.6.1.1 Cinza Volante

A NBR 12653:2012 define a cinza volante como um material finamente dividido, que resulta da combustão do carvão mineral pulverizado ou granulado e que apresenta atividade pozolânica (ABNT, 2012b). Na literatura internacional, o termo *fly ash* vem sendo usado de maneira mais abrangente, englobando cinzas de vários materiais, de partículas extremamente finas e que se desprendem da porção mais densa durante a combustão, normalmente sendo retidas pelos filtros das chaminés.

A cinza resultante da combustão do carvão é majoritariamente constituída de  $\text{SiO}_2$ , mas apresenta quantidades significativas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os teores de  $\text{CaO}$  presentes são altamente variáveis, de forma que a norma ASTM C618 divide a cinza volante em duas categorias: Classe C, com elevado teor de cálcio e Classe F, com baixo teor de cálcio e mais abundante que a primeira (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON,

2011). A utilização mais nobre desse material é em misturas cimentícias (JONES; MCCARTHY; BOOTH, 2006).

Segundo Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), cinzas volantes com elevado teor de cálcio também costumam apresentar algumas fases cristalinas reativas em sua composição, tais quais aluminato tricálcico, silicato dicálcico e cal livre, que aceleram e tornam mais complexas as reações de hidratação.

Na prática, por se tratar de um material pozolânico, a cinza volante pode estar presente em duas denominações de cimento Portland comercializadas no Brasil: o cimento composto CP II-Z, em teores de 6 a 14% (ABNT, 1991d) e o cimento pozolânico CP IV, em teores 15 a 50% (ABNT, 1991c).

A fração ultrafina da cinza volante, de granulometria inferior a 10 $\mu$ m, apresenta o potencial de promover grandes melhorias de desempenho às misturas de concreto (JONES; MCCARTHY; BOOTH, 2006), uma vez que a reatividade pozolânica dessa é linearmente dependente da sua finura, ou seja, quanto mais fina, mais reativa ela será (MYADRABOINA; SETUNGE; PATNAIKUNI, 2017).

A cinza volante apresenta grande quantidade de partículas esféricas e cenosféricas<sup>5</sup>, fato que tende a elevar consideravelmente a fluidez das misturas onde esse material é utilizado. Jones, McCarthy e Booth (2006), por exemplo, ao utilizarem partículas ultrafinas de cinza volante em teor de substituição de 30% ao cimento Portland, detectaram uma elevação de 220% no índice de consistência quando comparado ao da argamassa de referência. Foi também detectada elevação da resistência mecânica em idades superiores a 28 dias, indício da ocorrência tardia da reação pozolânica quando comparada à hidratação do cimento.

A utilização de partículas ultrafinas de cinza volante em substituição de 30% do cimento Portland em argamassas, permitiu a redução de até 70% da massa de hidróxido de cálcio presente. Isso se deveu à ocorrência da reação pozolânica, o que consiste em um valor extremamente significativo (JONES; MCCARTHY; BOOTH, 2006).

Entretanto, a maior consequência negativa do uso de altos volumes de cinza volante em compósitos cimentícios, em teores acima de 40%, é o desenvolvimento lento de resistência, devido à menor quantidade de hidróxido de cálcio disponível para a reação pozolânica, causado pela redução do teor de cimento presente

---

<sup>5</sup> Cenosferas de cinza volante: Partículas esféricas ocas obtidas durante o processo de queima do carvão mineral (HANIF; LU; LI, 2017).

(MYADRABOINA; SETUNGE; PATNAIKUNI, 2017). Nesse sentido, o fornecimento de um excedente de hidróxido de cálcio à mistura é uma possibilidade a ser considerada.

### 2.6.1.2 Escória Granulada de Alto Forno

A escória granulada de alto forno é um resíduo industrial oriundo da redução do minério de ferro para a fabricação de produtos metalúrgicos (GRIST *et al.*, 2015; SAMAD; SHAH; LIMBACHIYA, 2017). O alto forno é alimentado com misturas cuidadosamente controladas de minério de ferro, coque e calcário, em temperaturas em torno de 2000°C, onde o ferro reduzido é depositado no fundo do forno, enquanto a escória constitui o sobrenadante (SAMAD; SHAH; LIMBACHIYA, 2017).

As propriedades físicas da escória de alto forno variam significativamente, dependendo da sua origem e região, uma vez que o processo de produção não é padronizado (SAMAD; SHAH; LIMBACHIYA, 2017). Em termos de composição química, a escória possui um maior teor de CaO quando comparada à cinza volante, embora apresente reduzidos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação a mesma. Outro fator de interesse são os elevados teores de MgO, variando de 7 a 15% da massa (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Esse material é utilizado na produção de dois tipos de cimentos comercializados no Brasil. O primeiro deles, é o cimento Portland composto CP II-E, que deve atender aos requisitos normativos da NBR 11578:1991 e pode apresentar teores entre 6 a 34% de escória em relação à massa total de cimento produzido (ABNT, 1991d). O segundo, é o cimento Portland de alto forno, CP III, normatizado pela NBR 5735:1991 e que pode possuir teores de escória entre 35 e 70% (ABNT, 1991b).

Entre as exigências químicas para os cimentos disponíveis comercialmente no Brasil, está a limitação do teor de óxido de magnésio em 6,5% (ABNT, 1991a, 1991c, 1991d). Isso se deve ao efeito expansivo advindo da sua hidratação (SOUZA *et al.*, 2013), que pode ser suficiente para causar rupturas na matriz cimentícia, comprometendo a resistência do compósito. Não por acaso, o cimento de alto forno é o único sobre o qual não pesa tal exigência (ABNT, 1991b), uma vez que a escória tende a apresentar teores de MgO mais elevados.

Assim como os demais materiais que apresentam propriedades pozolânicas, a substituição parcial de cimento Portland por escória de alto forno vem sendo estudada

por diversos autores. Além da elevação da resistência mecânica, entre os ganhos relatados estão a redução do calor de hidratação e a melhoria das propriedades de durabilidade, como a resistência ao ataque de sulfatos e cloretos (SAMAD; SHAH; LIMBACHIYA, 2017).

Samad, Shah e Limbachiya (2017) avaliaram a resistência à compressão de concretos produzidos com escória de alto forno em substituição parcial ao cimento Portland comum, em diferentes teores e diferentes situações de cura. Os teores de substituição testados foram 30, 40 e 50%, enquanto as diferentes situações de cura simularam as temperaturas médias do verão (20°C) e inverno ingleses (7°C), além de uma situação ideal de cura submersa, à 20°C.

Sob a condição de cura em temperatura de verão, os autores detectaram que o percentual de 40% de substituição foi o que obteve os melhores resultados de resistência à compressão, embora todos os teores testados tenham mostrado desempenho similar à mistura de controle aos 28 dias e superior a essa aos 56 dias. A partir da idade de 7 dias, os traços contendo escória passaram a apresentar ganhos de resistência mais significativos que o traço de referência. Em situação de inverno, todos os traços apresentaram redução de resistência em relação à simulação de verão, sendo o traço de controle aquele que apresentou melhores resultados, indicando a maior sensibilidade da reação pozolânica à temperatura quando comparada à hidratação do cimento (SAMAD; SHAH; LIMBACHIYA, 2017).

Alderete *et al.* (2017) avaliaram a porosidade de argamassas com substituição parcial de cimento Portland por escória de alto forno em teores de 20, 40 e 60%. As técnicas utilizadas foram a Sorção Dinâmica de Vapor, a Porosimetria por Intrusão de Mercúrio e a Absorção de Água. O teor de 40% de substituição apresentou significativa redução no volume de poros aos 90 dias de idade, sendo considerado pelos autores como aquele que proporcionou melhor desempenho na evolução da estrutura de poros, devido à formação de produtos de hidratação por parte da escória, capaz de preenchê-los. Os efeitos de refinamento foram percebidos, tanto na faixa de mesoporos (de 0,05 a 0,002µm), quanto microporos (<0,002µm).

### 2.6.1.3 Sílica Ativa

A sílica ativa é um subproduto gerado na produção de ligas metálicas de silício ou ferrossilício, que se apresenta na forma de partículas esféricas de sílica (SiO<sub>2</sub>) em

estado amorfo, de tamanho muito reduzido (20 a 500nm) e atividade pozolânica relativamente alta (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; GRIST *et al.*, 2015; SANJUÁN *et al.*, 2015).

Tanto as propriedades reológicas dos compósitos cimentícios em estado fresco, quanto a resistência e durabilidade desses produtos em estado endurecido, podem ser melhoradas por meio da incorporação de sílica ativa na mistura (GRIST *et al.*, 2015).

Isso se deve à elevada finura desse material, em conjunto com o elevado grau de amorfização de sua estrutura, que conduzem a efeitos físicos de preenchimento e considerável reatividade pozolânica. Essas propriedades alteram a microestrutura da pasta endurecida, provocando melhorias de ordem mecânica e de durabilidade (SANJUÁN *et al.*, 2015).

Além disso, a forma esférica e as superfícies lisas e regulares da sílica ativa reduzem a fricção entre as partículas das misturas cimentícias, podendo atuar com efeito plastificante quando utilizada em elevados volumes (SANJUÁN *et al.*, 2015).

No Brasil, a NBR 13956:2012 trata exclusivamente dos requisitos mínimos necessários na sílica ativa para uso com cimento Portland, concretos, argamassas e pastas (ABNT, 2012c, 2012d, 2012e, 2012f).

Devido à melhoria do desempenho mecânico e de durabilidade obtidos, a sílica ativa vem sendo utilizada na produção de concretos de alto desempenho, aplicados na construção de pontes, estruturas marinhas, grauteamento de poços de petróleo e também na produção de concreto projetado, utilizado na estabilização de rochas, túneis e reparação de estruturas deterioradas (SANJUÁN *et al.*, 2015).

Kanellopoulos, Petrou e Ioannou (2012) avaliaram a produção de concretos autoadensáveis contendo sílica ativa como substituta parcial do cimento em teores de até 20%. Os autores detectaram grande evolução nas propriedades de durabilidade, como coeficiente de absorção capilar, porosidade e penetração de íons. Segundo os mesmos, essa ocorrência se deveu à formação do C-S-H adicional advindo da reação pozolânica, que tornou a microestrutura mais homogênea e menos porosa.

Sanjuán *et al.* (2015), por sua vez, avaliaram a interferência da finura da sílica ativa nas propriedades das argamassas, por meio da produção de compósitos com teores de 25% de substituição do cimento pelo material em questão. Os autores detectaram que a maior finura do material não necessariamente resulta em melhor desempenho mecânico. Foi observado que as sílicas com distribuição granulométrica

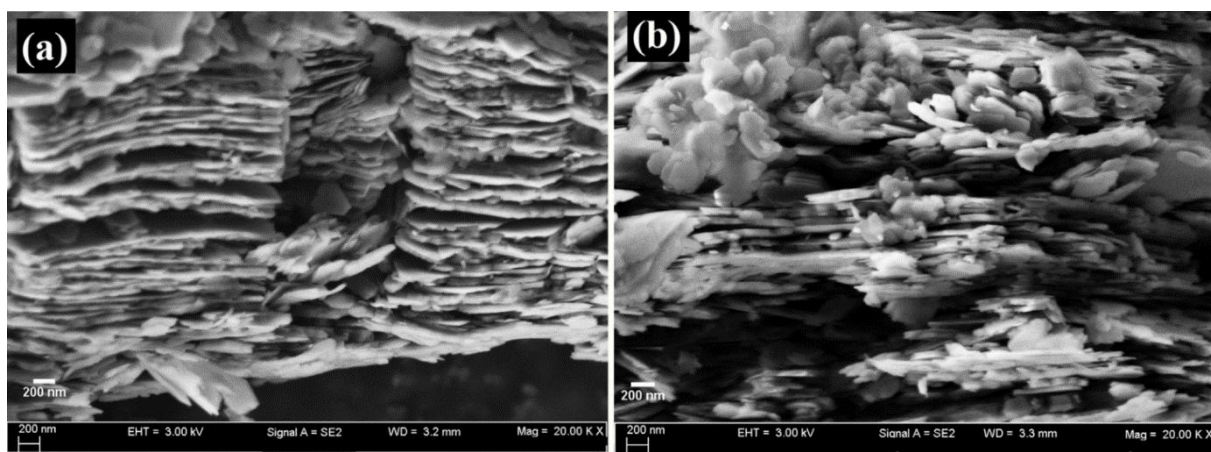
mais ampla apresentaram melhores resultados que sílicas mais finas e granulometria muito uniforme. Isso se deve ao fato de que a maior variedade no tamanho dos grãos contribui para melhorar a densidade de empacotamento da matriz produzida (FRANÇA *et al.*, 2016)

#### 2.6.1.4 Metacaulim

A caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) é a principal fase cristalina presente no caulim, um filossilicato com composição teórica de 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de água (IRFAN KHAN *et al.*, 2017). O metacaulim é uma adição mineral produzida através da calcinação desse material, que se torna altamente desordenado e reativo quando submetido à temperatura entre 500 e 800°C (TYRER *et al.*, 2010). Destaca-se o fato de que o metacaulim não é uma adição mineral resultante do reaproveitamento de um resíduo, mas um material produzido com essa finalidade.

Irfan Khan *et al.* (2017) produziram metacaulim por meio do tratamento térmico do caulim, previamente seco em estufa à 110°C por 3h e posteriormente calcinado em mufla à 700°C por 4h. Ao analisarem ambos os materiais por difração de raios X, os autores detectaram a quase completa eliminação das fases cristalinas após tais procedimentos. Esse fato é didaticamente observado na microscopia eletrônica de varredura, onde a caulinita apresenta cristais em formato de folhas paralelas e sobrepostas, frente à desorganização da estrutura do metacaulim, conforme mostrado na Figura 3.

**Figura 3** - (a) Caulim e (b) metacaulim, com ampliação de 20000 vezes.



Fonte: Irfan Khan *et al.* (2017).

Para a produção de metacaulim reativo a partir do tratamento térmico da caulinita, é necessário atingir um grau de desidroxilação mínimo de 95%, que é mais facilmente obtido em taxas menores de elevação de temperatura. Isso se deve ao fato de que as moléculas de água liberadas terão tempo de migrarem do núcleo cristalino para a superfície (IRFAN KHAN *et al.*, 2017).

No Brasil, uma norma exclusiva trata dos requisitos e recomendações para o uso de metacaulim por parte da indústria cimenteira e da construção civil, a NBR 15894:2010 (ABNT, 2010a, 2010b, 2010c).

A substituição parcial de cimento Portland por metacaulim eleva a resistência à compressão dos compósitos produzidos, parte devido à reação pozolânica desencadeada e parte devido ao efeito microfíler e o maior empacotamento da matriz cimentícia, provocados pela elevada finura dessa adição (FIGUEIREDO *et al.*, 2014).

Estudos indicam que a substituição parcial do cimento por até 20% de metacaulim causa pouca alteração no pH da pasta produzida, além de apresentar uma interessante capacidade de redução da concentração de íons nos poros, diminuindo os riscos de ocorrência de corrosão induzida (COLEMAN; PAGE, 1997).

Além dos ganhos em termos de resistência mecânica e da densificação da microestrutura, provocados pela substituição de 10% do cimento Portland por metacaulim na produção de concretos, Figueiredo *et al.* (2014) também avaliaram a resistência dos mesmos ao ataque de cloretos. Os autores verificaram que esse teor de substituição é capaz de reduzir a profundidade de penetração de cloretos em até 20%, quando comparado a um concreto de referência. Esse fato se deve, tanto ao refinamento da estrutura, quanto à capacidade do metacaulim de reagir com os íons  $\text{Cl}^-$ , fixando-os na forma de um cloroaluminato de cálcio conhecido como Sal de Friedel<sup>6</sup>.

#### 2.6.1.5 Fíler Calcário

O fíler calcário ou material carbonático é um subproduto do processo de britagem de rochas com tal mineralogia, ocasionando a essa indústria graves problemas em termos de disposição final adequada, poluição e prejuízos à saúde dos trabalhadores e moradores do entorno. Quando incorporado a matrizes cimentícias, o

---

<sup>6</sup> Sal de Friedel: Cloroaluminato de cálcio oriundo da reação entre a alumina do metacaulim e íons cloreto (FIGUEIREDO *et al.*, 2014).

tamanho diminuto de suas partículas aumenta a densidade de empacotamento e reduz a quantidade de água aprisionada na matriz de cimento (SUA-IAM; MAKUL, 2013).

Embora, em geral, seja considerado um material inerte, as finas partículas do fíler calcário possuem a capacidade de interferir na taxa de hidratação do cimento e reduzir os tempos de início e fim de pega. Esta consequência pode ser benéfica dentro de certos limites, acelerando os processos em indústrias de peças pré-fabricadas e reduzindo o tempo para retirada das formas em obras (JAYAPALAN; LEE; KURTIS, 2013).

O fíler calcário é, seguramente, a adição mineral mais amplamente empregada na fabricação dos cimentos brasileiros. Ele pode estar presente em todas as variedades disponíveis comercialmente, a saber: os cimentos compostos CP II-Z e CP II-E, em teores de 0 a 10% da composição, no cimento composto CP II-F, de 6 a 10% (ABNT, 1991d) e nos cimentos de alto-forno (CP III), pozolânico (CP IV) e de alta resistência inicial (CP V-ARI), em teores de 0 a 5% (ABNT, 1991a, 1991b, 1991c).

Conforme já discutido, a incorporação de subprodutos na fabricação de cimento pode reduzir seu impacto ambiental. Kajaste e Hurme (2016) listaram estimativas da redução de emissão de CO<sub>2</sub> a cada tonelada de clínquer produzido, devido à presença de adições minerais no processo produtivo. Algumas dessas estimativas são mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Alternativas e seus respectivos potenciais para a redução de emissões de CO<sub>2</sub> na fabricação de cimento.

<b>Alternativa</b>	<b>Redução de CO<sub>2</sub> emitido (kg/t clínquer)</b>
Cimentos compostos	0,3 - 212,5
Cimento com fíler calcário	8,4 - 29,9
Uso de escória de alto-forno	4,9 - 50

**Fonte:** Kajaste e Hurme (2016), adaptado.

Em termos de aplicação direta do fíler calcário como adição mineral em compósitos, Jayapalan, Lee e Kurtis (2013) produziram e avaliaram pastas de cimento com adição de partículas de fíler calcário de diferentes granulometrias. Os autores verificaram que a presença de partículas da ordem de 3 a 20µm não ocasionou diferenças significativas na taxa de hidratação e liberação de calor por parte do

cimento. Diferentemente, ao utilizarem partículas da ordem de  $0,7\mu\text{m}$ , verificaram aumento na taxa de reação e aceleração na hidratação, fato que atribuíram à predominância do efeito de nucleação sobre o efeito de diluição do cimento.

Kanellopoulos, Petrou e Ioannou (2012), por sua vez, compararam concretos auto-adensáveis, com e sem adições, à concretos convencionais. Os autores observaram a elevação da resistência mecânica dos primeiros em relação aos segundos, mesmo possuindo um teor de cimento menor. Tal fato foi atribuído à adição de fíler calcário nos auto-adensáveis e o consequente refinamento na microestrutura do compósito resultante.

#### 2.6.1.6 Fíler Basáltico

O basalto é um tipo de rocha ígnea, formada pelo resfriamento do magma na superfície do planeta Terra (EL-DIDAMONY *et al.*, 2015). O fíler basáltico é um resíduo oriundo da britagem desse material em pedreiras, que se acumula em grande quantidade e configura riscos ambientais e à saúde (LAIBAO *et al.*, 2013).

Em termos de morfologia, as partículas de fíler basáltico apresentam arestas bem definidas, aspecto áspero, irregular e aparência de quebra, o que na prática tende a afetar a trabalhabilidade das misturas cimentícias que o contém (LAIBAO *et al.*, 2013).

Segundo El-Didamony *et al.* (2015), o fíler basáltico deve apresentar pouca ou nenhuma atividade pozolânica, de forma que os efeitos esperados a partir da sua incorporação em matrizes cimentícias se devem basicamente às propriedades físicas. Entretanto, os estudos de Laibao *et al.* (2013) indicam que esse material pode apresentar certo nível de reatividade, fato corroborado especialmente pelo ensaio de difração de raios X, onde os picos característicos de portlandita perderam intensidade na pasta com incorporação da adição.

Ao utilizarem a fração fina do fíler basáltico ( $<50\mu\text{m}$ ) em substituição parcial do cimento Portland em argamassas, Mendes, Guerra e Morales (2016) detectaram ganhos de resistência à compressão para o teor de 2,5%, quando comparado ao compósito de referência. Essa ocorrência foi atribuída ao refinamento da microestrutura da matriz de cimento e ao efeito de nucleação, que foi constatado devido à detecção de maior percentual de produtos de hidratação na mistura contendo basalto, além do visível depósito de hidratos sobre as partículas da adição. O efeito

de nucleação provocado pelo fíler basáltico também foi relatado por Laibao *et al.* (2013).

El-Didamony *et al.* (2015) avaliaram pastas com substituição de 5 a 20% de cimento Portland por fíler basáltico (<90µm). A interferência da adição no tempo de pega do cimento foi investigada, detectando um aumento linear nos tempos de início e fim de pega com o aumento do teor de substituição, fato que atribuíram à baixa reatividade hidráulica do basalto e o efeito de diluição do cimento. Os autores também observaram elevação no percentual de cal livre nos primeiros dias de idade nas pastas contendo a adição, indicando que o material estimulou a hidratação do cimento pelo efeito de nucleação.

## 2.6.2 Adições de Origem Agroindustrial

### 2.6.2.1 Cinza da Casca de Arroz

O arroz é considerado um dos principais alimentos em diversos países, especialmente na Ásia, devido aos hábitos alimentares da população e às condições climáticas locais. Juntamente com o cereal, um grande volume de casca é gerado anualmente, cuja principal destinação é a utilização como biomassa para a geração de vapor, energia elétrica, calor para secagem dos grãos e para o processo de parboilização (RÊGO *et al.*, 2015; JAMIL *et al.*, 2016).

A cinza da casca de arroz (CCA), quando produzida em processos de queima controlada, possui elevado teor de sílica amorfa em sua composição e pode ser utilizada como adição mineral em compósitos cimentícios, com propriedades similares às da sílica ativa (RÊGO *et al.*, 2015).

Uma série de estudos foram conduzidos ao longo dos anos para avaliar as consequências do uso da CCA como adição mineral. Os resultados obtidos vêm sendo bastante satisfatórios, tanto devido à sua potencial reatividade pozolânica, quanto à sua capacidade de atuar como material de preenchimento. Por essa razão, a cinza da casca de arroz pode ser considerada como um dos mais proeminentes materiais de origem orgânica para uso como adição mineral atualmente.

Jamil *et al.* (2016) buscaram quantificar separadamente os efeitos pozolânico e fíler causados pela incorporação da CCA em compósitos cimentícios. Para tanto, utilizaram uma areia quartzosa de finura similar à da cinza, como representativa do efeito fíler causado pela mesma. Os autores observaram que os benefícios da

substituição parcial de cimento por CCA advém principalmente de seu potencial pozolânico a partir de 14 dias de idade, embora ela também atue como fíler. Esse potencial é melhor explorado quando as partículas de CCA estão mais finamente divididas, tornando-a mais reativa. Além da melhoria da resistência mecânica, também foi detectada redução de porosidade pelos ensaios de absorção de água e porosimetria por intrusão de mercúrio.

Rêgo *et al.* (2015) caracterizaram a CCA com diferentes teores de sílica amorfa na composição (81,30 e 17,66%), além de avaliarem a resistência à compressão e a microestrutura de pastas de cimento contendo 20% de substituição do mesmo por esses materiais. A cinza com baixo teor de sílica amorfa apresentou resultado satisfatório de fixação de cal pelo método de Chapelle modificado, com um valor de 450mg CaO/g, contra 657mg CaO/g da CCA com alto grau de amorfização.

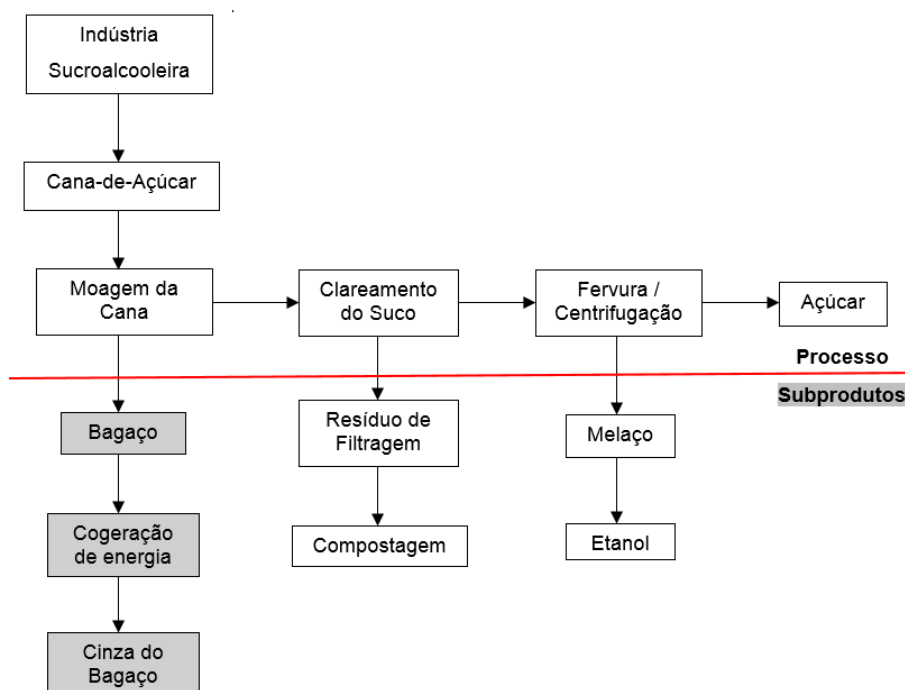
Quanto à resistência à compressão, a CCA com baixo teor de sílica amorfa apresentou resultados intermediários entre as argamassas produzidas apenas com cimento e aquelas produzidas com a CCA de alto grau de amorfização, demonstrando a viabilidade de sua utilização. Em relação à porosidade, as argamassas contendo ambas as CCA tiveram sua porosidade total elevada em relação à argamassa de referência, porém com redução significativa na quantidade de poros de tamanho superior a  $0,05\mu\text{m}$  após 91 dias de hidratação, o que indica que o refinamento da microestrutura foi obtido (RÊGO *et al.*, 2015).

#### 2.6.2.2 Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar

A produção de cana-de-açúcar está associada a regiões com grande disponibilidade de luz solar, água e calor, o que muitas vezes só é possível em países de clima semitropical. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar, por sua vez, é um subproduto da indústria sucroalcooleira amplamente disponível nesses locais (SUA-IAM; MAKUL, 2013).

Nessas indústrias, é comum que ocorra a queima do bagaço da cana para a cogeração de energia, o que ocasiona a geração das cinzas. Esse resíduo apresenta baixo nível de fertilizantes em sua composição, o que inviabiliza seu reaproveitamento como adubo em plantações (CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2009b). A Figura 4 apresenta um fluxograma simplificado do funcionamento de uma indústria sucroalcooleira.

**Figura 4** - Fluxograma de funcionamento de uma indústria sucroalcooleira.



Fonte: Sua-iam e Makul (2013), adaptado.

Em um contexto de destinação final do resíduo, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) tem se tornado uma alternativa interessante como material cimentício suplementar para produção de concretos e argamassas. Isso se deve aos elevados teores de sílica presentes em sua composição, o que pode indicar altos índices de atividade pozolânica, desde que processos adequados de calcinação e/ou moagem sejam adotados (CORDEIRO; FILHO; ALMEIDA, 2011).

Segundo Bahurudeen e Santhanam (2015), o bagaço de cana é queimado nas indústrias sucroalcooleiras em temperaturas entre 500 e 550°C, de forma a aproveitar ao máximo o seu potencial calorífico. Os autores atribuem à queima incompleta do material a presença de partículas fibrosas na cinza, que tendem a elevar o percentual de perda ao fogo, reduzir a massa específica e aumentar a demanda por água para que se atinja a consistência desejada em compósitos.

Cordeiro, Filho e Fairbairn (2009b) avaliaram a reatividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar submetida a diferentes temperaturas de calcinação. Essa foi realizada em um procedimento de duas etapas, sendo a primeira de 3h à 350°C, seguida de mais 3h na temperatura final e resfriamento no interior do forno.

Os autores avaliaram temperaturas finais de 400 a 800°C, com incrementos de 100°C, obtendo os melhores resultados na temperatura de 600°C.

Quando calcinada à 600°C, a cinza apresentou massa específica de 2,57 g/cm<sup>3</sup>, IAP com cimento de 77%, atividade pozolânica por Chappelle modificado de 421 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g, D<sub>50</sub> de 11,76µm, superfície específica BET de 11887m<sup>2</sup>/kg e perda ao fogo de 5,7%, atendendo aos requisitos normativos. Quanto às características morfológicas, os autores relatam que a CBC calcinada à 600°C apresentou partículas prismáticas com arestas bem definidas, em conjunto com grãos celulares de alta porosidade, característicos de materiais de origem orgânica (CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2009b).

Quanto à procedimentos de moagem, Cordeiro, Filho e Almeida (2011) concluíram que existe uma relação inversamente proporcional entre o tamanho das partículas da CBC e o índice de atividade pozolânica apresentado pela mesma. Logo, a moagem ultrafina do material é considerada pelos autores como um procedimento essencial para exploração de seu potencial como adição mineral.

Sua-iam e Makul (2013) destacam que compósitos cimentícios contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar com propriedades pozolânicas apresentam menor suscetibilidade à deterioração química e menores índices de permeabilidade devido a essa natureza do resíduo.

### 2.6.2.3 Cinza de Madeira de Eucalipto

Estima-se que durante o processo de queima de lenha, cerca de 3% da sua massa torna-se cinzas residuais, as quais consistem em um problema de armazenamento e descarte (BORLINI *et al.*, 2005; FRANÇA *et al.*, 2016). Logo, a possibilidade de sua incorporação em matrizes cimentícias é uma alternativa de destinação a ser investigada.

França *et al.* (2016) avaliaram as propriedades da cinza de madeira de eucalipto (CME), bem como as propriedades de argamassas produzidas com a substituição parcial de cimento por esse material. A cinza utilizada foi produzida pela queima da biomassa para geração de energia, em temperatura de aproximadamente 450°C. Em relação à morfologia, os autores observaram, por meio de microscopia eletrônica de varredura, uma grande predominância de grãos cúbicos e prismáticos.

Com a análise de difração de raios X, um elevado grau de cristalinidade foi detectado (86%), com predominância de fases de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Quanto à utilização de CME como adição mineral, França *et al.* (2016) relataram que a substituição de até 30% de cimento Portland por CME provocou grande interferência na consistência das argamassas produzidas. Couto (2016) também observou grande interferência da adição de CME em teores de 5 a 20% na consistência de concretos, o que provocou a necessidade de utilização de aditivo superplastificante para possibilitar a moldagem dos corpos de prova.

Além da CME em estado natural, Resende (2013) também utilizou o resíduo beneficiado por dois processos diferentes: moagem em moinho de bolas por 12h e requeima em mufla a  $600^\circ\text{C}$  por 2h, com o objetivo de utilizá-lo como substituto parcial do cimento em compósitos cimentícios. Os ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento apresentaram valores de 66%, 98% e 72%, para as amostras de cinza natural, moída e requeimada, respectivamente. Esses resultados indicam que o processo de moagem pode potencializar o desempenho do material como adição mineral.

Couto (2016) avaliou a incorporação da CME em concretos. O material foi utilizado em estado natural, sendo simplesmente peneirado por uma peneira de malha de  $150\mu\text{m}$ . O ensaio de atividade pozolânica com cimento apresentou resultado de 61%, abaixo dos 75% exigidos pela NBR 12653:2012.

Entre outros aspectos, a composição química de um material é de extrema importância para avaliar a possibilidade dele apresentar reatividade pozolânica. A composição química da CME, detectada por outros autores, pode ser conferida na Tabela 3.

**Tabela 3** - Composição química da CME detectada por outros autores.

Elementos	Composição (%)			
	França <i>et al.</i> (2016)	Resende (2013)	Vaske (2012)	Borlini <i>et al.</i> (2005)
SiO <sub>2</sub>	64,41	6,38	3,45	16,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	22,60	1,00	2,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10,90	2,00	0,80
CaO	15,02	27,40	48,99	32,60
MgO	-	6,15	1,92	7,20
TiO <sub>2</sub>	5,82	2,41	0,15	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,75	2,04	3,70
Na <sub>2</sub> O	-	0,28	0,32	2,40
K <sub>2</sub> O	1,11	4,29	6,11	7,00
MnO	2,97	0,41	2,88	-
MnO <sub>2</sub>	-	-	-	0,39
Cl	-	-	3,08	0,15
SrO	-	-	0,65	0,27
SO <sub>3</sub>	-	-	1,67	4,40
BaO	-	-	0,41	-
ZnO	2,62	-	-	-
CuO	1,11	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	-	-	-
Outros	1,11	-	0,12	-
Perda ao Fogo	-	15,56	25,21	21,50

**Fontes:** França *et al.* (2016), Resende (2013), Vaske (2012), Borlini *et al.* (2005).

As análises de Borlini *et al.* (2005) e Resende (2013) indicaram presença considerável de óxido de magnésio (MgO) na cinza de madeira de eucalipto, de 7,2 e 6,15%, respectivamente. Tal fato, entretanto, não foi corroborado por Vaske (2012), que encontrou teor de 1,92%, e França *et al.* (2016), que não detectaram esse composto.

Conforme já mencionado, as normas brasileiras limitam em 6,5% a presença do óxido de magnésio na composição dos cimentos (ABNT, 1991a, 1991c, 1991d), uma vez que sua hidratação é um fenômeno acompanhado de expansão volumétrica (SOUZA *et al.*, 2013) e pode ser capaz de provocar tensões internas suficientes para causar trincas e fissuras na matriz cimentícia, comprometendo a resistência dos compósitos produzidos (COUTO, 2016). Assim, a caracterização química da cinza deve receber atenção especial, garantindo a segurança da sua utilização.

Apesar das diferenças significativas de composição entre os materiais avaliados por Resende (2013), Vaske (2012) e Borlini *et al.* (2005), indicados na Tabela 3, todos eles apontavam para uma composição majoritária de óxido de cálcio. A análise realizada por França *et al.* (2016), entretanto, apresentou principalmente dióxido de silício, indicando que a CME pode possuir grandes variações de composição, dependendo da região e forma como foi produzida.

A NBR 12653:2012 estabelece que, em materiais potencialmente pozolânicos, os percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  devem perfazer um mínimo de 70% para pozolanas naturais, artificiais e cinzas volantes, e 50% para demais materiais que possam apresentar tal característica. Na composição de óxidos mostrada na Tabela 3, é possível perceber que apenas o material analisado por França *et al.* (2016) atendeu a tal requisito. Entretanto, a pozolanicidade do material não foi avaliada pelos autores, muito embora o elevado grau de cristalinidade da CME sugira que essa não seria significativa.

Durante o seu crescimento, as plantas absorvem inúmeros minerais do solo, indispensáveis ao seu desenvolvimento. Entretanto, materiais inorgânicos, como os silicatos, são encontrados em maiores proporções em plantas de ciclo de vida anual do que em árvores com vários anos de vida (BIRICIK *et al.*, 1999). Esse fato vai de encontro com os baixos percentuais de  $\text{SiO}_2$  normalmente encontrados na CME, bem como corrobora com os baixos índices de atividade pozolânica apresentados, indicando que o material tem maior potencial de atuação como adição inerte.

Por fim, a possibilidade de ocorrência de reação álcali-agregado (RAA) foi avaliada por França *et al.* (2016), utilizando um agregado de alta reatividade encontrado na região de Feira de Santana, Bahia. Os autores identificaram que teores de substituição de cimento por CME de 10 e 20% conduziram a um pequeno aumento na expansão, provocada pela RAA, quando comparados à argamassa de referência. Esse fato indica que a utilização da CME como adição mineral deve levar em consideração não apenas o desempenho mecânico do produto final, mas também a possibilidade de ocorrência de RAA frente aos agregados utilizados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODO

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Cimento Portland

Durante a Fase Experimental 1 foi utilizado cimento Portland da designação CP II-F-32, conforme a NBR 11578:1991, devido às exigências normativas do ensaio realizado.

Nas Fases Experimentais 4 e 5 foi utilizado cimento Portland do tipo CP V-ARI, conforme a NBR 5733:1991, por ser a denominação mais pura disponível comercialmente.

##### 3.1.2 Agregado Miúdo

Como agregado miúdo foi utilizada areia normal, fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo, conforme a NBR 7214:1982.

##### 3.1.3 Água

A água utilizada nas misturas foi a proveniente da fornecedora local, a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

##### 3.1.4 Aditivo Superplastificante

O aditivo superplastificante utilizado foi o Tec Flow 8000, produzido pela *Grace Construction Products*® com base policarboxilato, classificado pela NBR 11768:2011 como SP II.

Esse material foi utilizado no ensaio Índice de Atividade Pozolânica com Cimento, de forma a garantir que todas as argamassas apresentassem o mesmo índice de consistência, conforme sugere a NBR 5752:2014.

##### 3.1.5 Hidróxido de Cálcio

O hidróxido de cálcio utilizado foi produzido pela *Labsynth*® e apresentou massa específica de 2,29 g/cm<sup>3</sup>, obtida segundo o método do picnômetro descrito na NBR 6508:1984. As demais características do material constam na Tabela 4.

**Tabela 4** - Características químicas do hidróxido de cálcio utilizado.

<b>Características</b>	<b>%</b>
Teor de Ca(OH) <sub>2</sub>	95,27
Carbonatos	1,26
Cloretos	<0,03
Compostos sulfurados	<0,10
Ferro	<0,05
Insolúveis em HCl	<0,03
Magnésio e sais alcalinos	<2,00
Metais pesados	<0,003

Fonte: Fabricante.

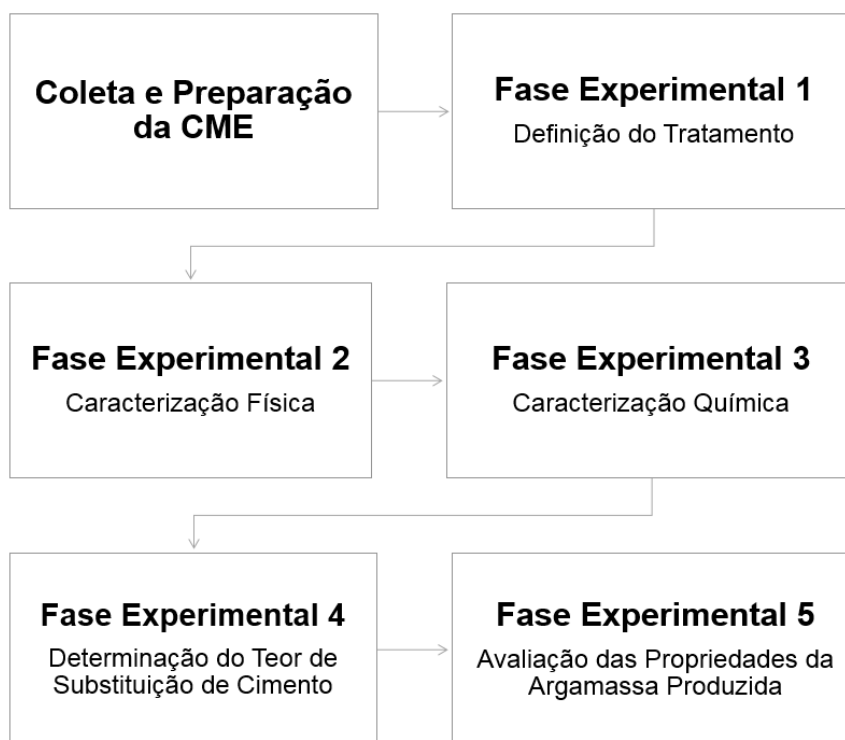
### 3.1.6 Cinza de Madeira de Eucalipto – CME

A Cinza de Madeira de Eucalipto (CME) utilizada foi proveniente da queima da lenha para promover o aquecimento do ambiente interno de aviários de frangos de corte.

## 3.2 MÉTODO

Para a realização desse estudo, o método foi separado em uma fase de coleta e preparação do material a ser avaliado, seguido de cinco fases experimentais sequenciais, como mostra o fluxograma da Figura 5.

**Figura 5** - Fluxograma do método estabelecido para o estudo.



Fonte: O próprio autor.

### 3.2.1 Coleta e Preparação da CME

A CME utilizada nesse estudo foi coletada em um aviário na cidade de Novo Itacolomi/PR, localizada a cerca de 85km de Londrina.

Após a queima da lenha, a fração mais densa da cinza residual é depositada em um reservatório na parte inferior do forno. O material coletado para esse estudo, em quantidade suficiente para tal, foi retirado desse compartimento por meio de uma portinhola específica para esse fim, utilizando-se uma haste metálica. Esse procedimento é mostrado na Figura 6.

**Figura 6** - Coleta da cinza com haste específica.



Fonte: O próprio autor.

A CME foi recolhida e previamente peneirada por uma peneira de malha 3,70mm (peneira de feijão), para remoção do excesso de carvão. Na sequência, o material foi disposto em sacos plásticos e armazenado em local livre de intempéries, até seu transporte para o Laboratório de Materiais de Construção da UEL.

O processo de preparação da CME prosseguiu com a disposição da mesma em tachos metálicos e secando-a em estufa sob temperatura de  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , durante um período de 24h. Posteriormente, a CME foi peneirada por uma peneira de malha de 0,075mm, separando-se o material passante para dar prosseguimento às análises.

### 3.2.2 Fase Experimental 1 – Definição do Tratamento da CME

O objetivo dessa fase experimental foi a determinação do tempo de moagem ou da temperatura de calcinação que potencializassem o desempenho mecânico das argamassas contendo CME.

É importante ressaltar que os procedimentos de moagem e calcinação foram realizados de maneira independente entre si, ou seja, as amostras de CME moídas não foram calcinadas, assim como as amostras de CME calcinadas não foram moídas.

#### 3.2.2.1 Moagem da CME

O primeiro tipo de tratamento utilizado para a CME foi a moagem em moinho de bolas, disponível no Laboratório de Aglomerantes da UEL. O moinho apresenta formato cilíndrico, com dimensões internas de 37cm de profundidade por 27,5cm de

diâmetro, que lhe proporcionam uma capacidade interna de 22L. Os meios de moagem foram esferas de aço inoxidável, sendo 4 delas de 28,6mm de diâmetro e 95,5g de massa e outras 8 de 25,4mm de diâmetro e 67,0g de massa.

O moinho e os meios de moagem utilizados são mostrados na Figura 7.

**Figura 7** - (a) Moinho de bolas e (b) esferas de aço inoxidável.



Fonte: O próprio autor.

A CME foi moída por quatro períodos de tempo distintos: 30min, 1, 2 e 3 horas. A moagem foi realizada com 500g do material no interior do moinho, padronizando-se a quantidade para todos os tempos de moagem.

### 3.2.2.2 *Calcinação da CME*

O segundo tipo de tratamento avaliado para a CME foi a calcinação em diferentes temperaturas. A calcinação da CME foi realizada em duas etapas, conforme apresentado por Cordeiro, Filho e Fairbairn (2009) e Cordeiro e Sales (2016), que obtiveram resultados satisfatórios. Nessa situação, o material passou por uma primeira fase de calcinação à 350°C durante um período de 3h e, posteriormente, mais 3h de calcinação em temperaturas diversas. O segundo patamar de temperaturas utilizado foi de 600, 700 e 800°C, sendo esses definidos segundo a análise termogravimétrica realizada por Couto (2016).

O processo de calcinação das cinzas foi realizado no Laboratório de Ciências de Alimentos, no Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Estadual de

Londrina. Para tanto, a CME foi distribuída em 10 cadinhos de porcelana contendo aproximadamente 12,5g de material cada, em um procedimento que foi padronizado para todas as temperaturas avaliadas. A mufla utilizada é mostrada na Figura 8.

**Figura 8** - (a) Mufla utilizada para calcinação da CME e (b) cadinhos no interior do forno.



Fonte: O próprio autor.

Após o período de calcinação, as amostras permaneceram no interior do forno até o retorno da temperatura a 350°C sendo, posteriormente, removidas e o resfriamento finalizado em temperatura ambiente. Esse procedimento foi adotado devido aos horários limitados de disponibilidade do laboratório.

### *3.2.2.3 Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland*

O ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento foi realizado para a CME moída por quatro períodos de tempo diferentes (30min, 1, 2 e 3h) e para a CME calcinada em três diferentes patamares de temperatura (600, 700 e 800°C). Esse ensaio foi conduzido conforme procedimentos da NBR 5752:2014, no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Estadual de Londrina.

Segundo a NBR 12653:2012, para um material ser considerado pozolânico, a resistência da argamassa que o contém deve apresentar, no mínimo, 75% da resistência da argamassa de referência.

#### *3.2.2.4 Critério de Escolha do Tratamento*

Para prosseguimento das fases experimentais foi selecionada a CME, moída ou calcinada, que apresentasse o melhor desempenho no ensaio de Índice de Atividade Pozolânica com Cimento.

### **3.2.3 Fase Experimental 2 – Caracterização Física da CME**

#### *3.2.3.1 Massa Específica*

A determinação da massa específica da CME se deu conforme os procedimentos da NBR NM 23:2000. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Estadual de Londrina.

#### *3.2.3.2 Distribuição Granulométrica por Espalhamento de Raios Laser*

A distribuição granulométrica da CME foi determinada por meio de difração de raios laser, com dispersão em meio líquido por ondas ultrassônicas (35W/min), utilizando um granulômetro MICROTRAC S3500, com capacidade para detecção de partículas de 0,02 a 2800 $\mu$ m. Esse ensaio foi realizado pelo Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba.

#### *3.2.3.3 Superfície Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET)*

A superfície específica da CME foi avaliada por meio do método BET, cuja determinação é feita através da adsorção de gás nitrogênio.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Londrina, com um equipamento Quantachrome NOVA 1200e, mostrado na Figura 9, utilizando-se entre 150 e 300mg de material para a análise.

**Figura 9** - Equipamento Quantachrome NOVA 1200e utilizado no ensaio de superfície específica BET.



Fonte: O próprio autor.

Para preparo das amostras elas foram secadas a vácuo, sob temperatura de 150°C por 3 horas, a fim de se evitar que a umidade interferisse nos resultados. Somente após esse procedimento elas foram submetidas à adsorção de nitrogênio.

#### 3.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é uma análise útil para a investigação da morfologia das partículas de um determinado material (JONES; MCCARTHY; BOOTH, 2006). O ensaio de microscopia eletrônica, para avaliação das partículas de CME, foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina.

Para tanto, a amostra de CME recebeu tratamento de recobrimento com ouro, de forma a se conseguir captar imagens de melhor qualidade. As micrografias foram obtidas utilizando um equipamento FEI Quanta 200, mostrado na Figura 10.

**Figura 10** - Equipamento FEI Quanta 200 utilizado no ensaio de microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: O próprio autor.

### 3.2.4 Fase Experimental 3 – Caracterização Química da CME

#### 3.2.4.1 *Índice de Atividade Pozolânica com Cal*

O ensaio de índice de atividade pozolânica com cal foi realizado segundo procedimento descrito na NBR 5751:2012. Conforme exigências da NBR 12653:2012, para um material ser considerado pozolânico, os corpos de prova moldados com quantidades pré-estabelecidas de hidróxido de cálcio, cinza e areia normal, devem apresentar resistência à compressão mínima de 6,0MPa aos 7 dias de idade.

#### 3.2.4.2 *Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado*

A determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado foi realizada pelo método de Chapelle modificado, conforme a NBR 15895:2010. A exigência mínima para que um material seja considerado pozolânico é a fixação de 330mg  $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$  cinza (CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2009a; QUARCIONI *et al.*, 2015; RÉGO *et al.*, 2015).

Esse ensaio foi realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), na cidade de São Paulo, inicialmente com a amostra da CME-3h conforme enviada ao laboratório. Posteriormente, devido à elevada presença de álcalis na CME-3h, que podem contribuir para subestimar os resultados do ensaio de fixação de cálcio, a

mesma foi submetida à lavagem com água e o ensaio foi novamente realizado com o resíduo insolúvel, após secagem sob temperatura de 100°C.

### 3.2.4.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

A medição do pH da CME foi realizada produzindo uma suspensão na proporção 1:4 (sólido:líquido), em massa, do material em água destilada. Essa proporção foi utilizada de forma a garantir a adequada mistura da CME com a água. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina.

Conforme indicado por Donatelo, Tyrer e Cheeseman (2010), essa suspensão foi agitada por um período de 5min e permaneceu em repouso durante 3h, para a ocorrência de equilíbrio, antes de realizar a medida de pH. A medição foi feita por meio de um equipamento ThermoOrion, modelo 720A+, conforme mostrado na Figura 11.

**Figura 11** - Equipamento ThermoOrion 720A+ utilizado na medição do pH da CME.



Fonte: O próprio autor.

#### 3.2.4.4 Teor de Matéria Orgânica Residual

A determinação do teor de matéria orgânica da CME foi feita utilizando o método da mufla, alocando em cadinhos de porcelana cerca de 10g de material. Estes foram submetidos à secagem em estufa, sob temperatura de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24h. Na sequência, após resfriamento em dessecador, foi determinada a massa inicial da amostra, que foi submetida à calcinação em mufla à  $550 \pm 5^\circ\text{C}$  por um período de três horas. Em seguida, as amostras foram novamente dispostas em dessecador contendo sílica gel por um período de meia hora, com a posterior aferição da massa. No cálculo do teor de matéria orgânica residual, levou-se em consideração a perda de massa ocorrida no processo de calcinação (CARMO; SILVA, 2012).

Cabe ressaltar que a determinação do teor de matéria orgânica residual pelo método da mufla, embora seja um procedimento rápido e de fácil realização, pode apresentar inconsistências caso o material em estudo possua em sua composição outras substâncias volatilizáveis na faixa de temperatura empregada. Esse tema será discutido de maneira mais aprofundada *a posteriori*<sup>7</sup>.

#### 3.2.4.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

O estudo da composição química da CME, em termos dos óxidos constituintes, foi realizado através da técnica de espectroscopia por fluorescência de raios X, conforme realizado por Palaniandy *et al.* (2007), Amin (2012) e Cordeiro e Sales (2016), entre outros.

Segundo a NBR 12653:2012, em materiais potencialmente pozolânicos é requerido que os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  perfaçam, no mínimo, entre 50 a 70% da composição, dependendo da classificação do material.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Análises por Raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando-se um equipamento Shimadzu, modelo EDX-720 e análise realizada diretamente sobre a amostra de CME

Uma segunda análise de fluorescência foi solicitada ao IPT-SP, tendo sido realizada por meio de um equipamento Panalytical, modelo Minipal Cement e utilizando-se o método da pastilha fundida, com proporção de 0,6g de amostra para 6,75g de fundente.

---

<sup>7</sup> Ver itens: 4.3.4, 4.3.6 e 4.4.

### 3.2.4.6 Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de difração de raios X foi realizado para a identificação de fases cristalinas no material, que são observadas pela ocorrência de picos característicos no difratograma produzido, enquanto fases amorfas apresentam-se de forma difusa (MAKÓ *et al.*, 2001; CORDEIRO; FILHO; FAIRBAIRN, 2009b; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Análises por Raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, com utilização de um difratômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, mostrado na Figura 12.

**Figura 12** - Equipamento X'Pert PRO MPD utilizado na análise de difração de raios X.



**Fonte:** O próprio autor.

A detecção das fases foi realizada com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ . A tensão e a corrente utilizadas foram, respectivamente, 40kV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  foi de 10 a  $75^\circ$ , com passo angular de  $0,04^\circ$ . O tempo de contagem por ponto foi de 6,0s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras em pó, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida, com um período de 1,0s.

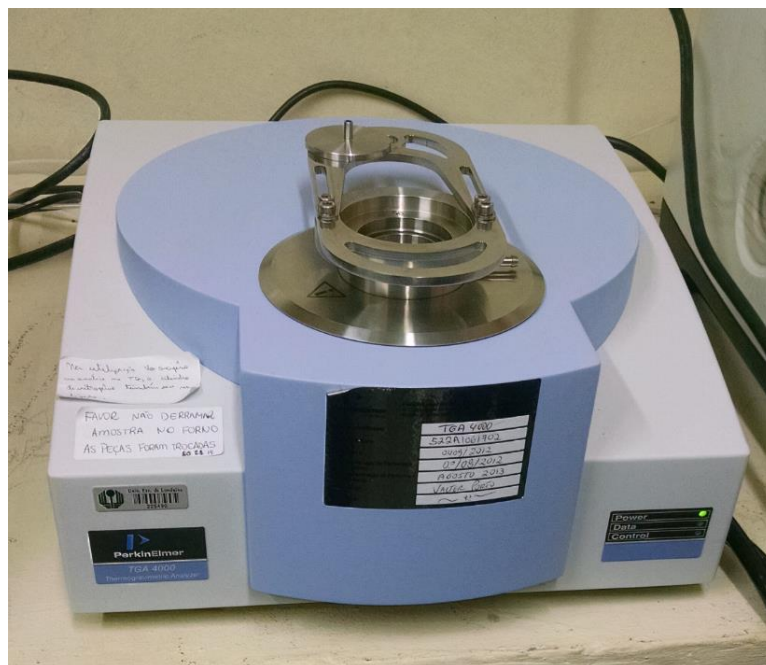
A quantificação das fases cristalinas detectadas foi feita por meio de refinamento de Rietveld, método que permite que isso seja realizado por meio do difratograma obtido no ensaio de difração de raios X (KÖNIG; PÖLLMANN; ANGÉLICA, 2002).

### 3.2.4.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica de um material é útil, tanto para verificar sua estabilidade térmica frente à elevação de temperatura, quanto para identificar eventos que envolvam perda de massa.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Química Analítica, da Universidade Estadual de Londrina, com utilização de um equipamento TGA 4000, da Perkin Elmer, mostrado na Figura 13. A varredura se deu entre 30 e 1000°C, a uma taxa de elevação de temperatura de 10°C/min, com atmosfera inerte de gás nitrogênio, em fluxo de 40mL/min.

**Figura 13** - Equipamento TGA 4000 utilizado na análise térmica por TG/DTG da CME.



Fonte: O próprio autor.

#### 3.2.4.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica de análise de estabilidade térmica de materiais, por meio da qual é possível realizar a medição da alteração de calor associada às modificações químicas da substância avaliada, quando submetida à elevação de temperatura. Dessa forma, a análise possibilita a identificação de pontos de fusão, ocorrências de cristalização, reações químicas, entre outros eventos.

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura foi realizado no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60. A varredura da amostra foi feita em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50mL/min, entre as temperaturas de 20 a 500°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### 3.2.5 Fase Experimental 4 – Determinação do Teor Ideal de Substituição de Cimento por CME

##### 3.2.5.1 Produção das Argamassas

Durante a Fase Experimental 4 foram produzidas quatro argamassas com diferentes teores de substituição do cimento Portland pela CME selecionada na Fase Experimental 1, além da produção de um compósito de referência para fins comparativos. Os teores de substituição testados foram de 3, 5, 7 e 10%.

As argamassas foram produzidas fazendo uso de cimento Portland do tipo CP V-ARI (NBR 5733:1991) e areia normal (NBR 7214:1982), com traço em massa de 1:3 e relação água/finos<sup>8</sup> fixada em 0,55. Quatro corpos de prova cilíndricos de 50x100 (mm) foram moldados para cada compósito produzido. Os procedimentos de mistura adotados foram os descritos na NBR 7215:1996.

##### 3.2.5.2 Impacto do Teor de Substituição Sobre a Consistência das Argamassas

A interferência da substituição parcial do cimento Portland pela CME selecionada na Fase Experimental 1 sobre a fluidez das argamassas foi avaliada a partir do índice de consistência das mesmas, obtido conforme a NBR 7215:1996.

---

<sup>8</sup> Finos: Cimento + CME.

Nesse ensaio, foi utilizado um molde troncônico com face superior de diâmetro 70mm, face inferior de 100mm e altura de 60mm, por motivos de disponibilidade.

#### *3.2.5.3 Determinação da Resistência à Compressão Axial das Argamassas*

Os procedimentos de cura e ruptura dos corpos de prova foram realizados segundo a NBR 7215:1996. O ensaio de resistência à compressão dos espécimes foi conduzido aos 7 dias de idade, no Laboratório de Materiais de Construção da UEL.

#### *3.2.5.4 Análise Estatística dos Resultados*

Os resultados da Fase Experimental 4 foram comparados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, com nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o *software* RStudio®, versão 1.1.383.

#### *3.2.6 Fase Experimental 5 – Caracterização da Argamassa com Adição de CME no Estado Endurecido*

Na Fase Experimental 5, a argamassa contendo CME que apresentou o melhor resultado no ensaio de compressão axial, realizado na Fase Experimental 4, foi reproduzida, tendo outras propriedades avaliadas. O compósito de referência, sem adição de CME, também foi feito para fins de comparação.

Assim como na etapa anterior, quatro corpos de prova cilíndricos de 50x100 (mm) foram moldados para cada compósito produzido, segundo a NBR 7215:1996.

#### *3.2.6.1 Módulo de Elasticidade Dinâmico por Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas*

O módulo de elasticidade dos compósitos foi verificado por meio de propagação de ondas ultrassônicas, segundo a NBR 15630:2008. Esse ensaio foi realizado aos 7 dias de idade, no Laboratório de Materiais de Construção da UEL, utilizando um equipamento Pundit Lab, da Proceq®.

Para a determinação do módulo de elasticidade dinâmico pelo método proposto na NBR 15630:2008, foi necessária a determinação da densidade de massa aparente dos espécimes, realizada conforme indicado no item 3.2.6.2.

### *3.2.6.2 Densidade de Massa Aparente*

A densidade de massa aparente das argamassas produzidas na Fase Experimental 5 foi determinada conforme procedimentos da NBR 13280:1995.

Essa determinação foi realizada aos 7 dias de idade, no Laboratório de Materiais de Construção da UEL. Para tanto, os espécimes foram retirados da cura submersa após 6 dias, permanecendo em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24h para secagem.

### *3.2.6.3 Análise Estatística dos Resultados*

Os resultados da Fase Experimental 5 foram comparados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, com nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o *software* RStudio®, versão 1.1.383.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 FASE EXPERIMENTAL 1 – DEFINIÇÃO DO TRATAMENTO DA CME

#### 4.1.1 Calcinação da CME

Durante o processo de calcinação da CME na temperatura de 800°C, o material apresentou início de aglomeração, permanecendo no formato dos mesmos, conforme mostrado na Figura 14.

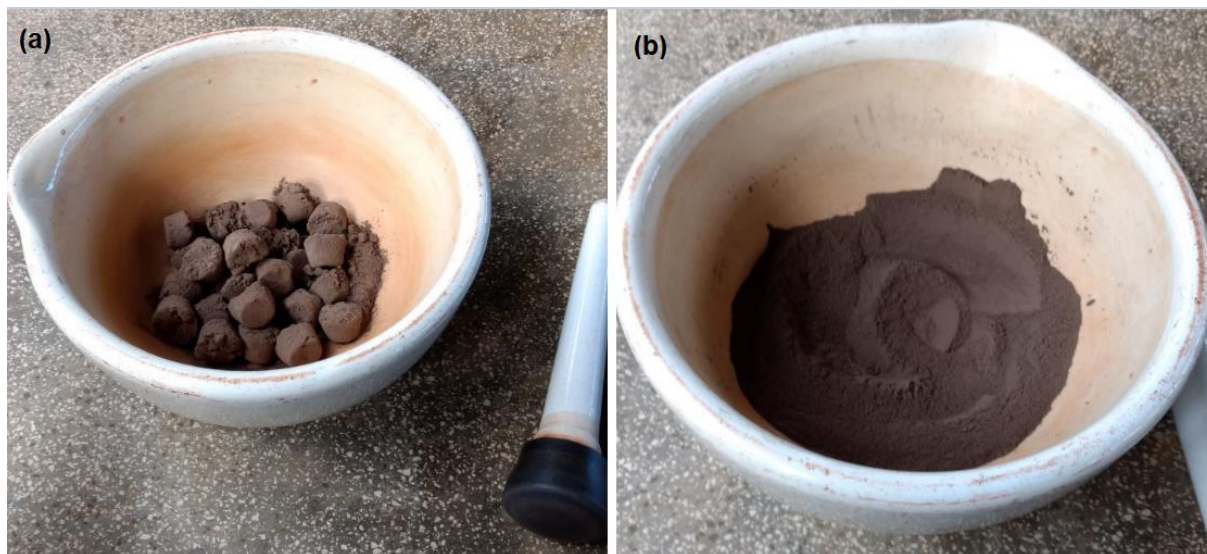
**Figura 14** - CME calcinada à 800°C, apresentando início de aglomeração.



Fonte: O próprio autor.

Dessa forma, para permitir a sua utilização no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento, a CME calcinada à 800°C precisou ser destorroada. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Geotecnia da Universidade Estadual de Londrina, utilizando uma mão de gral recoberta de borracha e um almofariz, seguindo procedimentos da NBR 6457:1986, conforme mostrado na Figura 15.

**Figura 15** - (a) CME calcinada a 800°C antes e (b) após o destorroamento.

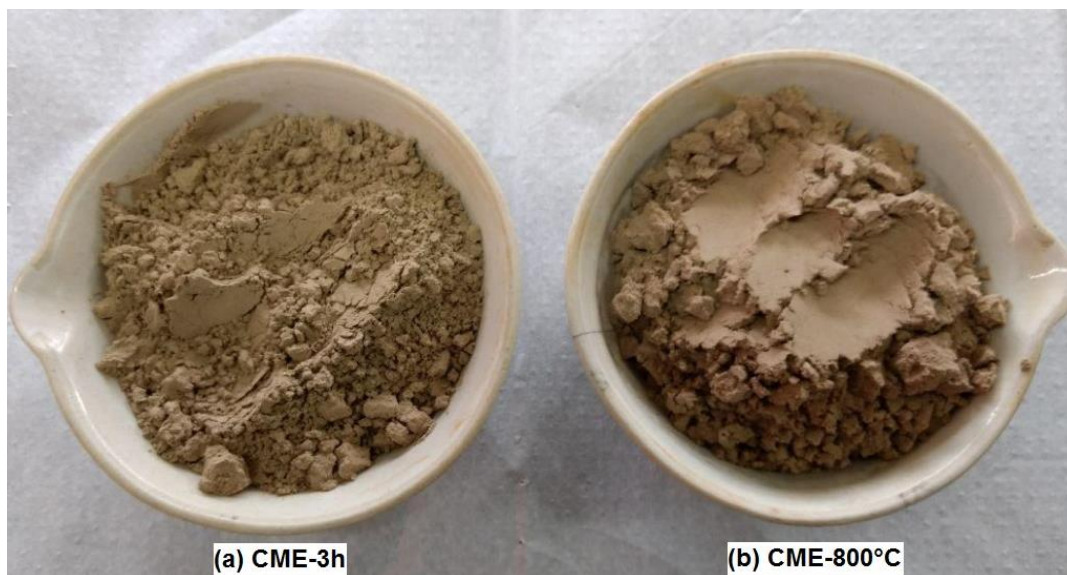


Fonte: O próprio autor.

O procedimento de preparação desse material foi finalizado com seu peneiramento por uma peneira de malha de 0,075mm, de forma a se garantir finura compatível para sua utilização no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento.

Além da aglomeração, constatou-se que a cinza calcinada à 800°C apresentou mudança de coloração, deixando seu aspecto bege anterior e tornando-se marrom, conforme mostra a Figura 15. Posteriormente, decorrido um período de aproximadamente 5 meses, a mesma apresentou tendência de retorno a sua coloração original, anterior à calcinação, conforme mostrado na Figura 16.

**Figura 16** - Comparação de coloração das CMEs moída por 3h e calcinada à 800°C, após período de 5 meses.

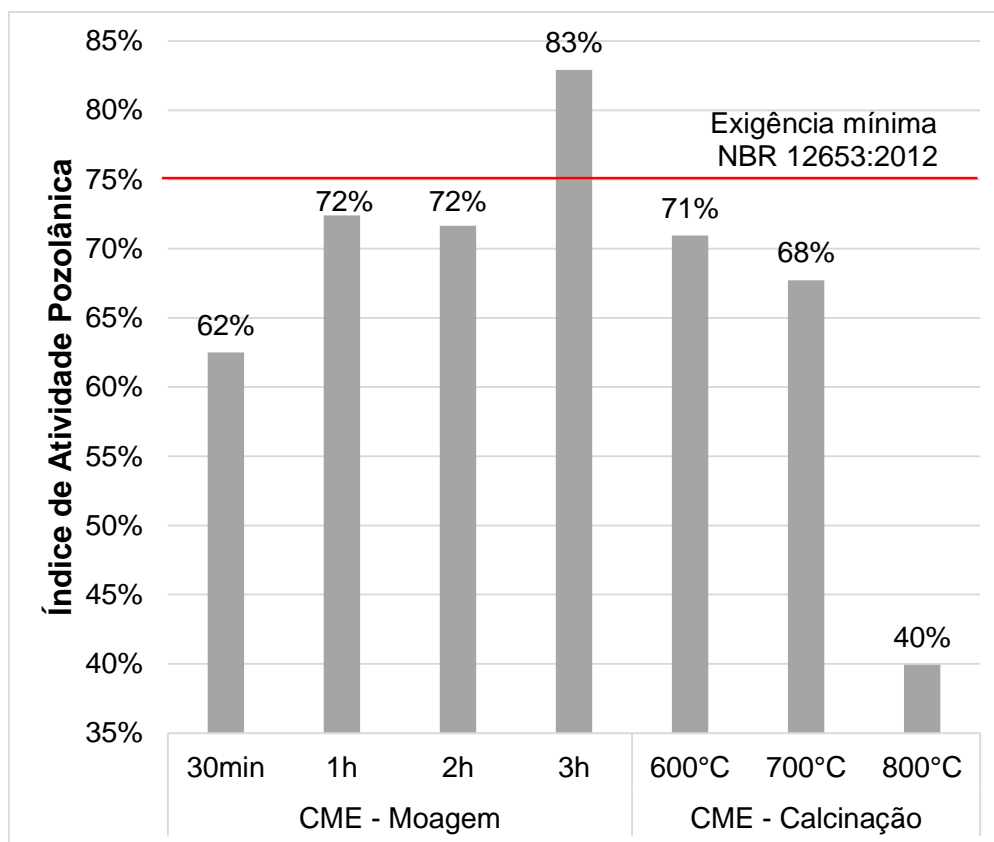


Fonte: O próprio autor.

#### 4.1.2 Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland

Os resultados do ensaio de índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland, para as CMEs moídas por diferentes períodos de tempo e calcinadas em diferentes temperaturas, são mostrados no Gráfico 1. Cabe ressaltar que em todas as argamassas contendo CME, moída ou calcinada, foi necessária a utilização de aditivo superplastificante para a manutenção do índice de consistência equivalente ao da argamassa de referência.

**Gráfico 1** - Índice de Atividade Pozolânica com Cimento para a CME submetida a diferentes tratamentos.



Fonte: O próprio autor.

Analisando o Gráfico 1 quanto às CMEs moídas, é possível perceber, de uma forma geral, que houve uma elevação no IAP apresentado pelos materiais conforme elevou-se o tempo de moagem empregado. Esse resultado era esperado, sabendo-se que o nível de finura das partículas das adições minerais interfere diretamente na reatividade pozolânica e na capacidade de preenchimento de vazios.

Em uma avaliação mais pontual, percebe-se que o IAP com cimento para a cinza moída por 30min apresentou valor de 62%. Esse resultado é bem próximo ao encontrado por Couto (2016), que realizou o mesmo ensaio para a CME simplesmente peneirada por uma malha de 150 $\mu$ m, obtendo IAP de cerca de 61%. Entretanto, ambos se apresentaram abaixo do mínimo requerido pela NBR 12653:2012.

Para os períodos de moagem de 1 e 2h, houve aumento nos resultados de IAP para 72%, apresentando resultados mais próximos às exigências normativas, enquanto que o material moído por 3h obteve IAP de 83%, enquadrando-se acima do mínimo requerido.

Esses resultados sugerem que, nas condições de moagem utilizadas nesse estudo, intervalos de moagem inferiores a 1h não provocam grandes alterações na granulometria do material, visto a proximidade dos valores de IAP com cimento obtidos para a CME *in natura* (<150µm) analisada por Couto (2016) e a CME moída por 30min, além da proximidade dos resultados de IAP para as CMEs moídas por 1 e 2h.

Segundo Li *et al.* (2014), tal ocorrência pode estar relacionada à formação de grumos por parte das partículas de CME durante o processo de moagem a seco, o que provoca um efeito de proteção e resistência à redução do tamanho dos grãos. Entretanto, o maior valor de IAP apresentado pela CME moída por 3h, em relação aos anteriores, indica que o limite de cominuição das partículas ainda não havia sido atingido.

Quanto aos resultados de IAP com cimento para as cinzas calcinadas, o melhor resultado obtido ocorreu para a CME calcinada à 600°C, que atingiu valor de 71%, valor maior quando comparado à CME *in natura* avaliada por Couto (2016), de 61%. Resende (2013) também observou elevação no IAP com cimento da CME calcinada à 600°C em relação ao material em estado natural. Tal fato está provavelmente relacionado à eliminação da matéria orgânica residual ocorrida no processo de calcinação.

Por outro lado, para a CME calcinada à 700°C foi possível observar uma tendência de queda no resultado de IAP, apresentando valor de 68%. Essa tendência se confirmou com o observado para a CME calcinada à 800°C, que sofreu uma queda brusca no resultado de IAP com cimento, obtendo apenas 40% da resistência da argamassa de referência.

Essa queda de resistência, para as argamassas produzidas com CMEs calcinadas em temperaturas superiores à 700°C, está relacionada a alterações na estrutura cristalina da cinza devido ao tratamento térmico em elevadas temperaturas. Essas alterações e suas consequências na resistência mecânica das argamassas serão melhor analisadas e discutidas *a posteriori*<sup>9</sup>, confrontando resultados de ensaios apresentados na sequência.

---

<sup>9</sup> Ver itens 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7 e 4.4.

#### 4.1.3 Definição do Tipo de Tratamento para a CME

Conforme estabelecido previamente, os demais estudos propostos nesse trabalho se dariam para a CME cujo tratamento proporcionasse o melhor resultado no ensaio de IAP com cimento. Portanto, as demais análises foram realizadas para a CME moída por 3h, doravante denominada CME-3h.

### 4.2 FASE EXPERIMENTAL 2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA CME

#### 4.2.1 Massa Específica

O ensaio de massa específica da CME-3h apresentou resultado médio de  $2,62\text{g/cm}^3$ . O valor é relativamente alto quando comparado a outras adições minerais de origem orgânica, como a cinza da casca de arroz, por exemplo, que tende a apresentar massa específica no intervalo de  $2,10$  a  $2,25\text{g/cm}^3$  (RÊGO *et al.*, 2015). Em estudos anteriores, a fração granulométrica da CME inferior a  $150\mu\text{m}$  já havia apresentado massa específica de  $2,68\text{g/cm}^3$  (COUTO, 2016).

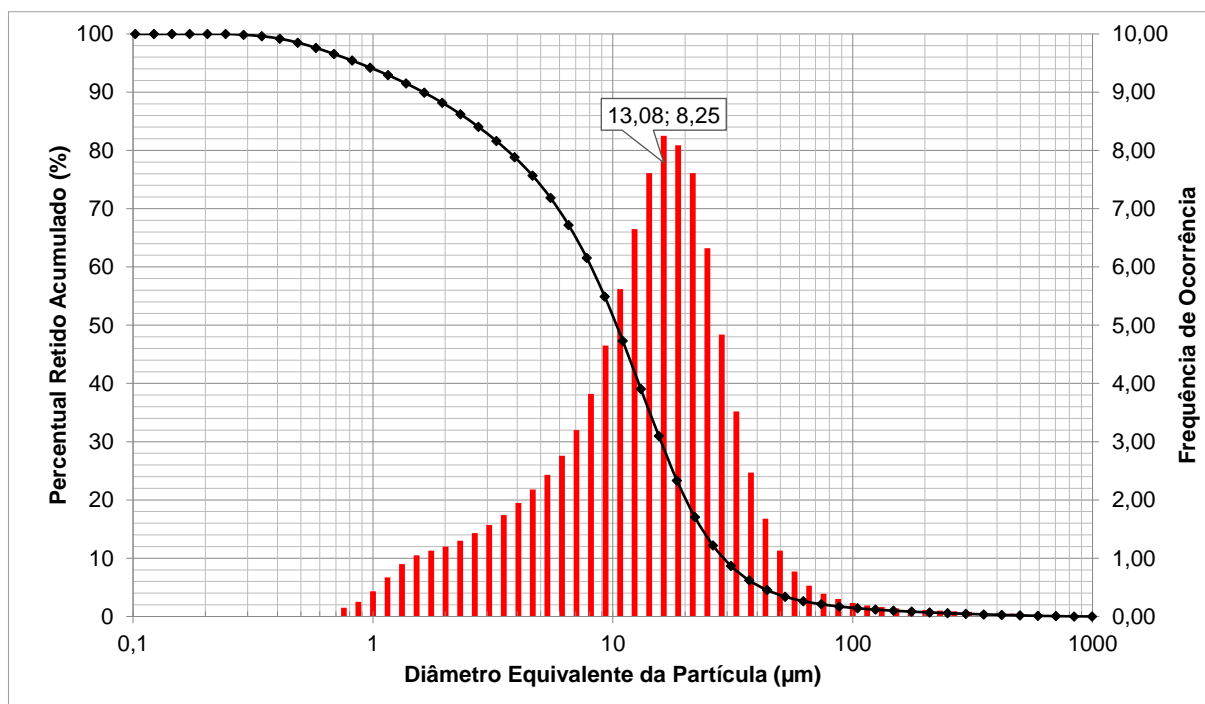
Em termos comparativos, no estudo realizado por Resende (2013) a CME moída apresentou massa específica de  $1,97\text{g/cm}^3$ , enquanto o material calcinado a  $600^\circ\text{C}$  obteve resultado de  $2,38\text{g/cm}^3$ . A CME avaliada por Vaske (2012), por sua vez, apresentou massa específica de  $2,47\text{g/cm}^3$  e a cinza avaliada por França *et al.* (2016),  $2,42\text{g/cm}^3$ .

A massa específica de um material depende diretamente de sua composição química e da presença de contaminantes. No caso dos estudos citados, os dados apresentados na Tabela 3 indicaram diferenças consideráveis na composição dos materiais avaliados, o que justifica a grande discrepância nos resultados de massa específica encontrados pelos autores. É possível também inferir que os tratamentos aplicados ao material, como a moagem e a calcinação, têm a capacidade de interferir na massa específica do produto final, uma vez que partículas porosas e leves de matéria orgânica podem ser eliminadas, por exemplo.

#### 4.2.2 Distribuição Granulométrica por Espalhamento de Raios Laser

A curva granulométrica da CME-3h, obtida por meio da técnica de espalhamento de raios laser, é apresentada no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Curva granulométrica da CME-3h.



Fonte: O próprio autor.

Por meio do Gráfico 2, é possível perceber que a maior parte das partículas de CME-3h encontra-se no intervalo granulométrico entre 1 e 30µm, consistindo em um material relativamente fino. Também é possível perceber uma pequena presença de grãos de tamanho superior a 75µm. Visto que antes do processo de moagem a CME já havia sido peneirada por uma malha de 75µm, a ocorrência apresentada no Gráfico 2 indica uma tendência de aglutinação das partículas do material, a qual mesmo o procedimento de dispersão em meio líquido com ondas ultrassônicas não foi capaz de desfazer por completo.

Para as adições minerais, caso elas apresentem potencial de reatividade pozolânica, a maior finura das partículas e a conseqüente maior superfície específica, tendem a tornar o material mais reativo. Além disso, a presença de grãos de diferentes tamanhos faz-se importante para permitir um efeito de preenchimento de vazios mais eficaz.

A curva granulométrica também permite obter o percentual de grãos de tamanho superior a 45µm, ou seja, a quantidade de partículas que ficariam retidas na peneira com essa malha, que nesse caso apresentou um valor de 4,39%. A NBR 12653:2012, que versa sobre materiais pozolânicos, estabelece que esses materiais

devem apresentar, no máximo, 34% do total de grãos retidos nessa peneira. Logo, conclui-se que a CME-3h atende ao requisito normativo.

A partir da curva granulométrica é possível obter alguns parâmetros que auxiliam na interpretação dos resultados de distribuição do tamanho das partículas (PINTO, 2006). Esses são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Parâmetros e classificação granulométrica da CME-3h.

Parâmetro	Resultado	Unidade / Classificação
Resíduo retido na peneira 45 $\mu$ m	4,39	%
Diâmetro médio de massa ( $D_{50}$ )	10,37	$\mu$ m
Diâmetro efetivo ( $D_{10} = D_e$ )	1,63	$\mu$ m
$D_{30}$	5,91	$\mu$ m
$D_{60}$	12,84	$\mu$ m
Coeficiente de não-uniformidade ( $C_{NU} = D_{60}/D_{10}$ )	8	Uniformidade média
Coeficiente de curvatura ( $C_C = D_{30}^2/(D_{60} \cdot D_{10})$ )	2	Bem graduado

Fonte: O próprio autor.

Como é possível verificar por meio da Tabela 5, a CME-3h apresentou diâmetro médio de massa ( $D_{50}$ ) de 10,37 $\mu$ m. A título de comparação, o material analisado por Vaske (2012) apresentou diâmetro médio de 32,59 $\mu$ m; a CME moída por 12h avaliada por Resende (2013) obteve diâmetro médio de 14,89 $\mu$ m e a CME analisada por França *et al.* (2016), 22 $\mu$ m. Em todos esses estudos os autores concluíram ser possível a utilização da CME nas faixas granulométricas por eles observadas. Ademais, no caso de adições pozolânicas, Cordeiro e Sales (2016) destacam que procedimentos de moagem que atinjam  $D_{50}$  ao redor de 10 $\mu$ m são desejáveis para potencializar a reatividade do material.

Ressalta-se que o  $D_{50}$  de 10,37 $\mu$ m é um valor que divide o material analisado em duas partes, onde metade da massa de CME avaliada apresenta diâmetro superior a esse, e a outra metade, inferior. Já o valor de 13,08 $\mu$ m, destacado no gráfico das barras de frequência de distribuição, indica o valor de diâmetro de partícula encontrado de maior ocorrência durante a execução do ensaio.

Os parâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{30}$  e  $D_{60}$  apresentados na Tabela 5 são utilizados na determinação de dois coeficientes. O coeficiente de não-uniformidade expressa a amplitude dos tamanhos de grãos de um determinado material, ao passo que o

coeficiente de curvatura permite identificar eventuais discontinuidades ou concentrações muito elevadas de tamanhos de partículas (PINTO, 2006).

Pelos valores do coeficiente de não-uniformidade e coeficiente de curvatura calculados para a CME-3h, é possível concluir que se trata de um material de uniformidade média e bem graduado. Esses resultados são positivos para a finalidade a qual o material se destina, uma vez que sua elevada finura e boa distribuição do tamanho de partículas sugerem um bom desempenho como fíler em compósitos cimentícios, com capacidade de preenchimento de vazios de diferentes dimensões.

#### 4.2.3 Superfície Específica por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A superfície específica (SE) representa a área de contato superficial de um determinado material em relação à sua massa; quanto mais fino for o material, maior tende a ser sua superfície específica.

O ensaio de determinação da superfície específica pelo método BET para a CME-3h apresentou um resultado de  $2217\text{m}^2/\text{kg}$ . Curiosamente, Couto (2016) ao realizar o mesmo ensaio para a CME ( $<150\mu\text{m}$ ) obteve resultado de  $3930\text{m}^2/\text{kg}$  para o material *in natura* e  $2990\text{m}^2/\text{kg}$  para a cinza requemada a  $650^\circ\text{C}$  por 2h. Comparativamente, a CME avaliada por Vaske (2012) apresentou SE de  $10551\text{m}^2/\text{kg}$ , ao passo que o material estudado por França *et al.* (2016) obteve valor de  $2757\text{m}^2/\text{kg}$ .

Segundo esses valores, é possível perceber que a presença de distribuição granulométrica similar, em materiais de diferentes origens, não é capaz de garantir valores semelhantes de SE. Sanjuán *et al.* (2015), por exemplo, ao utilizarem sílica ativa com diâmetro médio de partículas da ordem de  $10\mu\text{m}$ , verificaram que a mesma apresentava superfície específica de  $28200\text{m}^2/\text{kg}$ . Cordeiro e Sales (2016), por sua vez, obtiveram SE da ordem de  $42100\text{m}^2/\text{kg}$  para a cinza de capim elefante<sup>10</sup>.

O fato da CME-3h avaliada nesse estudo ter apresentado SE menor que a CME nas duas situações avaliadas por Couto (2016), vai de encontro aos demais resultados apresentados até o momento.

Os IAP com cimento indicam que o processo de moagem da CME por 3h surtiu efeito de reduzir o tamanho das partículas. Simultaneamente, a avaliação da distribuição granulométrica da CME-3h aponta uma tendência de aglutinação das partículas finas do material.

---

<sup>10</sup> Capim elefante: *Pennisetum purpureum*, também conhecido como capim napier.

Dessa forma, é possível inferir que a menor SE da CME-3h, em relação às avaliadas por Couto (2016), está provavelmente ligada a dois fatores:

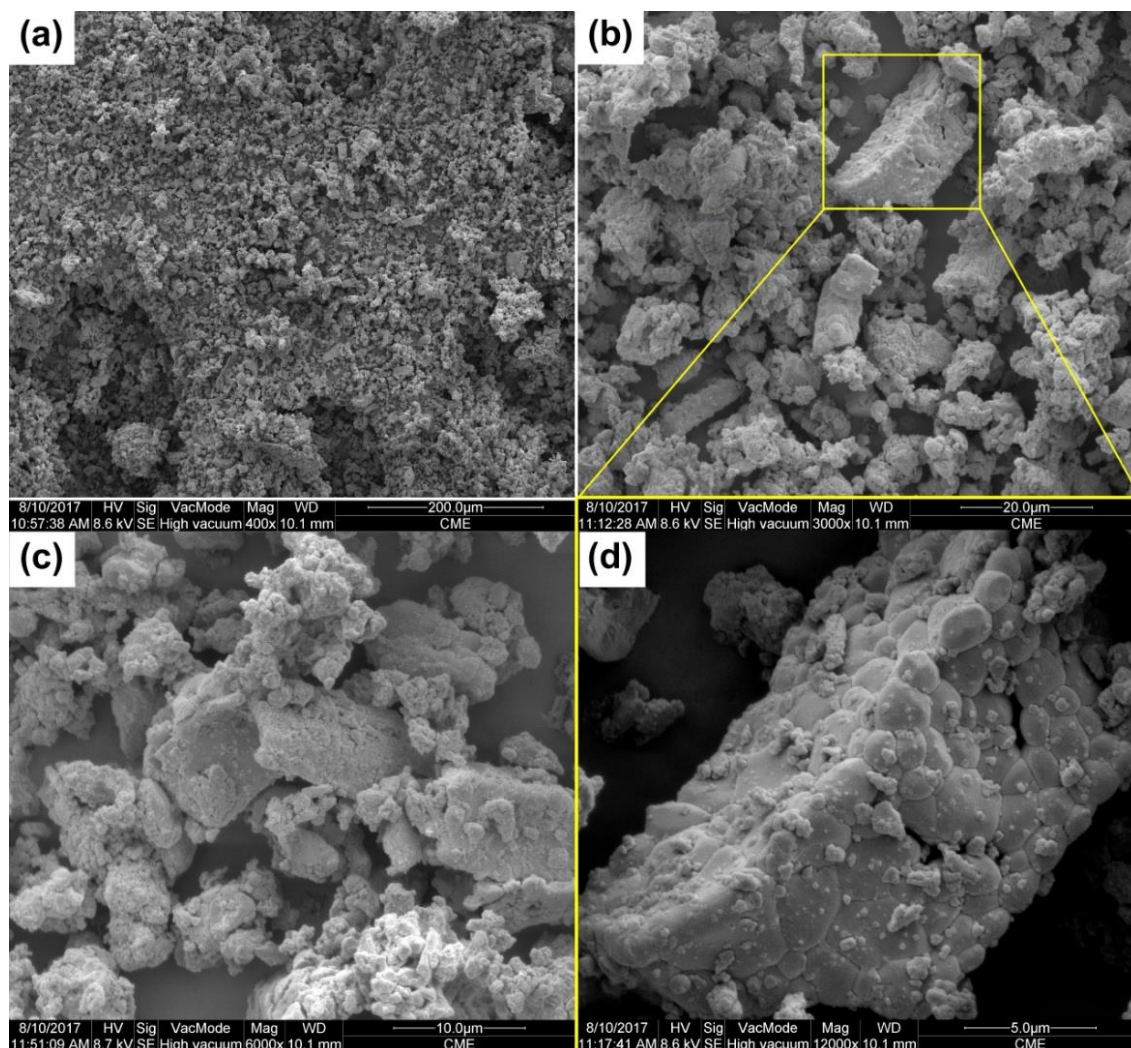
- a) O processo de peneiramento prévio pela peneira de 75 $\mu$ m reduziu a presença de partículas porosas na CME-3h, características em materiais oriundos de fontes orgânicas e que tendem a elevar os valores de SE. Da mesma forma, Couto (2016) detectou menor SE da CME requeimada em relação ao material *in natura*, onde o tratamento térmico cumpriu o papel de eliminação das partículas mais finas e porosas da matéria orgânica.
- b) A tendência de formação de grumos por parte das partículas finas da CME-3h compromete a avaliação da SE real do material, uma vez que os aglomerados se comportam como um único grão, de dimensão maior, devido à ausência de um agente dispersor.

Por meio dos resultados apresentados e os comparativos realizados, é possível perceber que a SE é uma propriedade altamente suscetível a variabilidades, uma vez que ela é influenciada por uma série de fatores, como origem do material, temperatura de queima, composição química, morfologia das partículas e a tendência de formação de grumos.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas para a CME-3h, em diferentes ampliações, são mostradas na Figura 17.

**Figura 17** - Micrografias da CME-3h com ampliação de: (a) 400x, (b) 3000x, (c) 6000x e (d) 12000x.



Fonte: O próprio autor.

As micrografias mostradas na Figura 17 confirmam o que sugeriam os ensaios de distribuição granulométrica e superfície específica apresentados anteriormente: a CME-3h apresenta grãos de variados tamanhos, uma tendência de formação de grumos por parte das partículas mais finas e a deposição de grãos menores sobre os maiores.

A deposição de partículas mais finas sobre as maiores é um fenômeno relativamente comum, que também pode ser observado nas micrografias da cinza da casca de arroz, filer quartzoso, cimento Portland e na própria CME (FRANÇA *et al.*, 2016; JAMIL *et al.*, 2016). A aglutinação de partículas ultrafinas também foi observada por Jones, McCarthy e Booth (2006), ao trabalharem com cinza da casca de arroz de granulometria inferior a 10 μm.

No caso da cinza da casca de arroz, Jones, McCarthy e Booth (2006) atribuíram a formação desses grumos de partículas à atração eletrostática entre as mesmas, mas apontaram que eles foram facilmente dispersados na água, não apresentando impeditivos práticos à sua utilização.

Os resultados de IAP com cimento apresentados sugerem que o processo de mistura das argamassas utilizado nesse estudo, conforme a NBR 7215:1996, pode ter sido capaz de dispersar de maneira satisfatória os grumos de CME. Essa indicação se dá devido ao fato de que os resultados de IAP aumentaram com a elevação do tempo de moagem da cinza, o que indica uma redução no tamanho das partículas e uma provável maior tendência de aglutinação.

Em relação à morfologia das partículas, as micrografias mostradas na Figura 17 indicam que elas apresentam formatos irregulares, majoritariamente prismáticos, com aspecto floculado devido à formação de grumos. A textura dos grãos é variada, embora majoritariamente lisa; a grande quantidade de grãos finos e seus formatos irregulares, têm potencial de interferir na consistência dos compósitos com adição desse resíduo, consistindo em uma característica a ser observada.

Comparativamente, Vaske (2012) observou partículas de morfologia consideravelmente diferentes para a CME, com destaque para as estruturas alveolares e a presença de poros e cavidades relatadas pelo autor. Essa diferença na morfologia provavelmente está ligada às diferentes faixas granulométricas estudadas. Enquanto a CME desse estudo foi coletada da fração grossa gerada pelo forno de um aviário, a cinza avaliada por Vaske (2012) originou-se do material particulado retido por filtros multiciclone, consistindo em um material originalmente mais fino. Resende (2013), por sua vez, observou a presença de algumas partículas longas, rugosas e escuras na CME, as quais relacionou à presença de matéria orgânica residual devido ao não peneiramento preliminar do material quando coletado.

### 4.3 FASE EXPERIMENTAL 3 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CME

#### 4.3.1 Índice de Atividade Pozolânica com Cal

Os corpos de prova de IAP com cal foram retirados dos moldes aos 7 dias de idade, após o período preliminar de cura em temperatura ambiente por 24h e a cura acelerada em estufa à 55°C por seis dias. Ao serem removidos dos moldes metálicos, os corpos de prova apresentaram aspecto umedecido e de baixa resistência, embora

possuísssem coesão suficiente para permitir a desmoldagem. O aspecto das faces superior e inferior dos corpos de prova cilíndricos era de fácil desagregação.

Os espécimes foram retificados e submetidos ao ensaio de compressão axial. O primeiro deles rompeu-se ao ser posicionado para o ensaio na prensa mecânica, onde percebeu-se que a ruptura não poderia ser realizada naquele equipamento, devido à sua falta de precisão para baixas resistências. Os dois outros espécimes foram rompidos em uma prensa manual, onde foi obtido valor médio de resistência à compressão de 0,17MPa.

A NBR 12653:2012 estabelece que, para um material ser considerado pozolânico, ele deve apresentar resultado mínimo de 6,0MPa no ensaio de IAP com cal. Logo, conclui-se que a CME-3h não apresentou reatividade significativa com o hidróxido de cálcio. O mesmo já havia sido observado por Resende (2013), que não verificou reatividade significativa para qualquer das três CMEs avaliadas: *in natura*, moída por 12h e calcinada à 600°C.

O resultado obtido no IAP com cal sugere olhar sob uma nova perspectiva para os resultados de IAP com cimento apresentados pela CME, onde a elevação do tempo de moagem do material elevou os valores de resistência obtidos. Em face da baixa reatividade com o hidróxido de cálcio apresentada, é factível inferir que a elevação do IAP com cimento se deveu à potencialização do efeito filer da cinza, devido à cominuição das partículas do material, e não à elevação da sua reatividade.

#### 4.3.2 Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado

Os resultados de teor de hidróxido de cálcio fixado, determinados pelo método de Chapelle modificado, podem ser observados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Resultados de fixação de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado.

Amostra	mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g
CME-3h	< 1
CME-3h - após lavagem	30

Fonte: O próprio autor.

Como é possível perceber, os resultados no ensaio de Chapelle modificado corroboram os demais indicadores de atividade pozolânica realizados, apontando seu baixo potencial reativo com o hidróxido de cálcio.

Em termos comparativos, diversos autores sugerem que o teor mínimo de fixação requerido para que um material apresente reatividade pozolânica significativa é de 330mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g de material (QUARCIONI *et al.*, 2015; RÉGO *et al.*, 2015). A NBR 15894:2010 também apresenta uma exigência mínima de fixação de 750mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g para amostras de metacaulim (ABNT, 2010a), embora normatizações para outros tipos de pozolanas não estejam estabelecidas.

De qualquer forma, é possível perceber que, tanto a CME-3h ensaiada conforme recebida, quanto o material ensaiado após a realização de lavagem com água e secagem, apresentaram valores muito abaixo do que seria necessário para considerar a reatividade com hidróxido de cálcio significativa. Conforme já mencionado, o procedimento de lavagem da amostra foi realizado devido à elevada presença de álcalis na CME-3h, em especial o potássio, fato que será melhor explorado nos itens 4.3.5 e 4.3.6.

A presença de espécies químicas de álcalis solúveis em materiais potencialmente pozolânicos interfere na avaliação de reatividade pelo método de Chapelle, subestimando o teor de hidróxido de cálcio fixado, uma vez que o procedimento envolve indiretamente uma comparação entre pHs. Essa interferência é constatada ao compararem-se os valores de fixação de Ca(OH)<sub>2</sub> antes e após a lavagem, que era inferior a 1mg/g e passou a 30mg/g.

Em termos comparativos, Resende (2013) obteve valores de fixação de 4mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g para a CME moída por 12h e 116mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g para a CME requeimada à 600°C, por 2h. Cabe ressaltar que o autor identificou percentuais bem mais relevantes de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição da cinza por ele avaliada, conforme indicado na Tabela 3, substâncias diretamente relacionadas à reatividade potencial da adição.

#### 4.3.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

As três amostras de CME-3h avaliadas no ensaio de pH resultaram em um valor médio de 13,2, consistindo em um material de elevada alcalinidade.

O valor de pH é especialmente importante em face da classificação ambiental do resíduo, segundo a NBR 10004:2004. Conforme aponta a normatização em vigência, materiais que apresentem pH inferior a 2 ou superior a 12,5 possuem

potencial de corrosividade, sendo classificados como Resíduos classe I – Perigosos (ABNT, 2004a).

Vaske (2012) realizou a caracterização ambiental da CME por ele utilizada, também classificando o material como Resíduo classe I – Perigoso. Vale destacar que o autor conduziu os ensaios de lixiviação, segundo a NBR 10005:2004, e solubilização, conforme a NBR 10006:2004. No primeiro, não foi detectada lixiviação de substâncias em teores superiores ao limite estabelecido pela normatização. No ensaio de solubilização, entretanto, alguns materiais como bário, cobre, cromo e manganês foram detectados acima do limite permissível. O autor realça, entretanto, que não fosse pelo limite de pH preconizado por norma, o resíduo seria categorizado como Resíduo Classe IIA – Não perigoso e não inerte.

O fato da CME-3h ter apresentado características que a classificam como um material de risco ambiental reforça a necessidade de se proporcionar uma alternativa de destinação à mesma. Nesse sentido, a técnica de estabilização de resíduos por meio de sua incorporação em materiais à base de cimento Portland é utilizada com sucesso há bastante tempo (PIETROBON *et al.*, 2004), sendo particularmente interessante quando essa adição pode proporcionar melhorias de desempenho, seja por efeitos químicos ou físicos.

Nesse sentido, a determinação do pH de um material cuja finalidade seja a adição em matrizes cimentícias é de extrema importância, especialmente para o caso do concreto armado. A elevada alcalinidade nesse compósito é desejável, uma vez que ela provoca a criação de uma camada passivadora na superfície das barras de aço, protegendo-as de efeitos corrosivos. Quando algum fenômeno externo provoca a redução do pH do concreto, que se situa na faixa de 12,6, essa camada passivadora é fragilizada e o aço fica suscetível à corrosão.

Sendo assim, a elevada alcalinidade apresentada pela CME-3h não se coloca como um impeditivo à sua utilização, uma vez que não deve afetar de maneira significativa o pH dos compósitos com ela produzidos.

#### 4.3.4 Teor de Matéria Orgânica Residual

O resultado do ensaio de teor de matéria orgânica residual, obtido pelo método da mufla, resultou em uma perda de massa de 4,26%. Comparativamente, Couto

(2016) ao avaliar o teor de matéria orgânica da CME peneirada pela malha de 150 $\mu$ m, obteve um valor 5,80%.

O procedimento de preparação da CME em estudo, que consistiu, entre outras providências, no peneiramento do material por uma malha de 75 $\mu$ m, já dava indicativos de que uma parcela significativa da matéria orgânica ficaria retida nessa peneira. Esse aspecto era visivelmente perceptível devido à diferença de coloração entre o material passante pela malha e o material que permaneceu retido.

A parcela retida na peneira apresentava aspecto mais grosseiro, com resíduos de carvão e coloração mais próxima ao preto, indicativos da presença de carbono residual que, em excesso, é prejudicial ao desempenho dos compósitos.

Uma vez que a única diferença da CME avaliada nesse estudo para o material analisado por Couto (2016), aparte do processo de moagem, foi o seu peneiramento por uma malha de menor dimensão, é possível inferir que a separação das frações mais finas da CME tende a reduzir a concentração de matéria orgânica residual no material.

Embora a NBR 12653:2012, que versa sobre materiais pozolânicos, não apresente uma exigência específica quanto ao teor de matéria orgânica, ela indica teores máximos para perda ao fogo que variam de 6,0 a 10%, dependendo da sua classificação. Teores muito elevados de matéria orgânica residual, que se volatilizará em elevadas temperaturas, podem apresentar impacto nessa propriedade.

É válido destacar que muitas vezes o processo de queima desses materiais não é controlado e a temperatura de queima não é conhecida, como é o caso da CME em análise. Dessa forma, o controle ou conhecimento do percentual de matéria orgânica e/ou perda ao fogo faz-se importante para garantir o bom desempenho do compósito produzido.

Outro aspecto importante a ser observado, é o fato de que o método da mufla para determinação do teor de matéria orgânica residual se baseia na perda de massa apresentada pelo material. Logo, caso o resíduo em estudo apresente outros compostos que se volatilizem em temperaturas inferiores a 550°C, a perda de massa obtida pode ser equivocadamente interpretada. Esse fato é melhor discutido nos itens 4.3.6 e 4.4.

#### 4.3.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados do ensaio de fluorescência de raios X obtidos no ensaio realizado no LARX-UEL, em termos de óxidos componentes, podem ser observados na Tabela 7. Além da CME-3h, essa caracterização também foi realizada para a CME calcinada à 800°C, denominada CME-800°C, de forma a se avaliar a estabilidade térmica de sua composição.

**Tabela 7** - Composições de óxidos identificadas para as CMEs moída por 3h e calcinada à 800°C, detectadas pelo LARX-UEL.

Óxidos	CME-3h	CME-800°C
	Quantidade	
CaO	84,43%	86,86%
K <sub>2</sub> O	12,21%	10,78%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31%	1,02%
MnO	1,07%	0,95%
SO <sub>3</sub>	0,58%	-
SrO	0,32%	0,31%
CuO	0,04%	0,03%
ZnO	0,02%	0,02%
Rb <sub>2</sub> O	0,02%	0,02%
ZrO <sub>2</sub>	-	0,02%
<b>Equivalente Alcalino*</b>	<b>8,04%</b>	<b>7,09%</b>

\*Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = Na<sub>2</sub>O + 0,658.K<sub>2</sub>O

Fonte: O próprio autor.

Por meio das informações dispostas na Tabela 7, é possível perceber que o principal componente das CMEs é óxido de cálcio (CaO), que representa mais de 80% da composição de ambos os materiais avaliados; na sequência, encontra-se o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), com teores superiores a 10%. Os óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e manganês (MnO) completam a lista dos quatro componentes majoritários das CMEs, porém em teores menos relevantes, inferiores a 1,5%.

Comparando-se a composição química das duas cinzas analisadas, conclui-se que a elevação de temperatura não provoca alteração significativa na constituição elementar básica do material. Tal fato não significa, entretanto, que o procedimento de calcinação não seja capaz de provocar eventuais alterações nas estruturas

cristalinas presentes no material, bem como ocasionar a volatilização de elementos fora da faixa de detecção do equipamento, como o carbono e o oxigênio, por exemplo.

Assim, é importante ressaltar que a técnica de fluorescência de raios X, com o equipamento utilizado nesse estudo, é capaz de detectar elementos metálicos de peso molecular superior ao do sódio (Na). Dessa forma, os percentuais dispostos na Tabela 7 são calculados segundo os elementos identificados, desconsiderando compostos orgânicos volatilizáveis, que se encontram fora da faixa de detecção. Por essa razão a CME-3h e a CME-800°C apresentaram composições químicas tão próximas, uma vez que não se levou em consideração o percentual de voláteis.

Independentemente desse fato, esses resultados corroboram os baixos índices de atividade pozolânica apresentados pelos materiais, uma vez que elementos como silício e alumínio, fortemente responsáveis pelo desenvolvimento dessa propriedade, sequer foram detectados. Dessa forma, conclui-se que tampouco a CME-3h, quanto a CME-800°C, classificam-se como materiais potencialmente pozolânicos segundo a NBR 12653:2012, uma vez que não apresentaram teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que perfizessem ao menos 50% das suas composições (ABNT, 2012b).

Além dos óxidos componentes, a Tabela 7 também traz os valores de equivalente alcalino em  $\text{Na}_2\text{O}$ , característica relacionada à possibilidade de ocorrência da reação álcali-agregado. A norma norte-americana ASTM C 150 indica que o valor de equivalente alcalino do cimento Portland não deve exceder o teor de 0,60%, em casos onde nenhuma providência for tomada para inibir a ocorrência de RAA em concretos contendo agregados potencialmente reativos (ASTM, 2007).

Embora a norma brasileira de cimentos compostos, NBR 11578:1991, não dê uma recomendação direta de limitação do equivalente alcalino, ela recomenda que estudos específicos sejam conduzidos no caso de utilização de materiais pozolânicos e/ou escória de alto-forno em conjunto com agregados potencialmente reativos, com o objetivo de inibir a RAA (ABNT, 1991d).

Por outro lado, a norma para avaliação da reatividade de agregados, NBR 15577-1:2008, traz algumas recomendações de limitações do teor de álcalis nas misturas de concreto como medida preventiva, classificada de acordo com a intensidade. A normatização considera a limitação em valores de álcalis menores que  $3,0\text{kg/m}^3$  de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  como uma alternativa de intensidade mínima, enquanto teores inferiores a  $2,4\text{kg/m}^3$  se enquadram como uma medida de intensidade moderada (ABNT, 2008a).

De qualquer forma, o elevado teor de potássio apresentado pela CME sugere que a sua utilização como adição mineral seja feita de maneira controlada, especialmente em situação de emprego de agregados notadamente reativos. Outras alternativas seriam: a) a utilização de procedimentos que pudessem remover esse composto, como a lavagem com água, caso a espécie química seja solúvel; b) o emprego de cimento pozolânico, para minimizar o efeito do excesso da presença de álcalis na CME-3h.

A Tabela 8 apresenta os resultados do ensaio de fluorescência de raios X obtidos no ensaio realizado no IPT-SP. Além da CME-3h, essa caracterização também foi realizada para a CME-3h após lavagem, de forma a se avaliar o potencial desse procedimento na remoção dos álcalis presentes no material.

**Tabela 8** - Composições de óxidos identificadas para as CMEs moída por 3h, antes e após lavagem, detectadas pelo IPT-SP.

Óxidos	CME-3h	CME-3h (Pós-Lavagem)
	Quantidade	
CaO	51,90%	52,20%
MgO	1,20%	4,20%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,00%
SiO <sub>2</sub>	-	0,90%
K <sub>2</sub> O	6,80%	0,40%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90%	0,90%
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70%	0,80%
TiO <sub>2</sub>	< 0,10%	0,10%
BaO	< 0,10%	0,10%
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,10%	< 0,10%
SO <sub>3</sub>	0,30%	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,10%	-
NiO	< 0,10%	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40%	-
SrO	0,20%	0,20%
CuO	< 0,10%	< 0,10%
ZnO	< 0,10%	< 0,10%
Cl <sup>-</sup>	0,20%	-
Perda ao Fogo (PF)	36,30%	37,30%
<b>Equivalente Alcalino*</b>	4,47%	0,26%

\*Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = Na<sub>2</sub>O + 0,658.K<sub>2</sub>O

Fonte: O próprio autor.

O primeiro aspecto a ser observado na Tabela 8 é o fato dos percentuais levarem em consideração os valores de perda ao fogo. Isso implica em quantidades

relativas dos compostos mais próximas às condições reais de aplicação da CME-3h nesse estudo, visto que ela foi utilizada na produção das argamassas sem ser submetida à tratamento térmico.

A inclusão da perda ao fogo para o cálculo dos percentuais dos óxidos componentes ocasiona uma redução relativa na quantidade dos componentes detectados, uma vez que os compostos volatilizáveis em elevadas temperaturas são levados em consideração. De qualquer forma, comparando-se os valores das Tabelas 7 e 8 percebe-se que o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) continuam sendo os elementos mais relevantes da composição, com valores de 51,90 e 6,80% respectivamente.

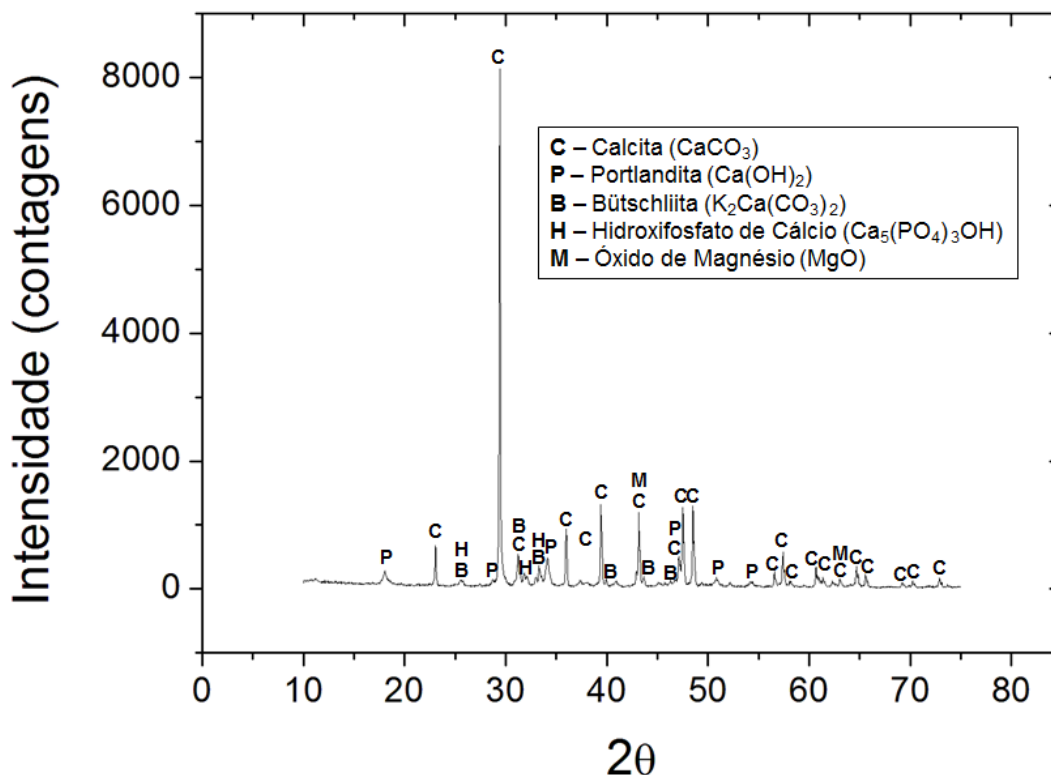
Conforme mencionado anteriormente, a Tabela 8 apresenta os resultados de fluorescência tanto para a CME-3h conforme recebida pelo IPT, quanto para o material após submetido a lavagem. O objetivo desse procedimento era avaliar sua eficácia quanto à remoção dos álcalis detectados. Como é possível perceber nos valores de K<sub>2</sub>O dispostos na Tabela 8, o procedimento de lavagem mostrou-se válido para redução na quantidade de potássio presente na mistura, reduzindo seu teor de 6,80 para 0,40%. Esse fato é interessante por dois aspectos: a) indica que a espécie de potássio presente na composição química da CME-3h é solúvel em água e b) indica que o procedimento de lavagem da CME-3h é válido para redução no teor de álcalis e, conseqüentemente, do equivalente alcalino, variável diretamente relacionada à possibilidade de ocorrência de reação álcali-agregado.

#### 4.3.6 Difração de Raios X (DRX)

Assim como para a fluorescência de raios X, o ensaio de difração também foi realizado para a CME-3h e a CME-800°C, de forma a possibilitar a análise de possíveis mudanças na estrutura cristalina do material oriundas do tratamento térmico.

O difratograma obtido na análise da CME-3h pode ser observado no Gráfico 3.

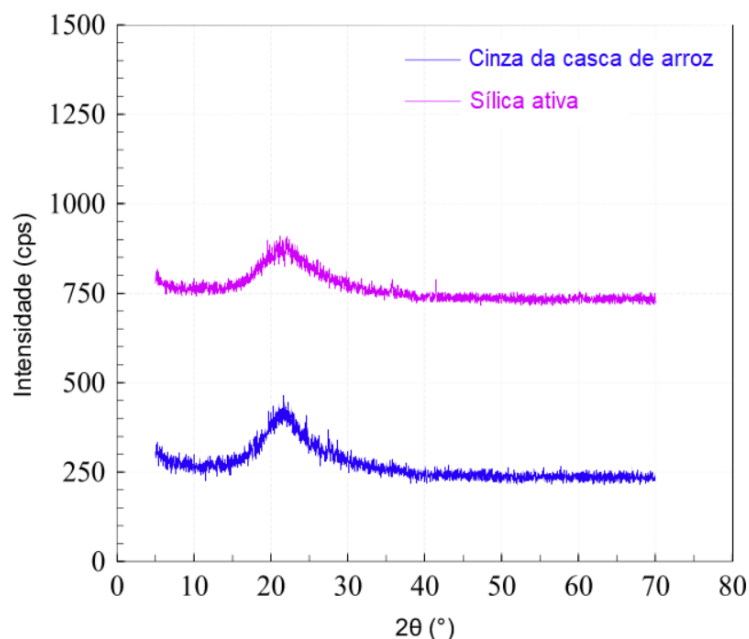
Gráfico 3 - Difratoograma obtido para a CME-3h.



Fonte: O próprio autor.

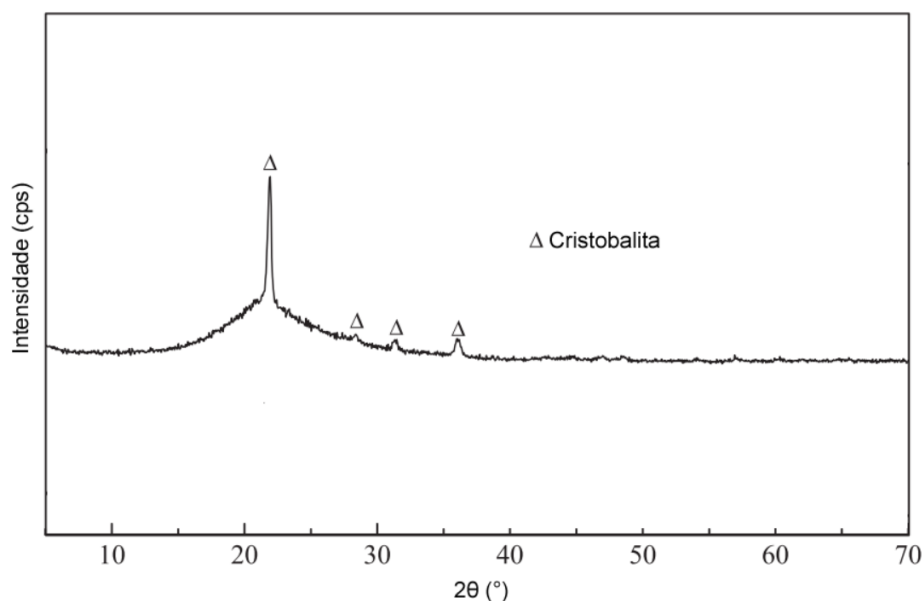
É possível constatar, ao analisar o difratograma apresentado, que a CME-3h apresenta elevada cristalinidade, dado o aspecto estreito dos picos identificados. Em contrapartida, materiais amorfos e de elevada pozolanicidade, como a cinza da casca de arroz e a sílica ativa, apresentam difratograma bastante difuso, com ausência ou pouca presença de picos cristalinos, além de um halo amorfo característico na região  $2\theta$  entre  $15$  e  $25^\circ$  (VENKATANARAYANAN; RANGARAJU, 2015), como mostra a Figura 18.

**Figura 18** - Difratoograma da cinza da casca de arroz e sílica ativa com elevada amorfização.



**Fonte:** Venkatanarayanan e Rangaraju (2015), adaptado.

Em materiais potencialmente pozolânicos, nos quais procedimentos de moagem e calcinação são normalmente empregados para elevar o grau de amorfização e reatividade, fases cristalinas do dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) são comumente encontradas. É o caso dos picos de cristobalita na cinza da casca de arroz (RÊGO *et al.*, 2015; FERNANDES *et al.*, 2016), conforme mostrado na Figura 19, e de quartzo e cristobalita na cinza do bagaço de cana-de-açúcar (BAHURUDEEN *et al.*, 2015; CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; MANSANEIRA *et al.*, 2017), com a ressalva de que os picos de quartzo podem se dever à contaminação com solo durante a colheita da cana (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016).

**Figura 19** - Difratoograma da cinza da casca de arroz com picos de cristobalita.

Fonte: Fernandes *et al.* (2016), adaptado.

A análise do difratograma do Gráfico 3 e a realização do refinamento de Rietveld permitiram a identificação e quantificação de cinco fases cristalinas na CME-3h, como mostra a Tabela 9.

**Tabela 9** - Fases cristalinas identificadas por DRX para a CME-3h e suas respectivas quantificações pelo refinamento de Rietveld.

Código de Referência (JCPDS)	Compostos Detectados	Quantidade na Amostra (%)	Massa Específica Calculada (g/cm <sup>3</sup> )
01-086-2334	Carbonato de Cálcio - CaCO <sub>3</sub>	69,00	2,71
01-076-0571	Hidróxido de Cálcio - Ca(OH) <sub>2</sub>	11,40	2,24
01-070-2051	Carbonato de Potássio-Cálcio - K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,80	2,61
01-073-1731	Hidroxifosfato de Cálcio - Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	6,70	3,14
00-045-0946	Óxido de Magnésio - MgO	2,20	3,58

Fonte: O próprio autor.

As fases cristalinas identificadas estão dispostas na Tabela 9 em ordem de quantidade identificada na amostra. Percebe-se que a fase mais abundante é a calcita, uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio, que perfaz 69% da composição. O hidróxido de cálcio (portlandita) é a segunda fase em quantidade, com 11,4% da composição, seguido por carbonato de potássio-cálcio (bütschliita), com 10,80%, hidroxifosfato de cálcio, 6,70%, e um pequeno percentual de óxido de magnésio, de 2,20%.

A utilização do DRX em conjunto com o refinamento de Rietveld também permite estimar a massa específica das fases cristalinas identificadas, como mostrado na última coluna da Tabela 9. Levando-se em consideração a quantidade de cada um dos componentes e as suas respectivas massas específicas estimadas, por meio de uma média ponderada é possível inferir que a massa específica teórica da CME-3h encontra-se na faixa de  $2,69\text{g/cm}^3$ , valor ligeiramente superior ao encontrado em laboratório, conforme apresentado no item 4.2.1.

O difratograma obtido para a CME-3h corrobora outros resultados obtidos, que indicam sua baixa reatividade pozolânica. Esse fato reforça a hipótese de que a melhoria de desempenho mecânico à compressão das argamassas de IAP com cimento, obtida com o aumento do tempo de moagem do material, está relacionada, na realidade, com a potencialização do efeito fíler da CME devido à cominuição das partículas.

A identificação da presença de calcita na CME-3h é um fator bastante interessante, visto que o fíler calcário é uma adição mineral amplamente empregada na fabricação dos cimentos brasileiros. Dessa forma, é possível levar em consideração que a CME-3h pode apresentar desempenho similar ao fíler calcário quando adicionada a compósitos cimentícios em teores adequados.

A presença de portlandita na CME-3h, por outro lado, indica que a sua utilização como adição mineral deve ser feita com cautela. A ideia da incorporação de materiais pozolânicos em compósitos cimentícios é fazer uso do seu potencial de reação com o hidróxido de cálcio, fixando-o na forma de C-S-H, melhorando o desempenho mecânico e a durabilidade desses materiais.

Uma vez que a quantidade de portlandita na CME-3h é relativamente elevada, perfazendo pouco mais de 11% da composição, o aumento na quantidade de hidróxido de cálcio no compósito produzido com a sua incorporação pode ocasionar o efeito inverso, deixando o produto final mais suscetível aos efeitos deletérios da carbonatação e da lixiviação, fato especialmente problemático no caso do concreto armado.

Outro fator a ser levado em consideração devido à presença da portlandita na CME-3h, é a alteração na cinética de hidratação do cimento, que se acelera na presença da mesma. Isso pode ocorrer por mecanismos físicos e químicos. Fisicamente, devido à saturação do meio com portlandita, a fração insolúvel desse composto pode atuar como ponto de nucleação para a deposição de hidratos,

estimulando a hidratação. No aspecto químico, a presença da portlandita antecipa a primeira fase do processo de hidratação do cimento, que consiste justamente na saturação do meio aquoso com íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), com a consequente precipitação de hidróxido de cálcio, abrindo espaço para o início da formação dos demais hidratos (QUARCIONI, 2008).

Cabe também ressaltar que a presença de portlandita na CME-3h pode não estar relacionada a uma formação direta oriunda da queima da lenha. Uma vez que a temperatura de queima do material no forno do aviário é desconhecida, ela pode ter ultrapassado a temperatura de dissociação térmica da calcita, ocasionando a formação de uma pequena quantidade de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Esse composto pode, então, ter reagido com a umidade presente no ar atmosférico, formando a portlandita<sup>11</sup>.

Outra fase cristalina identificada que merece maior atenção é o óxido de magnésio, composto que hidrata-se na presença de água, formando hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), também conhecido por brucita. Essa reação de hidratação é acompanhada de uma expansão volumétrica (SOUZA *et al.*, 2013) e, caso ocorra tardiamente na matriz cimentícia, pode ser suficiente para provocar tensões internas e ocasionar o surgimento de fissuras, prejudicando o desempenho em termos mecânicos e de durabilidade.

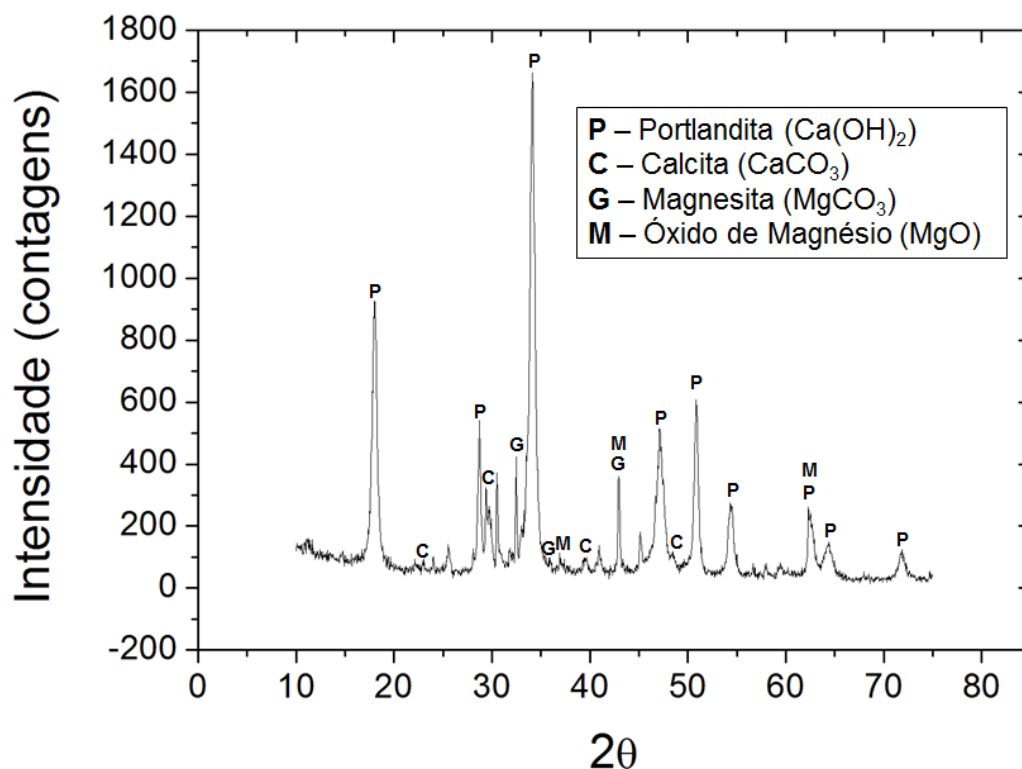
Entretanto, como o percentual de óxido de magnésio na composição é relativamente baixo e a CME foi utilizada como adição em teor máximo de 10%, a presença desse composto não deve ser suficiente para provocar efeitos negativos. Como base de comparação, é válido ressaltar que as normas brasileiras de cimento Portland admitem a presença de óxido de magnésio em sua composição em teores de até 6,5% (ABNT, 1991a, 1991c, 1991d).

De forma a possibilitar a avaliação dos efeitos da temperatura sobre a estrutura cristalina da CME, também foi obtido um difratograma para o material calcinado à 800°C, que pode ser observado no Gráfico 4.

---

<sup>11</sup> A interferência da variação de temperatura na estrutura cristalina do material é melhor explorada no item 4.3.7.

Gráfico 4 - Difratograma obtido para a CME-800°C.



Fonte: O próprio autor.

Comparando-se os Gráficos 3 e 4, é possível perceber que o procedimento de calcinação interfere na estrutura cristalina do material, uma vez que houve mudança na posição dos picos apresentados no segundo caso. Ademais, é possível inferir que a estrutura cristalina da CME-800°C apresenta menor grau de ordenamento estrutural quando comparada à da CME-3h, dada a maior abertura apresentada pelos picos (MACHADO *et al.*, 2011).

Avaliando-se o difratograma mostrado no Gráfico 4 e posteriormente aplicando-se o refinamento de Rietveld, foram identificadas e quantificadas quatro fases cristalinas na CME-800°C, mostradas na Tabela 10.

**Tabela 10** - Fases cristalinas identificadas por DRX para a CME-800°C e suas respectivas quantificações pelo refinamento de Rietveld.

Código de Referência (JCPDS)	Compostos Detectados	Quantidade na Amostra (%)	Massa Específica Calculada (g/cm <sup>3</sup> )
01-087-0673	Hidróxido de Cálcio - Ca(OH) <sub>2</sub>	79,00	2,25
01-072-1937	Carbonato de Cálcio - CaCO <sub>3</sub>	11,00	2,77
01-086-2347	Carbonato de Magnésio - MgCO <sub>3</sub>	5,00	2,99
00-045-0946	Óxido de Magnésio - MgO	4,70	3,59

Fonte: O próprio autor.

Conforme é possível observar na Tabela 10, as quatro fases cristalinas identificadas foram o hidróxido de cálcio (portlandita), que perfaz 79% da composição, seguida de calcita, que representa 11%, além de pequenos teores de carbonato e óxido de magnésio, identificados em quantidade de 5,00 e 4,70%, respectivamente.

Uma vez que a CME previamente à calcinação é composta majoritariamente por carbonato de cálcio, esperava-se identificar a fase de óxido de cálcio na CME-800°C, já que a calcita se dissocia termicamente em elevadas temperaturas, fato melhor explorado no item 4.3.7.

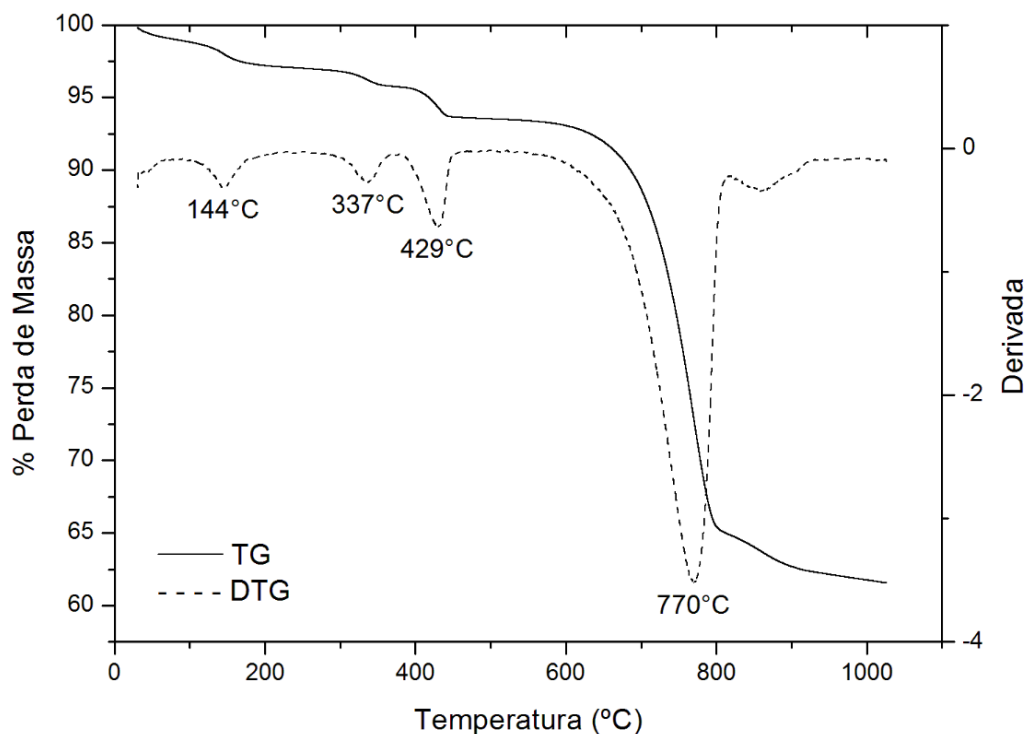
Diferentemente, identificou-se a fase de hidróxido de cálcio. Tal fato provavelmente deve-se ao grande intervalo de tempo transcorrido entre o processo de calcinação e a realização das medidas de DRX para essa amostra, de aproximadamente cinco meses. Muito embora a CME-800°C tenha sido armazenada em saco plástico e em ambiente de laboratório, o óxido de cálcio apresenta extrema facilidade de reagir com a umidade do ar. Vale ressaltar, que a CME-800°C não foi o material empregado nas fases subseqüentes do estudo, sendo que sua avaliação tem caráter exploratório, buscando o entendimento dos resultados de IAP com cimento Portland, mostrados no item 4.1.2.

A presença de carbonato de cálcio na CME-800°C, por outro lado, pode estar relacionada à decomposição incompleta desse composto na CME durante a calcinação. Outra possibilidade é a ocorrência da carbonatação do hidróxido de cálcio da composição, devido ao contato com o CO<sub>2</sub> atmosférico.

#### 4.3.7 Análise Térmica

##### 4.3.7.1 Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas de TG/DTG resultantes da análise termogravimétrica da CME-3h são mostradas no Gráfico 5.

**Gráfico 5** - Curvas de TG/DTG para a CME-3h.

Fonte: O próprio autor.

Como é possível perceber a partir das curvas mostradas no Gráfico 5, a CME-3h apresentou quatro eventos de perda de massa bem definidos. Os picos indicados pela curva de DTG ocorreram em 144, 337, 429 e 770°C.

A perda de massa observada na região entre 50 e 150°C é associada à eliminação de umidade capturada do ambiente pelo material (IRFAN KHAN *et al.*, 2017). Dessa forma, o pico de perda de massa em 144°C apontado pelo DTG está relacionado à evaporação da água adsorvida pela CME-3h.

O segundo pico de perda de massa ocorreu em 337°C. Uma vez que a CME-3h é um material de origem orgânica, a ocorrência de um evento entre 300 e 500°C relacionado à eliminação desse residual era esperado.

A biomassa apresenta três componentes principais: a hemicelulose, a celulose e a lignina, sendo que cada um deles possui um comportamento diferente quando submetido à elevação de temperatura. A hemicelulose se decompõe de maneira mais fácil, especialmente entre 220 e 315°C; a celulose tende a ser eliminada em temperaturas mais altas, numa faixa entre 315 e 400°C; por fim, a lignina é o componente da biomassa mais estável termicamente, apresentando uma ampla faixa de decomposição até 900°C, com baixas taxas de degradação. Essas grandes

discrepâncias justificam-se devido às diferenças significativas nas estruturas e na natureza desses componentes (YANG *et al.*, 2007).

Com base no exposto, é factível que o pico de perda de massa em 337°C esteja relacionado à decomposição térmica de celulose residual da CME-3h, enquanto que a perda consistente de massa do material desde o início do ensaio, mostrando uma tendência de estabilização a partir de 900°C, possivelmente esteja relacionada à eliminação da lignina presente. A não identificação de um pico de decomposição da hemicelulose entre 220 e 315°C sugere a inexistência ou um baixo teor de concentração da mesma no material.

Os outros picos de perda de massa da CME-3h indicados pela curva de DTG estão diretamente relacionados aos resultados apresentados pela difração de raios X mostrada anteriormente.

O Gráfico 5 indica a ocorrência de um evento em 429°C, onde houve uma perda de cerca de 2,1% de massa. É sabido que o hidróxido de cálcio se decompõe termicamente entre 400 e 550°C, onde ocorre sua separação em CaO e H<sub>2</sub>O, sendo que a perda de massa identificada nessa região se deve à volatilização da água (RÊGO *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2015). Dessa forma, uma vez que a difração de raios X identificou a presença de portlandita na CME-3h, credita-se a perda de massa nessa região a sua transição para óxido de cálcio e consequente evaporação das moléculas de água.

O último evento de perda de massa iniciou-se em torno de 680°C, com pico em 770°C e provavelmente se deve à decomposição térmica da calcita, outra fase cristalina identificada pelo DRX. A perda de massa nesse intervalo foi de cerca de 28,5%.

A calcita é um dos polimorfos do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e a sua decomposição térmica é relatada em temperaturas que excedam os 650°C (FEBRERO *et al.*, 2014), onde ocorre um processo endotérmico<sup>12</sup> de dissociação do material em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Rivas Mercury *et al.* (2010) observaram um pico de decomposição da calcita em 680°C ao avaliarem o comportamento térmico da lama vermelha, um resíduo da produção de bauxita. Shahraki *et al.* (2011), ao estudarem amostras de calcita, apontaram início de decomposição térmica dessas a partir de 700°C e a estabilização da massa do

---

<sup>12</sup> Endotérmico: Processo físico ou químico que envolva a absorção de calor por parte do material.

material em torno de 880°C. A presença de contaminantes na amostra, como o quartzo (SiO<sub>2</sub>) e álcalis, tendem a reduzir a temperatura do pico de perda de massa do material (SHAHRAKI *et al.*, 2011; FEBRERO *et al.*, 2014).

Febrero *et al.* (2014) destacam que, quando baixas temperaturas de queima são empregadas (<500°C), a presença de carbonatos tende a ser maior em relação à silicatos em cinzas oriundas de biomassa de madeira. Ao avaliarem a cinza obtida pela queima de *pellets* de pinus e eucalipto em baixa temperatura, os autores observaram que a calcita foi a fase cristalina identificada em maior quantidade, relatando perda de massa de 22% ao ser aquecida a 900°C, aos quais 16% são atribuídos à decomposição térmica da calcita. Curiosamente, não foi identificada a presença de óxido de cálcio quando a queima dos *pellets* foi realizada em temperatura superior a 1000°C, fato que se deve à recombinação química dos elementos na forma de outros componentes, provavelmente silicatos.

As respectivas perdas de massa identificadas em cada um dos eventos observados no Gráfico 5 são mostradas na Tabela 11.

**Tabela 11** - Perdas de massa relacionadas aos eventos térmicos identificados.

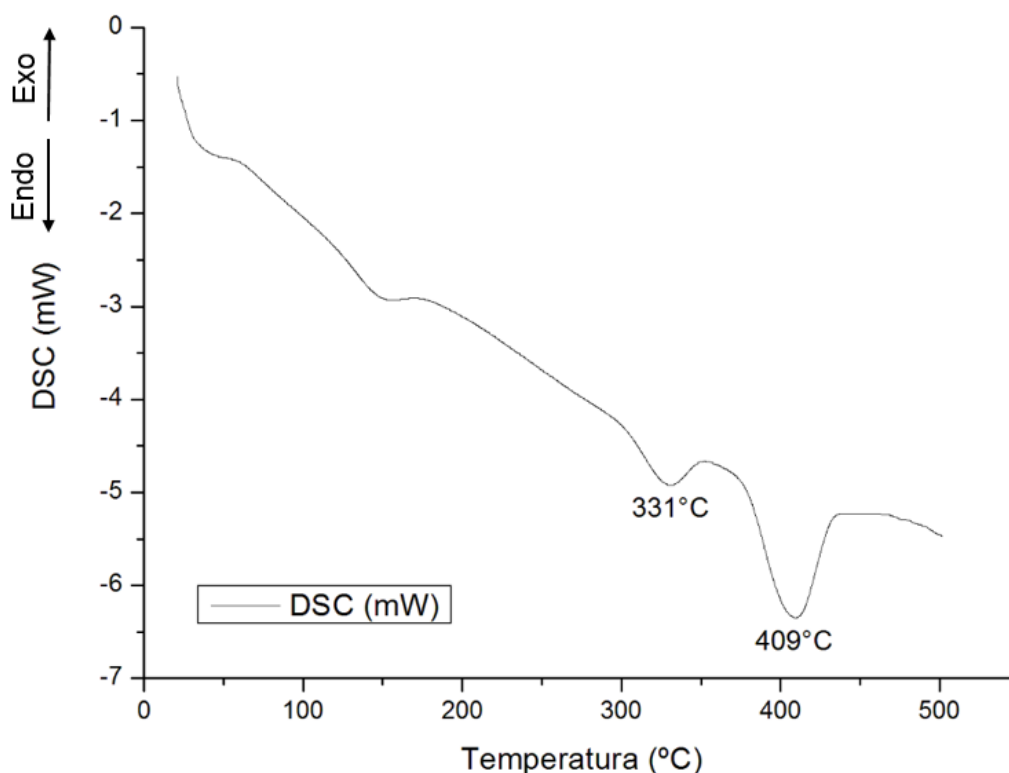
Eventos Identificados	Temperatura (°C)		Perda de Massa (%)
	Inicial	Final	
Água (H <sub>2</sub> O)	120,1	184,2	1,26
Matéria Orgânica (Celulose)	302,2	368,7	1,00
Dissociação da Portlandita (Ca(OH) <sub>2</sub> )	385,5	456,3	2,06
Dissociação da Calcita (CaCO <sub>3</sub> )	554,0	815,1	28,46
Matéria Orgânica (Lignina)	30,4	1000,0	5,46
Total	30,4	1000,0	38,24

Fonte: O próprio autor.

#### 4.3.7.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A curva produzida pela análise de DSC realizada para a CME-3h é mostrada no Gráfico 6. Os picos com concavidade voltada para cima representam eventos endotérmicos, enquanto concavidades voltadas para baixo indicam eventos exotérmicos.

**Gráfico 6** - Curva de DSC para a CME-3h.



Fonte: O próprio autor.

Conforme é possível perceber, a curva de DSC obtida para a CME-3h identificou dois eventos relevantes no material. O primeiro deles teve início em 304°C e finalizou-se em 348°C, com pico em 331°C; o segundo evento iniciou-se na temperatura de 381°C e encerrou-se em 431°C, com pico em 409°C. Os dois eventos observados foram endotérmicos, o primeiro com ganho de 39,7J/g e o segundo 128,4J/g.

Ao avaliarem o comportamento térmico da cinza da casca de arroz por meio da análise de DSC em atmosfera oxidante, Liou e Wu (2010) observaram picos entre 335 e 485°C, os quais associaram à decomposição térmica e a combustão de matéria orgânica residual, sendo que o pico mais intenso ocorreu em 335°C. Uma vez que no ensaio de DSC realizado para a CME-3h foi utilizada atmosfera inerte de gás nitrogênio, o pico detectado em 331°C está provavelmente relacionado à decomposição térmica da matéria orgânica residual presente no material.

Zelic, Rušic e Krstulovic (2002), avaliaram a decomposição térmica do hidróxido de cálcio formado pela hidratação do cimento Portland, por meio de análise de DSC em atmosfera de nitrogênio, observando se tratar de um evento endotérmico entre

420 e 510°C. Similarmente, Pavlík *et al.* (2016) avaliaram o comportamento térmico de pastas de cimento contendo diferentes percentuais de pó de resíduos cerâmicos, identificando em todos os casos a decomposição térmica da portlandita entre 400 e 600°C, sendo que os picos indicados pela DSC variaram de acordo com a idade da pasta e o percentual de adição utilizado. Dessa forma, visto que a difração de raios X realizada para a CME-3h indicou a presença de portlandita, credita-se o segundo evento identificado pela DSC à dissociação térmica da mesma.

Devido às limitações do equipamento utilizado no ensaio, cuja temperatura máxima de operação era 500°C, não foi possível identificar o evento de dissociação térmica da calcita presente na CME-3h, que só ocorreria em temperaturas superiores.

#### 4.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DA CME

A partir dos resultados apresentados nos ensaios de caracterização físico-química da CME-3h, os seguintes apontamentos podem ser realizados:

- A CME-3h possui uma elevada massa específica em comparação a outras adições minerais de origem orgânica, com um valor de 2,62g/cm<sup>3</sup>. A análise por DRX identificou em sua composição fases de carbonatos de cálcio e potássio-cálcio, além de hidróxido de cálcio e pequenos percentuais de fases minoritárias. Considerando-se a massa específica e a quantidade de cada fase presente na CME-3h, o valor verificado em laboratório encontra-se próximo ao valor teórico esperado;
- O refinamento de Rietveld foi aplicado aos difratogramas das CME-3h e CME-800°C. A quantificação das fases cristalinas é de especial interesse em face da identificação de portlandita na composição da CME-3h, visando uma análise mais criteriosa quanto a sua incorporação como adição mineral em compósitos cimentícios. Por meio desses procedimentos, identificou-se que a portlandita perfaz 11,40% da composição cristalina da CME-3h;
- A presença de portlandita na composição da CME-3h justifica o interesse pela determinação do módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos produzidos com a sua incorporação, visto que a relação cal/cimento interfere diretamente no tempo de propagação das ondas ultrassônicas (SILVA; CAMPITELI, 2008). Ademais, a presença desse composto pode interferir na cinética de hidratação do cimento e

pode também tornar o compósito produzido mais suscetível à ocorrência de carbonatação;

- O processo de cominuição das partículas de CME provocou uma tendência de aglutinação das mesmas, fato que foi indicado pela curva de distribuição granulométrica e corroborado pelas análises de superfície específica e MEV. Entretanto, a elevação da resistência mecânica das argamassas no ensaio de IAP com cimento, conforme o aumento no tempo de moagem da CME, indica que o processo de mistura utilizado pode ter sido capaz de dispersar as partículas de maneira satisfatória;
- O ensaio de IAP com cal não obteve resultado suficiente para classificar a CME-3h como uma pozolana, indicando um baixo potencial reativo com o hidróxido de cálcio. Isso é reforçado pelo ensaio de DRX, que demonstrou uma elevada cristalinidade na CME-3h, apresentando um difratograma com picos estreitos e sem a presença de um halo amorfo. Dessa forma, é factível inferir que a elevação nos resultados de IAP com cimento, com o aumento do tempo de moagem da cinza, se deve à potencialização do efeito filer ocasionado pela presença de partículas de menor dimensão e boa distribuição granulométrica;
- A realização do ensaio de Chapelle modificado foi solicitada antes que investigações mais aprofundadas acerca da composição química do material pudessem ter sido feitas. Os baixos resultados de fixação de hidróxido de cálcio pela CME-3h corroboram os demais ensaios de atividade pozolânica, porém a elevada concentração de potássio do material é capaz de interferir nos resultados, subestimando-os. Ademais, a CME-3h não apresenta composição química compatível com a possibilidade de ocorrência de reação pozolânica, possuindo presença majoritária de calcita, um material carbonático que deve potencializar a ocorrência tão somente de efeitos filer e nucleação. Logo, a utilização do ensaio de Chapelle para caracterização de um material com tais particularidades tem caráter meramente exploratório;
- A análise de pH realizada para a CME-3h obteve um resultado médio de 13,2, o que classifica o material como um Resíduo classe I – Perigoso, segundo a NBR 10004:2004, onde se estabelece que materiais com pH inferior a 2 e superior a 12,5 apresentam potencial de corrosividade. Esse resultado está em conformidade com o observado por outros autores e confirma a necessidade de se buscar uma alternativa de destinação adequada ao material. No caso do concreto armado, o

elevado pH do meio provoca o surgimento de uma camada de óxido sobre as barras de aço, denominada camada passivadora, que o protege dos efeitos da corrosão. Sendo assim, uma vez que a CME-3h apresenta elevado pH, característica já presente na pasta de cimento, isso não representa fator impeditivo à sua incorporação na matriz;

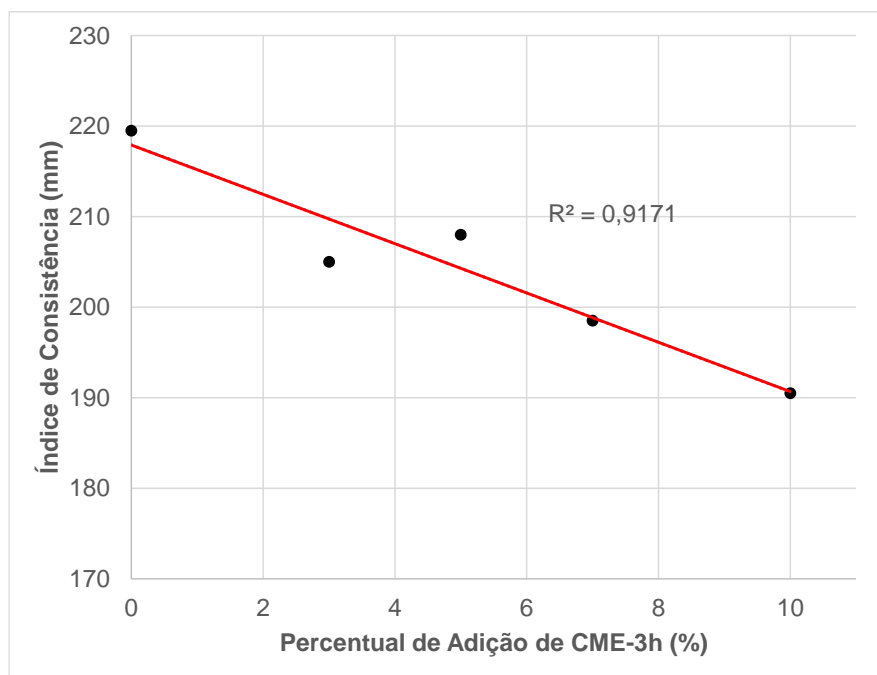
- O método da mufla para obtenção do teor de matéria orgânica residual é bastante prático e de fácil utilização, entretanto, está sujeito a inconsistências, caso o material avaliado possua outros compostos volatizáveis na faixa de temperatura empregada. A análise de DRX indicou a presença de hidróxido de cálcio na CME-3h, ao passo que a análise por TG/DTG indicou um pico de perda de massa de 2,1% entre 400 e 550°C, devido à decomposição do mesmo, fato que pode tornar equivocada a interpretação dos resultados do ensaio da mufla. Dessa forma, esse método não é indicado para a determinação do teor de matéria orgânica para a CME, devendo-se partir para uma estratégia mais precisa de obtenção, como o ensaio de TG/DTG.

#### 4.5 FASE EXPERIMENTAL 4 – DETERMINAÇÃO DO TEOR IDEAL DE SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO POR CME

##### 4.5.1 Impacto do Teor de Substituição Sobre a Consistência das Argamassas

Os resultados de índice de consistência para as argamassas produzidas estão dispostos no Gráfico 7.

**Gráfico 7** - Impacto do teor de substituição de cimento por CME-3h sobre a consistência das argamassas.



Fonte: O próprio autor.

Como é possível perceber pelo gráfico apresentado, conforme aumentou-se o teor de cimento substituído pela CME-3h, houve uma queda gradativa e aproximadamente linear no índice de consistência das argamassas produzidas. Dessa forma, conclui-se que a presença da CME-3h na mistura a torna menos fluida, considerando-se uma mesma relação água/finos. O mesmo tipo de comportamento foi detectado por França *et al.* (2016), ao avaliarem teores de substituição de cimento pela cinza de madeira de eucalipto em teores de até 30%.

Esse resultado demonstra que a CME-3h apresenta um comportamento diferente de outras adições minerais, como a cinza volante que, devido ao formato arredondado de suas partículas, atua como uma espécie de plastificante na mistura, promovendo aumentos de fluidez que podem chegar a 220% (JONES; MCCARTHY; BOOTH, 2006).

O fenômeno observado para a CME-3h está de acordo com a morfologia de suas partículas, observadas por meio do ensaio de MEV, onde foram detectadas majoritariamente partículas de formatos irregulares, que demandam maior quantidade de água para molhamento de suas superfícies.

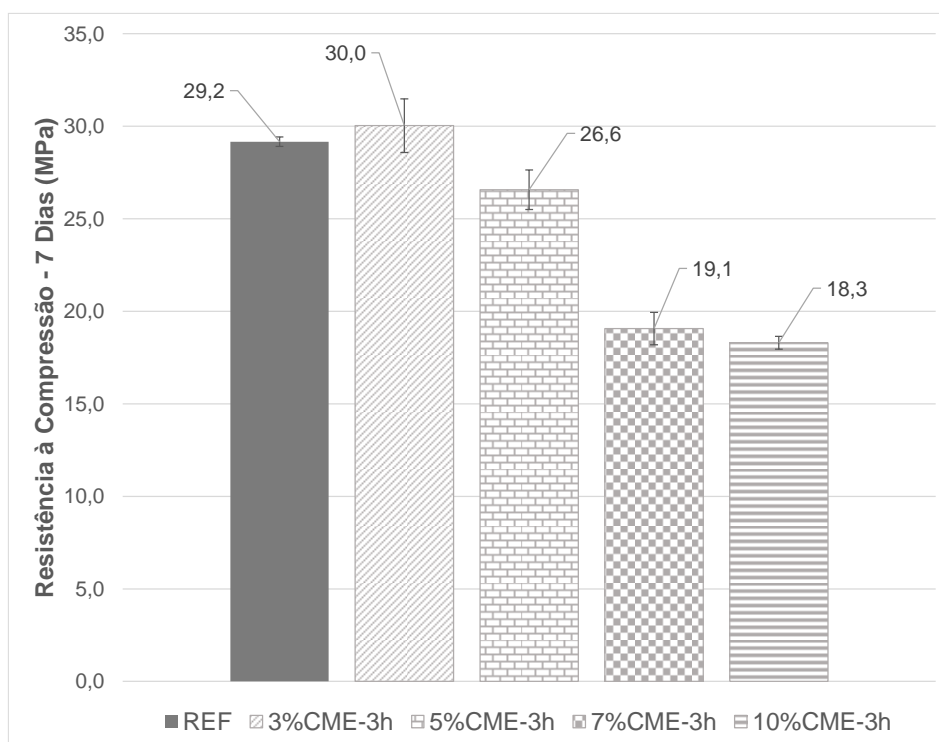
Embora não provoque aumento de fluidez, essa característica da CME-3h pode ser de interesse, por exemplo, em situações de aplicação em dias de temperaturas

elevadas, onde a cinza atue como um agente retentor da água de amassamento e contribua para a adequada hidratação do cimento. Essa característica também é de interesse em concretos autoadensáveis, onde normalmente adições minerais são empregadas, entre outras finalidades, para aumentar a capacidade de retenção de água da mistura.

#### 4.5.2 Resistência à Compressão Axial das Argamassas

Os resultados de resistência à compressão axial das argamassas produzidas, aos 7 dias de idade, estão dispostos no Gráfico 8. Os valores dispostos consistem na resistência média dos quatro espécimes rompidos.

**Gráfico 8** - Resistência à compressão axial das argamassas aos 7 dias de idade.



Fonte: O próprio autor.

Segundo pode-se observar pelos valores mostrados no Gráfico 8, teores de substituição de cimento por CME-3h superiores a 5% tendem a ocasionar a redução na resistência à compressão dos compósitos produzidos. Para o teor de 3%, entretanto, o comportamento mecânico da argamassa se mostrou bastante próximo ao da argamassa de referência.

A análise estatística dos resultados de resistência à compressão é mostrada na Tabela 12.

**Tabela 12** - Análise estatística dos resultados de resistência à compressão axial.

<b>Argamassa</b>	<b>Resistência Média (MPa)</b>	<b>Análise Estatística *</b>
Referência	29,2	a
3%CME-3h	30,0	a
5%CME-3h	26,6	b
7%CME-3h	19,1	c
10%CME-3h	18,3	c

\* Letras iguais representam valores estatisticamente equivalentes.

**Fonte:** O próprio autor.

A proximidade dos valores de resistência à compressão axial entre a argamassa de referência e a argamassa contendo 3% de CME-3h foi confirmada pela análise estatística realizada, conforme indicado na Tabela 12, onde os resultados foram considerados estatisticamente iguais. Para todos os demais teores de substituição de cimento por CME-3h houve diferença estatística significativa, quando comparados à argamassa de referência.

Para o caso do teor de 3% de substituição de cimento por CME-3h, o fato de ter havido uma redução na quantidade de aglomerante do traço, sem impacto significativo na resistência à compressão, está provavelmente relacionado à ocorrência de efeito de preenchimento e/ou nucleação. Dessa forma, as diminutas partículas da CME-3h possivelmente atuaram na matriz de cimento como fíler, ocupando eventuais espaços vazios e densificando a microestrutura, podendo também terem agido como pontos de depósitos de produtos de hidratação do cimento, estimulando a formação de CSH, por exemplo.

Em termos comparativos, Resende *et al.* (2014) avaliaram argamassas com teores de incorporação de CME de 5, 10 e 15% em volume, utilizando cinzas *in natura*, moída (12h) e calcinada (2h, 600°C). Os autores detectaram queda na resistência à compressão apenas para o maior teor de substituição, independentemente do tipo de tratamento utilizado.

A possibilidade de utilização de um maior teor de substituição, observada pelos autores, provavelmente está relacionada a uma maior finura do material originalmente coletado por eles, potencializando a ocorrência dos efeitos de fíler e nucleação. A cinza empregada no estudo teve origem em uma caldeira de uma fábrica da Nestlé®,

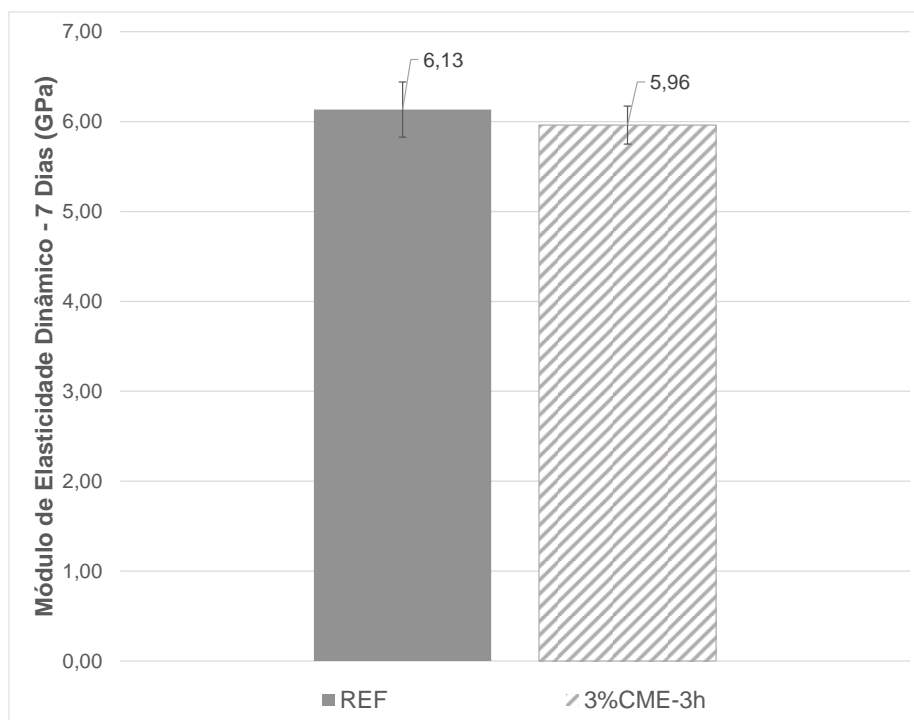
em Minas Gerais (RESENDE *et al.*, 2014), onde o processo de queima do material certamente foi realizado sob condições mais controladas e homogêneas.

Similarmente, Vaske (2012) observou que a substituição de cimento pela cinza de madeira de eucalipto, em teores de até 15%, era tecnicamente viável. Corroborando a hipótese levantada anteriormente, o resíduo utilizado por esse autor apresentou uma superfície específica de  $10551\text{m}^2/\text{kg}$ , valor bastante superior aos  $2217\text{m}^2/\text{kg}$  detectados para a CME-3h empregada nesse estudo. Dessa forma, é possível inferir que o teor ideal de substituição de cimento por CME é tão maior quanto mais fina for a cinza utilizada, característica que pode ser alcançada por meio de métodos de moagem mais eficientes.

#### 4.6 FASE EXPERIMENTAL 5 – CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO COM ADIÇÃO DE CME

##### 4.6.1 Módulo de Elasticidade Dinâmico por Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas

Os resultados médios obtidos no ensaio de módulo de elasticidade dinâmica, utilizando propagação de ondas ultrassônicas, podem ser conferidos no Gráfico 9. Os valores dispostos consistem na média dos quatro espécimes avaliados.

**Gráfico 9** - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas aos 7 dias de idade.

Fonte: O próprio autor.

Segundo é possível observar, as duas argamassas produzidas apresentaram valores próximos de módulo de elasticidade dinâmico, de 6,13GPa para o compósito de referência e 5,96GPa para o compósito contendo 3% de CME-3h. A análise estatística realizada, por sua vez, indicou que os resultados não apresentaram diferença significativa entre si.

Dessa forma, é possível inferir que a substituição parcial de cimento pela CME-3h, no teor de 3% avaliado, tampouco a presença de portlandita na composição da adição, foram capazes de interferir nessa característica de deformabilidade do material. Essa ocorrência possivelmente se deve ao baixo teor de substituição empregado, que por consequência introduz apenas uma pequena quantidade de portlandita na mistura.

Outro aspecto que reforça a inferência mencionada é o fato de a resistência mecânica à compressão e o módulo de elasticidade serem características inter-relacionadas. Assim, o fato de as argamassas REF e 3%CME-3h não terem apresentado diferença significativa entre seus valores de resistência à compressão, também levava a crer que o mesmo se repetiria para o caso do módulo de elasticidade.

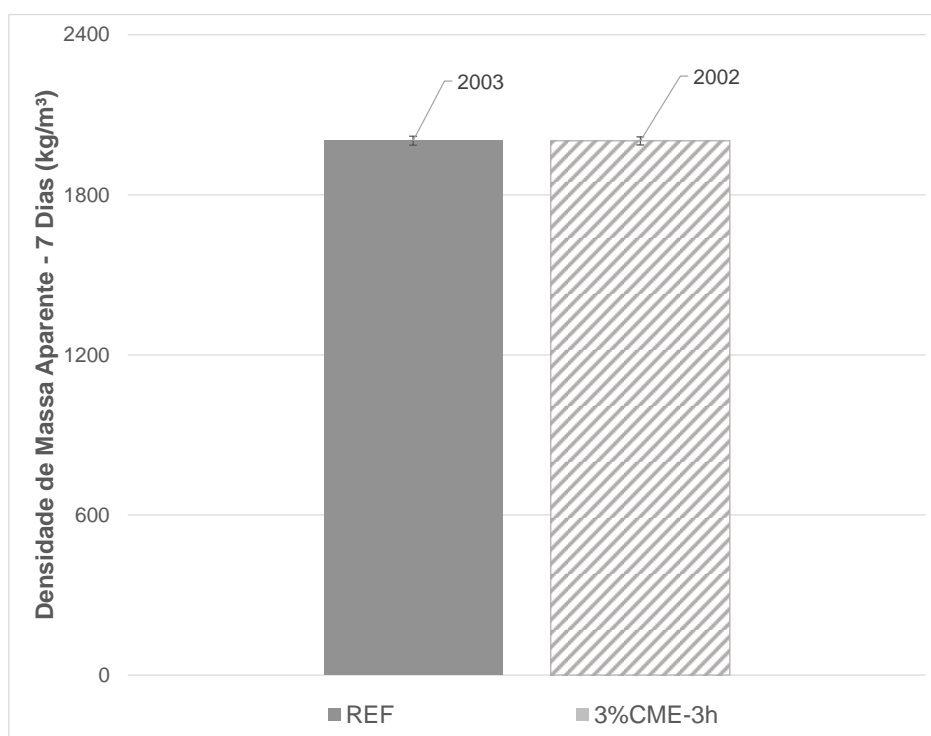
Em termos práticos, a possibilidade de utilização de uma estratégia de moagem da CME que potencialize a cominuição das partículas pode permitir a utilização de maiores teores de substituição do cimento, conforme indicam os estudos de Vaske (2012) e Resende *et al.* (2014). Isso significaria que, indiretamente, maiores teores de portlandita estariam sendo acrescentados à mistura, podendo causar interferência em propriedades como o módulo de elasticidade dinâmico e resistência à compressão, uma vez que a relação cal/cimento das argamassas influi diretamente nessas (SILVA; CAMPITELI, 2008).

Cabe ressaltar que o módulo de elasticidade dinâmico não foi avaliado por outros autores que se dedicaram ao estudo dos efeitos da incorporação de CME em matrizes de cimento, como Vaske (2012), Resende (2013) e França *et al.* (2016).

#### 4.6.2 Densidade de Massa Aparente

Os resultados do ensaio de densidade de massa aparente, para as duas argamassas produzidas na Fase Experimental 5, são mostrados no Gráfico 10. Os valores dispostos consistem na média dos quatro espécimes avaliados.

**Gráfico 10** - Densidade de massa aparente das argamassas aos 7 dias de idade.



Fonte: O próprio autor.

A velocidade de propagação de ondas ultrassônicas em um determinado meio está diretamente relacionada às características do material avaliado, entre eles a densidade de massa, abordada nesse tópico.

Como é possível perceber nos resultados exibidos no Gráfico 10, os valores médios de densidade de massa para as argamassas REF e 3%CME-3h apresentaram-se muito próximos, com 2003 e 2002kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. A análise estatística realizada demonstrou que os valores não apresentaram diferença significativa entre si.

Os resultados de módulo de elasticidade dinâmico estão relacionados à densidade de massa aparente do material. Uma vez que o primeiro se apresentou como estatisticamente equivalente entre os compósitos comparados, esperava-se que esse diagnóstico se repetisse para o segundo, conforme ocorreu.

Silva e Campiteli (2008) avaliaram a correlação entre diversos fatores que interferem no módulo de elasticidade dinâmico de argamassas. Entre as variações testadas estava o uso de areia de britagem em substituição à areia de rio, que elevou tanto os valores de módulo de elasticidade, quanto os de densidade de massa aparente. Os autores atribuíram esse fato à presença de maior teor de material pulverulento na areia de britagem, que pode provocar maior grau de empacotamento de partículas e interferir na densidade de massa apresentada pelo produto final.

Dessa forma, uma vez que a CME-3h é um material de elevada finura, quando utilizada em substituição parcial ao cimento ela pode ter cumprido um papel de preenchimento de vazios, aumentando grau de empacotamento da matriz e contribuindo para manter inalterados parâmetros como o módulo de elasticidade dinâmico e a densidade de massa aparente.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no programa experimental proposto, identificou-se que o tratamento que potencializou o desempenho da Cinza de Madeira de Eucalipto (CME) como adição mineral foi a moagem em moinho de bolas por 3h (CME-3h). Entretanto, não é possível afirmar que o limite de cominuição das partículas foi atingido, uma vez que esse foi o período máximo de tempo avaliado.

A calcinação da CME em temperaturas superiores à 650°C não é recomendada devido à dissociação térmica da calcita presente em sua composição. O óxido de cálcio resultante desse processo pode causar a aceleração do processo de hidratação do cimento, além da possibilidade de comprometer a durabilidade dos compósitos produzidos, deixando-os mais suscetíveis à ocorrência de carbonatação. Ademais, o procedimento de calcinação pode vir a se tornar extremamente dispendioso, comprometendo a viabilidade técnico-financeira de reaproveitamento do resíduo.

Nos ensaios de caracterização física, observou-se massa específica de 2,62g/cm<sup>3</sup> para a CME-3h, valor relativamente alto para adições minerais, porém condizente com as fases cristalinas quantificadas pelo refinamento de Rietveld. Além disso, as finas partículas da CME moída apresentam tendência de formação de grumos, os quais o processo de mistura utilizado na produção das argamassas pode ter sido suficiente para desfazer, ao menos de forma parcial.

A CME-3h apresentou pH de 13,2 e foi classificada pela NBR 10004:2004 como um Resíduo classe I – Perigoso, devido ao seu potencial de corrosividade, o que justifica a busca por uma destinação ambientalmente adequada. Dentro desse contexto, a incorporação do material em matrizes cimentícias é plenamente possível, tendo em vista o ambiente já altamente alcalino da pasta.

O ensaio de IAP com cal indicou baixo potencial reativo da CME-3h com o hidróxido de cálcio, fato corroborado pelos ensaios de DRX e FRX, que demonstraram elevada cristalinidade do material e composição química incompatível com a ocorrência da reação pozolânica. O ensaio de Chapelle modificado, embora realizado apenas em caráter exploratório, também indicou baixa reatividade da CME-3h com o hidróxido de cálcio. Dessa forma, os efeitos advindos da incorporação da CME-3h em matrizes cimentícias possivelmente devem-se a fenômenos físicos, como o efeito fíler e a nucleação.

A análise por DRX identificou cinco fases cristalinas na CME-3h, sendo que as principais delas, a calcita e a portlandita, também tiveram sua presença evidenciada nos ensaios de análise térmica TG/DTG e DSC, que detectaram picos de dissociação térmica dessas substâncias em suas faixas de temperatura características.

A presença de calcita sugere que a utilização de CME-3h em matrizes cimentícias pode apresentar desempenho similar ao do fíler calcário, adição mineral largamente utilizada no Brasil, onde os efeitos físicos devem ser predominantes quando da sua incorporação às misturas. A identificação de portlandita, por outro lado, indica que a adição pode provocar a aceleração da hidratação do cimento, além da possibilidade de favorecimento da ocorrência de carbonatação e lixiviação nos compósitos.

Por fim, as análises de resistência à compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico não identificaram diferença estatística significativa entre os resultados apresentados pela argamassa de referência e o compósito contendo 3% de CME-3h em substituição ao cimento, sugerindo que esse material consiste em uma adição mineral com potencial viabilidade técnica, embora mais estudos sejam necessários para atestar sua efetividade e a segurança de sua utilização, especialmente frente à possibilidade de ocorrência de reação álcali-agregado, dado o teor de potássio relativamente alto detectado na CME-3h.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A cinza de madeira de eucalipto é uma adição mineral em potencial e um material de interesse acadêmico relativamente recente. Dessa forma, uma série de estudos ainda devem ser realizados para melhor compreender seu comportamento na matriz de cimento. Na sequência estão listadas algumas sugestões.

- Refinar o teor de substituição ideal de cimento por CME, utilizando quantidades intermediárias às empregadas nesse estudo;
- Avaliar o comportamento das argamassas contendo CME em idades superiores a 7 dias;
- Analisar a interferência da adição de CME sobre outras propriedades das argamassas, como características em estado fresco e de durabilidade;
- Promover investigação mais aprofundada acerca da ocorrência dos efeitos de fíler e nucleação;
- Investigar a possibilidade de utilização de um mecanismo mais eficiente de moagem para a cominuição das partículas de CME, como um moinho de alta intensidade, de forma a potencializar os efeitos fíler e de nucleação do material;
- Adequar o processo de lavagem da CME para que os álcalis sejam removidos sem o descarte das partículas finas do material;
- Avaliar o desempenho de compósitos cimentícios com incorporação da CME submetida à lavagem prévia, de maneira a remover os álcalis solúveis.

## REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**. Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991a.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5735**. Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991b.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5736**. Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991c.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5751**. Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 2012a.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5752**. Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.
- \_\_\_\_\_. **NBR 6457**. Amostras de solo – Preparação para ensaio de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.
- \_\_\_\_\_. **NBR 6508**. Grãos de solo que passam na peneira de 4,8mm – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984a.
- \_\_\_\_\_. **NBR 7181**. Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984b.
- \_\_\_\_\_. **NBR 7214**. Areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.
- \_\_\_\_\_. **NBR 7215**. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- \_\_\_\_\_. **NBR 10004**. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- \_\_\_\_\_. **NBR 10005**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- \_\_\_\_\_. **NBR 10006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.
- \_\_\_\_\_. **NBR 11172**. Aglomerantes de origem mineral. Rio de Janeiro, 1990.
- \_\_\_\_\_. **NBR 11578**. Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro, 1991d.
- \_\_\_\_\_. **NBR 11768**. Aditivos para concreto de cimento Portland. Rio de Janeiro, 2011.
- \_\_\_\_\_. **NBR 12653**. Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2012b.
- \_\_\_\_\_. **NBR 13280**. Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. Rio de Janeiro, 1995.
- \_\_\_\_\_. **NBR 13956**. Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2012c.

\_\_\_\_\_. **NBR 13956**. Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 2: Ensaio químicos. Rio de Janeiro, 2012d.

\_\_\_\_\_. **NBR 13956**. Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias. Rio de Janeiro, 2012e.

\_\_\_\_\_. **NBR 13956**. Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 4: Determinação da finura por meio da peneira 45µm. Rio de Janeiro, 2012f.

\_\_\_\_\_. **NBR 15577-1**. Agregados – Reatividade álcali-agregado. Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro, 2008a.

\_\_\_\_\_. **NBR 15630**. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro, 2008b.

\_\_\_\_\_. **NBR 15894**. Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010a.

\_\_\_\_\_. **NBR 15894**. Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. Rio de Janeiro, 2010b.

\_\_\_\_\_. **NBR 15894**. Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45µm. Rio de Janeiro, 2010c.

\_\_\_\_\_. **NBR 15895**. Materiais pozzolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010d.

\_\_\_\_\_. **NBR NM 23**. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000.

ABPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. **Relatório anual: 2017**. São Paulo, 2017. Disponível em: <[http://abpa-br.com.br/storage/files/3678c\\_final\\_abpa\\_relatorio\\_anual\\_2016\\_portugues\\_web\\_reduzido.pdf](http://abpa-br.com.br/storage/files/3678c_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web_reduzido.pdf)>. Acesso em: 04 ago. 2017.

ALDERETE, N.; VILLAGRÁN, Y.; MIGNON, A.; SNOECK, D.; DE BELIE, N. Pore structure description of mortars containing ground granulated blast-furnace slag by mercury intrusion porosimetry and dynamic vapour sorption. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 157–165, 2017.

AMIN, N. Use of clay as a cement replacement in mortar and its chemical activation to reduce the cost and emission of greenhouse gases. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 381–384, 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 150**. Standard Specification for Portland Cement. West Conshohocken, 2007.

- AVILA, V. S.; MAZZUCO, H.; FIGUEIREDO, E. A. P. de. **Cama de aviário: Materiais, reutilização, uso como alimento e fertilizante**. Circular Técnica, n. 16. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1992. 41p.
- BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, D.; GOKUL DEV, V.; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 77–88, 2015.
- BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 32–45, 2015.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Atividade pozolânica dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 36–42, 2012.
- BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014.
- BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q. de; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, jun. 2011.
- BIRICIK, H.; AKÖZ, F.; BERKTAY, I.; TULGAR, A. N. Study of pozzolanic properties of wheat straw ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 5, p. 637–643, 1999.
- BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha - Parte I: características da cinza. **Cerâmica**, v. 51, p. 192–196, 2005.
- CARMO, D. L. do; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 36, n. 4, p. 1211–1220, 2012.
- CERATTO, V. A avicultura e a silvicultura. **Avicultura Industrial**. Quarta-feira, 20 de abril de 2011. Disponível em: <<http://www.aviculturaindustrial.com.br/imprensa/a-avicultura-e-a-silvicultura-por-valmor-ceratto/20110420-115219-M849>>. Acesso em: 31 out. 2016.
- COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 147–154, 1997.
- CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; ALMEIDA, R. S. de. Influence of ultrafine wet grinding on pozzolanic activity of submicrometre sugar cane bagasse ash. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 8, p. 453–456, 2011.
- CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. de M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 82–86, 2009a.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3301–3303, 2009b.

CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 73, p. 98–104, 2016.

CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 269–275, 2016.

CORDEIRO, M. B.; TINÔCO, I. de F. F.; SILVA, J. N. da; VIGODERIS, R. B.; PINTO, F. de A. de C.; CECON, P. R. Conforto térmico e desempenho de pintos de corte submetidos a diferentes sistemas de aquecimento no período de inverno. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, n. 1, p. 217–224, 2010.

COUTO, A. F. **Aproveitamento da cinza de madeira de eucalipto de fornos de aviários como adição mineral em concretos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Londrina, Londrina, 2016.

DELGADO, E. N. F. **Desenvolvimento local e meio ambiente: as transformações históricas na paisagem do município de Novo Itacolomi/PR 1975-2007**. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

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, 2010.

EL-DIDAMONY, H.; HELMY, I. M.; OSMAN, R. M.; HABBOUD, A. M. Basalt as Pozzolana and Filler in Ordinary Portland Cement. **American Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 8, n. 2, p. 263–274, 2015.

FEBRERO, L.; GRANADA, E.; PÉREZ, C.; PATIÑO, D.; ARCE, E. Characterisation and comparison of biomass ashes with different thermal histories using TG-DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 2, p. 669–680, 2014.

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; ROCHA, T. L. A. C.; BREHM, F. A.; MODOLO, R. C. E. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.

FIGUEIREDO, C. P.; SANTOS, F. B.; CASCUDO, O.; CARASEK, H.; CACHIM, P.; VELOSA, A. The role of metakaolin in the protection of concrete against the deleterious action of chlorides. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 7, n. 4, p. 685–708, 2014.

FRANÇA, D. F. S.; REY, R. O.; FERREIRA, L. R. C.; RIBEIRO, D. V. Avaliação da reologia, da RAA e das propriedades de argamassas no estado fresco utilizando

cinza de eucalipto como substituição parcial ao cimento Portland. **Ambiente Construído**, v. 16, n. 3, p. 153–166, 2016.

GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 736–749, 2011.

GOOGLE MAPS. **Distância rodoviária entre Londrina e Novo Itacolomi**. 2018. Disponível em: <<http://maps.google.com>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

GRIST, E. R.; PAINE, K. A.; HEATH, A.; NORMAN, J.; PINDER, H. The environmental credentials of hydraulic lime-pozzolan concretes. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 26–37, 2015.

HANIF, A.; LU, Z.; LI, Z. Utilization of fly ash cenosphere as lightweight filler in cement-based composites – A review. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 373–384, 2017.

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anual: 2016**. São Paulo, 2016. Disponível em: <[http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2016\\_.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf)>. Acesso em: 04 ago. 2017.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 01 nov. 2016.

IRFAN KHAN, M.; KHAN, H. U.; AZIZLI, K.; SUFIAN, S.; MAN, Z.; SIYAL, A. A.; MUHAMMAD, N.; FAIZ UR REHMAN, M. The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin. **Applied Clay Science**, v. 146, n. April, p. 152–161, 2017.

JAMIL, M.; KHAN, M. N. N.; KARIM, M. R.; KAISH, A. B. M. A.; ZAIN, M. F. M. Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 185–198, 2016.

JAYAPALAN, A. R.; LEE, B. Y.; KURTIS, K. E. Can nanotechnology be “green”? Comparing efficacy of nano and microparticles in cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 36, n. 1, p. 16–24, 2013.

JONES, M. R.; MCCARTHY, A.; BOOTH, A. P. P. G. Characteristics of the ultrafine component of fly ash. **Fuel**, v. 85, n. 16, p. 2250–2259, 2006.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

KAJASTE, R.; HURME, M. Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4041–4052, 2016.

KANELLOPOULOS, A.; PETROU, M. F.; IOANNOU, I. Durability performance of self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 320–325, 2012.

- KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, 2002.
- LAIBAO, L.; YUNSHENG, Z.; WENHUA, Z.; ZHIYONG, L.; LIHUA, Z. Investigating the influence of basalt as mineral admixture on hydration and microstructure formation mechanism of cement. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 434–440, 2013.
- LEHMAN, R. L.; GENTRY, J. S.; GLUMAC, N. G. Thermal stability of potassium carbonate near its melting point. **Thermochimica Acta**, v. 316, p. 1–9, 1998.
- LI, T.; SUI, F.; LI, F.; CAI, Y.; JIN, Z. Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite. **Powder Technology**, v. 254, p. 338–343, 2014.
- LIOU, T.; WU, S. Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 49, p. 8379–8387, 2010.
- LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.
- MACHADO, A. da S.; MEXIAS, A. S.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Quantificação por DRX dos Componentes Carbonosos Presentes no Pó de Balão do Alto Forno. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 254–260, 2011.
- MADALENA, L. C. de S.; OLIVEIRA, A. F. de; ROCHADELLI, R. Lenha: O dendrocombustível na avicultura de corte. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, p. 48–60, 2013.
- MAKÓ, É.; FROST, R. L.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E. The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 244, n. 2, p. 359–364, 2001.
- MANSANEIRA, E. C.; SCHWANTES-CEZARIO, N.; SANDOVAL, G. F. B.; TORALLES, B. M. Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic material. **DYNA**, v. 84, n. 201, p. 163–171, 2017.
- MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, 2007.
- MENDES, T. M.; GUERRA, L.; MORALES, G. Basalt waste added to Portland cement. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 38, n. 4, p. 431–436, 2016.
- MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SOUZA, J.; MELO, W. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 6, p. 795–801, dez. 2009.
- MO, K. H.; ALENGARAM, U. J.; JUMAAT, M. Z.; YAP, S. P.; LEE, S. C. Green concrete partially comprised of farming waste residues: A review. **Journal of**

**Cleaner Production**, v. 117, p. 122–138, 2016.

MYADRABOINA, H.; SETUNGE, S.; PATNAIKUNI, I. Pozzolanic Index and lime requirement of low calcium fly ashes in high volume fly ash mortar. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 690–695, 2017.

PALANIANDY, S.; AZIZLI, K. A. M.; HUSSIN, H.; HASHIM, S. F. S. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, p. 195–202, 2007.

PAVLÍK, Z.; TRNÍK, A.; KULOVANÁ, T.; SCHEINHERROVÁ, L.; RAHHAL, V.; IRASSAR, E.; CERNY, R. DSC and TG Analysis of a Blended Binder Based on Waste Ceramic Powder and Portland Cement. **International Journal of Thermophysics**, v. 37, n. 3, p. 1–14, 2016.

PIETROBON, C. L. da R.; ANDRADE, C. M. G.; COLANZI, J.; BARROS, I. B. de; BERGAMASCO, R.; PIETROBON, C. E. Lixiviação de contaminantes de compostos de lodo-cimento. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 26, n. 1, p. 45–52, 2004.

PINTO, C. de S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos**. 3ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.

PIOVEZAM, I. A. R.; MELEIRO, L. P.; ISA, M. M. Influência da adição no comportamento reológico da pasta autoadensável de alto desempenho. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, n. 2, p. 155–159, 2008.

QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.; COELHO, A. C. V.; CINCOTTO, M. A. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2015.

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

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N. P. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56–68, 2015.

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

RESENDE, D. S. de; RADISPIEL FILHO, H.; KELES, J. G.; BEZERRA, A. C. da S.; AGUILAR, M. T. P.; GOUVEIA, A. M. C. de. Eucalyptus chip ashes in cementitious composites. **Materials Science Forum**, v. 775–776, p. 205–209, 2014.

RINALDI, C. R.; SCHOENHALS, M.; PASSIG, F. H.; FOLLADOR, F. C. Diagnóstico inicial do consumo de insumos e geração de resíduos da avicultura de corte. **Engenharia Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 161–182, 2012.

RISSE, D. L.; NUNES, S. P.; GNOATTO, A. A. Situação ambiental da avicultura de corte no sudoeste do Paraná. **III Seminário: Sistemas de Produção Agropecuária**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Dois Vizinhos, 2009.

RIVAS MERCURY, J. M.; CABRAL, A.; PAIVA, A.; ANGÉLICA, R.; NEVES, R.; SCHELLER, T. Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 635–643, 2010.

RODRIGUES, M. S.; BERALDO, A. L.; JÚNIOR, H. S.; SANTOS, S. F. Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 12, p. 1347–1354, 2013.

SABER, J. M.; FALCONER, J. L.; BROWN, L. F. Interaction of potassium carbonate with surface oxides of carbon. **Fuel**, v. 65, n. 10, p. 1356–1359, 1986.

SAMAD, S.; SHAH, A.; LIMBACHIYA, M. C. Strength development characteristics of concrete produced with blended cement using ground granulated blast furnace slag (GGBS) under various curing conditions. **Sādhanā**, v. 42, n. 7, p. 1–11, 2017.

SANJUÁN, M. Á.; ARGIZ, C.; GÁLVEZ, J. C.; MORAGUES, A. Effect of silica fume fineness on the improvement of Portland cement strength performance. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 55–64, 2015.

SHAHRAKI, B. K.; MEHRABI, B.; GHOLIZADEH, K.; MOHAMMADINASAB, M. Thermal behavior of calcite as an expansive agent. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 47, n. 1, p. 89–97, 2011.

SILVA, N. G. da; CAMPITELI, V. C. Correlação entre módulo de elasticidade dinâmico e resistências mecânicas de argamassas de cimento, cal e areia. **Ambiente Construído**, v. 8, n. 4, p. 21–35, 2008.

SOUZA, T. M.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação da magnésia e seu efeito ligante em concretos refratários sem cimento. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 206–215, 2013.

SUA-IAM, G.; MAKUL, N. Use of increasing amounts of bagasse ash waste to produce self-compacting concrete by adding limestone powder waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 308–319, 2013.

TORALLES-CARBONARI, B. M.; CAVALARO, S. H.; CASTANHA, J. C. . M.; GUACELLI, P. A. G.; SILVA, C. C. Utilização do método ultra-sônico para avaliação da performance do concreto de alto desempenho. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 3, n. 4, p. 503–511, 2010.

TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R.; GREAVES, R.; CLAISSE, P. A.; GANJIAN, E.; KAY, M.; CHURCHMAN-DAVIES, J. Potential for carbon dioxide reduction from cement industry through increased use of industrial pozzolans. **Advances in Applied Ceramics**, v. 109, n. 5, p. 275–279, 2010.

VASKE, N. R. **Estudo preliminar da viabilidade do aproveitamento da cinza proveniente de filtro multiciclone pela combustão de lenha de eucalipto em**

**caldeira fumutubular como adição ao concreto.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

VENKATANARAYANAN, H. K.; RANGARAJU, P. R. Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and performance properties of blended cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 348–363, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

ZELIC, J.; RUŠIC, D.; KRSTULOVIC, R. Kinetic analysis of thermal decomposition of  $CA(OH)_2$  formed during hydration of commercial Portland cement by DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 613–622, 2002.

ZHAO, J.; WANG, D.; WANG, X.; LIAO, S.; LIN, H. Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 250–259, 2015.