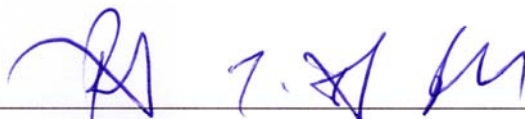


UTILIZAÇÃO DE CINZAS ULTRAFINAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
E DA CASCA DE ARROZ COMO ADITIVOS MINERAIS EM CONCRETO

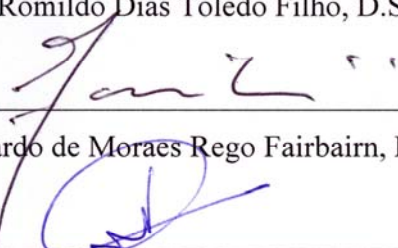
Guilherme Chagas Cordeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA CIVIL.

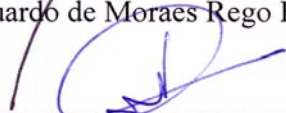
Aprovada por:



Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.



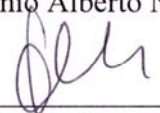
Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, Dr.Ing.



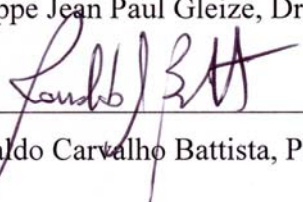
Prof. Holmer Savastano Júnior, D.Sc.



Prof. Antônio Alberto Nepomuceno, Dr.Ing.



Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.Ing.



Prof. Ronaldo Carvalho Battista, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CORDEIRO, GUILHERME CHAGAS

Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de
Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como
Aditivos Minerais em Concreto [Rio de Janeiro]
2006

XXXIX, 445 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Civil, 2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Aditivos Minerais
2. Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar
3. Cinza da Casca de Arroz
4. Concreto

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Para Virgínia Maria Chagas Cordeiro.

Jamais para mim a bandeira abaixada, jamais a última tentativa.

SIR ERNEST SHACKLETON

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Quando se deseja realizar uma pesquisa de natureza experimental, indubitavelmente, relações são consolidadas e novos laços estabelecidos com pessoas e instituições. Toda riqueza e diversidade de informações e conhecimentos compartilhados já recompensam toda a energia despendida no trabalho.

Embora seja difícil expressar minha gratidão a todos que contribuíram para a realização desta tese, venho com imensa satisfação e felicidade revelar meus sinceros agradecimentos para com as pessoas que, muitas vezes sem perceber, contribuíram para modificar substancialmente minha vida.

Agradeço aos meus pais pelo carinho e apoio durante toda a minha vida acadêmica. Sou particularmente grato à Tatiana pelo carinho, atenção, apoio irrestrito e imensurável, companheirismo e leituras valiosas que contribuíram muito para a conclusão deste trabalho.

Aos meus orientadores e amigos, Romildo e Dudu, pelo incentivo, confiança e apoio sempre presentes durante todo doutorado. Sou especialmente grato ao Romildo pelo convite e pela cordial acolhida.

À querida Roberta pelo incentivo e apoio fundamentais para a minha mudança para o Rio de Janeiro e auxílio na coleta de materiais. Ao amigo Jean Marie pelo

incentivo e pelo caloroso abrigo nos primeiros meses de Rio de Janeiro. Aos meus queridos amigos Fábio e Sandra pelo incentivo desde o início.

A todos os amigos e funcionários do Laboratório de Estruturas pela colaboração e apoio prestados durante as atividades experimentais; em especial, à Cíntia, à Janine, ao Miguel e à Reila. Também agradeço aos companheiros Adcleides, Adriano, Aílton, Alex, Aline, Ana Maria, Bruna, Carlos, Clodoaldo, Ederli, Élcio, Emerson, Eugênia, Étore, Flávio, Fred (EEFD), Gadéa, George, Hisashi, Iuri, Jardel, Jefferson, João, Júlio, Lourdes, Luciana, Luzidelle, Margareth, Marco “Baiano”, Michèle, Paulo, Roberto, Rosângela, Sidiclei, Silvosio, Tiago, Vinícius, Vivian, Walber, Wendell, Zito e Zuleica.

A todos que cooperaram para a conclusão do programa experimental: Aílton, Aline e Cristina (CENPES/Petrobras); Cristiano, Gilvan, Reiner e Vanessa (CETEM/MCT), Glória (Geotecnia/COPPE); Leila e Ricardo (NUCAT/COPPE); Jacinto, Prof. Luís Marcelo e Marko (LTM/COPPE); Prof^ª. Rosane San Gil (IQ/UFRJ); Augusto (IMETEC/PR); Daniel Aleixo (IPT/SP); e Fábio e Sérgio (INT/RJ).

Às empresas Companhia Açucareira Usina Barcelos (RJ), Holcim (RJ), Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial (SC) e Pedreira Vigné (RJ) pela doação de materiais.

À Faperj, à Capes e ao CNPq pelo suporte financeiro que garantiu minha dedicação exclusiva ao doutorado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

UTILIZAÇÃO DE CINZAS ULTRAFINAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E DA CASCA DE ARROZ COMO ADITIVOS MINERAIS EM CONCRETO

Guilherme Chagas Cordeiro

Abril/2006

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Programa: Engenharia Civil

Nesta tese objetivou-se investigar a viabilidade de utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos de resistência convencional (25 MPa) e de alto desempenho (60 MPa). Em processos controlados de queima e moagem foram produzidas 56 diferentes cinzas, das quais 4 foram selecionadas para aplicação em pasta e concreto com base na atividade pozolânica e no consumo de energia. A hidratação das pastas foi avaliada através de ensaios de difração de raios X, ressonância magnética nuclear (^{29}Si) e microscopia eletrônica de varredura. A investigação em concreto foi conduzida através da comparação de propriedades reológicas e mecânicas, além de características associadas à durabilidade e à exotermia da reação de hidratação, entre misturas com cinzas, em teores de substituição de cimento Portland de 10%, 15%, 20% e 40%, e concretos de referência. Os resultados indicaram que é possível a produção de concretos de alto desempenho tecnológico e mínimo impacto ambiental a partir de cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz. Em particular, a cinza ultrafina do bagaço promoveu benefícios reológicos ao concreto, além de redução da absorção capilar de água e penetração iônica. Com as cinzas ultrafinas da casca de arroz, produzidas a partir de cinzas com diferentes teores de carbono, houve melhoria das propriedades mecânicas e na durabilidade dos concretos. Por fim, o emprego das cinzas residuais ultrafinas do bagaço e da casca de arroz em mistura ternária (40%) permitiu a manutenção das propriedades reológicas e mecânicas e melhora da durabilidade dos concretos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

USE OF SUGARCANE BAGASSE AND RICE HUSK ASHES AS MINERAL
ADMIXTURE IN CONCRETE

Guilherme Chagas Cordeiro

April/2006

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho
Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Department: Civil Engineering

In this Thesis, the objective was to investigate the use of ultrafine sugarcane bagasse and rice husk ashes in conventional (25 MPa) and high performance (60 MPa) concretes. Fifty six ashes were produced in burning and grinding controlled processes. Four ashes were selected for using as mineral admixture for paste and concrete, in accordance with pozzolanic activity and energy consumption.. Hydration investigation was performed from X-ray diffraction, ²⁹Si nuclear magnetic resonance and scanning electron microscopy analysis. The study in concrete was conducted comparing rheological, mechanical and durability properties of mixtures containing 0%, 10%, 15%, 20% and 40% of mineral admixtures. The results indicated that it was possible to produce concretes with high performance and low environmental impact, using sugarcane and rice husk ultrafine ashes. The sugarcane ultrafine ash improved the durability and rheological properties. The durability and mechanical properties of concretes have been improved with the rice husk ultrafine ashes, with different carbon contents. The ternary mixtures (40%) with ultrafine ashes maintained the rheological and mechanical properties, and improved the durability of concretes.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XXVIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XXXIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Organização da Tese.....	5
2. CIMENTO PORTLAND	8
2.1. Histórico	8
2.2. Produção e Composição	11
2.3. Reações de Hidratação.....	13
2.4. Classificação da ABNT	21
3. ADITIVOS MINERAIS.....	24
3.1. Aspectos Gerais	24
3.2. Pozolanas	27
3.3. Reações Pozolânicas.....	32
3.4. Principais Aditivos Minerais	36
4. CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	38
4.1. Cana-de-Açúcar e Setor Sucroalcooleiro	38
4.2. Bagaço de Cana-de-Açúcar	44
4.3. Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar e sua Potencialidade como Aditivo Mineral.....	48
5. CINZA DA CASCA DE ARROZ	55
5.1. Cultura do Arroz.....	55

5.2. Casca de Arroz.....	60
5.3. Cinza da Casca de Arroz e seu Emprego como Aditivo Mineral.....	63
6. MOAGEM.....	76
6.1. Aspectos Gerais.....	76
6.2. Noções Básicas Sobre o Mecanismo de Redução de Tamanho das Partículas ..	78
6.3. Circuitos de Moagem.....	81
6.4. Leis da Cominuição.....	84
6.5. Tipos de Moinhos.....	89
6.6. Importância da Moagem nas Propriedades de Sistemas Cimentícios	94
7. MÉTODOS DE ENSAIOS	104
7.1. Classificação Granulométrica.....	104
7.2. Massa Específica.....	106
7.3. Superfície Específica.....	106
7.4. Composição Química.....	108
7.5. pH.....	111
7.6. Difração de Raios X.....	112
7.7. Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica	114
7.8. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	115
7.9. Ressonância Magnética Nuclear.....	117
7.10. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	121
7.11. Atividade Pozolânica.....	122
7.12. Ensaio de Moabilidade de Bond.....	125
7.13. Abrasão “Los Angeles”	128
7.14. Compacidade Experimental.....	129
7.15. Ensaio de Cone de Marsh.....	135
7.16. Propriedades do Concreto no Estado Fresco	136
7.17. Propriedades Mecânicas.....	141
7.18. Absorção Total e Capilar de Água.....	147
7.19. Penetração Acelerada de Íons Cloreto.....	149
7.20. Exposição à Solução de Sulfato de Magnésio.....	152
7.21. Elevação Adiabática da Temperatura.....	155
8. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	159
8.1. Bagaço de Cana-de-Açúcar e Casca de Arroz.....	159
8.2. Cinzas Residuais do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz.....	163

8.3. Cimento Portland.....	178
8.4. Quartzo Ultrafino.....	182
8.5. Agregados.....	184
8.6. Aditivo Superplastificante.....	188
8.8. Água.....	190
9. PRODUÇÃO E SELEÇÃO DOS ADITIVOS MINERAIS.....	191
9.1. Cinza Residual do Bagaço.....	192
9.2. Cinzas Ultrafinas do Bagaço e da Casca de Arroz.....	194
9.3. Cinzas Controladas da Casca de Arroz e do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	239
9.4. Aditivos Minerais Selecionados.....	275
10. METODOLOGIAS DE PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PASTAS E DOS CONCRETOS.....	279
10.1. Pastas de Cimento Portland e Cinzas Agroindustriais.....	279
10.2. Dosagem dos Concretos.....	284
10.3. Produção e Cura dos Concretos.....	289
10.4. Metodologia de Avaliação Estatística dos Resultados Experimentais.....	291
11. HIDRATAÇÃO DAS PASTAS.....	292
11.1. Pasta de Referência.....	292
11.2. Pasta com Cinza Ultrafina do Bagaço.....	298
11.3. Pasta com Cinza Ultrafina da Casca de Arroz.....	307
11.4. Pasta com Cinza Controlada da Casca de Arroz.....	316
12. CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS.....	326
12.1. Concretos com Cinza Residual do Bagaço.....	326
12.2. Concretos com Cinza Ultrafina do Bagaço.....	335
12.3. Concretos com Cinza Ultrafina da Casca de Arroz.....	348
12.4. Concretos com Cinza Controlada da Casca de Arroz.....	363
12.5. Concretos com Mistura Ternária.....	371
13. AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE CO ₂	382
13.1. Metodologia de Cálculo.....	383
13.2. Avaliação da Redução de Emissão de CO ₂	387
14. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	390
14.1. Conclusões.....	390
14.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	395

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	397
ANEXO A: EXPOSIÇÃO DE CONCRETOS COM CINZAS ULTRAFINAS DO BAGAÇO E DA CASCA DE ARROZ À SOLUÇÃO DE SULFATO DE MAGNÉSIO.....	419
ANEXO B: MOAGEM DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CIRCUITO FECHADO.....	425
ANEXO C: DOSAGEM DOS CONCRETOS.....	430
ANEXO D: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS.....	439

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – O Pantheon romano (a) é uma magnífica edificação construída entre 118 e 126 d.C. com o emprego de concreto – vista do seu interior (b).....	9
Figura 2.2 – Dois importantes registros do desenvolvimento do cimento Portland: Farol de Eddystone (a), construído em Cornwall, Inglaterra, de 1756 a 1793, com uso de cimento desenvolvido por John Smeaton; e fornos de cimento Portland (b) utilizados por Joseph Aspdin entre 1847 e 1850, em Leeds, Inglaterra.....	10
Figura 2.3 – Fluxograma básico de produção de cimento Portland por via seca (NEVILLE, 1997).....	12
Figura 2.4 – Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (YOUNG et al., 1998).	17
Figura 2.5 – Representação esquemática dos produtos das reações e microestrutura que se desenvolve durante a hidratação do cimento Portland (adaptado de YOUNG et al., 1998).....	20
Figura 2.6 – Análise em separado das diversas fases do cimento Portland com vistas à evolução da hidratação (a) – NEVILLE (1997), e à resistência à compressão (b) – YOUNG et al. (1998).....	21
Figura 2.7 – Evolução da resistência média à compressão dos principais tipos de cimento Portland produzidos no Brasil (ABCP, 1999).....	23
Figura 3.1 – Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivo superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c).....	26
Figura 3.2 – Anfiteatro Flavio, mais conhecido como Coliseu, construído em Roma (70 a.C.), em vista externa (a) e interna (b).	28
Figura 3.3 – Importantes obras em concreto na atualidade: Grand Arché de La Defense, Paris (a) e Usina Hidrelétrica de Itaipu, Foz do Iguaçu (b).....	29
Figura 3.4 – Classificação das pozolanas proposta por MASSAZZA (1998).	31

Figura 3.5 – Estruturas da sílica cristalina (a), formada por átomos orientados à longa distância, e sílica amorfa (b), cuja orientação dos átomos ocorre apenas à curta distância (VAN VLACK, 1984).....	33
Figura 3.6 – Polimorfismos da sílica (DEER et al., 1992).....	34
Figura 3.7 – Representação aproximada das faixas composicionais de aditivos minerais e cimento Portland no sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO (adaptado de AITCIN, 1998).....	37
Figura 4.1 – Exemplos de plantação de cana-de-açúcar em fase de crescimento (a) e durante a colheita mecanizada (b).	39
Figura 4.2 – Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por regiões brasileiras no ano de 2004, com destaque para os cinco principais estados produtores. 42	42
Figura 4.3 – Fluxograma da cadeia produtiva do setor sucroalcooleiro (FIESP/CIESP, 2001).....	42
Figura 4.4 – Esquema global do processo de produção de açúcar e álcool (adaptado de MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).	43
Figura 4.5 – Bagaço de cana-de-açúcar em fotografia (a) e micrografia que evidencia sua estrutura fibrosa (b).	45
Figura 4.6 – Fluxograma do processo de combustão do bagaço de cana-de-açúcar (adaptado de VIANNA et al., 2001).	46
Figura 4.7 – Participação dos produtos da cana-de-açúcar na matriz energética brasileira no ano de 2004 (MME, 2005).....	48
Figura 4.8 – Morfologia das partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A presença de partículas de quartzo também pode ser observada.....	50
Figura 4.9 – Resistência à compressão de argamassas com diferentes teores de cinza do bagaço de cana-de-açúcar em substituição ao cimento Portland (FREITAS et al., 1998). 52	52
Figura 5.1 – Distribuição percentual da produção de arroz (em casca) por regiões brasileiras no ano de 2004, com destaque para os cinco principais estados produtores. 57	57
Figura 5.2 – Etapas de plantio (a) e colheita (b) de arroz cultivado em sistema inundado na Tailândia.	58
Figura 5.3 – Fluxograma simplificado do beneficiamento industrial do arroz.	59
Figura 5.4 – Geração simultânea de energia mecânica e térmica a partir da casca de arroz.....	61
Figura 5.5 – Aspecto geral da cinza da casca de arroz (a), seção transversal de uma partícula (b) e morfologia das epidermes externa (c) e interna (d) remanescentes da casca.	64
Figura 5.6 – Influência da temperatura de formação na reatividade da cinza da casca de arroz (JAMES e SUBBA RAO, 1994).	66
Figura 5.7 – Plano de aquecimento adotado no “Método de Queima em Duas Etapas” (SUGITA, 1994).	67
Figura 5.8 – Representação esquemática de unidade de combustão em leito fluidizado (adaptado de MAHAJAN, 1991).	67

Figura 5.9 – Variação do abatimento do tronco de cone de concretos com teores constantes de aditivo superplastificante (BUI et al., 2005).....	70
Figura 5.10 – Elevação da temperatura de concretos em ambiente com temperatura controlada (ZHANG e MALHOTRA, 1996).....	72
Figura 5.11 – Elevação adiabática da temperatura de concretos (MEHTA e PIRTZ, 1978).	72
Figura 5.12 – Penetração acelerada de íons cloreto em concretos (NEHDI et al., 2003). 73	
Figura 5.13 – Redução na expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio (MEHTA e FOLLIARD, 1995).....	74
Figura 5.14 – Redução da expansão de argamassas devido às reações álcali-sílica (MEHTA e FOLLIARD, 1995).....	74
Figura 6.1 – Representação da concentração de tensões em um plano devido a orifício circular (a) e orifício elíptico (b). S_x é uma tensão externa aplicada (AUSTIN e CONCHA, 1994).....	79
Figura 6.2 – Circuitos de moagem aberto (a) e fechado com classificador (b).....	81
Figura 6.3 – Curvas granulométricas com 80% das partículas menores que 75 μm obtidas com diferentes razões de recirculação (adaptado de AUSTIN e CONCHA, 1994).83	
Figura 6.4 – Fluxograma do processo de moagem em circuito fechado de argila calcinada para a construção da Usina Hidrelétrica de Jupuíá (ZAMPIERI, 1989).	84
Figura 6.5 – Variação do índice de trabalho de Bond em função do tamanho da malha de separação (AUSTIN E CONCHA, 1994).	87
Figura 6.6 – Planta de moagem de pozolanas (a) e moinho de bolas de fábrica de cimento Portland (b).	90
Figura 6.7 – Estados de movimento dos corpos moedores no moinho rotativo: cascata (a), catarata (b) e centrífugo (c).	91
Figura 6.8 – Representação esquemática do moinho vibratório.....	92
Figura 6.9 – Representação esquemática do moinho planetário (a), com destaque para o estado de movimento dos corpos moedores na carcaça do moinho (b).....	93
Figura 6.10 – Representação esquemática do moinho de martelos (a) – adaptado de FIGUEIRA e ALMEIDA (2002), e fotografia da parte interna do moinho (b).....	94
Figura 6.11 – Resistência à compressão de cimentos contendo 40%, em massa, de escória de alto-forno (OPOCZKY et al., 1986).	96
Figura 6.12 – Influência da finura da cinza da casca de arroz (CCA) na resistência à compressão do concreto aos 28 (a) e 150 dias (b) de cura (ISMAIL e WALIUDDIN, 1996).	97
Figura 6.13 – Efeito do tempo de moagem na superfície específica Blaine (a) e índice de atividade pozolânica (b) de cinzas volantes (adaptado de BOUZOUBAÂ et al., 1997). ...	98
Figura 6.14 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (gráfico de barras) e superfície específica de cinzas da casca de arroz submetidas a diferentes tempos de moagem (adaptado de SANTOS, 1997).	99

Figura 6.15 – Variação da atividade pozolânica com cimento Portland de argilas calcinadas em função da superfície específica (ANDRIOLO, 1999).	100
Figura 6.16 – Efeito do diâmetro médio da cinza volante no espalhamento de argamassas (a). Em destaque, classificador aerodinâmico (b) empregado na separação da cinza volante em quatro frações distintas (adaptado de MORA et al., 1993).	101
Figura 6.17 – Efeito da substituição de cimento Portland por cinza volante e cinza volante ultrafina (UF) no coeficiente de difusão de cloretos no concreto (DHIR e JONES, 1999).	102
Figura 6.18 – Diagrama esquemático dos grupos de cinzas volantes com os respectivos valores de superfície específica Blaine (CHINDAPRASIRT et al., 2004).	103
Figura 7.1 – Curvas termogravimétricas da casca de arroz e da cinza residual da casca de arroz.	111
Figura 7.2 – Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg (SOUZA SANTOS, 1989).	113
Figura 7.3 – Descrição esquemática da estrutura porosa da pasta de cimento Portland hidratada de acordo com o modelo proposto por POWERS (1958).	115
Figura 7.4 – Representação esquemática dos tipos de conectividades entre tetraedros SiO_4^{-4} (RONCERO, 2000).	119
Figura 7.5 – Áreas referentes aos distintos sinais Q^n no espectro de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si	120
Figura 7.6 – Moinho rotativo padrão para ensaio de moabilidade de Bond.	126
Figura 7.7 – Fases do empacotamento de um material finamente particulado após adição de diferentes quantidades de água: material seco (a), em estado pendular (b), em estado funicular (c) e no início da fase capilar (d).	131
Figura 7.8 – Etapas do ensaio de vibração e compressão: introdução da amostra no cilindro (a), posicionamento do pistão que exerce 10 kPa (b), leitura da posição do pistão após vibração (c) e aspecto da amostra após ensaio (d).	134
Figura 7.9 – Reologia do concreto: materiais com mesma tensão de escoamento e diferentes viscosidades plásticas (a); materiais com tensões de escoamento diferentes e viscosidades plásticas idênticas (b) – FERRARIS e LOBO (1998).	137
Figura 7.10 – Constituintes do reômetro BTRHEON: base que contém motores e transdutores (1), recipiente que comporta a amostra de concreto (2), grade fixa inferior (3), unidade de rotação com grade superior (4), dispositivo para medição da dilatação (5), fitas adesivas (6) e unidade eletrônica de controle (7).	139
Figura 7.11 – O reômetro BTRHEON em operação (a) e a configuração geométrica do campo de velocidade no reômetro (b) – DE LARRARD et al. (1997).	139
Figura 7.12 – Prensa servo-controlada Shimadzu UH-F1000kNI (a); em destaque, corpo-de-prova com transdutores elétricos (b).	142
Figura 7.13 – Valores médios de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos de argamassas com dimensões de 25 mm x 50 mm e 50 mm x 100 mm (diâmetro versus altura).	144

Figura 7.14 – Estado de tensões atuantes em elemento do diâmetro vertical do corpo-de-prova durante ensaio (a) e tensões máximas (b) de compressão (σ_y) e tração (σ_x).....	146
Figura 7.15 – Corpo-de-prova posicionado na prensa com auxílio de mordentes (a) e corpo-de-prova após ruptura (b).....	147
Figura 7.16 – Configuração do ensaio de penetração acelerada de íons cloreto (a) e ensaio em execução (b).....	152
Figura 7.17 – Extração de corpos-de-prova cilíndricos de prisma de concreto (a-b) para a exposição à solução de sulfato de magnésio (c).	155
Figura 7.18 – Representação esquemática do calorímetro adiabático do Laboratório de Estruturas do COPPE/UFRJ.	156
Figura 7.19 – Detalhes da moldagem do corpo-de-prova de concreto (a) e do interior do calorímetro (b).	158
Figura 7.20 – Etapas do ensaio de elevação adiabática da temperatura: corpo-de-prova no molde (a), introdução do molde no calorímetro (b) e aspecto do corpo-de-prova após o ensaio (c).	158
Figura 8.1 – Fotomicrografia do bagaço de cana-de-açúcar.	161
Figura 8.2 – Análise da morfologia das epidermes interna e externa da casca de arroz (a). Detalhe da morfologia típica da epiderme externa (b) e sua respectiva composição química determinada por EDS e correspondente ao ponto indicado pela seta (c).	161
Figura 8.3 – Curvas termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz.	163
Figura 8.4 – Divisão por municípios do Estado do Rio de Janeiro, com destaque para o Município de São João da Barra.	164
Figura 8.5 – Vista externa da caldeira da Usina Barcelos (a), detalhe da entrada da porta de acesso ao salão da caldeira (b) e vista interna do salão da caldeira após a limpeza (c).	166
Figura 8.6 – Pilha cônica e alongada utilizada na homogeneização e no quarteamento da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.	166
Figura 8.7 – Bagaço de cana-de-açúcar (a) e diferentes cinzas residuais geradas após a queima do bagaço em caldeira: cinza escura com alto teor de carbono, característico de combustão incompleta (b), cinza com menor teor de carbono (c) e cinza gerada após combustão completa.	167
Figura 8.8 – Curva granulométrica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar realizada por analisador de partículas a laser.	168
Figura 8.9 – Morfologia da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar [(a) e (c)] e, e, detalhe, a estrutura altamente porosa da cinza [(b) e (d)]. As setas em amarelo indicam a presença de contaminação por partículas de quartzo.	169
Figura 8.10 – Bagaço de cana-de-açúcar utilizado como combustível na Usina Barcelos e identificada da contaminação por partículas de quartzo (a), cuja composição química (EDS) correspondente ao ponto indicado pela seta (b).	170
Figura 8.11 – Análise térmica diferencial da cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar.	170

Figura 8.12 – Difratoograma de raios X da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.	172
Figura 8.13 – Difratoograma de raios X da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar – faixa entre ângulos de Bragg de 15° e 35°.	172
Figura 8.14 – Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial, localizada em Jaraguá do Sul/SC. Fotografias dos silos de armazenagem do arroz (a) e da planta industrial (b).	173
Figura 8.15 – Divisão por municípios do Estado de Santa Catarina, com destaque para o Município de Jaraguá do Sul.	173
Figura 8.16 – Vista da caldeira principal (a) e do sistema de empacotamento (b) da Urbano Agroindustrial.	175
Figura 8.17 – Difratoograma de raios X da cinza residual da casca de arroz.	177
Figura 8.18 – Morfologia da cinza residual da casca de arroz (a) e detalhe da estrutura celular remanescente (b).	177
Figura 8.19 – Curva granulométrica da cinza residual da casca de arroz realizada por analisador de partículas a laser.	178
Figura 8.20 – Curva granulométrica do cimento Portland.	180
Figura 8.21 – Morfologia e distribuição variada de tamanho das partículas do cimento Portland anidro (a), onde é possível observar, em detalhe, a presença de pequenos cristais de sulfato de cálcio na superfície das partículas maiores (b).	180
Figura 8.22 – Difratoograma de raios X do cimento Portland.	181
Figura 8.23 – Evolução da resistência à compressão do cimento Portland até 120 dias de cura.	182
Figura 8.24 – Curva granulométrica do quartzo ultrafino.	183
Figura 8.25 – Morfologia das partículas do quartzo ultrafino.	184
Figura 8.26 – Difratoograma de raios X do quartzo ultrafino.	184
Figura 8.27 – Agregados utilizados no concreto: areia quartzosa (a) e brita sienítica (b).	185
Figura 8.28 – Vista aérea da Pedreira Vigné (a) e detalhe da operação de carga na lavra (b).	187
Figura 8.29 – Curvas de escoamento em cone de Marsh para pastas com diferentes dosagens de aditivo superplastificante.	189
Figura 9.1 – Fluxograma simplificado das etapas de produção dos aditivos minerais: cinza residual do bagaço (a), cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz (b) e cinzas controladas do bagaço e da casca de arroz (c).	192
Figura 9.2 – Morfologia das partículas da cinza residual do bagaço (a) e detalhe da presença de partículas de quartzo na cinza (b).	193
Figura 9.3 – Distribuição granulométrica da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar classificada na peneira de malha 425 µm.	194

Figura 9.4 – Carcaça de porcelana e corpos moedores empregados na moagem rotativa (a), moinho em funcionamento com a carcaça girando sobre roletes (b) e produto final de moagem (c).	196
Figura 9.5 – Moinho vibratório do Centro de Tecnologia Mineral (a). O detalhe ilustra o produto final de moagem e os corpos moedores cilíndricos de alumina (b).	197
Figura 9.6 – Curvas granulométricas das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os diferentes tempos de moagem em moinho rotativo.	198
Figura 9.7 – Curvas granulométricas das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os diferentes tempos de moagem em moinho vibratório com corpos moedores cilíndricos de alumina.	198
Figura 9.8 – Curvas granulométricas das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os diferentes tempos de moagem em moinho vibratório com corpos moedores de aço (bolas).	199
Figura 9.9 – Comparação entre curvas granulométricas de cinzas residuais produzidas por moagem rotativa por 960 min e por 60 min em moinho vibratório.	200
Figura 9.10 – Valores de coeficiente de não uniformidade para as diferentes moagens da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	201
Figura 9.11 – Valores de coeficiente de não uniformidade para as moagens da cinza do bagaço de cana-de-açúcar realizadas em moinho vibratório.	202
Figura 9.12 – Relação entre os tamanhos abaixo dos quais se situam 80% e 10% da massa total de cinza (D_{80} e D_{10}) e os respectivos tempos de moagens em moinho rotativo e vibratório.	203
Figura 9.13 – Distribuição de partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar in natura (a) e dos produtos da moagem rotativa (b), da moagem ultrafina com corpos moedores de alumina (c) e da moagem ultrafina com corpos moedores de aço (d).	204
Figura 9.14 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho rotativo nos seguintes tempos: 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), 240 min (d), 480 min (e) e 960 min (f).	206
Figura 9.15 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho vibratório, com corpos moedores de alumina, nos seguintes tempos: 8 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) e 240 min (f).	207
Figura 9.16 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho vibratório, com corpos moedores de aço, nos seguintes tempos: 8 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) e 240 min (f).	208
Figura 9.17 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho rotativo em 30 min (a) e 960 min (b); moagem em moinho vibratório com corpos moedores de alumina por 240 min (c); e em moinho vibratório com corpos moedores de aço por 240 min (d).	209
Figura 9.18 – Valores de superfície específica (Blaine) para as diferentes condições de moagens adotadas.	210

Figura 9.19 – Relação entre os valores de D_{80} e superfície específica (SE) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.....	211
Figura 9.20 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland para as cinzas obtidas após diferentes condições de moagem, além da amostra in natura. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).....	213
Figura 9.21 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem rotativa. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	214
Figura 9.22 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem vibratória com corpos moedores de alumina. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).....	215
Figura 9.23 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem vibratória com corpos moedores de aço. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).....	216
Figura 9.24 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem vibratória com corpos moedores de alumina.	217
Figura 9.25 – Consumo de energia estimado pela Lei de Bond para moagem em moinho de bolas em circuitos aberto e fechado.....	218
Figura 9.26 – Morfologia da cinza ultrafina do bagaço.	220
Figura 9.27 – Curvas granulométricas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.	221
Figura 9.28 – Morfologia das partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do quartzo ultrafino (b).....	223
Figura 9.29 – Valores de resistência à compressão das argamassas.	224
Figura 9.30 – Índices de atividade pozolânica com cimento Portland da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.....	225
Figura 9.31 – Índices de atividade pozolânica com cal da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.	226
Figura 9.32 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.	227
Figura 9.33 – Curvas granulométricas das amostras de cinza da casca de arroz para os diferentes tempos de moagem em moinho vibratório.	229
Figura 9.34 – Valores de coeficiente de não uniformidade para os diferentes produtos de moagem da cinza da casca de arroz.....	230
Figura 9.35 – Relação entre os tamanhos abaixo dos quais se situa 80% e 10% da massa total de cinza da casca de arroz (D_{80} e D_{10}) e os respectivos tempos de moagem.	231
Figura 9.36 – Distribuição de partículas da cinza da casca de arroz in natura (a) e do produto da moagem ultrafina por 120 min (b).	231

Figura 9.37 – Detalhes morfológicos das cinzas da casca de arroz produzidas nos seguintes tempos de moagem: 8 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) e 240 min (f).	232
Figura 9.38 – Valores de superfície específica (B.E.T.) para as diferentes cinzas da casca de arroz produzidas.	233
Figura 9.39 – Relação entre os valores de D_{80} e superfície específica (SE) da cinza da casca de arroz submetida à moagem ultrafina.	234
Figura 9.40 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas da casca de arroz produzidas por moagem ultrafina. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	235
Figura 9.41 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das cinzas da casca de arroz.	236
Figura 9.42 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) das cinzas da casca de arroz. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	237
Figura 9.43 – Valores de atividade pozolânica (AQ) e superfície específica (SE) das cinzas da casca de arroz.	237
Figura 9.44 – Consumo de energia estimado pela Lei de Bond para moagem da cinza da casca de arroz em moinho de bolas, em circuitos aberto e fechado.	238
Figura 9.45 – Forno tipo mufla utilizado na produção das cinzas (a) e, em detalhe, o medidor de energia elétrica acoplado ao forno (b).	240
Figura 9.46 – Moinho planetário utilizado na moagem de homogeneização (a), vaso e corpos moedores de alumina (b) e amostra após moagem por 2 min (c).	241
Figura 9.47 – Morfologia da cinza da casca de arroz produzida a 700°C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min (a) e, em detalhe, sua estrutura celular porosa (b).	242
Figura 9.48 – Consumo de energia elétrica durante as diferentes queimas efetuadas em forno mufla.	243
Figura 9.49 – Difractogramas de raios X das cinzas produzidas com tempo de residência de 3 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas entre 400°C e 900°C... ..	244
Figura 9.50 – Difractogramas de raios X das cinzas produzidas com tempo de residência de 6 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas entre 400°C e 900°C... ..	244
Figura 9.51 – Coloração típica das cinzas da casca de arroz produzidas com taxa de aquecimento de 10°C/min, tempo de residência de 3 h e temperaturas de queima de 400°C (a), 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e) e 900°C (f).	246
Figura 9.52 – Valores de perda ao fogo apresentados pela casca de arroz in natura e pelas cinzas produzidas com diferentes temperaturas de queima (400°C – 900°C) e taxa de aquecimento de 10°C/min.	247
Figura 9.53 – Curvas granulométricas do cimento Portland e das cinzas da casca de arroz produzidas nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.	248
Figura 9.54 – Influência da temperatura de queima na massa específica das cinzas produzidas com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 3 horas.	249

Figura 9.55 – Relação entre os valores de perda ao fogo (PF) e massa específica (δ_c) das cinzas da casca de arroz produzidas com queimas controladas.....	250
Figura 9.56 – Valores de superfície específica (B.E.T.) das amostras de cinza da casca de arroz.	251
Figura 9.57 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das amostras de cinza da casca de arroz. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	252
Figura 9.58 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das amostras de cinza da casca de arroz.	253
Figura 9.59 – Valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (SE) das amostras de cinza da casca de arroz. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	254
Figura 9.60 – Valores de atividade pozolânica (AQ) e superfície específica (SE) das amostras de cinza da casca de arroz.	255
Figura 9.61 – Composição granulométrica da cinza da casca de arroz após moagem ultrafina por 120 min.	256
Figura 9.62 – Morfologia das partículas da cinza controlada da casca de arroz (a) e detalhe que evidencia o reduzido tamanho das partículas (b).	256
Figura 9.63 – Difratoograma de raios X da cinza controlada da casca de arroz.	257
Figura 9.64 – Consumo de energia estimado pela Lei de Bond para a moagem, em circuitos aberto e fechado, da cinza da casca de arroz produzida sob queima controlada.	259
Figura 9.65 – Valores de perda ao fogo do bagaço in natura e das cinzas produzidas com diferentes temperaturas de queima (400°C – 900°C), taxa de aquecimento de 10°C/min e patamares de 3 h e 6 h.....	260
Figura 9.66 – Consumo de energia elétrica durante as queimas em forno mufla com patamares de 3 h e 6 h.	261
Figura 9.67 – Curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar.	262
Figura 9.68 – Valores de perda ao fogo apresentados pelo bagaço in natura e cinzas produzidas com diferentes temperaturas de queima (400°C – 900°C) e taxa de aquecimento de 10°C/min.	263
Figura 9.69 – Consumo de energia elétrica durante as queimas em forno mufla.....	263
Figura 9.70 – Coloração típica das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas nas temperaturas de queima de 400°C (a), 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e) e 900°C (f).....	264
Figura 9.71 – Partículas de cinza do bagaço da cana-de-açúcar produzida com queima a 600°C (a) e detalhe da microporosidade da cinza (b).....	265
Figura 9.72 – Difratoogramas de raios X das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas com temperaturas entre 400°C e 900°C.....	266
Figura 9.73 – Morfologia das partículas da cinza produzida a 900°C.	267

Figura 9.74 – Resultados de microanálises por EDS referentes aos pontos “a” (a), “b” (b), “c” (c) e “d” (d), indicados na Figura 9.73.	267
Figura 9.75 – Curvas granulométricas do cimento Portland e das cinzas do bagaço produzidas nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.	268
Figura 9.76 – Influência da temperatura de queima na massa específica das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.	269
Figura 9.77 – Relação entre os valores de perda ao fogo (PF) e massa específica (δ_c) das cinzas da do bagaço de cana-de-açúcar produzidas com queimas controladas.	270
Figura 9.78 – Valores de superfície específica (B.E.T.) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	271
Figura 9.79 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	272
Figura 9.80 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	273
Figura 9.81 – Valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (SE) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).	274
Figura 9.82 – Valores de atividade pozolânica (AQ) e superfície específica (SE) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	275
Figura 9.83 – Curvas granulométricas dos aditivos minerais selecionados.	277
Figura 10.1 – Moldagem de corpo-de-prova (a) e recipiente com corpos-de-prova em cura (b).	281
Figura 10.2 – Difratoformas de pastas utilizadas na avaliação da eficiência do método de interrupção das reações de hidratação. Análises efetuadas após 24 h da confecção da pasta (a), decorridos 28 dias após secagem com 24 h de cura (b) e após 28 dias de hidratação ininterrupta (c).	283
Figura 10.3 – Ensaios de abatimento do tronco de cone para o concreto com 20% de cinza ultrafina da casca de arroz antes (a) e após (b) correção da dosagem do aditivo superplastificante.	289
Figura 11.1 – Difratoforma de raios X da pasta de referência, desde a mistura anidra até os 90 dias de hidratação.	293
Figura 11.2 – Espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si) do cimento Portland e da pasta de referência até os 28 dias de hidratação.	295
Figura 11.3 – Aspecto da pasta de referência após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Afm: monossulfatoaluminato de cálcio hidratado; Aft: etringita; CH: hidróxido de cálcio; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.	297
Figura 11.4 – Valores de resistência à compressão da pasta de referência.	298
Figura 11.5 – Difratoformas de raios X da pasta com cinza ultrafina do bagaço (20%).	299

Figura 11.6 – Difratomogramas de raios X (ângulos de Bragg entre 15° e 21°) das pastas de referência (a) e com 20% de cinza ultrafina do bagaço.....	300
Figura 11.7 – Espectros de ressonância magnética nuclear (²⁹ Si) da mistura cimento-cinza ultrafina do bagaço.....	302
Figura 11.8 – Aspecto da pasta com cinza do bagaço após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Afm: monossulfoaluminato de cálcio hidratado; Aft: etringita; CH: hidróxido de cálcio; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.....	304
Figura 11.9 – Valores de resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina do bagaço (f _{cb}) normalizados pelos valores de resistência da pasta de referência (f _{cr}).	306
Figura 11.10 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas: referência e com cinza ultrafina do bagaço.....	307
Figura 11.11 – Difratomogramas de raios X da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz (20%).....	308
Figura 11.12 – Difratomogramas de raios X (ângulos de Bragg entre 15° e 21°) das pastas de referência (a) e com 20% de cinza ultrafina da casca de arroz (b).	309
Figura 11.13 – Espectros de ressonância magnética nuclear (²⁹ Si) da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz.....	311
Figura 11.14 – Aspecto da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Afm: monossulfoaluminato de cálcio hidratado; Aft: etringita; CH: hidróxido de cálcio; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.....	313
Figura 11.15 – Valores de resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz (f _{cu}) normalizados pelos valores de resistência da pasta de referência (f _{cr}).	314
Figura 11.16 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas: referência e com cinza ultrafina da casca de arroz.....	315
Figura 11.17 – Difratomogramas de raios X da pasta com cinza controlada da casca de arroz (20%).....	317
Figura 11.18 – Difratomogramas de raios X (ângulos de Bragg entre 15° e 21°) das pastas de referência (a) e com 20% de cinza controlada da casca de arroz (b).....	318
Figura 11.19 – Espectros de ressonância magnética nuclear (²⁹ Si) da mistura cimento-cinza controlada da casca de arroz.	320
Figura 11.20 – Aspecto da pasta com cinza controlada da casca de arroz após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Aft: etringita; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.	322
Figura 11.21 – Valores de resistência à compressão da pasta com cinza controlada da casca de arroz (f _{cc}) normalizados pelos valores de resistência da pasta de referência (f _{cr}).	324
Figura 11.22 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza controlada da casca de arroz.....	325
Figura 12.1 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON para os concretos com cinza residual do bagaço.....	327

Figura 12.2 – Curvas típicas tensão-deformação, aos 28 dias, dos concretos com cinza residual do bagaço.....	329
Figura 12.3 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza residual do bagaço.....	331
Figura 12.4 – Absorção de água por capilaridade de concretos com cinza residual do bagaço.....	332
Figura 12.5 – Valores de penetração acelerada de íons para os concretos com cinza residual do bagaço.....	333
Figura 12.6 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza residual do bagaço.....	334
Figura 12.7 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON para os concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço.....	337
Figura 12.8 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço aos 28 dias.....	338
Figura 12.9 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço.....	341
Figura 12.10 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar.....	342
Figura 12.11 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com cinza ultrafina do bagaço.....	343
Figura 12.12 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos de resistência convencional (a) e de alto desempenho (b): de referência e com 10% e 20% de cinza ultrafina do bagaço.....	344
Figura 12.13 – Curvas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina do bagaço.....	346
Figura 12.14 – Curvas normalizadas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% da cinza ultrafina do bagaço.....	347
Figura 12.15 – Valores de abatimento do tronco de cone dos concretos sem correção (a) e após a correção da consistência com aditivo superplastificante (b).....	349
Figura 12.16 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz.....	350
Figura 12.17 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz aos 28 dias.....	352
Figura 12.18 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz.....	355
Figura 12.19 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz.....	357

Figura 12.20 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz.	358
Figura 12.21 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos de resistência convencional (a) e de alto desempenho (b): de referência e com 10% e 20% de cinza ultrafina da casca de arroz.	359
Figura 12.22 – Curvas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% da cinza ultrafina da casca de arroz.	361
Figura 12.23 – Curvas normalizadas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% da cinza ultrafina da casca de arroz.	362
Figura 12.24 – Valores de abatimento do tronco de cone dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.	363
Figura 12.25 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza controlada da casca de arroz.	364
Figura 12.26 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos com cinza controlada da casca de arroz aos 28 dias.	365
Figura 12.27 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.	367
Figura 12.28 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza controlada da casca de arroz.	368
Figura 12.29 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.	369
Figura 12.30 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza controlada da casca de arroz.	370
Figura 12.31 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) confeccionados com as misturas de referência e ternária.	372
Figura 12.32 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com as misturas ternária e de referência.	373
Figura 12.33 – Módulo de elasticidade aos 28 dias dos concretos confeccionados com a mistura ternária de materiais cimentícios.	375
Figura 12.34 – Valores médios da resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com mistura ternária.	376
Figura 12.35 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com mistura ternária.	378
Figura 12.36 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com misturas ternárias.	379
Figura 12.37 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos com mistura ternária de resistência convencional (a) e de alto desempenho (b).	380

Figura A.1 – Variação dos valores de massa dos concretos de resistência convencional submetidos ao ataque por sulfato de magnésio por 196 dias.....	420
Figura A.2 – Variação dos valores de massa dos concretos de alto desempenho submetidos ao ataque por sulfato de magnésio por 196 dias.....	421
Figura A.3 – Variação média do comprimento de vigas dos concretos de resistência convencional.....	422
Figura A.4 – Variação média do comprimento de vigas dos concretos de alto desempenho.....	422
Figura A.5 – Aspectos dos concretos após exposição ao sulfato de magnésio por 196 dias. Concretos de resistência convencional: referência (a); com cinza ultrafina do bagaço (b); e cinza ultrafina da casca de arroz (c). Concretos de alto desempenho: referência (d); com cinza ultrafina do bagaço (e); e cinza ultrafina da casca de arroz (f).	424
Figura A.6 – Moinho de martelos com aeroclassificador em circuito fechado (a), caixa de alimentação (b) e saída do produto cominuído (c).	426
Figura A.7 – Granulometria da cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída em circuito fechado em contraste com a cinza in natura (sem moagem) e com os produtos de moagem em circuito fechado.....	427
Figura A.8 – Valores de índice de atividade pozolânica de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.	428
Figura A.9 – Definição das características do cimento Portland: denominação (a), composição química (b), resistência à compressão (c), granulometria (d) e compacidade (e).....	432
Figura A.10 – Definição das características do aditivo superplastificante.....	433
Figura A.11 – Definição das características do agregado miúdo: denominação (a), definição dos parâmetros “p” e “q” (b), granulometria (c) e compacidade (d).	433
Figura A.12 – Definição das características do agregado graúdo: denominação (a), definição dos parâmetros “p” e “q” (b), granulometria (c) e compacidade (d).	434
Figura A.13 – Calibração dos parâmetros “p” e “q” dos agregados.....	435
Figura A.14 – Definição da dosagem de partida do concreto de resistência convencional.	436
Figura A.15 – Otimização dos agregados pela fixação da pasta (a) e minimização do índice K’ (b), que resulta em novo traço (c).	437
Figura A.16 – Otimização do teor de pasta pela fixação da relação entre os agregados (a), da resistência à compressão em, no mínimo, 25 MPa, do abatimento entre 13 cm e 17 cm e da minimização do consumo de cimento Portland (b) para o alcance do traço final (c).	438
Figura A.17 – Dosagem final do concreto de referência de alto desempenho.	438

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Compostos principais do cimento Portland.....	13
Tabela 2.2 – Características dos compostos sólidos de pastas de cimento Portland endurecidas (YOUNG et al., 1998).....	19
Tabela 2.3 – Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas.....	22
Tabela 3.1 – Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (1992)..	30
Tabela 3.2 – Exigências físicas e químicas estabelecidas pela NBR 12653 (1992) para os materiais pozolânicos.	30
Tabela 4.1 – Composição típica da cana-de-açúcar (CESNIK e MIOCQUE, 2004).	39
Tabela 4.2 – Composição química elementar de amostras de bagaço de cana-de-açúcar seco.....	45
Tabela 4.3 – Comparação das emissões de CO ₂ por diferentes combustíveis na geração de energia elétrica (FIESP/CIESP, 2001).	47
Tabela 4.4 – Composição química determinada por fluorescência de raios X de cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar.....	51
Tabela 5.1 – Os dez maiores produtores mundiais de arroz no ano de 2004 (FAO, 2005; IBGE, 2005).	57
Tabela 5.2 – Composição química elementar de amostras de casca de arroz (HWANG e CHANDRA).....	60
Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas de concretos (ZHANG e MALHOTRA, 1996).....	71
Tabela 6.1 – Índices de trabalho (W_i) de materiais utilizados na indústria do cimento Portland (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).....	88
Tabela 6.2 – Resultados de ensaios de moabilidade de Bond (HOSTEN e AVSAR, 1998).	89
Tabela 6.3 – Resultados de ensaios de expansão em barras de argamassas de acordo com a ASTM C1012 (1995).....	103

Tabela 7.1 – Valores de perda de massa da casca de arroz obtida pelo método de perda ao fogo e termogravimetria.....	110
Tabela 7.2 – Faixas de deslocamentos químicos (ppm) das unidades sólidas de silicatos (Q ⁿ).	119
Tabela 7.3 – Distribuição dos tamanhos dos corpos moedores.....	126
Tabela 7.4 – Parâmetros de alimentação para o ensaio de moabilidade de Bond.	126
Tabela 7.5 – Fator de correção para o cálculo de energia em circuito aberto (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).....	128
Tabela 7.6 – Classes de tamanho dos agregados.....	134
Tabela 7.7 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão de corpos-de-prova de argamassas com diferentes dimensões.	143
Tabela 7.8 – Classificação da penetração de íons cloreto com base na carga total passante (ASTM C1202, 1997).....	151
Tabela 8.1 – Composição química elementar orgânica (CHN) do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz.....	160
Tabela 8.2 – Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e da cinza de casca de arroz, em termos de óxidos, realizada por espectrometria de fluorescência de raios X.	162
Tabela 8.3 – Processamento de cana-de-açúcar, álcool e açúcar na safra 2000/2001 pelas unidades produtoras do Estado do Rio de Janeiro (AZEVEDO, 2002).....	165
Tabela 8.4 – Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.	171
Tabela 8.5 – Composição química da cinza residual da casca de arroz realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.	176
Tabela 8.6 – Composição química, em termos de óxidos, composição potencial de Bogue e propriedades físicas do cimento Portland comum.....	179
Tabela 8.7 – Composição química, em termos de óxidos, e características físicas do quartzo ultrafino.	183
Tabela 8.8 – Características físicas, granulométricas da areia quartzosa.....	186
Tabela 8.9 – Características físicas, granulométricas e mecânicas do agregado graúdo.	188
Tabela 8.10 – Características do aditivo superplastificante.	189
Tabela 8.11 – Características do hidróxido de cálcio e requisitos químicos e físicos prescritos na NBR 5751 (1992).	190
Tabela 9.1 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.....	193
Tabela 9.2 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	212
Tabela 9.3 – Características da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.	221

Tabela 9.4 – Valores de compactidade por demanda d’água da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.	222
Tabela 9.5 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.	224
Tabela 9.6 – Características químicas e físicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	228
Tabela 9.7 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas contendo cinzas da casca de arroz.	235
Tabela 9.8 – Valores dos parâmetros característicos D_{10} , D_{50} , D_{80} e D_{90} para as cinzas da casca de arroz produzidas em diferentes temperaturas de queima.	248
Tabela 9.9 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas contendo cinzas da casca de arroz.	252
Tabela 9.10 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.	257
Tabela 9.11 – Valores dos parâmetros característicos D_{10} , D_{50} , D_{80} e D_{90} para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas em diferentes temperaturas de queima.	268
Tabela 9.12 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas contendo cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.	272
Tabela 9.13 – Característica e nomenclatura dos aditivos minerais selecionados.	276
Tabela 9.14 – Propriedades dos aditivos minerais selecionados.	277
Tabela 10.1 – Relação dos ensaios e das idades de avaliação das pastas.	280
Tabela 10.2 – Composição dos concretos de resistência convencional.	287
Tabela 10.3 – Composição dos concretos de alto desempenho.	288
Tabela 10.4 – Ordem de colocação e tempos de mistura dos materiais na betoneira. .	290
Tabela 11.1 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear do cimento Portland e da pasta de cimento hidratada.	296
Tabela 11.2 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear da mistura cimento-cinza ultrafina do bagaço.	303
Tabela 11.3 – Resistência à compressão após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação das pastas com cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar.	305
Tabela 11.4 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza ultrafina do bagaço.	307
Tabela 11.5 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz.	312
Tabela 11.6 – Resistência à compressão após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação das pastas: referência e com cinza ultrafina da casca de arroz.	314
Tabela 11.7 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz.	316
Tabela 11.8 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear da mistura cimento-cinza controlada da casca de arroz.	321

Tabela 11.9 – Resistência à compressão após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação das pastas: referência e com cinza controlada da casca de arroz.....	323
Tabela 11.10 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza controlada da casca de arroz.....	325
Tabela 12.1 – Características no estado fresco dos concretos com cinza residual do bagaço.....	328
Tabela 12.2 – Valores médios de deformação de pico na compressão, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza residual com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	330
Tabela 12.3 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza residual do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	330
Tabela 12.4 – Valores médios de índice de vazios, de absorção de água por capilaridade e de massa específica dos concretos com cinza residual do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	332
Tabela 12.5 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza residual do bagaço. .	335
Tabela 12.6 – Características no estado fresco dos concretos com cinza ultrafina do bagaço.....	337
Tabela 12.7 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza ultrafina do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	339
Tabela 12.8 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza ultrafina do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	340
Tabela 12.9 – Valores médios de índice de vazios (I_v), de absorção de água por capilaridade (A_c) e de massa específica (δ) dos concretos com cinza ultrafina do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).....	342
Tabela 12.10 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza ultrafina do bagaço..	345
Tabela 12.11 – Resultados de ensaios de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina do bagaço.....	346
Tabela 12.12 – Parâmetros reológicos dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz.....	351
Tabela 12.13 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses). 353	
Tabela 12.14 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	354

Tabela 12.15 – Valores médios de índice de vazios (I_v), de absorção de água por capilaridade (A_c) e de massa específica (δ) dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).....	356
Tabela 12.16 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza ultrafina da casca de arroz.....	360
Tabela 12.17 – Resultados de ensaios de elevação adiabática da temperatura.	361
Tabela 12.18 – Parâmetros reológicos dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.....	364
Tabela 12.19 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza controlada da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	365
Tabela 12.20 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza controlada da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	366
Tabela 12.21 – Valores médios de índice de vazios, de absorção de água por capilaridade e de massa específica dos concretos com cinza da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	368
Tabela 12.22 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza controlada da casca de arroz.....	370
Tabela 12.23 – Características no estado fresco dos concretos com mistura ternária em comparação com os concretos de referência.	373
Tabela 12.24 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos de referência e com mistura ternária, com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).....	374
Tabela 12.25 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com mistura ternária de materiais cimentícios com os respectivos coeficientes de variação (entre parênteses).	376
Tabela 12.26 – Valores médios de índice de vazios, de absorção de água por capilaridade e de massa específica dos concretos com mistura ternária com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).	377
Tabela 12.27 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com mistura ternária.....	380
Tabela 13.1 – Características dos combustíveis utilizados pela indústria do cimento Portland no Brasil em 2004 (IPCC, 1997; MME, 2005).....	385
Tabela 13.2 – Emissão de CO ₂ pela indústria de cimento Portland em 2004.	388
Tabela 13.3 – Emissão de CO ₂ associada à produção de concretos (kg/t).	389

Tabela A.1 – Características granulométricas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída em circuito fechado em contraste com a cinza in natura e com os produtos de moagem em circuito fechado.....	427
Tabela A.2 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.....	428
Tabela A.3 – Parâmetros estatísticos (P.E.) relativos à comparação entre os valores de resistência à compressão da pasta de referência com as pastas compostas por aditivos minerais.....	440
Tabela A.4 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza residual do bagaço.....	441
Tabela A.5 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza ultrafina do bagaço.....	442
Tabela A.6 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza ultrafina da casca de arroz.....	443
Tabela A.7 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza controlada da casca de arroz.....	444
Tabela A.8 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com mistura ternária.....	445

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	Raio da circunferência
A	Al ₂ O ₃
A ₀	Área referente ao sinal de ressonância Q ⁰
A ₁	Área referente ao sinal de ressonância Q ¹
A ₂	Área referente ao sinal de ressonância Q ²
A ₃	Área referente ao sinal de ressonância Q ³
A ₈₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 80% da massa da alimentação
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A _c	Absorção capilar
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
A _c	Área do cilindro
A _{fm}	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
A _{ft}	Sulfoaluminato de cálcio (etringita)
A _m	Volume molar do N ₂ nas condições normais de temperatura e pressão
A _n	Área referente ao sinal de ressonância Q ⁿ
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de variância
AQ	Atividade química (Chapelle modificado)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b	Semi-eixo menor da elipse
B.E.T.	Superfície específica B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller)
BEN	Balanço Energético Nacional
c	Compacidade

C	CaO
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
C _a	Coefficiente de elevação adiabática
CANMET	<i>Canada Centre for Minerals and Energy Technology</i>
CBCP	Companhia Brasileira de Cimento Portland
C _C	Carga circulante
CCA	Cinza da casca de arroz
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (Petrobras)
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CH	Ca(OH) ₂
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
C _{nu}	Coefficiente de não uniformidade
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CV	Cinza volante
d	Distância interplanar
D	Diâmetro do corpo-de-prova
D ₁₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 10% da massa de material
D ₃₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 30% da massa de material
D ₅₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 50% da massa de material
D ₆₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 60% da massa de material
D ₈₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 80% da massa de material
D ₉₀	Tamanho abaixo do qual se encontra 90% da massa de material
d _b	Diâmetro dos corpos moedores
D _r	Diâmetro do produto
D _i	Diâmetro inicial
DIC	Delineamento inteiramente casualizado
D _m	Diâmetro interno da carcaça do moinho
D _p	Diâmetro do poro capilar
e	Semi-eixo maior da elipse
E	Módulo de elasticidade
E _a ^{1h}	Elevação de temperatura na primeira hora de ensaio

E_a	Elevação adiabática da temperatura
E_{cal}	Quantidade de CO ₂ gerada durante a descarbonatação do calcário
E_{com}	Quantidade de CO ₂ gerada durante a queima de combustíveis
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
E_e	Energia específica
$e_{i,j}$	Efeito aleatório, normal e independentemente distribuído
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
E_{poz}	Quantidade de CO ₂ retida na pozolana
E_{tot}	Quantidade de CO ₂ total
F	Fe ₂ O ₃
F_a	Fluxo de liberação de calor
f_c	Resistência à compressão aos 28 dias da argamassa com cimento Portland
f_{c28}	Resistência à compressão do concreto aos 28 dias
f_{cb}	Resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina do bagaço
f_{cc}	Resistência à compressão da pasta com cinza controlada da casca de arroz
f_{cp}	Resistência à compressão aos 28 dias da argamassa com cimento Portland e pozolana
f_{cr}	Resistência à compressão da pasta de referência
f_{cu}	Resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz
F_r	Carga de ruptura
G_p	Grau de polimerização
h	Altura
H	H ₂ O
h_c	Altura da camada de material ao final do ensaio
IAP	Índice de atividade pozolânica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I_n	Corrente elétrica em “n” minutos
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
I_v	Índice de vazios
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K'	<i>Indice de serrage du béton confiné</i> , parâmetro indicativo da compactação do concreto
k_1	Fator de correção para moagem a seco
k_2	Fator de correção para moagem em circuito fechado
k_a	Constante do aparelho de superfície específica Blaine

k_b	Constante de Bond
k_c	Constante do ensaio de penetração acelerada de íons cloreto
k_k	Constante de Kick
k_r	Constante de Rittinger
L	Espessura do corpo-de-prova
LCPC	<i>Laboratoires des Ponts et Chaussées</i>
m	Massa da amostra
m_0	Massa da amostra seca
m_1	Massa do material retido na peneira após ensaio
m_{110}	Massa da amostra seca em estufa a 110°C
m_{950}	Massa da amostra calcinada a 950°C
m_a	Massa da água
M_A	Quantidade de material da alimentação
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
m_i	Massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água
M_i	Índice de moabilidade
M_R	Quantidade de material que retorna do classificador
m_s	Massa do corpo-de-prova seco
m_t	Massa do corpo-de-prova saturado em água
n	Porosidade
N	Número de Avogrado
NBR	Norma Brasileira Registrada
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NM	Norma Mercosul
n_r	Ordem de reflexão
NRMCA	<i>National Ready-Mixed Concrete Association</i>
NUCAT	Núcleo de Catálise (COPPE/UFRJ)
ONU	Organização das Nações Unidas
p	Probabilidade
P	Pressão externa aplicada
P_{80}	Tamanho abaixo do qual se encontra 80% da massa do produto
P.E.	Parâmetros estatísticos
PF	Perda ao fogo
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
Q^{II}	Conectividade tetraédrica do silício
r	Distância do elemento ao prato superior da prensa

R_1	Raio interno
R_2	Raio externo
R^2	Coefficiente de determinação
Ref.	Referência
R_C	Razão de circulação
RMN RAM	Ressonância magnética nuclear com “rotação do ângulo mágico”
r_ϕ	Raio vetor
S	SiO ₂
Š	SO ₃
SE	Superfície específica
S_i	Área superficial do produto
S_p	Área superficial inicial
SP	Aditivo superplastificante
S_x	Tensão na direção x
T	Abertura da malha teste de classificação
Teste F	Teste de significância F
T_f	Temperatura final
t_i	Efeito do tratamento “i”
T_i	Temperatura inicial
t_m	Tempo medido
TMS	Tetrametilsilano
UF	Ultrafina
V_0	Volume de gás adsorvido na monocamada
v_c	Velocidade crítica
W_i	Índice de trabalho
$y_{i,j}$	Valor da característica estudada no tratamento “i” e repetição “j”
∞	Infinito
2θ	Ângulo de Bragg
ΔH	Entalpia
ΔT	Diferença de temperatura
$\Delta T_{\text{máxima}}$	Diferença máxima de temperatura
Γ	Torque
Ω	Velocidade angular
α	Polimorfo de baixa temperatura
β	Polimorfo de alta temperatura

δ	Massa específica
δ_c	Massa específica do concreto
ε_1	Deformação de $5 \cdot 10^{-5}$
ε_2	Deformação correspondente à tensão equivalente a 30% da tensão máxima
ϕ	Ângulo polar
Φ	Ângulo de contato entre líquido e sólido capilar
γ	Tensão superficial do líquido
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação do fluido
η	Viscosidade do ar
λ	Comprimento de onda
μ	Viscosidade plástica
θ	Ângulo de difração
σ_1	Tensão correspondente à deformação de $5 \cdot 10^{-5}$
σ_2	Tensão correspondente a 30% da tensão máxima
σ_c	Tensão de compressão
σ_{\max}	Tensão máxima
σ_t	Resistência à tração por compressão diametral
σ_x	Tensão máxima de tração
σ_y	Tensão máxima de compressão
τ	Tensão cisalhante
τ_0	Tensão cisalhante de escoamento
ψ	Efeito da média geral

1. INTRODUÇÃO

O concreto de cimento Portland é o principal material de engenharia utilizado pelo homem. Desde a antiguidade, misturas contendo água, agregados e compostos aglomerantes têm sido empregadas na construção de estruturas, que resistem, mesmo após milhares de anos, a ações intempéricas diversas. A elevada resistência mecânica, aliada a fatores como custo relativamente baixo, versatilidade de formas e rapidez na construção, garante o uso do concreto em aplicações diversificadas, como edificações, pontes, viadutos, túneis, barragens e pavimentos. Estimativas atuais prevêm uma produção de cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento Portland anualmente no mundo, quantidade suficiente para a produção de mais de 6 km^3 de concreto por ano ou pelo menos 1 m^3 de concreto por habitante (GARTNER, 2004).

Há, no entanto, um desafio a ser enfrentado pela indústria do concreto nos dias atuais, que consiste na coexistência do desenvolvimento tecnológico e da preservação do meio ambiente, principalmente em função dos problemas associados ao cimento Portland, seu principal constituinte. A produção de uma tonelada de cimento consome cerca de 5 GJ de energia (STRUBLE e GODFREY, 2004) e requer aproximadamente 1,7 toneladas de matéria-prima, basicamente composta de calcário e argila. A indústria cimenteira mundial é responsável, ainda, pela emissão de cerca de uma tonelada de dióxido de carbono (CO_2), por tonelada de clínquer produzido, além de outros gases intensificadores do efeito estufa, como CO, CH_4 , NO_x , NO_2 e SO_2 , em proporções menores (MEHTA, 2002). MALHOTRA (2002) estima que cerca de 7% de todo CO_2



antrópico emitido no mundo é devido à produção de cimento Portland, o que representa aproximadamente 1,4 bilhões de toneladas por ano.

O CO₂ emitido pela indústria do cimento Portland é liberado durante a calcinação do calcário e queima de combustíveis fósseis utilizados no processo de fabricação do clínquer. Devido ao alto consumo de cimento em países em desenvolvimento, MALHOTRA (1999) prevê aumentos substanciais nas taxas de emissão de gases intensificadores do efeito estufa associadas à indústria cimenteira, a menos que medidas mitigadoras sejam adotadas. Apenas China, Índia e Brasil, por exemplo, são responsáveis por cerca de 36% de toda a produção mundial de clínquer, descreve o autor.

Dentro deste contexto, nos últimos anos têm-se intensificado os estudos visando redução da produção de clínquer pela indústria cimenteira, ou mesmo substituição parcial do cimento por materiais cimentícios e/ou pozolânicos no concreto. Vários aditivos minerais são empregados atualmente, dentre os quais se destacam a cinza volante, a escória de alto-forno, a sílica ativa, a metacaulinita e a cinza da casca de arroz. Em geral, estes materiais são resíduos de processos industriais ou agroindustriais. A transformação de resíduos em produtos para a indústria do concreto pode reduzir despesas e mitigar o impacto ambiental relativo à disposição e à extração de matérias-primas para a produção de clínquer. Além dos aspectos econômicos e ambientais, não se pode deixar de destacar as vantagens técnicas advindas da incorporação de materiais pozolânicos ao concreto. Várias pesquisas indicam benefícios na reologia, nas propriedades mecânicas e na durabilidade proporcionados pelo emprego de aditivos minerais em concreto (MALHOTRA e MEHTA, 1996; NEVILLE, 1997; MASSAZZA, 1998; SABIR *et al.*, 2001).

A possibilidade de incorporação, pela indústria do concreto, de resíduos agroindustriais merece destaque no Brasil, principalmente em razão dos grandes montantes gerados anualmente. Estudos apontam que cinzas da casca de arroz (MEHTA, 1977; MEHTA, 1978; JAMES e SUBBA RAO, 1996; MALHOTRA e MEHTA, 1996) e do bagaço de cana-de-açúcar (MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000;



PAYÁ *et al.*, 2002), em virtude da presença preponderante de sílica na composição química, apresentam-se como matérias-primas potenciais na produção de cimentos compostos e/ou de aditivos minerais para pastas, argamassas e concretos. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2005), a produção de arroz (em casca) e de cana-de-açúcar na safra de 2004 foi de 13.262.373 e 409.636.390 toneladas, respectivamente. Uma vez que cerca de 4% da massa do arroz e 0,7% da massa da cana-de-açúcar permanecem sob a forma de cinza residual após processos de combustão, o Brasil apresenta um potencial de cerca de 3,4 milhões de toneladas de matéria-prima para a produção de aditivos minerais por ano, distribuídas em todo o território nacional. Portanto, estudos relacionados com a aplicação de cinzas agroindustriais como aditivo mineral são de grande valia, pois possibilitam a produção de concretos com maior resistência e durabilidade e a redução de custos e de impactos ambientais decorrentes da disposição dos resíduos. Em especial, pesquisas sobre incorporação de cinza do bagaço de cana-de-açúcar ao concreto assumem destaque devido ao conhecimento ainda restrito às aplicações em pastas e argamassas.

1.1. Objetivos

Esta pesquisa tem por objetivo principal investigar a viabilidade de utilização de aditivos minerais (substituição de até 40% da massa de cimento Portland), produzidos a partir de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz, em concretos de cimento Portland de resistência convencional ($f_{c28}^* \approx 25$ MPa) e de alto desempenho ($f_{c28} \approx 60$ MPa) de baixo impacto ambiental. A viabilidade de emprego das cinzas residuais agroindustriais é avaliada a partir do comportamento de concretos confeccionados no que concerne à durabilidade e a características reológicas, mecânicas

* f_{c28} : resistência média à compressão do concreto após 28 dias de cura.



e térmicas. Com isso, pretende-se contribuir para o desenvolvimento das pesquisas relacionadas com o emprego de cinzas residuais da casca de arroz, além de demonstrar, com amplo programa de ensaios, a aplicabilidade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo mineral.

Para o alcance do objetivo principal, quatro objetivos específicos são definidos. O primeiro consiste na produção, em laboratório, de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz a partir de diferentes configurações de moagem de subprodutos agroindustriais. As diferenças entre as configurações de moagem contemplam: tipos de moinhos (rotativo e vibratório); corpos moedores (esferas de aço e cilindros curtos de alumina) e tempos de moagem (entre 8 min e 960 min).

O segundo objetivo específico diz respeito à produção de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz com alto teor de sílica amorfa, elevada superfície específica e reduzido teor de carbono em processos de queima monitorados em laboratório. Neste caso, as queimas em forno resistivo são distintas com relação à temperatura máxima (entre 400°C e 900°C) e aos patamares de queima (tempos de residência de 3 h e 6 h).

A avaliação da hidratação, estrutura porosa e resistência à compressão de pastas de cimento Portland com cinzas agroindustriais, ultrafinas e de elevada reatividade, consiste no terceiro objetivo específico da tese. A avaliação compreende ensaios de difração de raios X, de ressonância magnética nuclear, de microscopia eletrônica de varredura, de porosimetria por intrusão de mercúrio e de resistência à compressão no tempo.

Por fim, o quarto objetivo visa o estudo da redução de emissão de dióxido de carbono em decorrência da incorporação das cinzas agroindustriais ao concreto com base na metodologia do *International Panel on Climate Change* da Organização das Nações Unidas (ONU).



1.2. Organização da Tese

O trabalho encontra-se organizado em 13 capítulos além do Capítulo 1 de introdução ao tema. No capítulo 2, apresenta-se uma revisão sobre aspectos históricos do desenvolvimento do cimento Portland, assim como de sua produção, composição e hidratação.

No Capítulo 3, tem-se a descrição de características físico-químicas associadas aos aditivos minerais usualmente aplicados em concreto. Os principais efeitos produzidos pelos aditivos quando incorporados ao concreto, como efeitos físicos e reações pozolânicas, são destacados.

Em virtude da importância histórica da cana-de-açúcar na economia brasileira, apresenta-se no Capítulo 4 uma breve descrição da indústria sucroalcooleira, bem como das características da cana-de-açúcar e do bagaço gerado após a extração do caldo. Além disso, discorre-se sobre as características físico-químicas da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e sobre o emprego deste material em pastas e argamassas de cimento Portland.

No Capítulo 5, apresenta-se uma breve descrição do setor arrozeiro, bem como as características mais relevantes do arroz, da casca de arroz e, principalmente, da cinza da casca de arroz. Também são apresentados, neste capítulo, resultados de pesquisas sobre a produção de pozolanas a partir da casca de arroz e as principais propriedades de concretos confeccionados com tais materiais.

O Capítulo 6 descreve aspectos gerais de moagem, além de detalhes sobre circuitos de moagem, leis de cominuição e tipos de moinhos, com destaque para os moinhos empregados neste trabalho: rotativo de bolas, vibratório, planetário e de martelos.



Os métodos de ensaios, utilizados na caracterização física, química e mecânica dos materiais, das pastas, das argamassas e dos concretos, são descritos no Capítulo 7.

No Capítulo 8, são apresentados detalhes sobre coleta e caracterização do bagaço de cana-de-açúcar, da casca de arroz, das cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz (coletadas de unidades de co-geração de energia), além de materiais complementares utilizados no estudo, como cimento Portland, agregados, quartzo ultrafino, aditivo superplastificante e água.

O Capítulo 9, por sua vez, descreve os detalhes metodológicos utilizados na produção, caracterização e seleção dos aditivos minerais a partir de processos de queima e moagem controlados. Com relação à queima, é apresentado estudo com diferentes tratamentos térmicos em forno resistivo. Quanto à moagem, são mostrados os diferentes procedimentos de moagem em circuito aberto: moagem convencional em moinho de bolas rotativo e moagem ultrafina em moinho vibratório. Consta ainda no capítulo a seleção das cinzas para a aplicação em pastas e concretos por meio de critérios de atividade pozolânica e de consumo de energia elétrica.

O Capítulo 10 apresenta as metodologias utilizadas para dosagem e produção das pastas e concretos, além do plano estatístico adotado na análise dos resultados experimentais. No caso específico dos concretos, é descrita a metodologia de dosagem baseada no Modelo de Empacotamento Compressível, proposto por DE LARRARD (1999a).

No Capítulo 11, apresentam-se os resultados do estudo de hidratação ao longo do tempo das pastas confeccionadas com cinzas agroindustriais. Os resultados apresentados referem-se a misturas anidras e pastas com tempos de cura entre 24 horas e 90 dias, avaliadas através de técnicas analíticas e de ensaios de resistência à compressão.

O Capítulo 12 apresenta a avaliação dos 22 concretos de resistência convencional e de alto desempenho confeccionados com as cinzas selecionadas no que



concerne ao comportamento reológico, no estado fresco, e a propriedades mecânicas, térmicas e durabilidade no estado endurecido. Os resultados da avaliação dos concretos com aditivos minerais são confrontados com os de misturas de referência, isto é, concretos compostos exclusivamente por cimento Portland como material cimentício. As misturas são avaliadas, no estado fresco, por ensaios de abatimento do tronco de cone e em reômetro. No estado endurecido, mostram-se resultados de ensaios conduzidos após 28 dias de cura, como: resistência à compressão (também avaliado aos 7, 90 e 180 dias), módulo de elasticidade, deformação de pico, resistência à tração por compressão diametral, índice de vazios, absorção capilar de água (até 1.650 horas) e penetração acelerada de íons cloreto. Após 180 dias de cura, a estrutura porosa dos concretos é investigada através de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio. Para concretos de resistência convencional, apresentam-se, ainda, resultados de ensaios de elevação da temperatura em calorímetro adiabático.

O Capítulo 13 descreve a metodologia de cálculo de emissão de CO₂ e apresenta a avaliação da emissão com base na produção de cimento Portland no Brasil e no emprego de concretos compostos por cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz (em misturas ternárias com cimento Portland).

O Capítulo 14 apresenta as conclusões do trabalho assim como sugestões para futuras pesquisas.

Por fim, em anexo são apresentados detalhes sobre: o estudo da exposição de concretos à solução de sulfato de magnésio (Anexo A); a cominuição da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em circuito fechado, com moinho de martelos em escala semi-industrial (Anexo B), a dosagem dos concretos com o programa computacional *Betonlab Pro2*[®] (Anexo C); e os parâmetros estatísticos do modelo de Delineamento Inteiramente Casualizado utilizados na avaliação dos resultados das pastas e dos concretos (Anexo D).

2. CIMENTO PORTLAND

2.1. Histórico

A utilização de materiais com propriedades cimentantes remonta à antiguidade, porém são imprecisas as informações a respeito das primeiras edificações construídas com algum material cimentício. Monumentos como as ruínas do Império Romano e as pirâmides do Egito comprovam o emprego de uma espécie de argamassa, composta de areia e gesso calcinado, utilizada para o assentamento de blocos rochosos. Gregos e romanos utilizavam em suas construções um composto proveniente da queima de gesso impuro, calcário e cinzas vulcânicas que também possuía propriedades aglomerantes. O apogeu das construções romanas é alcançado com a execução do Pantheon (Figura 2.1), construído entre 118 e 126 d.C., cujas paredes estruturais, de até 6 m de espessura, foram confeccionadas com concreto composto por cinzas vulcânicas. A sua cúpula, em forma de semi-esfera com 43,4 m de diâmetro, foi construída com uma mistura de cal, cinzas vulcânicas e pedra-pomes como agregado leve (BLEZARD, 1998). Tendo em vista que as composições desses aglomerantes eram mantidas em segredo, seu emprego reduziu-se junto com o declínio das civilizações grega e romana (KLEMM, 1989).



O desenvolvimento de um material semelhante ao que mais tarde viria a ser denominado de cimento Portland somente ocorreu em meados do século XVIII quando o engenheiro inglês John Smeaton obteve, a partir de calcário e argila, um aglomerante muito superior ao composto com calcário puro. O Farol de Eddystone (Figura 2.2-a) foi construído com este cimento na cidade de Cornwall, Inglaterra, no período de 1756 a 1793. Em 1796, o inglês James Parker patenteou um cimento hidráulico natural, obtido a partir da calcinação e moagem de nódulos de calcário impuro contendo argila, denominado de cimento Romano (KLEMM, 1989).

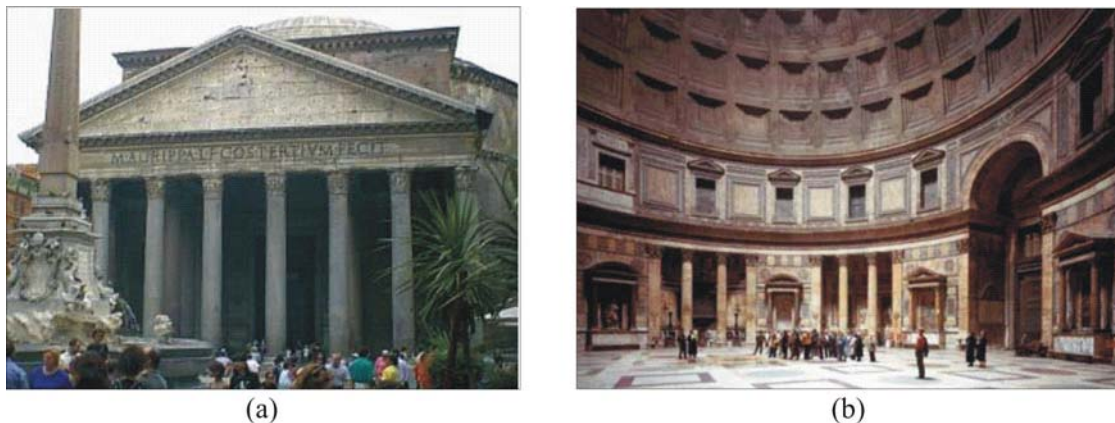


Figura 2.1 – O Pantheon romano (a) é uma magnífica edificação construída entre 118 e 126 d.C. com o emprego de concreto – vista do seu interior (b).

(Fonte: KSU, 2004).

A denominação cimento Portland se deve a Joseph Aspdin que, em 1824, recebeu na Inglaterra a patente do cimento obtido a partir da queima, em elevadas temperaturas, de calcário e argila finamente moídos e misturados. Aspdin denominou esse aglomerante de cimento Portland em razão de sua semelhança, uma vez enrijecido, com rochas calcárias da Península de Portland, localizada no sul da Inglaterra. A Figura 2.2-(b) mostra o forno de cimento Portland, construído em alvenaria e utilizado por Joseph Aspdin entre 1847 e 1850 em Leeds, Inglaterra. Este é o mais antigo forno de cimento Portland existente no mundo.

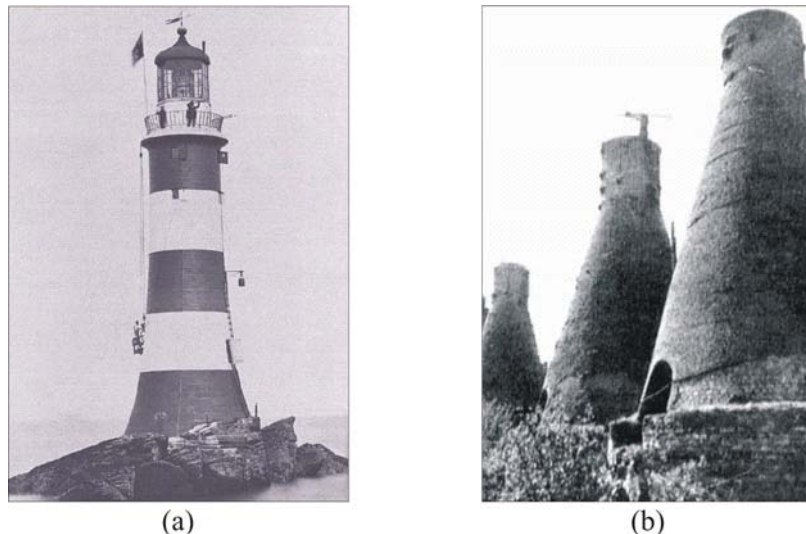


Figura 2.2 – Dois importantes registros do desenvolvimento do cimento Portland: Farol de Eddystone (a), construído em Cornwall, Inglaterra, de 1756 a 1793, com uso de cimento desenvolvido por John Smeaton; e fornos de cimento Portland (b) utilizados por Joseph Aspdin entre 1847 e 1850, em Leeds, Inglaterra.

(Fonte: DARTFORD MUSEUM, 2003).

Atualmente, o cimento Portland é o principal material de construção empregado pelo homem. O concreto, material composto basicamente de cimento Portland, agregados naturais e água em diferentes composições e formas, representa, em conjunto com o aço, a base da engenharia estrutural moderna. Segundo dados do OFICEMEN (2005), a produção mundial de cimento Portland em 2004 foi de 2.188,6 milhões de toneladas. Os principais produtores, em ordem decrescente, foram China, Índia, Estados Unidos e Japão, que produziram aproximadamente 57% de todo cimento utilizado no planeta.

A primeira fábrica a produzir cimento Portland em larga escala no Brasil foi a Companhia Brasileira de Cimento Portland (CBCP), localizada em Perus, São Paulo, no ano de 1926, apesar de existirem produções localizadas desde o final do século XIX. O Brasil produziu, no ano de 2004, cerca de 34,4 milhões de toneladas (SNIC, 2005). Quanto ao consumo regional, a região Sudeste concentrou 47,6% da produção. A região Nordeste produziu, no mesmo ano de 2004, 19,9% do total, enquanto as regiões Sul,



Centro-oeste e Norte produziram 17,0%, 11,8% e 3,6%, respectivamente. As cinco principais unidades produtoras da Federação foram Minas Gerais (22,2%), São Paulo (15,1%), Paraná (11,8%), Rio de Janeiro (6,9%) e o Distrito Federal (6,1%) (SNIC, 2005).

2.2. Produção e Composição

Para a produção do cimento Portland são empregados materiais carbonáticos, oriundos de calcário e gesso, além de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), encontradas facilmente em argilas e xistos. O processo de fabricação do cimento consiste essencialmente na moagem da matéria-prima, na mistura em proporções adequadas e na queima em forno rotativo até a temperatura em torno de 1450°C . Nesta temperatura, o material sofre uma fusão incipiente e forma pelotas, denominadas de clínquer.

O clínquer é resfriado e cominuído em conjunto com pequena quantidade de gesso e materiais corretivos, em moinho rotativo, até uma granulometria bem fina, geralmente menor que $75\ \mu\text{m}$ (NEVILLE, 1997). A homogeneização e a moagem das matérias-primas podem ser feitas tanto em água (via úmida) quanto a seco (via seco). O processo por via úmida é mais antigo e, devido ao elevado consumo energético necessário para eliminar a água, encontra-se em desuso (COUTINHO, 1997). A função dos materiais corretivos, como areia, bauxita e minério de ferro, é suprir o clínquer de elementos não disponíveis nas matérias-primas principais. Após a moagem, o cimento é acondicionado em silos até a expedição final. A Figura 2.3 apresenta fluxograma básico de produção de cimento Portland por via seca, com emprego de carvão como combustível, que permite uma melhor visualização de todo o processo produtivo.

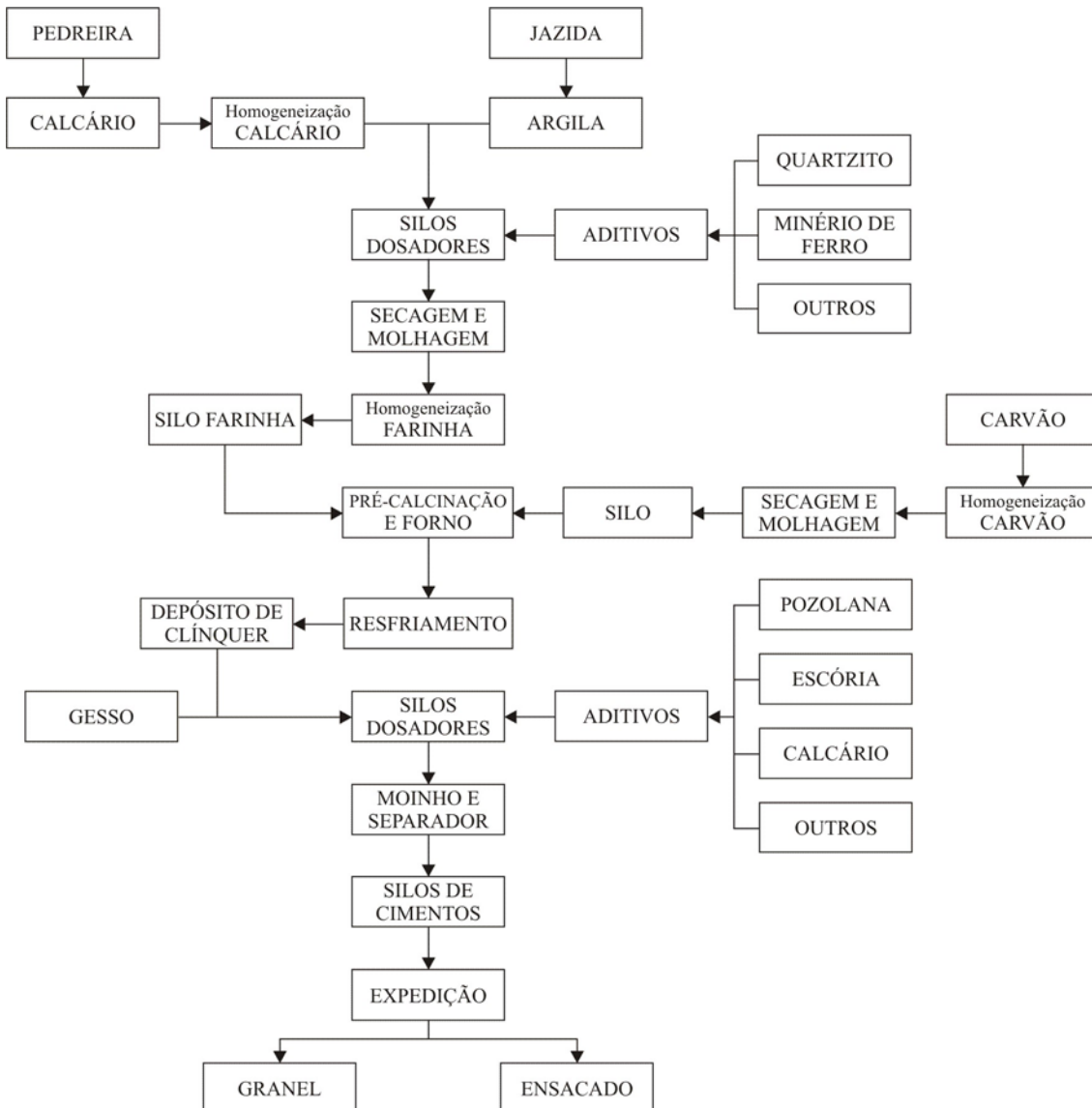


Figura 2.3 – Fluxograma básico de produção de cimento Portland por via seca (NEVILLE, 1997).

Nas etapas de queima e resfriamento ocorrem, respectivamente, reações de estado sólido entre as fases constituintes do clínquer e transformações mineralógicas que determinam a composição final do cimento. Os principais componentes do cimento Portland são: silicato tricálcico (C_3S^*), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico

* Notação utilizada na química do cimento: CaO: C; SiO_2 : S; Al_2O_3 : A; Fe_2O_3 : F; H_2O : H; SO_3 : Š.



(C₃A) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) – Tabela 2.1. Outros compostos também podem ocorrer, como periclásio, sulfatos alcalinos e cal livre, porém em menor quantidade.

Tabela 2.1 – Compostos principais do cimento Portland.

Nome do composto	Composição	Abreviação
Silicato tricálcico (<i>alita</i>)	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico (<i>belita</i>)	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico (<i>ferrita</i>)	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

2.3. Reações de Hidratação

As reações químicas entre os silicatos e aluminatos com a água são denominadas de reações de hidratação do cimento e ocorrem quase instantaneamente, à medida que se adiciona água ao cimento Portland. As reações de hidratação se processam, com relação ao tempo, sob mecanismos distintos. Nos estágios iniciais, a hidratação ocorre por dissolução-precipitação, mecanismo que envolve a dissolução de compostos anidros, formação de hidratos na solução e, devido às suas baixas solubilidades, precipitação dos produtos hidratados. Em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica se torna restrita, a hidratação pode ocorrer por reações no estado sólido, denominadas topoquímicas** (MEHTA e MONTEIRO, 1994; ODLER, 1998).

Uma vez que o cimento Portland é formado por uma mistura heterogênea, o processo de hidratação consiste na ocorrência de reações simultâneas dos compostos

** Reações topoquímicas são definidas como reações químicas em que a fase sólida formada na reação ocupa o espaço ocupado anteriormente por um dos reagentes originais (SKALNY *et al.*, 2002).



anidros com a água. Contudo, para um melhor esclarecimento sobre as mudanças físicas e químicas ocorridas durante a hidratação, as reações das diferentes fases serão discutidas separadamente. De acordo com ODLER (1998), o silicato tricálcico (C_3S) apresenta rápida hidratação e desprende uma quantidade média de calor quando comparado com as outras fases. A hidratação do C_3S gera um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e cristais de hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ (CH). O C_3S é responsável pela resistência inicial da pasta endurecida e também pelo aumento de sua resistência final. Já o silicato dicálcico (C_2S), que desprende uma quantidade pequena de calor durante sua lenta hidratação, é responsável pelo aumento de resistência nas idades avançadas e produz C-S-H e hidróxido de cálcio em menor volume, em comparação com o C_3S . As Equações (2.1) e (2.2) descrevem as reações de hidratação do C_3S e C_2S , respectivamente, com valores de entalpia (ΔH^*).



O silicato de cálcio hidratado possui baixa cristalinidade e nem sempre apresenta a composição exata de $C_3S_2H_3$. As relações C : S e H : S são variáveis e dependem de fatores como concentração de cálcio na fase aquosa, temperatura, presença de aditivos e grau de hidratação (MICHAX *et al.*, 1990). Por esta razão, utiliza-se a notação C-S-H, que caracteriza a estequiometria não definida do composto.

O C_2S se apresenta de cinco formas cristalográficas diferentes: α - C_2S , α_L '- C_2S , α_H '- C_2S , β - C_2S e γ - C_2S . Ao contrário do que ocorre com o C_3S , os polimorfismos do C_2S apresentam estruturas cristalinas nitidamente diferentes (TAYLOR, 1997). O β - C_2S é

* O sinal negativo no valor da entalpia indica uma reação exotérmica.



a modificação mais importante, por ser uma fase metaestável que se mantém presente no clínquer devido às condições de resfriamento dos cimentos comerciais.

Como nos silicatos, o primeiro passo da hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) ocorre com reações entre a superfície dos compostos anidros e a água. Porém, ao contrário dos silicatos, não há precipitação dos compostos hidratados sobre a superfície das partículas. Com isso, o C_3A reage rapidamente com a água, liberando grande quantidade de calor, e chega a uma estrutura cristalina estável após formar composições intermediárias. A fim de retardar, ou pelo menos inibir parcialmente as reações extremamente rápidas do C_3A , normalmente adiciona-se compostos a base de sulfato de cálcio (em geral, gipsita), que formam sulfoaluminato de cálcio (etringita, $C_6A\check{S}_3H_{32}$) ao reagirem com o C_3A , como indica Equação (2.3).



Os cristais de etringita se depositam na superfície das partículas de C_3A que ainda não reagiram e formam uma camada de baixa permeabilidade, que impede a rápida hidratação do composto. Após um intervalo de tempo, a camada protetora de etringita se rompe devido à pressão de cristalização e, conseqüentemente, as reações iniciam-se novamente até que todos os sulfatos solúveis tenham reagido com o C_3A disponível (YOUNG *et al.*, 1998). A etringita é geralmente o primeiro composto a formar-se devido à elevada relação sulfato-aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Este composto é altamente instável e se converte em cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_4A\check{S}H_{12}$) em forma de placas hexagonais. A Equação (2.4) ilustra esta reação. Partículas de C_3A não hidratadas nas idades iniciais podem formar ainda aluminatos de cálcio hidratados, como mostra a Equação (2.5). Contudo, as fases de aluminatos de cálcio hidratados são metaestáveis e eventualmente convertem para estruturas mais estáveis (C_3AH_6), conforme Equação (2.6). Em condições normais de temperatura e pressão, essa reação ocorre em poucos dias.



O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) também se hidrata rapidamente (semelhante ao C_3A), mas exerce pouca influência sobre as propriedades da pasta. O termo C_4AF não indica um composto químico, mas uma solução ternária de composição variável e frequentemente não definida. Os compostos que se formam pela hidratação da fase férrica não são facilmente distinguíveis dos normalmente obtidos pela hidratação do C_3A (MEHTA e MONTEIRO, 1996). A Equação (2.7) representa a reação da ferrita com o hidróxido de cálcio (YOUNG *et al.*, 1998).



Todas as reações de hidratação são exotérmicas, de forma que é possível monitorar as taxas de reação através da quantidade de calor liberado em função do tempo de reação. Sendo assim, o processo de hidratação pode ser dividido nos cinco estágios mostrados na Figura 2.4 (YOUNG *et al.*, 1998) e discutidos a seguir.

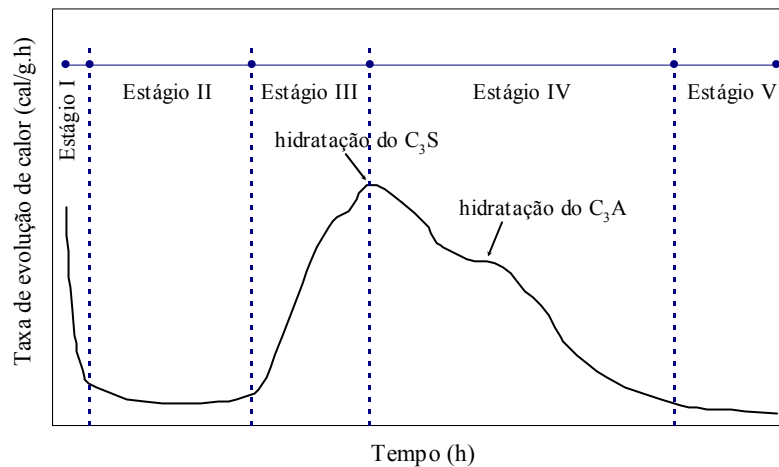


Figura 2.4 – Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (YOUNG et al., 1998).

ESTÁGIO I – Período de pré-indução

No período de pré-indução o calor é rapidamente liberado durante a dissolução de espécies iônicas e formação de fases hidratadas. Sulfatos alcalinos presentes no cimento são dissolvidos completamente, em poucos segundos, e liberam íons K^+ , Na^+ e SO_4^{-2} . O sulfato de cálcio dissolve-se até a saturação e contribui com íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} adicional. Nesta etapa ocorre hidratação do C_3S , com precipitação de uma camada de C-S-H na superfície da partícula de cimento. Como a relação C : S do produto hidratado é menor que a do C_3S , a hidratação deste composto está associada ao aumento da concentração de íons Ca^{+2} e OH^- na fase líquida. Ao mesmo tempo, íons silicatos se incorporam a esta última, embora suas concentrações permaneçam muito baixas. A fração de C_3S hidratada no período de pré-indução é baixa, normalmente entre 2% e 10% (ODLER, 1998).

Neste estágio somente uma fração pouco significativa do β - C_2S reage, forma C-S-H e contribui com íons Ca^{+2} e OH^- para a fase líquida (GARTNER e GAIDIS, 1989). Concomitantemente, a etringita é formada pela dissolução do C_3A e reação com os íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} , presentes na fase líquida, conforme detalhamento anterior. A quantidade de C_3A que hidrata no período de pré-indução varia entre 5% e 25%, de acordo com o



tipo de cimento. O C_4AF reage de forma similar. As rápidas reações de hidratação são retardadas devido à deposição de uma camada de produtos hidratados sobre a superfície das partículas de cimento Portland.

ESTÁGIO II – Período de indução

O período de indução ou dormência (estágio II na Figura 2.4) é caracterizado por taxas de reações reduzidas. A concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida alcança seu máximo e começa a declinar. A concentração de SO_4^{-2} permanece constante neste período, pois a fração consumida na formação de etringita é repostada pela dissolução do sulfato de cálcio. A hidratação do $\beta-C_2S$ ainda é pouco significativa.

ESTÁGIO III – Período de aceleração

Neste período, as taxas de reação novamente aumentam, principalmente devido à hidratação do C_3S (estágio III na Figura 2.4). Uma evidente hidratação do $\beta-C_2S$ também ocorre neste período (ODLER, 1998). Cristais de hidróxido de cálcio precipitam na fase líquida e ao mesmo tempo a concentração de Ca^{+2} declina gradualmente. O sulfato de cálcio dissolve-se totalmente e, desta forma, a concentração de SO_4^{-2} na fase líquida diminui, em função da formação de etringita e adsorção de SO_4^{-2} à superfície do C-S-H formado. A expressiva e rápida formação de compostos hidratados promove o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e diminuição acentuada da porosidade.

ESTÁGIOS IV e V – Período de pós-aceleração

Nesta etapa da hidratação, as taxas das reações reduzem gradualmente. A fase C-S-H continua a ser formada, tanto pela hidratação do C_3S quanto do $\beta-C_2S$. A contribuição do $\beta-C_2S$ nesse processo aumenta com o tempo e, conseqüentemente, a taxa de formação de hidróxido de cálcio diminui. A indicação da hidratação do C_3A na Figura 2.4 representa o momento em que o sulfato de cálcio se esgota e a etringita



formada pela hidratação nas primeiras idades reage com o C_3A adicional e $C_2(A,F)$ para formar monossulfoaluminato de cálcio, o que vem caracterizar o estágio IV.

Finalmente no estágio V, há uma gradual densificação da microestrutura formada, fruto do progressivo preenchimento dos poros existentes entre as partículas de cimento Portland. Ressalta-se que as lentas reações das fases $\beta-C_2S$ e C_4AF não contribuem de forma significativa para a curva de liberação de calor (Figura 2.4), exceto no estágio I. A Tabela 2.2 apresenta valores médios, propostos por YOUNG *et al.* (1998), para as características dos componentes sólidos de pastas de cimento Portland endurecidas.

Tabela 2.2 – Características dos compostos sólidos de pastas de cimento Portland endurecidas (YOUNG *et al.*, 1998).

Material	Fração volumétrica (%)	Massa específica (kg/m^3)	Dimensão média (μm)	Superfície específica (m^2/g)	Morfologia e cristalinidade
C-S-H	65	2.000	raio < 1 espessura ~ 0,01	400	Folhas irregulares, amorfas e microporosas
CH	20	2.250	raio - 100 espessura - 10	~ 0,5	Placas hexagonais grossas e cristalinas
$C_4A\check{S}H_{12}$	10	1.950	raio ~2 espessura - 0,1	~ 2	Placas irregulares muito finas que aglomeram-se em “rosetas”; razoavelmente cristalinas.
Cimento não hidratado	5	3.150	~ 1	0,1	Morfologia dos grãos originais de cimento

Uma visão global do processo de hidratação pode ser visualizada pela descrição esquemática dos produtos gerados pela hidratação do cimento Portland e a microestrutura formada, ilustrada na Figura 2.5 (YOUNG *et al.*, 1998). Observa-se que a redução da porosidade é acompanhada pela formação de uma matriz contínua de C-S-H, na qual estão incorporados grãos de cimento Portland não hidratados, microcristais de



monossulfaluminatos de cálcio e cristais de hidróxido de cálcio. Destaca-se o intervalo correspondente à pega da pasta que, em termos gerais, refere-se à mudança progressiva do estado fluido para uma estrutura rígida. Denomina-se início da pega o instante em que a massa começa a perder sua consistência pastosa. Quando a mistura deixa de ser deformável e se transforma em massa rígida, tem-se o fim da pega e o início do endurecimento (COUTINHO, 1997).

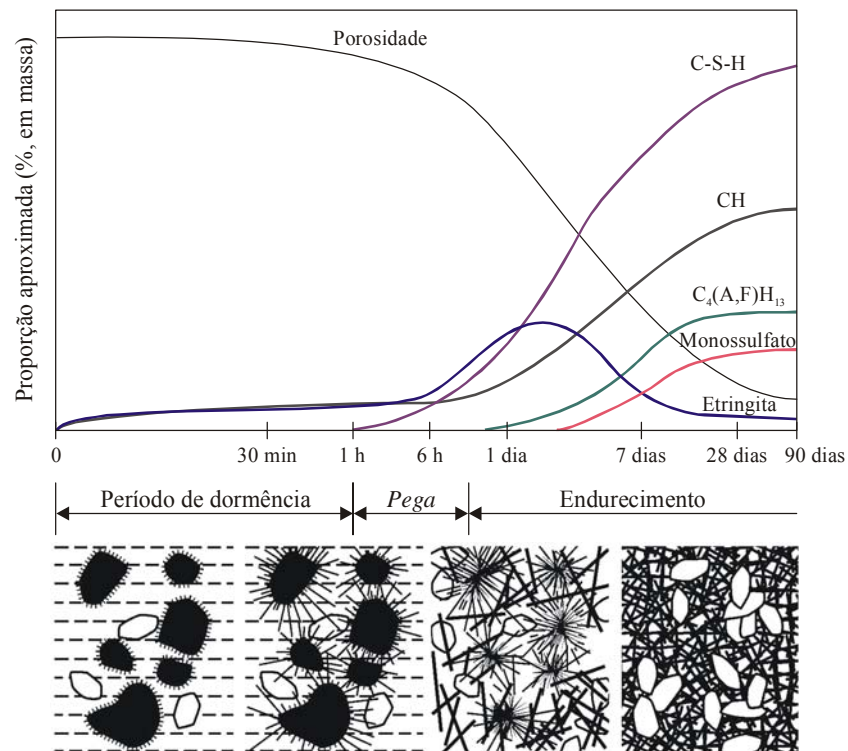


Figura 2.5 – Representação esquemática dos produtos das reações e microestrutura que se desenvolve durante a hidratação do cimento Portland (adaptado de YOUNG et al., 1998).

Um dos primeiros avanços no sentido de melhor compreender o processo de hidratação do cimento Portland foi, inegavelmente, a análise em separado do comportamento exibido pelas diversas fases do clínquer em pastas hidratadas. A Figura 2.6-(a), por exemplo, apresenta as taxas de hidratação dos diferentes compostos em estado puro. No gráfico representado na Figura 2.6-(b), por outro lado, reproduzem-se as curvas de resistência à compressão apresentadas por pastas contendo os componentes



isolados. Observa-se que o C_3S contribui principalmente para a evolução da resistência nas semanas iniciais, enquanto a influência do C_2S é significativa somente em idades avançadas. As fases C_3A e C_4AF exercem pouca influência sobre a resistência. A análise desses parâmetros em conjunto permite observar as diferentes contribuições das fases que formam o clínquer para as resistências mecânicas do produto hidratado.

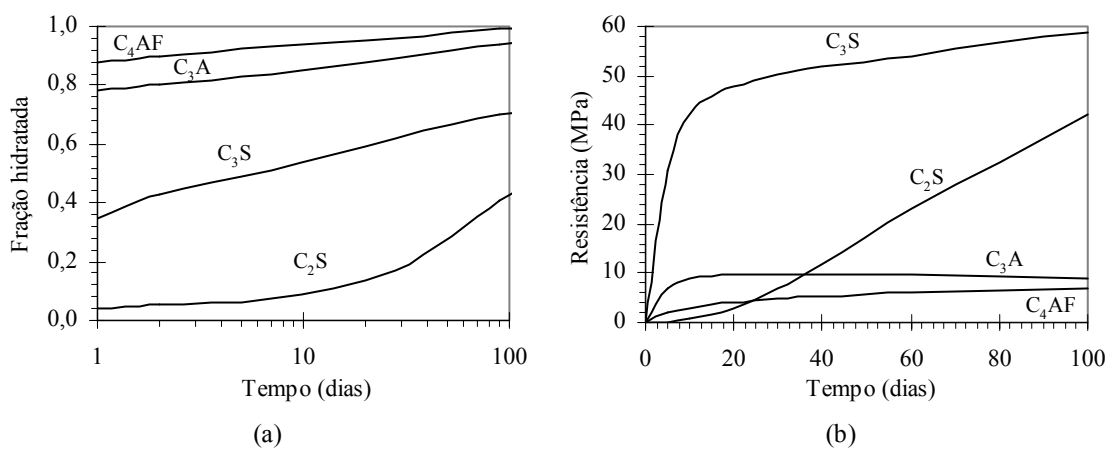


Figura 2.6 – Análise em separado das diversas fases do cimento Portland com vistas à evolução da hidratação (a) – NEVILLE (1997), e à resistência à compressão (b) – YOUNG et al. (1998).

2.4. Classificação da ABNT

O cimento Portland pode ser constituído somente por clínquer e por substância reguladora de pega, no que se denomina cimento Portland comum. Entretanto, outros materiais podem ser utilizados em conjunto com o clínquer na produção dos cimentos com adições. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) classifica o cimento Portland em diferentes tipos de acordo com os seus componentes e propriedades. A classe do cimento, que caracteriza sua resistência mínima potencial aos 28 dias, é dividida em três níveis: 25 MPa, 32 MPa e 40 MPa. A Tabela 2.3 apresenta a classificação dos cimentos comercializados no Brasil.



Tabela 2.3 – Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Nome Técnico	Sigla
Cimento Portland comum	CP I
Cimento Portland comum com adição	CP I-S
Cimento Portland composto com escória	CP II-E
Cimento Portland composto com pozolana	CP II-Z
Cimento Portland composto com filer	CP II-F
Cimento Portland de alto-forno	CP III
Cimento Portland pozolânico	CP IV
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V
Cimento Portland resistente a sulfatos	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo RS
Cimento Portland de baixo calor de hidratação	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC
Cimento Portland branco estrutural	CPB
Cimento Portland branco	CPB*
Cimento para poços petrolíferos	CPP

* O cimento Portland branco não estrutural não apresenta indicação referente à classe.

A escolha do tipo de cimento é função da disponibilidade de mercado e, sobretudo, das propriedades que se deseja do produto cimentício. Para cada situação específica de projeto devem ser avaliadas condições de aplicação e cura, cronograma de execução e o que mais se fizer necessário para que o cimento escolhido seja o mais adequado para garantir a vida útil da estrutura. A Associação Brasileira de Cimento Portland, através do BT-106 (ABCP, 1999), retrata a evolução média da resistência à compressão dos principais tipos de cimento Portland até os 28 dias de cura (Figura 2.7), um importante parâmetro utilizado na seleção de um tipo de cimento Portland para uma aplicação específica.

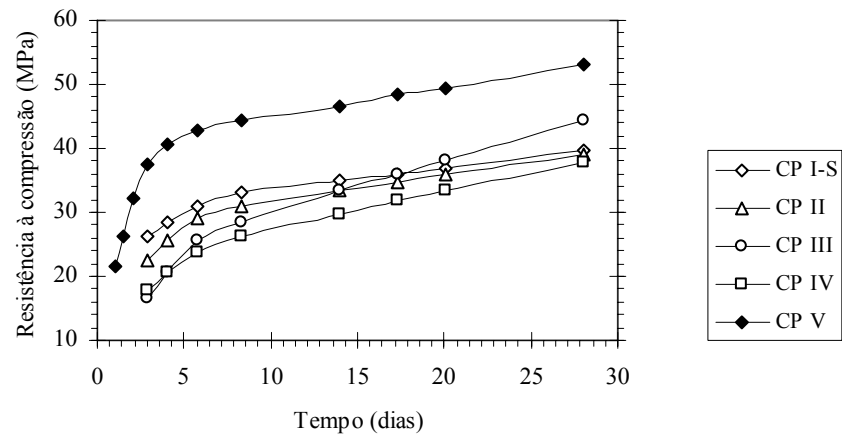


Figura 2.7 – Evolução da resistência média à compressão dos principais tipos de cimento Portland produzidos no Brasil (ABCP, 1999).

3. ADITIVOS MINERAIS

3.1. Aspectos Gerais

A NBR 11172 (1990) recomenda a utilização do termo “adição” para designar “*produto de origem mineral adicionado aos cimentos, argamassas e concretos, com a finalidade de alterar suas características*” e do termo “aditivo” para “*produto químico adicionado em pequenos teores às caldas, argamassas e concretos com a finalidade de alterar suas características no estado fresco e/ou no endurecido*”. Apesar desta distinção, neste trabalho optou-se pelo emprego do termo “aditivo mineral” para denominar os produtos de origem mineral, por entender que o vocábulo “adição” é melhor aplicado quando se refere ao ato ou efeito de adir (FERREIRA, 1999), enquanto o termo “aditivo” é melhor empregado para designar o produto que se adita. Esta abordagem está de acordo com MALHOTRA e MEHTA (1996), que empregam o termo “aditivo mineral” (*mineral admixture*) para classificar o material pozolânico ou cimentício utilizado como um constituinte do concreto. Quando o material pozolânico ou cimentício é incorporado ao clínquer para a produção de cimentos Portland compostos, os autores utilizam a designação “adição mineral” (*mineral addition*).

Desta forma, aditivos minerais podem ser definidos como materiais utilizados conjuntamente com o cimento Portland com o objetivo de proporcionar um desempenho



tecnológico diferenciado a produtos cimentícios. Em alguns casos, pode haver redução dos custos de produção em função da substituição de uma parcela de clínquer por materiais energeticamente menos nobres, uma vez que os aditivos minerais são obtidos normalmente a partir de resíduos industriais ou agroindustriais. Além dos benefícios tecnológicos e econômicos em alguns casos, o uso de aditivos minerais pode reduzir impactos ambientais, tendo em vista o aproveitamento de resíduos, a preservação das jazidas de calcário e argila e a menor emissão de CO₂ e outros gases intensificadores do efeito estufa (CO, CH₄, NO_x, NO₂ e SO₂), gerados durante a fabricação do cimento Portland.

De forma geral, pode-se atribuir a efeitos físicos e químicos as mudanças nas propriedades de produtos cimentícios confeccionados com aditivos minerais. Os efeitos físicos podem ser divididos em três: diluição do cimento Portland, efeito filer e nucleação. A diluição é um efeito adverso proporcionado pela substituição de uma parcela do cimento pelo aditivo mineral. Este efeito é equivalente ao aumento da relação água-cimento e é inversamente proporcional ao teor de substituição. Naturalmente, menos cimento implica menos produtos formados pelas reações de hidratação (LAWRENCE *et al.*, 2003).

O efeito filer é conseqüência da maior compacidade conferida à mistura pela inclusão de partículas finas e ultrafinas do aditivo mineral. O esquema apresentado na Figura 3.1 possibilita a visualização do efeito filer, através da ação conjunta de um aditivo mineral de elevada finura, um aditivo químico superplastificante*, cimento Portland e água. Inicialmente, tem-se uma pasta contendo somente água e cimento (Figura 3.1-a) cujas partículas encontram-se aglomeradas em função de forças atrativas de origem eletrostática (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Neste caso, a probabilidade de formação de grandes vazios capilares é grande e a quantidade de grãos de cimento não hidratados

* Os superplastificantes consistem de tensoativos aniônicos de cadeia longa e massa molecular elevada que são adsorvidos às partículas de cimento Portland, conferindo uma forte carga elétrica negativa às mesmas. Este fenômeno auxilia na redução da tensão superficial da água circundante e no aumento considerável da fluidez do sistema (MEHTA e MONTEIRO, 1994).



tende a ser significativa. O emprego de aditivo superplastificante promove a defloculação e dispersão das partículas de cimento, o que contribui para sua completa hidratação (Figura 3.1-b). A incorporação do aditivo mineral à pasta (Figura 3.1-c), por sua vez, possibilita o preenchimento dos vazios entre as partículas de cimento disperso, o que promove aumento na compacidade da mistura e, conseqüentemente, refinamento da rede porosa. Teoricamente, partículas muito finas de cimento Portland poderiam proporcionar o mesmo efeito físico apresentado pelas partículas de aditivo mineral, porém elas dissolvem-se rapidamente quando em contato com a água, o que torna ineficiente o efeito de densificação da mistura (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

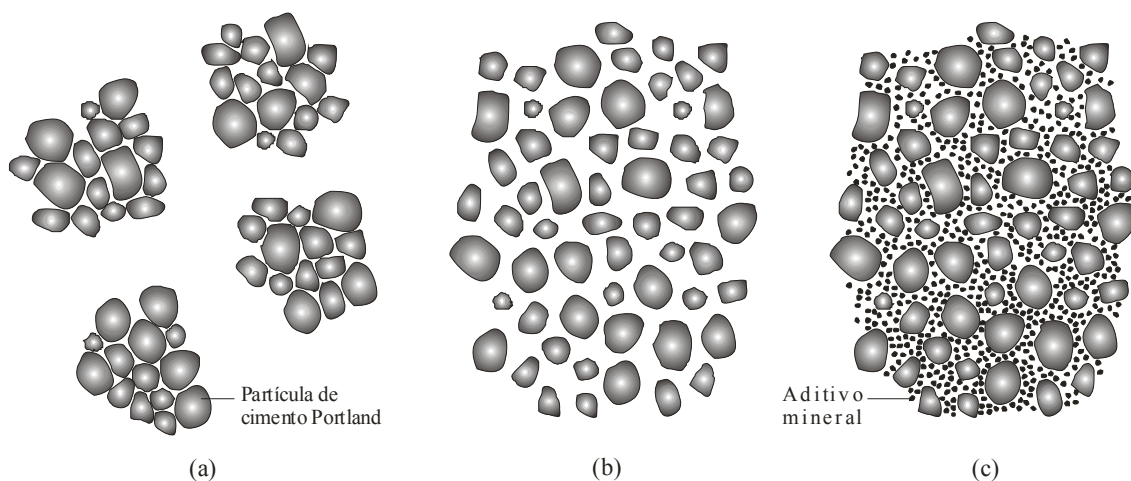


Figura 3.1 – Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivo superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c).

O terceiro efeito físico diz respeito aos mecanismos de nucleação heterogênea promovidos pelos aditivos minerais. Como a atividade cimentícia dos constituintes do clínquer é determinada por reações de superfície (topoquímicas), a área específica efetiva de contato com o meio aquoso desempenha um papel muito importante na cinética das reações químicas. Quando partículas extremamente pequenas são adicionadas ao cimento Portland, alojam-se facilmente nos interstícios dos cristais de



clínquer, promovendo aumento da superfície efetiva de contato e, conseqüentemente, aceleração das reações de hidratação dos compostos.

No tocante à atividade pozolânica, compostos quimicamente ativos do aditivo mineral podem reagir com o hidróxido de cálcio, produzido pela hidratação dos silicatos do cimento Portland (Item 2.3) para formar novos produtos hidratados. Como o hidróxido de cálcio contribui muito pouco para a resistência da pasta de cimento e é, dentre os produtos da hidratação, o primeiro a ser solubilizado e lixiviado pela água (NEVILLE, 1997), o seu consumo proporciona uma estrutura química e mecanicamente mais resistente. Maiores detalhes sobre as reações pozolânicas serão apresentados no Item 3.3.

A inclusão de aditivos minerais em argamassas e concretos interfere na movimentação das partículas de água, em relação aos sólidos da mistura, e, conseqüentemente, reduz ou elimina o acúmulo de água livre que normalmente fica retida sob o agregado. Além disso, as partículas do aditivo preenchem os vazios deixados pelo cimento próximos à superfície do agregado e interferem no crescimento e no grau de orientação dos cristais de hidróxido de cálcio junto ao agregado. A ação desses fatores, em conjunto com a redução da concentração de Ca(OH)_2 , proporciona melhora significativa na zona de transição pasta-agregado. Isto se reflete em aumento de desempenho, tanto sob o ponto de vista de resistência mecânica como de durabilidade (DAL MOLIN, 1995).

3.2. Pozolanas

Originalmente, o termo pozolana era atribuído aos materiais naturais de origem vulcânica que reagem com a cal em presença de água, à temperatura ambiente. Com o decorrer do tempo, a definição foi estendida a outros materiais que, embora de origens diversas, exibem comportamento semelhante. Atualmente, considera-se pozolânico todo



material inorgânico, natural ou artificial, silicoso ou alumino-silicoso que por si só não apresenta atividade hidráulica. Entretanto, quando finamente moído e em presença de água, reage com o hidróxido de cálcio (ACI 116.R-00, 2002).

O emprego de pozolanas naturais como material cimentício é muito antigo. Há cerca de 2000 anos os romanos utilizavam em suas construções um material denominado “*pulvis putelonis*”, cinza de origem vulcânica proveniente da localidade mais tarde chamada de Pozzuoli situada na Baía de Nápoles (Itália). Este material, posteriormente denominado pozolana, foi amplamente empregado em várias edificações do Império Romano em misturas com cal e água. Muitas dessas obras encontram-se intactas e em uso e são testemunhas da grande durabilidade dos compostos hidráulicos compostos por pozolanas (MASSAZZA, 1998). Um exemplo do emprego de materiais pozolânicos pode ser visto no Coliseu, construído em Roma, de 80 a 70 a.C. (Figura 3.2), onde foi utilizado um composto aglomerante com pozolanas de Pozzuoli e da ilha grega de Santorim em sua constituição (KLEMM, 1989).



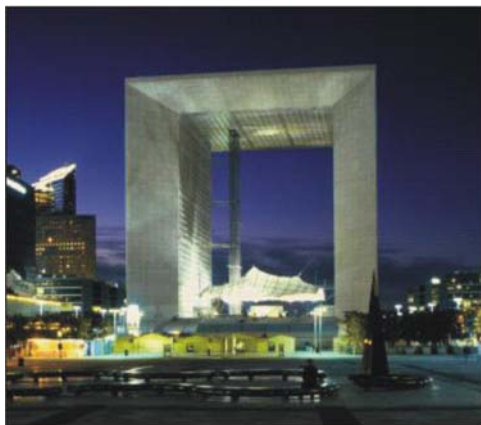
Figura 3.2 – Anfiteatro Flavio, mais conhecido como Coliseu, construído em Roma (70 a.C.), em vista externa (a) e interna (b).

(Fonte: ICE, 2004).

Atualmente, as principais obras em concreto implementadas no mundo apresentam pozolanas em sua constituição. Dois imponentes exemplos do emprego de



pozolanas são retratados na Figura 3.3: Grande Arche de La Défense, construído em Paris de 1985 a 1989 com 7% de sílica ativa* na massa de concreto, e Usina Hidrelétrica de Itaipu, com capacidade geradora de 12.600 MW, onde foram empregadas cerca de 273.000 toneladas de cinza volante** (ELETROBRÁS/CBGB/IBRACON, 1989). Não se pode deixar de mencionar que um dos primeiros estudos associados à aplicação de pozolanas (argilas calcinadas) em larga escala foram desenvolvidos por pesquisadores ligados diretamente às grandes barragens brasileiras nas décadas de 1960 e 1970 (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1981; SAAD *et al.*, 1983).



(a)



(b)

Figura 3.3 – Importantes obras em concreto na atualidade: Grande Arche de La Defense, Paris (a) e Usina Hidrelétrica de Itaipu, Foz do Iguaçu (b).

(Fontes: NSA, 2004; ITAIPU, 2004).

A NBR 12653 (1992) classifica os materiais pozolânicos em três grupos, conforme apresenta a Tabela 3.1. Esta classificação baseia-se exclusivamente na origem dos materiais e não especifica uma classe particular para pozolanas altamente reativas,

* A sílica ativa é subproduto do processo de fabricação de silício metálico ou ligas de ferro-silício em grandes fornos elétricos a arco voltaico.

** A cinza volante é um subproduto da queima do carvão mineral em unidades industriais, principalmente usinas termelétricas.



como é o caso da sílica ativa e da cinza da casca de arroz. De acordo com a NBR 12653 (1992), os materiais pozolânicos devem estar de acordo com as exigências físicas e químicas indicadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (1992).

Classe	Materiais que atendem aos requisitos
N	Pozolanas naturais, materiais vulcânicos, terras diatomáceas, argilas calcinadas
C	Cinza proveniente da queima de carvão betuminoso
E	Cinza proveniente da queima de carvão sub-betuminoso e qualquer material que difere das classes anteriores

Tabela 3.2 – Exigências físicas e químicas estabelecidas pela NBR 12653 (1992) para os materiais pozolânicos.

Exigências físicas	Classe de material		
	N	C	E
Material retido na peneira de 45 µm (% , máximo)	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
▪ com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle (% , mínima)	75	75	75
▪ com cal aos 7 dias (MPa, mínima)	6,0	6,0	6,0
▪ água requerida (% , máxima)	115	110	110
Exigências químicas			
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% , mínima)	70	70	50
SO ₃ (% , máxima)	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade (% , máxima)	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo (% , máxima)	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis, em Na ₂ O (% , máxima)	1,5	1,5	1,5

MASSAZZA (1998) apresenta uma detalhada classificação dos materiais pozolânicos (Figura 3.4), onde são agrupados por características genéticas. Por esta classificação, as pozolanas naturais são todas aquelas que dispensam qualquer



tratamento para revelar ou acentuar seu caráter pozolânico, exceto a moagem. Por outro lado, as pozolanas artificiais compreendem os materiais que necessitam de modificações químicas e mineralógicas para exibirem atividade pozolânica. Neste grupo também se encontram as pozolanas provenientes de subprodutos industriais ou agroindustriais, que são os aditivos minerais utilizadas nesta pesquisa.

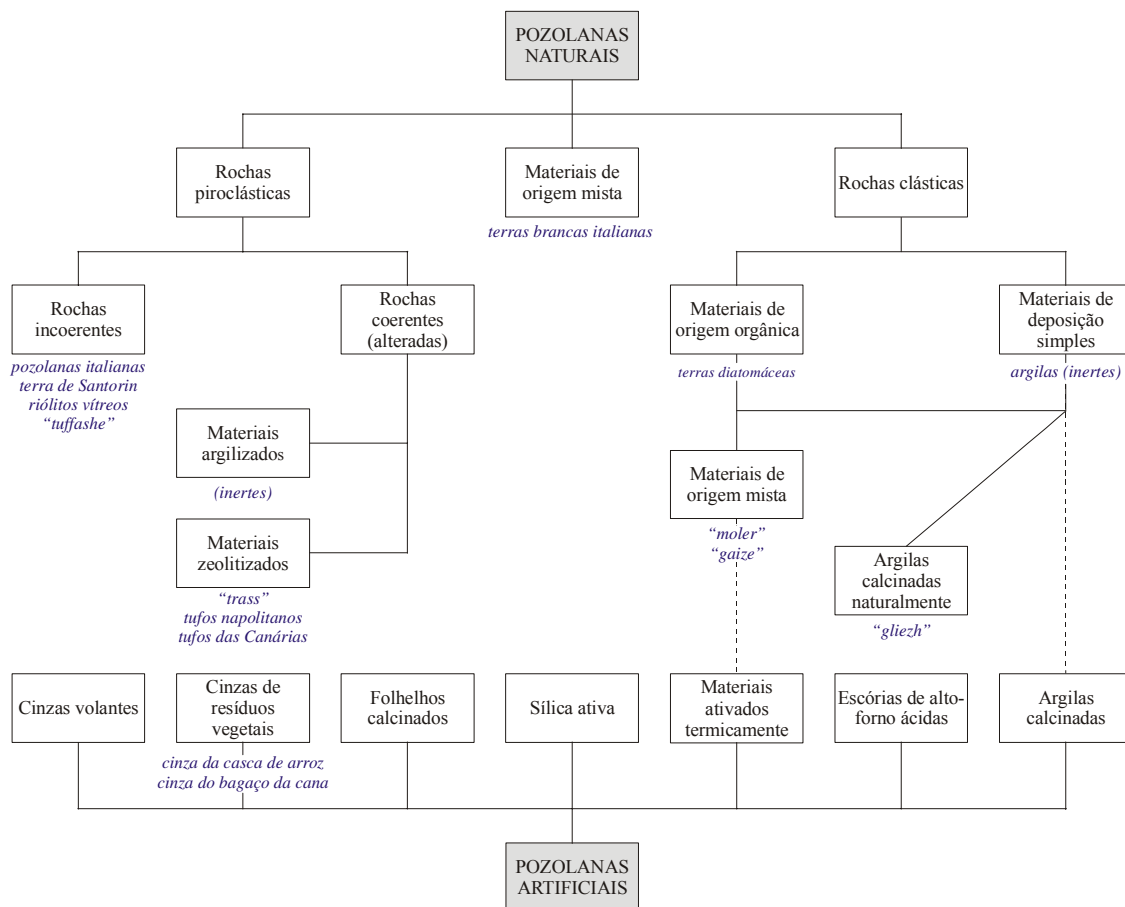


Figura 3.4 – Classificação das pozolanas proposta por MASSAZZA (1998).



3.3. Reações Pozolânicas

O termo atividade pozolânica compreende todas as reações que envolvem os constituintes ativos das pozolanas, hidróxido de cálcio e água. Esta definição, apresentada por MASSAZZA (1998), apesar de aproximada, é em geral aceita nos pontos de vista teórico e prático. A atividade pozolânica abrange dois parâmetros principais: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana e a taxa com que tal combinação se processa. Ambos os fatores dependem da natureza da pozolana e, mais precisamente, da qualidade e quantidade de fases ativas presentes (MASSAZZA, 1998). De forma geral, a combinação Ca(OH)_2 -pozolana, em presença de água, varia com os seguintes fatores:

- Natureza das fases ativas da pozolana, conforme citado;
- Conteúdo de pozolana na mistura;
- Teor de SiO_2 ativo na pozolana;
- Razão Ca(OH)_2 -pozolana na mistura.

Da mesma forma, a taxa de reação é função da:

- Área superficial da pozolana;
- Relação sólido-água na mistura;
- Temperatura.

As principais fases ativas das pozolanas são a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), na forma amorfa, ou seja, estruturas formadas por átomos com orientação somente à curta distância. A Figura 3.5 apresenta as estruturas da sílica amorfa e cristalina, que apresenta orientação atômica à longa distância (VAN VLACK, 1984). A sílica contém grupos tetraédricos formados por cátions Si^{+4} ligados a íons de O^{-2} através de seus



vértices. Ressalta-se que as diferenças entre as estruturas cristalina e amorfa, representadas na Figura 3.5, não está nas unidades poliédricas, mas na sua orientação relativa.

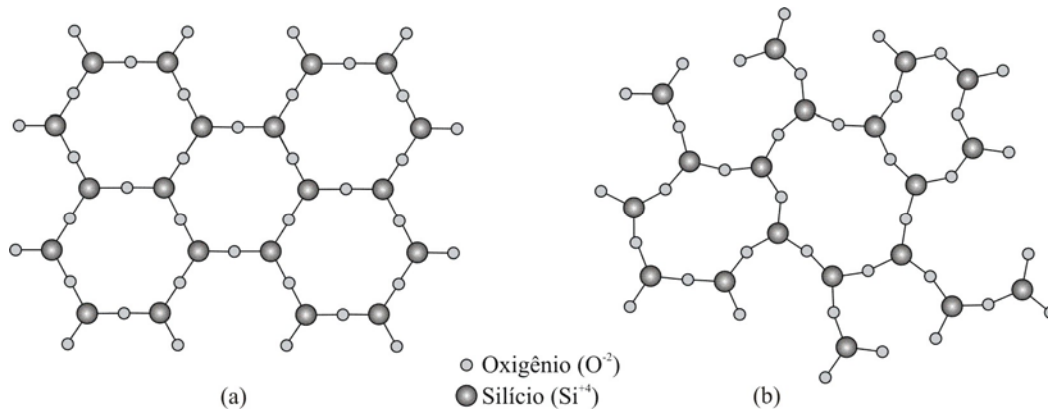


Figura 3.5 – Estruturas da sílica cristalina (a), formada por átomos orientados à longa distância, e sílica amorfa (b), cuja orientação dos átomos ocorre apenas à curta distância (VAN VLACK, 1984).

É importante esclarecer que a sílica cristalina, em estado puro, pode apresentar-se sob diferentes fases polimórficas, correspondentes aos diversos modos de agrupamento dos tetraedros de silício e oxigênio. Os polimorfismos mais importantes e seus intervalos de temperatura são descritos na Figura 3.6 (DEER *et al.*, 1992). A forma mais estável da sílica, à temperatura ambiente, é o quartzo- α , que se transforma em quartzo- β a 573°C. Entre 870°C e 1470°C a sílica cristalina apresenta-se como tridimita- β . A tridimita- α pode existir da temperatura ambiente até 117°C, mas não é estável neste intervalo. O mesmo ocorre para a cristobalita- α desde a temperatura ambiente até 200°C-275°C. Por sua vez, a cristobalita- β , que pode existir acima de 200°C-275°C, é estável desde 1470°C até seu ponto de fusão, 1713°C. Outras formas de sílica cristalina podem ser encontradas; porém, as ocorrências são relativamente raras.

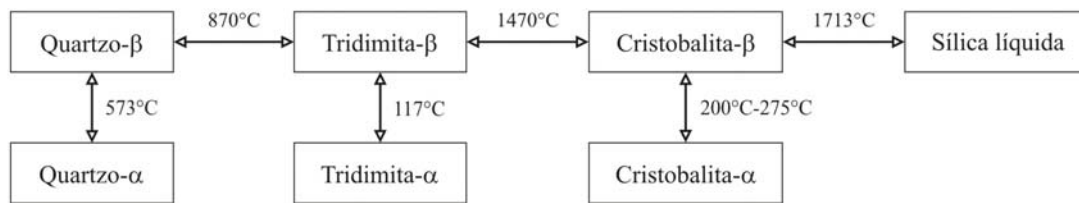


Figura 3.6 – Polimorfismos da sílica (DEER et al., 1992).

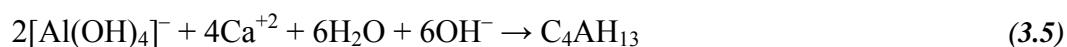
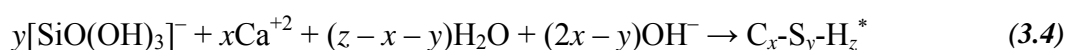
As três formas polimórficas da sílica (quartzo, tridimita e cristobalita) possuem estruturas cristalinas muito diferentes e apresentam um campo de estabilidade bem definido, sob condições de equilíbrio. Contudo, as transformações de uma fase cristalina para outra são muito lentas, de tal modo que as formas de alta temperatura (β) da cristobalita e tridimita podem existir em equilíbrio metaestável abaixo de suas temperaturas de inversão (DEER *et al.*, 1992). A estrutura das fases amorfas é metaestável e, portanto, apresenta a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina (devitrificação), de menor energia livre. A sílica amorfa, caso seja mantida a temperaturas acima de 870°C por um longo período de tempo, recristaliza-se em cristobalita e, eventualmente, em tridimita. Contudo, a devitrificação da sílica amorfa ocorre a uma taxa infinitamente pequena para as condições ambientais de temperatura e pressão (GRIMSHAW, 1971). A alumina, assim como a sílica, também apresenta formas estruturais amorfa e cristalina.

Para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações das fases ativas, considera-se uma pasta com pozolana, hidróxido de cálcio e água. O hidróxido quando em contato com pozolana e água (a 20°C) sofre hidrólise, conforme Equação (3.1), o que eleva o valor do pH da solução para aproximadamente 12,5. Sob tais condições, vários íons provenientes da pozolana, tais como Ca^{+2} , K^{+} e Na^{+} , dissolvem-se rapidamente. Redes de silicatos e alumino-silicatos (se disponível na pozolana) são depolimerizados e também dissolvidos na solução, como mostram as Equações (3.2) e (3.3).





Quando íons Ca^{+2} entram em contato com os monossilicatos e aluminatos dissolvidos, silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}) são formados, como pode ser observado pelas Equações (3.4) e (3.5). O C-S-H se forma mais facilmente quando comparado com o C_4AH_{13} . Isto é função da maior velocidade de dissolução dos silicatos. Além disso, a concentração de Ca^{+2} necessária é muito maior na formação do C-S-H que na do C_4AH_{13} (SHI e DAY, 2000). Ao contrário do C_4AH_{13} que precipita na solução dos poros, o C-S-H, após a hidratação, se deposita sobre as partículas da pozolana que, após certo tempo, encontram-se totalmente cobertas com os produtos hidratados. A continuidade das reações pozolânicas é então governada pela difusão de íons Ca^{+2} e OH^- através da camada de C-S-H formada. Neste ponto, as reações que inicialmente eram do tipo dissolução-precipitação passam a ser topoquímicas (TAYLOR, 1997).



A relação C : S do C-S-H é variável e depende principalmente do tipo de pozolana, do tempo e temperatura de cura, da relação CH-pozolana, da relação água-cimento e do tipo de método analítico utilizado para a sua determinação (MASSAZZA,

* Por simplificação, os produtos indicados nas Equações (3.4) e (3.5) estão representados pelas notações utilizadas na química do cimento Portland, onde: CaO: C; SiO_2 : S; Al_2O_3 : A; H_2O : H.



1998). Como exemplo, o C-S-H produzido a partir das reações pozolânicas da sílica ativa geralmente apresenta relação C : S entre 1,1 e 1,2 (WALLER, 1999). Por outro lado, pastas compostas por cinza volante normalmente apresentam valores menores para a relação C : S, aproximadamente iguais a 1,0 (MASSAZZA, 1998). A variabilidade da relação C : S pode ser atribuída à não estequiometria do C-S-H, composto altamente dependente da composição química da solução dos poros (MASSAZZA, 1998).

De acordo com COUTINHO (1997), os silicatos e aluminatos hidratados formados pelas reações pozolânicas possuem um pH de equilíbrio em torno de 11 e são, portanto, menos básicos do que os produzidos nas reações de hidratação do cimento Portland.

3.4. Principais Aditivos Minerais

Os aditivos minerais mais comumente empregados em conjunto com o cimento Portland compreendem desde pozolanas altamente reativas, como sílica ativa, argilas calcinadas e cinza da casca de arroz, até materiais de menor reatividade, como cinza volante e escória granulada de alto-forno*. De modo a possibilitar uma melhor visualização da composição química dos diferentes materiais retrata-se, na Figura 3.7, as distribuições aproximadas dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e CaO que compõem os aditivos minerais e o cimento Portland. Neste trabalho, serão apresentadas somente as características mais relevantes dos aditivos minerais empregados na pesquisa experimental, a saber: cinza do bagaço de cana-de-açúcar e cinza da casca de arroz.

* A escória de alto-forno é o subproduto da manufatura de ferro-gusa em alto-forno.

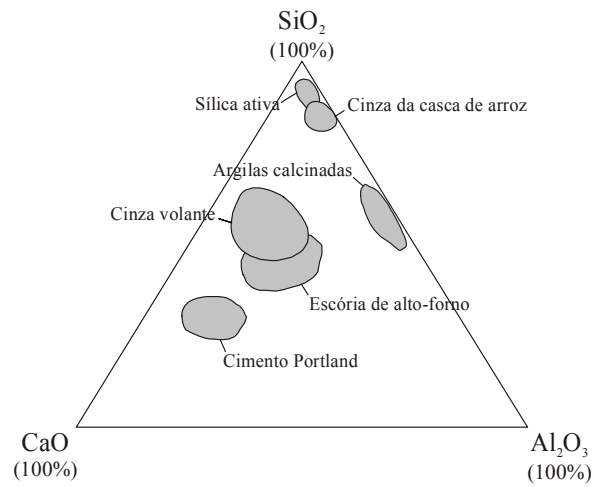


Figura 3.7 – Representação aproximada das faixas composicionais de aditivos minerais e cimento Portland no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (adaptado de AITCIN, 1998).

4. CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.1. Cana-de-Açúcar e Setor Sucroalcooleiro

A título de informação sobre a classificação botânica da cana, segue uma sucinta descrição. Cana-de-açúcar é uma planta alógama, da família *Gramineae*, classe das monocotiledôneas, única representante da ordem das *Grumiflorae*, que se caracteriza por apresentar flores pequenas, praticamente destituídas de perianto e protegidas por brácteas e bracteolas secas, reunidas em típicas inflorescências (ARANHA e YAHN, 1987). No gênero *Saccharum*, ocorrem seis espécies de cana: *Saccharum officinarum* L., *S. robustum* Brandes e Jeswit, *S. barberi* J., *S. sinensis* Roxb, *S. spontaneum* L. e *S. edule* Hask (QUIRINO, 2003; CESNIK e MIOCQUE, 2004). A Figura 4.1 mostra uma plantação de cana-de-açúcar nas fases de crescimento e colheita.

A cana-de-açúcar é uma cultura típica de climas tropicais e subtropicais que se adapta com relativa facilidade a diferentes tipos de solos. É uma das variedades agronômicas de maior eficiência no processo de fotossíntese, por utilizar entre 2% e 3%



da radiação solar incidente na produção de biomassa* vegetal (LORA *et al.*, 2001). A composição química típica da cana-de-açúcar é apresentada Tabela 4.1 (CESNIK e MIOCQUE, 2004).



Figura 4.1 – Exemplos de plantação de cana-de-açúcar em fase de crescimento (a) e durante a colheita mecanizada (b).

(Fonte: EMBRAPA, 2004 – foto b).

Tabela 4.1 – Composição típica da cana-de-açúcar (CESNIK e MIOCQUE, 2004).

Composto	Quantidade (% em massa)
Água	74,5
Sacarose (pol*)	12,5
Fibras	10,0
Outros	3,0

* pol: percentual de sacarose aparente no caldo de cana-de-açúcar.

Cultivada desde a época da colonização, a cana-de-açúcar é um dos mais tradicionais e importantes produtos agrícolas do Brasil. A descoberta do Brasil, em 1500, possibilitou aos portugueses o acesso a uma região de clima favorável ao

* Biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem vegetal ou animal) que pode ser empregada na produção de energia (ANEEL, 2005).



desenvolvimento da lavoura canavieira. As primeiras mudas de cana foram trazidas para o Brasil por Martim Afonso de Souza, em 1502 (CESNIK e MIOCQUE, 2004). A ausência de ouro e metais preciosos nos primeiros séculos de colonização fez com que o açúcar se tornasse o principal produto da economia colonial. Até a metade do século XVIII, o açúcar permaneceu como o principal produto de exportação do país (ANDRADE, 1971; FERNANDES, 1984). A partir de então, a monocultura da cana-de-açúcar sofreu declínio com a diversificação agrícola e a industrialização, porém sempre representou um importante produto comercial brasileiro destinado à produção de açúcar e álcool etílico, principalmente, além de aguardente e ração para animais.

Desde as primeiras décadas do século XX, o álcool etílico tem sido empregado de forma sistemática como combustível no Brasil. Contudo, a expansão do uso do álcool anidro adicionado à gasolina somente aconteceu com a criação do Programa Nacional do Álcool pelo Governo Federal (PROÁLCOOL), em 1975 (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999). Esta iniciativa foi implementada com o intuito de diminuir a dependência nacional das importações de petróleo. Após a crise mundial de 1979, iniciou-se a segunda etapa do PROÁLCOOL, que objetivou a produção de álcool hidratado para ser utilizado como substituto da gasolina. O sucesso do novo combustível foi extraordinário: em 1985, cerca de 96% dos automóveis apresentavam motores a álcool hidratado. As escalas de produção e moagem da cana cresceram e ganhos significativos em produtividade foram alcançados (WAACK e NEVES, 1998).

A partir de 1990 uma série de medidas fez com que a produção de automóveis a álcool reduzisse de tal modo que adquiriu números irrelevantes em 1996. MOREIRA e GOLDEMBERG (1999) apontam as principais razões para a queda da produção:

- Aumento da relação entre os preços do álcool e da gasolina;
- Eliminação das vantagens tributárias para os automóveis com motor a álcool em comparação com os veículos movidos a gasolina;
- Necessidade de importação de etanol/metanol para regular as incertezas do estoque de álcool.



No ano de 2003, a indústria automotiva nacional lançou o motor flexível bicomcombustível que opera com gasolina, álcool ou qualquer mistura entre os dois. O advento do motor flexível, aliado às altas nos preços do petróleo nos últimos anos, indica que a produção de álcool a partir da cana-de-açúcar experimentará um novo período de ascensão.

Produzida em mais de 130 países, no Brasil a cana-de-açúcar é cultivada em mais de cinco milhões de hectares (IBGE, 2005). O Brasil é atualmente o responsável por cerca de 60% da produção de álcool etílico do planeta e é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e de açúcar, além de ser o maior exportador de açúcar (FAO, 2005). No ano de 2004 foram produzidas aproximadamente 410 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, que resultaram em 13,7 bilhões de litros de álcool e 23,4 milhões de toneladas de açúcar. Isto representou cerca de 2,3% do produto interno bruto do Brasil, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2005).

A cana-de-açúcar é cultivada em todas as regiões brasileiras (Figura 4.2) e os principais estados produtores são: São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Alagoas e Pernambuco, que juntos respondem por cerca de 82% de toda a produção nacional (IBGE, 2005). Somente o Estado de São Paulo produziu, no ano de 2004, 236.301.960 toneladas de cana-de-açúcar, correspondente a 58% da produção nacional. A produtividade do cultivo da cana no Brasil varia de 50 a 100 t/ha por ano, em função das práticas agrícolas adotadas (VIANNA *et al.*, 2000). A produtividade média no ano de 2004 foi de 73.729 kg/ha e o estado do Paraná apresentou o melhor rendimento – 82.409 kg/ha (IBGE, 2005).

A indústria sucroalcooleira emprega diretamente cerca de um milhão de pessoas no país (ANSELMO FILHO e BADR, 2004). O fluxograma ilustrado na Figura 4.3 retrata a interação do setor sucroalcooleiro com outros segmentos industriais. O fluxograma apresenta ainda os segmentos industriais que estão a jusante das usinas, ou seja, as indústrias que utilizam açúcar e álcool como matéria-prima para fabricação de seus produtos. É importante destacar a valorização de seus subprodutos, através de um espectro de aplicações bastante amplo.

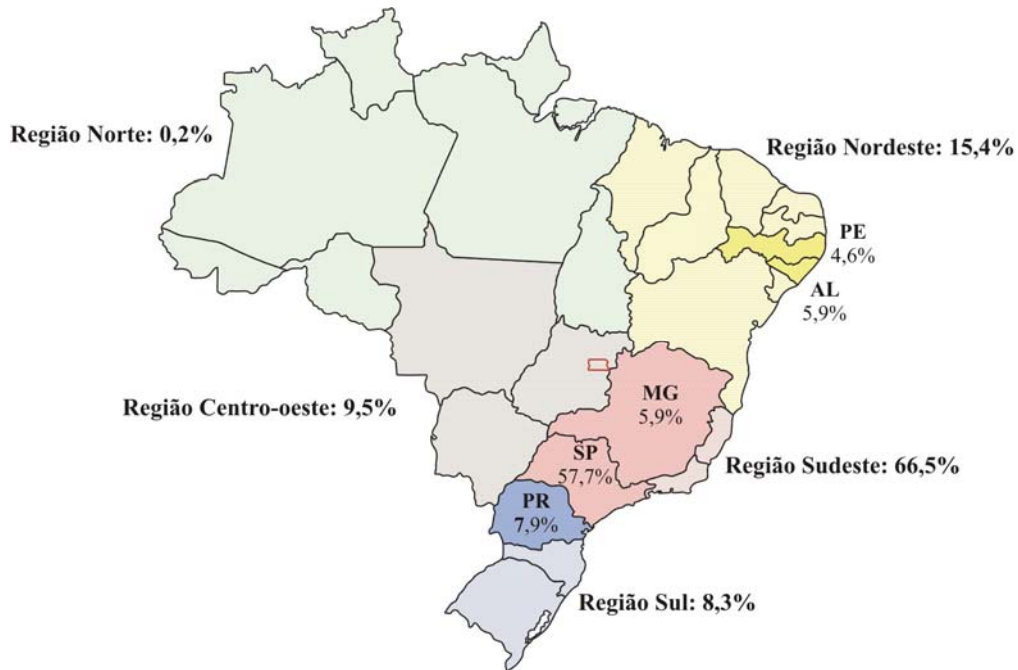


Figura 4.2 – Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por regiões brasileiras no ano de 2004, com destaque para os cinco principais estados produtores.

(Fonte: IBGE, 2005).

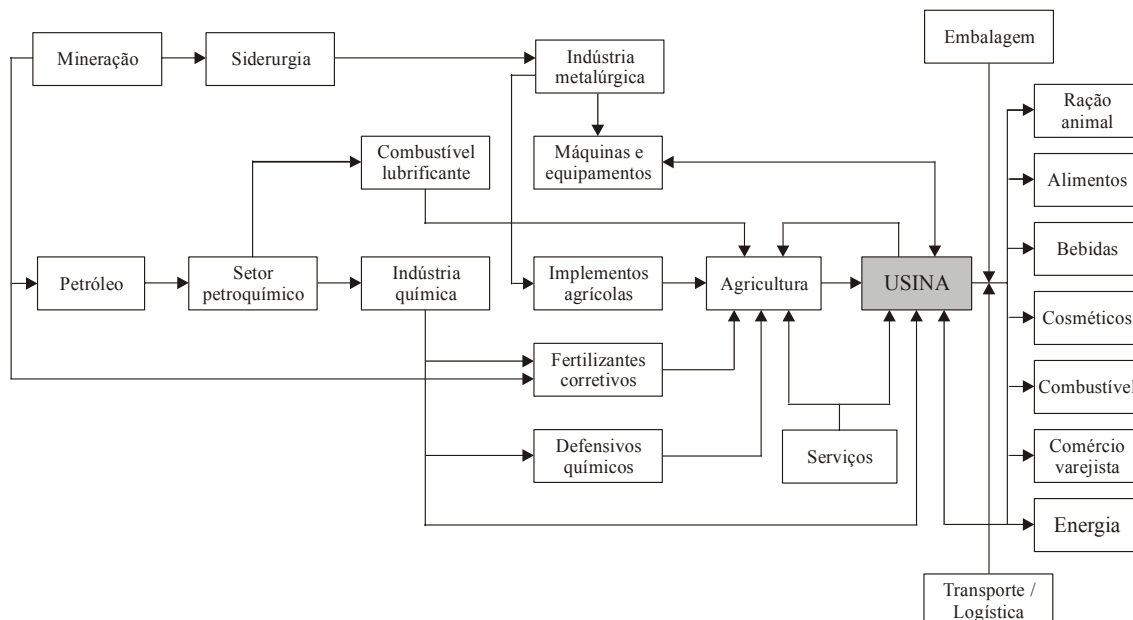


Figura 4.3 – Fluxograma da cadeia produtiva do setor sucroalcooleiro (FIEP/CIESP, 2001).



De uma forma simples, a fabricação de açúcar e álcool compreende as etapas de colheita e transporte da cana até a usina, lavagem e processamento. O processo difere a partir da extração do caldo da cana, que é tratado para produzir açúcar e/ou fermentado para a produção de álcool. As diferentes etapas que envolvem a produção sucroalcooleira estão indicadas na Figura 4.4.

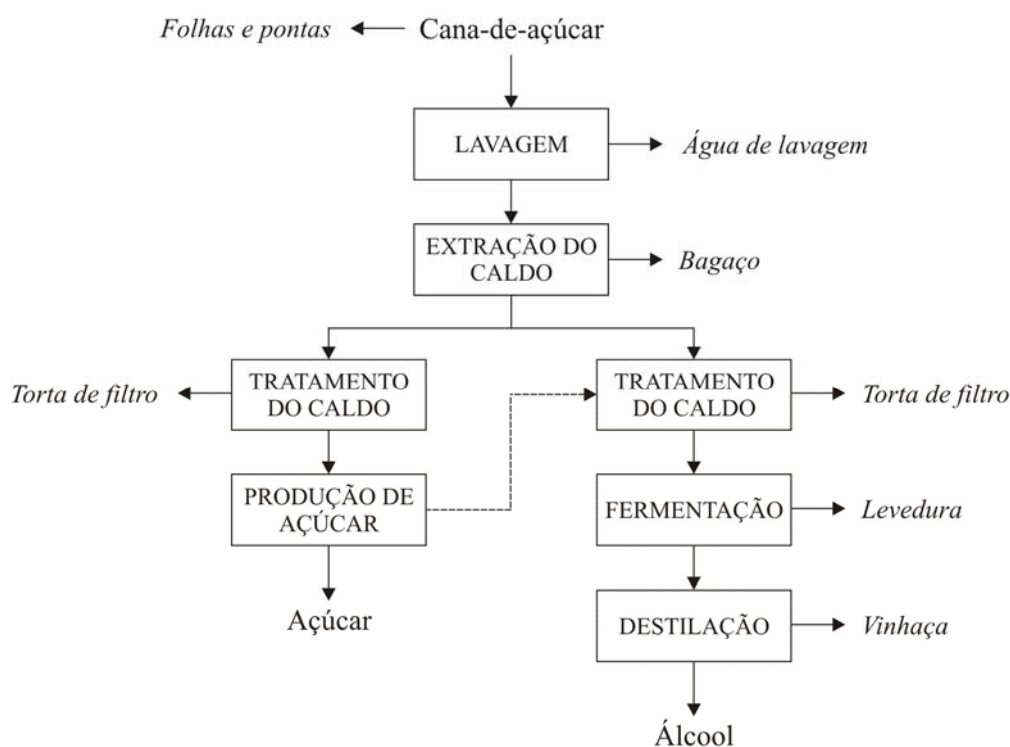


Figura 4.4 – Esquema global do processo de produção de açúcar e álcool (adaptado de MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).

Os principais subprodutos da indústria sucroalcooleira, como visto na Figura 4.4, são: folhas e pontas, água de lavagem, bagaço, torta de filtro, leveduras e vinhaça. A água usada na lavagem da cana antes da moagem pode ser reaproveitada na produção de biogás e na fertirrigação. O bagaço é empregado na produção de energia (vapor/eletricidade), combustível (natural, briquetado, peletizado, enfardado), hidrólise (rações, furfural, lignina), polpa de papel, celulose e aglomerados. As folhas e pontas, além das mesmas aplicações do bagaço, podem ser utilizadas como forragem. A vinhaça



ou vinhoto é utilizada como fertilizante na adubação dos canaviais. Por fim, a torta de filtro, subproduto do processo de clarificação do caldo na fabricação do açúcar, e a levedura, obtida após a fermentação do caldo, são também empregadas na adubação.

Das utilizações dos subprodutos, merece destaque a geração de energia elétrica através da queima do bagaço. O emprego deste resíduo é atrativo, principalmente, devido aos grandes montantes de cana-de-açúcar processados dentro do setor sucroalcooleiro e ao seu poder calorífico inferior* (PCI) médio de 7,74 MJ/kg (1850 kcal/kg), com umidade de 50% (COELHO, 1999).

4.2. Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço, gerado durante a extração do caldo na moagem da cana-de-açúcar, constitui-se o maior resíduo da agricultura brasileira (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999). Para cada tonelada de cana-de-açúcar, são gerados cerca de 260 kg de bagaço com 50% de umidade (CORTEZ *et al.*, 1992). Sua composição em base anidra é de aproximadamente 50% de celulose ($C_5H_{10}O_5$), 25% de hemicelulose ($C_5H_8O_4$) e 25% de lignina ($C_7H_{10}O_3$) – PANDEY *et al.* (2000). A Figura 4.5 mostra o bagaço de cana-de-açúcar e detalhes da sua estrutura fibrosa.

A constituição química do bagaço é função do tipo de cana-de-açúcar cultivada, tipos de fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais (clima, solo, água). A Tabela 4.2 apresenta a análise elementar de algumas amostras de bagaço, onde se observa a

* O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de calor que se desprende durante a combustão completa da unidade de massa do combustível. Considera-se poder calorífico inferior quando não se leva em conta o aproveitamento do calor latente de condensação de vapor d'água presente nos gases de combustão, proveniente da umidade da biomassa e da própria combustão.



variação dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e cinza. A densidade do bagaço seco é de aproximadamente $490 \pm 15 \text{ kg/m}^3$ (RASUL *et al.*, 1999).

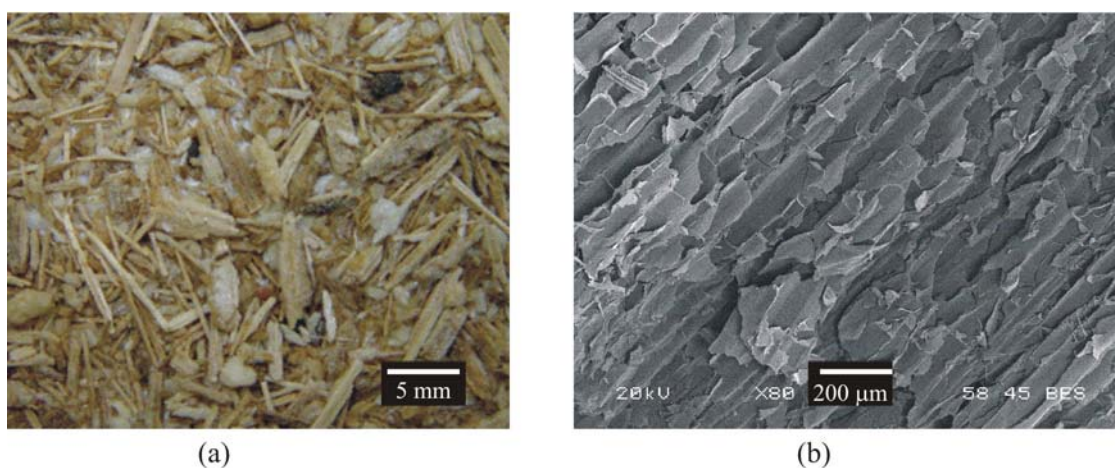


Figura 4.5 – Bagaço de cana-de-açúcar em fotografia (a) e micrografia que evidencia sua estrutura fibrosa (b).

(A imagem (b) foi obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 80 vezes).

Tabela 4.2 – Composição química elementar de amostras de bagaço de cana-de-açúcar seco.

Elemento	Quantidade (% , em massa)		
	NASSAR <i>et al.</i> (1996)	JORAPUR e RAJVANSHI (1997)	JENKINS <i>et al.</i> (1998)
Carbono (C)	49,44	44,10	48,64
Hidrogênio (H ₂)	6,09	5,26	5,87
Oxigênio (O ₂)	40,57	44,40	42,82
Nitrogênio (N ₂)	–	–	0,16
Cinza	3,40	4,20	2,44

O bagaço tem sido historicamente empregado como combustível nas usinas e destilarias do Brasil desde o início do século XX, quando passou a substituir a lenha nas caldeiras (COELHO, 1999). Em 2004, a produção total de bagaço no Brasil ficou próxima a 110 milhões de toneladas, das quais cerca de 93% foi destinada à queima em caldeiras para geração de vapor, enquanto o restante foi empregado como matéria-prima



industrial na produção de papel e celulose, de álcool, furfural e aglomerados (MME, 2005). De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2005), o bagaço de cana é, atualmente, o recurso de maior potencial de energia elétrica no país.

A geração de vapor por combustão é a técnica de conversão termoquímica* mais difundida comercialmente, em especial para resíduos como bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz (VIANNA *et al.*, 2001). O vapor produzido nas caldeiras aciona turbinas para a geração da energia elétrica (co-geração) que mantém o processo de fabricação de açúcar e álcool (Figura 4.6). Segundo MOREIRA e GOLDEMBERG (1999), cerca de 450 a 500 kg de vapor são gerados a partir de uma tonelada de cana-de-açúcar. Em média, cada tonelada de cana processada requer cerca de 12 kWh de energia elétrica, o que pode ser gerado pela queima do bagaço. Como os custos de geração são competitivos com os do sistema convencional de suprimento, a co-geração possibilita a auto-suficiência do setor em termos de suprimento de energia elétrica (ANEEL, 2005).

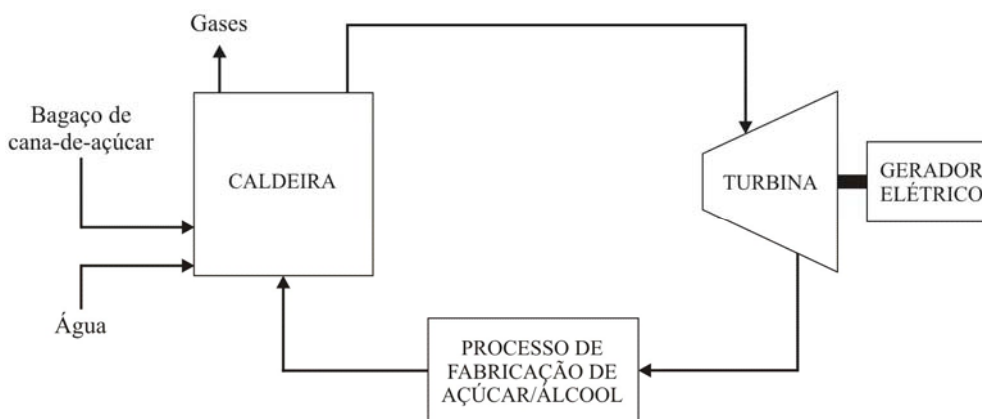


Figura 4.6 – Fluxograma do processo de combustão do bagaço de cana-de-açúcar (adaptado de VIANNA *et al.*, 2001).

* Além da combustão, a pirólise e a gaseificação são processos termoquímicos de conversão.



A co-geração com bagaço de cana-de-açúcar produz substancial liberação de carbono na forma de CO₂. Entretanto, o balanço nas emissões de CO₂ é praticamente nulo, pois, através da fotossíntese, a biomassa queimada é reposta no ciclo seguinte da cultura da cana. A Equação (4.1) apresenta a formação da glicose a partir da conversão do CO₂ e água na presença de clorofila e energia solar. Quando se considera o ciclo de vida completo da biomassa, incluindo o consumo direto e indireto de combustíveis fósseis, verifica-se emissão de CO₂, mas, mesmo neste caso, seu valor é significativamente menor se comparado com outras fontes de combustíveis fósseis, conforme pode ser observado na Tabela 4.3 (FIESP/CIESP, 2001).



Tabela 4.3 – Comparação das emissões de CO₂ por diferentes combustíveis na geração de energia elétrica (FIESP/CIESP, 2001).

Tipo de combustível	Emissões (kg CO₂/kWh)	Condições
Cana-de-açúcar	0,057 – 0,11	Ciclo completo incluindo energia indireta dos equipamentos e insumos
Madeira	0,047	Ciclo completo incluindo energia indireta dos equipamentos e insumos
Óleo combustível	0,87	Somente queima combustível
Gás natural	0,38	Somente queima combustível

Além dos benefícios ambientais e da grande quantidade disponível, uma importante característica do bagaço é fazer parte de um processo agroindustrial organizado onde os custos, incluindo transporte, são debitados dos produtos nobres (açúcar e álcool). Com os avanços tecnológicos do setor sucroalcooleiro e atual necessidade de ampliar o parque de geração de energia elétrica, o bagaço passou a ser ainda mais valorizado como fonte primária de energia. Atualmente, o subproduto responde pelas necessidades energéticas do setor sucroalcooleiro e ainda gera um excedente passível de ser comercializado para concessionárias de energia ou outros



pólos industriais (LORA *et al.*, 2001). De acordo com o Balanço Energético Nacional do ano de 2005 (MME, 2005), a participação dos produtos da cana-de-açúcar representou, em 2004, aproximadamente 13,8% da oferta interna de energia. Este dado pode ser melhor visualizado na Figura 4.7, onde se percebe que a matriz energética brasileira ainda é claramente dominada pelo petróleo e seus derivados e pela energia hidráulica e eletricidade, que correspondem à cerca de 54% das fontes primárias de energia.

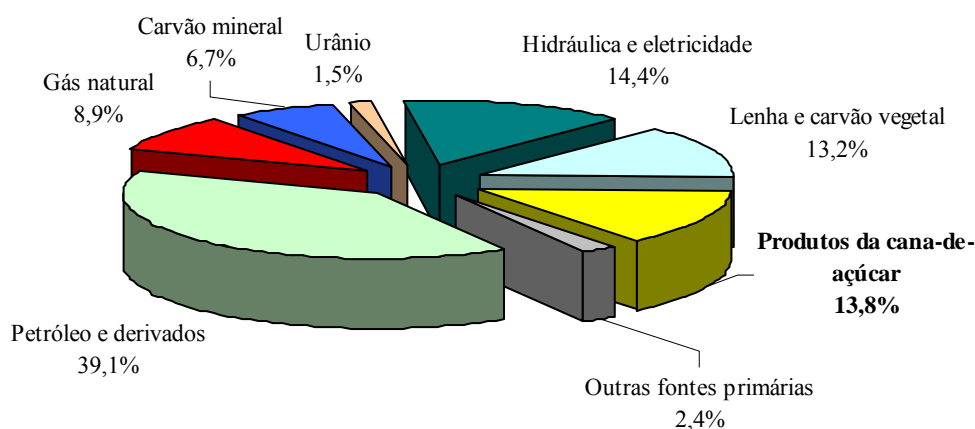


Figura 4.7 – Participação dos produtos da cana-de-açúcar na matriz energética brasileira no ano de 2004 (MME, 2005).

4.3. Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar e sua Potencialidade como Aditivo Mineral

Para cada tonelada de bagaço que alimenta o processo de co-geração, aproximadamente 25 kg de cinza residual são geradas (FIESP/CIESP, 2001). As características da cinza são influenciadas pelas condições de queima do bagaço. O bagaço possui boa ignição apesar de normalmente apresentar um elevado teor de umidade. Isto se deve ao alto teor de materiais voláteis presentes neste resíduo, da ordem de 87% em base seca, que representam cerca de 78% do poder calorífico e consomem aproximadamente 74% do ar de combustão (PELLEGRINI, 2002). A umidade



do bagaço que alimenta as caldeiras interfere diretamente no rendimento da combustão e nas características da cinza gerada. De acordo com COELHO (1999), para um teor de umidade de 50% a temperatura de ignição do bagaço está entre 500°C e 600°C, faixa que cai para 300°C a 400°C quando a umidade encontra-se entre 35% e 40%. A temperatura da chama também é sensível à umidade e seu valor varia normalmente entre 850°C e 920°C com 50% umidade, mas pode alcançar valores acima de 1000°C quando a umidade é inferior a 35%.

A cinza do bagaço apresenta, em termos de óxidos, uma grande quantidade de dióxido de silício, normalmente acima de 60% (em massa). O silício é absorvido do solo pelas raízes na forma de ácido monossilício (H_4SiO_4) e, após a saída da água das plantas por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. O acúmulo de silício entre a cutícula e a parede das células da epiderme funciona como uma barreira física à penetração de fungos patogênicos e reduz as perdas de água por transpiração (BARBOZA FILHO e PRABHU, 2002). Outra possível fonte de sílica para a cinza é a areia (quartzo), oriunda da lavoura, que não é totalmente removida durante a etapa de lavagem no processamento da cana-de-açúcar. Esta areia permanece no bagaço e pode ser observada nas operações de limpeza dos salões das caldeiras, onde ocorre a combustão. A Figura 4.8 apresenta a morfologia das partículas da cinza do bagaço. Observa-se a estrutura celular altamente porosa e a contaminação do material por partículas de quartzo (areia).

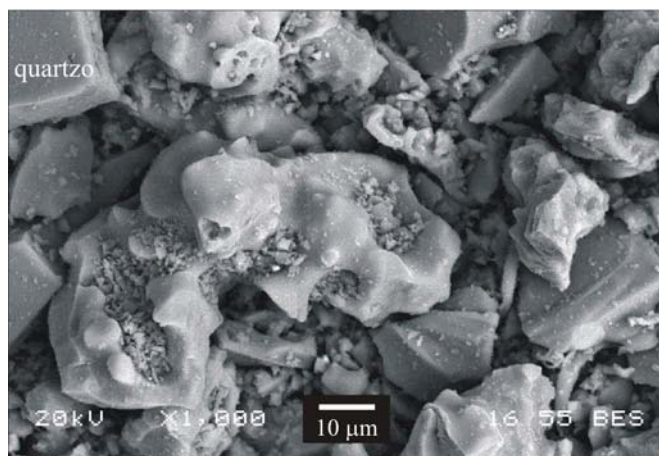


Figura 4.8 – Morfologia das partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A presença de partículas de quartzo também pode ser observada.

(Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 1.000 vezes).

MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998) destacam as semelhanças entre composições químicas de uma cinza do bagaço, coletada em usina de açúcar em Villa Clara (Cuba), e de uma cinza da casca de arroz, pozolana reconhecidamente ativa (MEHTA, 1977; SALAS *et al.*, 1986; MALHOTRA e MEHTA, 1996). A Tabela 4.4 apresenta as composições químicas das cinzas investigadas por MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998), além de amostras caracterizadas por MASSAZZA (1998) e SINGH *et al.* (2000). Não há referência quanto às condições de queima do bagaço empregadas, entretanto, os valores reduzidos da perda ao fogo (0,8% e 0,9%) indicam cinzas produzidas em processos de combustão praticamente completa das cinzas, exceto a cinza estudada por SINGH *et al.* (2000). Há variação na composição química das amostras apresentadas, principalmente para os teores de SiO₂ (63,2% – 75%), o que pode ser atribuído à presença de carbono residual e óxidos contaminantes.

Tabela 4.4 – Composição química determinada por fluorescência de raios X de cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar.

Composto	Quantidade (% , em massa)			
	Cinza da casca de arroz	Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar		
	(MARTIRENA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998)	(MARTIRENA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998)	(MASSAZZA, 1998)	(SINGH <i>et al.</i> , 2000)
SiO ₂	71,7	72,7	75,0	63,2
Al ₂ O ₃	5,6	5,3	6,7	9,7
Fe ₂ O ₃	3,5	3,9	6,3	5,4
TiO ₂	0,4	0,3	–	–
CaO	10,4	8,0	2,8	3,1
MgO	2,0	2,9	1,1	2,9
SO ₃	0,5	0,1	–	2,9
K ₂ O	3,6	3,5	2,4	–
Na ₂ O	0,4	0,8	1,1	–
P ₂ O ₅	0,9	1,6	4,0	–
Perda ao fogo	0,8	0,8	0,9	6,9

Considerando a produção de cana-de-açúcar do ano de 2004 e que 93% do bagaço foi aproveitado como combustível nas caldeiras, pode-se estimar que foram produzidas cerca de 2,5 milhões de toneladas de cinza (IBGE, 2005). A cinza residual é geralmente utilizada como adubo nas próprias lavouras de cana-de-açúcar, apesar de ser um material de difícil degradação e que apresenta poucos nutrientes minerais (MANHÃES, 1999). Este fato tem motivado a busca por aplicações que possam agregar maior valor ao subproduto, dentre as quais se destaca o emprego como aditivo mineral em sistemas cimentícios.

O estudo sobre o emprego da cinza residual do bagaço como aditivo mineral ainda é incipiente. Contudo, pesquisas apontam para a viabilidade do uso da cinza em conjunto com o cimento Portland. FREITAS (1996) utilizou uma cinza residual coletada na Unidade Agroindustrial Usina São José, localizada no Município de Campos dos Goytacazes/RJ, para a confecção de tijolos de solo-cimento. Os resultados indicaram



que a adição da cinza proporcionou aumento da resistência à compressão e redução da absorção de água em todos os traços estudados.

A influência da substituição de cimento Portland por cinza do bagaço na resistência à compressão de argamassas foi verificada por FREITAS *et al.* (1998). Para tal, utilizou-se uma cinza residual classificada na peneira de 75 μm em argamassas (1 : 3) com relação água-material cimentício de 0,48. Misturas com teores de substituição de 5%, 10%, 15% e 20% foram confeccionadas, além da argamassa de controle, composta exclusivamente por cimento Portland como material cimentício. A mistura com 15% de cinza do bagaço apresentou os melhores resultados de resistência à compressão até os 63 dias de cura, como pode ser observado na Figura 4.9. Os valores de resistência obtidos para as misturas com os demais teores de substituição não apresentaram diferenças significativas entre si e com relação à argamassa de controle.

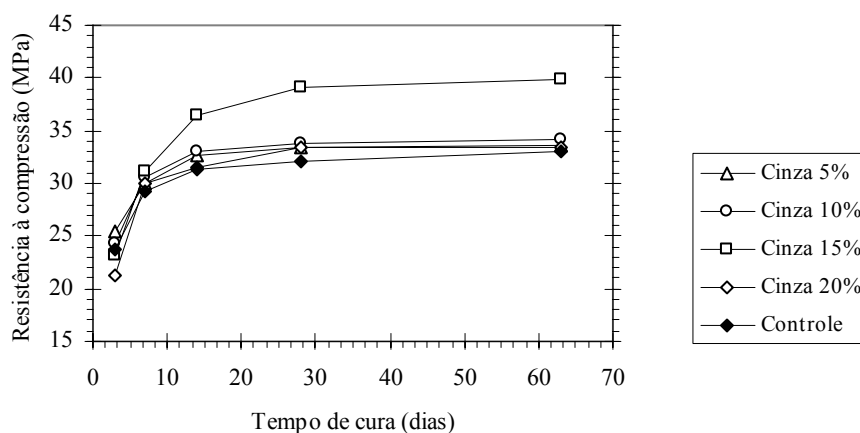


Figura 4.9 – Resistência à compressão de argamassas com diferentes teores de cinza do bagaço de cana-de-açúcar em substituição ao cimento Portland (FREITAS *et al.*, 1998).

MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998) investigaram, através de técnicas de difração de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura, as reações em pasta composta de cinza do bagaço e hidróxido de cálcio (30% de cinza e 70% de $\text{Ca}[\text{OH}]_2$), com relação água-aglomerante de 0,47. Os resultados indicaram consumo de



Ca(OH)₂ no tempo e presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como principal produto formado nas reações pozolânicas. Os autores ressaltaram que a alta temperatura e a combustão incompleta nas caldeiras reduziram a reatividade da cinza em função do elevado teor de carbono e da presença da sílica em estado estrutural cristalino. Nesse estudo, a mistura cinza do bagaço-hidróxido de cálcio foi cominuída até que as partículas apresentassem tamanho inferior à malha de 63 µm.

MESA VALENCIANO (1999) estudou o emprego de cinza do bagaço na confecção de pastas com cimento Portland para a produção de tijolos de solo-cimento. A cinza, coletada junto à Usina Furlan, localizada em Santa Bárbara D'Oeste/SP, foi submetida à moagem em moinho de bolas por 3 horas. A autora não faz referência às condições de moagem empregadas, porém a granulometria do produto apresentou somente 6,3% das partículas menores que 75 µm. Foram ensaiadas pastas de consistência normal (ABNT NBR 7215, 1996) com substituição de até 50% de cimento por cinza do bagaço. Os resultados indicaram que a incorporação da cinza aumentou o conteúdo de água e reduziu significativamente a resistência à compressão aos 28 dias das pastas. Com relação à mistura de referência, a redução da resistência das pastas com 10%, 30% e 50% de substituição foi de 1,9%, 11,5% e 64,0%, respectivamente.

SINGH *et al.* (2000) avaliaram a atividade pozolânica da cinza do bagaço em pastas com cimento Portland comum e relação água-sólidos de 0,50. A resistência à compressão da pasta composta por 10% de cinza, com relação à massa de cimento, foi 30% maior que a resistência alcançada pela pasta de referência (100% de cimento). Os autores também verificaram que a deterioração química causada por ácido sulfúrico (H₂SO₄, N/60), medida por meio de expansões de prismas, foi significativamente menor nas pastas com a cinza do bagaço.

A atividade pozolânica de uma cinza do bagaço da região de Valle del Cauca (Colômbia) foi investigada através do monitoramento, por termogravimetria, do hidróxido de cálcio fixado em pastas (PAYÁ *et al.*, 2002). A cinza analisada apresentou elevada atividade pozolânica tanto com cimento Portland quanto com cal, apesar do alto teor de carbono em sua constituição química (maior que 10%) e arranjo estrutural



crystalino. Ressalta-se, no entanto, que este comportamento não deve ser atribuído exclusivamente à cinza do bagaço, uma vez que o material em questão foi gerado pela queima de uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar e carvão (proporção de 9 : 1, em massa).

Os estudos desenvolvidos indicam que a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar apresenta composição química adequada ao emprego como aditivo mineral, principalmente no que se refere aos teores de dióxido de silício e perda ao fogo. Entretanto, a distribuição granulométrica variável da cinza, própria de um sistema de obtenção sem qualquer classificação, aponta para a necessidade de moagem para elevar a reatividade, pelo aumento da superfície específica das partículas, e conferir maior homogeneidade ao material.

5. CINZA DA CASCA DE ARROZ

5.1. Cultura do Arroz

Arroz é uma gramínea do gênero *Oryza* L. que compreende mais de 20 espécies, dentre as quais se destacam as cultiváveis *Oryza sativa* L. e *Oryza glaberrima* Steud. A espécie *Oryza sativa* L. é originária da Ásia e tornou-se amplamente distribuída por todas as regiões temperadas e tropicais do mundo, onde se inclui o Brasil. Por sua vez, a *Oryza glaberrima* Steud é circunscrita à África Ocidental (PEREIRA, 2002).

Devido à sua enorme aceitação como alimento, a cultura do arroz difundiu-se por todos os continentes, exceto a Antártida. O Brasil foi provavelmente o primeiro país a cultivar arroz no continente americano. Consta que integrantes da expedição de Pedro Álvares Cabral, após 5 km de peregrinação em solo brasileiro, traziam consigo amostras de arroz silvestre, o que vem a confirmar os registros de Américo Vespúcio que fazem referência a esse cereal em grandes áreas alagadas do Amazonas (EMBRAPA, 2003). Em 1587, lavouras arrozeiras ocupavam terras na Bahia e, por volta de 1745, no Maranhão. Em 1766, a Coroa Portuguesa autorizou a instalação na cidade do Rio de Janeiro da primeira descascadora de arroz no Brasil. A prática da orizicultura no Brasil, de forma organizada e racional, aconteceu em meados do século XVIII e, daquela época até a metade do século XIX, o país foi um grande exportador de arroz (PEREIRA, 2002).



No ano de 2004, a produção mundial de arroz (em casca) foi de aproximadamente 608,5 milhões de toneladas (FAO, 2005). Os principais países produtores são China, Índia, Indonésia, Bangladesh e Vietnã, conforme apresenta a Tabela 5.1 (FAO, 2005; IBGE, 2005). O arroz é a base da dieta alimentar dos principais países asiáticos e da Oceania, que consomem cerca de 90% da produção mundial. O Brasil é o maior produtor do ocidente e ocupa atualmente a 9ª posição na produção mundial. A produção nacional de arroz no ano de 2004 foi de 13.262.373 toneladas, em uma área plantada de 3.731.854 hectares, com um rendimento médio de 3.553 kg/ha, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Esta safra é histórica, pois bateu todos os recordes de produção e produtividade. Vários fatores contribuíram para este resultado, entre eles o clima favorável, as novas tecnologias desenvolvidas por entidades públicas e privadas e o empenho do setor em absorver estas tecnologias (IBGE, 2005).

O arroz é plantado em todas as regiões brasileiras e os principais estados produtores são Rio Grande do Sul, Mato Grosso, Santa Catarina, Maranhão e Pará, responsáveis por cerca de 82% da produção no ano de 2004 (Figura 5.1). O Rio Grande do Sul foi o maior produtor em 2004, com produção recorde de 6,34 milhões de toneladas (47,8%), e Santa Catarina apresentou a maior produtividade, com produção de 6.706 kg/ha. Apesar da grande produção, somente nas últimas safras, o Brasil alcançou a auto-suficiência em arroz e na última década ficou na terceira colocação entre os principais importadores de arroz do mundo (FAO, 2005).



Tabela 5.1 – Os dez maiores produtores mundiais de arroz no ano de 2004 (FAO, 2005; IBGE, 2005).

País	Produção (10 ⁶ t)
China	186,73
Índia	124,40
Indonésia	53,10
Bangladesh	37,91
Vietnã	35,50
Tailândia	25,20
Mianmar	23,00
Filipinas	14,20
Brasil	13,26
Japão	11,40

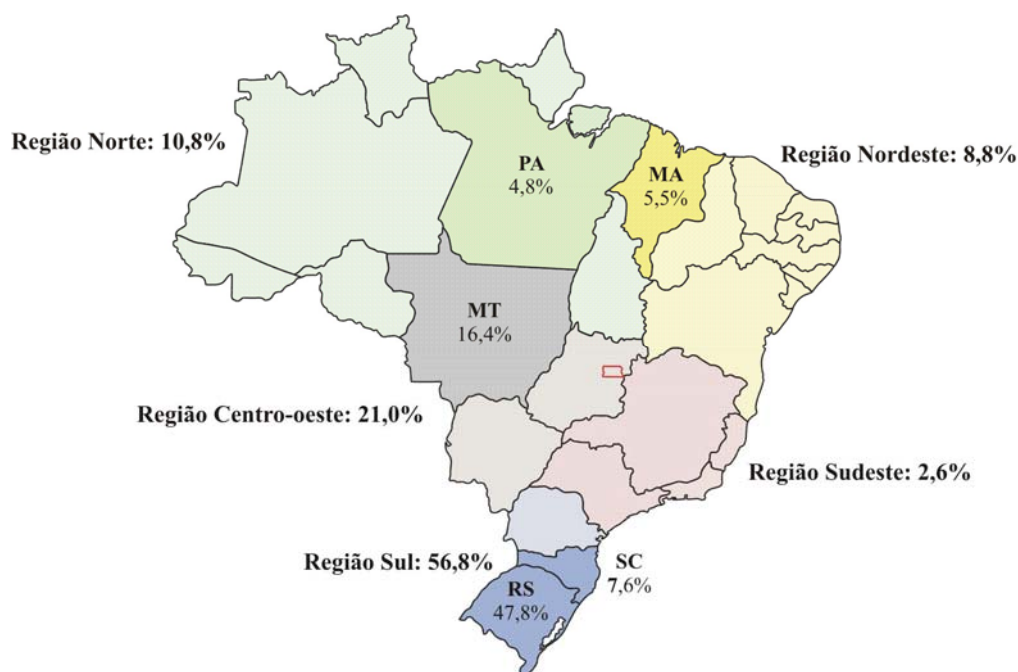


Figura 5.1 – Distribuição percentual da produção de arroz (em casca) por regiões brasileiras no ano de 2004, com destaque para os cinco principais estados produtores.

(Fonte: IBGE, 2005).

A escolha da variedade de arroz a ser plantada depende do clima e solo do local, além do sistema de cultivo a ser empregado. Os sistemas mais utilizados são de arroz



inundado e arroz de sequeiro (EMBRAPA, 2003). O sistema de arroz irrigado por inundação, técnica predominante nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, consiste da orizicultura em várzeas sistematizadas com controle de lâmina d'água (PEREIRA, 2002). Já o sistema com irrigação não controlada (arroz de sequeiro) é praticado em regiões cuja ausência de um bom nivelamento não permite o controle da lâmina d'água. Este sistema tem sido empregado de maneira generalizada em praticamente todo o país, exceto Rio Grande do Sul e Santa Catarina (EMBRAPA, 2003). O tempo de cultivo do arroz é de quatro a seis meses e o ideal é que a temperatura média permaneça em torno de 21°C ao longo do período (LUDWIG, 2004). A Figura 5.2 apresenta uma lavoura de arroz inundado na Tailândia.



Figura 5.2 – Etapas de plantio (a) e colheita (b) de arroz cultivado em sistema inundado na Tailândia.

(Fonte: ARF, 2004).

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento classifica o arroz em dois grupos gerais: arroz em casca e arroz beneficiado. A produção e beneficiamento do arroz é uma das atividades mais tecnificadas do setor agrícola brasileiro. O beneficiamento após colheita do arroz, ilustrado de forma simplificada na Figura 5.3, consiste em: secagem, limpeza, descasque, brunição (polimento),

classificação, seleção, empacotamento e expedição. Alguns engenhos fazem ainda a parboilização* dos grãos de arroz.

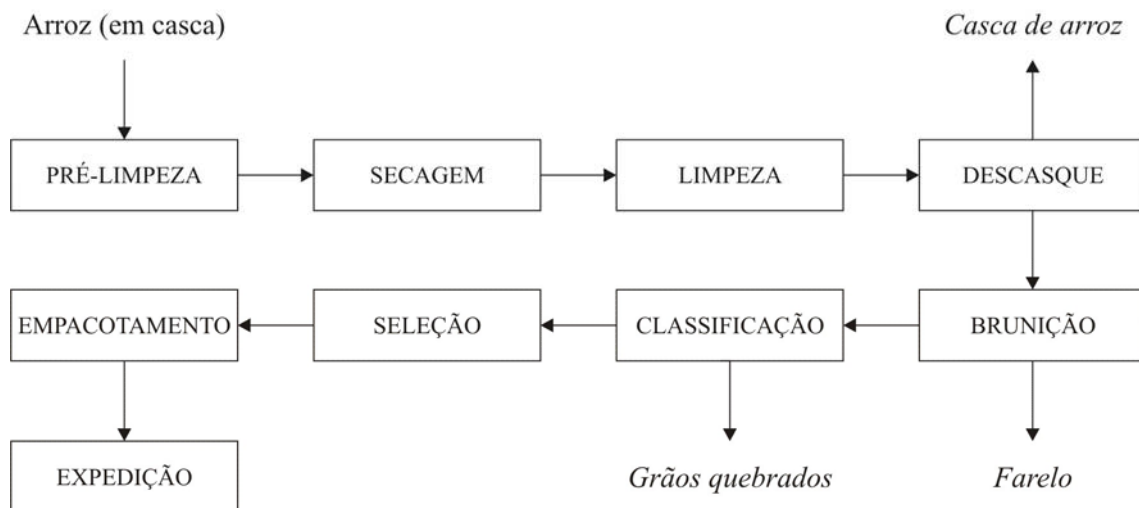


Figura 5.3 – Fluxograma simplificado do beneficiamento industrial do arroz.

A partir do beneficiamento do arroz derivam, além do arroz polido, três subprodutos: grãos quebrados, farelo e casca de arroz. Os fragmentos de grãos, que podem representar até 18% do total de arroz (LUDWIG, 2004), são normalmente empregados na fermentação de cerveja e na produção de farinha de arroz, de leite de arroz e de ração animal. O farelo, por sua vez, representa cerca de 8% da massa de arroz (em casca) e é uma das partes mais nutritivas do grão. Normalmente, é empregado como complemento alimentar para animais e, uma vez processado, é utilizado como óleo pela indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. A casca de arroz, que consiste no principal subproduto da indústria arroseira, responde por cerca de 20% do total de arroz (HWANG e CHANDRA, 2002). É um material abrasivo, de baixo valor nutritivo e, dada a

* A parboilização é um tratamento hidrotérmico que cozinha parcialmente os grãos ainda em casca. Este processo faz com que parte das vitaminas e sais minerais passe do farelo para o interior do grão, aumentando seu valor nutricional (LUDWIG, 2004).



sua reduzida densidade, seu simples armazenamento e eliminação constituem um grave e dispendioso problema. Atualmente, as indústrias beneficiadoras de arroz empregam praticamente todo montante de casca em processos de co-geração de energia (DELLA *et al.*, 2001).

5.2. Casca de Arroz

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura, composta de aproximadamente 54% de celulose e hemicelulose, 26% de lignina e 20% de sílica em base anidra (EMBRAPA, 2003). A constituição química da casca de arroz varia com a espécie cultivada, tipo de solo, fatores climáticos e fertilizantes empregados. HWANG e CHANDRA (2002) apresentam análises elementares de amostras distintas de cascas de arroz (Tabela 5.2), onde se observam pequenas variações no que se refere às quantidades de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e cinza.

Tabela 5.2 – Composição química elementar de amostras de casca de arroz (HWANG e CHANDRA).

Amostra	Quantidade (% em massa)					
	C	H	O	N	S	Cinza
1	38,3	5,7	39,8	0,5	0,0	15,5
2	39,4	5,5	36,1	0,5	0,2	18,2
3	39,5	5,5	37,7	0,8	0,0	16,5

A evolução tecnológica alcançada nas últimas décadas no beneficiamento de arroz no Brasil tornou necessária a produção de grande quantidade de vapor pelas indústrias, obtida inicialmente pela queima de lenha e óleo nas fornalhas. Em função da grande disponibilidade, do elevado poder calorífico (aproximadamente 15 MJ/kg, em base anidra) e do custo praticamente nulo, a casca de arroz apresenta-se como uma



alternativa à lenha. Neste caso, além da energia térmica disponibilizada ao processo de beneficiamento, sob a forma de vapor d'água, há possibilidade do emprego da casca de arroz em processos de co-geração de energia elétrica (Figura 5.4), como ocorre em diversos engenhos de arroz no Brasil.

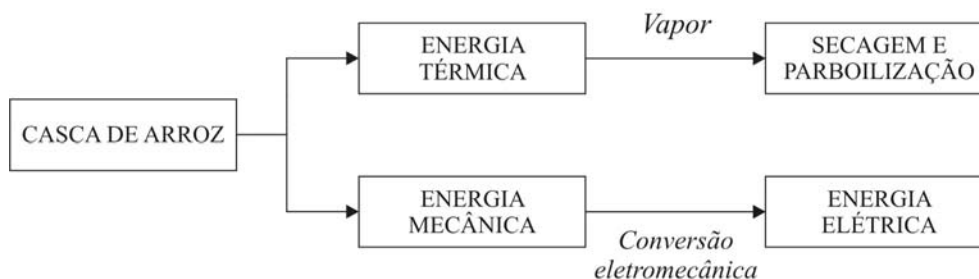


Figura 5.4 – Geração simultânea de energia mecânica e térmica a partir da casca de arroz.

Como a casca constitui cerca de 20% da massa de arroz, uma quantidade superior a 2,5 milhões de toneladas deste resíduo é produzida no Brasil a cada safra. Este montante possibilitaria, caso fosse totalmente destinado às termelétricas, a geração de 250 MW a 310 MW, quantidade de energia elétrica suficiente para abastecer uma cidade de mais de 700 mil habitantes (ANEEL, 2005). Um projeto de co-geração que utiliza a casca de arroz como combustível, aliado à produção de energia térmica, proporciona inúmeros desdobramentos positivos: redução de emissão de metano proveniente da decomposição da casca de arroz em aterros sanitários; contribuição para a balança comercial quando se deixa de utilizar lenha e/ou óleo diesel; desenvolvimento tecnológico nacional com o processo de queima em grelhas; encadeamento de projetos de caldeira, gerador e controle ambiental; e possibilidade de comercialização da cinza da casca de arroz. Além disso, a conversão de biomassa em energia trata-se de um processo de geração energética descentralizado, próximo aos pontos de carga.



Não obstante os benefícios econômicos e ambientais, destaca-se a possibilidade de projetos de venda de carbono equivalente através dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo* (MDL) pela geração de energia por fonte renovável em substituição a matérias-primas fósseis. Esta prática de desenvolvimento sustentável, que também é perfeitamente aplicável a processos de co-geração com o bagaço de cana-de-açúcar, vai de encontro ao objetivo principal de alcançar a estabilização das concentrações de gases do efeito estufa na atmosfera ao nível que impeça uma interferência antrópica perigosa no sistema climático de acordo com o Protocolo de Quioto (LOPES, 2002).

O arroz é uma planta que possui, principalmente na casca, grande quantidade de silicatos que são, aparentemente, transportados a partir do solo pelas raízes como ácido monossílico, o qual se concentra na planta por evaporação da água e, em seguida, polimeriza para formar uma membrana sílico-celulósica (HOUSTON, 1972). Tem sido proposto que a localização e a proteção mecânica da camada sílico-celulósica ajudam a manter as folhas eretas, minimizam a transpiração e protegem a planta de doenças fúngicas e insetos nocivos (SAVANT *et al.*, 1997). Após a combustão da casca em fornalhas a céu aberto ou em fornos especiais, a lignina e a celulose são removidas, e resta cerca de 18% da massa original (HOUSTON, 1972) em estrutura celular porosa, com alta superfície específica e grande quantidade de dióxido de silício (MEHTA, 1977), a cinza da casca de arroz.

* O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo foi definido no Artigo 12 do Protocolo de Quioto e regulamentado pelos Acordos de Marrakeche. Dispõe sobre atividades de projetos de redução de emissão de gases de efeito estufa ou aumento de remoção de CO₂.



5.3. Cinza da Casca de Arroz e seu Emprego como Aditivo Mineral

As características da cinza da casca de arroz variam, basicamente, em função da composição química da casca e das condições de queima adotadas. A casca de arroz apresenta sílica em todas suas partes, principalmente localizada nas protuberâncias da epiderme externa. A Figura 5.5 apresenta fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da estrutura silicosa remanescente após a queima da casca de arroz, efetuada neste trabalho. A Figura 5.5-a apresenta a variada distribuição de tamanho e de forma da cinza. Na seção transversal de uma partícula, retratada na Figura 5.5-b, observa-se a epiderme externa corrugada e densa seguida por estruturas celulares de paredes extremamente finas e porosas. A Figura 5.5-c e a Figura 5.5-d ilustram as epidermes externa e interna, respectivamente, com a morfologia típica deste tipo de material.

Além da sílica, a cinza pode apresentar em sua constituição elementos inorgânicos como sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, manganês e zinco (HOUSTON, 1972). JAMES e SUBBA RAO (1986) observaram certa homogeneidade nas composições químicas de cinzas da casca de arroz de origens distintas, principalmente no que se refere aos elevados teores de SiO_2 . De acordo com as propriedades da cinza, diferentes aplicações são propostas, como a produção de silicatos de sódio, zeólitas, carbetos de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4), siliceto de magnésio (Mg_2Si), silício elementar e sílica amorfa (SUN e GONG, 2001; CHANDRASEKAR *et al.*, 2003). No caso particular de uso da cinza amorfa como pozolana, fatores como temperatura de queima, taxa de aquecimento, tempo de residência e ambiente de queima (disponibilidade de oxigênio) são responsáveis pela reatividade química da cinza, uma vez que influenciam na forma estrutural da sílica (amorfa ou cristalina), na superfície específica das partículas e no teor de carbono remanescente.

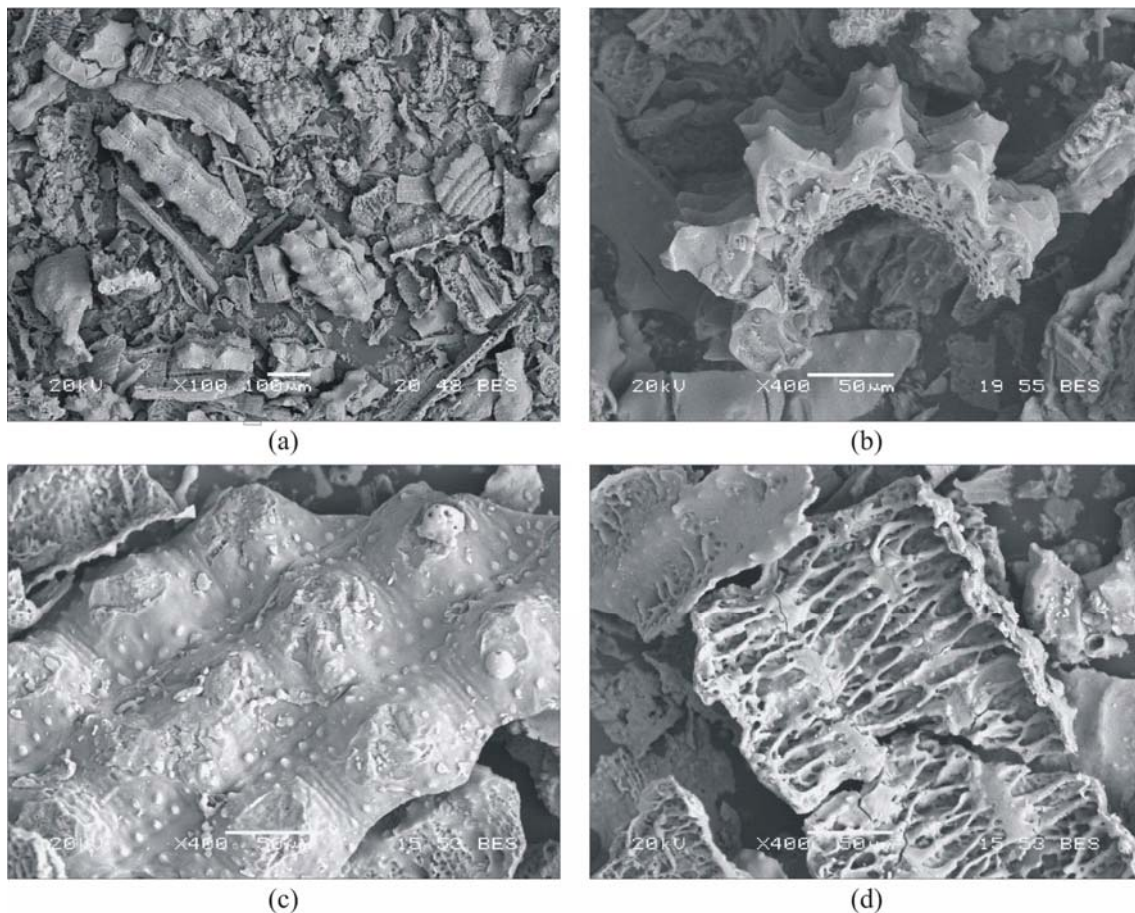


Figura 5.5 – Aspecto geral da cinza da casca de arroz (a), seção transversal de uma partícula (b) e morfologia das epidermes externa (c) e interna (d) remanescentes da casca. (Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 100 e 400 vezes).

Com relação à queima, há certa confusão quando se tenta estabelecer uma temperatura ou faixa ideal de queima para obtenção de cinza da casca de arroz com sílica em estado amorfo (JAMES e SUBBA RAO, 1986). Vários estudos foram conduzidos com o intuito de determinar as condições de queima mais adequadas para a produção de cinza da casca de arroz com alta reatividade. Segundo HANAFI *et al.* (1980), as transformações de fase da sílica contida na cinza da casca de arroz, em função do aumento de temperatura na queima, obedecem a seguinte seqüência: sílica amorfa – cristobalita – tridimita. A avaliação das diferentes formas estruturais da sílica produzida é essencial, pois a atividade pozolânica está diretamente relacionada com a quantidade de sílica amorfa.



De acordo com PITT (1976), é necessário elevar a temperatura para valores acima de 1000°C para que ocorra a transformação de estado amorfo para cristalino na sílica pura. Entretanto, durante a queima da casca de arroz, a mudança de forma estrutural da sílica amorfa ocorre geralmente a temperaturas inferiores a 1000°C, dada a presença de outros constituintes na casca. KRISHNARAO *et al.* (2001) atribui a aceleração da cristalização da sílica amorfa em cristobalita à fusão do potássio na superfície da cinza da casca de arroz. Da mesma forma, é bem documentado que o cátion K^+ é o principal responsável pela cristalização da tridimita a partir da sílica amorfa (REAL *et al.*, 1996). Conforme descrição de HAMAD e KHATTAB (1981), a sílica presente na cinza da casca de arroz mantém-se amorfa até 800°C. A partir desta temperatura ocorre a transformação para cristobalita- α e, posteriormente, em torno de 1000°C.

JAMES e SUBBA RAO (1996) investigaram a influência da temperatura de queima (entre 400°C e 900°C) e tempos de residência de até 30 h na reatividade da cinza da casca de arroz, avaliada em pastas com cal. O índice de reatividade, definido pelos autores, é uma medida da quantidade de sílica aerogel (padrão) em dada amostra de cinza; em síntese, o índice representa o percentual de sílica reativa na amostra de pozolana. O efeito da temperatura de queima na reatividade encontra-se ilustrado na Figura 5.6. As cinzas produzidas a temperaturas mais baixas apresentaram maior reatividade, com máximo valor alcançado a 500°C. O efeito do tempo de residência mostrou-se pouco significativo.

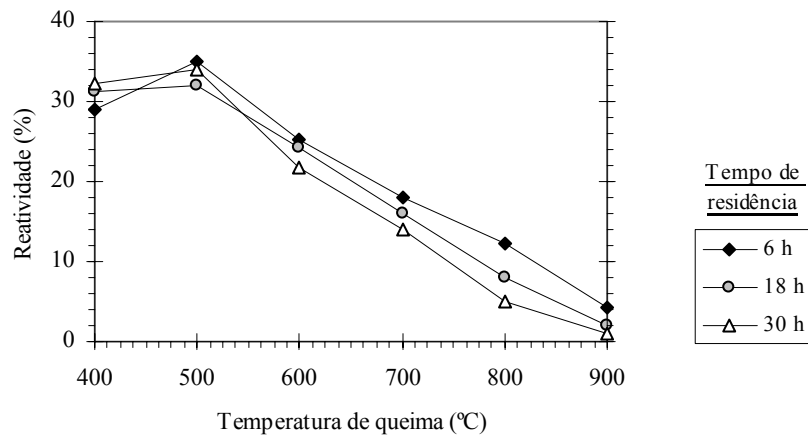


Figura 5.6 – Influência da temperatura de formação na reatividade da cinza da casca de arroz (JAMES e SUBBA RAO, 1994).

Deve-se registrar o relevante estudo sobre otimização de queima desenvolvido por SUGITA (1994) para obtenção de cinza amorfa com baixo teor de carbono e elevada atividade pozolânica. O “Método de Queima em Duas Etapas”, como foi denominado pelo autor, propõe um pré-aquecimento da casca de arroz na faixa de temperatura entre 300°C e 350°C, por um determinado período de tempo, para a carbonização do material. Em seguida, procede-se com a produção da cinza a temperaturas em torno de 600°C, como ilustra a Figura 5.7. Também merecem destaque os estudos conduzidos por MAHAJAN (1991) para a produção de cinza amorfa e com baixo teor de carbono em forno de leito fluidizado. A Figura 5.8 apresenta a representação esquemática da unidade de combustão utilizada pelo autor.

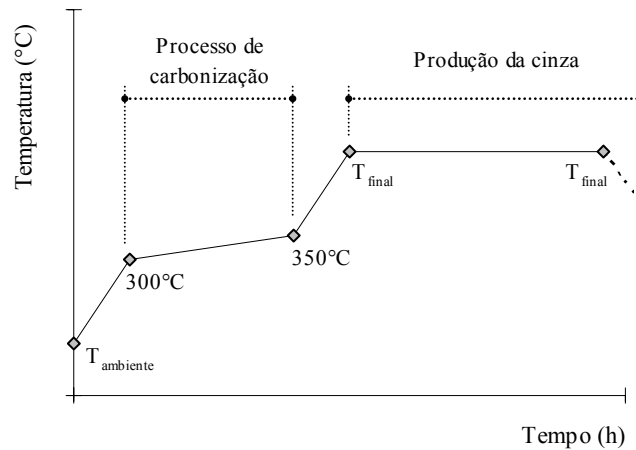


Figura 5.7 – Plano de aquecimento adotado no “Método de Queima em Duas Etapas” (SUGITA, 1994).

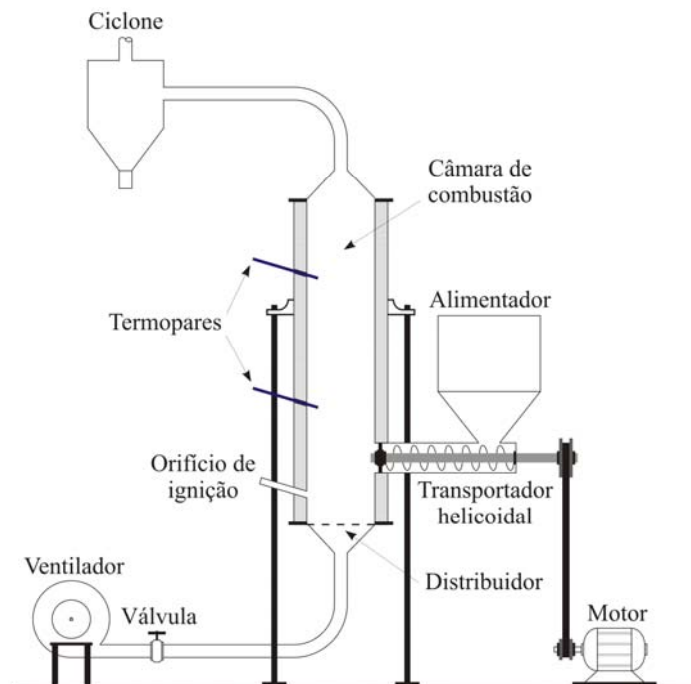


Figura 5.8 – Representação esquemática de unidade de combustão em leito fluidizado (adaptado de MAHAJAN, 1991).

A superfície específica das partículas está diretamente relacionada com a reatividade da cinza da casca de arroz e é função, principalmente, do volume de microporos presentes na superfície das partículas (COOK, 1986). Desta forma, as



condições de queima empregadas influenciam sobremaneira os valores de superfície específica, pois pode haver redução da microporosidade superficial da cinza, decorrente do colapso e coalescência da rede de poros da cinza durante a queima. O ambiente de queima também influencia significativamente os valores de superfície específica. HWANG e CHANDRA (2002) observaram que a mudança de um ambiente moderadamente oxidante para condições de queima altamente oxidantes foi responsável pela redução da superfície específica da cinza da casca de arroz de 76.000 m²/kg para valores abaixo de 10.000 m²/kg.

HANAFI *et al.* (1980), ao estudarem a produção de cinzas da casca de arroz com temperaturas de queima entre 500°C e 1400°C (tempo de residência de 3 h), verificaram que a pozolana produzida a 600°C apresentou o maior valor de superfície específica (274.200 m²/kg). Os autores observaram redução da superfície específica da cinza na faixa entre 600°C e 900°C, fato atribuído ao aumento do tamanho das partículas. No caso específico do aumento da temperatura de 800°C para 900°C, há ainda a influência do processo de nucleação da sílica para a formação dos cristais de cristobalita.

Além da forma estrutural da sílica e da superfície específica, é importante a quantificação do teor de carbono remanescente na cinza. A quantidade de carbono presente na cinza é normalmente determinada por ensaios de perda ao fogo (ABNT NBR 5743, 1989). As cinzas da casca de arroz com elevada perda ao fogo demandam maior quantidade de água, o que implica alterações nas propriedades reológicas de concretos, argamassas e pastas confeccionadas com este material (MALHOTRA e MEHTA, 1996). Altos valores de perda ao fogo implicam, ainda, diminuição da quantidade de sílica na cinza, o que reduz, conseqüentemente, sua atividade pozolânica. A NBR 12653 (1992) fixa o valor máximo de perda ao fogo em 6%, mesma quantidade apontada por MALHOTRA e MEHTA (1996), como necessária para homogeneizar a cinza e torná-la mais competitiva comercialmente. É importante ressaltar que o objetivo principal das indústrias de beneficiamento de arroz recai sobre o emprego da casca de arroz como combustível e, portanto, o monitoramento da queima, quando ocorre, se dá pelo controle da pressão de vapor gerada e não pela quantidade ou qualidade de cinza residual. Normalmente, o resíduo produzido nas caldeiras é uma cinza escura de elevado teor de



carbono, que apresenta uma parte da sílica cristalina. Isto justifica o grande número de pesquisas desenvolvidas para tornar viável o emprego de tais pozolanas em concreto. Não obstante os cuidados com a queima da casca de arroz, SALAS *et al.* (1986) e HWANG e CHANDRA (2002) enfatizam que a moagem da cinza da casca de arroz até uma finura adequada é imprescindível para seu emprego em conjunto com o cimento Portland.

A obtenção de produtos cimentícios com cinza da casca de arroz é uma alternativa para solucionar o problema da disposição das cinzas no meio ambiente, além de gerar um material com maior valor agregado. O emprego da cinza como material pozolânico tem sido amplamente investigado desde a década de 1970, com destaque para os incipientes trabalhos de MEHTA (1978), PITT (1976) e MEHTA e PITT (1976). A partir da década de 1980, a busca por pozolanas de elevada reatividade, sobretudo em razão da maior difusão do concreto de alto desempenho, impulsionou as pesquisas com vistas à utilização da cinza da casca de arroz em substituição parcial do cimento Portland.

A incorporação da cinza da casca de arroz aos concretos afeta significativamente a reologia destes materiais no estado fresco, principalmente quando a cinza apresenta elevado teor de carbono. Em estudo sobre o uso de cinza residual da casca de arroz (perda ao fogo de 8,55%) em concretos de alto desempenho, ZHANG e MALHOTRA (1996) verificaram que a incorporação dessa pozolana na mistura requereu dosagens mais altas de aditivo superplastificante para alcançar o mesmo abatimento obtido para os concretos com cimento Portland e sílica ativa. Em um estudo sobre a resistência à compressão de concretos com cinza da casca de arroz produzida sob queima controlada (650°C – 700°C), IKPONG e OKPALA (1992) constataram que para alcançar o mesmo nível de consistência dos concretos de referência, foram necessários maiores teores de água nas misturas com cinza da casca de arroz (em substituição a 30% e 40% do volume de cimento). A Figura 5.9 apresenta o resultado de ensaios de consistência pelo abatimento do tronco de cone em concretos com relação água-material cimentício de 0,34 e dosagem de superplastificante (a base de naftaleno) de 6,4 kg/m³ (BUI *et al.*, 2005). Neste caso, a cinza da casca de arroz, utilizada em teores de substituição de 0%,



10%, 15% e 20%, comprometeu a consistência dos concretos de tal forma que a diminuição do abatimento para o teor de 20% foi equivalente a 37% com relação ao concreto de referência. HWANG e CHANDRA (2002) atribuem o aumento do consumo de água no concreto, para uma dada consistência, às características celulares das partículas que conferem uma elevada superfície específica à cinza da casca de arroz.

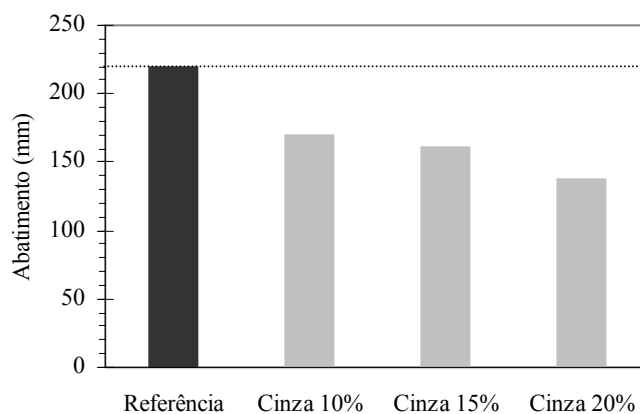


Figura 5.9 – Variação do abatimento do tronco de cone de concretos com teores constantes de aditivo superplastificante (BUI et al., 2005).

No que se refere à resistência à compressão, várias pesquisas comprovam os benefícios proporcionados ao concreto pela incorporação da cinza da casca de arroz (SUGITA, 1994; ISMAIL e WALIUDDIN, 1996; SOUSA COUTINHO, 2003; BUI *et al.*, 2005) Merece destaque a ampla pesquisa conduzida no CANMET (*Canada Centre for Minerals and Energy Technology*) por ZHANG e MALHOTRA (1996) – Tabela 5.3. Neste estudo, o concreto com cinza da casca de arroz (10%) apresentou resistência à compressão igual a 49,2 MPa, em contrapartida aos 46,3 MPa obtidos para o concreto de referência, após um período de 730 dias de cura.



Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas de concretos (ZHANG e MALHOTRA, 1996).

Propriedade	Idade (dias)	Misturas	
		Referência	Cinza (10%)
Resistência à compressão (MPa)	1	20,9	22,1
	7	28,9	31,1
	28	36,4	38,6
	90	42,5	47,0
	365	50,1	48,6
	730	46,3	49,2
Módulo de elasticidade (GPa)	28	29,6	29,6
Tração por compressão diametral (MPa)	28	2,7	3,5
Tração na flexão (MPa)	28	6,3	6,8

ZHANG e MALHOTRA (1996) avaliaram, ainda, a influência da cinza da casca de arroz no aumento da temperatura do concreto no decorrer do tempo (Figura 5.10). A máxima temperatura alcançada pelo concreto com cinza foi de 46,7°C, obtida após 16,3 h. Para o concreto de referência, a temperatura máxima (45,6°C) foi obtida após 19,7 h. Este ensaio é indicativo da elevada reatividade da cinza que produz efeito de aceleração das reações de hidratação do cimento Portland. A temperatura final do concreto com cinza, alcançada após cerca de 65 h, foi significativamente menor que a obtida para o concreto de referência. Comportamento similar foi constatado por SINGH *et al.* (1995) em estudo com incorporação de cinzas da casca de arroz em argamassas produzidas em condições de queima controlada (700°C) e não controlada. O uso da cinza da casca de arroz, para reduzir a temperatura de um concreto massa, foi investigado por MEHTA e PIRTZ (1978). Os resultados, ilustrados na Figura 5.11, demonstram a eficácia da substituição de 30% da massa original de cimento (377 kg/m³), que proporcionou diminuição de 12°C da temperatura após 28 dias de ensaio adiabático.

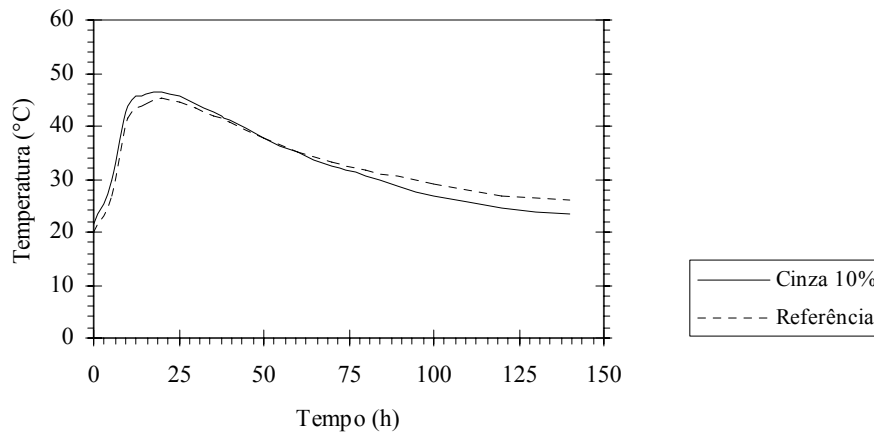


Figura 5.10 – Elevação da temperatura de concretos em ambiente com temperatura controlada (ZHANG e MALHOTRA, 1996).

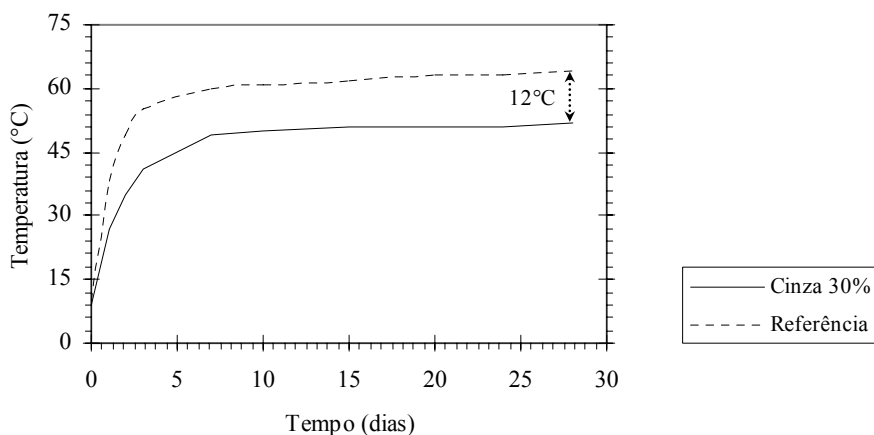


Figura 5.11 – Elevação adiabática da temperatura de concretos (MEHTA e PIRTZ, 1978).

Conforme descrito anteriormente, vários são os benefícios, nas propriedades de engenharia, proporcionados pelo emprego de cinza da casca de arroz em concretos. Segundo MEHTA (1978), entretanto, a principal vantagem advinda da substituição de uma parcela do cimento pela pozolana de casca de arroz consiste no aumento da durabilidade do material, principalmente em função da redução da permeabilidade do concreto. ZHANG e MALHOTRA (1996) observaram que a substituição de 10% de cimento por cinza residual da casca de arroz possibilitou a obtenção de um concreto com “muito alta” resistência à penetração de íons cloreto de acordo com o ensaio de



penetração acelerada da ASTM C1202 (1997). A carga elétrica passante foi inferior a 1.000 Coulombs. A influência da substituição parcial de cimento por cinza da casca de arroz (7,5%, 10% e 12,5%, em massa) na resistência à penetração de íons cloreto também foi verificada por NEHDI *et al.* (2003) em concretos com resistência à compressão da ordem de 60 MPa aos 28 dias, conforme ilustra a Figura 5.12. O emprego da cinza, que foi produzida sob queima a 750°C, propiciou uma redução na classificação quanto à penetração de “moderada”, para o concreto de referência, para “baixa” nos concretos com 7,5% e 10% de cinza. No caso do concreto com 12,5% de cinza, a redução foi ainda mais pronunciada, com a classificação em “muito baixa” capacidade de penetração iônica.

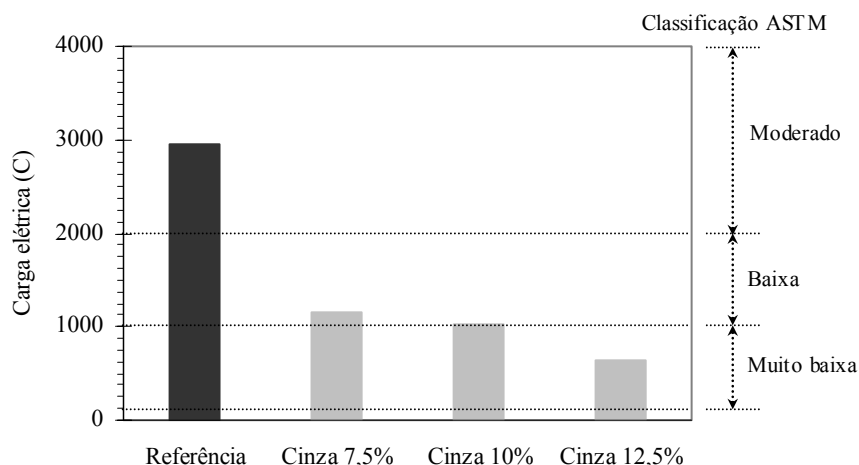


Figura 5.12 – Penetração acelerada de íons cloreto em concretos (NEHDI *et al.*, 2003).

Em pesquisa conduzida por MEHTA e FOLLIARD (1995), um cimento composto foi produzido pela cominuição em moinho de bolas de cimento com teor moderadamente alto de C_3A (9%) e de cinza da casca de arroz (90% de sílica e 5% de carbono), de forma que o produto apresentasse 10% de cinza, em massa. Os autores verificaram a eficácia da cinza na redução da expansão por sulfato (solução com 5% de Na_2SO_4) em ensaios em argamassa de acordo com as prescrições da ASTM C109 (2005), como pode ser observado pelos valores médios de expansão linear apresentados na



Figura 5.13. Ao final de 16 semanas de ensaio, foi verificada redução de 82% na expansão da argamassa com cinza da casca de arroz, comparada com a mistura de referência com o cimento original. O mesmo procedimento foi efetuado para a confecção de um cimento com elevado teor de álcalis (1,0%, em termos de Na_2O) e 10% de cinza. Neste caso, verificou-se a eficiência da cinza na redução da expansão devido às reações álcali-silica (ASTM C441, 2005), conforme ilustra a Figura 5.14.

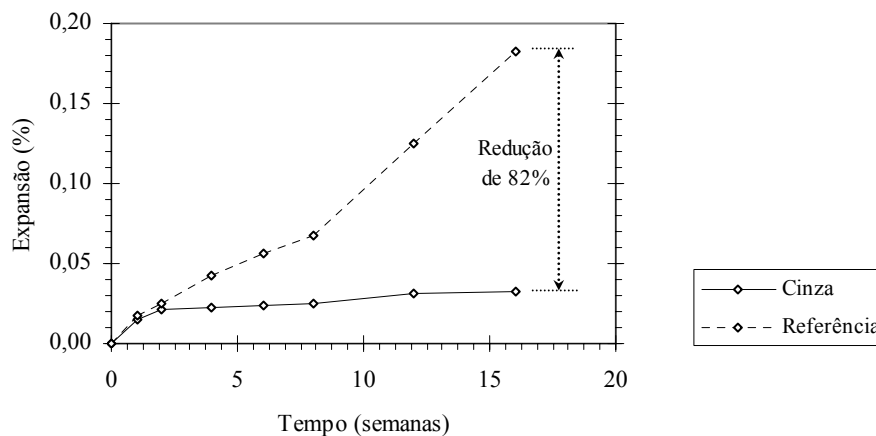


Figura 5.13 – Redução na expansão de argamassas submetidas ao ataque por sulfato de sódio (MEHTA e FOLLIARD, 1995).

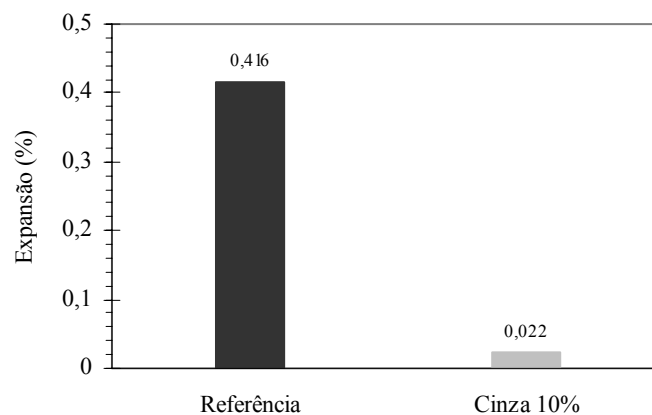


Figura 5.14 – Redução da expansão de argamassas devido às reações álcali-silica (MEHTA e FOLLIARD, 1995).



No Brasil, o emprego em concreto da cinza da casca de arroz tem sido amplamente pesquisado nas duas últimas décadas. Merecem destaque os trabalhos desenvolvidos por CINCOTTO *et al.* (1990), com produção de cinza da casca de arroz em forno de leito fluidizado, e os estudos relevantes sobre o emprego em pastas, argamassas e concretos de cinzas produzidas sem controle das condições de queima (GUEDERT, 1989; ISAIA, 1995; SILVEIRA, 1996; SANTOS, 1997; GAVA, 1999; SENSALÉ, 2000; REGO, 2004).

6. MOAGEM

6.1. Aspectos Gerais

A cominuição de materiais cimentícios e aditivos minerais é uma operação dispendiosa, porém necessária para ativar suas reações químicas, cujas taxas são diretamente proporcionais à superfície específica do material que, por sua vez, é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Além disso, a redução do tamanho das partículas pode conferir maior compactidade à mistura. Dentro do processo produtivo do cimento Portland, a moagem representa uma das principais etapas e é responsável por consumos de energia da ordem de 35 a 50 kWh/t (TAYLOR, 1997). Segundo COUTINHO (1997), a moagem consome cerca de 40% da energia total empregada na fabricação do cimento Portland.

A cominuição consiste na fragmentação de uma estrutura sólida quando submetida a esforços mecânicos, aplicados por elementos que provocam deformação das partículas. Essa fragmentação pode envolver uma série de operações distintas em função do tamanho do material a ser cominuído. As operações consistem de lavra, no caso de minérios ou rochas, britagem e moagem. A lavra ou desmonte é realizada com auxílio de explosivos e gera blocos com tamanhos compatíveis com os equipamentos de



britagem, que é o estágio de processamento, onde há redução de fragmentos com tamanhos desde 10 mm até 1 m (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

Por sua vez, a moagem representa o último estágio dos processos de cominuição e é aplicada quando se objetiva produtos com tamanhos de partículas muito reduzidos. Neste caso, a energia por partícula é pequena, embora seja elevada a energia aplicada por unidade de massa. A redução de tamanho na moagem ocorre pela combinação dos efeitos de compressão, impacto e abrasão realizada em vasos cilíndricos (moinhos) compostos com corpos moedores. Tanto a carcaça dos moinhos quanto os corpos moedores são responsáveis pela ação de cominuição das partículas.

Diferentes tipos de corpos moedores podem ser utilizados, dentre os quais os mais freqüentes são bolas, barras, cilindros curtos (*cylpebs*), troncos de cone e seixos de rocha. Em alguns casos, a moagem pode ser realizada com partículas do próprio material a ser moído, em operação denominada de moagem autógena. Os corpos moedores ocupam normalmente entre 20% e 80% do volume interno do moinho. A escolha do material dos corpos moedores e da carcaça do moinho deve ser realizada de forma a se evitar o desgaste dos mesmos e a contaminação da amostra. Em geral se empregam, em grande escala, moinhos de aço tratado e endurecido e, em escala de laboratório, equipamentos de porcelana, sílex ou alumina. É importante destacar que o tamanho e o material que constitui os corpos moedores e o grau de enchimento* do moinho afetam significativamente o resultado da moagem.

A moagem pode ser realizada a seco ou a úmido, dependendo do tipo de material a ser moído e do processamento subsequente. A moagem a seco é exigida por alguns materiais devido às modificações químicas que ocorrem quando se adiciona água, como ocorre na moagem do clínquer de cimento Portland. Cabe salientar, entretanto, que a moagem a úmido deve ser efetuada sempre que possível, principalmente em função do

* Grau de enchimento do moinho é definido como a relação entre o volume aparente dos corpos moedores e o volume interno do moinho.

reduzido consumo de energia e menor desgaste do moinho e dos corpos moedores (TAVARES, 2004).

6.2. Noções Básicas Sobre o Mecanismo de Redução de Tamanho das Partículas

O processo elementar de redução de tamanho consiste na ruptura das partículas com a formação de fragmentos de diferentes tamanhos. Essa ruptura requer a aplicação de esforços sobre o material de modo a romper as ligações entre os átomos de sua estrutura cristalina. Os processos de quebra podem ser explicados, de maneira teórica, por conceitos da Mecânica da Fratura Linear-Elástica. Essa abordagem foi iniciada por A. A. Griffith, em 1920, que considerou o material a ser cominuído como um sólido elástico e frágil constituído por inúmeras fissuras microscópicas, denominadas fissuras de Griffith. Ao submeter tal material a um esforço, as tensões se concentram nas extremidades das fissuras. Desta forma, é estabelecida uma frente de ruptura por onde se propaga a fissura responsável pela sua quebra (AUSTIN e CONCHA, 1994).

A Figura 6.1 apresenta, esquematicamente, a concentração de tensões em um plano, submetido a uma tensão (S_x) na direção x , devido à existência de orifícios. Considerando o orifício circular, com raio a (Figura 6.1-a), as tensões ao longo do orifício podem ser obtidas pela Equação (6.1), onde a tensão máxima ($3S_x$) é atingida na direção x para os ângulos de 90° e 270° (VAN MIER, 1997). A abertura de uma fissura ocorre sob tensão; portanto, é razoável admitir que o sólido sofra ruptura por meio de fissuras que se iniciam nas partes superior e inferior do orifício e se propagam na direção $\pm y$.

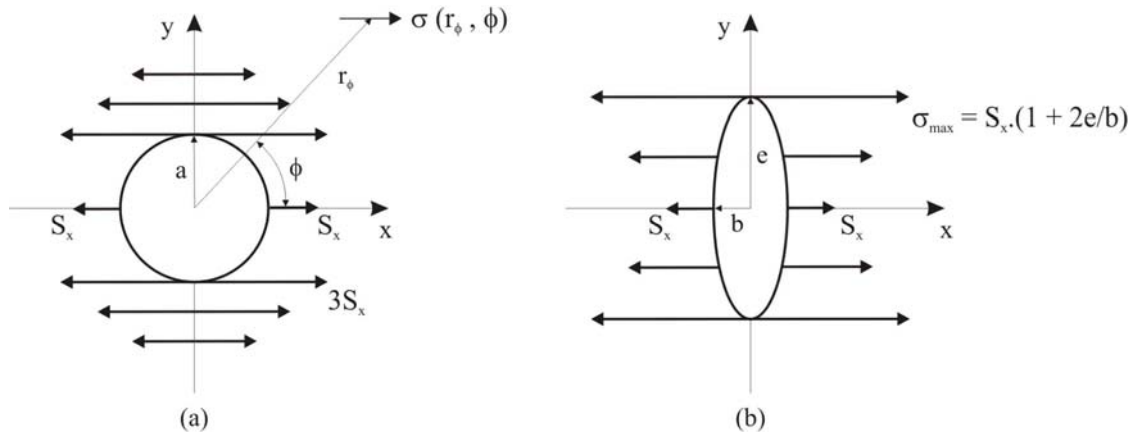


Figura 6.1 – Representação da concentração de tensões em um plano devido a orifício circular (a) e orifício elíptico (b). S_x é uma tensão externa aplicada (AUSTIN e CONCHA, 1994).

$$\sigma(r_\phi, \phi) = \frac{S_x}{2} \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right) - \frac{S_x}{2} \left(1 + 3 \frac{a^4}{r^4} \right) \cdot \cos 2\phi \quad (6.1)$$

Segundo AUSTIN e CONCHA (1994), os sólidos reais contêm inúmeras falhas que correspondem a equivalentes tridimensionais de orifícios elípticos (Figura 6.1-b). Neste caso, a tensão máxima nas extremidades de um orifício elíptico é determinada pela Equação (6.2) – (VAN MIER, 1997). A partir de falhas (imperfeições microestruturais, microporos, entre outros) existentes em um sólido, ocorre formação e propagação das fissuras de Griffith (AUSTIN e CONCHA, 1994).

$$\frac{\sigma_{\max}}{S_x} = 1 + 2 \frac{e}{b} \quad (6.2)$$

A teoria de Griffith propõe quatro suposições básicas:

- A concentração dos esforços ocorre nas extremidades da falha;



- O sólido é deformado até o ponto em que as ligações intermoleculares nas extremidades da falha são alongadas até o limite de ruptura;
- O estado de tensão é reproduzido na extremidade da falha para uma expansão infinitesimal da falha;
- A energia necessária para expandir a falha, como uma fissura que se propaga, encontra-se disponível em função do esforço anteriormente aplicado ao material.

Em geral, as rochas e minerais, quando fraturados em moinhos, sofrem uma ruptura frágil a partir de fissuras de Griffith preexistentes. A resistência à moagem ou moabilidade de um material depende da dureza ou resistência ao impacto de sua estrutura cristalina e, ainda, do número, tamanho e orientação das falhas microestruturais. Assim, percebe-se o quanto é difícil a moagem de materiais a tamanhos muito reduzidos de forma rápida e econômica. De forma geral, a dificuldade advém dos seguintes fatores (AUSTIN e CONCHA, 1994):

- Maior resistência das partículas menores em função da baixa probabilidade de conterem falhas;
- Menor probabilidade de choques entre as partículas extremamente finas e os corpos moedores;
- Amortecimento dos impactos dos corpos moedores pelas partículas ultrafinas;
- Tendência das partículas reduzidas de deformarem-se plasticamente;
- Possibilidade de reintegração das partículas extremamente pequenas submetidas a um elevado esforço, em função da alta energia livre das superfícies recém formadas pela cominuição.

6.3. Circuitos de Moagem

A escolha do tipo de moinho, para um caso particular de cominuição, deve ser considerada em conjunto com o circuito de moagem que será empregado. Os circuitos são divididos em dois grandes grupos: aberto e fechado. No circuito aberto (Figura 6.2-a), o material é alimentado no moinho com velocidade tal que o produto adquire o tamanho requerido apenas em um ciclo de moagem (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002). A velocidade, neste caso, é controlada pela quantidade de material da alimentação. Este tipo de circuito é muito pouco utilizado devido ao elevado consumo de energia e à dificuldade no controle da granulometria do produto.

Normalmente, em aplicações industriais, emprega-se o circuito fechado (Figura 6.2-b), onde a moagem é realizada em conjunto com classificador, que permite o retorno da fração grossa do material ao moinho como material circulante (WELLENKAMP, 1999). O fluxo de material passante pelo moinho em circuito fechado é igual ao fluxo da alimentação adicionado ao material que retorna do classificador. Desta forma, o tempo de residência das partículas é menor, a sobremoagem diminui e a energia disponível para a moagem das partículas maiores aumenta (AUSTIN e CONCHA, 1994).

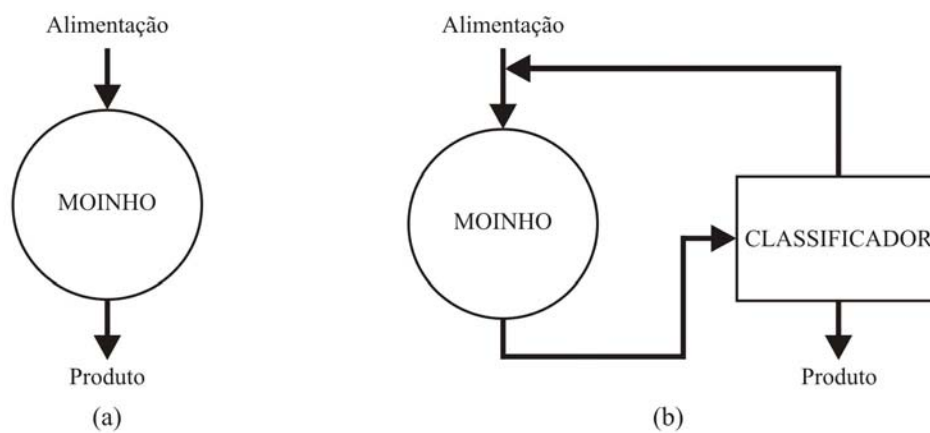


Figura 6.2 – Circuitos de moagem aberto (a) e fechado com classificador (b).

No caso de moagem em circuito fechado, denomina-se carga circulante a relação entre os fluxos passante e de alimentação, conforme Equação (6.3). A razão de circulação é definida pela Equação (6.4).

$$C_C = \frac{M_R + M_A}{M_A} \cdot 100 \quad (6.3)$$

$$C_C = \frac{M_R}{M_A} \cdot 100 \quad (6.4)$$

Onde:

C_C : carga circulante;

M_R : quantidade de material que retorna do classificador;

M_A : quantidade de material da alimentação;

R_C : razão de circulação.

De acordo com NEVILLE (1997), o desenvolvimento de circuitos fechados para a moagem de clínquer permitiu uma redução significativa do consumo energético. Além disso, problemas freqüentemente encontrados na moagem em circuito aberto, como a produção de materiais excessivamente finos ou pequenas quantidades de materiais grãos, são evitados. No circuito aberto, o material naturalmente fino permanece durante toda moagem e é cominuído em tamanhos abaixo do controle, enquanto as partículas mais grossas são quebradas. A incorporação de um classificador permite moagens mais eficientes, com menor geração de finos. A Figura 6.3 apresenta um resultado teórico sobre circuitos de moagem implementado, por AUSTIN e CONCHA (1994), com o objetivo de produzir uma distribuição granulométrica com 80% das partículas menores que 75 μm .

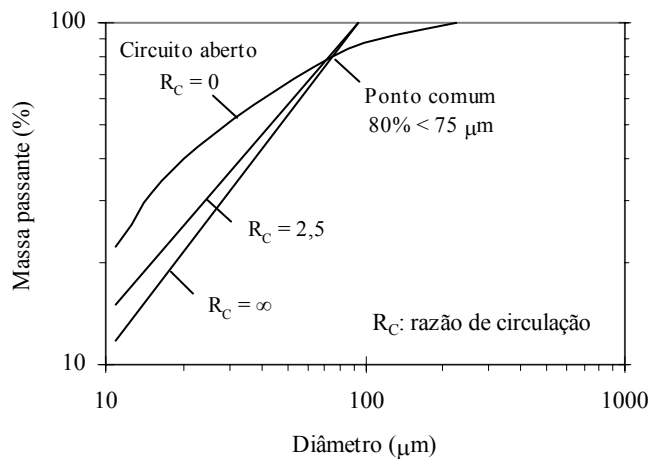


Figura 6.3 – Curvas granulométricas com 80% das partículas menores que $75 \mu\text{m}$ obtidas com diferentes razões de recirculação (adaptado de AUSTIN e CONCHA, 1994).

Uma notável experiência de moagem em circuito fechado ocorreu durante a construção da Barragem de Jupuí, no rio Paraná (fronteira entre os Estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul), entre os anos de 1962 e 1969. A constatação da ocorrência de agregados potencialmente reativos com álcalis do cimento tornou imperativo o emprego de materiais pozolânicos (ANDRIOLO, 1999). Estudos indicaram, como solução mais apropriada, a fabricação de pozolanas a partir da calcinação de argilas caulínicas da região. A última etapa do processo de fabricação constituiu na moagem do material em circuito fechado (Figura 6.4) até o alcance da superfície específica de $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, com produção diária de cerca de 190 toneladas (ZAMPIERI, 1989).

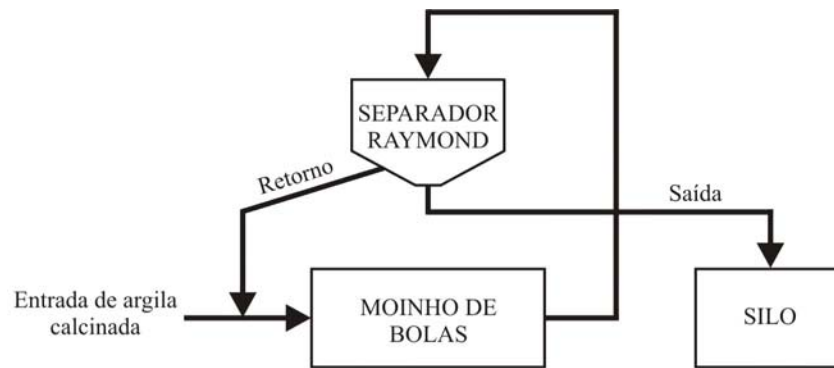


Figura 6.4 – Fluxograma do processo de moagem em circuito fechado de argila calcinada para a construção da Usina Hidrelétrica de Jupia (ZAMPIERI, 1989).

6.4. Leis da Cominuição

A moagem acarreta elevado consumo energético e, com isso, é importante a obtenção de uma relação que permita o cálculo de energia necessária à cominuição do material até uma granulometria desejada. De acordo com DENIZ (2003), 70% de toda energia requerida em uma planta típica de processamento mineral é consumida nos processos de cominuição. A complexidade envolvida nos processos de fragmentação não permitiu a formulação de uma teoria geral de cálculo de energia que seja aplicável a qualquer material (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002). Desta forma, podem ser utilizadas as Leis Clássicas da Cominuição: Lei de Rittinger, Lei de Kick e Lei de Bond.

6.4.1. Lei de Rittinger

A Lei de Rittinger é a mais antiga relação sobre cominuição e estabelece que a nova área produzida por esse processo é diretamente proporcional ao trabalho útil consumido, conforme Equação (6.5).

$$E_e = k_r.(S_p - S_i) \quad (6.5)$$

Onde:

E_e : energia específica;

k_r : fator de proporcionalidade;

S_p : área superficial do produto;

S_i : área inicial.

Esta lei se aplica muito bem a cominuições muito finas, como a moagem de clínquer (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

6.4.2. Lei de Kick

De acordo com a Lei de Kick, o trabalho requerido na cominuição de um material é diretamente proporcional à redução volumétrica de suas partículas, como mostra a Equação (6.6).

$$E_e = k_k \cdot \log \frac{D_i}{D_p} \quad (6.6)$$

Onde:

E_e : energia específica;

k_k : constante;

D_i : diâmetro inicial;

D_p : diâmetro do produto.

Esta lei se aplica preferencialmente à cominuição de matacões e, portanto, é mais utilizada em processos de britagem.

6.4.3. Lei de Bond

A terceira Lei da Cominuição estabelece que a energia consumida para reduzir o tamanho das partículas de um material é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho, conforme Equação (6.7). A Lei de Bond é uma formulação empírica, onde o tamanho das partículas é definido como a abertura de peneira pela qual passam 80% da massa total do material (D_{80}).

$$E_e = k_b \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{A_{80}}} \right) \quad (6.7)$$

Onde:

E_e : energia específica;

k_b : constante;

P_{80} : D_{80} do produto;

A_{80} : D_{80} da alimentação.

Bond propôs o uso de um índice, denominado índice de trabalho (W_i), definido como a energia necessária para reduzir uma unidade de massa (907* kg) do material considerado, desde um tamanho inicial teoricamente infinito ($P_{80} = \infty$), até uma granulometria onde 80% de sua massa seja menor que 106 μm (ABNT NBR 11376, 1990). A Equação (6.8) apresenta a expressão utilizada para a determinação da constante de Bond que, substituída na Equação (6.7), fornece uma nova relação para a Lei de Bond, como mostra a Equação (6.9).

$$W_i = k_b \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{100}} - \frac{1}{\sqrt{\infty}} \right) \quad (6.8)$$

* A massa de 907 kg equivale a uma unidade de tonelada curta.

$$E_e = 10 \cdot W_i \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{A_{80}}} \right) \quad (6.9)$$

O valor do índice de trabalho, calculado de acordo com as prescrições da NBR 11376 (1990), é função do tamanho da peneira de separação utilizada no ensaio (Figura 6.5), que pode estar compreendido entre tamanhos de malha de 28 a 325 *mesh*, em função da granulometria do corte que se deseja simular. Na Tabela 6.1 são apresentados alguns exemplos de valores médios de índices de trabalho para diferentes materiais (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

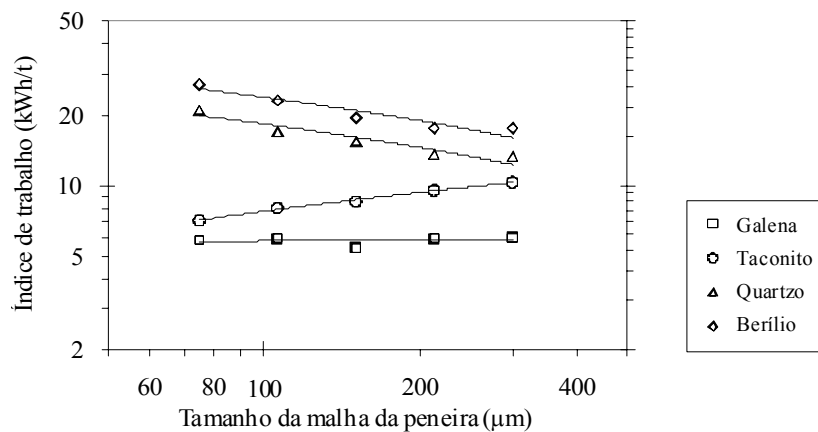


Figura 6.5 – Variação do índice de trabalho de Bond em função do tamanho da malha de separação (AUSTIN E CONCHA, 1994).

Tabela 6.1 – Índices de trabalho (W_i) de materiais utilizados na indústria do cimento Portland (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

Material	W_i (kWh/t*)	Material	W_i (kWh/t)
Alumina	13,4	Clínquer	13,3
Areia silicosa	14,3	Dolomita	15,6
Argila calcinada	7,7	Granito	17,9
Calcário	15,1	Escória de alto-forno	11,1
Carvão mineral	10,8	Quartzo	15,8

* tonelada métrica.

Na moagem de materiais cimentícios, a alimentação é normalmente composta por mais de um material. Neste caso, recomenda-se a determinação do índice de trabalho da mistura, pois este valor geralmente é diferente da média ponderada dos constituintes individuais. A Tabela 6.2 apresenta os resultados de moabilidade, obtidos por HOSTEN e AVSAR (1998), para uma mistura de clínquer e pozolana natural (*trass*). Observa-se que o clínquer apresenta um índice de trabalho maior que a pozolana, indicativo de uma maior demanda energética para sua moagem. Por outro lado, os índices experimentais obtidos para as misturas de clínquer e pozolana são superiores ao valor encontrado para o clínquer. Os autores atribuem a maior dificuldade na moagem do clínquer à presença de partículas leves da pozolana (efeito de amortecimento), o que eleva o consumo de energia.

Tabela 6.2 – Resultados de ensaios de moabilidade de Bond (HOSTEN e AVSAR, 1998).

Amostra	Índice de trabalho (kWh/t)		Superfície específica do produto (m ² /kg)
	Experimental	Calculado	
Clínquer (C)	13,49	–	170,0
Pozolana (P)	11,65	–	352,0
C (80%) e P (20%)	14,79	13,12	212,5
C (65%) e P (35%)	14,31	12,85	260,0

6.5. Tipos de Moinhos

A escolha do tipo de moinho deve ser realizada em função das características do material a ser processado. Muitos equipamentos encontram-se disponíveis para moagens finas e ultrafinas, como moinho de bolas, de barras, de discos, de martelos, atritor, vibratório, planetário e autógeno. Um destaque maior é reservado neste item para os moinhos comumente empregados em operações de moagem de clínquer e materiais pozolânicos e utilizados nesta pesquisa, como é o caso dos moinhos rotativos, vibratórios, planetários e de martelos.

6.5.1. Moinhos Rotativos

Os moinhos rotativos, equipamentos de moagem mais empregados, são compostos por uma carcaça que gira sobre mancais e roletes e uma carga solta de bolas ou barras em seu interior. Neste equipamento, os corpos moedores são normalmente elevados pelo movimento da carcaça até um certo ponto de onde caem, seguindo uma trajetória parabólica, sobre os outros que estão na parte inferior e sobre o material que ocupa seus interstícios (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002). Na Figura 6.6 tem-se uma planta

de moagem rotativa de pozolanas e um moinho de bolas de uma fábrica de cimento Portland.

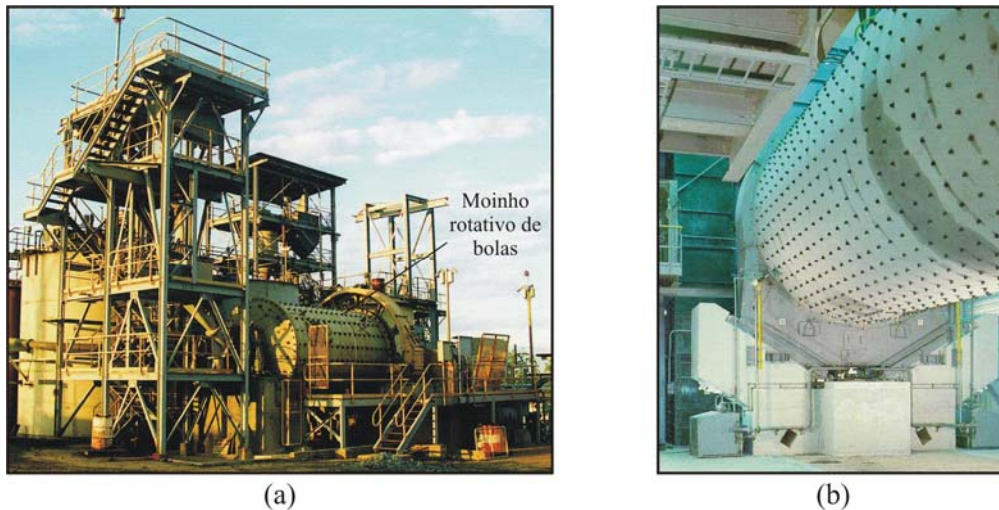


Figura 6.6 – Planta de moagem de pozolanas (a) e moinho de bolas de fábrica de cimento Portland (b).

(Fonte: RCM, 2004).

Define-se velocidade crítica do moinho rotativo como aquela na qual um corpo moedor permanece junto à carcaça pela ação da força centrífuga durante uma rotação do cilindro (BERALDO, 1997). Em geral, a velocidade de operação de um moinho é referida pela percentagem de sua velocidade crítica, expressa em frequência, conforme Equação (6.10). Segundo TAVARES (2004), os moinhos normalmente operam a velocidades críticas entre 65% e 82%.

$$v_c = \frac{42,3}{\sqrt{D_m - d_b}} \quad (6.10)$$

Onde:

v_c : velocidade crítica expressa em frequência (rpm);
 D_m : diâmetro interno da carcaça do moinho, em metros;
 d_b : diâmetro dos corpos moedores, em metros.

O moinho rotativo apresenta diferentes estados de movimento em função do grau de enchimento e da velocidade de rotação, como ilustra a Figura 6.7. Na moagem em cascata (Figura 6.7-a), a velocidade reduzida do moinho e o alto grau de enchimento fazem com que os corpos moedores simplesmente rolem uns sobre os outros, o que não produz impactos consideráveis. Neste caso, a cominuição ocorre principalmente por abrasão. Com o aumento da velocidade, os corpos moedores são elevados, caem e causam a fragmentação por impacto na moagem em catarata (Figura 6.7-b). A partir da velocidade crítica, os corpos moedores permanecem aderidos à superfície interna do moinho (Figura 6.7-c).

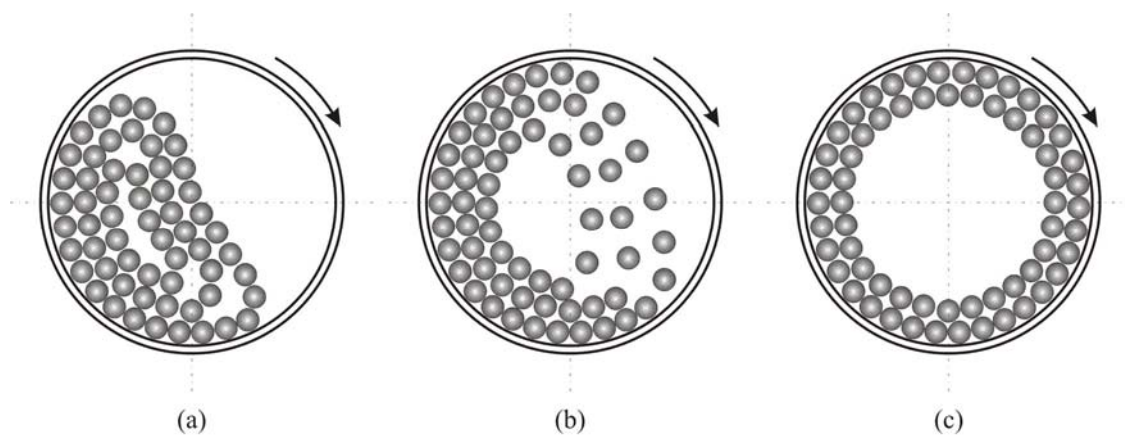


Figura 6.7 – Estados de movimento dos corpos moedores no moinho rotativo: cascata (a), catarata (b) e centrífugo (c).

O desempenho dos moinhos rotativos é limitado, pois as condições de esforços não são adequadas para a moagem de partículas muito finas. Segundo WELLENKAMP (1999), mesmo com o emprego de corpos moedores de pequeno diâmetro, fato que aumenta a taxa de esforço, não é produzida energia suficiente para provocar altas taxas de quebra de partículas finas (diâmetros menores que 100 μm) e ultrafinas (diâmetros menores que 10 μm) neste tipo de moinho.

6.5.2. Moinhos Vibratórios

Os moinhos vibratórios são constituídos por um ou vários cilindros conjugados a um sistema de massas centrífugas que produzem um movimento oscilante, de pequena amplitude, em trajetória circular de alta frequência (Figura 6.8). Desta forma, a maior parte dos esforços é de baixa magnitude e o regime de movimento predominante é o de cascata.

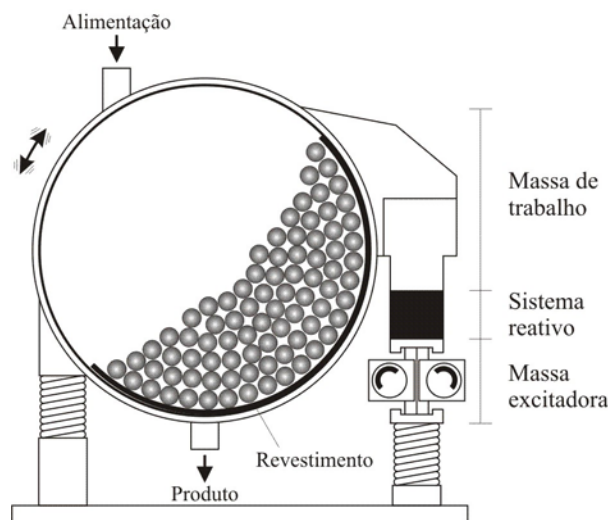


Figura 6.8 – Representação esquemática do moinho vibratório.

Os moinhos vibratórios são atraentes pelo tamanho reduzido e baixo consumo de energia quando comparado a outros tipos de moinhos (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002). Diferentes tipos de corpos moedores podem ser utilizados, normalmente com grau de enchimento entre 60% e 80% (WELLENKAMP, 1999). Esse tipo de moinho é adequado para a moagem ultrafina em circuito fechado, com a alimentação ocorrendo pelo topo e a descarga pela base dos cilindros. Alguns parâmetros operacionais do moinho vibratório são a amplitude e a frequência de vibração, o tipo e o tamanho dos corpos moedores e a percentagem de sólidos (TAVARES, 2004).

6.5.3. Moinhos Planetários

Os moinhos planetários são geralmente utilizados em escala de laboratório, onde as carcaças cilíndricas têm normalmente volume interno de 500 ml. As aplicações mais comuns compreendem desde a preparação de amostras até a geração de produtos extremamente finos. A denominação desses moinhos advém do movimento das carcaças que se deslocam em trajetória circular ao redor de seu próprio eixo ao mesmo tempo em que translada em torno de um ponto fixo central. Desta forma, as velocidades angulares dos movimentos de translação e rotação são diferentes e a superposição das forças centrífugas faz com que os corpos moedores descrevam uma trajetória parabólica. Esses movimentos, apresentados na Figura 6.9, são semelhantes aos estados de movimento cascata e catarata dos moinhos rotativos.

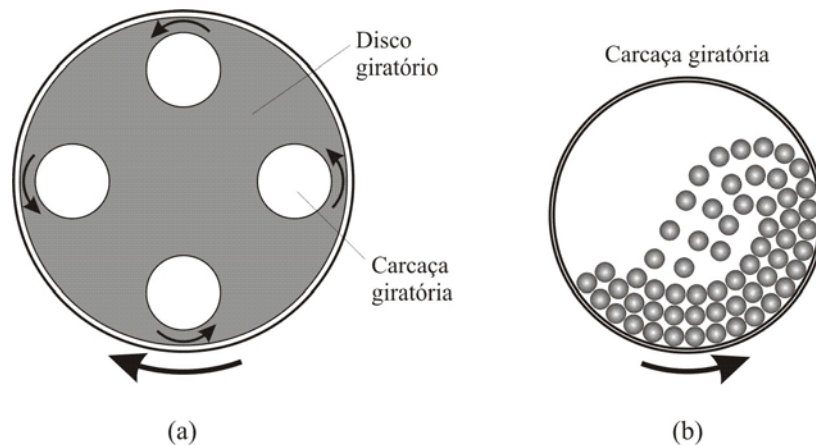


Figura 6.9 – Representação esquemática do moinho planetário (a), com destaque para o estado de movimento dos corpos moedores na carcaça do moinho (b).

6.5.4. Moinhos de Martelos

O moinho de martelos consiste, basicamente, de eixo que gira em alta rotação e no qual se encontram fixos, de forma articulada, vários blocos moedores (martelos). A

alimentação entra pela parte superior do moinho, sofre sucessivos impactos dos martelos, fragmenta-se e é classificada em grade posicionada na parte inferior, onde o produto é separado das partículas maiores que são submetidas a novos impactos. A Figura 6.10 apresenta a representação esquemática do moinho e fotografia do seu interior.

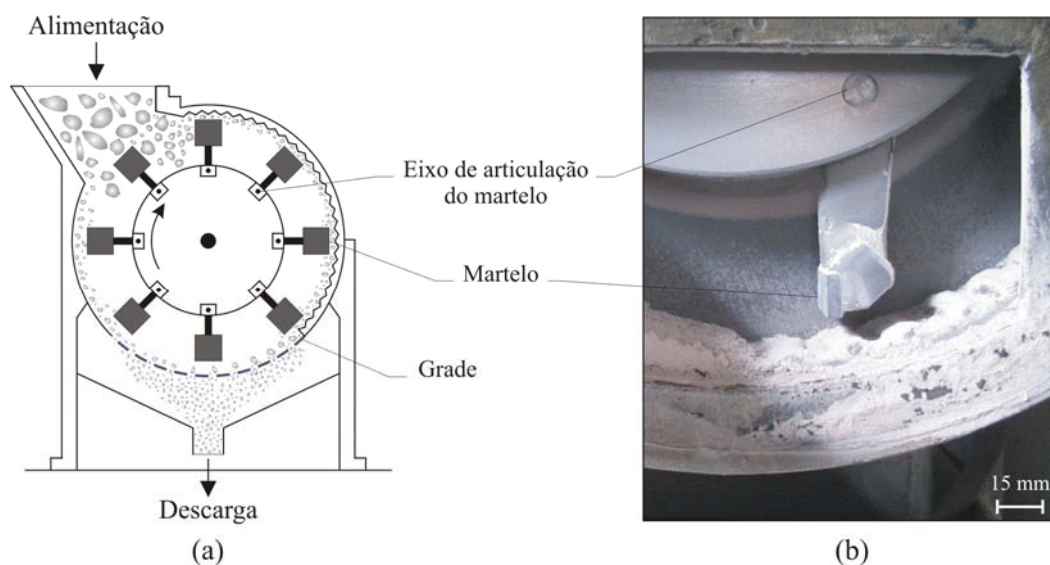


Figura 6.10 – Representação esquemática do moinho de martelos (a) – adaptado de FIGUEIRA e ALMEIDA (2002), e fotografia da parte interna do moinho (b).

6.6. Importância da Moagem nas Propriedades de Sistemas Cimentícios

Como foi abordado no Capítulo 2, as características granulométricas dos aditivos minerais desempenham um papel importante com relação à sua reatividade química, além do efeito de densificação da estrutura sólida de uma mistura constituída por estes compostos. Como a reação pozolânica ocorre com um dos componentes em



estado sólido (pozolana), o aumento da superfície de contato com o hidróxido de cálcio é determinante para a obtenção de uma taxa de reação satisfatória (COUTINHO, 1997).

De acordo com MALHOTRA e MEHTA (1996), os mecanismos pelos quais os aditivos minerais influenciam as propriedades de concretos, argamassas e pastas são mais dependentes do tamanho, forma e textura das partículas do que de sua composição química. GOLDMAN e BENTUR (1994) ao estudarem as propriedades de sistemas cimentícios com sílica ativa e filer não-reativo, com características granulares similares, sugeriram que o efeito físico proporcionado pelas partículas extremamente finas dos aditivos pode ser mais significativo que à ação pozolânica.

OPCZYK *et al.* (1986) avaliaram a influência da moagem da escória de alto-forno na resistência à compressão de cimentos compostos com elevado teor de escória (40%, em massa). Para tanto, realizaram moagens rotativas em moinho de bolas (305 mm x 305 mm), com velocidade de operação de 70 rpm, preenchido com 20 kg de bolas de aço (27 bolas de 38 mm, 57 bolas de 25 mm e 201 bolas de 19 mm). Os resultados, ilustrados na Figura 6.11, mostram os valores de resistência à compressão dos cimentos compostos com escórias de superfície específica (Blaine) de 300 m²/kg, 340 m²/kg e 500 m²/kg e cimento Portland comum (337 m²/kg). Observa-se incremento nos valores de resistência à compressão com o aumento da superfície específica. Ao se comparar o cimento com escória de 500 m²/kg com o de 300 m²/kg, o primeiro apresenta resistência à compressão, aos 28 dias de cura, 55% maior.

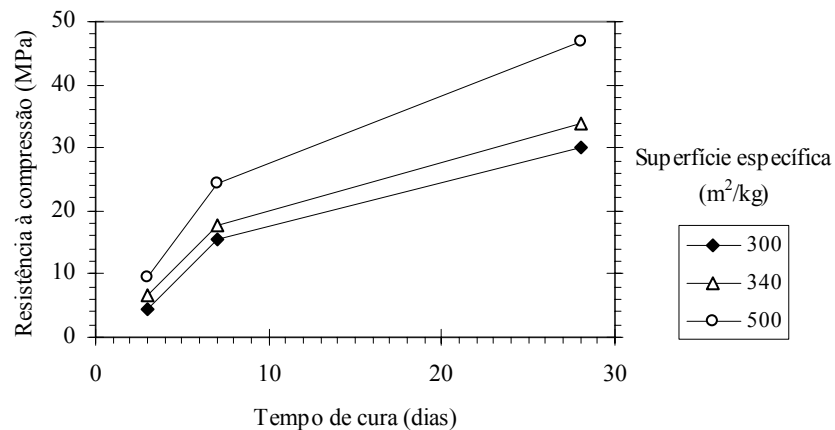


Figura 6.11 – Resistência à compressão de cimentos com 40%, em massa, de escória de alto-forno (OPOCZKY et al., 1986).

ISMAIL e WALIUDDIN (1996) estudaram o efeito da finura da cinza da casca de arroz na resistência à compressão de concretos com relação água-aglomerante de 0,30. Para tal, a cinza foi cominuída em moinho de bolas por 90 min e, em seguida, classificada por peneiramento nas malhas de 75 μm e 45 μm (peneiras ABNT 200 e 325, respectivamente). A Figura 6.12 apresenta os resultados de resistência dos concretos com substituições de 10%, 20% e 30% de cimento por cinza, nas idades de 28 e 150 dias. Para o teor de substituição de 10% não foram observadas diferenças significativas. Entretanto, quando uma quantidade maior de cinza foi empregada, o benefício proporcionado pela maior finura da cinza foi evidente.

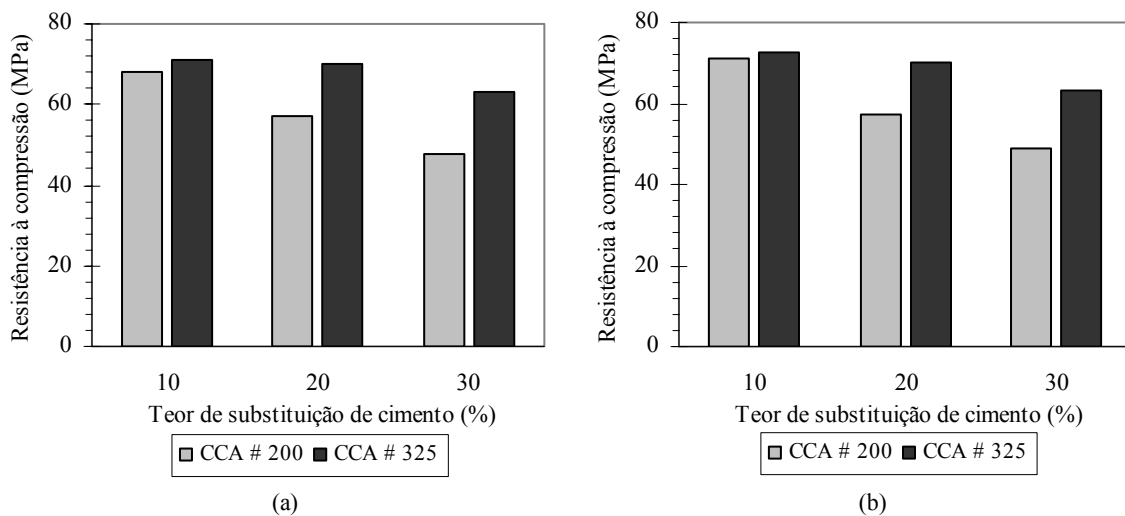


Figura 6.12 – Influência da finura da cinza da casca de arroz (CCA) na resistência à compressão do concreto aos 28 (a) e 150 dias (b) de cura (ISMAIL e WALIUDDIN, 1996).

O efeito da moagem nas propriedades físicas de três amostras distintas de cinza volante (ASTM Classe F) foi investigado por BOUZOUBAË *et al.* (1997). Os autores empregaram um moinho de bolas (82 dm^3) onde 45% do volume da carcaça foi ocupado com 10 kg de material de alimentação e 70 kg de carga moedora composta de esferas de aço de 20 mm e 30 mm de diâmetro, utilizadas na mesma proporção mássica. Os tempos de moagem foram de 2, 4, 6, 8 e 10 horas, com avaliação da granulometria, massa específica, superfície específica (Blaine) e índice de atividade pozolânica (ASTM C311, 1998) dos diferentes produtos. Os resultados comprovaram que a superfície específica foi diretamente proporcional ao tempo de moagem (Figura 6.13-a). Entretanto, os incrementos foram menos significativos após 2 h de cominuição. Do mesmo modo, o índice de atividade pozolânica aumentou à medida que o período de moagem cresceu (Figura 6.13-b). O tempo de 4 h foi estabelecido como o ideal para as condições experimentais adotadas.

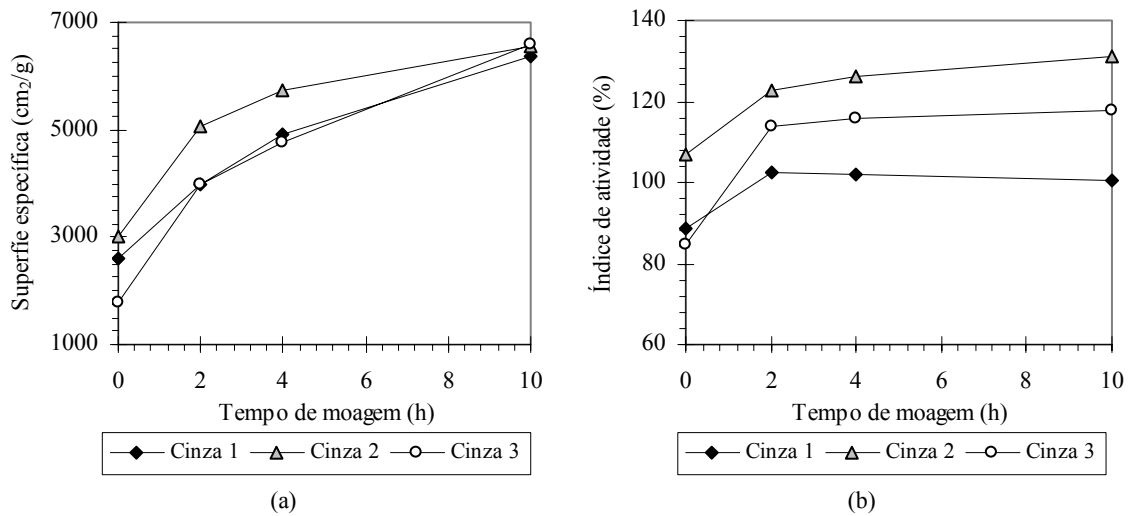


Figura 6.13 – Efeito do tempo de moagem na superfície específica Blaine (a) e índice de atividade pozolânica (b) de cinzas volantes (adaptado de BOUZOUBAÂ et al., 1997).

SANTOS (1997) realizou estudo com o objetivo de estabelecer o tempo de moagem ideal para a cinza da casca de arroz em função da superfície específica que proporcionasse maior índice de atividade pozolânica com cimento Portland (ABNT NBR 5752, 1992). As moagens foram realizadas a seco em moinho de bolas (175 dm³), com velocidade de 44 rpm, e em circuito aberto com alimentação de 11 kg por batelada. Os tempos de moagem empregados foram: 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 20 horas. A Figura 6.14 apresenta os resultados de atividade pozolânica e superfície específica (Blaine) obtidos para cada tempo de moagem. Observa-se tendência de redução nos valores de atividade após 4 horas de moagem, mesmo com o aumento da superfície específica. Este fato foi atribuído à aglomeração das partículas, com formação de grumos e aderência do material nas bolas e carcaça do moinho, após longos períodos de cominuição.

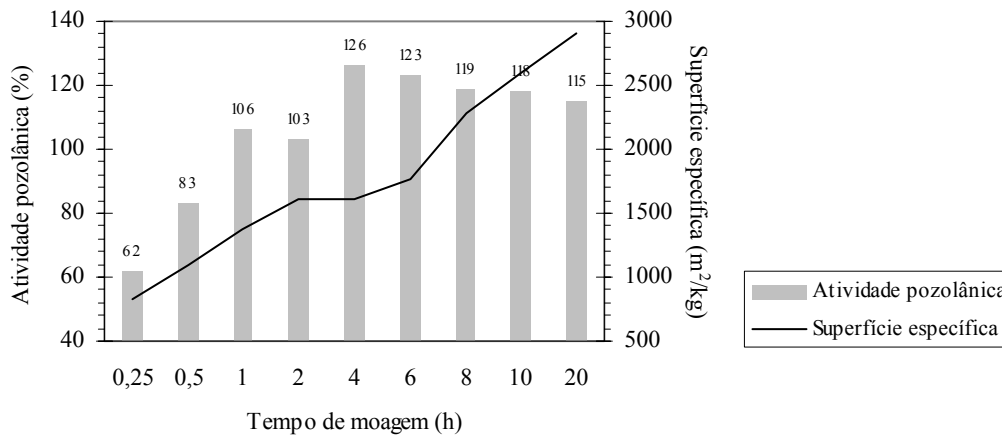


Figura 6.14 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (gráfico de barras) e superfície específica de cinzas da casca de arroz submetidas a diferentes tempos de moagem (adaptado de SANTOS, 1997).

O efeito da moagem na reatividade de uma argila calcinada foi investigado por ANDRIOLO (1999). Observa-se, pela Figura 6.15, que o índice de atividade pozolânica com cimento Portland cresce à medida que a superfície específica (Blaine) da pozolana aumenta. Neste caso, a cominuição foi realizada com a passagem da argila, após calcinação, por britador de facas e, em seguida, por moinho de bolas. Os tempos de moagem empregados foram estabelecidos para que os produtos apresentassem superfícies específicas próximas a 400, 600, 800 e 1.000 m²/kg.

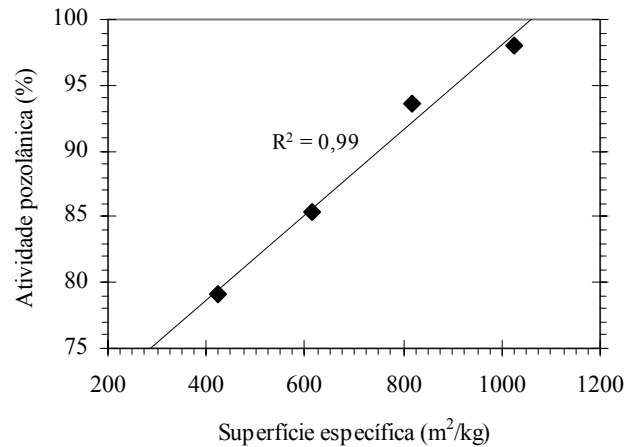


Figura 6.15 – Variação da atividade pozolânica com cimento Portland de argilas calcinadas em função da superfície específica (ANDRIOLO, 1999).

MORA *et al.* (1993) comprovaram o aumento do espalhamento de argamassas, medido no ensaio de consistência de mesa, em função da substituição de cimento Portland por cinza volante (15%, 30%, 45% e 60%, em relação à massa de cimento). A influência do diâmetro médio da cinza na reologia das argamassas (Figura 6.16-a) foi verificada após a classificação aerodinâmica (Figura 6.16-b) da matéria-prima moída em quatro frações distintas. Observa-se que as cinzas com os menores diâmetros médios produzem argamassas com maior espalhamento. A forma esférica e textura vítrea das partículas de cinza volante proporcionam efeito lubrificante e contribuem para tal comportamento (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

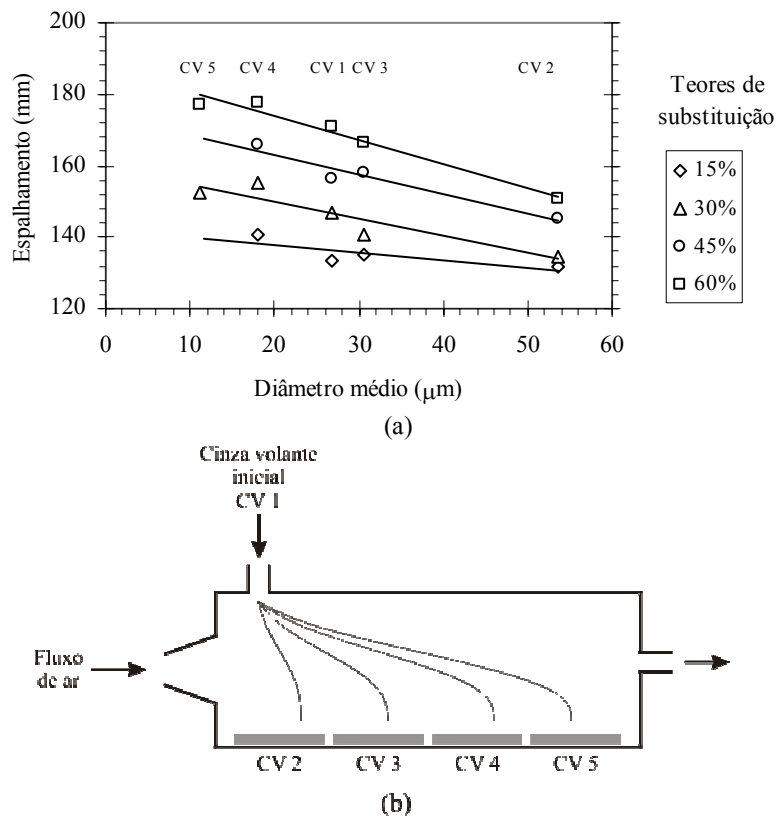


Figura 6.16 – Efeito do diâmetro médio da cinza volante no espalhamento de argamassas (a). Em destaque, classificador aerodinâmico (b) empregado na separação da cinza volante em quatro frações distintas (adaptado de MORA et al., 1993).

Além dos benefícios mecânicos e reológicos, a durabilidade de produtos confeccionados com aditivos minerais normalmente é maior que a apresentada por materiais com apenas cimento Portland como material cimentício. DHIR e JONES (1999) estudaram a influência da finura da cinza volante na resistência à penetração de íons cloro no concreto. Uma cinza volante foi cominuída em laboratório de forma que todas as partículas apresentassem tamanho menor que 10 μm . Concretos com 30% de substituição, em massa, de cimento por cinza volante foram comparados com uma mistura de referência, sem substituição (Figura 6.17). Os ensaios confirmaram que a moagem da cinza proporcionou maior resistência ao ingresso de cloretos no concreto, característica que, para aplicação em concreto armado, representa aumento da vida útil da estrutura.

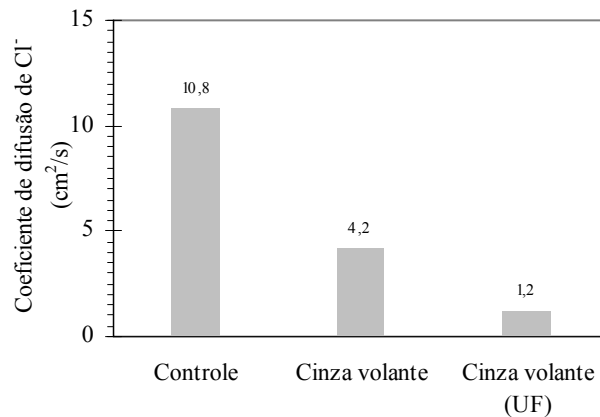


Figura 6.17 – Efeito da substituição de cimento Portland por cinza volante e cinza volante ultrafina (UF) no coeficiente de difusão de cloretos no concreto (DHIR e JONES, 1999).

CHINDAPRASIRT *et al.* (2004) conduziram investigação a respeito da influência da finura da cinza volante na expansão de barras de argamassas imersas em solução de sulfato de sódio (ASTM C1012, 1995). A Figura 6.18 apresenta uma indicação da distribuição de tamanho de partículas das diferentes cinzas empregadas e os respectivos valores de superfície específica Blaine. As argamassas foram confeccionadas com relação areia-aglomerante de 2,74, substituição de 40% de cimento Portland por cinza volante e espalhamento de $110 \text{ mm} \pm 5\%$. Os resultados dos ensaios de expansão são apresentados na Tabela 6.3. Nota-se que a incorporação de cinza volante reduziu significativamente a expansão nas barras, exceto para a cinza volante de menor superfície específica ($1.800 \text{ cm}^2/\text{g}$), que apresentou valor de finura muito inferior ao apresentado pelo cimento empregado ($3.500 \text{ cm}^2/\text{g}$).

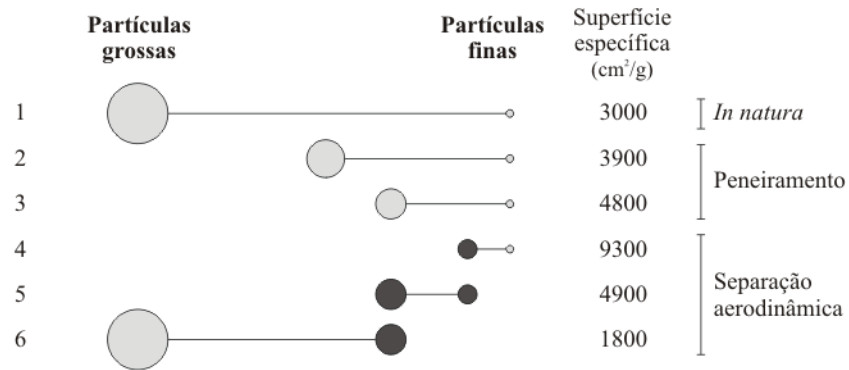


Figura 6.18 – Diagrama esquemático dos grupos de cinzas volantes com os respectivos valores de superfície específica Blaine (CHINDAPRASIRT et al., 2004).

Tabela 6.3 – Resultados de ensaios de expansão em barras de argamassas de acordo com a ASTM C1012 (1995).

Id.	Mistura	Sup. esp.* (cm ² /g)	Expansão, 10 ⁻⁶ mm/mm						
			7 dias	14 dias	21 dias	28 dias	56 dias	91 dias	105 dias
CP		3.500	107	132	149	160	236	293	344
1		3.000	33	55	82	105	174	198	233
2		3.900	21	42	65	87	137	172	168
3		4.800	66	84	99	120	193	195	205
4		9.300	78	94	96	106	128	141	180
5		4.900	81	99	117	132	206	231	231
6		1.800	55	111	171	249	482	562	611

* Sup. esp.: superfície específica (Blaine) do cimento Portland (CP) e das cinzas volantes.

7. MÉTODOS DE ENSAIOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de ensaios utilizadas para caracterização dos materiais, pastas, argamassas e concretos. Sempre que possível, recorreu-se ao uso de ensaios normalizados, que são descritos de forma sucinta. Algumas metodologias e práticas, por não serem de uso corrente no âmbito da pesquisa sobre materiais na engenharia civil, são discutidas mais detalhadamente.

7.1. Classificação Granulométrica

No desenvolvimento deste trabalho, a determinação da distribuição de tamanho das partículas foi de grande importância para o controle e otimização das etapas de cominuição dos aditivos minerais, além da caracterização do cimento Portland e dos agregados. Duas técnicas foram empregadas: peneiramento mecânico a seco e análise a laser. A classificação por peneiramento foi executada de acordo com a NM 248 (2001) com emprego de conjunto de peneiras (com aberturas entre 45 μm e 25 mm) acopladas a agitador mecânico. As amostras foram previamente secas em estufa à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por 24 horas. No caso específico das cinzas agroindustriais, foi efetuada, após secagem, homogeneização com formação de pilha cônica e alongada seguida de quarteamento.



Os ensaios via analisador de partículas a laser (Malvern Mastersizer) foram conduzidos com lente 100 (0,5 – 180 μm), álcool etílico absoluto P.A. (meio suspensor) e ultra-som, durante 60 segundos. A quantidade de material em solução foi determinada de forma que a obscuração, medida pelo analisador, apresentasse valor entre 20% e 25%. As análises foram realizadas no Laboratório de Cimentação do Setor de Tecnologia e Engenharia de Poços do CENPES/Petrobras.

Como os produtos de moagem apresentam distribuição granulométrica contínua, é interessante a análise de parâmetros referentes à curva granulométrica. Em geral, se utiliza, como parâmetro característico, o tamanho de partícula abaixo do qual se situa 80% da massa total do material (D_{80}) – BERALDO (1987). Além do D_{80} , foram utilizados, ainda, valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} , tamanhos de partículas abaixo dos quais se encontram 10%, 50% e 90% da massa do material, respectivamente. As curvas granulométricas foram também expressas em função do coeficiente de não uniformidade (C_{nu}) – Equação (7.1). Quanto maior o valor de C_{nu} , maior a faixa de grãos presentes e mais bem graduado é o material. Cabe ressaltar, que um material granular apresenta granulometria uniforme quando o coeficiente de não uniformidade é menor que 2,0 (SOUZA PINTO, 1998).

$$C_{nu} = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (7.1)$$

Onde:

D_{60} : tamanho abaixo do qual se encontra 60% da massa de material;

D_{10} : tamanho abaixo do qual se encontra 10% da massa de material.



7.2. Massa Específica

Os valores de massa específica do cimento, dos aditivos minerais e da areia quartzosa foram determinados através de picnômetro a gás (hélio), modelo Accupyc da Micromeritics. O método de picnometria a hélio consiste na determinação do volume de uma massa conhecida de amostra através da variação de pressão do gás em um volume calibrado. A fim de padronizar as medidas, todas as amostras foram previamente secas em estufa à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por 24 horas. Em seguida, efetuou-se secagem adicional em estufa a vácuo (350 mm Hg) a $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por um período de 6 horas. As análises foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT).

No caso do agregado graúdo, a massa específica foi determinada de acordo com as especificações da NM 53 (2003), com emprego de frasco de Chapman. Em ambos os ensaios, o valor de massa específica foi obtido a partir da média aritmética de três determinações.

7.3. Superfície Específica

Na avaliação de um processo de moagem é importante a determinação da superfície específica, pois materiais com a mesma granulometria podem apresentar superfícies específicas diferentes em decorrência de vazios interiores e da forma e rugosidade das partículas. A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, tipicamente expressa em metros quadrados por quilograma. Uma das formas de obtenção da superfície específica, amplamente utilizada na caracterização de materiais cimentícios, é a técnica desenvolvida por Blaine (ABNT NBR NM 76, 1998). Neste método, a superfície específica do material granular é proporcional ao tempo no qual certa quantidade de ar atravessa a camada de material compactado com porosidade



padrão, conforme Equação (7.2). As análises, realizadas à temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ no Laboratório de Cimento da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP/SP), foram efetuadas para o cimento Portland e para as cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar.

$$SE_{\text{Blaine}} = \frac{k_a}{\delta} \cdot \frac{\sqrt{n^3}}{(1-n)} \cdot \frac{\sqrt{t_m}}{\sqrt{0,1 \cdot \eta}} \quad (7.2)$$

Onde:

SE_{Blaine} : superfície específica;

k_a : constante do aparelho;

n : porosidade da camada;

t_m : tempo medido;

δ : massa específica do material granular;

η : viscosidade do ar à temperatura do ensaio.

No caso das cinzas oriundas da casca de arroz e das produzidas em laboratório a partir da queima do bagaço, o ensaio realizado no permeabilímetro de Blaine não conduz a resultados precisos em virtude da elevada porosidade das partículas. Por isso, recomenda-se a determinação da superfície específica B.E.T. para este tipo de pozolana (NEVILLE, 1997; TAYLOR, 1997). O método B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938) baseia-se na relação entre a pressão do gás que está em equilíbrio com a superfície da amostra e o volume de gás adsorvido na superfície, considerando um particular estado de pressão. Assume-se que as moléculas gasosas são fortemente atraídas e adsorvidas em uma superfície sólida. A partir da isoterma de sorção (adsorção/desorção), a quantidade de gás adsorvido pode ser determinada e, desta forma, calcula-se a área superficial da amostra pela Equação (7.3), considerando o uso de nitrogênio como adsorbato.

$$SE_{\text{BET}} = \frac{N \cdot V_0 \cdot A_m}{V_m \cdot m} \quad (7.3)$$

Onde:



SE_{BET} : superfície específica;

N: Número de Avogrado ($6,02 \cdot 10^{23}$);

V_0 : volume de gás adsorvido na monocamada;

A_m : volume molar do gás nas CNTP (22410 cm^3);

m: massa de amostra.

Os valores de superfície específica B.E.T. foram determinados em equipamento Gemini 2375 V. 5,0 no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química do COPPE/UFRJ. As amostras foram previamente tratadas (aquecimento a 100°C) para eliminação da umidade e/ou dos gases adsorvidos na superfície da amostra. Há de se ressaltar que os valores de superfície específica obtidos a partir das duas metodologias não são passíveis de comparação. Enquanto no método de Blaine somente os caminhos contínuos através da amostra contribuem para área a ser medida, no método B.E.T. a superfície interna é também acessível às moléculas gasosas. Por essa razão, o valor medido utilizando o método B.E.T. é consideravelmente maior.

7.4. Composição Química

Para a determinação da composição química do cimento Portland e das cinzas pozzolânicas foi empregada análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, em equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio (Rh). As amostras (em pó) foram secas em estufa e prensadas com ácido bórico para formação de um disco. Os resultados dos ensaios, realizados no Núcleo de Catálise (COPPE/UFRJ), são apresentados na forma percentual dos seguintes óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , MgO , BaO e P_2O_5 .

Cálculos potenciais foram realizados pelo método proposto por R. H. Bogue (TAYLOR, 1997) para a obtenção de valores previsionais de C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , constituintes principais do cimento Portland. As formulações propostas por Bogue são apresentadas nas Equações (7.4), (7.5), (7.6), e (7.7).



$$C_3S = 4,0710.CaO - 7,6024.SiO_2 - 6,7187.Al_2O_3 - 1,4297.Fe_2O_3 \quad (7.4)$$

$$C_2S = 8,6024.SiO_2 + 5,0683.Al_2O_3 + 1,0785.Fe_2O_3 - 3,0710.CaO \quad (7.5)$$

$$C_3A = 2,6504.Al_2O_3 - 1,6920.Fe_2O_3 \quad (7.6)$$

$$C_4AF = 3,0432.Fe_2O_3 \quad (7.7)$$

A perda ao fogo foi obtida de acordo com os procedimentos prescritos na NBR 5743 (1989). O ensaio consiste, basicamente, na queima da amostra em forno mufla à temperatura de $950^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e tempo de residência de 15 min. O valor de perda ao fogo é obtido pela média aritmética de quatro determinações dadas pela Equação (7.8):

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \cdot 100 \quad (7.8)$$

Onde:

PF: perda ao fogo;

m_{110} : massa da amostra seca em estufa a $110^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$;

m_{950} : massa da amostra calcinada a $950^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$.

Em razão de sua execução simples, o método de perda ao fogo foi também empregado para a determinação do teor de carbono dos aditivos minerais e das matérias-primas utilizados neste trabalho. Considera-se, no caso dos aditivos minerais, que o percentual de perda ao fogo corresponde à quantidade de carbono, pois, após as diferentes queimas, tanto a umidade quanto os materiais voláteis já foram eliminados, restando apenas matéria orgânica na forma de carbono livre (FUAD *et al.*, 1995).

Para constatar a precisão da estimativa do teor de carbono pelo ensaio em forno mufla, os resultados obtidos para amostras de casca de arroz e de cinza residual da casca



de arroz foram comparados com a perda de massa obtida por termogravimetria (Item 7.7). Observa-se na Tabela 7.1 que os valores médios de cinco determinações de perda ao fogo são iguais a 85,13% e 11,86% para a casca de arroz (Item 8.1) e a cinza residual (Item 8.2.2), respectivamente. Pelo ensaio de termogravimetria, ilustrado na Figura 7.1, a perda de massa na temperatura de 950°C foi de 86,16% e 12,65%, respectivamente. Neste caso, a diferença entre os valores obtidos pelas duas técnicas é de apenas 1,03% e 0,79% para a casca e a cinza, respectivamente. Conclui-se que o resultado do ensaio de perda ao fogo é expressivamente preciso, com desvio padrão reduzido, e apresenta excelente correlação com o resultado da análise termogravimétrica.

Tabela 7.1 – Valores de perda de massa da casca de arroz obtida pelo método de perda ao fogo e termogravimetria.

Amostra	Método	Perda de massa (%)	Média (%) desvio padrão (%)
Casca de arroz	Perda ao fogo	85,98 (amostra 1)	85,13 (1,11)
		86,52 (amostra 2)	
		85,03 (amostra 3)	
		84,12 (amostra 4)	
		84,00 (amostra 5)	
	Termogravimetria	86,16	–
Cinza residual da casca de arroz	Perda ao fogo	12,85 (amostra 1)	11,86 (1,05)
		13,01 (amostra 2)	
		11,24 (amostra 3)	
		10,55 (amostra 4)	
		11,65 (amostra 5)	
	Termogravimetria	12,65	–

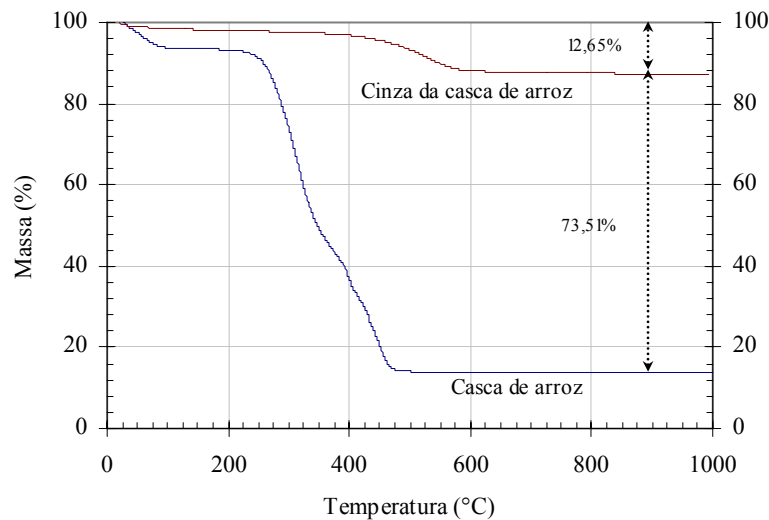


Figura 7.1 – Curvas termogravimétricas da casca de arroz e da cinza residual da casca de arroz.

Na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz, matérias-primas fundamentais para produção de pozolanas de elevada reatividade, foi realizada determinação química elementar orgânica (CHN) em equipamento Perkin Elmer 2400 do Laboratório de Raios X do CENPES/Petrobras.

7.5. pH

Para completar a caracterização química dos materiais cimentícios, foi realizada no Laboratório de Geotecnia do COPPE/UFRJ a determinação do pH em analisador Analion PM606F, por meio de eletrodo combinado (Analion V620) segundo procedimento estabelecido pela EMBRAPA (SILVA, 1999). O valor de pH foi determinado a partir da média de três medições, em amostras em solução aquosa (razão sólido-líquido de 1 : 2,5, em volume), à temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.



7.6. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X permite a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material. A identificação das fases cristalinas é baseada na comparação do perfil determinado pelo ensaio com conjuntos de difração padrões, como os dados disponibilizados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST/USA).

A base teórica da análise por difração está associada ao fato de que, na grande parte dos sólidos (cristalinos), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Desta forma, quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino, um feixe de raios difratados é produzido. O ângulo de difração (θ) depende do comprimento de onda dos raios X (λ) e da distância interplanar (d), conforme a Equação (7.9) que descreve a Lei de Bragg (Figura 7.2). A distância interplanar ou espaçamento é a distância entre dois planos cristalinos adjacentes.

$$2.d.\text{sen}\theta = n_r.\lambda \quad (7.9)$$

Onde:

n_r : ordem de reflexão (número inteiro).

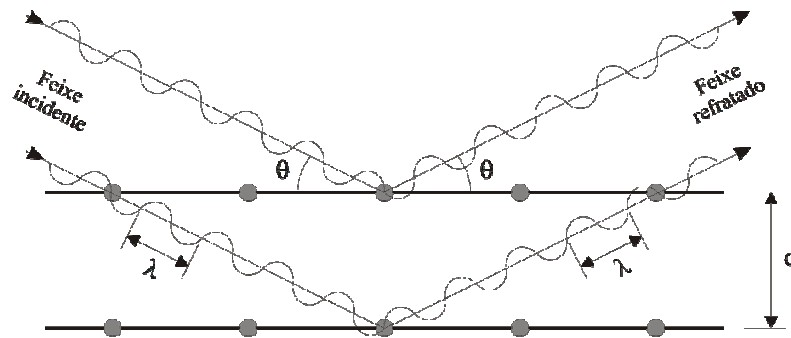


Figura 7.2 – Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg (SOUZA SANTOS, 1989).

Nos ensaios de difração mais comumente empregados, o comprimento de onda do feixe incidente de raios X é mantido constante. Pelas medições dos ângulos de difração, as distâncias interplanares e intensidades de difração das fases cristalográficas podem ser determinadas. Os dados gerados pelo ensaio são compilados em difratograma, onde a intensidade dos picos de difração está relacionada com os respectivos ângulos de difração, que variam no decorrer da análise.

A difração de raios X foi empregada para caracterização de fases cristalinas presentes nos diferentes aditivos minerais, no cimento Portland e nos produtos de hidratação de pastas. O equipamento utilizado nas análises foi o difratômetro Rigaku do Núcleo de Catálise (COPPE/UFRJ), modelo Miniflex, com radiação monocromática de cobre ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 15 mA. As amostras foram compactadas em porta amostra de vidro. Para determinação das fases, foram realizadas varreduras com velocidade angular de $0,05^\circ$ por segundo e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 5° e 60° .



7.7. Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Os ensaios termodiferenciais e termogravimétricos têm sido amplamente aplicados no estudo de materiais cimentícios em consequência das mudanças físico-químicas que ocorrem em tais materiais quando são submetidos ao aquecimento. A análise térmica diferencial é uma técnica que permite o monitoramento, durante aquecimento, da diferença de temperatura existente entre a amostra e o material de referência. Quando eventos endotérmicos ou exotérmicos ocorrem na amostra, são registrados como deflexões, em sentidos opostos, em curva que apresenta a temperatura no eixo das abscissas (curva termodiferencial). Assim, é possível a identificação bastante precisa de compostos presentes na amostra pela posição, forma e intensidade dos picos endotérmicos e exotérmicos (SOUZA SANTOS, 1989; RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

A termogravimetria, por sua vez, baseia-se na medição, em função da temperatura, da variação de massa de amostra submetida a aquecimento pré-definido. Essencialmente, o equipamento de termogravimetria consiste em microbalança acoplada a forno resistivo. O material, neste caso, é caracterizado através da curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa no tempo.

Para validar os resultados de perda ao fogo obtidos em forno mufla foram utilizados ensaios termogravimétricos. A análise termodiferencial foi utilizada para a detecção da presença de partículas de quartzo nos aditivos minerais, pois a transformação polimórfica do quartzo- α em quartzo- β (pico endotérmico em 573°C) não pode ser detectada na análise termogravimétrica por não envolver perda de massa. As análises foram conduzidas em equipamento Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110 próprio para termogravimetria do Núcleo de Catálise (COPPE/UFRJ). As condições experimentais empregadas foram: atmosfera inerte (N_2), fluxo máximo de 100 ml/min, faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C, cadinho de alumina e massa em torno de 10 mg.



7.8. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A estrutura de poros desenvolvida durante a hidratação do cimento Portland e de eventuais reações pozolânicas exerce grande influência sobre a permeabilidade e a resistência mecânica de concretos, argamassas e pastas (NEVILLE, 1997; YOUNG *et al.*, 1998). Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), a investigação da distribuição de tamanho dos poros é o critério mais adequado para avaliação da estrutura porosa. POWERS (1958) propôs a divisão dos poros presentes na pasta hidratada em dois tipos: poros capilares e poros gel, conforme ilustra a Figura 7.3. De acordo com suas dimensões, os poros capilares e gel podem ser subdivididos nas seguintes classes, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) – TAYLOR (1997)*:

- Macroporos: poros com raios maiores que 50 nm (0,05 μm);
- Mesoporos: poros com raios entre 2,0 nm e 50 nm;
- Microporos: poros com raios menores que 2,0 nm (0,002 μm).

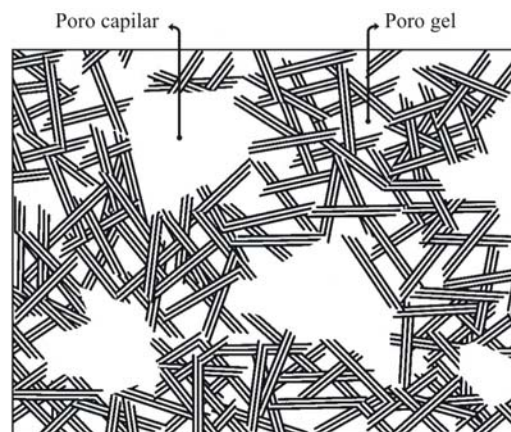


Figura 7.3 – Descrição esquemática da estrutura porosa da pasta de cimento Portland hidratada de acordo com o modelo proposto por POWERS (1958).

A caracterização da estrutura porosa de materiais cimentícios é extremamente difícil de ser obtida em razão das dificuldades experimentais inerentes deste tipo de



investigação (BEAUDOIN e MARCHAND, 2001). A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma das técnicas mais empregadas para a descrição quantitativa da distribuição dos poros de um sólido. Esta técnica baseia-se na consideração de que um líquido com elevada tensão superficial (ângulo de contato maior que 90°), em relação a um sólido poroso, somente penetra no material sob pressão. Ao admitir que o poro capilar apresenta forma cilíndrica, a pressão necessária à entrada do líquido é dada pela Equação de Washburn (TAYLOR, 1997), representada na Expressão (7.10). Neste caso, a distribuição de tamanho de poros é obtida por intrusão de mercúrio por meio do volume de mercúrio penetrado na amostra a uma dada pressão. O líquido utilizado é o mercúrio, que apresenta tensão superficial igual a $0,483 \text{ N/m}$ e ângulos de contato com o concreto entre 117° e 140° . A pressão máxima empregada nos ensaios de intrusão é tipicamente em torno de 400 MPa (BEAUDOIN e MARCHAND, 2001).

$$P = \frac{-4.\gamma.\cos\Phi}{D_p} \quad (7.10)$$

Onde:

P: pressão externa aplicada;

γ : tensão superficial do líquido;

Φ : ângulo de contato entre líquido e sólido capilar;

D_p : diâmetro do poro capilar.

Um inconveniente da aplicação da Equação de Washburn para produtos cimentícios é admitir que os poros sejam cilíndricos, pois é conhecido que os poros de pastas apresentam-se sob complexas formas (TAYLOR, 1997). Além disso, há possibilidade de poros originalmente sem conexão com a rede porosa serem preenchidos devido à destruição de paredes de poros durante o ensaio (FELDMAN e BEAUDOIN, 1991).

Os ensaios de intrusão foram conduzidos na ABCP/SP, que dispõe de porosímetro Autopore II 9215 da Micrometics. O ângulo de contato utilizado foi de 130° e os resultados estão apresentados como curvas que relacionam o diâmetro dos



poros com o volume acumulado de mercúrio por massa de amostra. As amostras, com volume de cerca de 1 cm^3 , foram extraídas (corte com disco adiamantado) da região central de cilindros de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura, para as pastas, e de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura para os concretos. Maiores detalhes sobre a preparação das amostras são descritos no Item 10.1.

7.9. Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é reconhecidamente a técnica mais importante para investigação a nível molecular. Em particular, é um método decisivo na determinação de estruturas tridimensionais de moléculas no estado sólido e permite a caracterização do grau de polimerização dos silicatos em pastas de cimento Portland hidratadas (RONCERO, 2000). Nas últimas décadas um grande número de pesquisas foi conduzido com emprego de ressonância magnética nuclear no intuito de investigar as reações de hidratação do cimento Portland (MASSE *et al.*, 1993; HANNA *et al.*, 1995; ZANNI *et al.*, 1996; JOHANSSON *et al.*, 1999; ANDERSEN *et al.*, 2004).

A realização de um experimento de ressonância pressupõe a existência de interação entre o núcleo atômico e os campos eletromagnéticos presentes na sua vizinhança (FREITAS e BONAGAMBA, 1999). De forma simplificada, quando uma amostra é submetida a intenso campo magnético, é possível transferir energia, na forma de pulsos de radio-freqüência, necessária para inverter a orientação do *spin* nuclear. Após o pulso, o sistema sofre relaxação e retorna ao seu estado de equilíbrio, o que promove liberação de sinal de ressonância que pode ser detectado por um receptor. A freqüência de absorção precisa com a qual ocorre a ressonância magnética é medida em relação à freqüência de um núcleo-referência (material padrão). Esta mudança relativa de freqüência, denominada deslocamento químico, é um parâmetro não dimensional geralmente apresentado em partes por milhão (ppm). Para que seja sensível à técnica, o átomo deve apresentar momentos magnéticos diferentes de zero como ocorre para os



seguintes elementos: ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P . Em investigações sobre silicatos emprega-se, geralmente, o isótopo ^{29}Si do átomo de silício (JOHANSSON *et al.*, 1999), que possui *spin* nuclear de $\frac{1}{2}$ e abundância isotópica de 4,67%. A frequência necessária para a inversão do *spin* do ^{29}Si é de 59,63 MHz.

A ressonância magnética nuclear com “rotação do ângulo mágico” (RMN RAM) é uma técnica de espectroscopia utilizada na análise de materiais no estado sólido, que consiste em submeter a amostra à rotação em elevada frequência no “ângulo mágico” de $54^{\circ}44'$. O emprego desta ferramenta para investigação de materiais silicosos permite a distinção acerca do estado estrutural de tetraedros SiO_4^{-4} , que é função das ligações entre os átomos de silício e oxigênio. Um processo denominado polimerização inorgânica é determinado pela conectividade estabelecida entre os tetraedros de silício e átomos de oxigênio. Cada tipo de conectividade tetraédrica do silício é denotado como Q^n , onde n representa o número de átomos de oxigênio compartilhados com átomo de silício em cada unidade Q (SiO_4). Desta forma, os tipos de conectividade, representados na Figura 7.4, correspondem a:

- Q^0 : monômero ortossilicato (SiO_4^{-4}), onde o átomo de silício não compartilha seus quatro átomos de oxigênio com outros átomos de silício;
- Q^1 : tetraedro que compartilha um átomo de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})\text{O}_3^{-3}$];
- Q^2 : tetraedro que compartilha dois átomos de oxigênio com dois outros tetraedros [$\text{Si}(\text{OSi})_2\text{O}_2^{-2}$];
- Q^3 : tetraedro que compartilha três de seus átomos de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}_1^{-1}$];
- Q^4 : tetraedro que compartilha todos os seus átomos de oxigênio [$\text{Si}(\text{OSi})_4$].

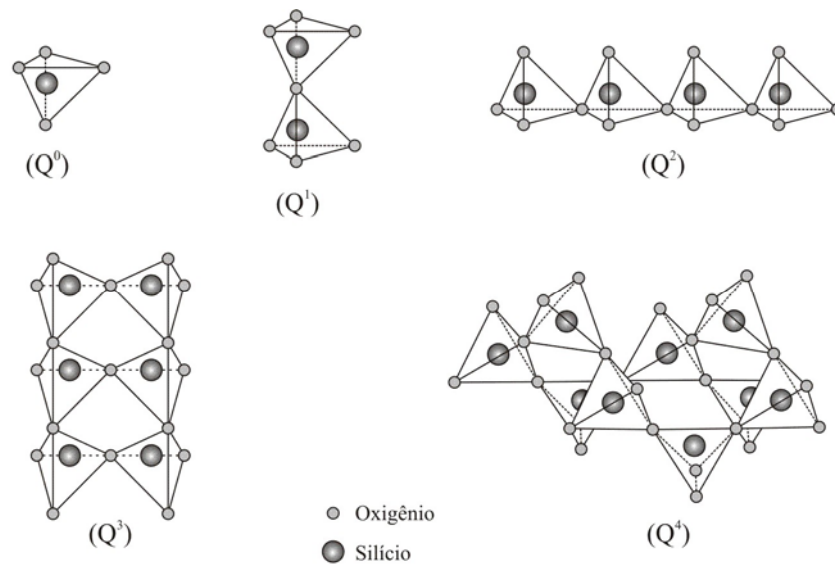


Figura 7.4 – Representação esquemática dos tipos de conectividades entre tetraedros SiO_4^{-4} (RONCERO, 2000).

A Tabela 7.2 apresenta as faixas de deslocamentos químicos correspondentes aos cinco ambientes eletrônicos descritos anteriormente para ^{29}Si . As fases de silicatos do cimento Portland anidro ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ e C_3S) correspondem ao estado Q^0 , no qual não há polimerização causada pela hidratação (TAYLOR, 1997). Em pastas de cimento em hidratação, além do estado Q^0 referente à parcela de silicatos ainda não hidratados, ocorrem arranjos estruturais sob a forma de Q^1 e Q^2 , indicativos da formação de silicato de cálcio hidratado, C-S-H (HANNA *et al.*, 1995). O estado Q^3 pode ser identificado com um pequeno pico também referente ao C-S-H (KLIMESCH *et al.*, 1998); a presença de sílica em estado não cristalino pode ser verificada pelo estado Q^4 (ZANNI *et al.*, 1996).

Tabela 7.2 – Faixas de deslocamentos químicos (ppm) das unidades sólidas de silicatos (Q^n).

Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
-55 a -77	-77 a -83	-83 a -90	-90 a -98	-98 a -125

Com base nos valores de deslocamentos químicos, as concentrações relativas aos sinais Q^n são determinadas pela integração da faixa correspondente a cada sinal no



espectro de ressonância. De acordo com proposição de RONCERO (2000), um método semi-quantitativo pode ser empregado na comparação entre os resultados obtidos com diferentes tempos de hidratação. Neste caso, o grau de polimerização dos silicatos durante a hidratação pode ser estimado pela Equação (7.11), onde os valores de área para cada unidade Q^n são obtidos por integração, conforme ilustra a Figura 7.5.

$$G_p = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{A_0} \quad (7.11)$$

Onde:

G_p : grau de polimerização;

A_n : área referente ao estado Q^n no espectro de ressonância ($n = 0, 1, 2$ e 3).

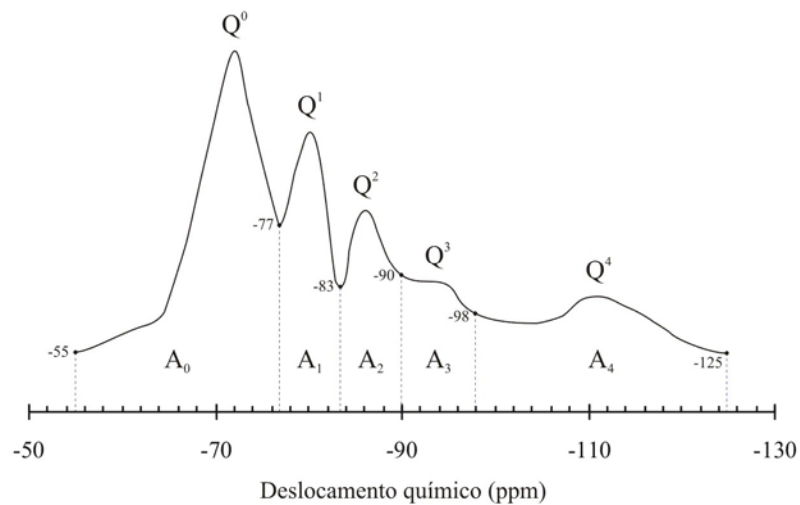


Figura 7.5 – Áreas referentes aos distintos sinais Q^n no espectro de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si .

As análises por RMN RAM do núcleo ^{29}Si foram realizadas em espectrômetro de alta-resolução Bruker DRX300 (campo magnético de 7,05 Tesla), com sonda CP/MAS (4 mm) do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFRJ. As condições experimentais adotadas foram: frequência de



observação 59,6 MHz; amostras empacotadas em rotores de óxido de zircônio de 4 mm de diâmetro; rotação entre 4.000 e 5.000 Hz; duração do pulso ($\pi/2$) de 7 μ s; intervalo entre os pulsos de 20 s; número de espectros acumulados entre 250 e 1.000; seqüência de pulsos simples (decaimento de Bloch); e padrão tetrametilsilano [TMS, Si(CH₃)₄], utilizado como referência para os deslocamentos químicos.

7.10. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Através dos recursos da microscopia eletrônica de varredura, foi possível investigar mudanças significativas no tamanho e na morfologia das partículas das cinzas residuais, provocadas pelos diferentes tipos de moagem. Além disso, a microscopia foi utilizada na investigação da evolução das reações de hidratação e do desenvolvimento da microtextura de pastas em diferentes idades.

Na microscopia eletrônica de varredura, quando uma pequena região da amostra é atingida por um feixe de elétrons são originados diferentes sinais, como elétrons secundários e elétrons retroespalhados, dentre outros. Essas respostas podem ser detectadas independentemente e, depois de transformadas em sinais elétricos, permitem a aquisição de imagens de superfície, composição de fases e análise composicional. Elétrons secundários são partículas de baixa energia resultantes de uma colisão inelástica de elétrons primários do feixe emitido com elétrons da amostra. Seu registro possibilita a caracterização da topografia da amostra, com identificação do tamanho, forma e textura superficial (SARKAR *et al.*, 2001). Os elétrons retroespalhados, por sua vez, são partículas de alta energia espalhados pela amostra. Neste caso, a imagem é formada pelo contraste devido aos números atômicos das diferentes fases que compõem a amostra.

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL JXA 840-A, com detecção de imagens a partir de elétrons secundários e de elétrons



retroespalhados (*shadow*), do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Setor de Tecnologia das Rochas do CENPES/Petrobras. O feixe de elétrons principal foi gerado a partir de filamento de tungstênio operando a 20 kV e com distância de trabalho de em torno de 40 mm. As amostras foram aderidas por adesivo condutor de carbono em porta-amostras de latão e, em seguida, recobertas com fina camada de ouro através do metalizador Jeol JEE-4X, a fim de também torná-las condutoras.

7.11. Atividade Pozolânica

O emprego em conjunto de cimento Portland e aditivos minerais promove alterações significativas nas propriedades do produto, tanto no estado fresco quanto após endurecimento. Contudo, a avaliação precisa do efeito da incorporação é por vezes extremamente difícil. ZAMPIERI (1989), ao avaliar a atividade pozolânica de argilas calcinadas, destaca que invariavelmente cimentos de diferentes origens comportam-se de maneira bastante distinta em função de suas propriedades físicas e mineralógicas ou da reatividade de suas fases. Assim, mesmo que se empregue a mesma pozolana, o teor de substituição que se mostra apropriado ao desenvolvimento da resistência à compressão de determinado tipo de cimento pode revelar-se totalmente inadequado para outro.

Os diversos métodos empregados na avaliação da atividade pozolânica baseiam-se na determinação da resistência à compressão de argamassas ou na evolução do conteúdo de Ca(OH)_2 no tempo. Para uma análise precisa e criteriosa, é recomendável a execução de investigações balizadas nos dois princípios, pois a combinação química não necessariamente leva a uma forte coesão mecânica. A seguir são apresentadas de forma sucinta as metodologias empregadas na avaliação da atividade pozolânica neste trabalho. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em prensa Shimadzu, modelo UH-F1000kNI, com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min e de acordo com as recomendações da NBR 7215 (1996).



7.11.1. Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland

O índice de atividade pozolânica com cimento Portland é um importante parâmetro para a avaliação da reatividade de um material a ser empregado como aditivo mineral por simular uma situação real de aplicação. A NBR 5752 (1992) estabelece o emprego do índice de atividade pozolânica com cimento Portland, calculado através da relação entre as resistências à compressão de argamassa com pozolana e argamassa composta apenas por cimento, areia e água, conforme Equação (7.12).

$$IAP = \frac{f_{cp}}{f_c} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (7.12)$$

Onde:

IAP: índice de atividade pozolânica com cimento Portland;

f_{cp} : resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados com cimento Portland e material pozolânico (substituição de 35% do volume de cimento);

f_c : resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos-de-prova moldados somente com cimento Portland como material cimentício.

No ensaio foram confeccionadas argamassas com relação cimento-areia de 1 : 3 (em massa), contendo areia normalizada (ABNT NBR 7214, 1982) e água necessária para a obtenção de índices de consistência na faixa de 225 ± 5 mm (ABNT NBR 7215, 1996). Utilizou-se relação água-material cimentício de 0,52, com a qual foi possível a manter a consistência das argamassas com cinza do bagaço residual, quartzom ultrafino e de referência na faixa especificada. Para as demais argamassas, optou-se pelo emprego de pequenos teores de aditivo superplastificante para a correção da consistência e manutenção da relação água-material cimentício igual a 0,52 (os teores de superplastificante são apresentados nos Itens 9.2 e 9.3). Após mistura e moldagem, os corpos-de-prova foram mantidos em câmara úmida durante as primeiras 24 horas (temperatura de $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). Em seguida, os corpos-de-prova foram desmoldados e



mantidos em recipientes hermeticamente fechados à temperatura de $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 27 dias.

7.11.2. Índice de Atividade Pozolânica com Cal

No ensaio acelerado de índice de atividade pozolânica com cal são eliminadas as variações decorrentes dos desempenhos diferenciados dos cimentos Portland, o que permite a comparação mais fidedigna com resultados de outros estudos. Segundo ZAMPIERI (1989), a uniformidade e pureza do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são mais facilmente controladas e os resultados obtidos, por sua vez, não teriam uma aceção tão restrita quanto aquelas obtidas com um cimento específico.

O índice de atividade pozolânica, prescrito na NBR 5751 (1992), é obtido a partir do valor médio de resistência à compressão aos 7 dias de uma argamassa composta de uma parte, em massa, de hidróxido de cálcio, nove partes de areia normalizada (ABNT NBR 7214, 1982) e mais uma quantidade de material pozolânico, que corresponde ao dobro do volume de hidróxido de cálcio. A quantidade de água da mistura é suficiente para obtenção de índice de consistência de 225 ± 5 mm, medido pelo ensaio de espalhamento em mesa (ABNT NBR 7215, 1996). A cura durante as primeiras 24 horas é realizada a temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; durante os 6 dias posteriores os corpos-de-prova são mantidos à temperatura de $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dentro dos próprios moldes protegidos da perda de umidade. Neste trabalho, a relação utilizada entre as massas de água e de sólidos foi de 0,14.



7.11.3. Método de Chapelle Modificado

Dentre os métodos químicos utilizados na avaliação da atividade pozolânica, o método proposto em 1958 por J. Chapelle e modificado em 1980 por RAVERDY *et al.* (1980) é particularmente interessante pela formulação teórica consistente e rapidez de execução. No ensaio de Chapelle modificado, como é denominado, a reatividade é determinada pela capacidade do material fixar cal quando mantido em solução aquosa com óxido de cálcio. De forma simplificada, o método consiste em manter em ebulição, durante 16 horas, uma mistura com 1 g de CaO, 1 g de cinza e 250 g de água isenta de CO₂. O resultado é expresso pela quantidade de CaO fixado por grama de cinza pozolânica, e quanto maior a fixação mais reativo é o material. O valor de consumo de CaO igual a 330 mg/g é admitido como mínimo necessário para o material apresentar atividade pozolânica considerável. Este valor foi obtido por RAVERDY *et al.* (1980) e baseia-se na diferença entre os valores de resistência à compressão aos 180 dias de cimentos com e sem pozolana.

Os ensaios de atividade química foram conduzidos no Laboratório de Química de Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

7.12. Ensaio de Moabilidade de Bond

A moabilidade das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz foi determinada através do cálculo do índice de trabalho de Bond, conforme as prescrições da NBR 11376 (1990). Para tal, efetuou-se moagem a seco dos materiais em moinho de bolas padrão (Figura 7.6) do CETEM/MCT, regulado para velocidade de operação de 70 ± 3 rpm. Na Tabela 7.3, apresenta-se a distribuição de tamanho dos 20,125 kg de



esferas de aço da carga moedora. As massas de alimentação foram calculadas a partir da média de três determinações da massa específica aparente seca (para um volume de 700 cm³) e são apresentadas na Tabela 7.4, juntamente com os valores de D₈₀.



Figura 7.6 – Moinho rotativo padrão para ensaio de moabilidade de Bond.

Tabela 7.3 – Distribuição dos tamanhos dos corpos moedores.

Número de bolas	Diâmetro (mm)
43	36,5
67	30,2
10	25,4
71	19,1
94	15,9

Tabela 7.4 – Parâmetros de alimentação para o ensaio de moabilidade de Bond.

Material*	Massa específica aparente seca (kg/m ³)	Massa de alimentação (g)	D ₈₀ da alimentação (µm)
Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar	694,1	485,87	199,0
Cinza residual da casca de arroz	291,8	204,33	398,7
Cinza da casca de arroz com queima controlada	295,4	206,80	247,0

* ver seção 9.4.



O ensaio é realizado com a moagem inicial do material, geralmente efetuada com 200 rotações. Em seguida, a classificação do material é realizada na malha selecionada para o corte, com descarte do material passante. Uma nova quantidade de material, equivalente ao produto passante, é adicionada ao moinho, simulando circuito fechado de moagem com carga circulante de 350%. O procedimento é repetido até que a moagem entre em regime permanente de fluxo. Neste ponto, obtém-se o índice de moabilidade da cinza e, conseqüentemente, calcula-se o índice de trabalho pela Equação (7.13). Nesta pesquisa, o produto foi classificado na peneira 325 (45 µm).

$$W_i = 1,1 \cdot \frac{44,5}{T^{0,23} \cdot M_i^{0,82} \left(\frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{A_{80}}} \right)} \quad (7.13)$$

Onde:

W_i : índice de trabalho;

T : abertura da malha teste de classificação (45 µm);

M_i : índice de moabilidade do material;

P_{80} : D_{80} do produto;

A_{80} : D_{80} da alimentação.

A energia necessária para a moagem de uma tonelada de cinza em moinho de bolas (diâmetro interno de 2,44 m) pode ser calculada a partir do índice de trabalho – Equação (7.14). Os fatores de correção k_1 e k_2 (BERALDO, 1987; FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002) dizem respeito às condições de moagem, que neste trabalho, foram moagem a seco e circuito aberto. A Tabela 7.5 apresenta os valores de k_2 em função do percentual de material retido na malha de controle utilizada no cálculo do índice de trabalho.

$$E_e = 10 \cdot W_i \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{A_{80}}} \right) \cdot k_1 \cdot k_2 \quad (7.14)$$

Onde:

E_e : energia específica;



k_1 : fator de correção para a moagem a seco (1,3);

k_2 : fator de correção para moagem em circuito aberto.

Tabela 7.5 – Fator de correção para o cálculo de energia em circuito aberto (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

Percentual passante na malha de controle	Fator de correção
50	1,035
60	1,05
70	1,10
80	1,20
90	1,40
92	1,46
95	1,57
98	1,70

7.13. Abrasão “Los Angeles”

Agregados gráudos podem estar sujeitos ao atrito e ao impacto nas fases de preparação e lançamento dos concretos (FRAZÃO e PARAGUASSU, 1998). Desta forma, é importante avaliar a resistência de tais materiais à abrasão. O ensaio comumente utilizado é o de abrasão “Los Angeles” (ABNT NBR NM 51, 2001), que consiste em submeter uma amostra, de granulometria e massa pré-fixadas, a rotações em tambor de aço com carga abrasiva de esferas de aço (diâmetro de 48 mm). O resultado é expresso pelo percentual de amostra que passa na peneira de malha 1,68 mm, conforme Equação (7.15).

$$P_a = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (7.15)$$



Onde:

P_a : perda por abrasão;

m_0 : massa da amostra seca (antes do ensaio);

m_1 : massa de material retido na peneira (1,68 mm de malha) após ensaio.

O ensaio de abrasão foi executado em máquina “Los Angeles” do Laboratório de Geotecnia do COPPE/UFRJ com amostra de graduação B (ABNT NBR NM 51, 2001). Para esta graduação, são utilizadas 11 esferas de aço como carga abrasiva, 500 rotações do tambor e 5.000 g \pm 10 g de amostra (2.500 g entre as peneiras de 12,5 mm e 19,0 mm e 2.500 g entre as peneiras de 9,5 mm e 12,5 mm).

7.14. Compacidade Experimental

A compacidade experimental é uma propriedade indispensável para a dosagem dos concretos dentro do quadro teórico empregado (Modelo de Empacotamento Compressível). Dois ensaios foram executados para a determinação da compacidade: ensaio de demanda d’água e ensaio de compressão e vibração.

7.14.1. Ensaio de Demanda D’água

A compacidade do cimento Portland foi determinada pelo método de demanda d’água, de acordo com os procedimentos sugeridos por SEDRAN (1999) e DE LARRARD (1999a). O ensaio tem por objetivo obter uma pasta com máximo empacotamento das partículas, proporcionado pela adição progressiva de água. As mudanças que ocorrem no material em consequência desta adição são explicadas a seguir e ilustradas na Figura 7.7.



Inicialmente, o material em estado seco apresenta um elevado teor de vazios (Figura 7.7-a). Com a adição de água, pontes líquidas são formadas nos contatos entre as partículas sólidas do material e a tensão superficial da água tende a unir essas partículas e reduzir o índice de vazios (Figura 7.7-b). Esta fase é denominada pendular (SOBRAL, 1990) e persiste até a umidade onde as partículas encontram-se totalmente envoltas com água. A nova fase, chamada de funicular (SOBRAL, 1990), é caracterizada pela presença de bolhas de ar na pasta (Figura 7.7-c). A fase capilar é alcançada na umidade onde todos os vazios da pasta encontram-se preenchidos pela água e seu início é denominado ponto de demanda d'água (Figura 7.7-d). A partir desse ponto, um pequeno incremento de água à mistura será responsável pelo afastamento das partículas e, conseqüentemente, pela redução da compacidade e aumento da fluidez (DE LARRARD, 1999a; SEDRAN, 1999).

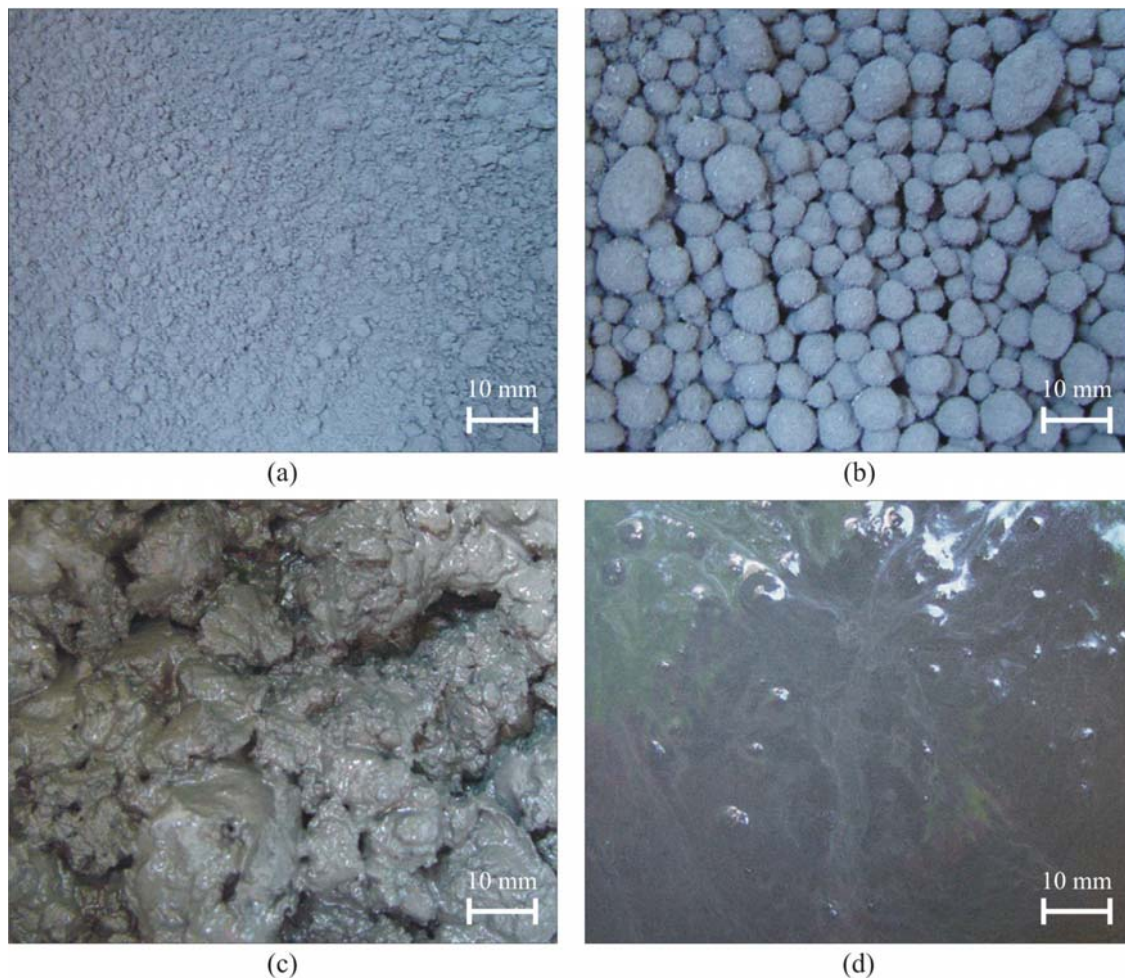


Figura 7.7 – Fases do empacotamento de um material finamente particulado após adição de diferentes quantidades de água: material seco (a), em estado pendular (b), em estado funicular (c) e no início da fase capilar (d).

O ensaio de demanda d'água é realizado em misturador planetário de 2 litros (ABNT NBR 7215, 1996) de capacidade. Inicialmente, adiciona-se uma pequena quantidade de água à 350 g de amostra, com o misturador na velocidade baixa* por 1 min. Após este período, uma nova adição de água é efetuada e a mistura é mantida por 1 min na velocidade alta. Adições sucessivas de água são feitas até o alcance do estado

* A NBR 7215 (1996) estabelece as seguintes condições de velocidade: *velocidade baixa* para rotação da pá em torno do eixo de 140 ± 5 rpm e movimento planetário de 62 ± 5 rpm; *velocidade alta* para rotação da pá de 285 ± 10 rpm e movimento planetário de 125 ± 10 rpm.



capilar, caracterizado pela formação de pasta homogênea e ausência de umidade na parede internas da cuba do misturador. A temperatura dos constituintes e do ambiente durante o ensaio é mantida em $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. O tempo médio de ensaio foi de 8 min. A massa de água necessária para que a pasta alcance o ponto de demanda d'água foi calculada pela média aritmética de cinco determinações. A Equação (7.16) permite o cálculo da compacidade após a determinação da umidade da pasta correspondente ao ponto de demanda d'água.

$$c = \frac{1}{1 + \delta \cdot \frac{m_a}{m}} \quad (7.16)$$

Onde:

c: compacidade experimental;

δ : massa específica do material;

m_a : massa de água;

m: massa de material.

Os ensaios foram conduzidos, ainda, em pastas confeccionadas com aditivo superplastificante com o objetivo de garantir uma melhor dispersão e defloculação das partículas. A dosagem do superplastificante foi determinada através de ensaio de ponto de saturação (Item 8.6).

7.14.2. Ensaio de Compressão e Vibração

A determinação da compacidade experimental dos agregados (partículas maiores que $100 \mu\text{m}$) foi realizada através de procedimento de empacotamento, proposto por DE LARRARD (1999a) e adaptado por SILVA (2004), que utiliza compressão associada à vibração. O ensaio consiste em condicionar um volume padrão de material em cilindro metálico (160 mm de diâmetro e 320 mm de altura) e aplicar sobre este 10 kPa pressão.



As massas de agregados miúdos e graúdos necessárias ao preenchimento do volume padrão são iguais a 3,0 kg e 7,5 kg, respectivamente. Em seguida, o conjunto é submetido à vibração em mesa vibratória com frequência de 68 Hz por um período de 3 min. Após vibração, a altura final da camada compactada de agregado é determinada e a compacidade pode ser calculada pela Equação (7.17). Os valores de compacidade referem-se à média de três determinações sem a reposição da amostra. Para a realização do ensaio, ilustrado na Figura 7.8, tanto a areia quanto a brita foram divididas em três classes de tamanho distintas, como pode ser observado na (Tabela 7.6).

$$c = \frac{m}{A_e \cdot h_c \cdot \delta} \quad (7.17)$$

Onde:

c: compacidade;

m: massa de material;

A_e : área do cilindro;

h_c : altura da camada de material ao final do ensaio;

δ : massa específica do material.

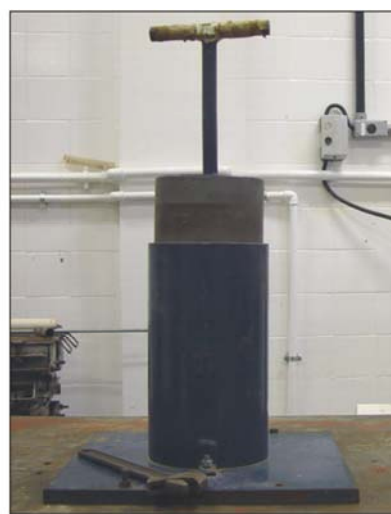


Tabela 7.6 – Classes de tamanho dos agregados.

Agregado	Classe de tamanho
Miúdo	< 800 μm
	800 μm – 2 mm
	> 2 mm
Graúdo	< 10 mm
	10 mm – 12,5 mm
	> 12,5 mm



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.8 – Etapas do ensaio de vibração e compressão: introdução da amostra no cilindro (a), posicionamento do pistão que exerce 10 kPa (b), leitura da posição do pistão após vibração (c) e aspecto da amostra após ensaio (d).



7.15. Ensaio de Cone de Marsh

A caracterização do aditivo superplastificante é importante antes de sua aplicação em concreto. Os superplastificantes interagem com o C_3A , que é o primeiro componente do cimento a hidratar-se, e sua reação é controlada pelo sulfato de cálcio, produto adicionado ao clínquer para controlar o tempo de pega do cimento. Certa quantidade de aditivo é necessária para que, com reduzida relação água-cimento, a mistura adquira a trabalhabilidade desejada. No entanto, é imprescindível que o superplastificante não seja totalmente fixado pelo C_3A . Se a fixação ocorrer é porque os íons sulfatos não foram liberados a tempo de reagirem com o C_3A (NEVILLE, 1997). Quando os íons sulfatos são liberados vagorosamente, o cimento e o aditivo superplastificante são ditos incompatíveis e não devem compor a mesma mistura.

Para avaliação da compatibilidade entre superplastificante e cimento foram realizados ensaios de escoamento de pastas em cone de Marsh (DE LARRARD, 1999a; AİTCIN, 1998), similar ao utilizado na determinação da fluidez de pastas de cimento para injeção (ABNT NBR 7682, 1983). As pastas foram confeccionadas com relação água-cimento de 0,35 e teores variáveis de superplastificante, em relação à massa de cimento (0 – 1,0%). O cone utilizado possui abertura de 5 mm de diâmetro e o tempo de escoamento de 800 ml de pasta, de um volume de referência de 1000 ml, foi medido aos 5 min, 30 min e 60 min após a mistura.

O ensaio de cone de Marsh permite determinar a dosagem de saturação, que corresponde ao grau máximo de dispersão das partículas de cimento proporcionado pelo aditivo químico. O valor da dosagem de saturação é expresso como o percentual da fração sólida do superplastificante referente à massa total de cimento.



7.16. Propriedades do Concreto no Estado Fresco

O Comitê 116 do *American Concrete Institute* define trabalhabilidade como a facilidade de manuseio e a homogeneidade que o concreto recém misturado deve apresentar durante as etapas de lançamento, adensamento e acabamento (ACI 116.R-00, 2002). A avaliação da trabalhabilidade é, em geral, realizada de forma indireta pelo ensaio de consistência por abatimento do tronco de cone (ABNT NM 67, 1998). Entretanto, a pesquisa conduzida recentemente pelo *National Ready-Mixed Concrete Association* (NRMCA) e pelo NIST concluiu que o abatimento não foi representativo da trabalhabilidade de concretos de alto desempenho no campo (FERRARIS e LOBO, 1998). A razão para tal comportamento consiste no fato de que as características reológicas do concreto no estado fresco não podem ser bem definidas por um único parâmetro. De fato, o concreto no estado fresco é tipicamente descrito como um fluido de Bingham (TATTERSALL e BANFILL, 1983) e, neste caso, dois parâmetros definem sua reologia: tensão de escoamento (τ_0) e viscosidade plástica (μ). A tensão de escoamento é a tensão cisalhante mínima que deve ser aplicada ao fluido para que haja deformação. Por sua vez, a viscosidade plástica pode ser interpretada como o coeficiente de resistência às deformações provocadas pelas forças cisalhantes. Segundo OLIVEIRA *et al.* (2000), a viscosidade plástica pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente quando submetido a tensão de cisalhamento externa. O modelo de Bingham possibilita a obtenção dos valores de τ_0 e μ pela proporcionalidade entre tensão cisalhante (τ) e taxa de deformação do fluido ($\dot{\gamma}$), conforme apresenta a Equação (7.18).

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma}, \text{ para } \tau > \tau_0 \quad (7.18)$$

A tensão de escoamento está diretamente relacionada ao abatimento do tronco de cone (DE LARRARD, 1999a), mas este ensaio não estima a viscosidade plástica, que



permite avaliar o concreto quanto à capacidade de ser bombeável e ao aparecimento de bolhas em aplicações práticas (TATTERSALL e BANFILL, 1983). De acordo com FERRARIS e BROWER (2001), a existência da viscosidade plástica explica porque concretos de mesmo abatimento podem apresentar comportamentos diferentes quando submetidos ao lançamento. A Figura 7.9 (FERRARIS e LOBO, 1998) mostra que é importante definir os dois parâmetros, pois concretos com mesmo τ_0 podem apresentar diferentes valores de μ e vice-versa.

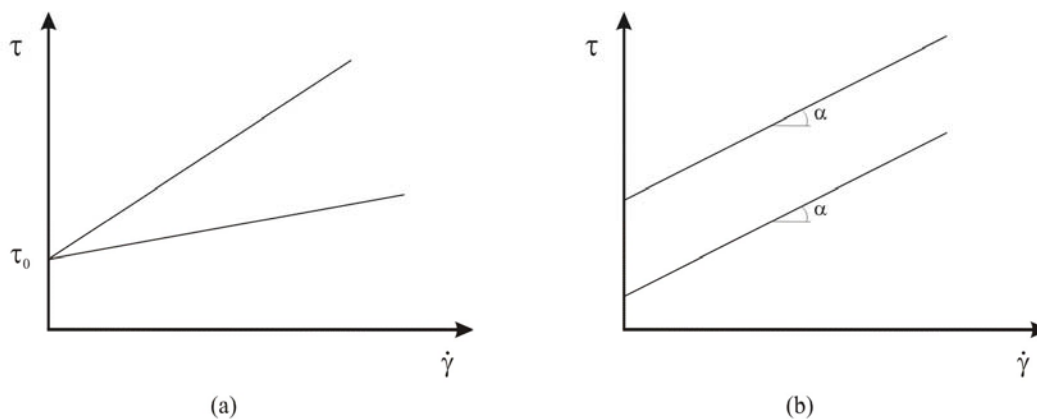


Figura 7.9 – Reologia do concreto: materiais com mesma tensão de escoamento e diferentes viscosidades plásticas (a); materiais com tensões de escoamento diferentes e viscosidades plásticas idênticas (b) – FERRARIS e LOBO (1998).

A relação entre os constituintes do concreto exerce influência direta sobre a sua reologia. Misturas com teores reduzidos de finos produzem acentuada dificuldade na movimentação dos agregados. Ao contrário, concretos confeccionados com excesso de finos podem ter sua fluidez comprometida pela ausência de água livre para promover o afastamento entre partículas sólidas. Há, portanto, um teor ótimo de pasta no concreto de modo a maximizar suas características reológicas (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Para caracterizar a trabalhabilidade do concreto de forma precisa, muitos ensaios têm sido desenvolvidos (FERRARIS, 1996). Destaca-se o emprego de reômetros que possibilitam a determinação da tensão de escoamento e da viscosidade plástica por meio



de medidas da resistência do concreto ao cisalhamento sob diferentes taxas de deformação (FERRARIS e LOBO, 1998). Neste trabalho, o comportamento do concreto no estado fresco foi avaliado tanto pelo abatimento do tronco de cone quanto por ensaio em reômetro.

7.16.1. Abatimento do Tronco de Cone

Embora o valor científico do abatimento do tronco de cone seja criticado (TATTERSALL e BANFILL, 1983; PUNKKI *et al.*, 1996), este ensaio é regularmente empregado na avaliação da trabalhabilidade do concreto em virtude de sua fácil execução. Neste trabalho, o abatimento foi determinado 2 min após o término do processo de mistura dos concretos, de acordo com os procedimentos descritos na NBR NM 67 (1998).

7.16.2. Reômetro BTRHEON

Para determinação dos parâmetros reológicos τ_0 e μ dos concretos, foi utilizado o reômetro BTRHEON (HU e DE LARRARD, 1996; DE LARRARD *et al.*, 1997), desenvolvido no *Laboratoires des Ponts et Chaussées* (LCPC). O BTRHEON (Figura 7.10) é um reômetro de placas paralelas onde velocidades de rotação são impostas ao concreto e o torque gerado pela resistência ao cisalhamento é medido. A amostra de concreto é submetida ao cisalhamento entre a base fixa e o topo, que gira em torno de um eixo fixo. A taxa de cisalhamento, neste caso, não é constante e depende da posição radial. A Figura 7.11 apresenta o reômetro em operação (Figura 7.11-a) e a configuração geométrica do ensaio (Figura 7.11-b).



Figura 7.10 – Constituintes do reômetro BTRHEON: base que contém motores e transdutores (1), recipiente que comporta a amostra de concreto (2), grade fixa inferior (3), unidade de rotação com grade superior (4), dispositivo para medição da dilatância (5), fitas adesivas (6) e unidade eletrônica de controle (7).

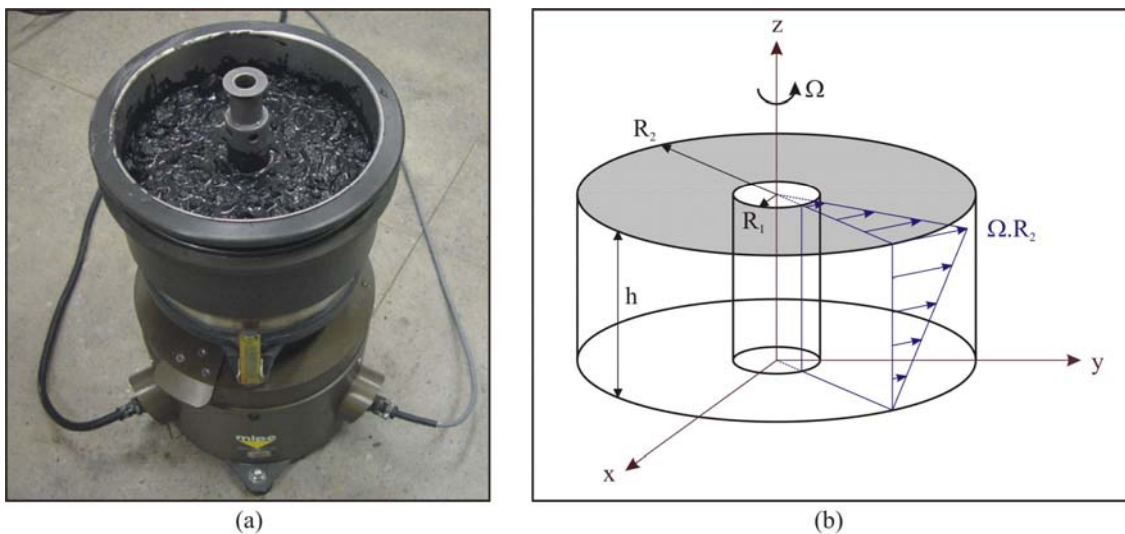


Figura 7.11 – O reômetro BTRHEON em operação (a) e a configuração geométrica do campo de velocidade no reômetro (b) – DE LARRARD et al. (1997).

O ensaio no BTRHEON consiste, basicamente, de uma série de valores de torque medidos para diferentes velocidades de rotação pré-estabelecidas. Fitas adesivas (selos) são empregadas entre as partes do equipamento para garantir sua estanqueidade. O atrito devido aos selos é inicialmente calculado em presença de água. Posteriormente, o ensaio é conduzido em concreto e a subtração dos valores de fricção permite medidas



de torque devidas somente ao concreto avaliado. Os ensaios foram executados após o preenchimento do reômetro com cerca de 7 litros e pré-vibração do concreto por 15 s na frequência de 47 Hz, para garantir uma perfeita acomodação do concreto no equipamento. Cinco velocidades de rotação foram estabelecidas, com variação uniforme entre 0,8 rps e 0,2 rps, correspondentes a taxas de deformação entre $0,25 \text{ s}^{-1}$ e $6,0 \text{ s}^{-1}$. Para cada ponto, uma medida de torque foi realizada após intervalo de tempo de cerca de 20 s em velocidade constante. Os ensaios foram conduzidos com vibração de 47 Hz e os resultados processados automaticamente pelo programa *ADHEO*[®] (SEDRAN, 1999).

Para o cálculo dos parâmetros de Bingham, admite-se uma relação linear entre os valores de torque (Γ) e velocidade angular (Ω) – Equação (7.19). Com isso, τ_0 e μ são calculados pelas Equações (7.20) e (7.21), respectivamente (DE LARRARD *et al.*, 1997).

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{\partial \Gamma}{\partial \Omega} \cdot \Omega \quad (7.19)$$

$$\tau_0 = \frac{3 \cdot \Gamma_0}{2\pi \cdot (R_2^3 - R_1^3)} \quad (7.20)$$

$$\mu = \frac{2 \cdot h \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial \Omega}}{\pi \cdot (R_2^4 - R_1^4)} \quad (7.21)$$

Onde:

Γ_0 : coeficiente linear da Equação (7.19);

$\frac{\partial \Gamma}{\partial \Omega}$: coeficiente linear da Equação (7.19);

R_2 : raio externo (120 mm) – Figura 7.11;

R_1 : raio interno (20 mm) – Figura 7.11;

h : altura (100 mm) – Figura 7.11.



7.17. Propriedades Mecânicas

Tendo em vista o importante papel da resistência mecânica dos materiais nos projetos de engenharia, é fundamental sua caracterização frente aos efeitos dos diferentes aditivos minerais incorporados ao concreto. Assim, neste trabalho o comportamento mecânico dos concretos foi investigado através da evolução da resistência à compressão no tempo, além do cálculo do módulo de elasticidade e da resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias. Foram realizadas quatro determinações por mistura para cada propriedade.

7.17.1. Resistência à Compressão e Módulo de Elasticidade

A resistência à compressão dos concretos foi avaliada através da ruptura de corpos-de-prova cilíndricos (100 mm de diâmetro e 200 mm de altura) em prensa servo-controlada Shimadzu, modelo UH-F1000kNI (Figura 7.12), de acordo com as prescrições da NBR 5739 (1994) com velocidade de carregamento de 0,0075 mm/min. O comportamento tensão *versus* deformação foi obtido com emprego de transdutores elétricos para medição dos deslocamentos longitudinais. O cálculo do módulo de elasticidade secante, conforme NBR 8522 (2003), foi realizado de acordo com a Equação (7.22). Antes da ruptura, os corpos-de-prova cilíndricos foram capeados com mistura de enxofre fundido e quartzo moído (relação 1 : 3, em massa) de forma a garantir planicidade e paralelismo entre as bases e perpendicularidade ao cilindro.

$$E = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad (7.22)$$

Onde:

E: módulo de elasticidade secante;



- σ_1 : tensão correspondente à deformação de $5 \cdot 10^{-5}$;
 σ_2 : tensão correspondente à 30% da tensão máxima;
 ε_1 : deformação de $5 \cdot 10^{-5}$;
 ε_2 : deformação correspondente à tensão σ_2 .

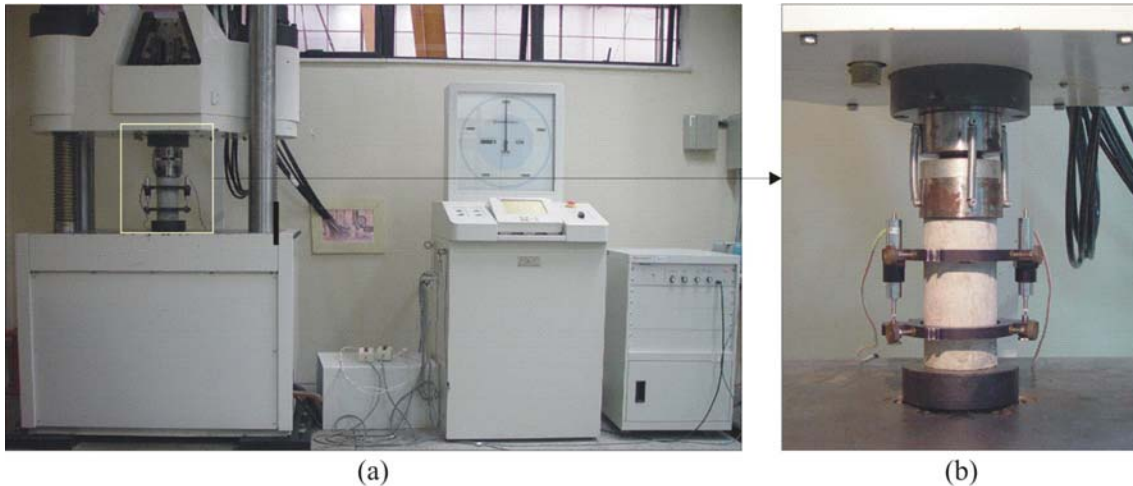


Figura 7.12 – Prensa servo-controlada Shimadzu UH-F1000kNI (a); em destaque, corpo-de-prova com transdutores elétricos (b).

Os ensaios de resistência à compressão das pastas foram conduzidos em corpos-de-prova cilíndricos com 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura. A preparação das faces para ensaio foi executada em torno mecânico e a velocidade de carregamento utilizada na prensa servo-controlada foi de 0,1 mm/min. A opção por corpos-de-prova de dimensões reduzidas deu-se pela pequena disponibilidade de materiais e pelos resultados favoráveis obtidos por AMBROISE *et al.* (1985) e ZAMPIERI (1989) com emprego de minicilindros de tais dimensões. De modo a comparar os valores médios de resistência à compressão obtidos com o uso de corpos-de-prova de minicilindros e cilindros com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura foi preparada uma argamassa com relações areia-cimento e água-cimento iguais a 3 e a 0,52, respectivamente. Foram empregados areia normalizada (Item 8.4) e cimento Portland sem adições (Item 8.3). Após 24 horas da moldagem, os corpos-de-prova foram imersos em água à temperatura de $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até os 28 dias. Os ensaios de resistência foram realizados na prensa



Shimadzu com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min, de acordo com as recomendações da NBR 7215 (1996).

A Tabela 7.7 apresenta os resultados de resistência à compressão que se encontram ilustrados na Figura 7.13. No caso dos corpos-de-prova de 25 mm *versus* 52 mm, a resistência média das 28 determinações foi de 35,31 MPa com desvio padrão de 1,95 MPa e coeficiente de variação de 5,53%. Para os 28 corpos-de-prova de 50 mm *versus* 100 mm, a resistência média foi de 37,39 MPa, com desvio padrão de 1,86 MPa e 4,98% de coeficiente de variação. De acordo com o teste de Hipóteses (BARROS NETO *et al.*, 2002), há diferença sistemática entre as médias de 0,85% a 2,73%, com 95% de probabilidade.

Tabela 7.7 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão de corpos-de-prova de argamassas com diferentes dimensões.

Características	Dimensão do corpo-de-prova (diâmetro <i>versus</i> altura)	
	25 mm x 50 mm	50 mm x 100 mm
Número de corpos-de-prova	28	28
Resistência média à compressão (MPa)	35,31	37,10
Desvio padrão (MPa)	1,95	1,68
Coeficiente de variação (%)	5,53	4,54

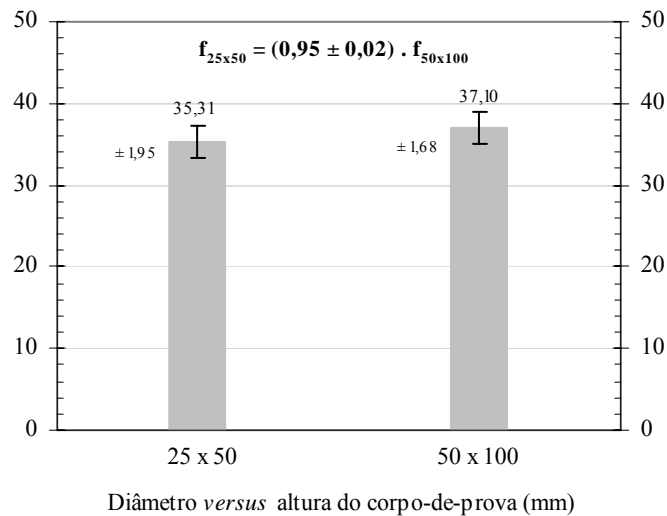


Figura 7.13 – Valores médios de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos de argamassas com dimensões de 25 mm x 50 mm e 50 mm x 100 mm (diâmetro versus altura).

7.17.2. Resistência à Tração por Compressão Diametral

A resistência à tração é uma importante propriedade mecânica dos concretos e permite estimar a carga à qual ocorre fissuração em uma estrutura. A ausência de fissuração é extremamente importante para manutenção da continuidade do concreto e, em muitos casos, para prevenção de fenômenos de deterioração (NEVILLE, 1997)

Uma vez que a medição experimental da tração uniaxial pura sem excentricidade apresenta inúmeras dificuldades, ensaios indiretos são empregados para a determinação da resistência à tração do concreto. O ensaio de compressão diametral* (FAIRBAIRN e ULM, 2002; ABNT NBR 7222, 1994) apresenta-se como alternativa para se estimar a resistência à tração devido à facilidade de execução. O ensaio consiste, basicamente, na aplicação de um carregamento compressivo ao longo de duas geratrizes situadas em um mesmo plano diametral de um corpo-de-prova cilíndrico (estado plano de deformação).

* O ensaio por compressão diametral é reconhecido internacionalmente como Ensaio Brasileiro, pois foi proposto pelo pesquisador brasileiro Fernando L. L. B. Carneiro em 1943 (FAIRBAIRN e ULM, 2002).



Determina-se a carga de ruptura que ocorre quando se inicia a abertura de fratura neste plano diametral em decorrência da geração de um estado de tensões biaxiais na região do plano que contém a carga aplicada (CARNEIRO e BARCELLOS, 1953). De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), quando comparado com o ensaio de tração direta, o teste de compressão diametral superestima a resistência à tração do concreto de 10% a 15%.

A Figura 7.14 ilustra o estado de tensões (compressão e tração) que atuam em um elemento do diâmetro vertical do corpo-de-prova durante o ensaio, de acordo com a teoria da elasticidade para material homogêneo. As tensões de tração e compressão, calculadas pela solução elástica para carregamento uniforme em arcos finitos de disco e do critério de ruptura de Griffith, são apresentadas nas Equações (7.23) e (7.24), respectivamente.

$$\sigma_t = \frac{2.F_r}{D.L.\pi} \quad (7.23)$$

$$\sigma_c = \frac{2.F_r}{D.L.\pi} \left(\frac{D^2}{r.(D-r)} - 1 \right) \quad (7.24)$$

Onde:

σ_t : resistência à tração por compressão diametral;

σ_c : tensão de compressão;

F_r : carga de ruptura;

D : diâmetro do corpo-de-prova;

r : distância do elemento ao prato superior da prensa;

L : espessura do corpo-de-prova.

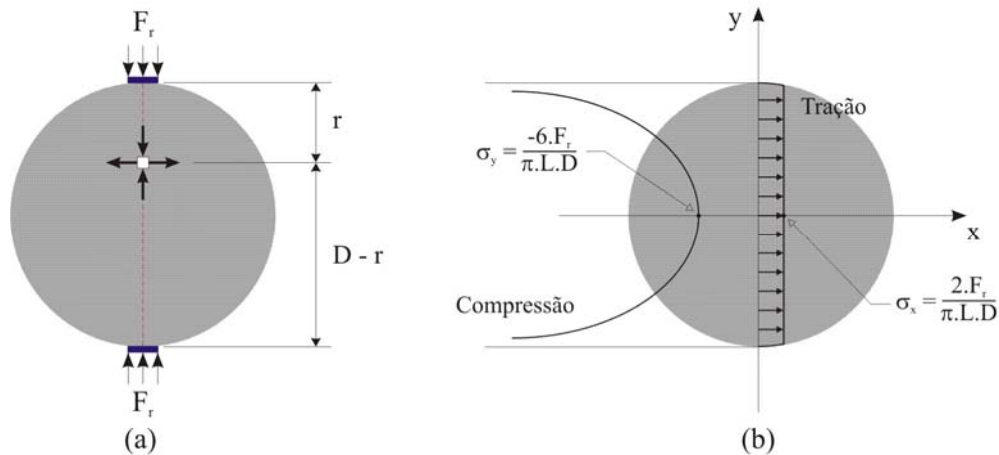


Figura 7.14 – Estado de tensões atuantes em elemento do diâmetro vertical do corpo-de-prova durante ensaio (a) e tensões máximas (b) de compressão (σ_y) e tração (σ_x).

Os ensaios foram executados em prensa Shimadzu com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min, e de acordo com os procedimentos da NBR 7222 (1994). Optou-se pela utilização de discos de 100 mm de diâmetro e 25 mm de altura, obtidos pelo corte da região central de cilindros de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Os discos foram posicionados na prensa com auxílio de mordentes de aço. Entre as partes do mordente e o corpo-de-prova, foram colocadas tiras de madeira de comprimento igual à geratriz do disco, largura de 10 mm \pm 1 mm e espessura de 2 mm \pm 0,5 mm, conforme especificação da NBR 10024 (1987). A resistência à tração por compressão diametral foi calculada pela Equação (7.23).

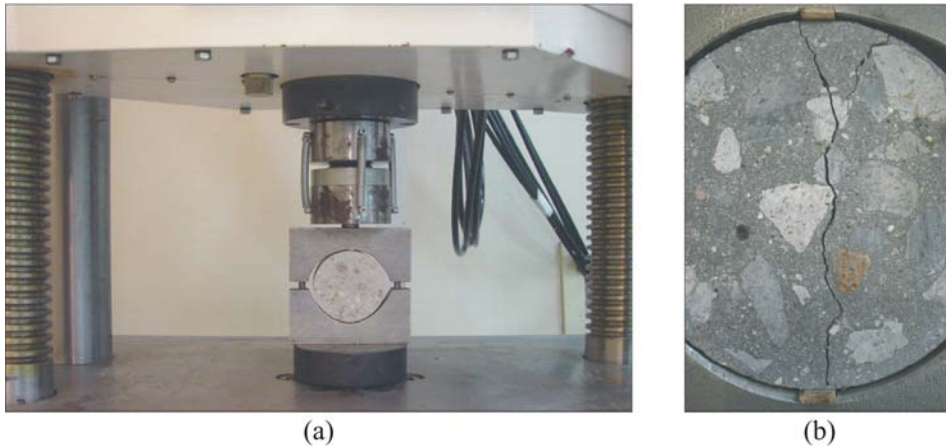


Figura 7.15 – Corpo-de-prova posicionado na prensa com auxílio de mordentes (a) e corpo-de-prova após ruptura (b).

7.18. Absorção Total e Capilar de Água

Além do aspecto mecânico, a durabilidade do concreto é um fator muito importante para garantir a integridade de uma estrutura durante sua vida útil. De acordo com o *American Concrete Institute*, através do Comitê 201, a durabilidade do concreto pode ser definida como a habilidade para resistir a ações climáticas, ataques químicos, abrasão e qualquer outro processo de deterioração (ACI 201.2R-01, 2002). Com isso, o estudo da interação entre a camada superficial do concreto com o ambiente externo é determinante para o entendimento dos processos de degradação (ingresso de cloretos e sulfatos, carbonatação, ciclos de molhagem-secagem). Estes processos, em geral, estão associados a fenômenos físico-químicos entre constituintes do concreto e agentes agressivos, em presença de água. Desta forma, a avaliação do índice de vazios do concreto torna-se relevante na estimativa da durabilidade de uma estrutura construída com esse material.



O ensaio de absorção total de água, prescrito na NBR 9778 (1987), possibilita o cálculo do índice de vazios* (I_v) em corpos-de-prova cilíndricos (100 mm de diâmetro e 200 mm de altura) – Equação (7.25). Este índice está associado ao volume total de poros acessíveis à água e não reflete a facilidade com a qual a água pode penetrar no concreto. Além do índice de vazios, o ensaio de absorção permite a determinação da massa específica do concreto endurecido (δ) pela Equação (7.26).

A velocidade de absorção de água por ascensão capilar pode ser calculada de acordo com a NBR 9779 (1995), conforme Equação (7.27). Neste caso, o corpo-de-prova (100 mm de diâmetro por 200 mm de altura) é posicionado sobre suportes em um recipiente de modo que o nível de água seja mantido constante (5 mm \pm 1 mm acima da face inferior). A absorção é monitorada pelo ganho de massa no tempo.

$$I_v = \frac{m_t - m_s}{m_t - m_i} \cdot 100 \quad (7.25)$$

$$\delta = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (7.26)$$

$$A_c = \frac{m_c - m_s}{A_e} \quad (7.27)$$

Onde:

m_t : massa do corpo-de-prova saturado em água;

m_s : massa do corpo-de-prova seco;

m_i : massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água;

A_c : absorção de água por capilaridade;

m_c : massa do corpo-de-prova que permanece em contato com a água durante um período de tempo especificado;

A_e : área da seção transversal do corpo-de-prova.

* O índice de vazios definido na NBR 9778 (1987) é denominado, por alguns autores, de porosidade por expressar a relação entre o volume dos poros acessíveis à água e o volume total da amostra.



A secagem dos corpos-de-prova após 28 dias de cura, em ambos os ensaios de absorção, foi realizada em estufa à temperatura de $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ com ventilação interna até constância de massa, obtida em 25 dias. A opção pela secagem branda, em contrapartida à secagem a 105°C sugerida pelas normas, foi feita no intuito de manter a integridade dos produtos de hidratação do cimento Portland. No ensaio de absorção por capilaridade, os corpos-de-prova tiveram a face lateral selada com adesivo impermeável para evitar a evaporação da água. As medidas de massa foram realizadas de 3 horas até 76 dias após o contato do corpo-de-prova seco com a camada de água. Para cada mistura, foram ensaiados 4 corpos-de-prova e os valores de absorção referem-se à média aritmética dos valores calculados através das Equações (7.25) e (7.27).

7.19. Penetração Acelerada de Íons Cloreto

A deterioração do concreto armado é atribuída ao efeito combinado de diferentes processos químicos e físicos. No entanto, a corrosão das armaduras de aço é invariavelmente a causa principal (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Este tipo de patologia é responsável por elevados gastos em recuperação estrutural em todo o mundo. Estudos realizados pelo *Strategic Highway Research Programe* estimam em cerca de US\$ 20 bilhões o gasto anual na recuperação de pontes que apresentam corrosão de armadura nos Estados Unidos (GU *et al.*, 1996).

A corrosão da armadura ocorre basicamente por mecanismos eletroquímicos de perda e consumo de elétrons em regiões anódica e catódica, respectivamente, conectadas por solução eletrolítica (água contida nos poros da pasta endurecida). Há necessidade que existam eletrólito, oxigênio e diferença de potencial entre anodo e catodo para que os mecanismos de corrosão possam se desenvolver. A camada de passivação deve ser rompida para que a corrosão se inicie, sendo o dióxido de carbono (CO_2) e os íons cloreto (Cl^-) os principais agentes responsáveis pela perda de proteção (NEVILLE, 1997). Os íons cloreto são considerados os agentes mais problemáticos no



processo de corrosão de armaduras, tanto no que diz respeito ao período de iniciação, quanto ao de propagação (PEREIRA, 2001).

Íons cloreto podem ser introduzidos na mistura de concreto durante sua produção; contudo, a contaminação usualmente ocorre por fontes externas. Estruturas expostas a ambientes marinhos, pavimentos suscetíveis a agentes dessalinizadores, concretos de determinadas unidades industriais e concretos em contato com solo podem ser afetados com maior intensidade (KROPP, 1995). A penetração de cloretos no concreto ocorre através de diferentes mecanismos de transporte. Segundo ANDRADE (1993), quando o concreto encontra-se completamente saturado em água, os íons cloreto penetram por difusão, devido à diferença de concentração iônica. Mecanismos de permeabilidade, no caso de solução salina, e absorção capilar de líquidos contendo cloretos também podem ocorrer, dependendo das condições de exposição e umidade (KROPP, 1995).

Inúmeros ensaios são utilizados no intuito de avaliar o comportamento do concreto frente à penetração de íons cloreto. O ensaio preconizado pela ASTM C1202 (1997), denominado ensaio de penetração acelerada, é o mais empregado e relaciona a capacidade de penetração iônica com a condutância elétrica passante através de um disco de concreto, durante um determinado intervalo de tempo. A condutância é expressa em carga elétrica e seu valor é utilizado para classificar o concreto segundo os critérios apresentados na Tabela 7.8. Apesar de sofrer críticas, principalmente em virtude da alta tensão aplicada ao corpo-de-prova (ANDRADE, 1993), esta metodologia simples e de fácil execução permite avaliação qualitativa do concreto e da influência de adições minerais em substituição parcial do cimento Portland.



Tabela 7.8 – Classificação da penetração de íons cloreto com base na carga total passante (ASTM C1202, 1997).

Carga total passante (C)	Penetração de íons cloreto
> 4.000	Alta
2.000 – 4.000	Moderada
1.000 – 2.000	Baixa
100 – 1.000	Muito baixa
< 100	Desprezível

Para execução do ensaio, o cilindro (100 mm de diâmetro e 50 mm de altura) de concreto com 28 dias de cura é posicionado entre duas células (Figura 7.16), negativa e positiva, contendo soluções de cloreto de sódio (3%, em massa) e hidróxido de sódio (0,3 N), respectivamente, e submetida a uma diferença de potencial de 60 V por um período de 6 horas. A tensão aplicada a um resistor de 0,1 Ω é verificada a cada 30 min. Com isso, calcula-se a corrente elétrica (Lei de Ohm) e, conseqüentemente, a carga passante através da Equação (7.28). Para cada mistura, a carga elétrica foi calculada pela média aritmética de duas determinações em corpos-de-prova distintos.

$$Q = k_c \cdot (I_0 + 2 \cdot I_{30} + 2 \cdot I_{60} + \dots + 2 \cdot I_{300} + 2 \cdot I_{330} + I_{360}) \quad (7.28)$$

Onde:

Q: carga elétrica;

k_c : constante igual a 900 C/A;

I_n : corrente elétrica em n min após a aplicação da tensão.



Figura 7.16 – Configuração do ensaio de penetração acelerada de íons cloreto (a) e ensaio em execução (b).

7.20. Exposição à Solução de Sulfato de Magnésio

O ataque por sulfatos é o termo empregado para descrever uma série de reações químicas entre íons sulfato e componentes do concreto, principalmente a pasta de cimento Portland, causadas pela exposição do concreto a sulfatos e umidade (SKALNY *et al.*, 2002). Segundo MEHTA (1983), estruturas de concretos sofrem processo de desagregação quando expostas por longo período de tempo a soluções aquosas com mais de 1.000 ppm de sulfatos.

São particularmente comuns os sulfatos de sódio, cálcio, magnésio, amônia e potássio, que são encontrados preponderantemente em solos argilosos, água do mar, lençóis subterrâneos, águas residuais de indústrias e água da chuva, principalmente em regiões industrializadas. Os sulfatos podem reagir com produtos hidratados do cimento Portland em diferentes níveis de intensidade e estas reações normalmente envolvem a formação de produtos expansivos.

Neste trabalho, a opção pelo sulfato de magnésio (MgSO_4 ou M \check{S}) para a avaliação da influência de diferentes aditivos minerais na resistência ao ataque dá-se em função de sua ação extremamente agressiva. Neste caso, além das reações com os

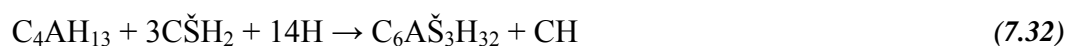


aluminatos e hidróxido de cálcio, que também ocorrem para sulfatos de cálcio e sódio, por exemplo, há a reação do sulfato de magnésio com silicatos de cálcio hidratados, uma vez que os íons Mg^{+2} e Ca^{+2} possuem mesma valência e raios iônicos similares. As reações dos compostos hidratados com sulfato de magnésio são apresentadas a seguir.

Inicialmente, a solução de sulfato de magnésio reage com o hidróxido de cálcio da pasta para produzir gesso ($C\check{S}H_2$) e hidróxido de magnésio (brucita, MH), conforme ilustra a expressão (7.29). A formação dos dois novos compostos pode gerar tensões no concreto em função de expansões volumétricas. Além disso, o hidróxido de magnésio por ser um composto relativamente insolúvel em água e pouco alcalino, gera redução do pH da fase líquida e proporciona a decomposição da fase C-S-H e formação de silicato de magnésio hidratado ($M_4SH_{8,5}$), que não apresenta propriedades cimentícias (COHEN e BENTUR, 1988). As reações que descrevem a formação do $M_4SH_{8,5}$ estão representadas nas expressões (7.30) e (7.31).



O gesso, formado nas reações (7.29) e (7.30), pode reagir com aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}), monossulfoaluminatos de cálcio hidratado ($C_4A\check{S}_{12-18}$) ou aluminato tricálcico não hidratado (C_3A) para formar etringita ($C_6A\check{S}_3H_{32}$) em reações expansivas que podem alcançar um volume 200% maior que o original (NEVILLE, 1997), conforme ilustram as expressões (7.32), (7.33) e (7.34), respectivamente.





O ataque por sulfato de magnésio foi investigado pela comparação entre corpos-de-prova submetidos a diferentes condições de exposição, após a cura por 28 dias em câmara úmida: corpos-de-prova imersos em água deionizada por um período de 360 dias e corpos-de-prova dispostos em solução aquosa de sulfato de magnésio (7,5%, em massa; 5% de S^2-) também por período de 360 dias. Foram produzidos concretos de resistência convencional e de alto desempenho em misturas de referência, com 15% de cinza ultrafina do bagaço e com 15% de cinza ultrafina da casca de arroz, cujas dosagens são apresentadas no Item 10.2. As soluções com os corpos-de-prova foram mantidos em caixa de poliuretano com tampa removível em sala climatizada ($38^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). A razão entre os volumes de solução e corpos-de-prova foi mantida em 3. As soluções foram agitadas a cada 7 dias e trocadas a cada 28 dias para minimizar o aumento de pH.

Até o presente momento (196 dias de exposição), foi possível o monitoramento apenas da variação de massa, avaliada pela média de 5 corpos-de-prova cilíndricos (diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm), extraídos por carotagem de prisma (120 x 150 x 600 mm³), e da variação média do comprimento de 3 prismas (75 x 75 x 285 mm³), investigada pela medição em extensômetro mecânico (comparador). A Figura 7.17 mostra a etapa de preparação dos corpos-de-prova e os recipientes utilizados para acondicioná-los em solução. Outras características dos concretos, fundamentais para a obtenção de resultados e análises conclusivos, como resistência à compressão, módulo de elasticidade, índice de vazios e avaliação dos produtos de hidratação dos concretos, não puderam ainda ser implementados. Com isso, os resultados obtidos, considerados preliminares, são apresentados no Anexo A e não serão utilizados nas análises dos concretos confeccionados com as cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar (Item 12.2) e da casca de arroz (Item 12.3).

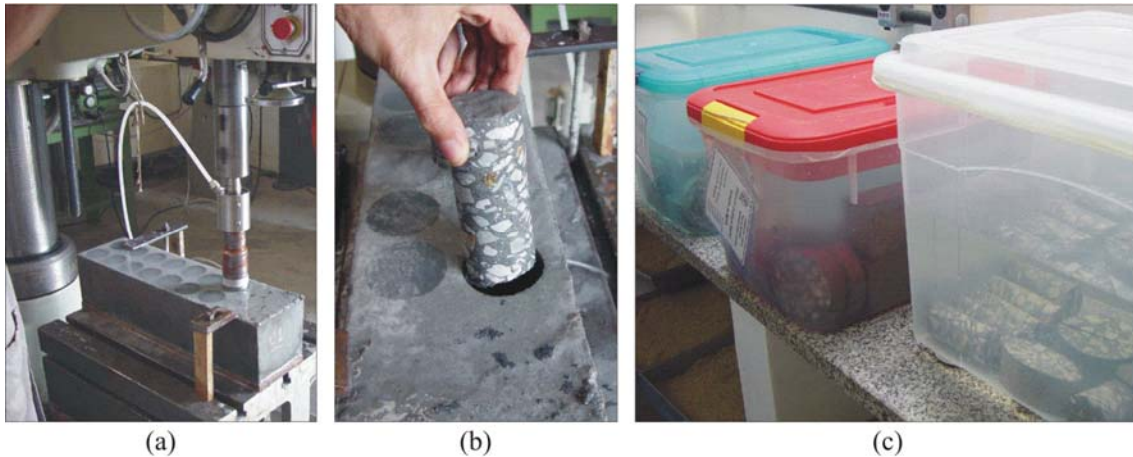


Figura 7.17 – Extração de corpos-de-prova cilíndricos de prisma de concreto (a-b) para a exposição à solução de sulfato de magnésio (c).

7.21. Elevação Adiabática da Temperatura

As reações de hidratação dos compostos do cimento Portland são exotérmicas e podem liberar energia de até 500 kJ por quilograma de cimento. O calor liberado na hidratação pode aumentar consideravelmente a temperatura do concreto o concreto, principalmente quando este é aplicado em grandes volumes, em função da baixa condutividade térmica do concreto. Isto pode ocasionar um gradiente térmico, pois a dissipação do calor para o ambiente é mais rápida na parte mais externa do que na interna do concreto (NEVILLE, 1997). Desta forma, tensões térmicas são produzidas durante o resfriamento diferencial do concreto, o que pode resultar em fissuração e comprometer a estabilidade da estrutura.

NEVILLE (1997) destaca, por outro lado, a ação positiva do calor liberado nas reações de hidratação para evitar o congelamento da água contida nos poros capilares do concreto recém aplicado em locais de baixa temperatura. Desta forma, torna-se claro a importância do conhecimento do comportamento térmico de diferentes cimentos durante a hidratação para a escolha do material mais adequado a uma aplicação específica. Além da determinação da quantidade total de calor, o ensaio de elevação adiabática da



temperatura permite a avaliação da velocidade com que tal calor é desprendido pelo concreto, uma propriedade igualmente importante para aplicações de concreto-massa.

Para avaliar o comportamento exotérmico de algumas misturas, ensaios foram conduzidos em calorímetro adiabático de acordo com os procedimentos descritos na NBR 12819 (1993). A Figura 7.18 apresenta a representação esquemática do calorímetro composto por reservatório de água (~ 2.000 litros), molde para o corpo-de-prova (~ 200 litros), agitadores, termômetros, sistema de refrigeração, sistema de aquecimento e controlador de temperatura. O calorímetro mantém a temperatura da água do reservatório, onde se encontra imerso o corpo-de-prova de concreto, idêntica à temperatura do corpo-de-prova para que não haja troca de calor entre eles durante a execução do ensaio.

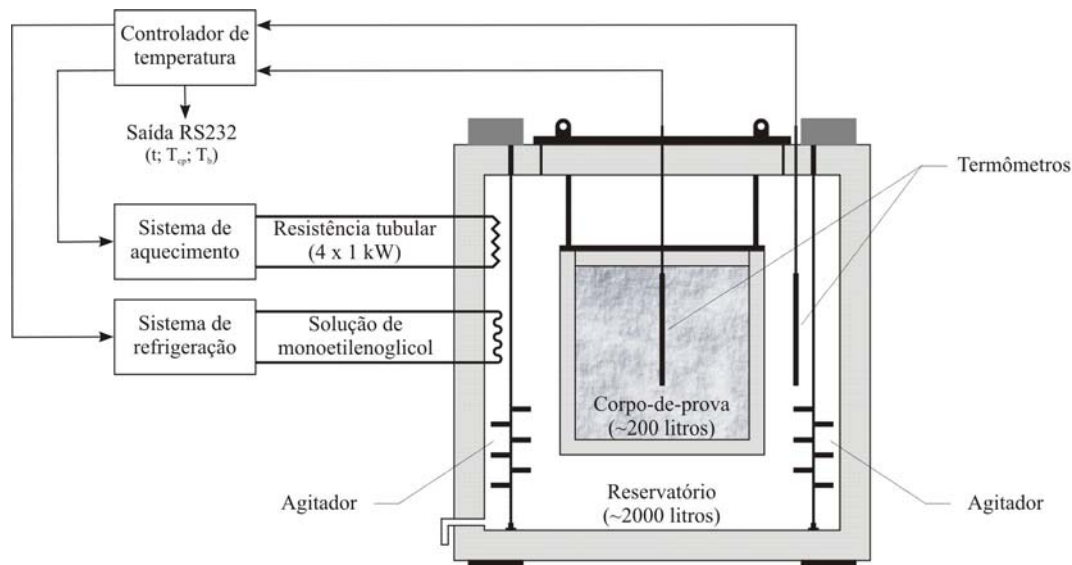


Figura 7.18 – Representação esquemática do calorímetro adiabático do Laboratório de Estruturas do COPPE/UF RJ.

O controlador de temperatura monitora a diferença de temperatura entre o corpo-de-prova e a água do reservatório durante o ensaio, através de termômetros instalados no reservatório e no centro do corpo-de-prova. Caso a temperatura da água seja maior



que a do corpo-de-prova, uma bomba movimentada água gelada por um conjunto de serpentinas do sistema de refrigeração de modo a reduzir a temperatura da água do reservatório. Por outro lado, caso ocorra o contrário, o sistema de aquecimento aciona um conjunto de resistências elétricas tubulares que rapidamente aquecem a água do reservatório. O controlador de temperatura é monitorado por um programa de computador que fornece dados referentes ao tempo de ensaio, temperatura do corpo-de-prova e temperatura da água do reservatório. Com isso, são calculados a elevação adiabática da temperatura do concreto (E_a), o coeficiente de elevação adiabática (C_a) e o fluxo de liberação de calor após uma hora de ensaio (F_a) através das Equações (7.35), (7.36) e (7.37), respectivamente. A Figura 7.19 mostra detalhes da moldagem do corpo-de-prova e o interior do calorímetro, enquanto na Figura 7.20 são apresentados detalhes do molde com o corpo-de-prova, da colocação do molde no calorímetro e do corpo-de-prova após 28 dias de ensaio.

$$E_a = T_f - T_i \quad (7.35)$$

$$C_a = \frac{E_a}{C_c} \quad (7.36)$$

$$F_a = E_a^{1h} \quad (7.37)$$

Onde:

T_f : temperatura final do concreto;

T_i : temperatura inicial do concreto;

C_c : consumo de material cimentício;

E_a^{1h} : elevação de temperatura na primeira hora de ensaio.



Figura 7.19 – Detalhes da moldagem do corpo-de-prova de concreto (a) e do interior do calorímetro (b).

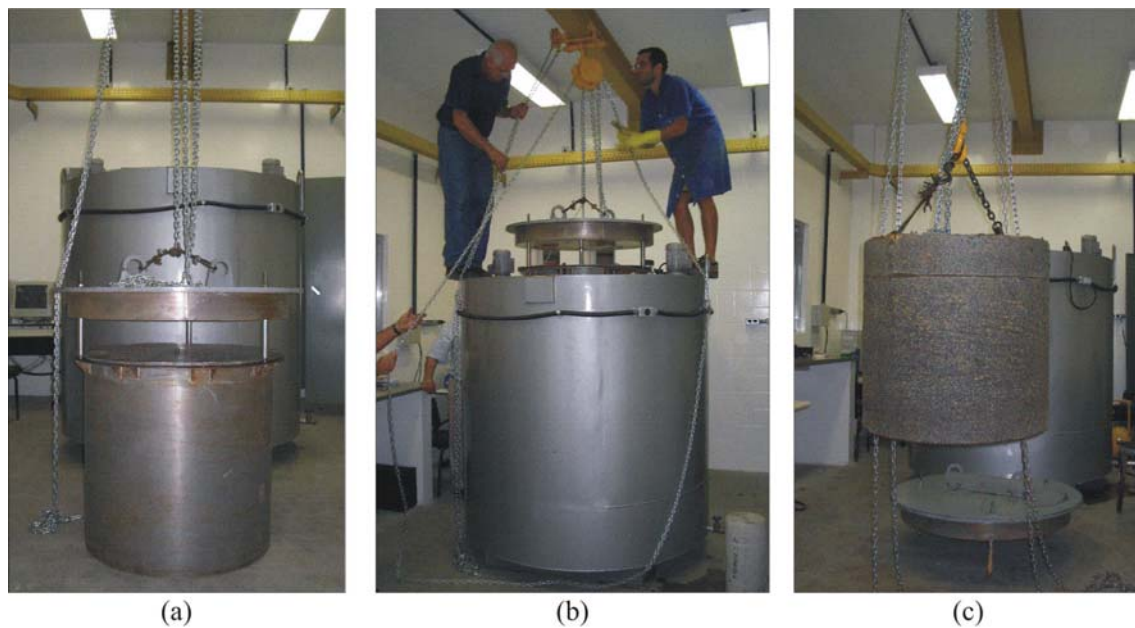


Figura 7.20 – Etapas do ensaio de elevação adiabática da temperatura: corpo-de-prova no molde (a), introdução do molde no calorímetro (b) e aspecto do corpo-de-prova após o ensaio (c).

8. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste capítulo são apresentados detalhes sobre coleta e caracterização dos materiais utilizados na pesquisa. Inicialmente, são expostas características da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar, matérias-primas na produção de cinzas pozolânicas. Em seguida, os detalhes da coleta e caracterização das cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz são expostos. Por fim, são apresentadas as características físicas e químicas dos materiais complementares utilizados na confecção das pastas, argamassas e concretos, como cimento Portland, agregados, aditivo superplastificante e água.

8.1. Bagaço de Cana-de-Açúcar e Casca de Arroz

O bagaço de cana-de-açúcar foi coletado na Companhia Açucareira Usina Barcelos, localizada no Município de São João da Barra/RJ. A casca de arroz foi obtida junto a produtores rurais do Município de Mogi das Cruzes/SP, importante produtor de arroz no Estado de São Paulo. A Tabela 8.1 apresenta a composição química elementar



orgânica, baseada nos compostos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio do bagaço e da casca de arroz secos ($100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por 24 horas).

Tabela 8.1 – Composição química elementar orgânica (CHN) do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz.

Elemento	Quantidade (% em massa)	
	Bagaço de cana-de-açúcar	Casca de arroz
Carbono (C)	43,1	32,4
Hidrogênio (H ₂)	6,2	4,6
Nitrogênio (N ₂)	0,4	0,4
Oxigênio (O ₂)	49,0	47,7
Cinzas	1,3	14,9

A caracterização morfológica do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz é apresentada na Figura 8.1 e na Figura 8.2, respectivamente. As imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários, apresentam detalhes das fibras de bagaço (Figura 8.1-a-b) e das epidermes interna e externa da casca de arroz (Figura 8.2-a). A epiderme externa da casca de arroz é retratada na Figura 8.2-b, onde a composição química, realizada por microsonda EDS* (Figura 8.2-c), evidencia a presença predominante de silício – 97,55%, em massa.

* EDS: espectroscopia por dispersão de energia utilizada para microanálise quantitativa.

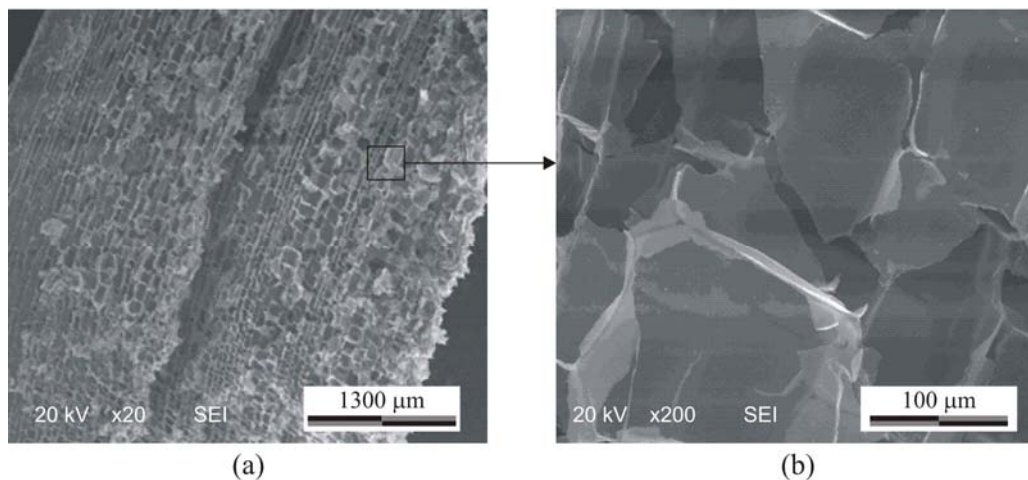


Figura 8.1 – Fotomicrografia do bagaço de cana-de-açúcar.

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários – aumentos de 20 e 200 vezes).

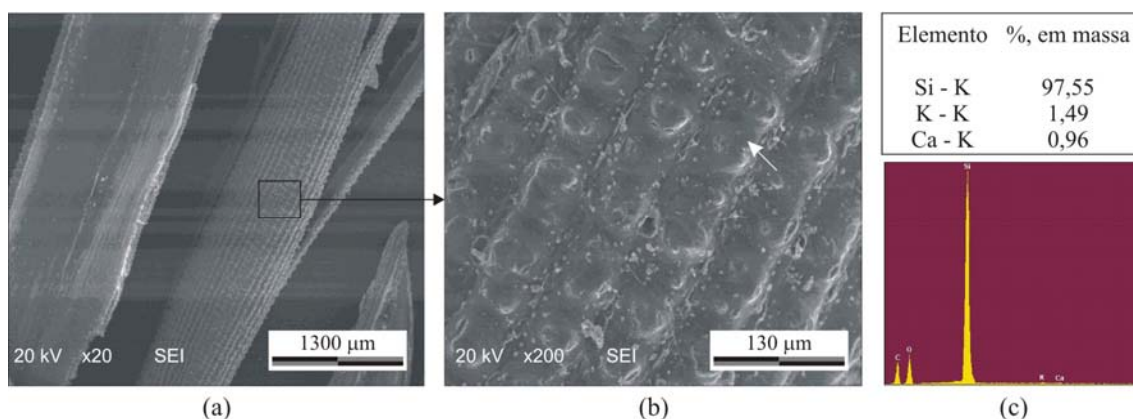


Figura 8.2 – Análise da morfologia das epidermes interna e externa da casca de arroz (a). Detalhe da morfologia típica da epiderme externa (b) e sua respectiva composição química determinada por EDS e correspondente ao ponto indicado pela seta (c).

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários – aumentos de 20 e 200 vezes).

O bagaço e a casca de arroz apresentam, respectivamente, valores de perda ao fogo iguais a 95,6% e 85,1%. Com o material remanescente das queimas, foram realizadas análises químicas semi-quantitativas (espectrometria de fluorescência de raios X), como pode ser observado na Tabela 8.2. Verifica-se que a cinza do bagaço apresenta dióxido de silício como principal composto químico, com concentração de 60,64%. Suas principais impurezas são: K_2O (12,57%), P_2O_5 (9,96%), MgO (9,27%) e CaO (6,33%). Por sua vez, o resultado da análise da cinza da casca de arroz revela a



presença predominante do dióxido de silício (96,32%) e o composto K_2O (2,25%) como principal impureza.

Tabela 8.2 – Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e da cinza de casca de arroz, em termos de óxidos, realizada por espectrometria de fluorescência de raios X.

Composto	Composição (% em massa)	
	Cinza do bagaço de cana-de-açúcar	Cinza da casca de arroz
SiO_2	64,64	96,32
Al_2O_3	< 0,10	< 0,10
Fe_2O_3	0,10	0,02
CaO	6,33	0,59
Na_2O	0,74	< 0,05
K_2O	9,57	2,25
MnO	0,51	0,26
TiO_2	< 0,01	< 0,01
MgO	9,27	0,20
BaO	< 0,16	< 0,16
P_2O_5	8,84	0,53

A Figura 8.3 apresenta as curvas termogravimétricas para o bagaço de cana e a casca de arroz. Observam-se, inicialmente, perdas de massa em virtude da eliminação da água adsorvida (até 110°C). Em seguida, são constatadas perdas decorrentes da desidratação total das amostras, acrescidas da combustão de carbono e liberação de substâncias voláteis até a temperatura de 500°C. A partir desta temperatura, não são detectadas perdas de massa significativas. Os valores de perda de massa ao final do ensaio (1.000°C) são iguais a 94,92% e 86,15% para o bagaço e a casca de arroz, respectivamente.

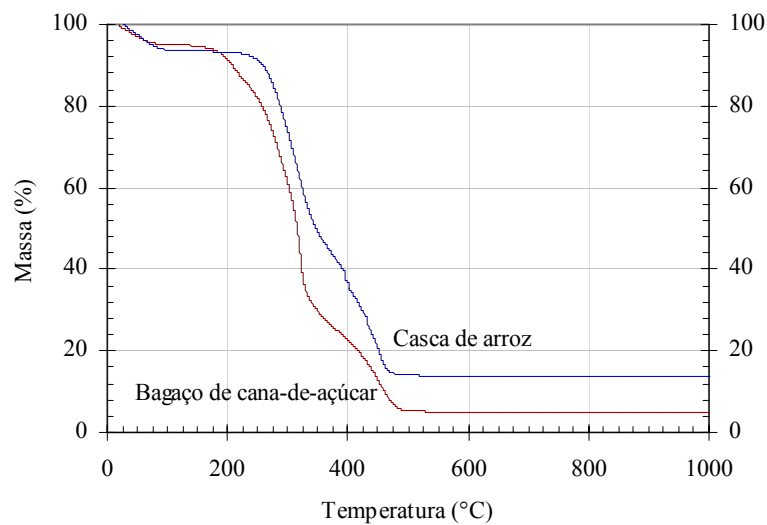


Figura 8.3 – Curvas termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz.

8.2. Cinzas Residuais do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz

As cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz foram coletadas junto a indústrias que utilizam biomassa como combustível em processos de produção de vapor associados a sistemas de co-geração de energia elétrica. A denominação residual é utilizada neste trabalho para designar materiais produzidos sem controle das condições de queima, no que se refere às condições ótimas necessárias para produção de cinzas de elevada reatividade.

8.2.1. Cinza Residual do Bagaço de Cana-de-Açúcar

A coleta da cinza do bagaço de cana-de-açúcar foi efetuada junto à unidade sucroalcooleira Companhia Açucareira Usina Barcelos, localizada no Município de São João da Barra, na região Norte do Estado do Rio de Janeiro (Figura 8.4). A Usina



Barcelos possui capacidade para a moagem de 3200 toneladas de cana-de-açúcar por dia (AZEVEDO, 2002) e queima diariamente, durante o período de colheita da cana (maio a dezembro), cerca de 137 toneladas de bagaço, que saem diretamente das moendas para as caldeiras geradoras de vapor d'água.



Figura 8.4 – Divisão por municípios do Estado do Rio de Janeiro, com destaque para o Município de São João da Barra.

(Fonte: IBGE, 2005).

A região Norte Fluminense tem como uma de suas principais atividades econômicas a indústria sucroalcooleira, que foi responsável pela geração de cerca de 175 milhões de reais e aproximadamente 15.000 empregos diretos e indiretos no ano de 2000 (AZEVEDO, 2002). A região responde por toda a produção de cana-de-açúcar do Estado, responsável por aproximadamente 2% da produção nacional (IBGE, 2005). A Tabela 8.3 apresenta a quantidade de cana-de-açúcar moída, de álcool e de açúcar produzidos no Estado, durante a safra 2000/2001. Observa-se que a maior unidade produtora foi a Usina Sapucaia S.A., localizada em Campos dos Goytacazes, classificada na quinquagésima sexta posição entre todas as Usinas produtoras de açúcar e álcool no Brasil, no ano de 2001 (AZEVEDO, 2002).



Tabela 8.3 – Processamento de cana-de-açúcar, álcool e açúcar na safra 2000/2001 pelas unidades produtoras do Estado do Rio de Janeiro (AZEVEDO, 2002).

Unidade produtora	Produção da safra 2000/2001			
	Moagem (t/dia)	Álcool (dm ³ /dia)		Açúcar (sacos*/dia)
		Hidratado	Anidro	
AGRISA	63.014	858.000	3.114.000	–
Barcelos	303.553	7.931.000	521.880	465.760
Carapebus	148.367	–	–	294.000
Cupim	312.553	2.708.000	–	566.664
Paraíso	342.803	6.074.483	–	560.324
Pureza	99.985	1.622.780	–	119.076
Quissamã	223.399	–	–	438.380
Santa Cruz	768.206	4.243.021	1.407.499	1.407.499
São José	334.162	551.300	14.199.835	355.967
Sapucaia	1.338.742	2.321.726	37.638.984	1.946.578
Total	3.934.784	26.610.610	56.882.198	6.154.248

* sacos de 50 kg.

A coleta da cinza residual foi realizada em dias de limpeza dos salões das caldeiras (Figura 8.5) entre os meses de junho e setembro de 2002. A limpeza é condicionada pela produção da Usina e, em geral, ocorre semanalmente. Após a coleta, formou-se um lote com cerca de 180 kg de cinza residual, que foi homogeneizado e particionado (Figura 8.6) para a realização das diferentes etapas do programa experimental. Todo o lote foi seco em estufa por 24 horas à temperatura de 110°C ± 5°C.

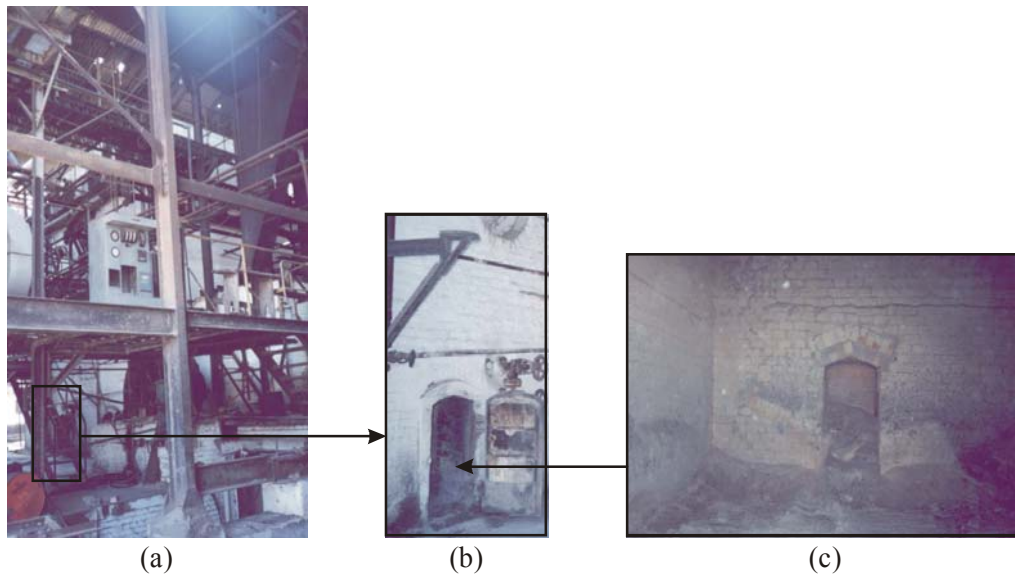


Figura 8.5 – Vista externa da caldeira da Usina Barcelos (a), detalhe da entrada da porta de acesso ao salão da caldeira (b) e vista interna do salão da caldeira após a limpeza (c).



Figura 8.6 – Pilha cônica e alongada utilizada na homogeneização e no quarteamento da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

Em função da temperatura no interior do salão da caldeira ($600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$) e do tempo de exposição ao calor, são geradas cinzas residuais com diferentes colorações. A cor é indicativa do grau de calcinação a que o bagaço foi submetido e, conseqüentemente, do seu teor de carbono. Na Figura 8.7 podem ser vistas as cinzas com cores distintas, produzidas nas caldeiras, além do bagaço de cana *in natura*. A



cinza preta é proveniente de um processo de combustão incompleto (Figura 8.7-b). Com maior temperatura e/ou tempo de exposição ao calor, maior quantidade de carbono é liberada e a cinza adquire cor que varia entre tons de vermelhos (Figura 8.7-c) a branco (Figura 8.7-d). Neste trabalho, optou-se por coleta seletiva de forma a compor um lote de cinza residual com baixo teor de carbono.



Figura 8.7 – Bagaço de cana-de-açúcar (a) e diferentes cinzas residuais geradas após a queima do bagaço em caldeira: cinza escura com alto teor de carbono, característico de combustão incompleta (b), cinza com menor teor de carbono (c) e cinza gerada após combustão completa (d).

De acordo com a curva granulométrica da cinza, apresentada na Figura 8.8, verifica-se que o material apresenta granulometria fina, bem graduada, com tamanhos de partículas entre $1\ \mu\text{m}$ e $1\ \text{mm}$, D_{80} de $199,0\ \mu\text{m}$ e coeficiente de não uniformidade igual a 8,59. A superfície específica (Blaine) das partículas de cinza é igual a $196\ \text{m}^2/\text{kg}$.

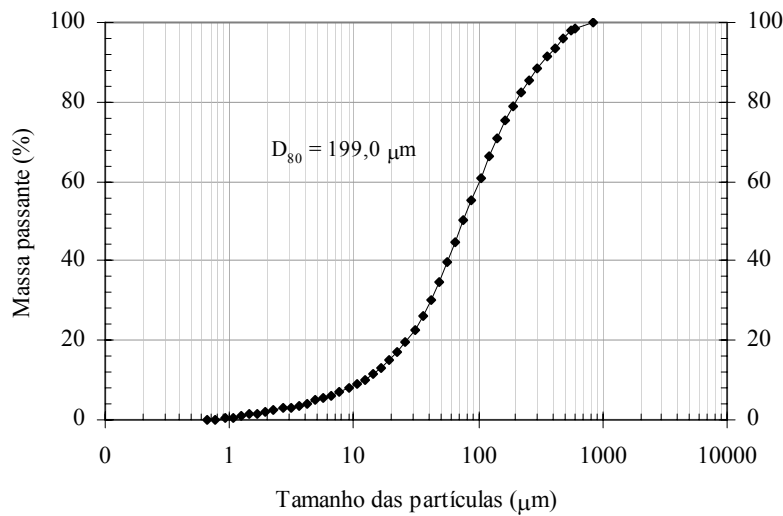


Figura 8.8 – Curva granulométrica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar realizada por analisador de partículas a laser.

A Figura 8.9 retrata os aspectos morfológicos e a distribuição granulométrica variada da cinza residual. Nos detalhes apresentados na Figura 9.6-b e na Figura 9.6-d, observa-se a estrutura altamente porosa da cinza, característica de cinzas provenientes de materiais orgânicos. A presença de partículas de quartzo, identificadas pela existência de fraturas de hábito concoidal (LEINZ e AMARAL, 1989), revela a contaminação da cinza. O quartzo é provavelmente oriundo da areia que se encontra aderida à cana-de-açúcar e não é totalmente retirada durante a etapa de lavagem antes da moagem da cana. A fim de comprovar tal contaminação, foi coletada uma amostra do bagaço utilizado como combustível na Usina Barcelos para análise microestrutural. A Figura 8.10 apresenta a imagem, obtida por microscopia eletrônica de varredura, e composição química (EDS) que confirma a contaminação.

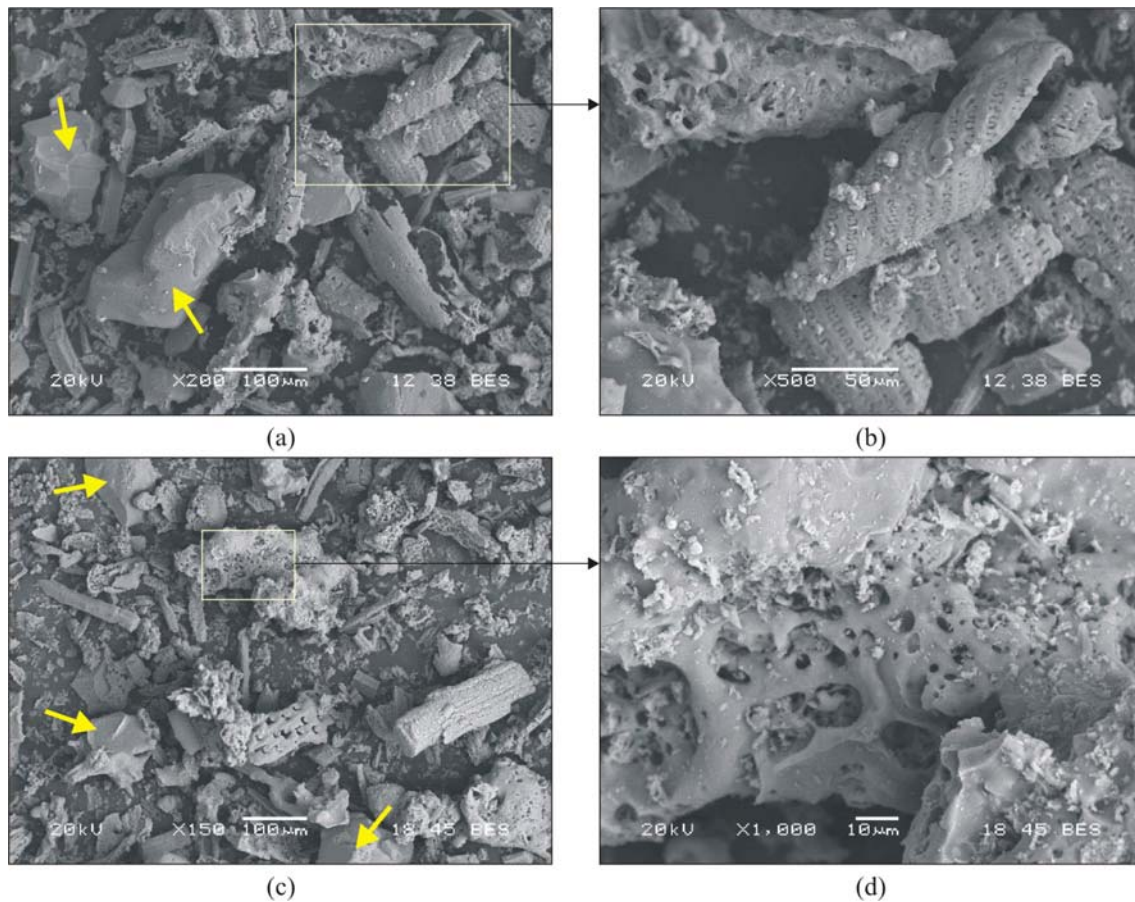


Figura 8.9 – Morfologia da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar [(a) e (c)] e, e, detalhe, a estrutura altamente porosa da cinza [(b) e (d)]. As setas em amarelo indicam a presença de contaminação por partículas de quartzo.
(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200, 500, 150 e 1.000 vezes).

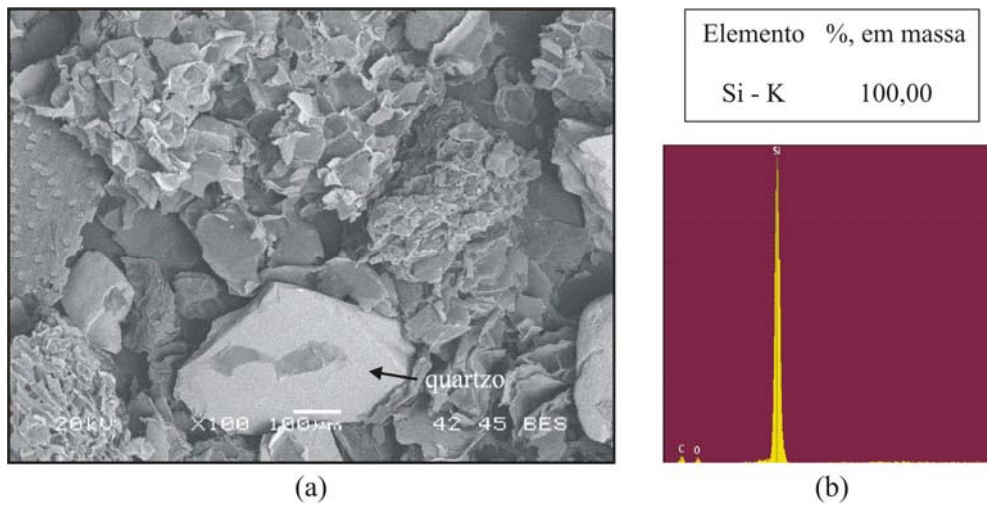


Figura 8.10 – Bagaço de cana-de-açúcar utilizado como combustível na Usina Barcelos e identificada da contaminação por partículas de quartzo (a), cuja composição química (EDS) correspondente ao ponto indicado pela seta (b).
(Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 100 vezes).

A análise térmica e diferencial da cinza ultrafina do bagaço, ilustrada na Figura 8.11, corrobora os resultados de microscopia com relação à contaminação da cinza por partículas de quartzo. O pico endotérmico, com máximo à temperatura de 573°C, refere-se à transformação polimórfica do quartzo- α em quartzo- β .

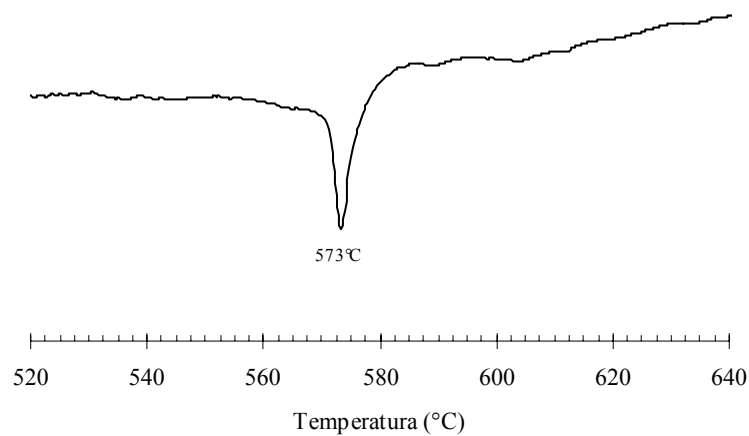


Figura 8.11 – Análise térmica diferencial da cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar.



A massa específica da cinza do bagaço é de 2.530 kg/m^3 e o pH igual a 10,0. Os resultados da composição química são apresentados na Tabela 8.4. O dióxido de silício é o composto preponderante, com 78,34% da amostra. Outros óxidos presentes em quantidades significativas são: Al_2O_3 (8,55%), Fe_2O_3 (3,61%), K_2O (3,46%) e CaO (2,15%). O reduzido valor de perda ao fogo (0,42%) e a coloração cinza claro do material indicam processo de combustão praticamente completo do bagaço.

Tabela 8.4 – Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.

Composto	Composição (%, em massa)
SiO_2	78,34
Al_2O_3	8,55
Fe_2O_3	3,61
CaO	2,15
Na_2O	0,12
K_2O	3,46
MnO	0,13
TiO_2	0,50
MgO	1,65
BaO	< 0,16
P_2O_5	1,07
Perda ao fogo	0,42

A Figura 8.12 retrata o padrão de difração de raios X apresentado pela cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, onde as fases cristalinas referentes ao quartzo e à cristobalita são identificadas. Um sensível desvio da linha de base (Figura 8.13) pode ser verificado entre os ângulos de Bragg de 20° e 30° , o que aponta para a existência de sílica no estado amorfo.

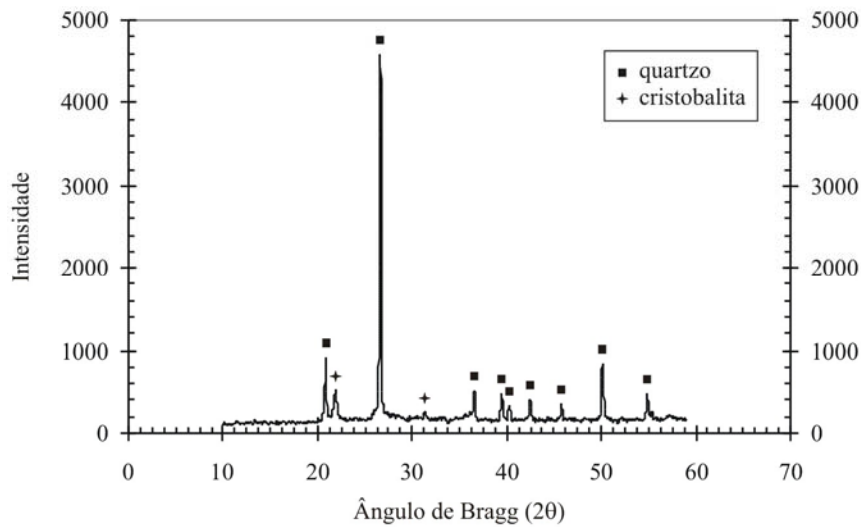


Figura 8.12 – Difratoograma de raios X da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

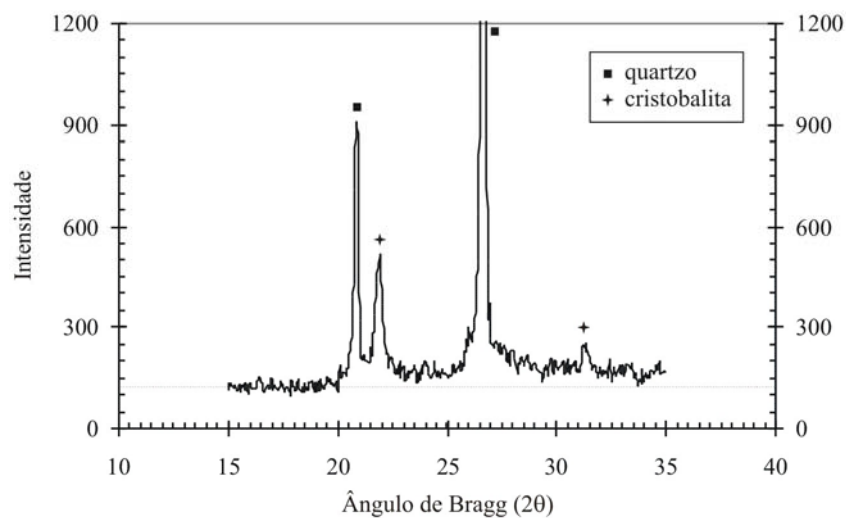


Figura 8.13 – Difratoograma de raios X da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar – faixa entre ângulos de Bragg de 15° e 35°.

8.2.2. Cinza Residual da Casca de Arroz

A cinza residual da casca de arroz foi obtida junto à Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial (Figura 8.14), sediada no Município de Jaraguá do Sul,



em Santa Catarina (Figura 8.15). Na safra de 2004, o Estado de Santa Catarina foi o terceiro maior produtor de arroz (em casca) no Brasil (IBGE, 2005), com montante de 1.011.592 toneladas, quantidade equivalente a 7,63% da produção nacional.



Figura 8.14 – Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial, localizada em Jaraguá do Sul/SC. Fotografias dos silos de armazenagem do arroz (a) e da planta industrial (b).



Figura 8.15 – Divisão por municípios do Estado de Santa Catarina, com destaque para o Município de Jaraguá do Sul.

(Fonte: IBGE, 2005).



A Urbano Agroindustrial, empresa que produz cerca de 6.000 toneladas de arroz parboilizado por mês, foi pioneira no aproveitamento da casca de arroz como combustível para a produção de energia elétrica ao implantar uma termelétrica com capacidade de geração de 2.200 MW de energia em São Gabriel, em 1996. Atualmente, a empresa conta com quatro unidades geradoras: Jaraguá do Sul (SC), São Gabriel (RS), Meleiro (SC) e Sinop (MT). A implantação da termelétrica em Jaraguá do Sul, especificamente, eliminou problemas consideráveis com a regularidade do fornecimento e a manutenção da tensão, uma vez que a indústria encontra-se distante do alimentador da concessionária de energia mais próximo. Os equipamentos de seleção de arroz são de alta precisão, controlados por processadores bastante vulneráveis à má qualidade da energia elétrica fornecida. Portanto, a usina de co-geração contribuiu muito para a confiabilidade do sistema elétrico de distribuição da empresa.

A central térmica desenvolvida na empresa, com potência instalada de 3 MW, dispõe de fornalha com grelhas para a queima da casca de arroz. Inicialmente, a instalação da Unidade de Jaraguá do Sul gerava apenas vapor para a parboilização dos grãos de arroz. Como a casca apresenta alto poder calorífico e a empresa contava com excedente de casca, associou-se a co-geração de energia elétrica ao sistema. A planta em questão apresenta atualmente capacidade de produção de 20 t/h de arroz, que gera cerca de 4,5 t/h de casca. De acordo com informações da empresa, a produção de energia supre as necessidades de energia térmica e parte das de energia elétrica. No ano de 2004, por exemplo, 64% da energia elétrica utilizada pela indústria foram provenientes da geração pela queima da casca de arroz. A temperatura da fornalha varia principalmente em função do teor de umidade da casca de arroz e da vazão de entrada do resíduo. Normalmente, os valores situam-se na faixa entre 600°C e 850°C. A geração média de cinza da casca de arroz é de cerca de 500 kg/h. A Figura 8.16 mostra a caldeira principal da Urbano e o sistema de empacotamento da cinza residual após a saída da cinza da caldeira.

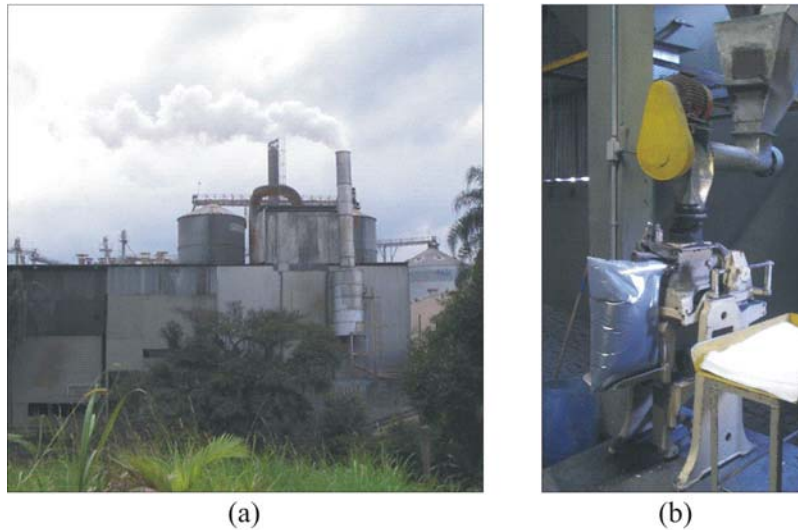


Figura 8.16 – Vista da caldeira principal (a) e do sistema de empacotamento (b) da Urbano Agroindustrial.

Para o presente trabalho, foram coletados cerca de 200 kg de cinza gerada no mês de outubro de 2004. A empresa não dispunha de informações precisas a respeito das condições de queima adotadas na geração da cinza. O ensaio de perda ao fogo (11,88%) e a coloração preta da cinza indicam elevado percentual de carbono na amostra. A composição química (Tabela 8.5) revela a presença predominante de dióxido de silício (82,62%), além de óxidos metálicos como impurezas. O cátion K^+ (K_2O) é o principal contaminante da cinza. É importante destacar que antes dos ensaios de caracterização, a amostra foi homogeneizada e quarteada, com formação de pilha cônica e alongada (tronco de pirâmide).



Tabela 8.5 – Composição química da cinza residual da casca de arroz realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X.

Composto	Composição (%, em massa)
SiO ₂	82,62
Al ₂ O ₃	0,38
Fe ₂ O ₃	0,49
CaO	0,85
Na ₂ O	0,05
K ₂ O	1,81
MnO	0,30
SO ₃	0,08
MgO	0,67
P ₂ O ₅	0,87
Perda ao fogo	11,88

Na Figura 8.17 observa-se o espectro de difração de raios X da cinza, onde ocorre sílica sob a forma de cristobalita e halo entre os ângulos de 20° e 30°, característico da sílica amorfa. A presença de sílica cristalina sugere que temperaturas de queima superiores a 800°C foram alcançadas na caldeira. A Figura 8.18 retrata a morfologia das partículas de cinza residual. Observa-se a estrutura celular e porosa resultante da remoção dos constituintes orgânicos da casca. Ao contrário da cinza residual do bagaço, a cinza da casca de arroz não apresenta indícios de contaminação por quartzo.

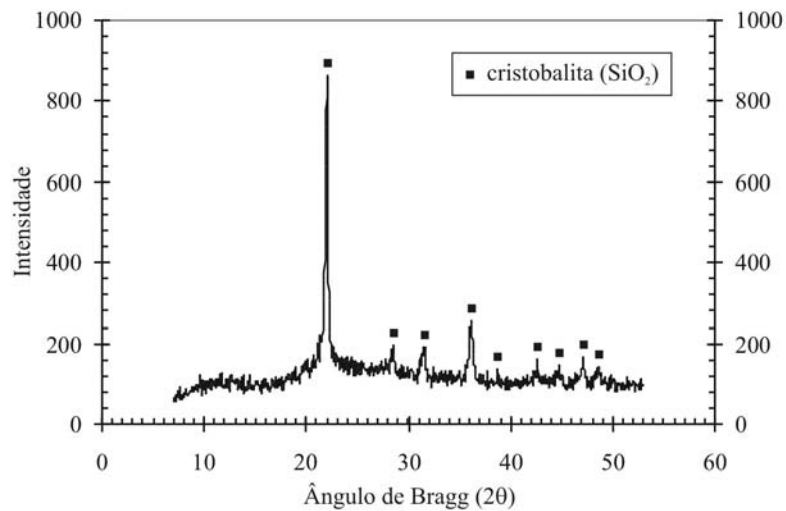


Figura 8.17 – Difratoograma de raios X da cinza residual da casca de arroz.

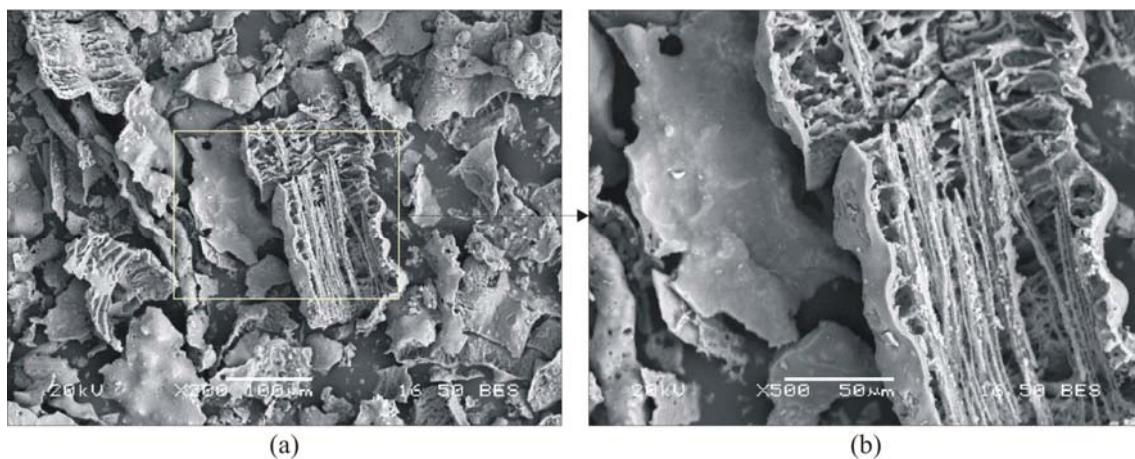


Figura 8.18 – Morfologia da cinza residual da casca de arroz (a) e detalhe da estrutura celular remanescente (b).

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 e 500 vezes).

A distribuição de tamanho de grãos é variada e revela a presença de partículas maiores que 500 μm e menores que 30 μm , como pode ser observado na Figura 8.19. A amostra apresenta D_{80} igual a 398,7 μm , coeficiente de não uniformidade de 3,70, superfície específica (B.E.T.) igual a 42.738 m^2/kg , massa específica de 2.293 kg/m^3 e pH de 9,7. Ressalta-se que, em função das características granulométricas da cinza



residual, a moagem de suas partículas é uma etapa primordial e necessária para conferir, entre outras características, homogeneidade ao material.

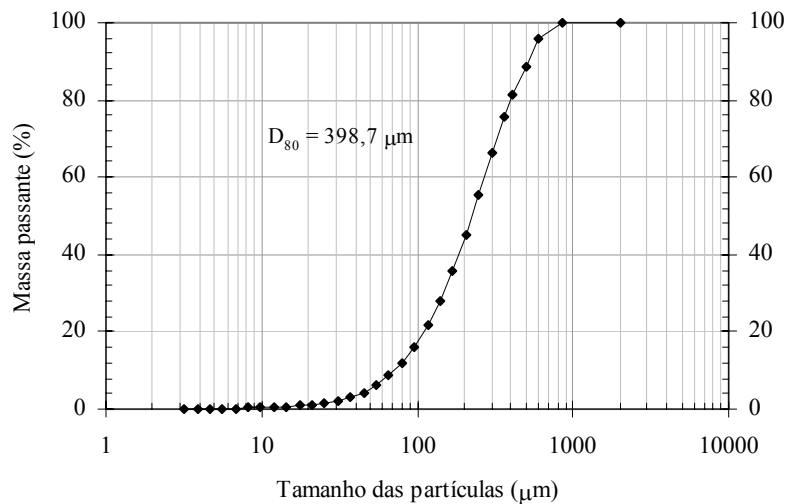


Figura 8.19 – Curva granulométrica da cinza residual da casca de arroz realizada por analisador de partículas a laser.

8.3. Cimento Portland

Dentre os inúmeros tipos de cimento Portland fabricados no Brasil, optou-se pela utilização de um cimento sem adições minerais, de conformidade com a NBR 9831 (1993). Como o objetivo principal do trabalho recai na investigação do efeito da substituição parcial de cimento por cinzas agroindustriais, a escolha de um cimento sem adições minerais suplementares possibilita qualificar de forma mais precisa a reatividade de tais materiais.

Todo o cimento empregado (1.200 kg) foi proveniente de um único lote de produção. A Tabela 8.6 apresenta a composição química, em termos de óxidos, a composição potencial de Bogue e as principais características físicas do cimento. O reduzido teor de C_3A (2,33%) garante ao cimento a classificação de resistente ao ataque



por sulfatos, de acordo com as definições da NBR 5737 (1992). O cimento apresenta compacidade, obtida pelo teste de demanda d'água, igual a 0,53, massa específica de 3.170 kg/m³ e pH de 12,7. A Figura 8.20 apresenta a curva granulométrica do cimento, que apresenta D₈₀ igual a 39,9 μm e coeficiente de não uniformidade de 14,6. Pela Figura 8.21 é possível constatar a ampla faixa de tamanhos de partículas.

Tabela 8.6 – Composição química, em termos de óxidos, composição potencial de Bogue e propriedades físicas do cimento Portland comum.

Composto	Composição (%)	Fase	Composição (%)
SiO ₂	20,85	C ₃ S	64,08
Al ₂ O ₃	4,23	C ₂ S	11,43
Fe ₂ O ₃	5,25	C ₃ A	2,33
CaO	63,49	C ₄ AF	15,98
Na ₂ O	0,16		
K ₂ O	0,40		
SO ₃	2,38		
Resíduo insolúvel	0,18		
CaO livre	1,16		
Equivalente alcalino (em termos de Na ₂ O)	0,42		
Perda ao fogo	1,05		
Características físicas			
		Massa específica	3.170 kg/m ³
		Compacidade	0,53
		Superfície específica (Blaine)	308 m ² /kg
		Resíduo # 325 (45 μm)	8,40%

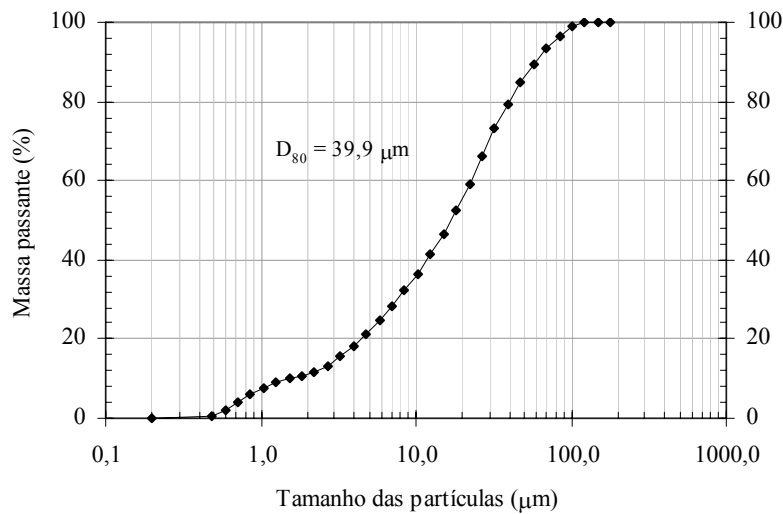


Figura 8.20 – Curva granulométrica do cimento Portland.

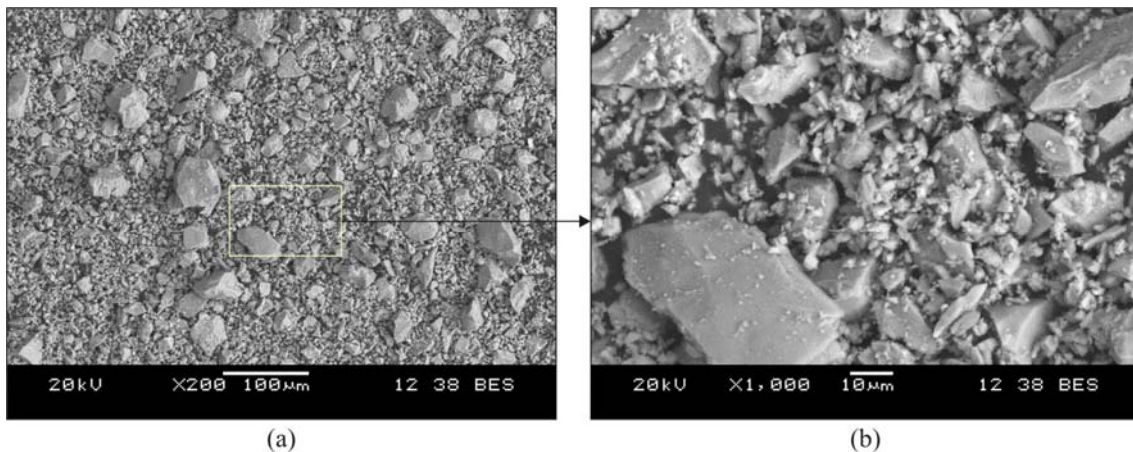


Figura 8.21 – Morfologia e distribuição de tamanho das partículas do cimento Portland anidro (a); em detalhe, a presença de partículas de tamanhos variados (b).
(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 e 1.000 vezes).

As fases cristalinas presentes no cimento são apresentadas na Figura 8.22 e a evolução da resistência à compressão (ABNT NBR 7215, 1996) no tempo pode ser verificada na Figura 8.23. Destaca-se a resistência à compressão de 43,1 MPa, alcançada pelo cimento após 28 dias de cura. As características apresentadas pelo cimento o qualificam para o emprego tanto em concretos de resistência convencional quanto em concretos de alto desempenho. De acordo com NEVILLE (1997), um cimento



ideal para concreto de alto desempenho, do ponto de vista reológico, não deve ser muito fino (superfície específica menor que $400 \text{ m}^2/\text{kg}$) e deve apresentar um teor muito baixo de C_3A , cuja atividade é facilmente controlada pelos íons sulfato provenientes da dissolução dos sulfatos do cimento Portland.

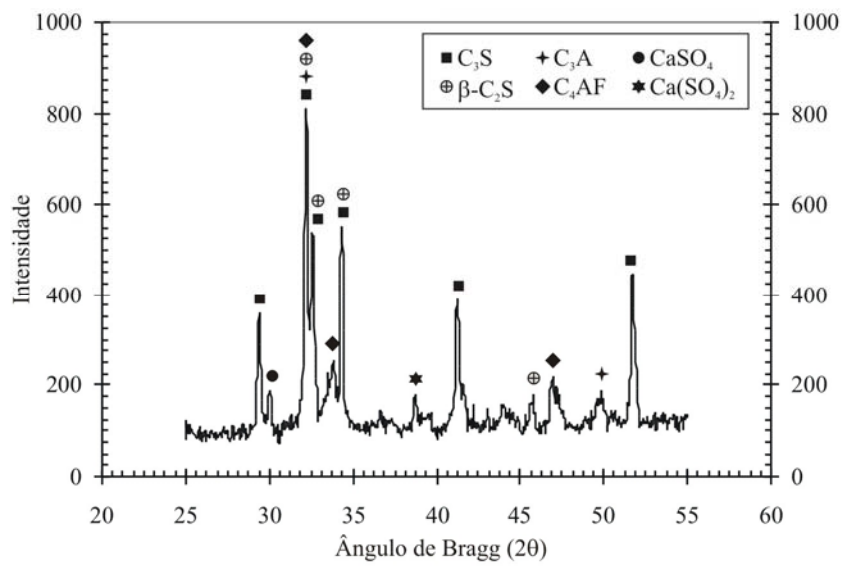


Figura 8.22 – Difratoograma de raios X do cimento Portland.

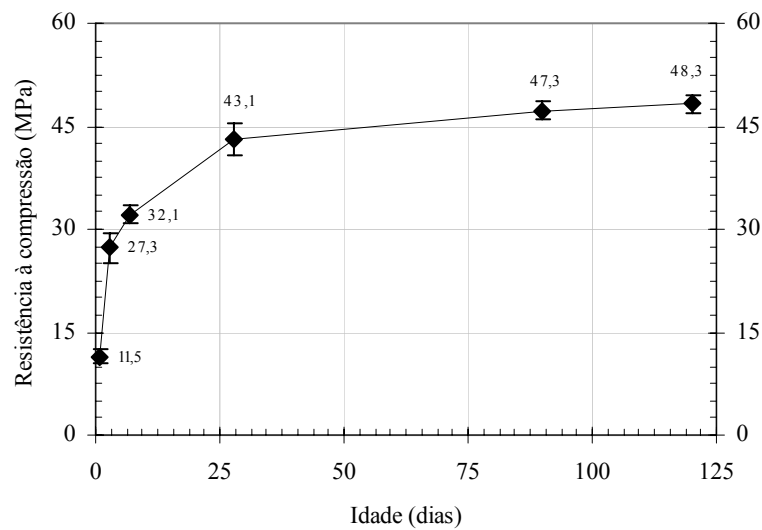


Figura 8.23 – Evolução da resistência à compressão do cimento Portland até 120 dias de cura.

8.4. Quartzo Ultrafino

Quartzo ultrafino foi empregado como material inerte no estudo sobre a reatividade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, apresentado no Item 9.2.1.1. O quartzo ultrafino foi classificado na peneira de malha 45 μm (325 *mesh*) e apresenta a granulometria ilustrada na Figura 8.24. Quanto à composição química, trata-se de um material de elevada pureza (98,8% de SiO_2), como mostra a Tabela 8.7, que apresenta, ainda, as principais características físicas do quartzo ultrafino. O pH da amostra é igual a 7,1.

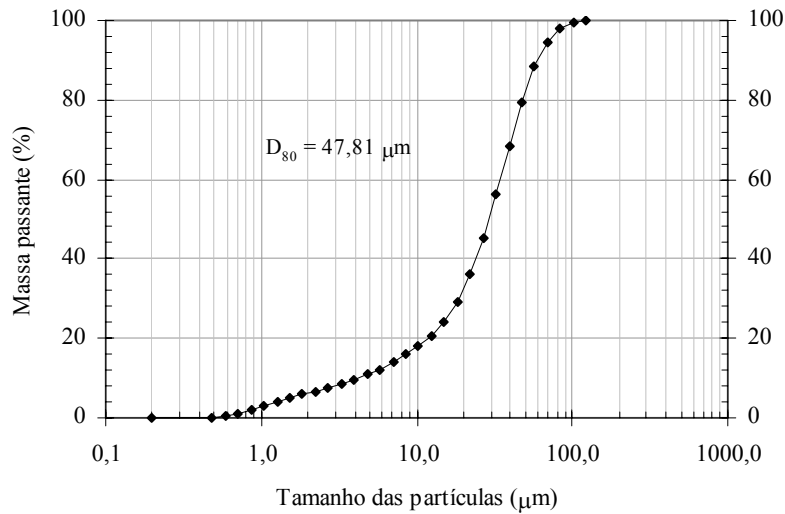


Figura 8.24 – Curva granulométrica do quartzo ultrafino.

Tabela 8.7 – Composição química, em termos de óxidos, e características físicas do quartzo ultrafino.

Composto	Composição (%)	Características físicas	
SiO ₂	98,8	Massa específica	2.640 kg/m ³
Al ₂ O ₃	0,2	Compacidade	0,58
Fe ₂ O ₃	0,1	Superfície específica*	219 m ² /kg
MgO	0,2	* Blaine.	
CaO	0,3		
Perda ao fogo	0,4		

A Figura 8.25 apresenta a morfologia típica das partículas de quartzo ultrafino, enquanto na Figura 8.26 é possível observar o difratograma de raios X da amostra, que contém o quartzo como única fase cristalina.

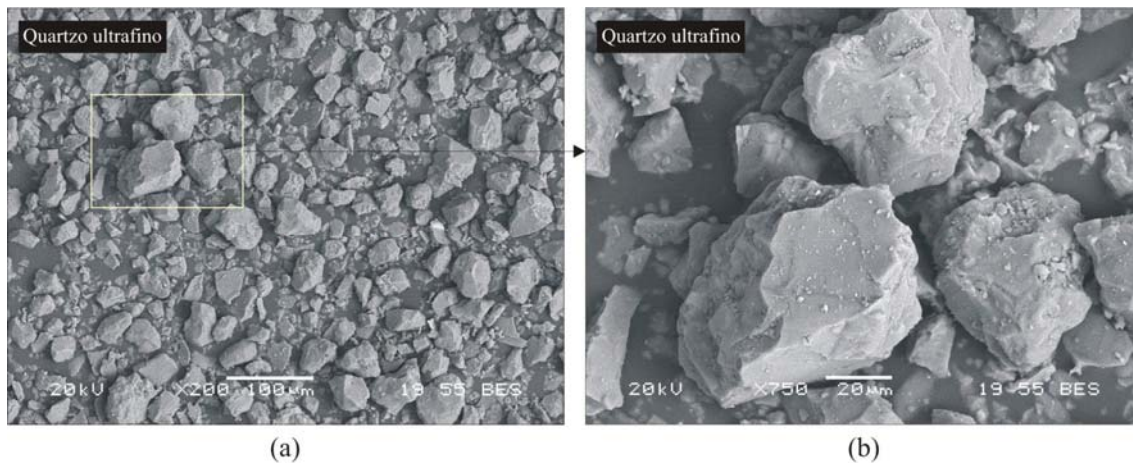


Figura 8.25 – Morfologia das partículas do quartzo ultrafino.

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 e 750 vezes).

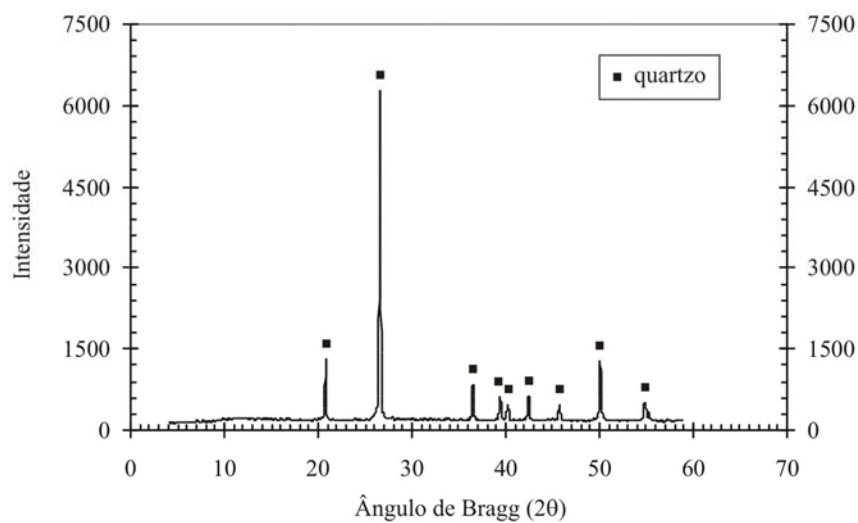


Figura 8.26 – Difratoograma de raios X do quartzo ultrafino.

8.5. Agregados

Para a confecção dos concretos, foram selecionados agregados naturais (Figura 8.27) disponíveis na região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro. A caracterização dos agregados, descrita a seguir, foi conduzida a partir da coleta de amostras de acordo



com a NBR NM 26 (2001). Além dos agregados naturais da cidade do Rio de Janeiro (areia quartzosa e brita sienítica), empregou-se areia normalizada (ABNT NBR 7214, 1982) para confecção de argamassas, utilizadas na determinação dos índices de atividade pozolânica e nos testes em minicilindros (Item 7.17.1).

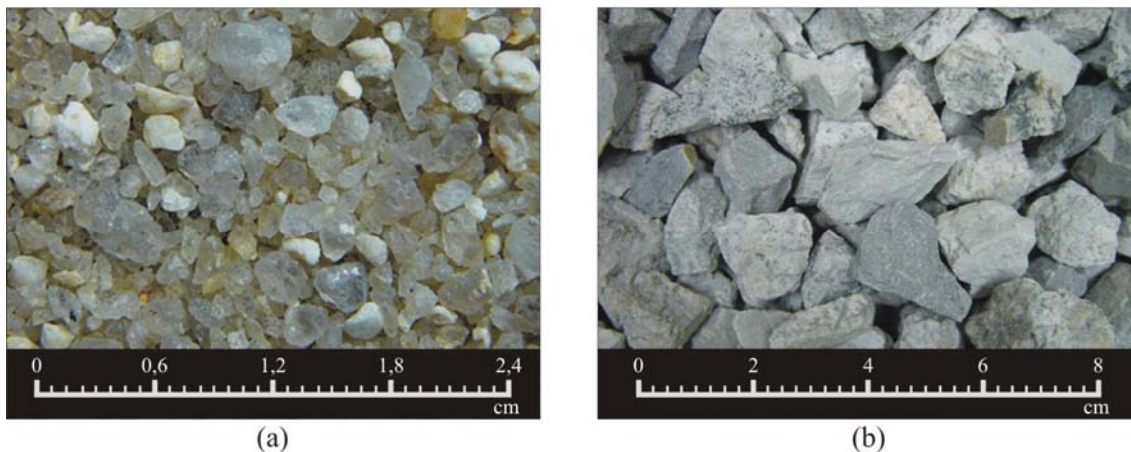


Figura 8.27 – Agregados utilizados no concreto: areia quartzosa (a) e brita sienítica (b).

8.5.1. Areia Quartzosa

O agregado miúdo selecionado foi uma areia quartzosa lavada proveniente do Rio Guandu, principal curso d'água da Bacia de Sepetiba, no Rio de Janeiro. De acordo com a NBR 7211 (2005), o agregado em questão pode ser classificado como areia média (zona 3), com módulo de finura de 2,12 e dimensão máxima característica de 2,36 mm. Estas características encontram-se descritas na Tabela 8.8, que apresenta, ainda, a massa específica, a compactidade (ensaio de compressão e vibração) e a absorção de água do material.



Tabela 8.8 – Características físicas, granulométricas da areia quartzosa.

Abertura da peneira (mm)	Percentual retido	Características granulométricas	
4,75	0,0	Dimensão máxima	2,36
2,36	3,6	Módulo de finura	2,12
2,00	3,5	Classificação	Média
1,19	21,9		
0,85	23,2		
0,60	12,0		
0,425	21,9		
0,30	6,3		
0,25	3,4		
0,15	2,9		
0,075	1,1		
Fundo	0,3		
		Características físicas	
		Classe (mm)	Compacidade
		< 0,850	0,6331
		0,85 – 2,0	0,6062
		2,0 – 4,8	0,6040
		Massa específica	2.657 kg/m ³
		Absorção de água	0,01%

8.5.2. Brita Sienítica

O agregado graúdo, classificado como brita “1”, de acordo com os critérios estabelecidos pela NBR 7211 (2005), foi obtido junto à Pedreira Vigné (Figura 8.28), localizada no Município de Nova Iguaçu/RJ. Um bloco rochoso (volume aproximadamente igual a 32 dm³) foi coletado na correia transportadora do processo de britagem para a realização de ensaios de análise petrográfica, resistência à compressão, módulo de elasticidade e abrasão “Los Angeles”. De acordo com a diagnose petrográfica, o material em questão pode ser classificado como sienito, rocha magmática leucocrática e equigranular, com granulação centimétrica (LEINZ e AMARAL, 1989).



Figura 8.28 – Vista aérea da Pedreira Vigné (a) e detalhe da operação de carga na lavra (b).

(Fonte: PEDREIRA VIGNÉ, 2004 – foto a).

A Tabela 8.9 apresenta as características físicas, granulométricas e mecânicas do agregado. O agregado mostra-se adequado ao emprego em concretos de alto desempenho em função das características apresentadas, principalmente elevada resistência à compressão (150,2 MPa) e reduzida perda por abrasão (17%).



Tabela 8.9 – Características físicas, granulométricas e mecânicas do agregado graúdo.

Abertura da peneira (mm)	Percentual retido	Características granulométricas	
25,00	0,0	Dimensão máxima	19,0
19,00	2,3	Módulo de finura	6,83
16,00	17,5	Características físicas	
12,50	37,8	Classe (mm)	Compacidade
9,50	28,5	0,30 – 9,50	0,5580
6,30	14,0	9,5 – 12,50	0,5623
4,75	0,6	12,50 – 20,50	0,5546
2,36	0,3	Massa específica	2.609 kg/m ³
0,60	0,1	Absorção de água	0,01%
0,43	–	Propriedades mecânicas	
Fundo	1,05	Resistência à compressão	150,2 MPa**
Índice de forma*		Módulo de elasticidade	63,9 GPa**
Forma	cúbica	Abrasão “Los Angeles”	17%

* O índice de forma foi determinado de acordo com a NBR 7809 (1983); ** Valores médios de três determinações.

8.6. Aditivo Superplastificante

Neste estudo foi empregado aditivo superplastificante com base em cadeia de éter carboxílico modificado e suas principais características encontram-se descritas na Tabela 8.10. A Figura 8.29 mostra o resultado do ensaio de cone de Marsh, onde se verifica que o cimento Portland e o superplastificante são compatíveis. O valor da dosagem de saturação, neste caso, foi de 0,30% da massa de cimento.



Tabela 8.10 – Características do aditivo superplastificante.

Descrição	Característica
Tipo	Éter carboxílico
Massa específica (kg/m ³)	1.210
Teor de sólidos (%)	32,6
pH	6,2

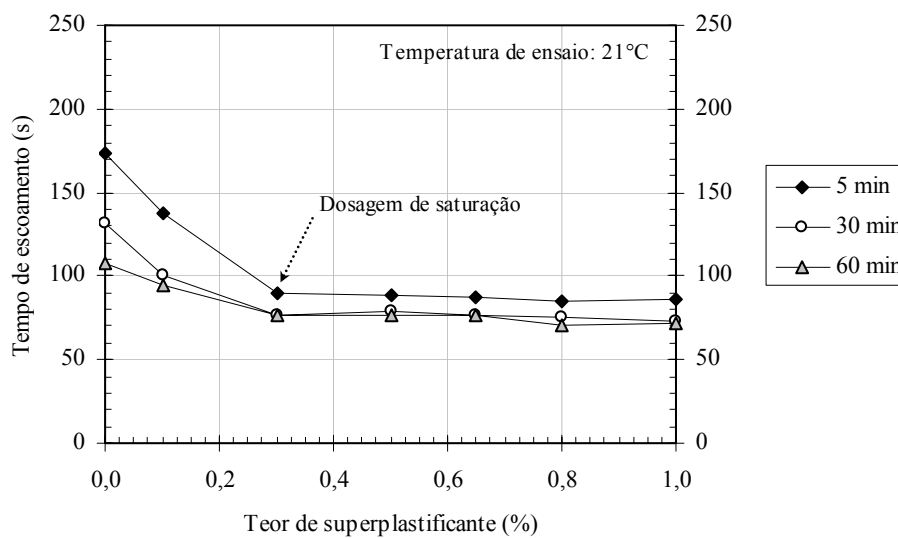


Figura 8.29 – Curvas de escoamento em cone de Marsh para pastas com diferentes dosagens de aditivo superplastificante.

8.7. Hidróxido de Cálcio

Hidróxido de cálcio P.A. foi empregado na confecção das argamassas destinadas à determinação dos valores de índice de atividade pozolânica com cal. Para tal, o Ca(OH)_2 atendeu aos requisitos químicos e físicos estabelecidos pela NBR 5751 (1992), conforme mostra a Tabela 8.11.



Tabela 8.11 – Características do hidróxido de cálcio e requisitos químicos e físicos prescritos na NBR 5751 (1992).

Requisitos químicos e físicos	Valores (%)	Limites da norma (%)
CaO e MgO (não-voláteis)	95,1	95, mínimo
MgO (após calcinação)	1,0	5, máximo
CO ₂	3,0	7, máximo
Material retido na peneira 600 µm	0	0,5, máximo
Material retido na peneira 75 µm	5,2	15, máximo

8.8. Água

A água utilizada na confecção dos concretos, argamassas e pastas foi proveniente do sistema de abastecimento da cidade do Rio de Janeiro e sofreu um processo de deionização. O pH, medido ao longo do trabalho em cinco amostras distintas, apresentou valores entre 6,9 e 7,0.

9. PRODUÇÃO E SELEÇÃO DOS ADITIVOS MINERAIS

Como visto no Capítulo 8, as cinzas residuais coletadas apresentam composição química favorável à aplicação em concreto. Porém, quanto à granulometria, a cinza residual da casca de arroz mostra-se muito grosseira em relação ao cimento Portland. Desta forma, optou-se, inicialmente, por avaliar a aplicação direta apenas da cinza residual do bagaço. Além da aplicação da cinza *in natura*, foram desenvolvidas configurações de moagem com emprego de diferentes moinhos e corpos moedores no intuito de adequar a granulometria da cinza residual da casca de arroz e de agregar valor à cinza residual do bagaço, tendo em vista a possibilidade de emprego em concretos de alto desempenho.

Foram produzidas, ainda, cinzas do bagaço e da casca de arroz em laboratório com condições de queima e moagem controladas. Neste caso, objetivou-se obter cinzas de máxima reatividade para emprego em concretos de alto desempenho. O fluxograma da Figura 9.1 apresenta, de forma simplificada, as etapas e condições utilizadas em cada processo de produção dos aditivos minerais. Cabe ressaltar que a fase de produção dos aditivos minerais é de fundamental importância uma vez que este trabalho apresenta por objetivo conferir aos subprodutos agroindustriais características que permitam o emprego adequado em concreto.

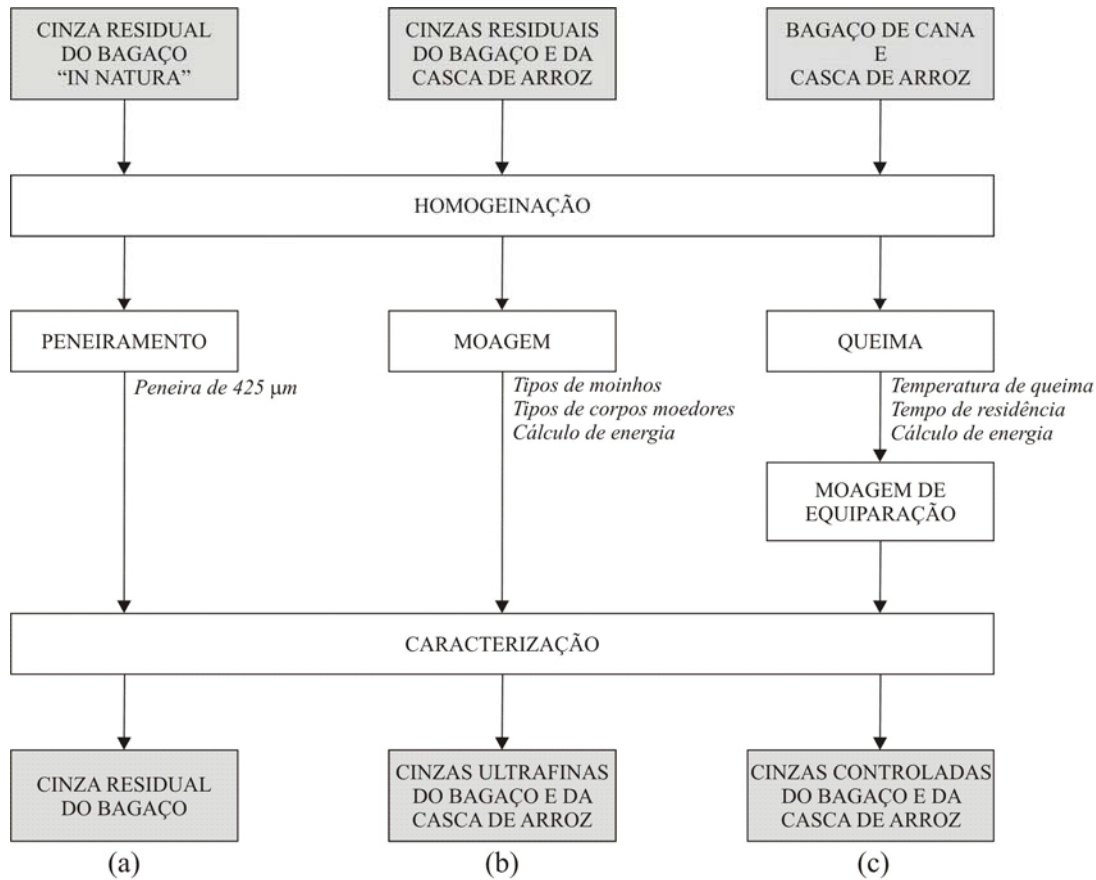


Figura 9.1 – Fluxograma simplificado das etapas de produção dos aditivos minerais: cinza residual do bagaço (a), cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz (b) e cinzas controladas do bagaço e da casca de arroz (c).

9.1. Cinza Residual do Bagaço

Uma vez que um dos objetivos da pesquisa recai na obtenção de materiais produzidos com mínimo consumo de energia, optou-se pelo uso da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* como aditivo mineral para concretos de resistência à compressão nominal, aos 28 dias, em torno de 25 MPa. Para tal, foi efetuado apenas classificação na peneira de malha 425 µm de forma a homogeneizar o material e eliminar aglomerações maiores de partículas.



A cinza residual do bagaço apresenta, após classificação, partículas com tamanho e forma variados, como pode ser observado na Figura 9.2. A Figura 9.2-b permite a visualização de partículas de quartzo presentes na cinza. De acordo com os resultados de granulometria (Figura 9.3), a cinza apresenta D_{80} de 161,1 μm e coeficiente de não uniformidade de 8,3. A superfície específica (Blaine) do aditivo é igual a 215 m^2/kg . As características granulométricas conferem a cinza o reduzido índice de atividade pozolânica com cimento Portland de 49%, calculado a partir dos valores de resistência à compressão de argamassas apresentados na Tabela 9.1.

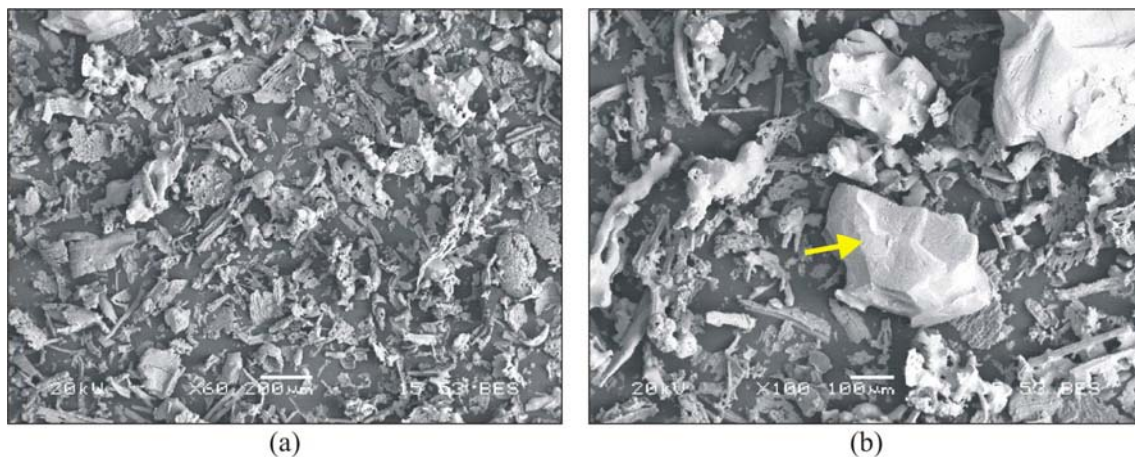


Figura 9.2 – Morfologia das partículas da cinza residual do bagaço (a) e detalhe da presença de partículas de quartzo na cinza (b).

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 60 e 100 vezes).

Tabela 9.1 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.

Amostra	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	226
Cinza residual do bagaço	18,71	1,0	228

* média de 4 determinações.

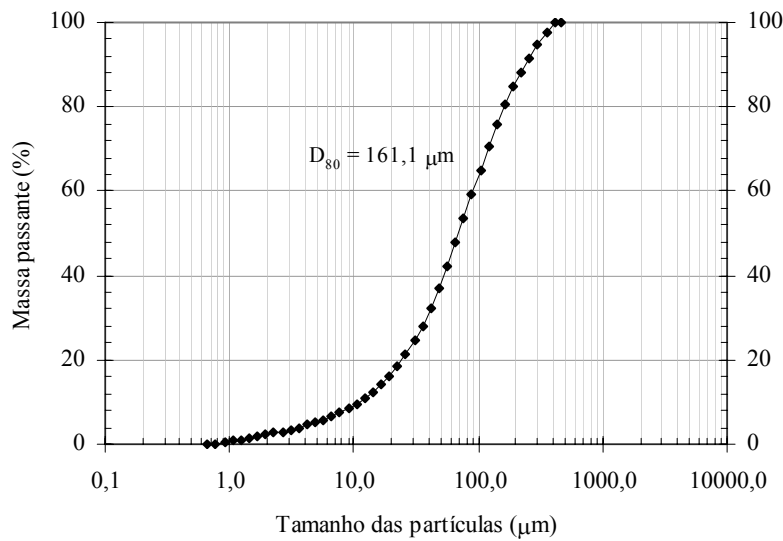


Figura 9.3 – Distribuição granulométrica da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar classificada na peneira de malha 425 μm .

Apesar de reduzida atividade pozolânica, a opção pelo emprego da cinza residual do bagaço *in natura* advém da busca por materiais de baixo custo e mínimo impacto ambiental que possam ser empregados em obras de infra-estrutura rural e habitação popular. A busca por materiais alternativos é importante, haja visto que o Brasil apresenta um déficit habitacional em torno de 6 milhões de moradias, de acordo com dados do último Censo Estatístico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2005).

9.2. Cinzas Ultrafinas do Bagaço e da Casca de Arroz

As cinzas residuais ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz foram obtidas através de estudo de diferentes processos de moagem mecânica. A investigação de diferentes configurações de moagem na elevação da atividade pozolânica foi conduzida com cinza residual do bagaço. Na moagem da cinza residual



da casca de arroz foi executada apenas a metodologia que se mostrou mais adequada à cominuição da cinza do bagaço.

9.2.1. Cinza Ultrafina do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Foram empregados, no processamento da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, procedimentos de moagem convencional (moinho rotativo de bolas) e de moagem ultrafina (moinho vibratório). A escolha do moinho rotativo de bolas advém do vasto emprego deste equipamento em instalações de cominuição e custo de implementação relativamente baixo. WELLENKAMP (1999) ressalta, entretanto, que a eficiência de cominuição destes moinhos pode ser baixa, principalmente em moagens ultrafinas. Por isso, avaliou-se também a moagem em moinhos vibratórios, que são equipamentos mais compactos e com elevada taxa de quebra das partículas (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

A moagem convencional foi realizada em moinho de bolas rotativo (Figura 9.4) do Laboratório de Tecnologia Mineral do COPPE/UFRJ, operando de forma descontínua em circuito aberto. O moinho utilizado possui carcaça cilíndrica de porcelana (diâmetro interno de 24 cm) que gira sobre roletes e volume de 10 litros. Empregou-se 2,5 litros de cinza por batelada e 5 litros de corpos moedores de alumina, com diâmetros de 10 mm, 15 mm, 20 mm e 30 mm, em proporções iguais. A rotação do moinho foi de 35 rpm (40% da velocidade crítica) e os tempos de moagem de 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 480 min e 960 min.

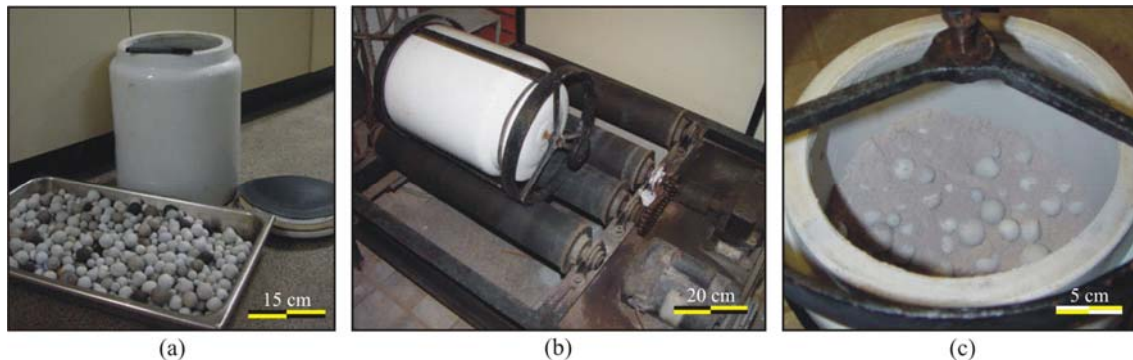


Figura 9.4 – Carcaça de porcelana e corpos moedores empregados na moagem rotativa (a), moinho em funcionamento com a carcaça girando sobre roletes (b) e produto final de moagem (c).

Na moagem vibratória (moagem vibratória/alumina), realizada no CETEM/MCT, empregou-se o moinho vibratório (Aulmann & Beckschulte Maschininfabrik) com vaso cilíndrico de aço (diâmetro interno de 19 cm) com capacidade de 33 litros (Figura 9.5). A cada batelada, utilizou-se 8 litros de amostra e 16,5 litros de corpos moedores cilíndricos (*cylpebs*) de alumina com diâmetro de 13 mm e altura de 13 mm. Os tempos de moagem foram de 8 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min e 240 min. Por ser um moinho mais eficiente, em comparação com o moinho de bolas, os tempos estabelecidos para as moagens foram menores. Uma variação da moagem anterior (moagem vibratória/aço) foi realizada com as mesmas condições experimentais descritas anteriormente, exceto pelo uso de esferas de aço como corpos moedores (diâmetros de 18 mm, 25 mm, 32 mm, 38 mm, em proporções iguais).

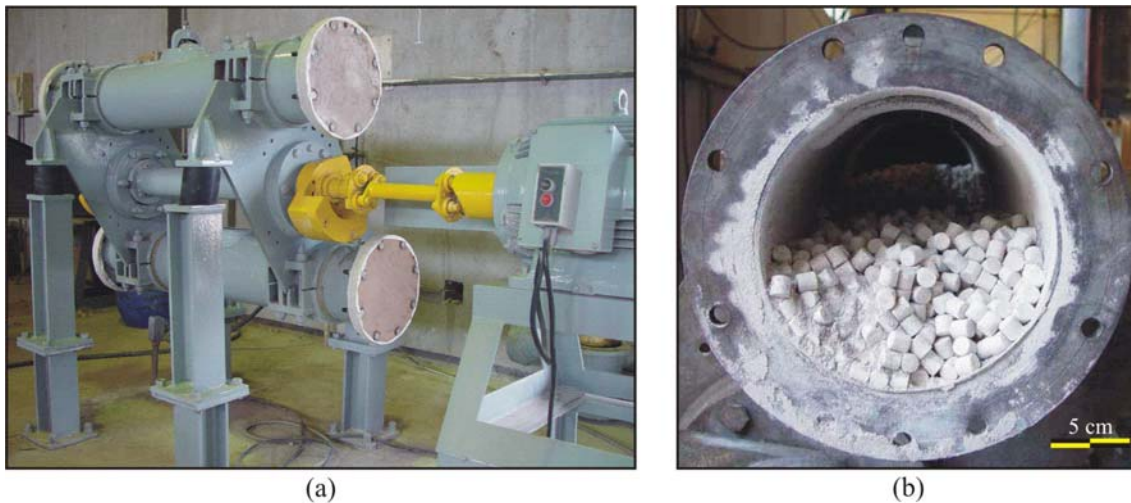


Figura 9.5 – Moinho vibratório do Centro de Tecnologia Mineral (a). O detalhe ilustra o produto final de moagem e os corpos moedores cilíndricos de alumina (b).

A Figura 9.6, a Figura 9.7 e a Figura 9.8 mostram as curvas granulométricas das cinzas produzidas por moagens efetuadas com diferentes tempos em moinho de bolas rotativo, moinho vibratório com corpos moedores de alumina e moinho vibratório com corpos moedores de aço, respectivamente. A redução do tamanho das partículas da cinza residual é significativa para os três tipos de moagens estudados. A redução de tamanho é expressiva e, nos tempos máximos de moagem, são obtidas partículas com tamanho médio (D_{50}) inferior a $8 \mu\text{m}$, para moagem convencional, e a $2 \mu\text{m}$, para moagem ultrafina (em moinho vibratório).

Na moagem convencional em moinho rotativo não são observadas mudanças significativas na forma das curvas granulométricas para os diferentes tempos de moagem. Por outro lado, na moagem realizada em moinho vibratório com corpos moedores cilíndricos, a forma original da curva (sem moagem) se mantém até 15 min de moagem e, a partir deste tempo, a curva tende a apresentar maior inclinação. Para a moagem vibratória com bolas de aço, a forma original se mantém até os 30 min.

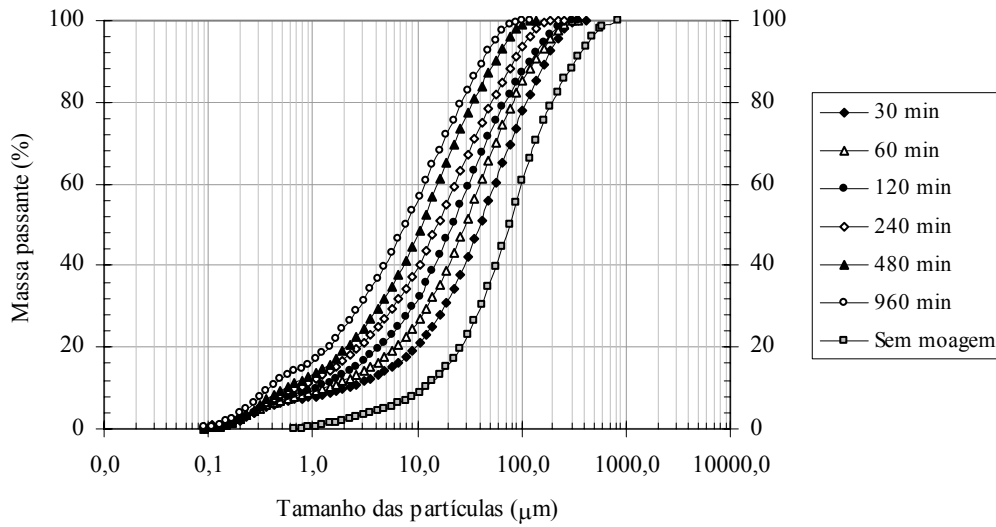


Figura 9.6 – Curvas granulométricas das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os diferentes tempos de moagem em moinho rotativo.

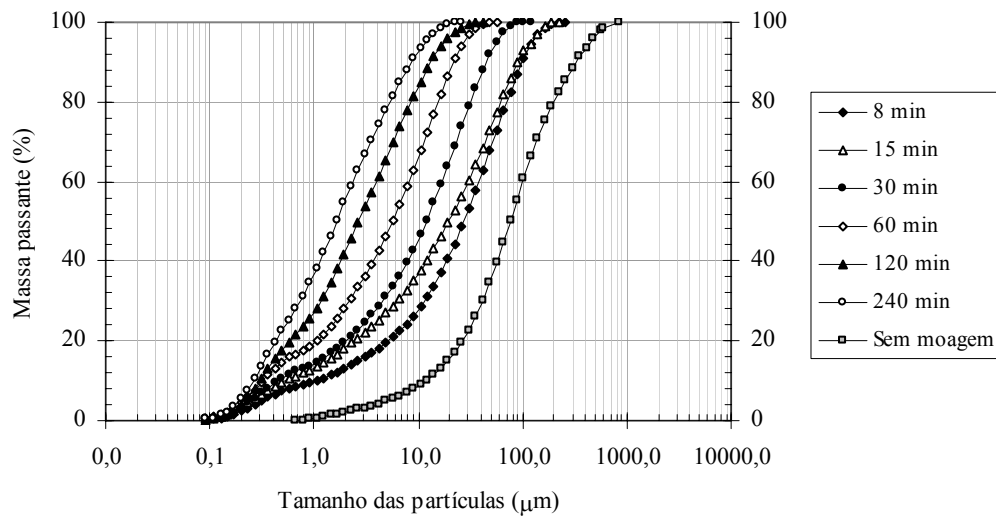


Figura 9.7 – Curvas granulométricas das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os diferentes tempos de moagem em moinho vibratório com corpos moedores cilíndricos de alumina.

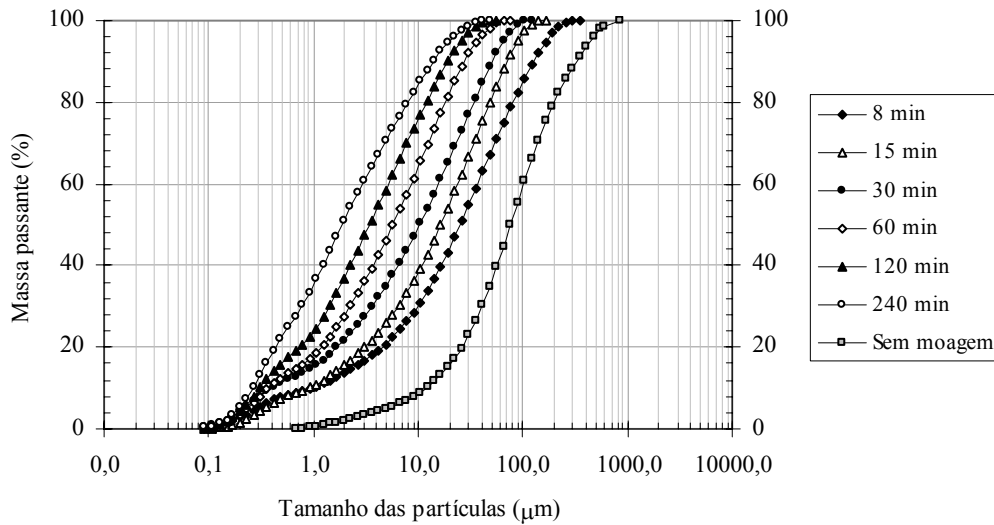


Figura 9.8 – Curvas granulométricas das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os diferentes tempos de moagem em moinho vibratório com corpos moedores de aço (bolas).

As moagens em moinho vibratório apresentam eficiência de quebra maior que o moinho rotativo. Isto pode ser comprovado na comparação entre as curvas granulométricas obtidas após 60 min de moagem neste moinho e 960 min de moagem no moinho rotativo (Figura 9.9). Neste caso, as curvas granulométricas são similares, apesar da grande diferença entre os tempos de moagem empregados.

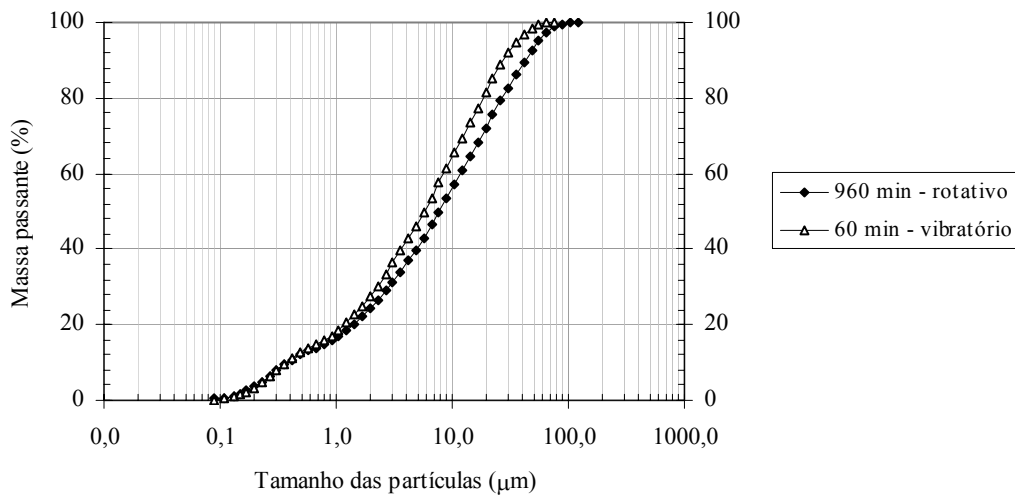


Figura 9.9 – Comparação entre curvas granulométricas de cinzas residuais produzidas por moagem rotativa por 960 min e por 60 min em moinho vibratório.

A Figura 9.10 apresenta os coeficientes de não uniformidade obtidos para as diferentes condições de moagem. Na moagem convencional, observa-se grande aumento (200%) do coeficiente com 30 min, em relação ao coeficiente da curva original. A partir deste período, até 960 min, o coeficiente permanece praticamente constante. De fato, as curvas granulométricas das cinzas produzidas por moagens rotativas, apresentadas na Figura 9.6, são paralelas entre si, caracterizando a quebra uniforme de partículas de todas as dimensões. Todos os produtos de moagem são, neste caso, mais bem graduados que a cinza original.

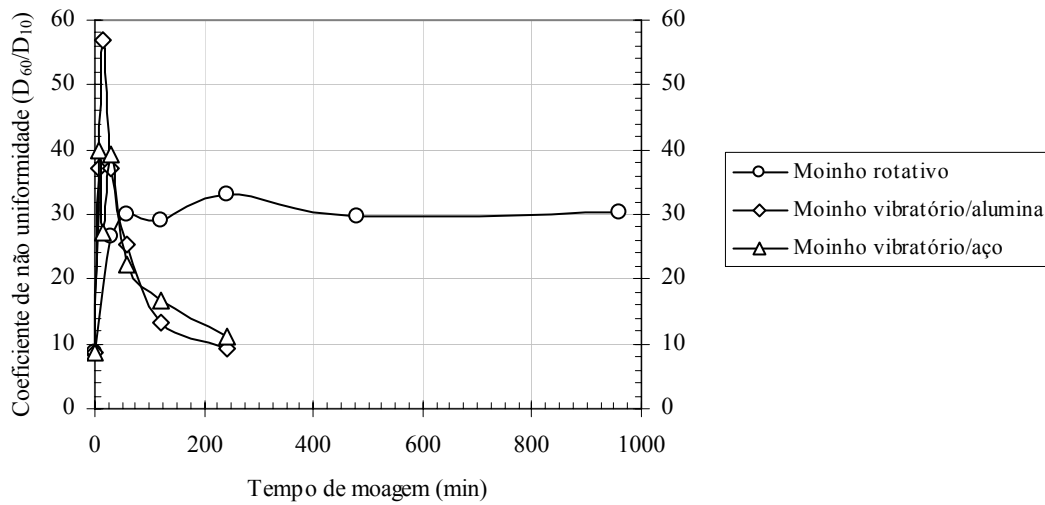


Figura 9.10 – Valores de coeficiente de não uniformidade para as diferentes moagens da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

No caso da moagem vibratória, o aumento do coeficiente de não uniformidade para os tempos iniciais de moagem, em relação à curva original, é superior a 300% (Figura 9.11). Entretanto, este valor tende a reduzir-se à medida que a moagem se processa. Com 240 min de moagem, a diferença entre o coeficiente de não uniformidade do produto e o referente à curva original é menor que 10%. Neste caso, para as condições experimentais empregadas, verifica-se que a moagem perde eficiência quanto a quebra das menores partículas de cinza em função dos fatores descritos por AUSTIN e CONCHA (1994) – Item 6.2.

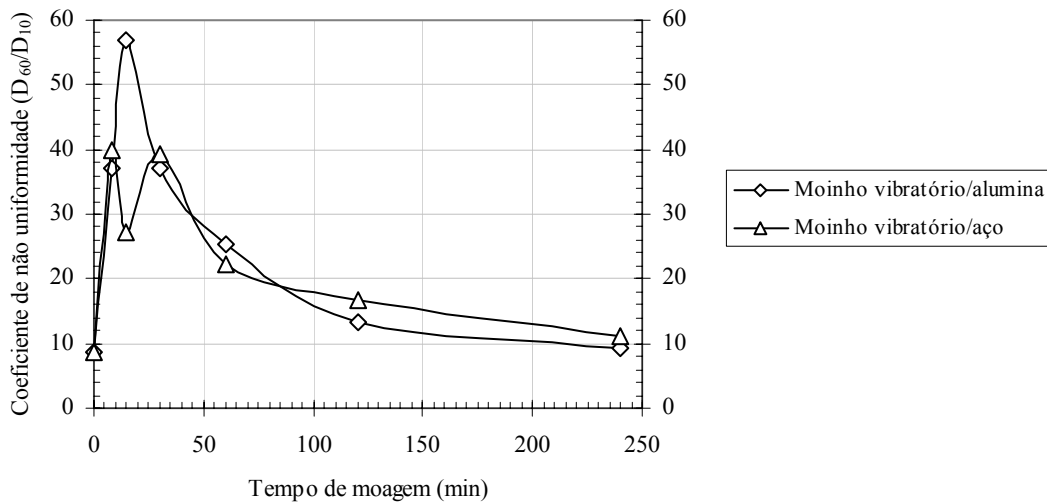


Figura 9.11 – Valores de coeficiente de não uniformidade para as moagens da cinza do bagaço de cana-de-açúcar realizadas em moinho vibratório.

A Figura 9.12 apresenta a variação dos parâmetros característicos das curvas granulométricas (D_{80} e D_{10}) em função dos tempos de moagem estabelecidos. Os parâmetros relativos à moagem convencional indicam quebra tanto das partículas maiores quanto das menores. Com relação à moagem vibratória, observa-se progressiva redução nos valores de D_{80} ; entretanto, o mesmo não se repete para os valores de D_{10} . Constata-se que a partir de 60 min de moagem não ocorre redução significativa nos valores de D_{10} , ou seja, o processo não é eficiente para reduzir as partículas a dimensões menores que $0,3 \mu\text{m}$. Partículas muito reduzidas são inerentemente mais resistentes e tendem a deformar-se plasticamente. Além disso, a probabilidade de choque entre as partículas finas e os corpos moedores é menor. Os resultados indicam que a diferença apresentada entre as duas configurações de moagem realizadas no moinho vibratório é pouco expressiva, para as condições experimentais adotadas, o que revela a pequena influência dos corpos moedores.

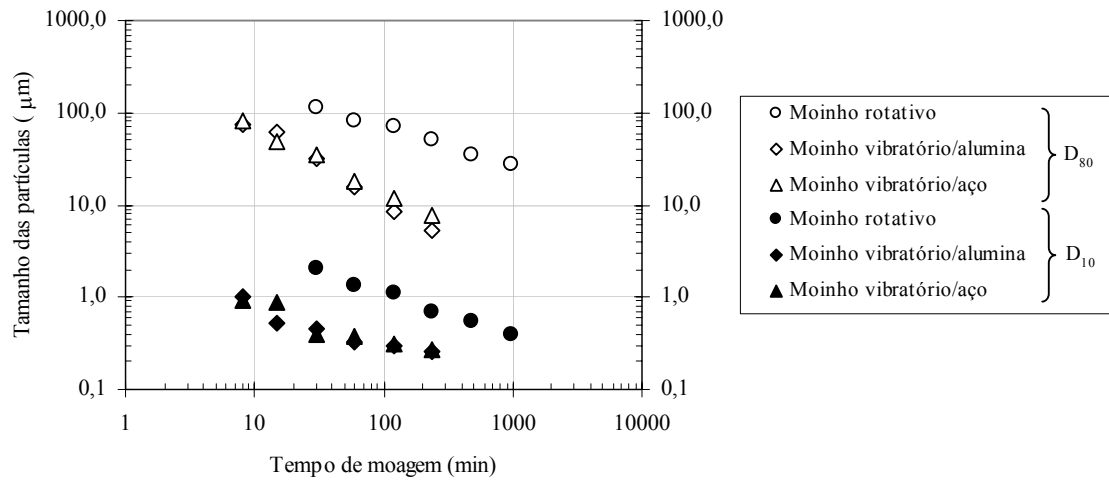


Figura 9.12 – Relação entre os tamanhos abaixo dos quais se situam 80% e 10% da massa total de cinza (D_{80} e D_{10}) e os respectivos tempos de moagens em moinho rotativo e vibratório.

A Figura 9.13 mostra a distribuição de tamanho, em quatro frações distintas ($< 5 \mu\text{m}$; $5 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m} - 30 \mu\text{m}$; $> 30 \mu\text{m}$), dos produtos obtidos nos tempos máximos das três configurações de moagem adotadas, além da cinza residual *in natura*. A cinza inicialmente apresenta concentração de partículas (78%) na fração mais grossa (Figura 9.13-a). Com a moagem rotativa, por 960 min, obtém-se uma distribuição de tamanhos regular pelas quatro frações, com predominância na faixa menor que $5 \mu\text{m}$ (42%) – Figura 9.13-b. No caso das moagens efetuadas no moinho vibratório, 78% e 71% das amostras cominuídas por corpos moedores de alumina (Figura 9.13-c) e aço (Figura 9.13-d), respectivamente, estão concentradas na fração mais fina, o que atesta a maior eficiência da moagem vibratória.

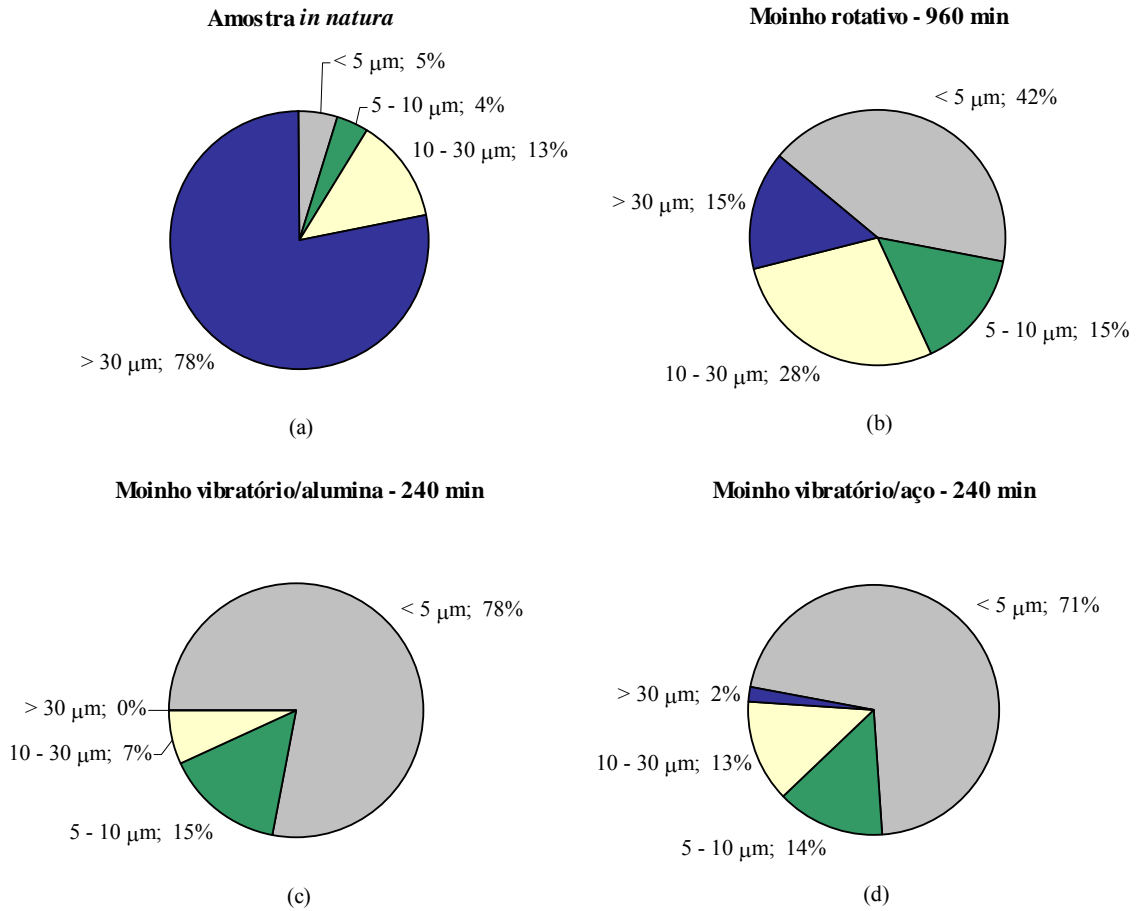


Figura 9.13 – Distribuição de partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar in natura (a) e dos produtos da moagem rotativa (b), da moagem ultrafina com corpos moedores de alumina (c) e da moagem ultrafina com corpos moedores de aço (d).

A Figura 9.14, a Figura 9.15 e a Figura 9.16 retratam os detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho rotativo, moinho vibratório com corpos moedores de alumina e moinho vibratório com corpos moedores de aço, respectivamente. Observa-se que os tamanhos de partículas apresentados nas fotomicrografias são condizentes com os resultados obtidos pela granulometria a laser. Além disso, pode-se verificar a contaminação da cinza por partículas de quartzo, que apresenta típicas fraturas concoidais (MINERALOGY DATABASE, 2004). A predominância de partículas maiores de quartzo em tempo elevados de moagem revela ainda a maior resistência à quebra apresentada por este



material, em relação à cinza do bagaço. Ressalta-se que não foram observadas mudanças significativas na morfologia das partículas após as diferentes moagens.

Com vistas a melhor visualização da morfologia das partículas de cinza do bagaço, apresenta-se, na Figura 9.17, uma comparação entre a cinza residual *in natura* e os produtos de moagem rotativa com 960 min e vibratória com 240 min. As amostras, neste caso, não visam representar os tamanhos característicos de cada estágio de moagem, mas a morfologia típica das partículas. Na Figura 9.17-a, observa-se a presença de grandes partículas da cinza do bagaço, de estrutura altamente porosa. Nas imagens referentes aos tempos máximos de cada moagem (Figura 9.17-b-d), as partículas de cinza encontram-se muito reduzidas e os maiores tamanhos de partículas são observados exclusivamente para o quartzo contaminante.

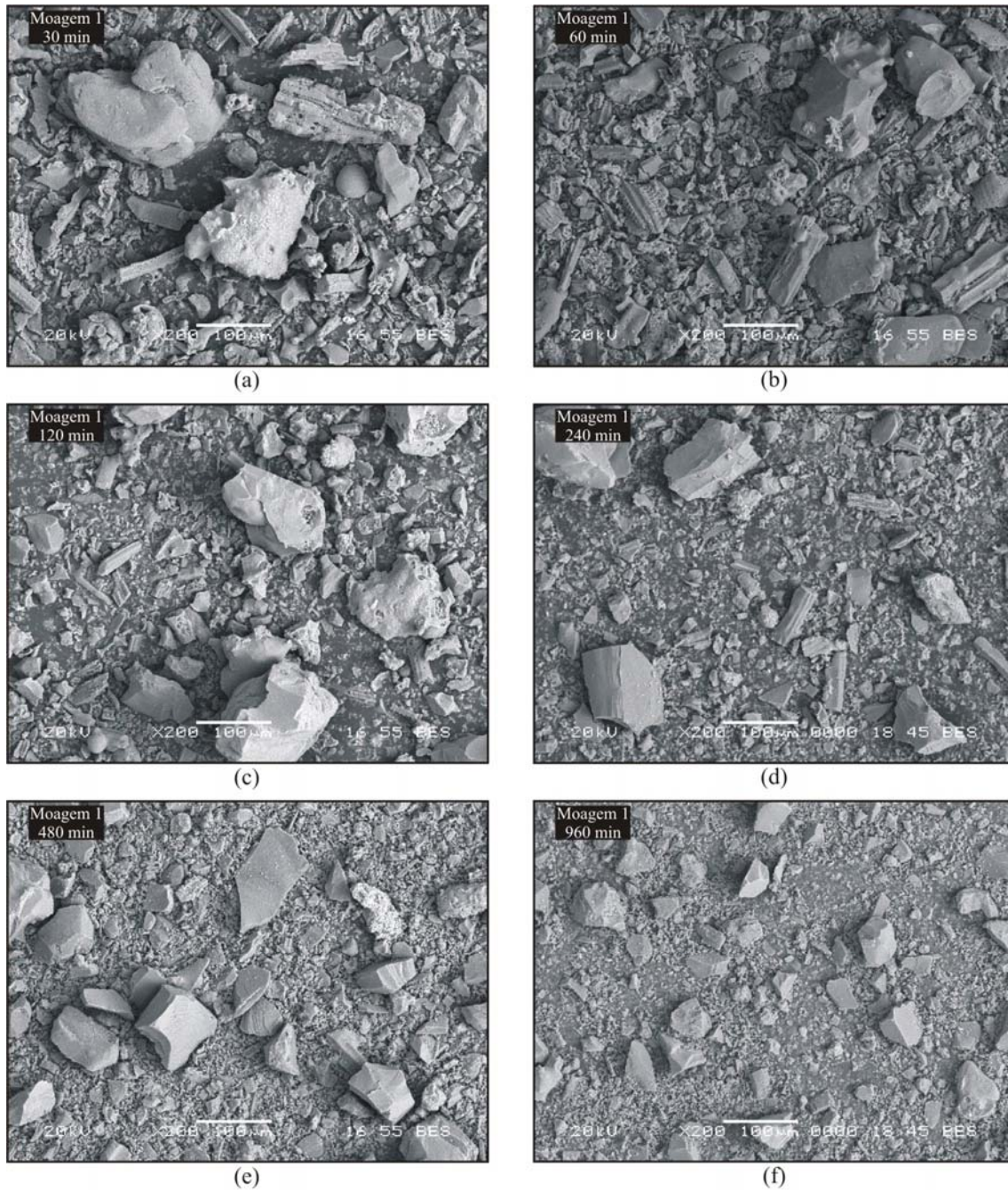


Figura 9.14 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho rotativo nos seguintes tempos: 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c), 240 min (d), 480 min (e) e 960 min (f).

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 vezes).

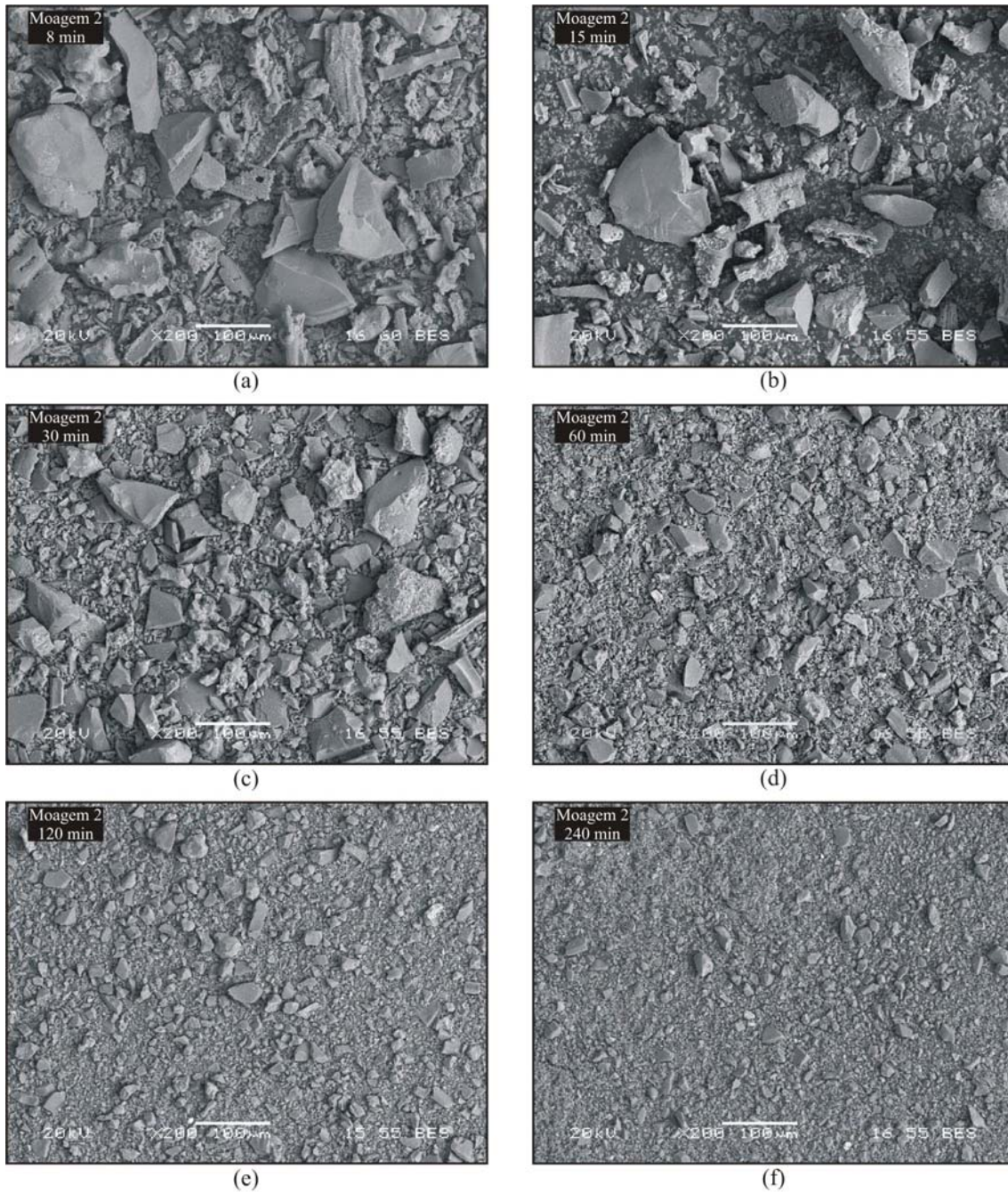


Figura 9.15 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho vibratório, com corpos moedores de alumina, nos seguintes tempos: 8 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) e 240 min (f). (Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 vezes).

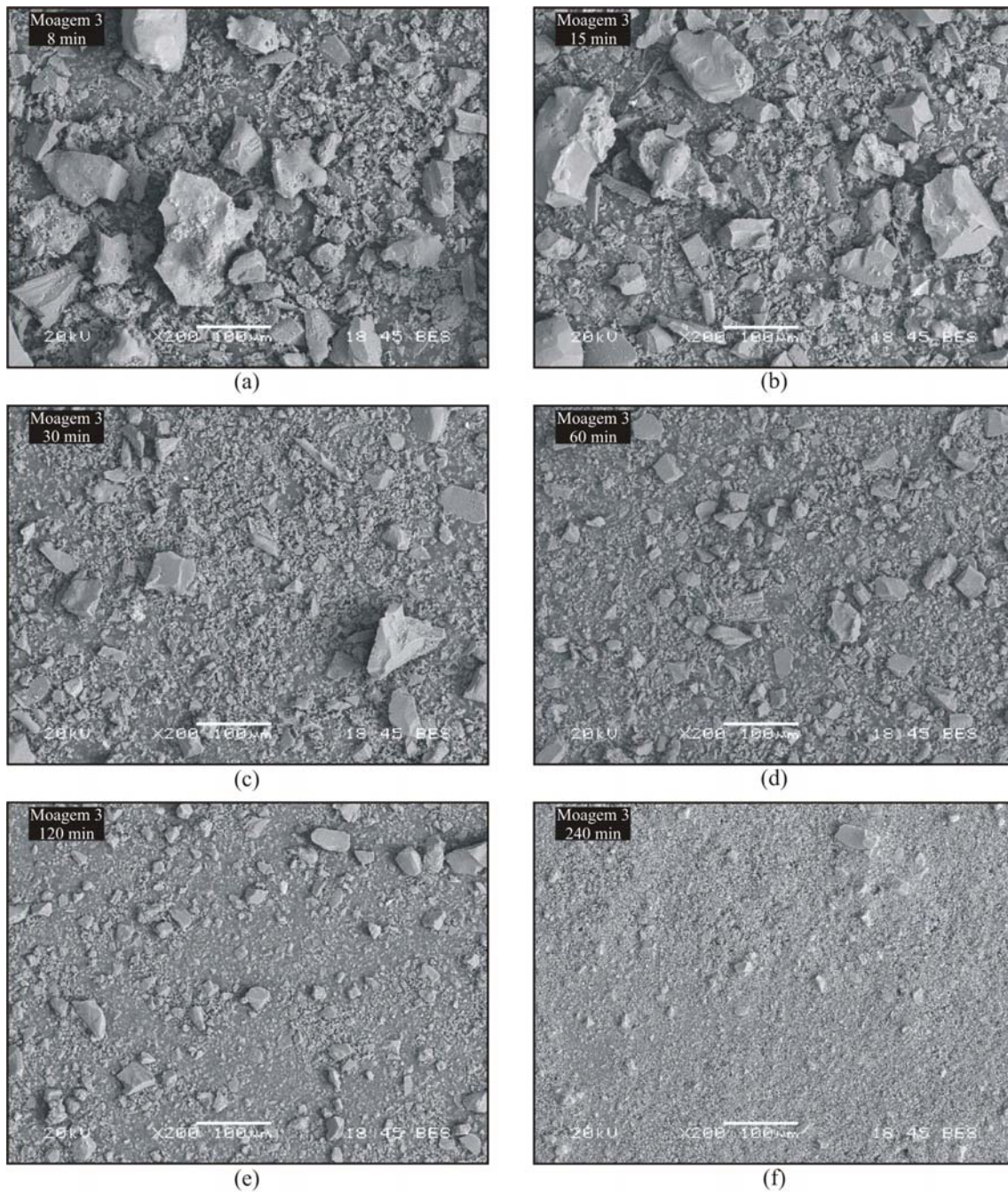


Figura 9.16 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho vibratório, com corpos moedores de aço, nos seguintes tempos: 8 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) e 240 min (f). (Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 vezes).

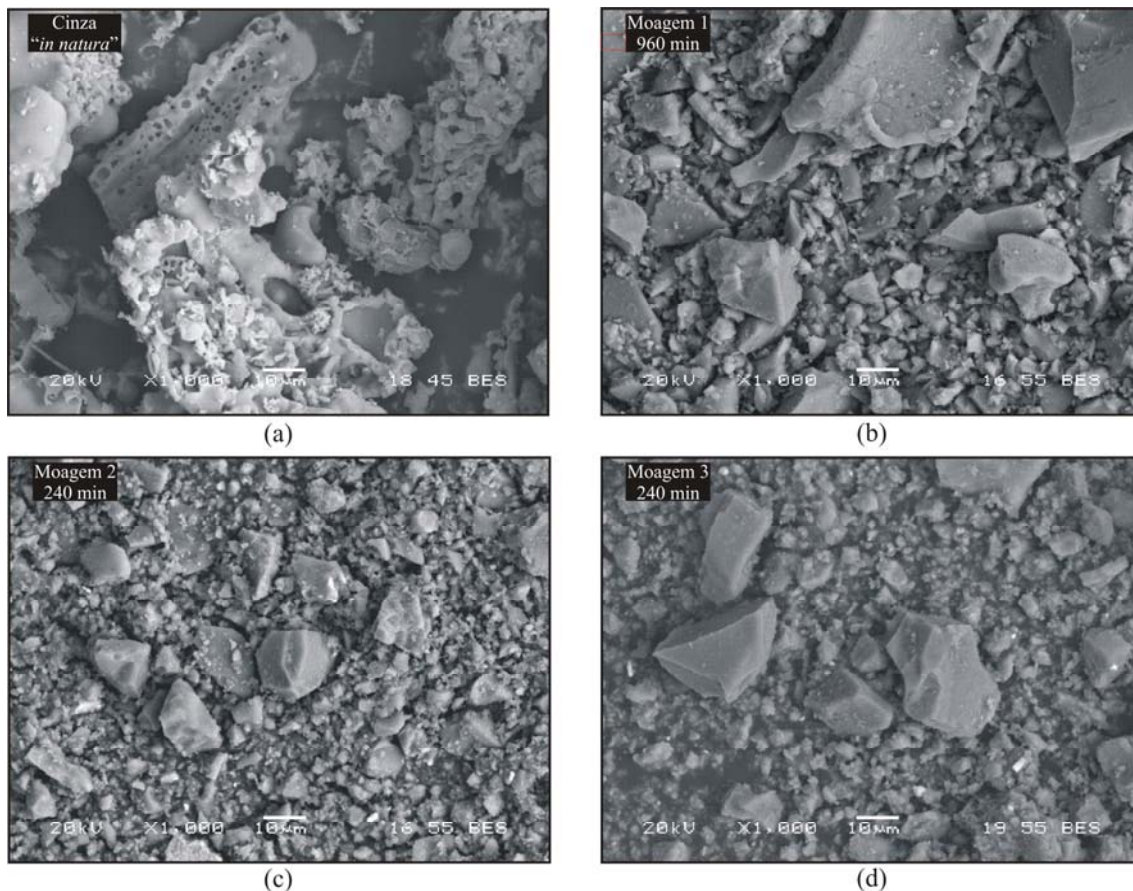


Figura 9.17 – Detalhes morfológicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens em moinho rotativo em 30 min (a) e 960 min (b); moagem em moinho vibratório com corpos moedores de alumina por 240 min (c); e em moinho vibratório com corpos moedores de aço por 240 min (d).

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 1.000 vezes).

Os resultados de superfície específica (Blaine), apresentados na Figura 9.18, comprovam que não há diferenças significativas entre as moagens realizadas no moinho vibratório no que concerne ao emprego dos diferentes corpos moedores. Todavia, é evidente a maior eficiência de quebra deste moinho em relação ao rotativo. Enquanto na moagem rotativa o máximo valor de superfície específica foi de $512 \text{ m}^2/\text{kg}$, alcançado após 960 min de cominuição, no moinho vibratório foram obtidas superfícies específicas de cerca de $1.200 \text{ m}^2/\text{kg}$ com 240 min de moagem.

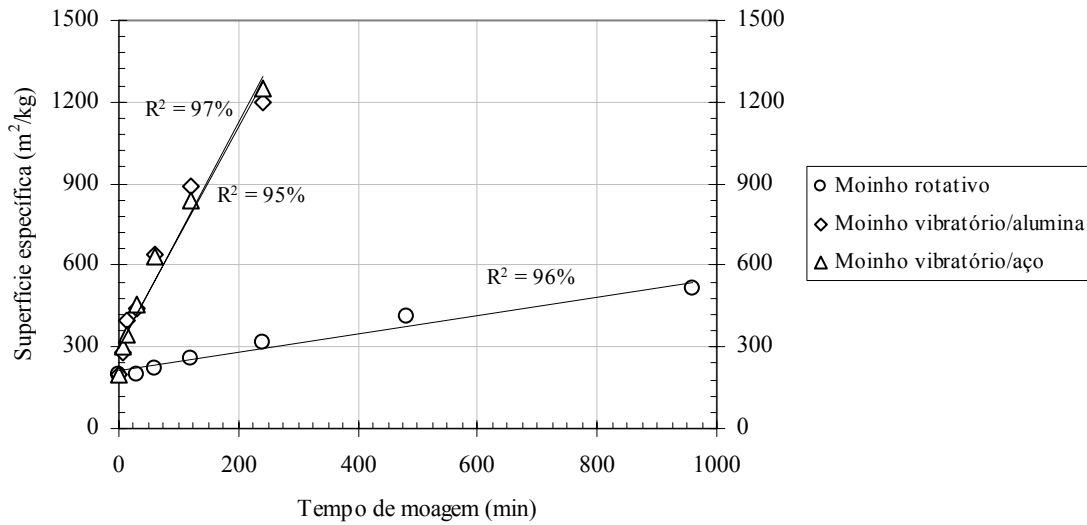


Figura 9.18 – Valores de superfície específica (Blaine) para as diferentes condições de moagens adotadas.

As relações aproximadamente lineares ($R^2 \geq 0,95$) entre os valores de superfície específica e o tempo de moagem, proporcional à energia específica consumida pela moagem, sugerem a validade da Lei de Rittinger de cominuição (RUMPF, 1973) para as condições estudadas. A Figura 9.19 apresenta a correlação (coeficiente de determinação de 96%), reproduzida em escala logarítmica, entre os valores de superfície específica e o tamanho característico das partículas (D_{80}).

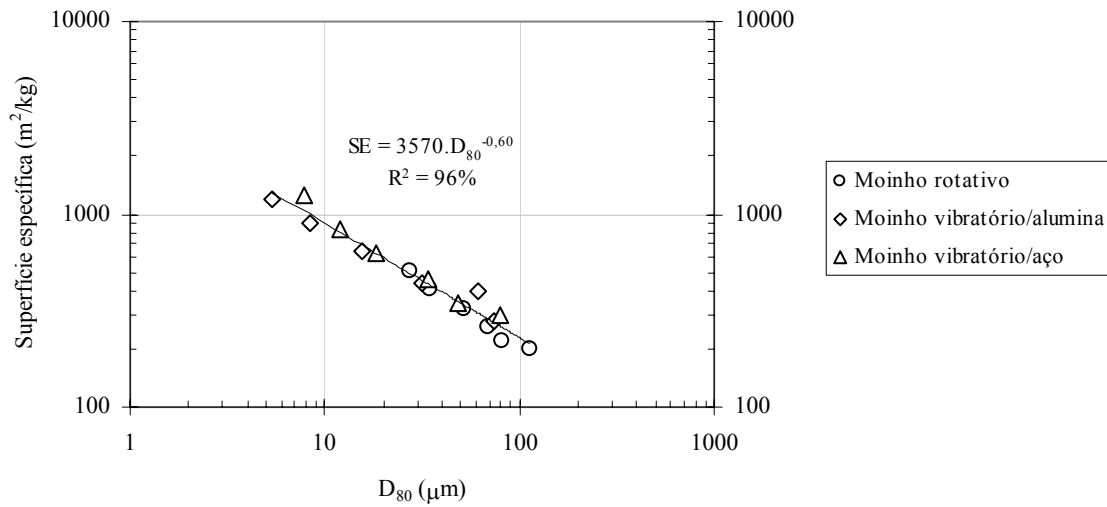


Figura 9.19 – Relação entre os valores de D_{80} e superfície específica (SE) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Após a caracterização física e microestrutural das partículas de cinza do bagaço de cana-de-açúcar, produzidas pelos diferentes processos de moagem, é necessária a avaliação de sua atividade pozolânica em misturas com cimento Portland para seleção da melhor cinza. Para tal, são calculados índices de atividade pozolânica por meio dos valores médios de resistência à compressão de argamassas aos 28 dias, mostrados na Tabela 9.2.



Tabela 9.2 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	226
Amostra <i>in natura</i>	18,71	1,0	220
Moinho rotativo			
30 min	23,27	2,7	220
60 min	24,14	0,6	222
120 min	24,51	0,5	222
240 min	27,77	2,5	225
480 min	30,32	1,1	230
960 min	31,80	0,8	235
Moinho vibratório com corpos moedores de alumina			
8 min	26,96	2,4	220
15 min	29,08	0,3	223
30 min	29,93	1,5	225
60 min	33,63	2,3	230
120 min	37,65	2,5	228
240 min	38,83	1,0	230
Moinho vibratório com corpos moedores de aço			
8 min	28,28	2,6	222
15 min	28,91	2,4	225
30 min	29,86	0,9	228
60 min	33,19	1,7	230
120 min	38,23	0,4	235
240 min	40,66	2,0	235

* média de 4 determinações.

A Figura 9.20 mostra os índices de atividade pozolânica obtidos para as diferentes condições de moagem, além da cinza residual do bagaço na condição *in natura*. A NBR 12653 (1992) estabelece o valor mínimo de 75% para o índice, necessário para que o material possa ser classificado como pozolana. Observa-se que



este valor é superado nas três moagens estudadas, após 480 min na moagem rotativa e após 15 min nas moagens efetuadas no moinho vibratório. A cominuição possibilitou a elevação do valor de índice de atividade de 49%, obtido para a cinza residual *in natura*, para até 108% para a cinza produzida por moagem vibratória/aço por 240 min.

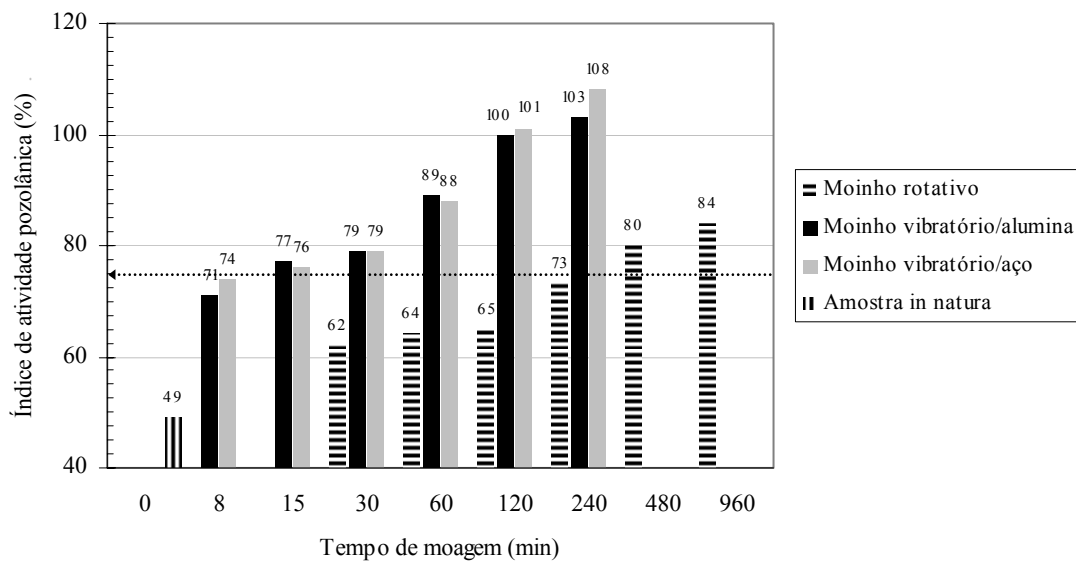


Figura 9.20 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland para as cinzas obtidas após diferentes condições de moagem, além da amostra *in natura*. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

A Figura 9.21 apresenta os índices de atividade pozolânica e as respectivas superfícies específicas obtidos para a moagem convencional das cinzas do bagaço. Neste caso, um tempo de moagem de 480 min foi necessário para que o valor mínimo fosse superado, característica alcançada pela cinza com superfície específica de 409 m²/kg.

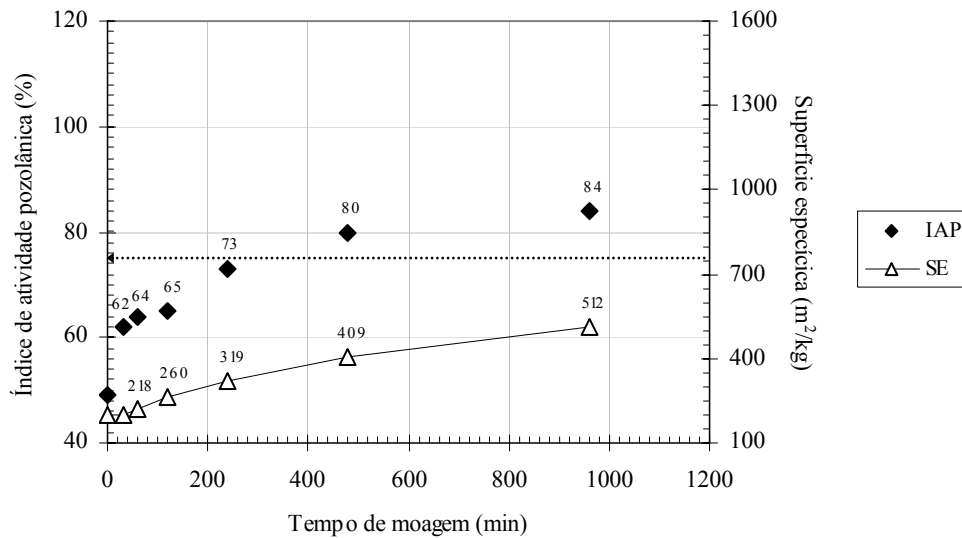


Figura 9.21 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem rotativa. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

Na Figura 9.22 verifica-se que para a moagem realizada no moinho vibratório com corpos moedores cilíndricos de alumina, 15 min são suficientes para proporcionar índice de atividade pozolânica de 77% à cinza residual de superfície específica de 395 m²/kg. Com o aumento do tempo de moagem, os valores de atividade pozolânica também aumentam, o que confirma a importância da elevação da superfície específica das partículas nos valores de atividade pozolânica. As cinzas produzidas após 30 min, 60 min e 120 min de moagem apresentaram índices de atividade de 79%, 89% e 100%, respectivamente. Quando o tempo de moagem passa de 120 min para 240 min, embora ainda ocorra aumento significativo (34%) na superfície específica, observa-se apenas crescimento de 3% na atividade pozolânica da cinza.

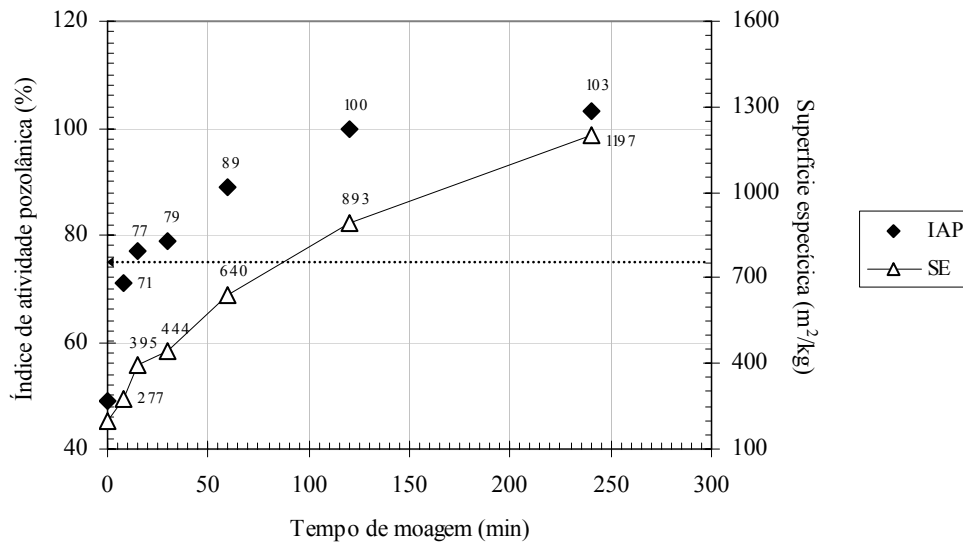


Figura 9.22 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem vibratória com corpos moedores de alumina. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

Observa-se comportamento semelhante para as amostras obtidas pela moagem vibratória com corpos moedores de aço (esferas). Neste caso, o limite mínimo estabelecido por norma também é superado com apenas 15 min de moagem, onde a cinza apresenta superfície específica de 346 m²/kg (Figura 9.23). As cinzas produzidas com moagens de 30 min, 60 min, 120 min e 240 min apresentam valores de índice de atividade pozolânica de 79%, 88%, 101% e 108%, respectivamente.

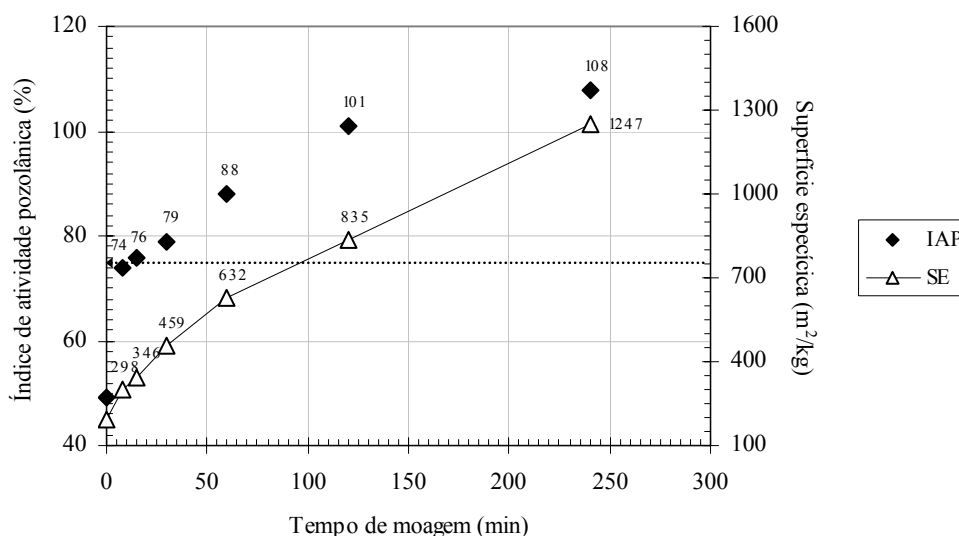


Figura 9.23 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem vibratória com corpos moedores de aço. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

Os valores de índice de atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar são diretamente proporcionais às superfícies específicas, como esperado, e os resultados sugerem superfícies entre 350 m²/kg e 400 m²/kg como necessárias à obtenção de cinza com índice de atividade mínimo, independente da configuração de moagem empregada. Contudo, para a obtenção de cinza de elevado desempenho (índice superior a 100%) é necessário moagem até que os valores de superfície específica excedam 800 m²/kg. Neste caso, a moagem ultrafina em moinho vibratório é a mais indicada.

Com o intuito de avaliar o efeito da moagem na atividade química das cinzas do bagaço, foram realizadas análises pelo método de Chapelle modificado nos produtos da moagem vibratória com corpos moedores de alumina. Neste caso, a moagem proporciona aumento dos valores de atividade química, como pode ser observado na Figura 9.24. A fixação de CaO, igual a apenas 45 mg/g para cominuição por 8 min, alcança 298 mg/g para a moagem por 240 min. Ressalta-se que todas as cinzas apresentam valores de atividade inferiores ao valor mínimo (330 mg/g) apontado por RAVERDY *et al.* (1980). O arranjo predominantemente cristalino dos constituintes da



cinza e a presença de quartzo são possivelmente as principais razões da reduzida reatividade química apresentada pelo material.

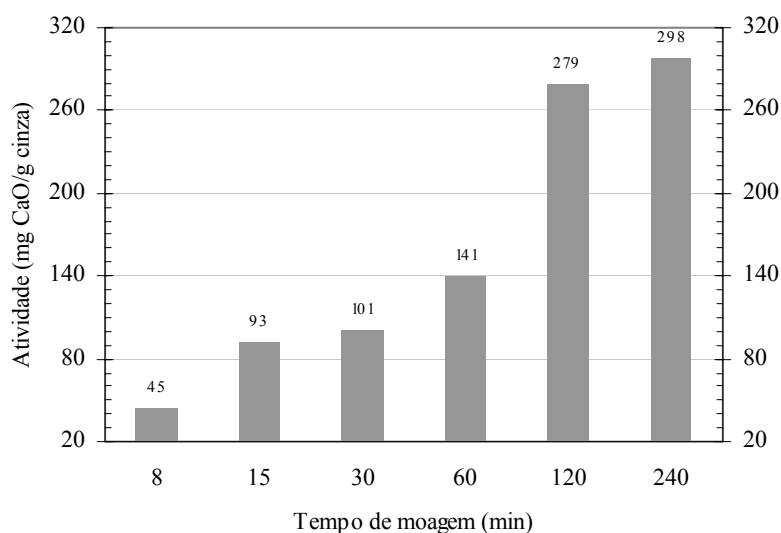


Figura 9.24 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por moagem vibratória com corpos moedores de alumina.

De acordo com os resultados de índice de atividade pozolânica, verifica-se que quanto maior o tempo de moagem, maior a superfície específica do produto e, conseqüentemente, maior a atividade. Entretanto, o aumento do tempo de moagem acarreta elevação do consumo específico de energia durante a cominuição e, por isso, é necessária a avaliação em conjunto das variáveis. Para tanto, uma estimativa sobre a energia necessária para a moagem da cinza do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada através da aplicação da Terceira Lei da Cominuição (Item 7.12). O valor de índice de trabalho da cinza, determinado para a peneira 325 (45 μm), foi de 36,74 kWh/t.

A Figura 9.25 apresenta os valores de energia específica em função do tamanho (D_{80}) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para moagens em moinho de bolas, operando em circuitos aberto e fechado. Observa-se que, pelo modelo proposto, quanto menor o D_{80} requerido para a cinza, maior a diferença entre as moagens em circuitos



aberto e fechado. Considerando o valor de superfície específica de $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ (D_{80} de $50 \mu\text{m}$) como o necessário para o alcance de índice mínimo de atividade pozolânica da cinza, o consumo energético em escala industrial seria de aproximadamente 70 kWh/t , para a moagem em circuito aberto, e 50 kWh/t em circuito fechado.

Para a produção de cinza com D_{80} de $8 \mu\text{m}$, obtido na moagem vibratória por 240 min , os valores de consumo energético seriam iguais a 500 kWh/t e 295 kWh/t para circuitos aberto e fechado, respectivamente. É importante observar que a diferença entre os valores de atividade pozolânica da cinza produzida pela moagem vibratória, com tempos de 120 min e 240 min , é pequena. Contudo, é significativamente alta (cerca de 70%) a diferença entre as energias específicas necessárias para a produção de tais materiais.

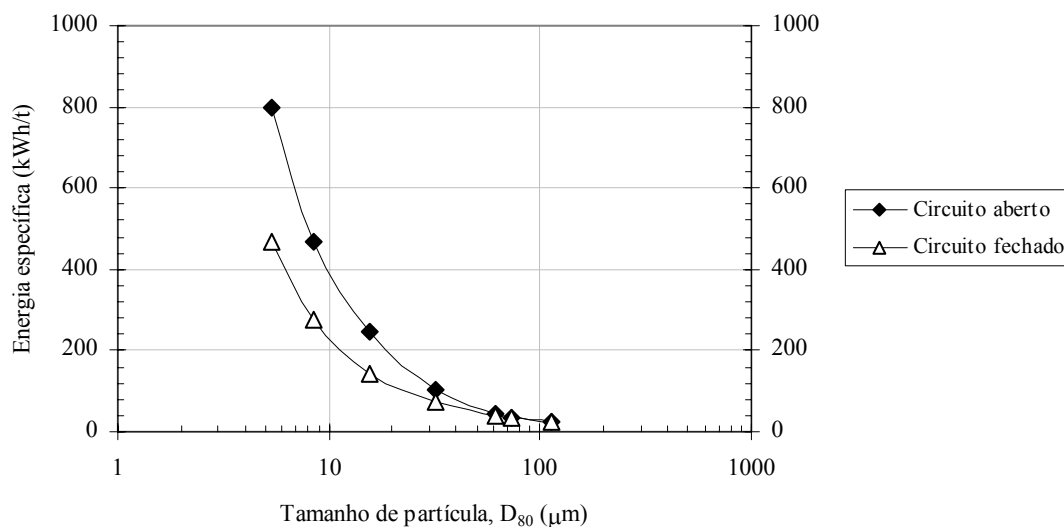


Figura 9.25 – Consumo de energia estimado pela Lei de Bond para moagem em moinho de bolas em circuitos aberto e fechado.

Os resultados obtidos nesta etapa do programa experimental indicam que as cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar produzidas pelas moagens estudadas podem ser empregadas como aditivo mineral pozolânico para concretos de cimento



Portland, uma vez que atendem aos requisitos estabelecidos pela NBR 12653 (1992). Há, entretanto, uma diferença fundamental entre os tipos de moagem no que concerne aos tempos de moagem necessários à obtenção do valor mínimo de índice de atividade pozolânica (75%). Valores de índice de atividade superiores à 75% foram obtidos após tempos de moagem de 480 min no moinho rotativo e de 15 min no moinho vibratório.

Pela moagem rotativa não foi possível obter cinza com índice de atividade superior a 85%, mesmo após 960 min de moagem. Com a moagem em moinho vibratório, por outro lado, foram alcançados valores de índice de 100% a 108% para os maiores tempos de moagem empregados (120 min e 240 min). Com isso, conclui-se que a moagem ultrafina é mais apropriada para a produção de cinzas de elevada reatividade.

Por fim, os resultados da moagem vibratória mostram que o aumento do tempo de moagem de 120 min para 240 min não proporciona ganho significativo nos valores de atividade pozolânica em comparação com a grande diferença apresentada pelos consumos específicos de energia necessários à produção de tais aditivos. Portanto, de acordo com as condições experimentais empregadas, a cinza do bagaço de cana-de-açúcar mais indicada para a aplicação como aditivo mineral pode ser obtida pela moagem em moinho vibratório por um período de 120 min. A Figura 9.26 apresenta a morfologia típica das partículas da cinza ultrafina selecionada.

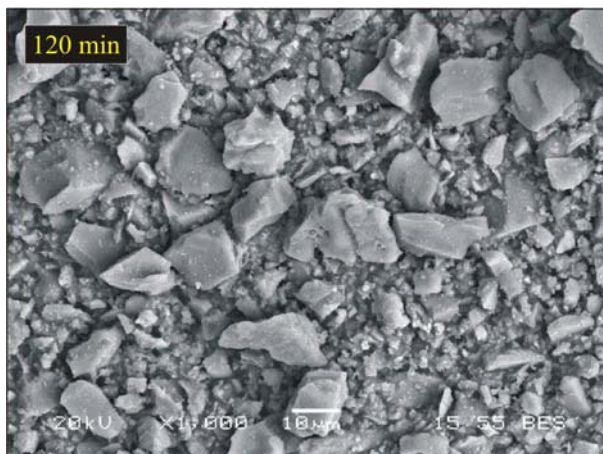


Figura 9.26 – Morfologia da cinza ultrafina do bagaço.

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 1.000 vezes).

Além do estudo desenvolvido com diferentes configurações de moagem em circuito aberto, foi realizada moagem da cinza do bagaço em moinho de martelos com operação em circuito fechado e escala semi-industrial. Neste caso, foi possível a obtenção de uma cinza com D_{80} de 19,29 μm , superfície específica de 523 m^2/kg e índice de atividade pozolânica de 91%, o que indica o grande potencial da cinza residual para aplicação como aditivo mineral. As características da configuração de moagem adotada e da cinza produzida são apresentadas no Anexo B.

9.2.1.1. Comparação das Reatividades da Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar e de Material Inerte

Como visto anteriormente, a análise dos resultados obtidos para as cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar sugere que os efeitos físicos (floculação e nucleação) podem ser os principais responsáveis pelo desempenho das cinzas. Por isso, optou-se por realizar um estudo comparativo entre uma cinza do bagaço e um material inerte com o intuito de investigar a origem de sua reatividade. O material escolhido para comparação foi o quartzo ultrafino, aditivo mineral de reconhecida estabilidade físico-química e, portanto, inerte sob o ponto de vista de atividade pozolânica. A cinza do



bagaço utilizada foi proveniente do ensaio de moabilidade de Bond (Item 7.12) que, por simular moagem em circuito fechado, permite maior controle da granulometria do produto. Tanto a cinza quanto o quartzo ultrafino foram classificados por peneiramento a seco na malha de 45 μm (peneira 325). É importante destacar que ao se comparar a atividade pozolânica de diferentes materiais por métodos mecânicos é primordial a equiparação entre as suas granulometrias, visto que granulometrias distintas podem proporcionar diferentes compacidades aos materiais. Por outro lado, materiais de mesma granulometria e forma das partículas tendem a apresentar compacidades semelhantes e, por conseguinte, efeitos físicos de compactação dos grãos similares.

A Figura 9.27 apresenta os resultados de granulometria a laser dos materiais, onde é possível observar que a metodologia utilizada na equiparação granulométrica mostrou-se adequada. Verifica-se que a cinza residual e o quartzo ultrafino apresentam tamanhos médios de partículas (D_{50}) iguais a 26,6 μm e 29,05 μm , respectivamente (Tabela 9.3). A Tabela 9.3 apresenta, ainda, os demais parâmetros característicos das curvas granulométricas, além dos valores de superfície específica e de massa específica.

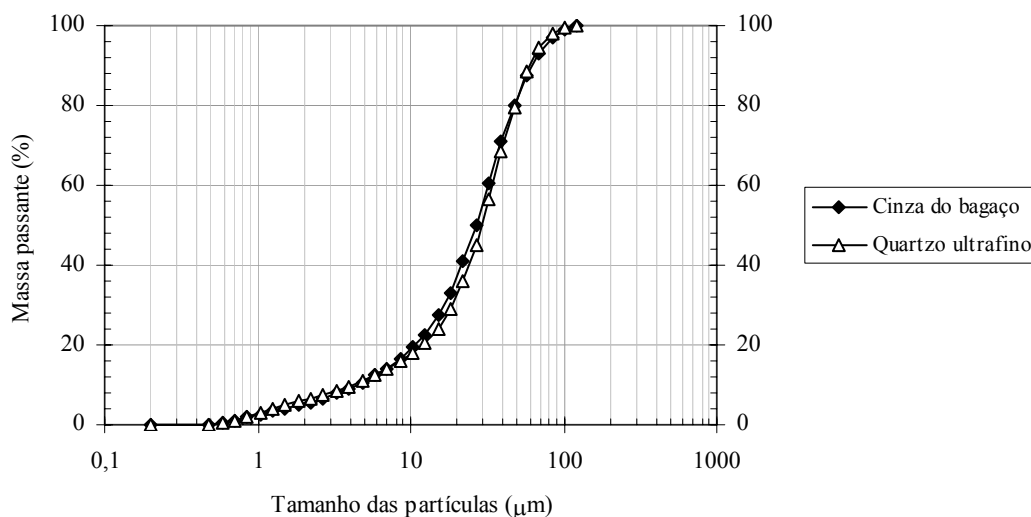


Figura 9.27 – Curvas granulométricas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.

Tabela 9.3 – Características da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.



Característica	Cinza do bagaço	Quartzo ultrafino
D ₁₀ (µm)	4,46	4,25
D ₅₀ (µm)	26,6	29,05
D ₈₀ (µm)	47,17	47,81
D ₉₀ (µm)	62,43	60,73
C _{nu}	7,2	8,1
Massa específica (kg/m ³)	2.530	2.640
Superfície específica (m ² /kg)	295	210

As similaridades de formas, de texturas e de granulometrias entre os dois materiais (Figura 9.28) confirmam os resultados dos ensaios de compacidade por demanda d'água (Tabela 9.4). Com isso, admite-se que o efeito físico proporcionado pelos aditivos seja equivalente. O maior valor de superfície específica apresentado pela cinza do bagaço (295 m²/kg) pode ser atribuído à microporosidade característica das partículas remanescentes da queima do bagaço (Figura 9.28-a).

Tabela 9.4 – Valores de compacidade por demanda d'água da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.

Característica	Cinza do bagaço	Quartzo ultrafino
Compacidade	0,57	0,58
Coefficiente de variação (%)	0,2	0,6

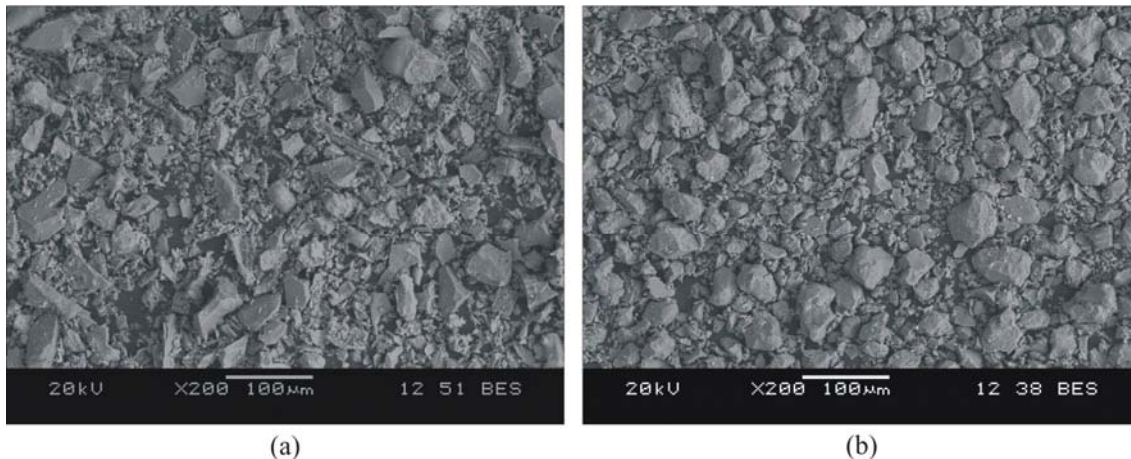


Figura 9.28 – Morfologia das partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do quartzo ultrafino (b).
(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 200 vezes).

Após a caracterização, a reatividade dos materiais foi avaliada por meio de ensaios de atividade pozolânica baseados em métodos mecânicos (índices de atividade pozolânica com cimento Portland e com cal) e químico (Chapelle modificado). A Tabela 9.5 apresenta os valores médios de resistência à compressão das argamassas utilizadas no cálculo dos índices de atividade com cimento Portland. A Figura 9.29 mostra a evolução no tempo (7, 14 e 28 dias) dos valores de resistência à compressão das argamassas compostas por cinza do bagaço e quartzo ultrafino, além da argamassa de referência, confeccionada apenas com cimento Portland, areia e água. A discrepância apresentada pelos valores de resistência aponta para um comportamento diferenciado no que concerne à atividade pozolânica, que pode ser visualizado na Figura 9.30. A cinza do bagaço e o quartzo ultrafino apresentam, respectivamente, valores de índice de atividade pozolânica iguais a 81% e 62%. A diferença entre os índices é expressiva (19%) e somente a cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta valor superior ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992) para que um material possa ser classificado como pozolana. É importante mencionar que todas as argamassas foram confeccionadas com a mesma relação água-cimento (0,52). Portanto, a diferença entre os valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland pode ser atribuída à reatividade da cinza do bagaço.



Tabela 9.5 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Índice de consistência (mm)
7 dias			
Referência	32,68	3,0	226
Cinza do bagaço	15,84	5,6	230
Quartzo ultrafino	15,86	3,8	230
14 dias			
Referência	34,50	0,3	–
Cinza do bagaço	22,36	1,8	–
Quartzo ultrafino	18,18	2,8	–
28 dias			
Referência	37,81	3,9	–
Cinza do bagaço	30,61	2,9	–
Quartzo ultrafino	23,34	4,0	–

* média de 4 determinações.

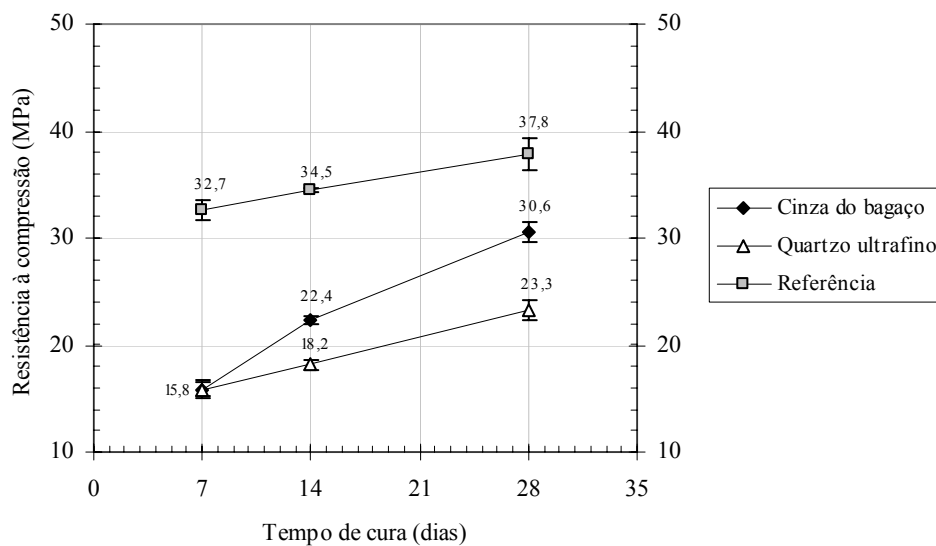


Figura 9.29 – Valores de resistência à compressão das argamassas.

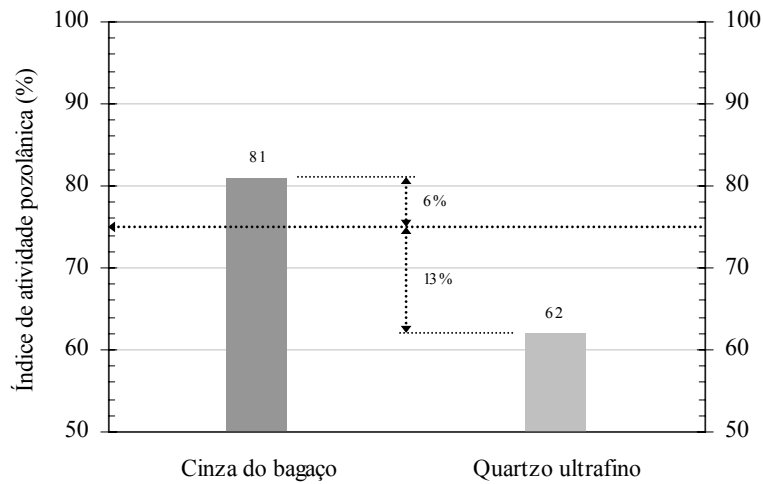


Figura 9.30 – Índices de atividade pozolânica com cimento Portland da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.

No caso dos ensaios de índice de atividade pozolânica com cal, cujos resultados são apresentados na Figura 9.31, a diferença entre os valores alcançados pelos dois materiais é ainda mais expressiva e equivale a cerca de 84%, considerando-se como 100% uma resistência à compressão de 6 MPa, valor mínimo estipulado pela NBR 5751 (1992). A resistência à compressão neste ensaio é garantida pela coesão mecânica proporcionada pelas reações pozolânicas. Como esperado, o quartzo ultrafino, por seu caráter pozolanicamente inerte, não desenvolve resistência mecânica após os 7 dias de cura.

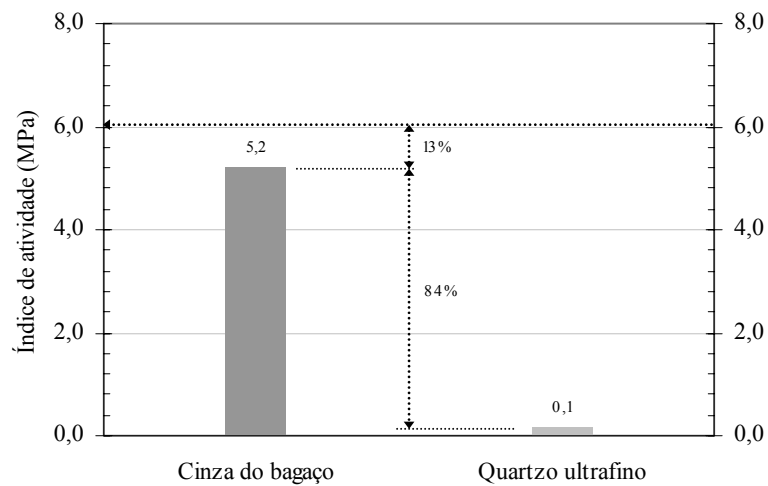


Figura 9.31 – Índices de atividade pozolânica com cal da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.

As diferenças observadas entre os valores de atividade pozolânica obtidos em ensaios mecânicos são também verificadas nas análises pelo método de Chapelle modificado, como pode ser constatado pela Figura 9.32. Neste caso, a cinza do bagaço apresenta valor de atividade de 173 mg/g, valor muito superior à fixação de CaO verificada para o quartzo ultrafino (32 mg/g).

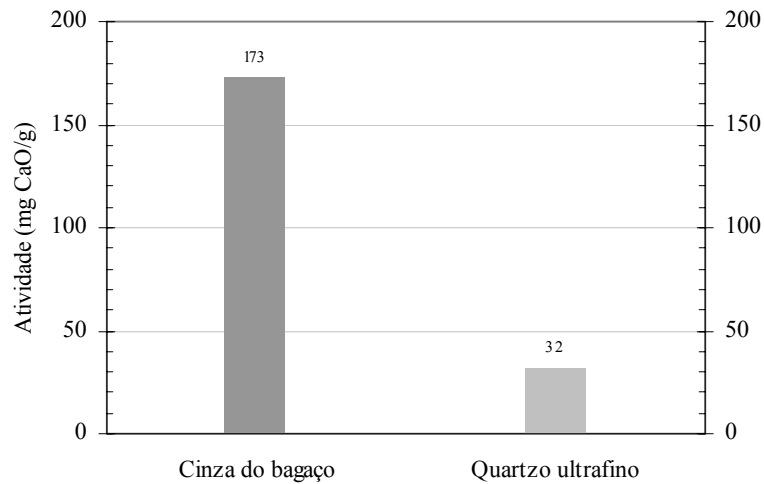


Figura 9.32 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar e do quartzo ultrafino.

A Tabela 9.6 apresenta os parâmetros químicos e físicos prescritos na NBR 12653 (1992), norma que estabelece os critérios de classificação de pozolanas no Brasil, além dos resultados obtidos para a cinza do bagaço avaliada. Observa-se que a cinza residual está em conformidade com as exigências da norma, exceto para o índice de atividade pozolânica com cal (5,2 MPa), o que indica seu potencial como aditivo mineral. Ressalta-se que o valor de índice de atividade pozolânica da cinza do bagaço selecionada para aplicação em pastas e concretos (cinza moída por 120 min em moinho vibratório) é igual a 8,5 MPa, cerca de 42% superior ao valor mínimo estipulado por norma.



Tabela 9.6 – Características químicas e físicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

	Características	NBR 12653 (1992)	Cinza do bagaço
Químicas	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	70*	90,5
	SO ₃ (%)	4,0**	–
	Teor de umidade (%)	3,0**	0,12
	Perda ao fogo (%)	10,0**	0,42
	Álcalis em Na ₂ O (%)	1,5**	0,5
Físicas	Material retido em malha de 45 µm (%)	34**	22
	IAP*** com cimento Portland (%)	75*	81
	IAP com cal (MPa)	6,0*	5,2
	Água requerida (%)	110**	100

* valor mínimo; ** valor máximo; *** IAP: índice de atividade pozolânica.

Com base nas considerações apresentadas, verifica-se que a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar apresenta elevada reatividade com cimento Portland e com cal quando comparado com aditivo mineral inerte de mesmo efeito filer. Desta forma, é possível constatar que a cinza do bagaço apresenta atividade química considerável e pode-se atribuir que sua reatividade é função tanto de efeitos físicos quanto químicos.

9.2.2. Cinza Ultrafina da Casca de Arroz

Com base nos estudos realizados com a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, a moagem da cinza residual da casca de arroz foi efetuada em moinho vibratório com carga moedora de 16,5 litros de cilindros de alumina (*cylpebs*) e 8 litros de amostra seca e homogeneizada por batelada. Os tempos de moagem selecionados foram: 8 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min e 240 min.

A Figura 9.33 apresenta os resultados dos ensaios de granulometria a laser das amostras submetidas aos diferentes tempos de moagem ultrafina. A redução de tamanho



com o aumento do tempo de cominuição é nítida, com valores de D_{80} de 38,78 μm e 5,69 μm para os tempos de moagem de 8 min e 240 min, respectivamente. Observa-se que a redução de tamanho ocorre de forma constante até 120 min de moagem. A diminuição da granulometria da cinza em virtude do aumento do tempo de moagem de 120 min para 240 min é menos expressiva. Os valores de coeficiente de não uniformidade, calculados para os diferentes produtos de moagem, variam entre 3,7 e 4,8 (Figura 9.34). De fato, todas as cinzas são mal graduadas e há uma queda significativa na eficiência da moagem quando o tempo de cominuição aumenta de 120 min para 240 min.

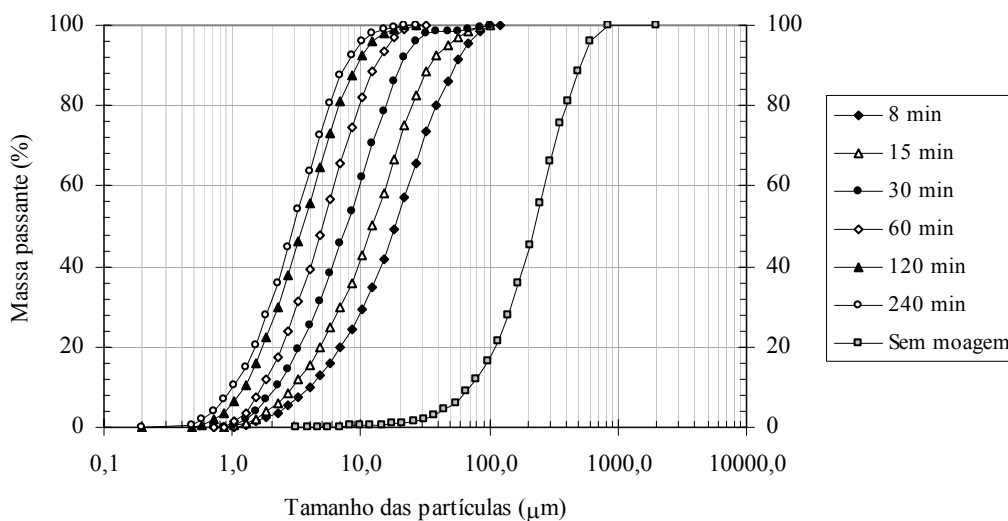


Figura 9.33 – Curvas granulométricas das amostras de cinza da casca de arroz para os diferentes tempos de moagem em moinho vibratório.

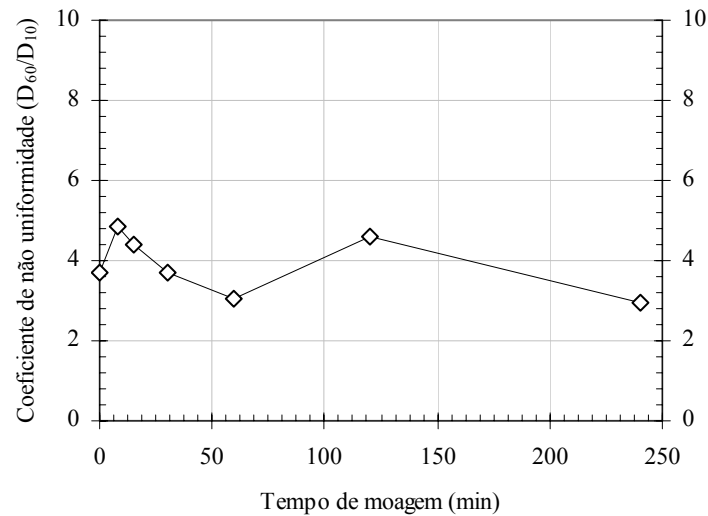


Figura 9.34 – Valores de coeficiente de não uniformidade para os diferentes produtos de moagem da cinza da casca de arroz.

Pela Figura 9.35, observa-se a variação dos parâmetros característicos das curvas granulométricas (D_{80} e D_{10}) em função dos tempos de moagem da cinza residual da casca de arroz. Constata-se que a quebra das partículas ocorre de forma similar tanto para as partículas maiores, caracterizadas pelos valores de D_{80} , quanto para as partículas menores (D_{10}). A elevada eficiência de quebra da moagem no moinho vibratório pode ser comprovada. De fato, a redução do tamanho de partículas é alta e pode ser melhor visualizada na Figura 9.36. A cinza da casca de arroz apresenta, antes da cominuição, 98% das partículas com tamanho maior que $30 \mu\text{m}$ (Figura 9.36-a). Após 120 min de moagem, obtém cinza com 92% abaixo de $10 \mu\text{m}$, dos quais 67% são menores que $5 \mu\text{m}$ (Figura 9.36-b).

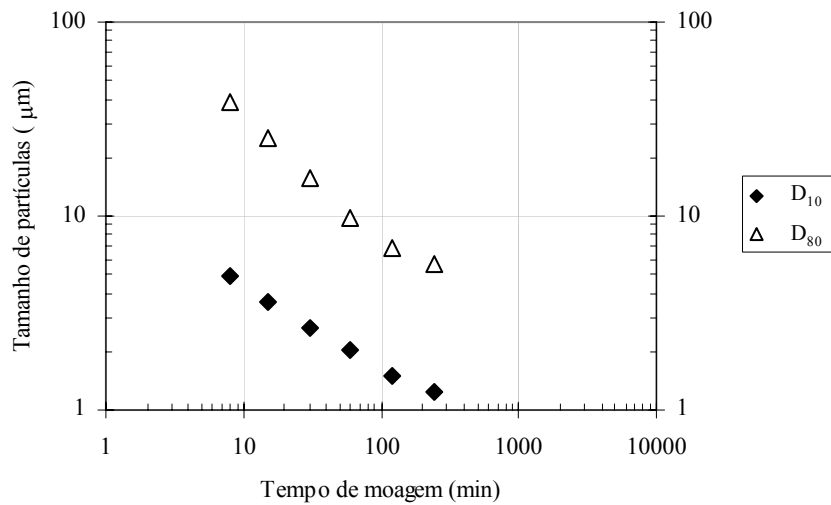


Figura 9.35 – Relação entre os tamanhos abaixo dos quais se situa 80% e 10% da massa total de cinza da casca de arroz (D_{80} e D_{10}) e os respectivos tempos de moagem.

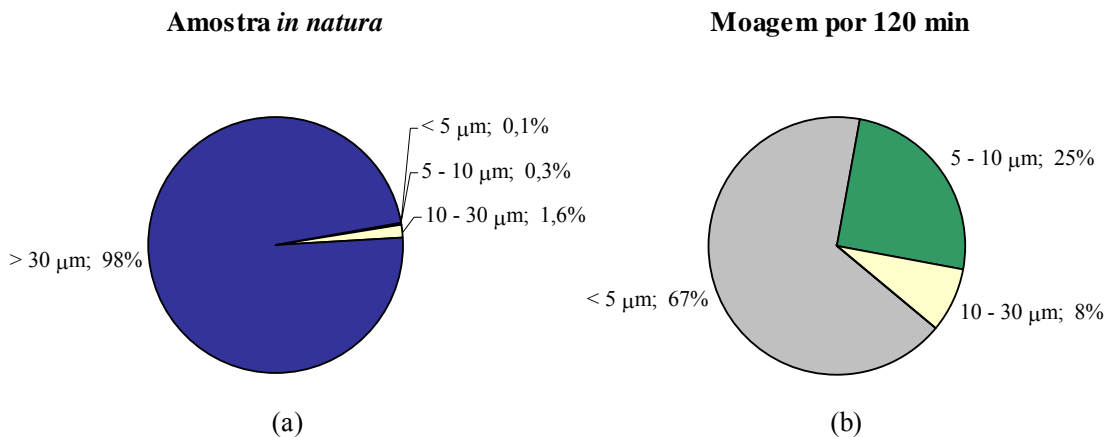


Figura 9.36 – Distribuição de partículas da cinza da casca de arroz *in natura* (a) e do produto da moagem ultrafina por 120 min (b).

Os detalhes morfológicos das cinzas da casca de arroz produzidas pelas diferentes cominuições no moinho vibratório são retratados na Figura 9.37. Pode-se observar que com 8 min de moagem a cinza ainda mantém as características da amostra *in natura*, ou seja, distribuição granulométrica variada e partículas com estrutura celular porosa. Com tempos de moagem superiores a 15 min não são observadas mudanças na morfologia das partículas, apesar da significativa redução dos tamanhos.

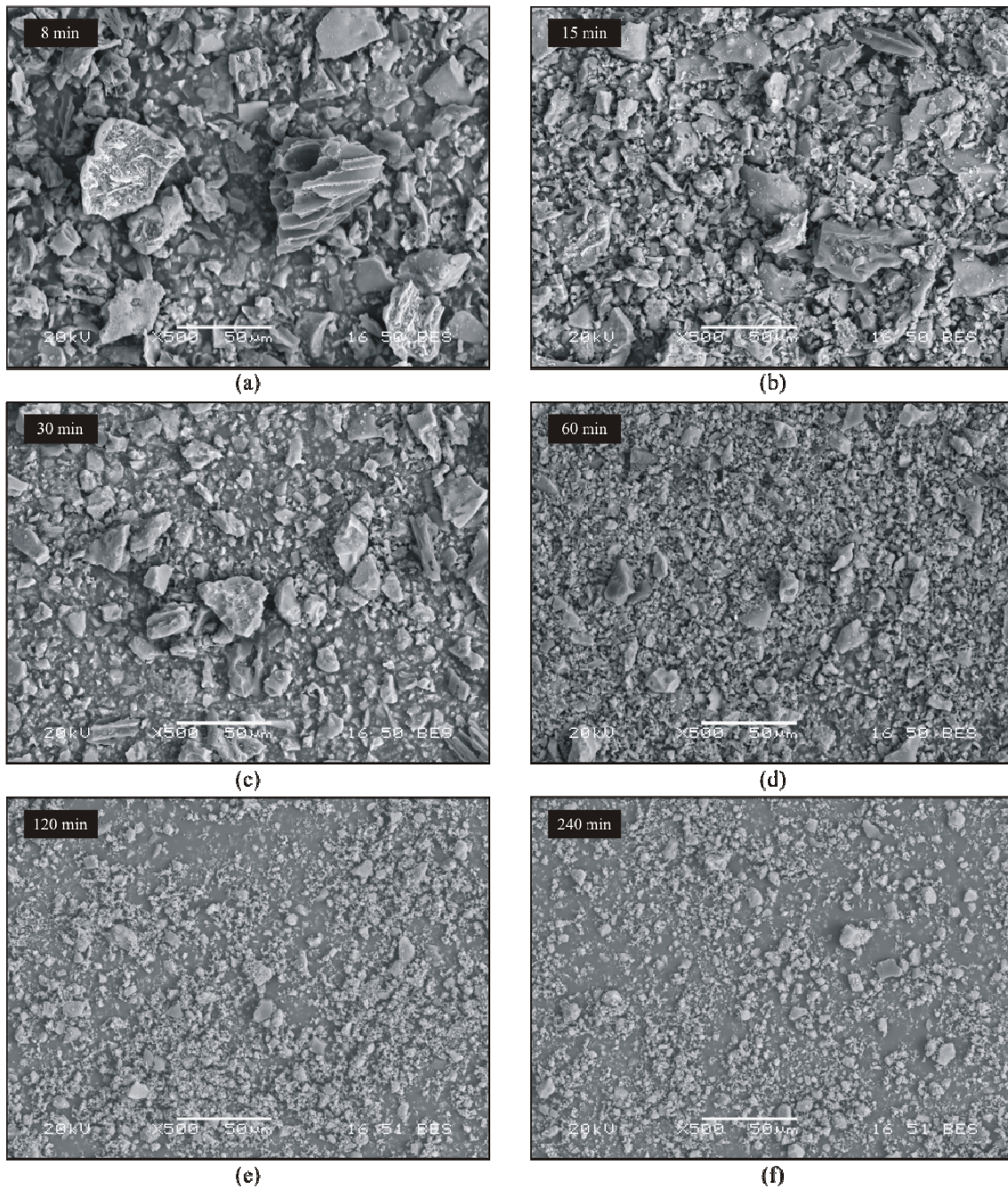


Figura 9.37 – Detalhes morfológicos das cinzas da casca de arroz produzidas nos seguintes tempos de moagem: 8 min (a), 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d), 120 min (e) e 240 min (f). (Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 500 vezes).



De acordo com os valores de superfície específica (B.E.T.), ilustrados na Figura 9.38, pode-se verificar com maior acurácia o papel que a moagem mecânica desempenha na mudança das características físicas das partículas de cinza da casca de arroz. O valor de superfície específica reduz de 42.738 m²/kg, para a cinza *in natura*, para o valor mínimo de 30.295 m²/kg para o produto da moagem efetuada por 30 min. Essa queda inicial pode ser atribuída ao colapso da estrutura celular com elevada porosidade interna da cinza (BUI *et al.*, 2005) com a moagem que, possivelmente, impede o alcance de poros antes acessíveis às moléculas de nitrogênio. A partir de 30 min, os valores de superfície específica aumentam à medida que o período de cominuição também aumenta, em decorrência da formação de novas superfícies.

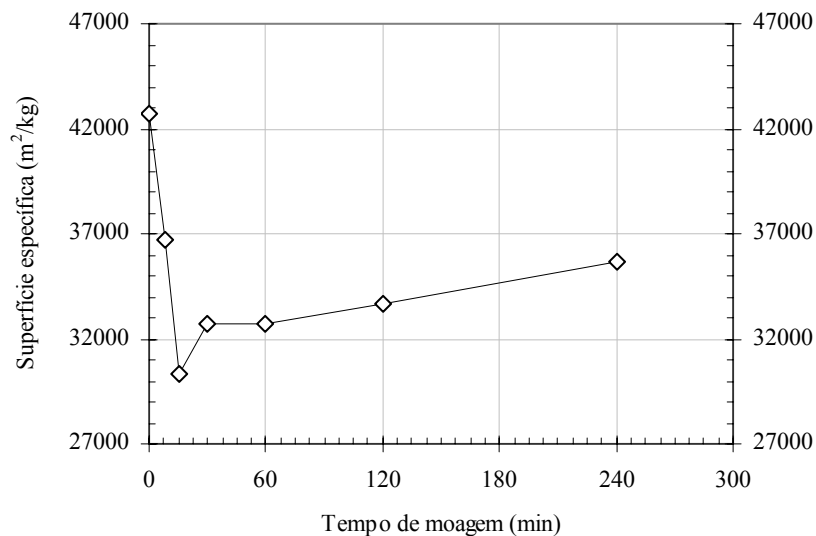


Figura 9.38 – Valores de superfície específica (B.E.T.) para as diferentes cinzas da casca de arroz produzidas.

Ao contrário da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, a cinza da casca de arroz não obedece a Lei de Rittinger de cominuição, para as condições de moagem estudadas. Ou seja, não há boa correlação entre os valores de D₈₀ e superfície específica, como pode ser verificado na Figura 9.39 (coeficiente de determinação igual a 50%). Provavelmente, este comportamento deve-se à morfologia original das partículas da



cinza, com elevada superfície específica, e à ausência de contaminação da cinza por quartzo.

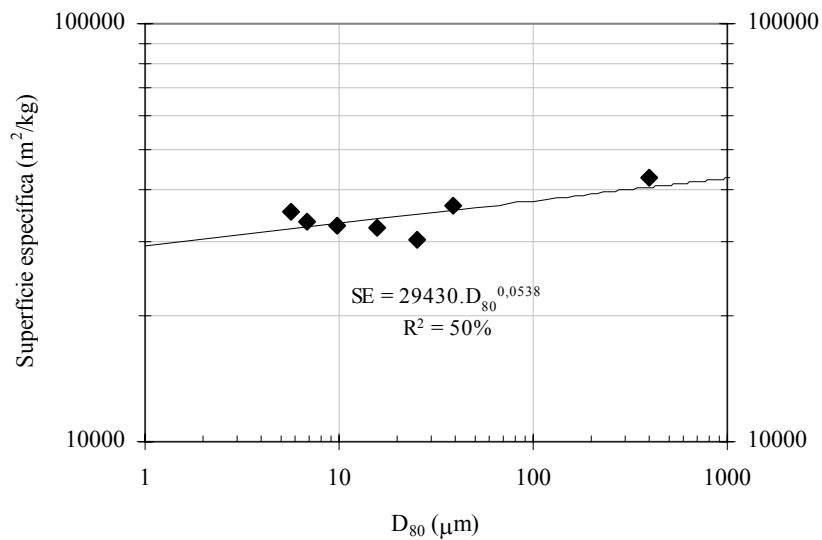


Figura 9.39 – Relação entre os valores de D_{80} e superfície específica (SE) da cinza da casca de arroz submetida à moagem ultrafina.

A Tabela 9.7 apresenta os valores médios de resistência à compressão das argamassas, confeccionadas para o cálculo dos índices de atividade pozolânica com cimento Portland, relativos às diferentes cinzas da casca de arroz. Como pode ser observado na Figura 9.40, a cinza da casca de arroz é muito reativa e o valor mínimo estabelecido na NBR 12653 (1992) é suplantado com apenas 8 min de moagem. Como esperado, os maiores valores de atividade pozolânica são obtidos para os tempos mais longos de moagem. Entretanto, não há diferença expressiva entre os valores de índice de atividade ao se comparar as cinzas obtidas após 120 min e 240 min de moagem.



Tabela 9.7 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com cinzas da casca de arroz.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Superplastificante (%)**	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	–	226
Moagem ultrafina				
8 min	30,25	4,5	0,18	220
15 min	35,23	2,7	0,15	221
30 min	36,21	2,2	0,12	220
60 min	36,52	0,8	0,12	222
120 min	41,10	2,1	0,15	220
240 min	41,77	2,3	0,18	220

* média de 4 determinações; ** valor relativo à massa de cimento da argamassa de referência.

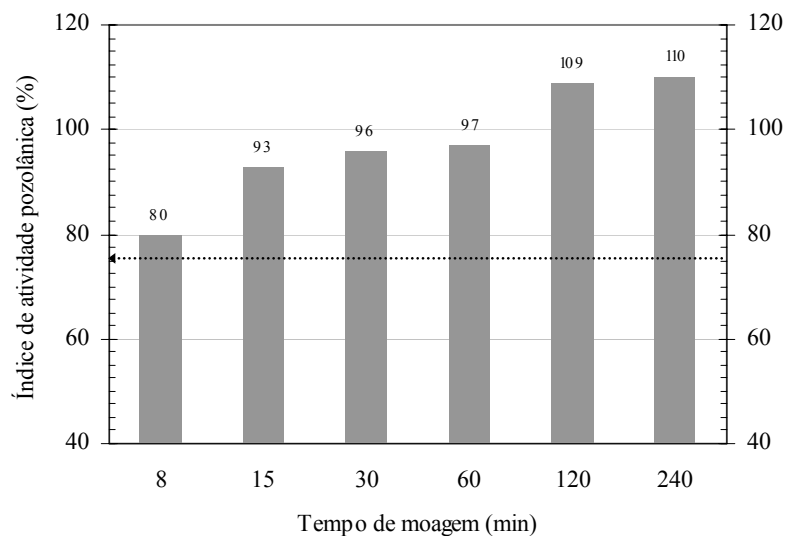


Figura 9.40 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas da casca de arroz produzidas por moagem ultrafina. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

A Figura 9.41 apresenta os resultados da avaliação da atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado. Constata-se que a moagem vibratória proporcionou a elevação dos valores de atividade química. Todos as cinzas apresentam atividade



química entre 543 mg/g e 734 mg/g, valores significativamente superiores ao mínimo consumo de CaO, estipulado em 330mg/g (RAVERDY *et al.*, 1980). As cinzas de maior reatividade são as produzidas com moagem de 120 min e 240 min, tempos que não apresentam valores de atividade diferentes entre si.

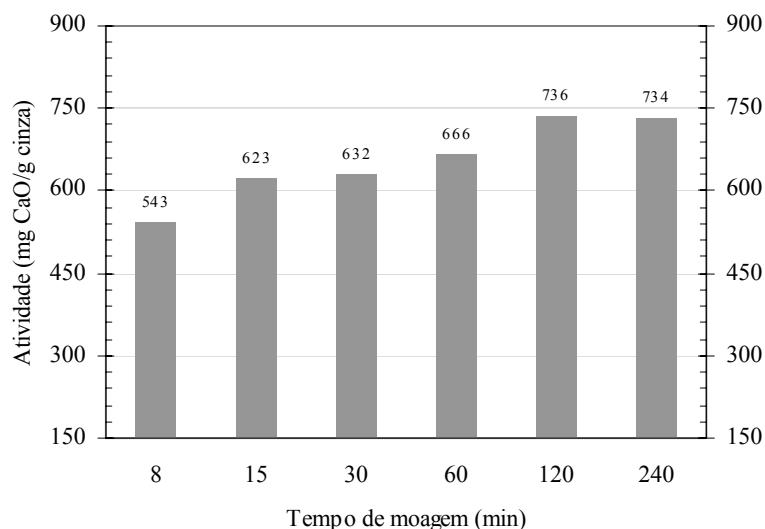


Figura 9.41 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das cinzas da casca de arroz.

Os valores de atividade pozolânica medidos nos ensaios mecânicos e químicos, para os diferentes tempos de moagem e os valores próprios de superfície específica, são apresentados na Figura 9.42 e na Figura 9.43, respectivamente. Observa-se boa correlação entre os valores de superfície específica e de atividade pozolânica das cinzas. Com exceção da superfície específica da cinza obtida com 8 min de moagem, aos materiais com maior atividade associam-se valores de superfície específica maiores.

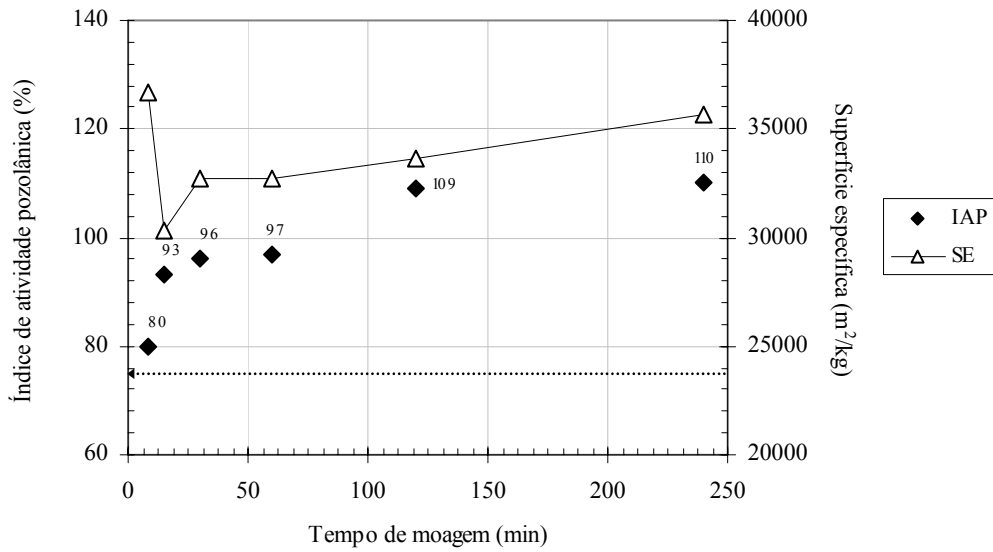


Figura 9.42 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) e superfície específica (SE) das cinzas da casca de arroz. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

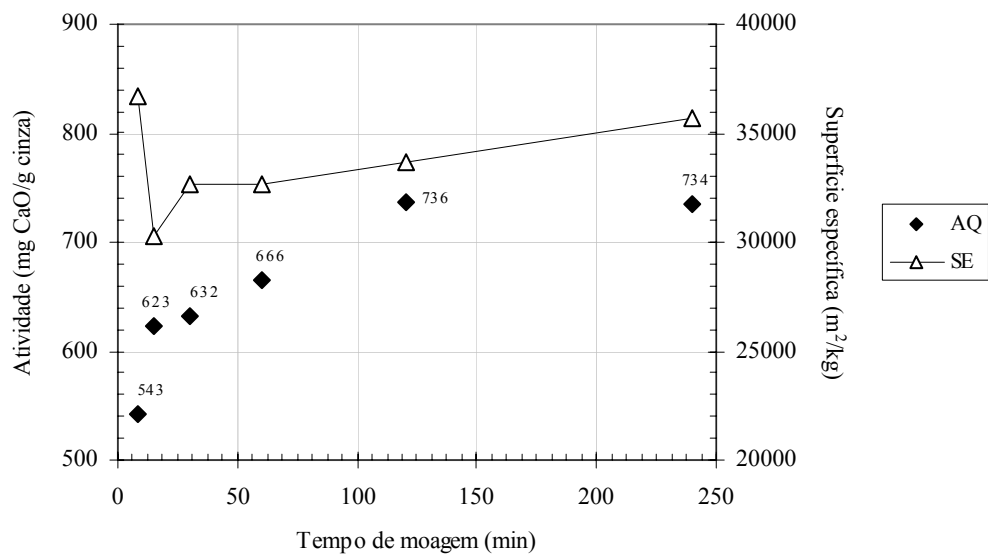


Figura 9.43 – Valores de atividade pozolânica (AQ) e superfície específica (SE) das cinzas da casca de arroz.

Com o objetivo de estimar o consumo de energia elétrica na moagem da cinza residual, utilizou-se a Terceira Lei da Cominuição (Lei de Bond). O valor do índice de trabalho da cinza residual da casca de arroz, 15,47 kWh/t para classificação na peneira



325 (45 μm), é significativamente menor que o determinado para a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar (36,74 kWh/t). Esta discrepância pode ser atribuída a ausência de partículas de quartzo de expressiva dureza na composição da cinza da casca de arroz.

Os valores apresentados na Figura 9.44 referem-se a configurações de moagem a seco em moinho de bolas com operação em circuitos aberto e fechado realizadas para a cinza residual da casca de arroz. Desta forma, pelo modelo proposto, a diferença entre as moagens em circuito aberto e fechado intensifica-se quando tamanhos de partícula muito reduzidos são requeridos. Para o alcance de D_{80} em torno de 6,8 μm , tamanho equivalente ao alcançado na moagem por 120 min no moinho vibratório, cerca de 250 kWh/t seria necessário para moagem em circuito aberto. Caso a cominuição fosse efetuada em circuito fechado, esse consumo seria aproximadamente igual a 150 kWh/t. Para o alcance de um D_{80} equivalente ao obtido na moagem vibratória da cinza por 240 min (5,69 μm), os valores de consumo energético seriam aproximadamente iguais a 180 kWh/t e 310 kWh/t, para os circuitos fechado e aberto, respectivamente.

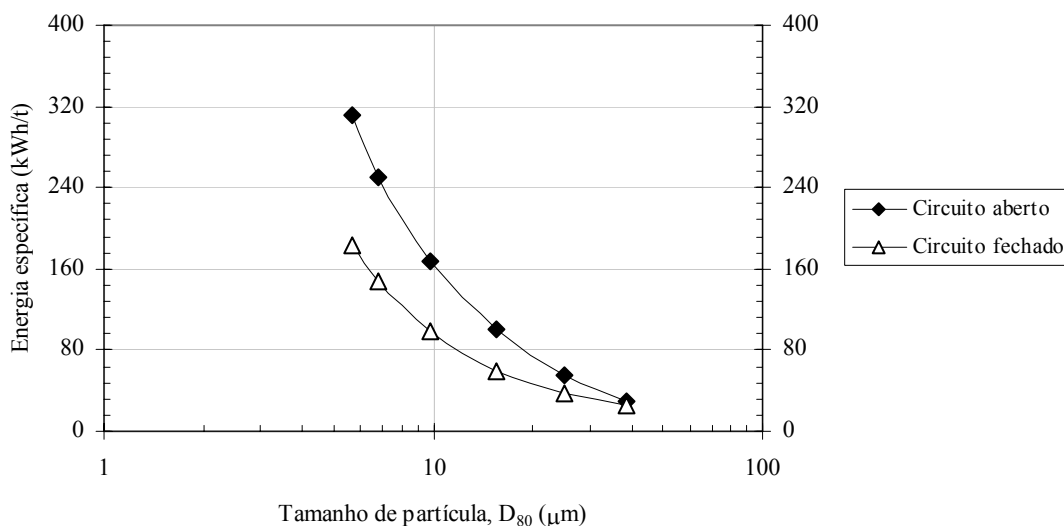


Figura 9.44 – Consumo de energia estimado pela Lei de Bond para moagem da cinza da casca de arroz em moinho de bolas, em circuitos aberto e fechado.



Os estudos desenvolvidos indicam que a moagem ultrafina confere alta atividade pozolânica à cinza residual da casca de arroz. As moagens efetuadas por períodos de 120 min e 240 min conduzem às cinzas com valores mais elevados de atividade pozolânica, tanto na avaliação por método mecânico quanto por método químico. Contudo, a julgar pelos resultados de consumo de energia elétrica obtidos pelo modelo de Bond, a obtenção de cinza com granulometria equivalente à obtida na moagem vibratória por 120 min é significativamente menos onerosa. Por isso, optou-se pela cinza produzida após 120 min de moagem para a aplicação em pastas e concretos. O ensaio de índice de atividade pozolânica com cal para a cinza da casca de arroz selecionada é igual a 11,8 MPa, valor expressivamente superior ao mínimo (6,0 MPa) estipulado pela NBR 12653 (1992).

9.3. Cinzas Controladas da Casca de Arroz e do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Além da micronização das partículas, o elevado teor de sílica é um fator determinante para a reatividade das cinzas agroindustriais. No entanto, a atividade pozolânica do material depende da forma estrutural da sílica, como visto no Item 3.3. Com isso, em função das condições de queima adotadas, cinzas com diferentes reatividades podem ser geradas. Fatores como temperatura de queima, taxa de aquecimento, patamar de queima (tempo de residência) e ambiente de queima (disponibilidade de oxigênio) são responsáveis pela atividade pozolânica da cinza, já que são intervenientes no teor de carbono remanescente.

Desta forma, nesta etapa objetivou-se a produção, em escala laboratorial, de cinzas altamente reativas com baixo teor de carbono através da otimização do processo de queima da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar. As cinzas foram produzidas com diferentes tratamentos térmicos em forno mufla com medidor de consumo de energia elétrica acoplado (Figura 9.45). O forno resistivo em questão possui dois



orifícios, um na parte superior (40 mm de diâmetro) e outro na lateral (10 mm de diâmetro), que possibilitam fluxo contínuo de ar durante a queima. A relação entre os volumes de amostra e da câmara interna do forno (110 dm³) foi mantida constante em 0,036 para todas as queimas. Com isso, os valores de massa de casca de arroz e bagaço de cana utilizados foram iguais a 570 g e 430 g, respectivamente.

Foram empregados tempos de residência de 3 e 6 horas e temperaturas iguais a: 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C. O resfriamento das cinzas, da temperatura máxima até a temperatura ambiente, foi realizado dentro do forno por período de tempo em torno de 8 horas. Neste trabalho, entende-se por temperatura de queima a temperatura da câmara interna do forno e não a temperatura a qual o grão está sujeito durante a queima. A temperatura real de queima da casca de arroz é extremamente difícil de ser mensurada em razão do ambiente de queima variável e da presença de agentes catalisadores, como íons alcalinos.

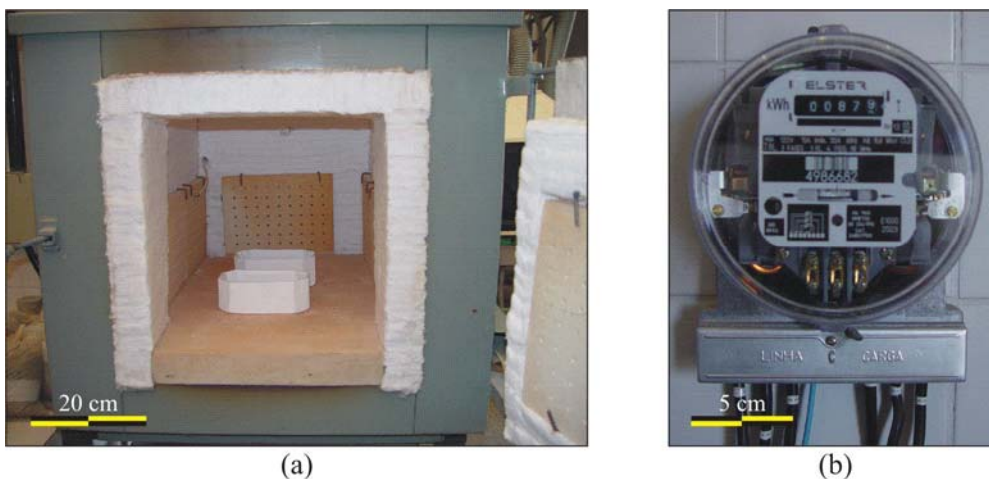


Figura 9.45 – Forno tipo mufla utilizado na produção das cinzas (a) e, em detalhe, o medidor de energia elétrica acoplado ao forno (b).

Como a atividade pozolânica das cinzas é função da ação conjunta de um grande número de variáveis, a avaliação da influência das condições de queima na reatividade das cinzas foi feita a partir de ensaios de difração de raios X, perda ao fogo, superfície



específica, índice de atividade pozolânica e atividade química (Chapelle modificado). As cinzas foram submetidas à cominuição em moinho de bolas planetário, PM-4 da Restch (Figura 9.46-a), operando continuamente a 300 rpm, com grau de enchimento de 25%, preenchimento de vazios de 66% e tempo de moagem de 2 min. Foram empregados dois jarros de ágata (99% de SiO_2) com volume de 50 ml e 19 corpos moedores de ágata (10 mm de diâmetro) por jarro (Figura 9.46-b-c).

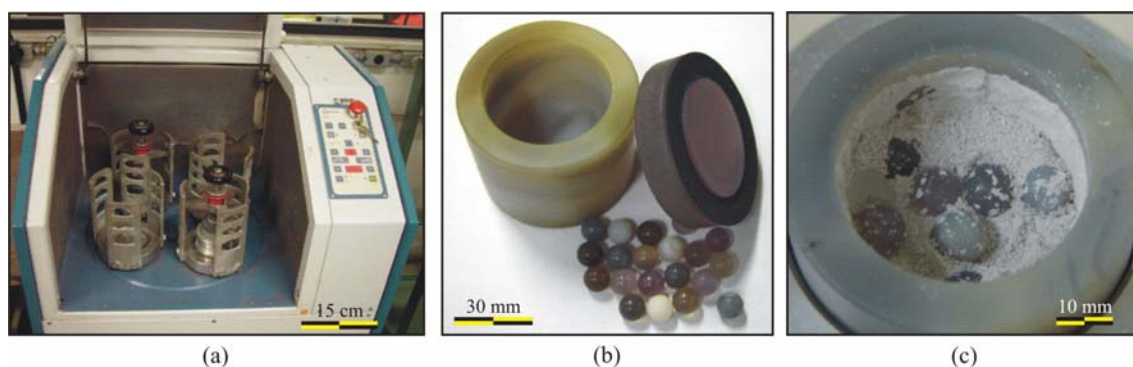


Figura 9.46 – Moinho planetário utilizado na moagem de homogeneização (a), vaso e corpos moedores de alumina (b) e amostra após moagem por 2 min (c).

9.3.1. Cinza Controlada da Casca de Arroz

Após a caracterização da casca de arroz utilizada como matéria-prima (Item 8.1), os diferentes tratamentos térmicos foram aplicados. A Figura 9.47 ilustra os detalhes morfológicos da cinza da casca de arroz gerada pela queima a 700°C durante 3 horas, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Conforme detalhe apresentado na Figura 9.47-b, pode-se observar a estrutura celular e altamente porosa resultante da queima.

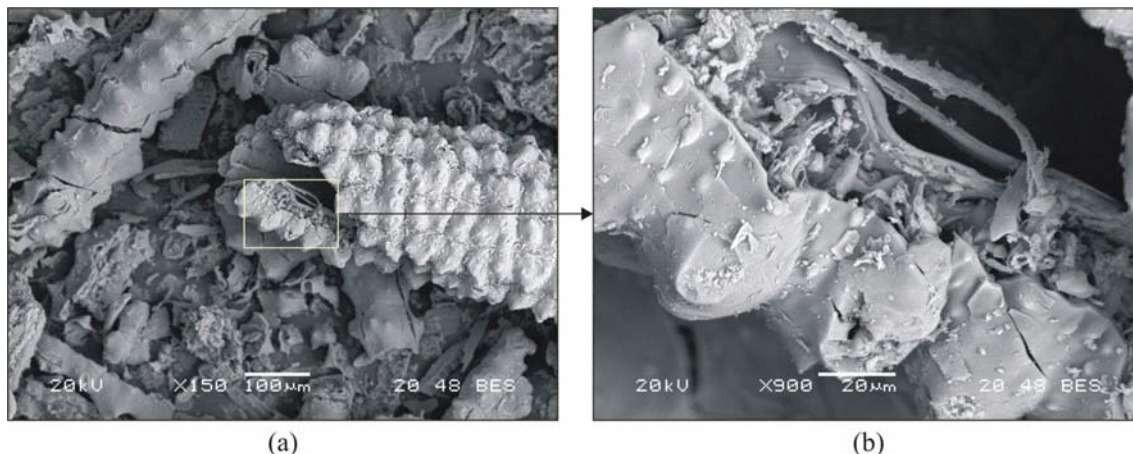


Figura 9.47 – Morfologia da cinza da casca de arroz produzida a 700°C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min (a) e, em detalhe, sua estrutura celular porosa (b). (Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 150 e 900 vezes).

Os valores de consumo de energia elétrica medidos durante cada queima são apresentados na Figura 9.48. Os resultados variam de 10,2 kWh/kg a 39,3 kWh/kg e de 16,1 kWh/kg a 54,9 kWh/kg para os tempos de residência de 3 h e 6 h, respectivamente. Observa-se que os valores de consumo de energia verificados para as queimas por períodos de 3 horas equivalem a 70% dos valores apresentados para as queimas realizadas em 6 horas. Cabe salientar que os valores de energia elétrica específica apresentados têm importância apenas em escala laboratorial, pois a utilização de fornos elétricos em plantas industriais para geração de pozolanas seria inviável em virtude do dispendioso consumo energético.

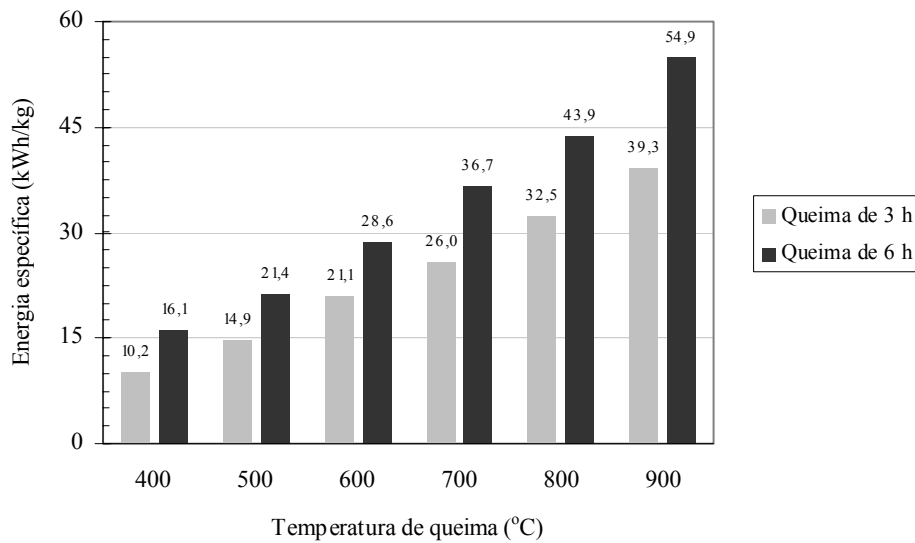


Figura 9.48 – Consumo de energia elétrica durante as diferentes queimas efetuadas em forno mufla.

A Figura 9.49 e a Figura 9.50 apresentam os difratogramas de raios X para as cinzas produzidas nas temperaturas de queima 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C e tempos de residência de 3 h e 6 h, respectivamente. Os resultados indicam que a sílica presente nas cinzas mantém-se predominantemente no estado amorfo para os dois tempos de residência estudados e que a cristalização da sílica, sob a forma de cristobalita, ocorre somente a partir de 800°C. Resultados semelhantes foram encontrados por IBRAHIM e HELMY (1981). Não há, portanto, diferenças significativas entre os tratamentos térmicos adotados no que se refere ao estado estrutural da sílica, exceto a queima conduzida à 900°C. Neste caso, ocorrem concomitantemente fases amorfas e cristalinas e os picos relativos à cristobalita encontram-se mais bem definidos para o tempo de residência de 6 h. Para as queimas efetuadas nas demais temperaturas não há diferenças com relação ao tempo de residência.

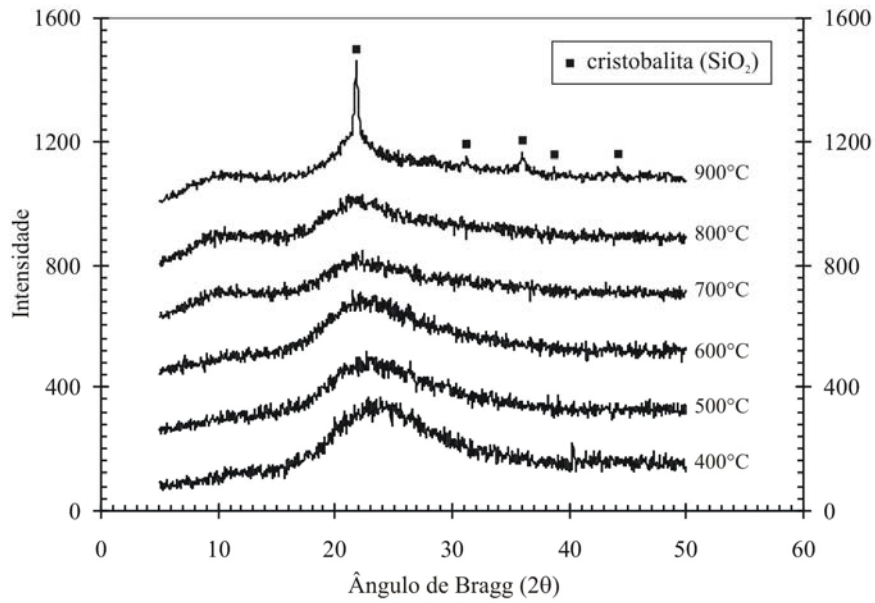


Figura 9.49 – Difratomogramas de raios X das cinzas produzidas com tempo de residência de 3 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas entre 400°C e 900°C.

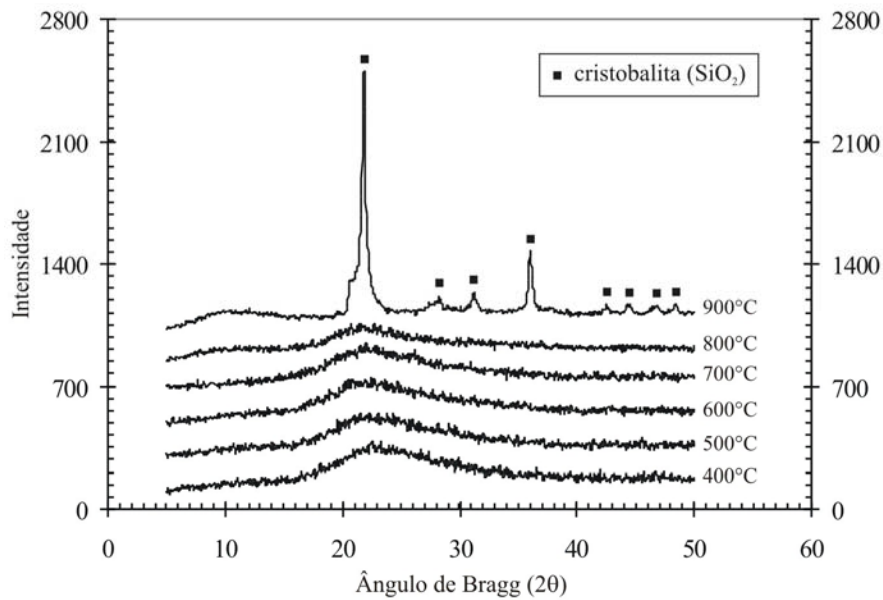


Figura 9.50 – Difratomogramas de raios X das cinzas produzidas com tempo de residência de 6 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas entre 400°C e 900°C.



As amostras de casca de arroz submetidas aos tratamentos térmicos apresentados originaram cinzas com diferentes colorações. De acordo com HOUSTON (1972), a coloração da cinza da casca de arroz é função do teor de carbono presente na amostra. Assim, as cinzas de coloração escura apresentam alto conteúdo de carbono em sua constituição, enquanto as de cor branca ou levemente rosada possuem teores muito baixos de carbono. A Figura 9.51 mostra, pelas mudanças de coloração, a redução do teor de carbono presente na cinza proporcionada pelos diferentes tratamentos térmicos com tempo de residência de 3 h. A cinza da casca de arroz queimada a 400°C, ao contrário das queimadas em outras temperaturas, apresenta cor preta (Figura 9.51-a), indicativa de processo de queima não eficiente na remoção de carbono. A partir da temperatura de queima de 500°C, há variação gradual da coloração em consequência da perda de carbono (Figura 9.51-b-f).

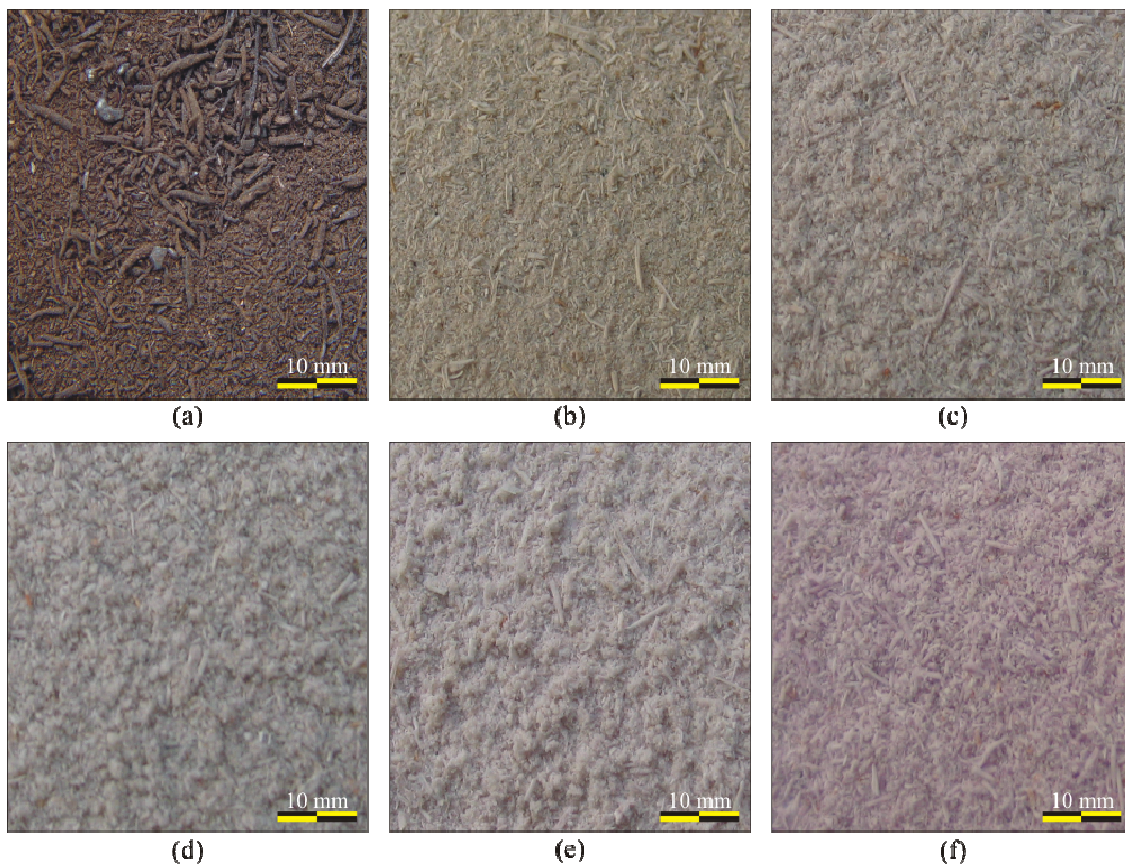


Figura 9.51 – Coloração típica das cinzas da casca de arroz produzidas com taxa de aquecimento de 10°C/min, tempo de residência de 3 h e temperaturas de queima de 400°C (a), 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e) e 900°C (f).

Os resultados de perda ao fogo para a casca de arroz *in natura* e para as cinzas produzidas pelos diferentes tratamentos térmicos são apresentados na Figura 9.52, onde percebe-se que, de fato, as cinzas apresentam distintos teores de carbono remanescentes. Reduções significativas nos valores de perda ao fogo podem ser verificadas com o aumento da temperatura. Para o tratamento térmico a 400°C, os valores de perda ao fogo são elevados, correspondendo a 47,5% e 17,5% para os tempos de residência de 3 h e 6 h, respectivamente. Para as queimas a 500°C, as reduções nos valores de perda ao fogo são significativas e iguais a 6,9% e 4,7% para os tempos de residência de 3 h e 6 h, respectivamente. Nas cinzas obtidas com temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, a perda ao fogo é sempre inferior a 3,5%, independente do tempo de residência utilizado.

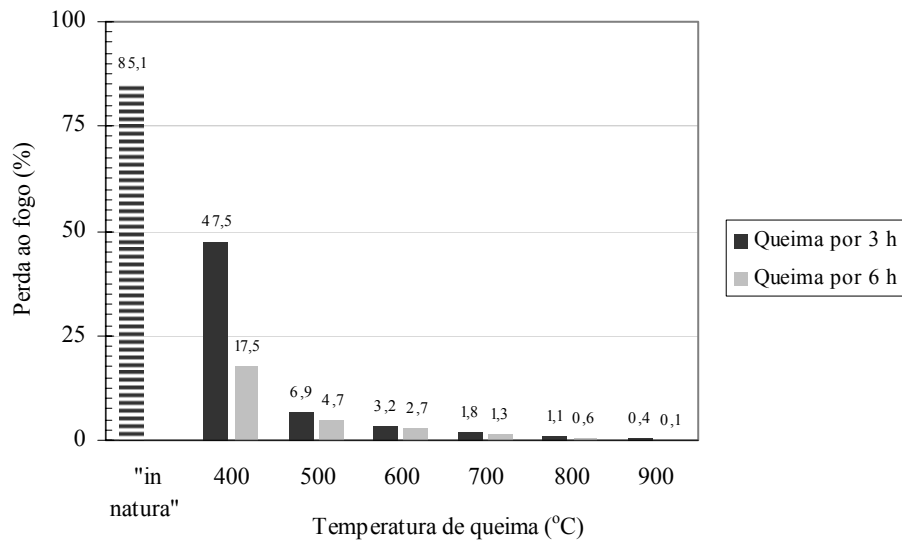


Figura 9.52 – Valores de perda ao fogo apresentados pela casca de arroz in natura e pelas cinzas produzidas com diferentes temperaturas de queima (400°C – 900°C) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A NBR 12653 (1992) aponta perda ao fogo máxima de 6% para pozolanas, mesmo valor apontado por MALHOTRA e MEHTA (1996) como necessário para homogeneizar a cinza da casca de arroz e, desta forma, torná-la mais competitiva comercialmente. De acordo com estes critérios e para as condições de queima adotadas, somente não atendem às especificações as cinzas geradas a 400°C, para os dois tempos de exposição investigados, e a 500°C com tempo de residência de 3 horas. A julgar pelos resultados descritos até o momento, selecionou-se o tempo de residência de 3 horas como o mais adequado e de menor consumo de energia (em escala laboratorial). Portanto, a escolha da temperatura ótima de queima foi efetuada com queimas com patamar único e tempo de residência de 3 h.

Após a definição do tempo de residência, as amostras foram submetidas à moagem em moinho planetário para equiparação das granulometrias. A Figura 9.53 mostra as curvas granulométricas das cinzas, produzidas sob diferentes condições de queima, em comparação com a granulometria do cimento Portland. A Tabela 9.8



apresenta os tamanhos de partículas D_{10} , D_{50} , D_{80} e D_{90} das cinzas, valores que atestam suas semelhanças granulométricas.

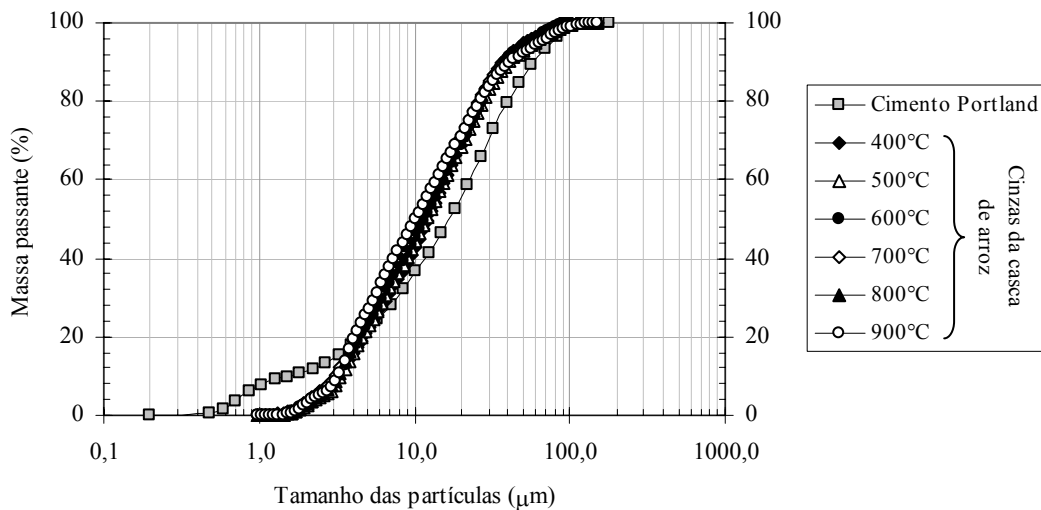


Figura 9.53 – Curvas granulométricas do cimento Portland e das cinzas da casca de arroz produzidas nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.

Tabela 9.8 – Valores dos parâmetros característicos D_{10} , D_{50} , D_{80} e D_{90} para as cinzas da casca de arroz produzidas em diferentes temperaturas de queima.

Temperatura (°C)	Tamanho de partículas (μm)			
	D_{10}	D_{50}	D_{80}	D_{90}
400	3,36	13,05	26,58	39,43
500	3,60	12,71	28,05	43,60
600	3,47	12,34	27,75	43,56
700	3,34	11,26	26,26	40,54
800	3,47	10,99	26,30	40,65
900	3,49	10,76	26,63	44,57

A perda progressiva de carbono com o aumento da temperatura proporciona acréscimos nos valores de massa específica como atesta a Figura 9.54. A cinza produzida a 400°C, por exemplo, apresenta massa específica de 1.855 kg/m³, uma vez que é elevado o teor de carbono residual na amostra (perda ao fogo de 47,5%). À



medida que a temperatura de geração da cinza aumenta, a massa específica também cresce, alcançando o valor de 2.305 kg/m^3 para a cinza gerada a 900°C (perda ao fogo de 0,4%). Este valor de massa específica é próximo de 2.320 kg/m^3 , apresentado pela cristobalita em estado puro (JCPDS, 1995). Os valores de perda ao fogo e massa específica das cinzas da casca de arroz apresentam excelente correlação, com índice de determinação de 99% (Figura 9.55).

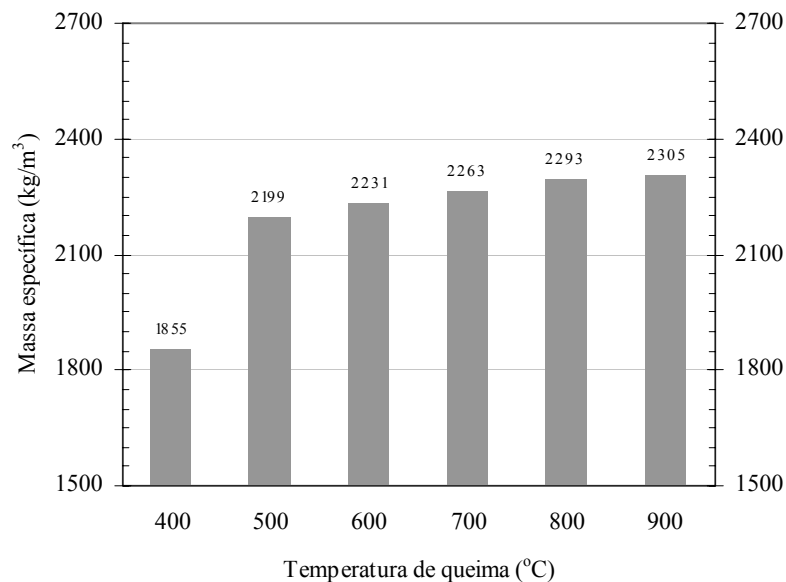


Figura 9.54 – Influência da temperatura de queima na massa específica das cinzas produzidas com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e tempo de residência de 3 horas.

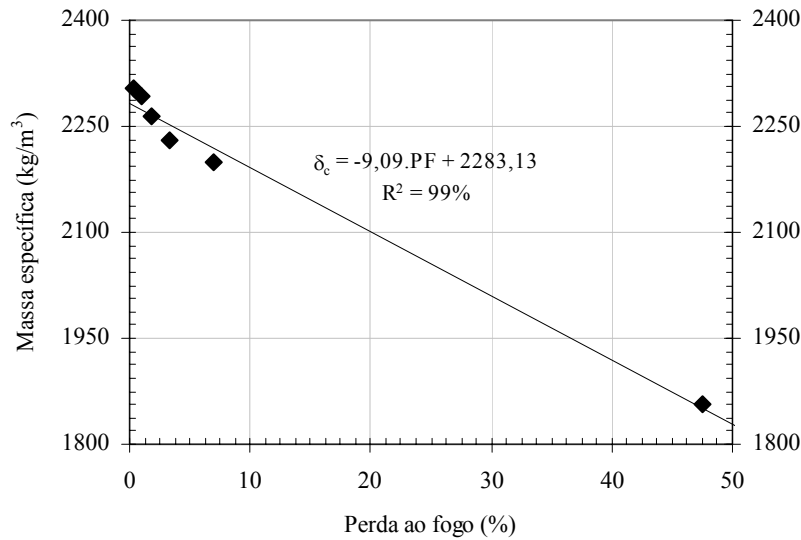


Figura 9.55 – Relação entre os valores de perda ao fogo (PF) e massa específica (δ_c) das cinzas da casca de arroz produzidas com queimas controladas.

Em função dos diferentes teores de carbono, e também do arranjo estrutural da sílica, as cinzas apresentam valores de superfície específica (B.E.T.) bem distintos, que variam de 6.200 m²/kg a 83.900 m²/kg (Figura 9.56), apesar das granulometrias similares. Estes resultados atestam a influência das condições de queima na superfície específica das cinzas. O aumento da temperatura de queima diminui a microporosidade das partículas e, por conseguinte, os valores de superfície específica, conforme já verificado por BARTHA e HUPPERTZ (1974). É importante destacar que a elevada superfície específica da cinza produzida a 400°C pode ser atribuída ao seu alto teor de carbono (47,53%). As cinzas produzidas a 500°C, 600°C e 700°C também apresentam valores elevados de superfície específica, em torno de 40.000 m²/kg. Uma queda acentuada é verificada para a cinza de 800°C, sendo mais pronunciada para a amostra produzida a 900°C, que apresenta superfície específica de 6.210 m²/kg, provavelmente em virtude do colapso de sua estrutura porosa ocorrido durante a queima. Ressalta-se que a formação da cristobalita por si só reduz significativamente a superfície específica das partículas em consequência do crescimento dos cristais (HANAFI *et al.*, 1980).

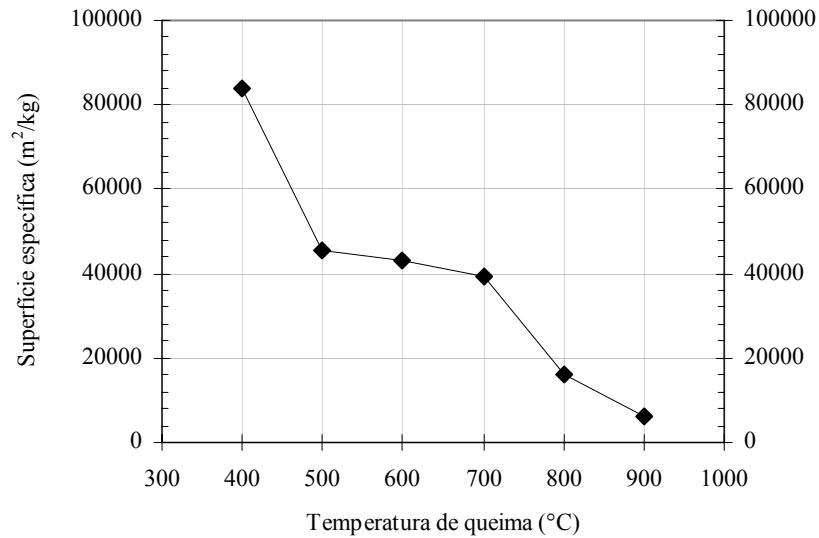


Figura 9.56 – Valores de superfície específica (B.E.T.) das amostras de cinza da casca de arroz.

A Tabela 9.9 mostra os valores médios de resistência à compressão de argamassas empregadas no cálculo dos índices de atividade pozolânica com cimento Portland indicados na Figura 9.57. As diferentes cinzas apresentam índice de atividade pozolânica superior ao valor mínimo (75%) estipulado pela NBR 12653 (1992). Destaca-se o valor alcançado para a cinza da casca de arroz produzida a 600°C, superior a 100%. Como as cinzas apresentam granulometrias semelhantes, as diferenças nos valores de atividade pozolânica podem ser atribuídas, principalmente, às reatividades distintas decorrentes dos tratamentos térmicos específicos.



Tabela 9.9 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com cinzas da casca de arroz.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Superplastificante (%)**	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	–	226
Temperatura de queima (°C)				
400	33,27	3,6	0,18	220
500	37,27	1,0	0,10	225
600	39,04	3,0	0,10	222
700	35,97	2,2	0,10	225
800	33,37	1,0	0,10	230
900	31,14	1,5	0,10	220

* média de 4 determinações; ** valor relativo à massa de cimento da argamassa de referência.

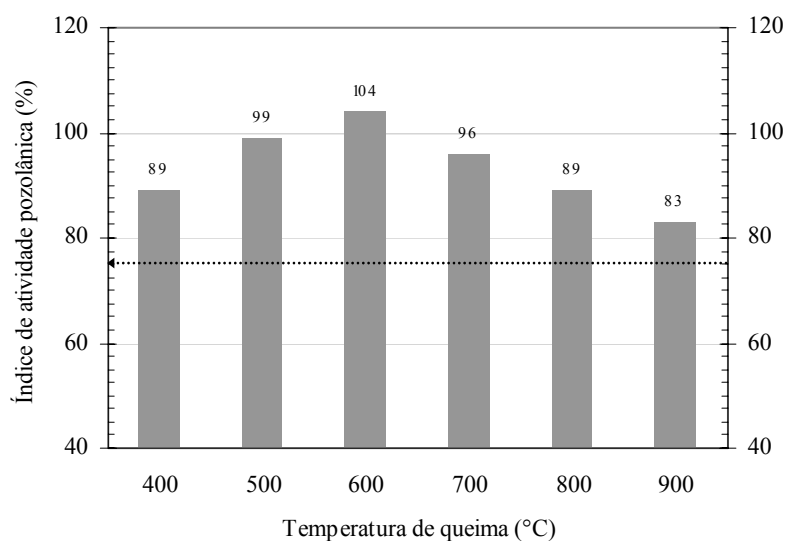


Figura 9.57 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das amostras de cinza da casca de arroz. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

De modo similar ao que foi verificado pelo ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland, na avaliação da atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado (Figura 9.58) constata-se que as cinzas produzidas com



temperaturas de queima de 400°C, 500°C, 600°, 700° e 800°C apresentam elevada reatividade. Os valores de fixação de CaO situam-se na faixa de 388 a 426 mg/g e são significativamente superiores ao mínimo de 330 mg/g, sugerido por RAVERDY *et al.* (1980). A cinza produzida à 900°C apresenta baixa atividade química (103 mg/g), embora pelo método mecânico ainda apresente índice de atividade pozolânica igual a 83%.

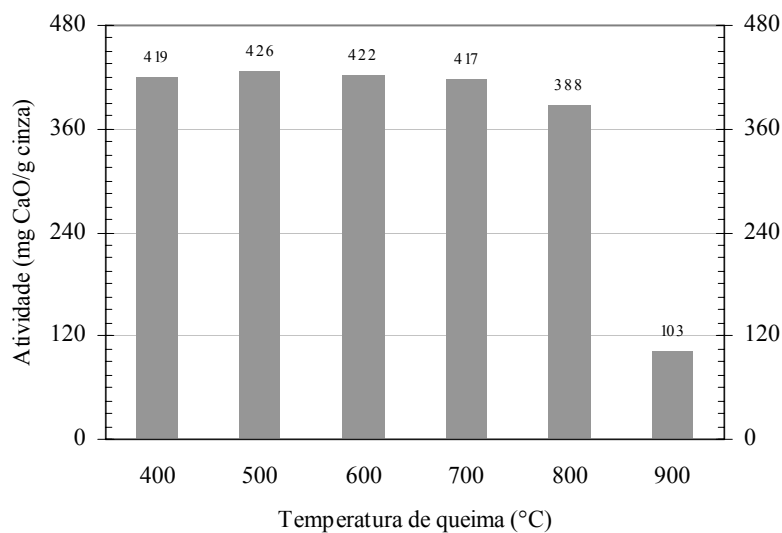


Figura 9.58 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das amostras de cinza da casca de arroz.

Na Figura 9.59 e na Figura 9.60 são apresentados os valores de índice de atividade pozolânica e atividade química, respectivamente, em conjunto com os valores de superfície específica das diferentes cinzas obtidos. Não há correlação direta entre as grandezas analisadas, principalmente em razão dos valores variados de perda ao fogo e da estrutura da sílica, também variável em razão das condições de queima. Contudo, constata-se que para as cinzas com perda ao fogo menor que 6% (600°C – 900°C), a redução de superfície específica é seguida de diminuição dos valores de atividade obtidos nas duas metodologias de ensaio. O colapso da estrutura porosa e a cristalização



progressiva da sílica proporcionam decréscimo nos valores de superfície específica da cinza e, conseqüentemente, reduzem sua reatividade.

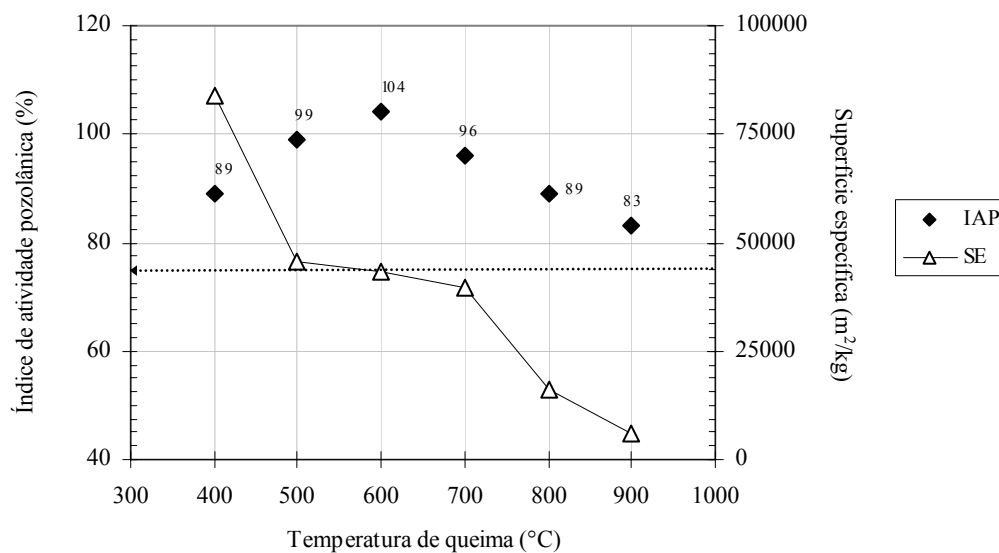


Figura 9.59 – Valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (SE) das amostras de cinza da casca de arroz. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

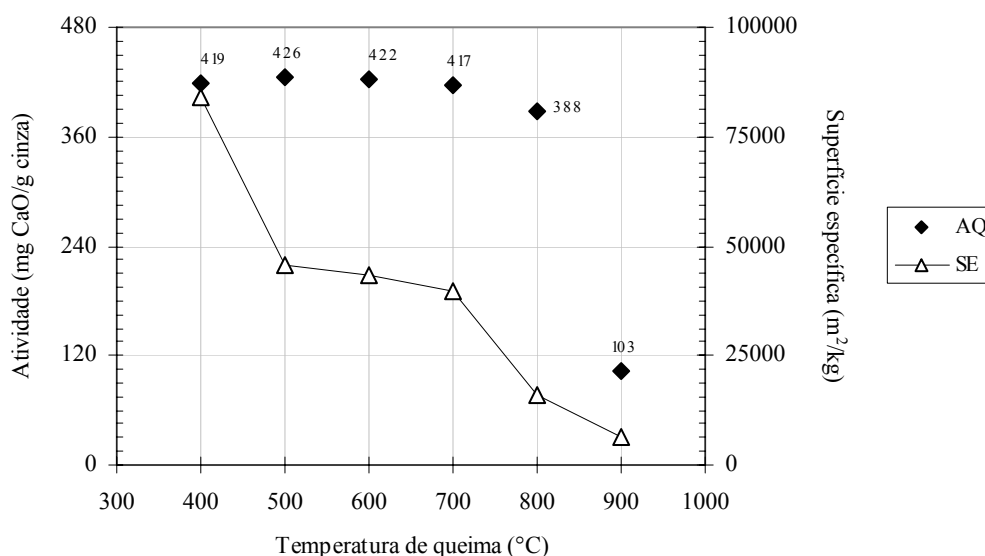


Figura 9.60 – Valores de atividade pozolânica (AQ) e superfície específica (SE) das amostras de cinza da casca de arroz.

A análise em conjunto dos resultados obtidos pelos métodos mecânico e químico permite ainda algumas considerações. Em primeiro lugar, o método químico parece ser mais sensível às diferenças de reatividade apresentadas pelas cinzas produzidas pelos tratamentos térmicos diferenciados. O método baseado nos ensaios de resistência à compressão, por sua vez, parece ser muito dependente da composição granulométrica do material. Portanto, o fato de um material apresentar desempenho satisfatório quando sua reatividade é avaliada por métodos mecânicos não necessariamente implica em elevada atividade pozolânica. Da mesma forma, um material de baixa atividade química pode revelar-se adequado para o emprego em conjunto com o cimento Portland.

Considerando todas as variáveis anteriormente analisadas (perda ao fogo, consumo de energia, atividade pozolânica e amorfização do SiO_2), verifica-se que a temperatura de queima de 600°C é a mais indicada dentre as temperaturas estudadas para a obtenção de cinza amorfa, com perda ao fogo inferior a 6%, com alta atividade pozolânica e com consumo médio de energia, em escala laboratorial. Para aplicação da cinza controlada em concreto, foram produzidos cerca 20 kg de cinza da casca de arroz à 600°C , submetida ao mesmo procedimento de moagem ultrafina selecionado para a



cinza residual da casca de arroz (Item 9.2), ou seja, moagem de 120 min em moinho vibratório. A Figura 9.61 mostra a curva granulométrica da cinza após moagem. O material que apresenta D_{80} de 10,08 μm e superfície específica B.E.T. igual a 66.914 m^2/kg . Os detalhes morfológicos das partículas são apresentados na Figura 9.62.

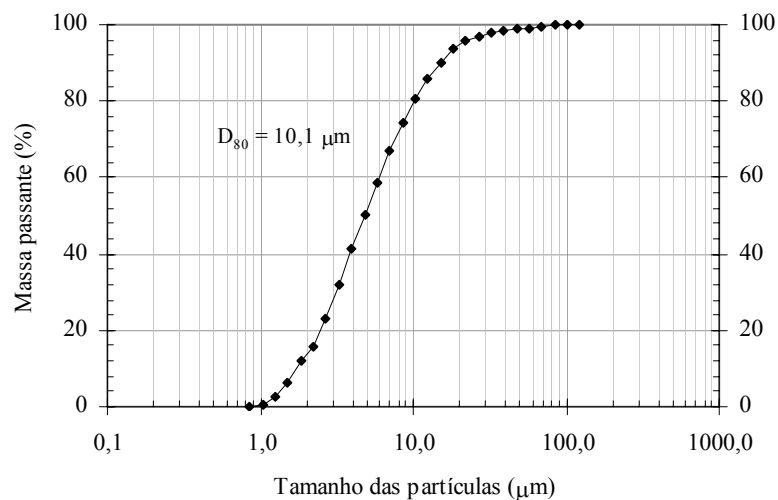


Figura 9.61 – Composição granulométrica da cinza da casca de arroz após moagem ultrafina por 120 min.

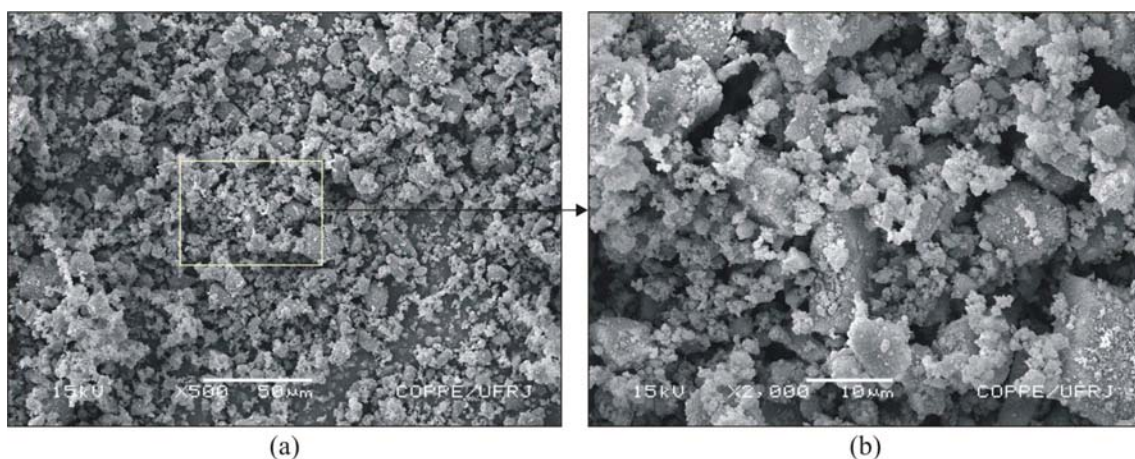


Figura 9.62 – Morfologia das partículas da cinza controlada da casca de arroz (a) e detalhe que evidencia o reduzido tamanho das partículas (b).

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários – aumentos de 500 e 2.000 vezes).



A execução de novos ensaios de atividade pozolânica indicou a elevação da reatividade pozolânica proporcionada pela redução dos tamanhos de partículas. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland aumentou de 104% para 120%, enquanto a atividade química (Chapelle) sofreu incremento de 74%, alcançando, desta forma, fixação de 735 mg de CaO por grama de cinza. O valor de índice de atividade pozolânica com cal obtido para a cinza equivale a 13,3 MPa, o que comprova sua elevada reatividade. A maior reatividade da cinza pode ser atribuída à elevação da superfície específica de 40.000 m²/kg para cerca de 67.000 m²/kg. A Tabela 9.10 apresenta os valores de resistência à compressão de argamassas utilizados no cálculo do índice de atividade pozolânica. A moagem não comprometeu a estrutura exclusivamente amorfa da sílica, como pode ser observado na Figura 9.63.

Tabela 9.10 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Superplastificante (%)**	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	–	226
Cinza ultrafina	45,53	1,4	0,12	230

* média de 4 determinações; ** valor relativo à massa de cimento da argamassa de referência.

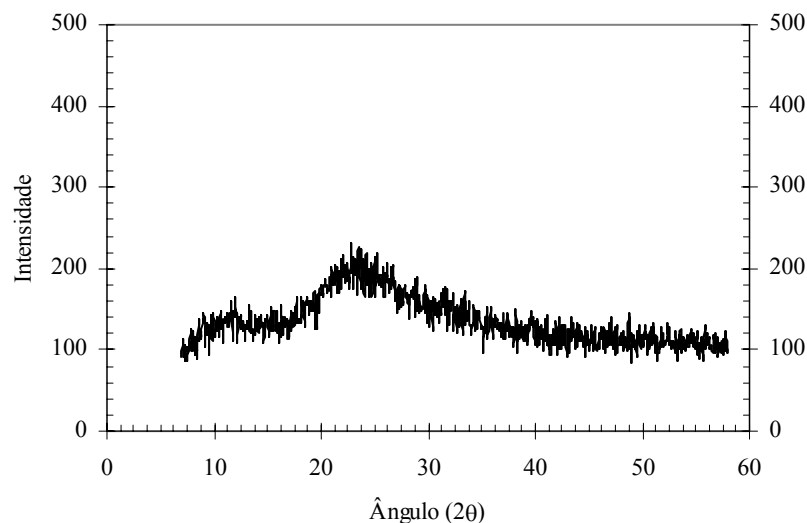


Figura 9.63 – Difractograma de raios X da cinza controlada da casca de arroz.



A estimativa do consumo de energia elétrica foi efetuada de acordo com a Lei de Bond e a Figura 9.64 apresenta os valores de energia específica para moagens da cinza da casca de arroz em moinhos de bolas (circuitos aberto e fechado). O valor do índice de trabalho da cinza foi de 13,66 kWh/t, obtido para a peneira de malha 325 (45 μm). Ressalta-se que o valor de índice de trabalho é ligeiramente inferior ao obtido para a cinza residual da casca de arroz (15,47 kWh/t) e significativamente menor que o índice da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar (36,74 kWh/t), o que torna a cinza controlada da casca de arroz o material de moagem menos dispendiosa dentre as cinzas avaliadas pela metodologia de Bond. De acordo com o modelo empregado, seriam necessários cerca de 135 kWh/t e 80 kWh/t para a produção de cinza com valor equivalente de D_{80} (10,1 μm) em moagem rotativa (moinho de bolas) a seco em circuitos aberto e fechado, respectivamente.

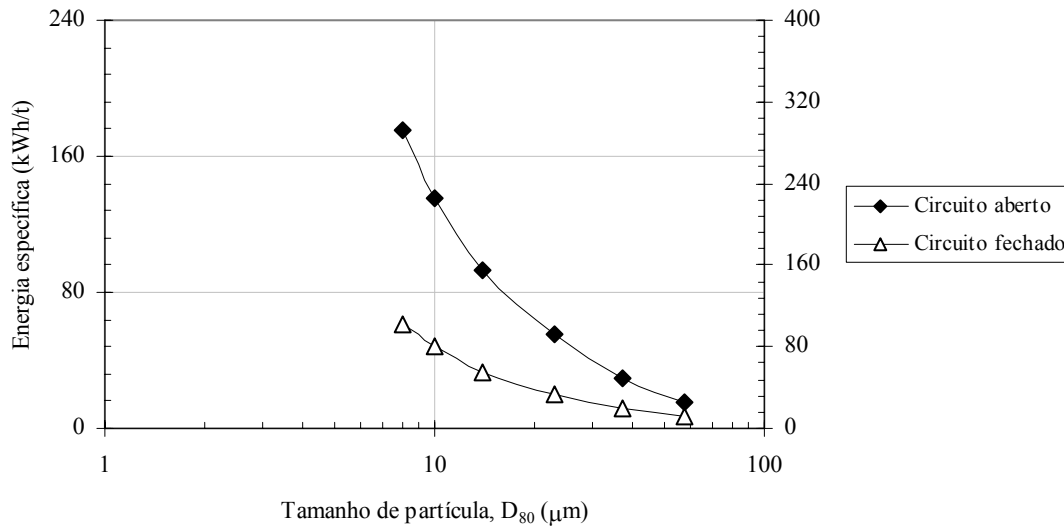


Figura 9.64 – Consumo de energia estimado pela Lei de Bond para a moagem, em circuitos aberto e fechado, da cinza da casca de arroz produzida sob queima controlada.

9.3.2. Cinza Controlada do Bagaço de Cana-de-Açúcar

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar foram inicialmente produzidas com a mesma metodologia de queima aplicada à casca de arroz (Item 9.3.1). Desta forma, foram realizadas queimas nas temperaturas entre 400°C e 900°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e tempos de residência de 3 h e 6 h. A Figura 9.65 apresenta os resultados de ensaios de perda ao fogo, onde se percebe a elevada perda de massa do bagaço *in natura* (95,6%) e a enorme quantidade de carbono remanescente das queimas a 400°C e a 500°C. As cinzas produzidas com queima a 400°C apresentam valores de perda ao fogo superiores a 84% para ambos os tempos de residência. Valores de perda ao fogo inferiores a 6% foram obtidos somente com temperaturas superiores a 500°C, para tempo de residência de 6 h, e 600°C para as queimas com patamares de 3 h. A partir de 700°C, as cinzas apresentam perdas ao fogo inferiores a 3,5% para ambos os tempos de residência.

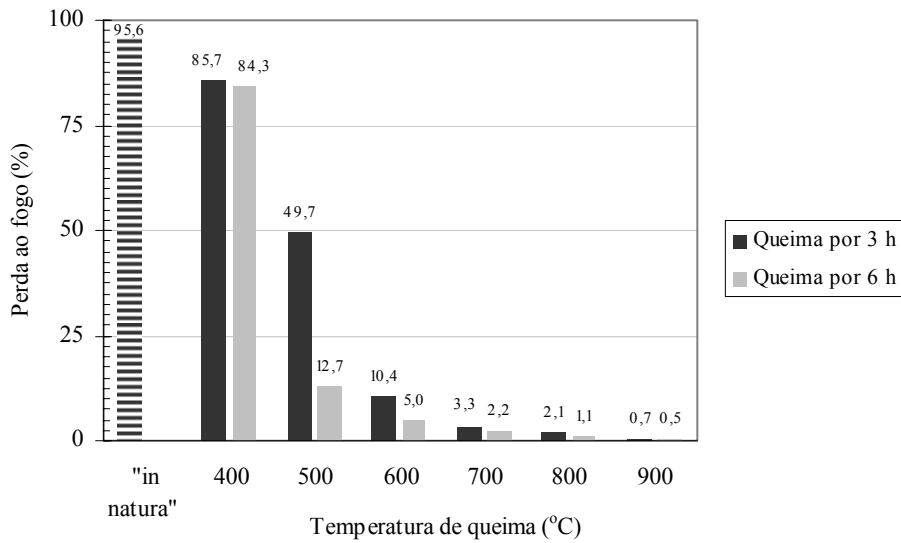


Figura 9.65 – Valores de perda ao fogo do bagaço in natura e das cinzas produzidas com diferentes temperaturas de queima (400°C – 900°C), taxa de aquecimento de 10°C/min e patamares de 3 h e 6 h.

Os valores de energia específica, apresentados na Figura 9.66, indicam consumos entre 13,5 kWh/kg e 52,1 kWh/kg, para os patamares de 3 h, e entre 21,4 kWh/kg e 72,8 kWh/kg, para os patamares de 6 h. Esses valores são significativamente maiores que os consumos das queimas da casca de arroz, pois a massa específica aparente do bagaço de cana é inferior à da casca de arroz.

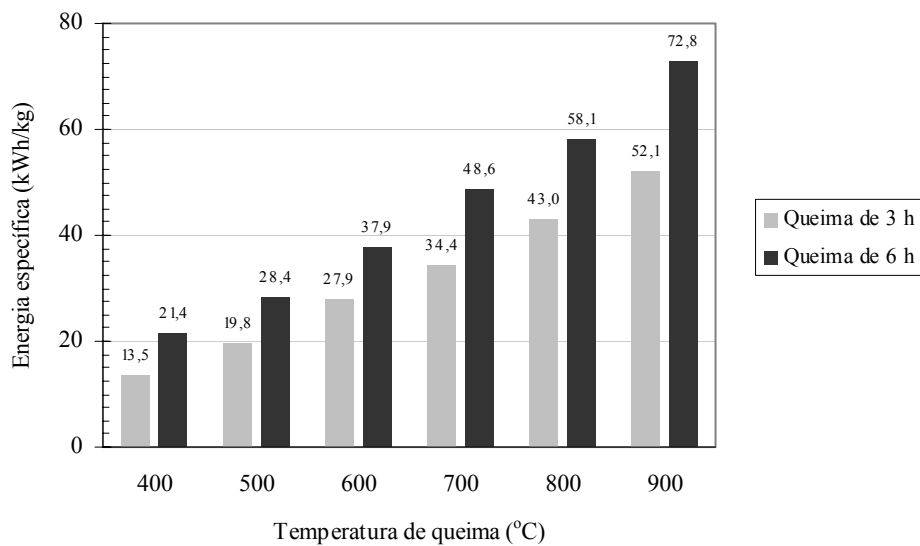


Figura 9.66 – Consumo de energia elétrica durante as queimas em forno mufla com patamares de 3 h e 6 h.

Na tentativa de reduzir os valores de consumo e, ao mesmo tempo, obter teores adequados de carbono, foi aplicada uma adaptação do “Método de Queima em Duas Etapas”, proposto por SUGITA (1994). Neste caso, foram utilizados dois patamares de queima: na temperatura de 350°C e na temperatura final de queima. O tempo de residência para ambos os patamares foi de 3 h. A opção pela temperatura de 350°C, valor superior da faixa proposta por SUGITA (1994) para o primeiro patamar, foi feita após estudo sobre o comportamento térmico do bagaço. Nota-se, na curva termogravimétrica indicada na Figura 9.67, que na temperatura de 350°C tem-se perda de massa igual a 70,28%, indicativa da eliminação total da água livre e de grande parte do carbono e materiais voláteis.

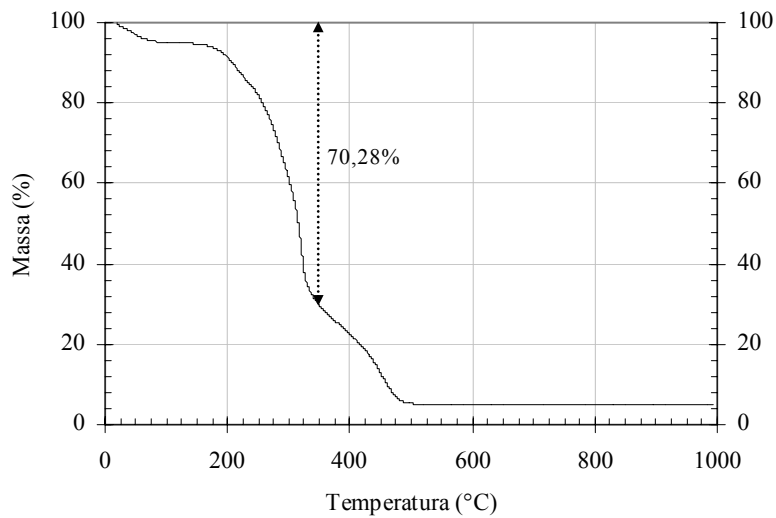


Figura 9.67 – Curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar.

Os valores de perda ao fogo para as cinzas produzidas com dois patamares de queima são próximos aos obtidos para as queimas com tempo de residência único de 6 h, conforme apresenta a Figura 9.68. Entretanto, o consumo de energia é significativamente menor para as queimas efetuadas com dois patamares. Observa-se, na Figura 9.69, que o consumo nas queimas com dois patamares é, em média, equivalente a 83% do consumo obtido para as queimas em patamar único. Desta forma, o método de queima com dois patamares foi selecionado para a produção das diferentes cinzas do bagaço.

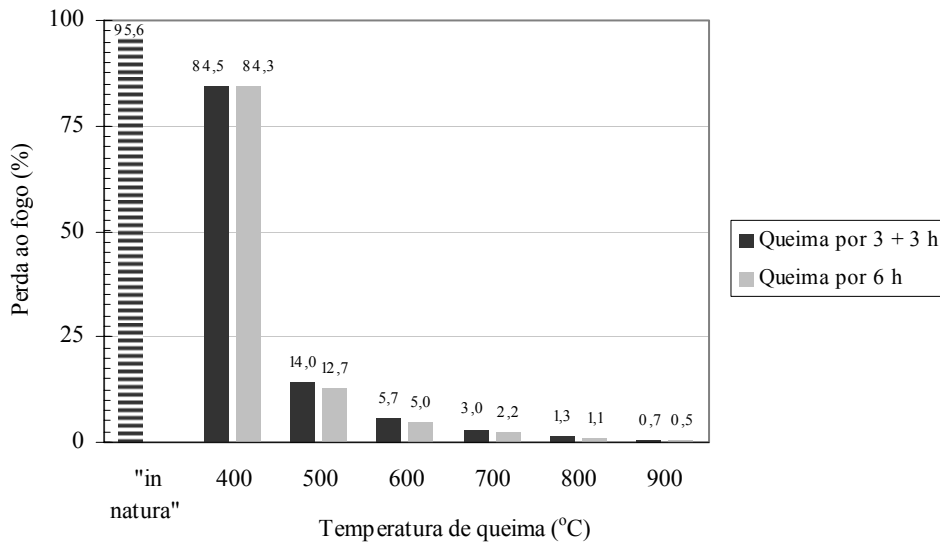


Figura 9.68 – Valores de perda ao fogo apresentados pelo bagaço in natura e cinzas produzidas com diferentes temperaturas de queima (400°C – 900°C) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

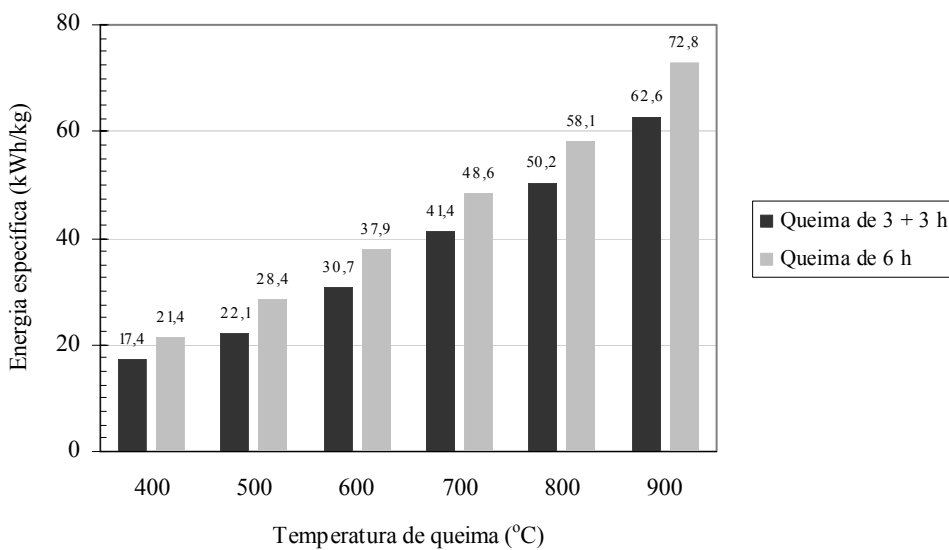


Figura 9.69 – Consumo de energia elétrica durante as queimas em forno mufla.

A Figura 9.70 apresenta a coloração das amostras após os diferentes tratamentos térmicos. Nota-se que a cinza produzida a 400°C apresenta cor preta, característica da grande quantidade de carbono ainda presente na amostra. À medida que a temperatura



final de queima aumenta, há clareamento gradual das cinzas produzidas, proporcional à eliminação de carbono. A Figura 9.71 retrata a morfologia das partículas da cinza produzida a 600°C, que é caracterizada por elementos fibrilares e microporosos, com tamanhos variados.

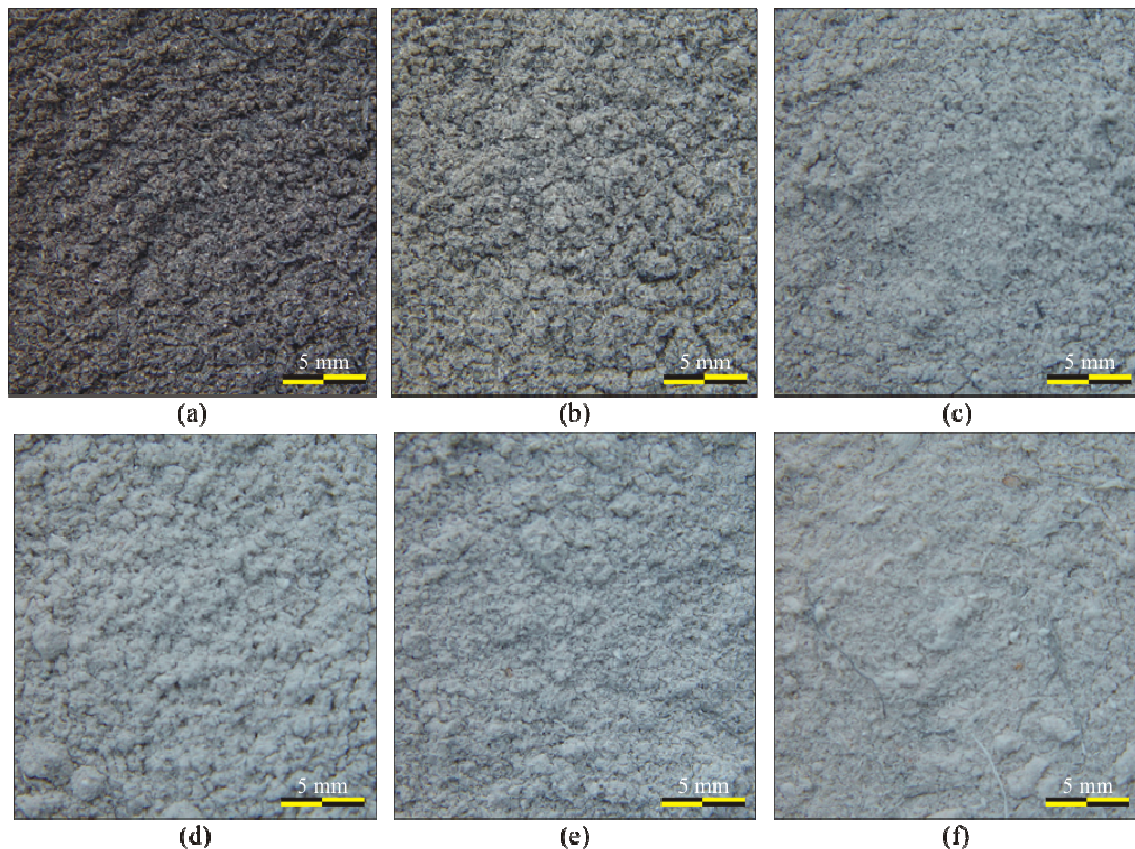


Figura 9.70 – Coloração típica das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas nas temperaturas de queima de 400°C (a), 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e) e 900°C (f).

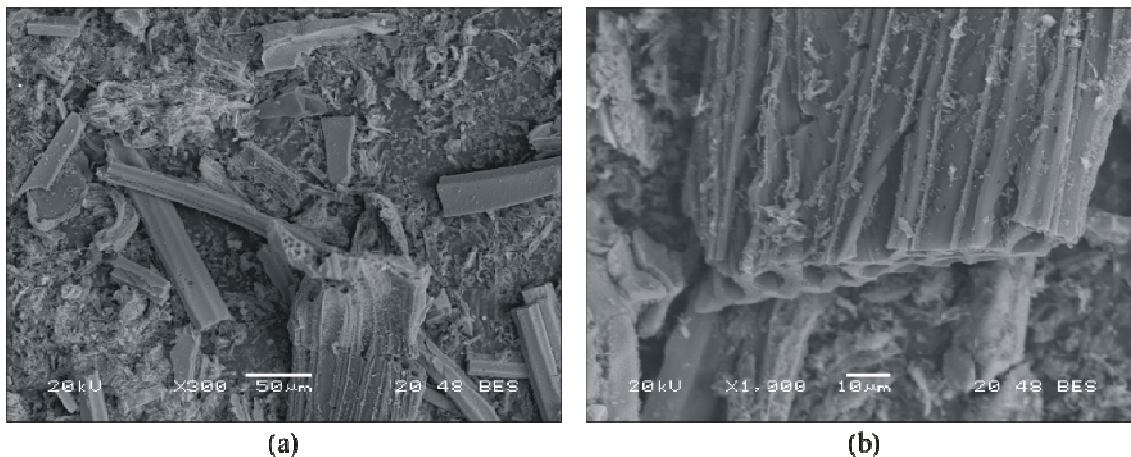


Figura 9.71 – Partículas de cinza do bagaço da cana-de-açúcar produzida com queima a 600°C (a) e detalhe da microporosidade da cinza (b).
(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 300 e 1.000 vezes).

Com intuito de investigar a forma estrutural dos constituintes das cinzas, foram realizadas análises por difração de raios X (Figura 9.72). Observa-se progressiva cristalização dos principais compostos à medida que a temperatura de queima aumenta. Inicialmente, têm-se, de 400°C a 500°C, cinzas com estrutura eminentemente amorfas. Para as cinzas a 600°C e 700°C, são observadas fases cristalinas referentes ao fosfato de cálcio, magnésio e potássio $[\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7]$ e pirofosfato de alumínio e potássio (KAIP_2O_7). Quando submetida à queima a 800°C, além das fases cristalinas caracterizadas anteriormente, a cinza do bagaço exibe picos pouco intensos da cristobalita, o que evidencia a fase inicial da cristalização da sílica. Com aquecimento a 900°C, a cinza exibe padrão difratométrico cristalino mais pronunciado, principalmente para a cristobalita.

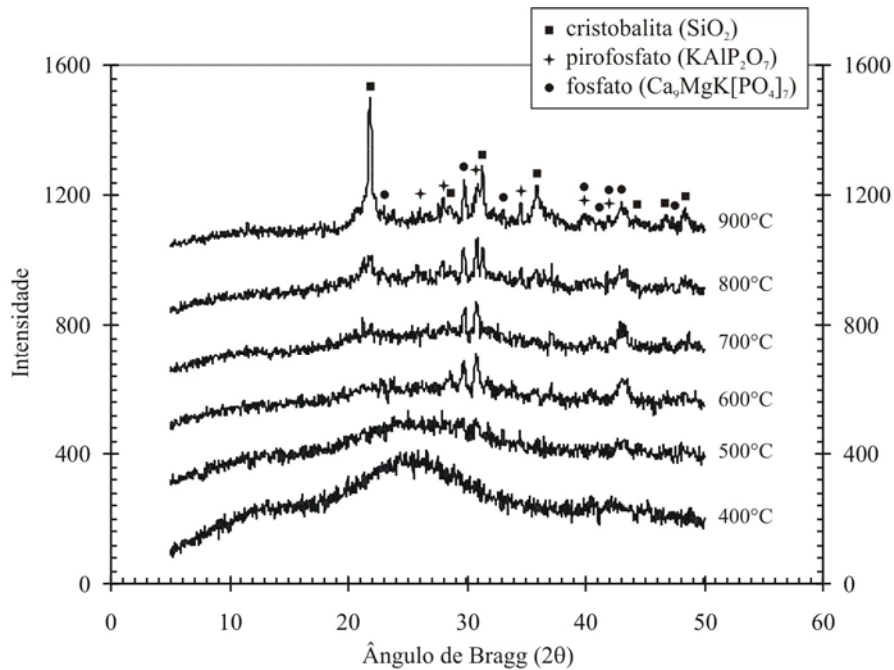


Figura 9.72 – Difratomogramas de raios X das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas com temperaturas entre 400°C e 900°C.

Para auxiliar a identificação das fases cristalinas das cinzas foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura com microanálise composicional por EDS, cujos resultados obtidos para a cinza produzida a 900°C estão ilustrados na Figura 9.73 e na Figura 9.74. Os quatro pontos identificados na Figura 9.73, selecionados em função de diferenças morfológicas das partículas, demonstram a presença predominante de sílica e dos principais constituintes formadores dos fosfatos.

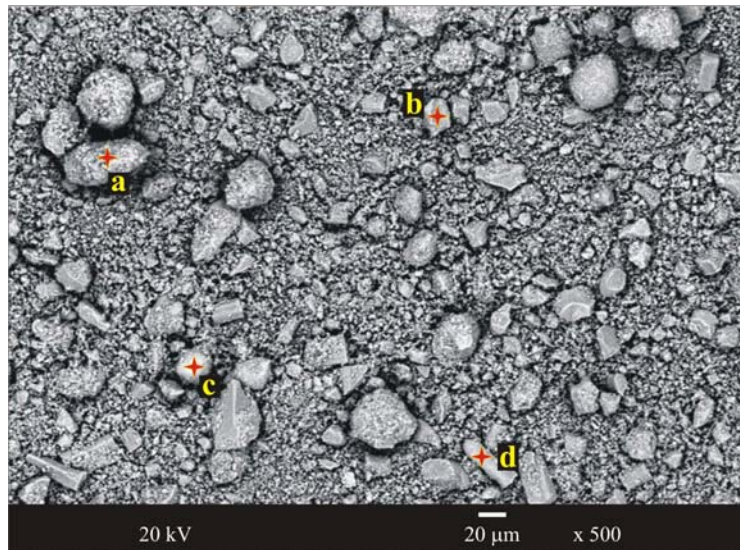


Figura 9.73 – Morfologia das partículas da cinza produzida a 900°C.
(Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 500 vezes).

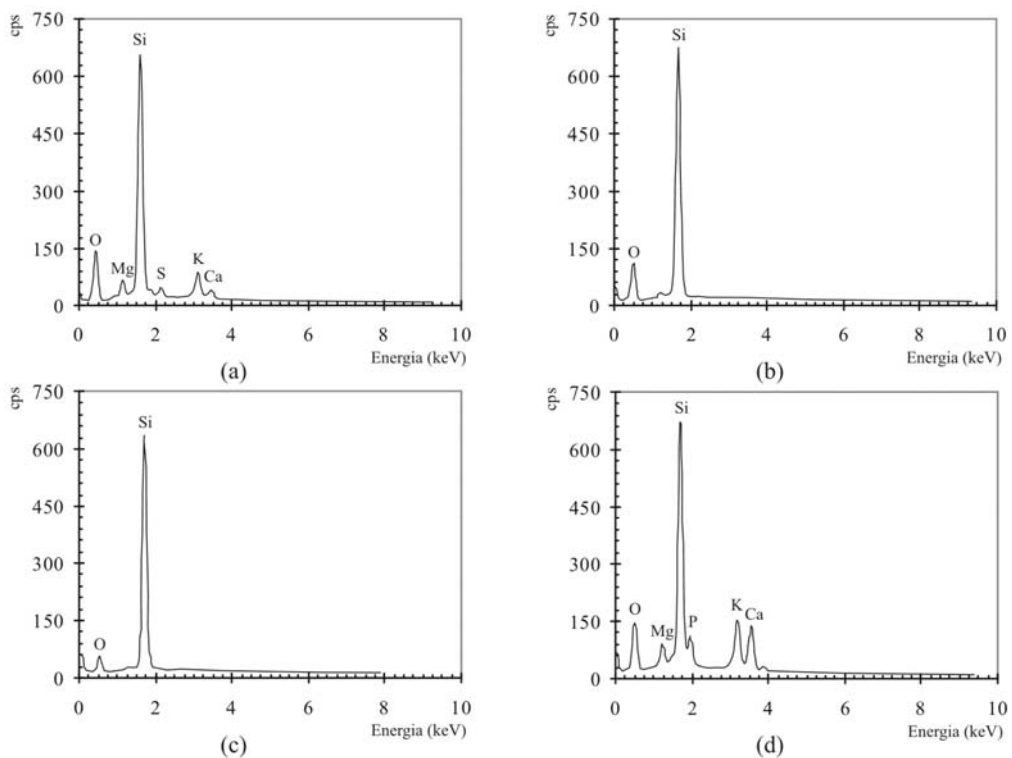


Figura 9.74 – Resultados de microanálises por EDS referentes aos pontos “a” (a), “b” (b), “c” (c) e “d” (d), indicados na Figura 9.73.



Após a caracterização das diferentes cinzas, foram executadas moagens de modo a equiparar suas granulometrias para posterior avaliação de suas reatividades. Os resultados da cominuição, apresentados na Figura 9.75 e na Tabela 9.11, indicam valores de D_{10} entre 0,98 μm e 1,78 μm e de D_{80} entre 22,29 μm e 29,78 μm .

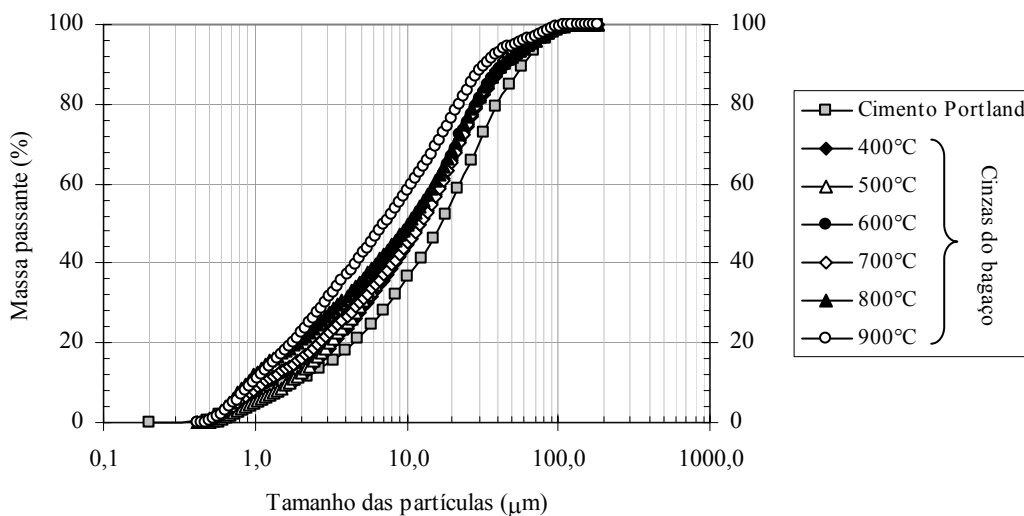


Figura 9.75 – Curvas granulométricas do cimento Portland e das cinzas do bagaço produzidas nas temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C.

Tabela 9.11 – Valores dos parâmetros característicos D_{10} , D_{50} , D_{80} e D_{90} para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas em diferentes temperaturas de queima.

Temperatura (°C)	Tamanho de partículas (μm)			
	D_{10}	D_{50}	D_{80}	D_{90}
400	1,78	12,20	29,78	45,40
500	1,69	11,27	28,17	42,81
600	1,23	11,56	29,05	44,42
700	1,14	12,31	29,14	42,14
800	0,88	10,19	27,99	42,82
900	0,98	7,11	22,29	33,04

A diferença entre as cinzas do bagaço se reflete nos valores de massa específica, como pode ser observado na Figura 9.76. A cinza produzida a 500°C apresenta massa



específica de 1.748 kg/m^3 . Com o aumento da temperatura de queima, o teor de carbono diminui e proporciona aumento progressivo da massa específica das cinzas até 2.681 kg/m^3 , obtido para a cinza de 900°C . Similarmente ao que ocorre para as cinzas da casca de arroz produzidas em queimas controladas (Item 9.3.1), os valores de perda ao fogo e massa específica das cinzas do bagaço apresentam boa correlação (coeficiente de correlação de 99%), como pode ser observado na Figura 9.77.

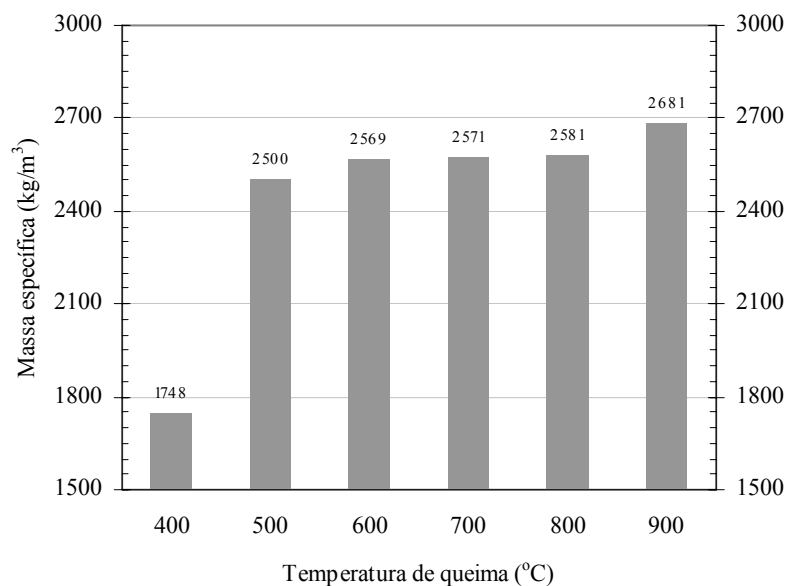


Figura 9.76 – Influência da temperatura de queima na massa específica das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

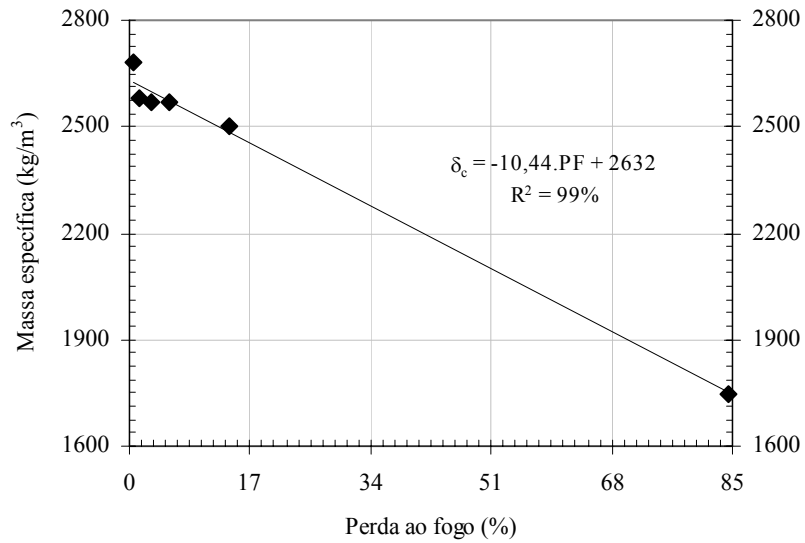


Figura 9.77 – Relação entre os valores de perda ao fogo (PF) e massa específica (δ_c) das cinzas da do bagaço de cana-de-açúcar produzidas com queimas controladas.

Os valores de superfície específica das cinzas do bagaço, ilustrados na Figura 9.78, são dependentes do tratamento térmico empregado. Os diferentes teores de carbono, o arranjo estrutural dos compostos presentes na cinza e a formação de novas fases cristalinas determinam a variação da relação entre área superficial e massa. Observa-se aumento da superfície específica à medida que a temperatura de queima é acrescida até 600°C, onde a cinza com maior superfície específica é obtida (11.887 m²/kg). A partir de 600°C, observa-se expressiva queda da superfície específica, provavelmente em decorrência da formação das fases cristalinas, que se mantém entre 5.000 m²/kg e 6.000 m²/kg até a temperatura de 900°C.

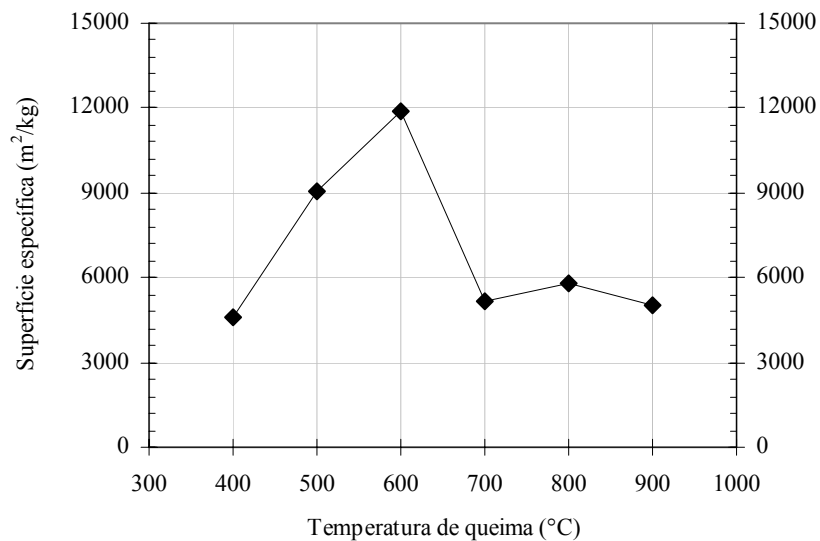


Figura 9.78 – Valores de superfície específica (B.E.T.) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Os valores de índice de atividade pozolânica das cinzas do bagaço, apresentados na Figura 9.79, foram calculados a partir da resistência a compressão de argamassas (Tabela 9.12). Neste caso, a avaliação mecânica revela que as cinzas produzidas pelos tratamentos térmicos adotados apresentam baixa reatividade. Com exceção da cinza produzida a 600°C, que apresenta índice de atividade de 77%, as demais amostras não alcançam valores de atividade superiores ao mínimo (75%) estipulado pela NBR 12653 (1992). Não há tendência definida entre a temperatura de queima e os valores de índice de atividade. A reduzida reatividade das cinzas produzidas a 400°C e 500°C pode ser atribuída à diluição das fases ativas, em razão do elevado teor de carbono presente nas amostras. Para as cinzas produzidas com temperaturas mais elevadas (700°C – 900°C), a cristalização das fases amorfas pode ser responsável pela redução dos valores de atividade pozolânica.

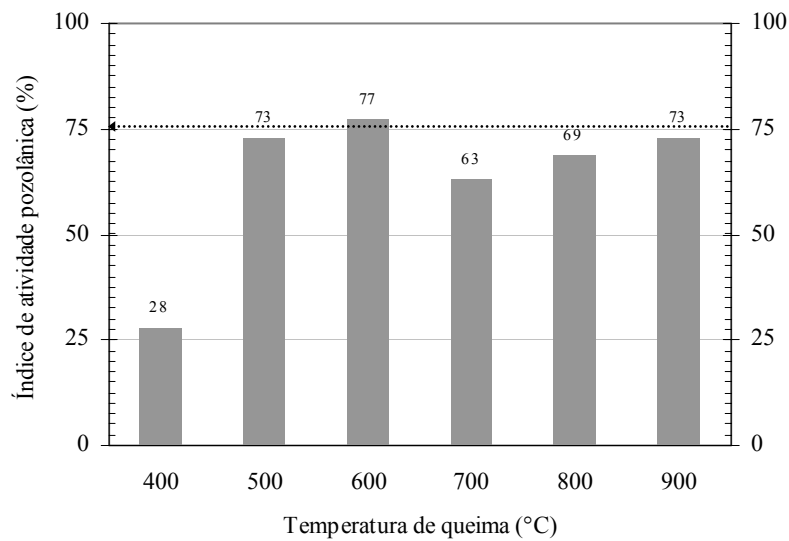


Figura 9.79 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

Tabela 9.12 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Superplastificante (%)**	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	–	226
Temperatura de queima (°C)				
400	10,55	3,6	0,15	220
500	27,56	4,0	0,15	225
600	29,01	6,9	0,12	222
700	23,56	2,5	0,12	220
800	25,80	1,4	0,12	230
900	27,42	2,1	0,12	230

* média de 4 determinações; ** valor relativo à massa de cimento da argamassa de referência.

Com relação à atividade química, avaliada pelo método de Chappelle modificado, observa-se um comportamento diferente do verificado na análise mecânica. Conforme ilustra a Figura 9.80, a máxima atividade (444 mg/g) é obtida pelo tratamento térmico a



500°C. Com aumento da temperatura, há decréscimo gradual dos valores de fixação de CaO, desde 421 mg/g, obtido para a cinza produzida a 600°C, para 334 mg/g do produto da queima a 900°C. Apesar do elevado teor de carbono em sua constituição química, a cinza produzida a 400°C apresenta atividade de 416 mg/g. A atividade química, ao que parece, é fortemente influenciada pela estrutura das fases ativas da cinza. Ressalta-se que as cinzas obtidas com queima controlada apresentam valores de atividade significativamente maiores que os apresentados para a cinza residual do bagaço. Este comportamento é provavelmente decorrente da ausência de contaminação por quartzo e, conseqüentemente, da maior quantidade de fases amorfas na composição química das cinzas controladas.

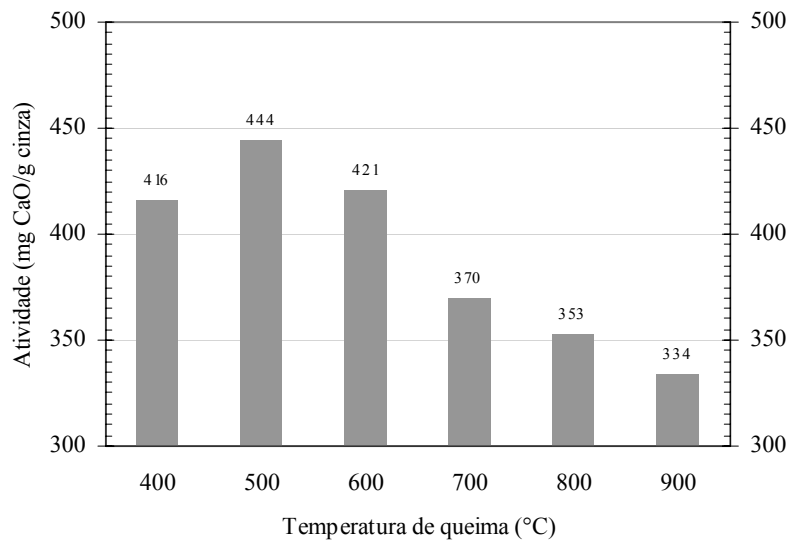


Figura 9.80 – Valores de atividade pozolânica (Chapelle modificado) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

A comparação entre os valores de índice de atividade pozolânica e os de superfície específica, obtidos para as diferentes cinzas do bagaço, indica boa correlação entre as variáveis. Como esperado, o crescimento da superfície específica entre as temperaturas de queima de 400°C e 600°C possibilita aumento da atividade pozolânica (Figura 9.81). A queda de superfície específica nas demais temperaturas também é



acompanhada de redução do índice de atividade. Um comportamento pouco diferenciado é observado com relação à atividade química das cinzas (Figura 9.82). Neste caso, a maior atividade química é obtida para a cinza produzida a 500°C. Porém, a queda expressiva dos valores de superfície específica a partir de 600°C reflete nos valores de atividade.

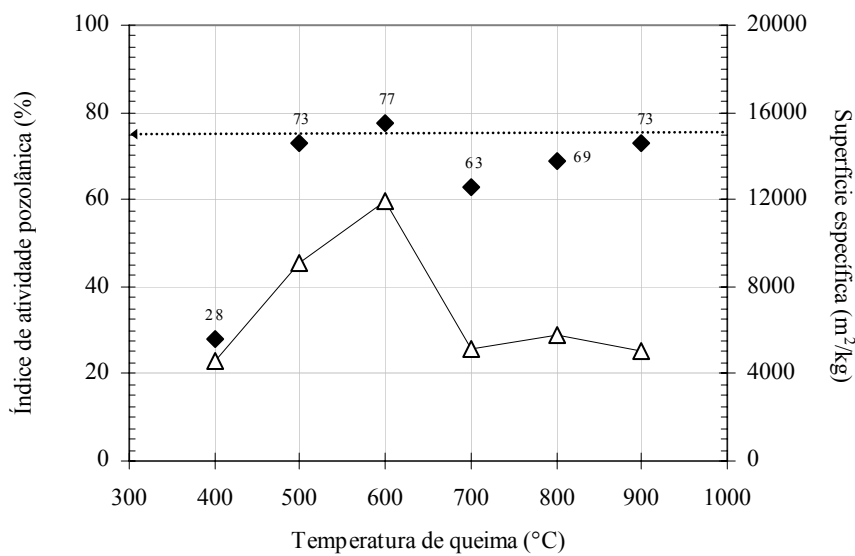


Figura 9.81 – Valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (SE) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A linha pontilhada indica o valor mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992).

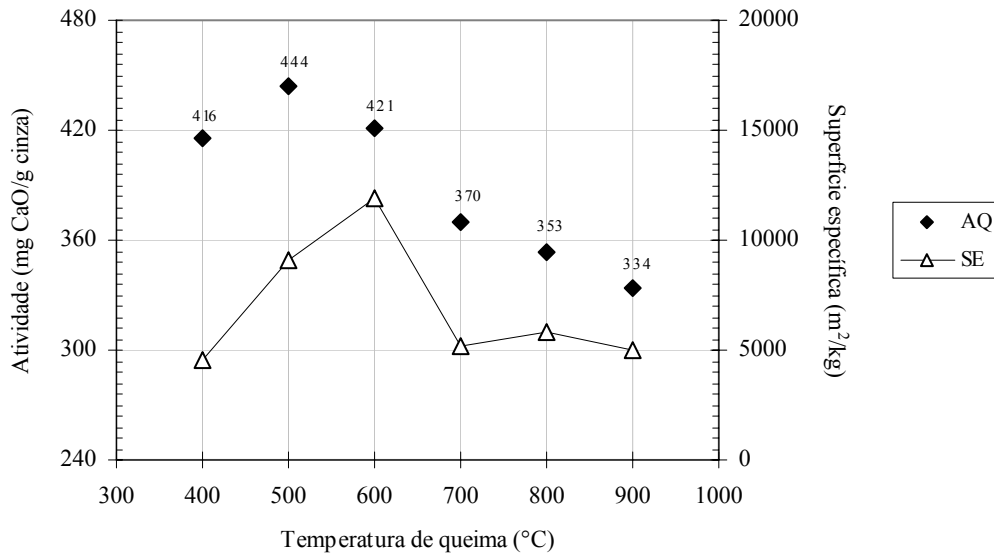


Figura 9.82 – Valores de atividade pozolânica (AQ) e superfície específica (SE) das amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Ante as considerações apresentadas, a metodologia de queima do bagaço com dois patamares mostrou-se adequada à produção de cinzas com baixo teor de carbono. As cinzas de maior atividade pozolânica foram produzidas na faixa de temperatura entre 500°C e 600°C. Um inconveniente da produção de cinza em laboratório consiste na elevada perda ao fogo do bagaço, o que dificulta a obtenção de grande quantidade. Para produzir 20 kg de cinza do bagaço na temperatura de 500°C, por exemplo, seria necessário cerca de 400 dias de queima. Desta forma, em função do elevado período de tempo necessário para a produção de uma quantidade adequada de cinza, optou-se por não aplicar a cinza controlada do bagaço em pastas e concretos nesta pesquisa.

9.4. Aditivos Minerais Selecionados

Tendo em vista a grande quantidade de materiais produzidos nos diferentes processos de queima e moagem, fez-se necessária a seleção dos aditivos minerais para



os estudos de hidratação em pastas e a aplicação em concretos. De acordo com critérios de reatividade e consumo energético, foram selecionados os seguintes aditivos minerais: cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, cinza residual do bagaço moída, cinza residual da casca de arroz moída e cinza da casca de arroz com queima controlada.

A Tabela 9.13 apresenta os materiais selecionados, com os respectivos processos onde foram produzidos, bem como a nomenclatura adotada nas etapas subsequentes do trabalho. A Figura 9.83 mostra as curvas granulométricas dos aditivos minerais e também do cimento Portland. A Tabela 9.14 apresenta as principais características dos aditivos minerais.

Tabela 9.13 – Característica e nomenclatura dos aditivos minerais selecionados.

Aditivo mineral	Características do processo de produção	Nomenclatura
Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar	Peneiramento em malha 425 μm	Cinza residual do bagaço
Cinza residual do bagaço moída	Moagem em moinho vibratório por 2 h	Cinza ultrafina do bagaço
Cinza residual da casca de arroz moída	Moagem em moinho vibratório por 2 h	Cinza ultrafina da casca de arroz
Cinza ultrafina da casca de arroz com queima controlada	Queima a 600°C por 3 h com taxa de 10°C/min seguida de moagem em moinho vibratório por 2 h	Cinza controlada da casca de arroz

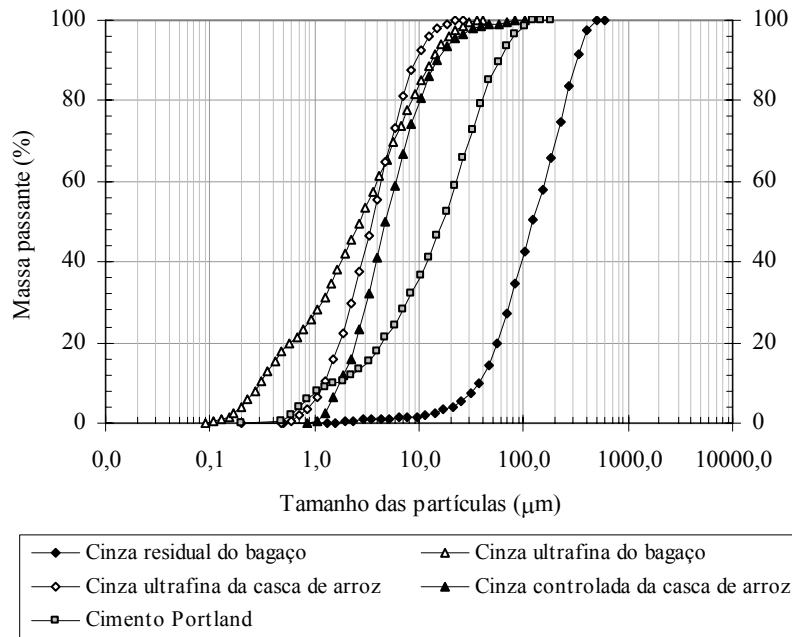


Figura 9.83 – Curvas granulométricas dos aditivos minerais selecionados.

Tabela 9.14 – Propriedades dos aditivos minerais selecionados.

Propriedade	Cinza residual do bagaço	Cinza ultrafina do bagaço	Cinza ultrafina da casca de arroz	Cinza controlada da casca de arroz
D ₈₀ (µm)	161,10	8,48	6,83	10,08
Percentual maior que 45 µm	65,10	0	0	0
Sup. específica, Blaine (m ² /kg)	215	893	–	–
Sup. específica, B.E.T. (m ² /kg)	–	–	33.672	66.914
Massa específica (kg/m ³)	2.530	2.530	2.293	2.231
Índice de atividade pozolânica (%)	49	100	109	120
Atividade química (mg CaO/g)	–	–	736	735
Índice de trabalho (kWh/t)	36,74	36,74	15,47	13,66
SiO ₂ (%)	78,34	78,34	82,62	93,28
Perda ao fogo (%)	0,42	0,42	11,88	3,24



Nos estudos de hidratação, apenas a cinza residual do bagaço *in natura* foi descartada, em função de sua baixa reatividade. No que concerne à aplicação das cinzas em concretos de resistência convencional, a cinza controlada da casca de arroz foi preterida, uma vez que não se justifica o emprego de um material de elevada reatividade nesta classe de concretos. Para a aplicação em concretos de alto desempenho, foram selecionadas as cinzas otimizadas; neste caso, a cinza residual do bagaço não foi utilizada.

10. METODOLOGIAS DE PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PASTAS E DOS CONCRETOS

A aplicação das cinzas agroindustriais selecionadas representa a última e mais importante etapa do programa experimental, pois objetiva avaliar a influência da substituição parcial de cimento Portland pelas cinzas agroindustriais nas características de pastas e concretos. Assim, constam, neste capítulo, as metodologias utilizadas na confecção e cura de pastas e concretos a serem avaliados no estudo. São apresentados, ainda, os modelos estatísticos utilizados para validar as considerações experimentais.

10.1. Pastas de Cimento Portland e Cinzas Agroindustriais

Conforme citado no Item 2.3, o termo hidratação é utilizado para caracterizar o conjunto de reações químicas entre fases ativas do cimento Portland e água, que engloba tanto reações de hidratação propriamente ditas, onde ocorre incorporação direta de moléculas de água, como também reações de hidrólise (NEVILLE, 1997). Os estudos



sobre hidratação, geralmente, são conduzidos em pastas, pois se admite que não haja interação química entre os agregados e a pasta. Segundo TAYLOR (1997), a investigação da hidratação em pastas possibilita maior controle das condições experimentais, o que conduz à obtenção de informações mais precisas e detalhadas acerca dos parâmetros estudados.

Para compreender o desenvolvimento das reações de hidratação no tempo, foi conduzido estudo com emprego de técnicas de difração de raios X, ressonância magnética nuclear ^{29}Si e microscopia eletrônica de varredura. Desta forma, foi possível a avaliação qualitativa e semi-quantitativa da hidratação. Além disso, ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e de resistência à compressão de minicilindros possibilitaram investigação complementar da microestrutura e da evolução da resistência mecânica no tempo, respectivamente. O emprego em conjunto de diferentes técnicas permite uma visão mais ampla do processo de hidratação e, mais especificamente, do consumo de fases anidras, da formação de fases hidratadas, da morfologia e da estrutura porosa dos produtos de hidratação. A Tabela 10.1 apresenta os ensaios realizados e as idades de avaliação.

Tabela 10.1 – Relação dos ensaios e das idades de avaliação das pastas.

Ensaio	Idade de avaliação (dias)
Difração de raios X	1, 7, 14, 28 e 90
Ressonância magnética nuclear	1, 7, 14 e 28
Microscopia eletrônica de varredura	1, 7 e 90
Resistência à compressão	1, 7, 28 e 90
Porosimetria por intrusão de mercúrio	90

Os materiais selecionados para a confecção das pastas foram cimento Portland, água deionizada e cinzas selecionadas para a aplicação em concreto de alto desempenho, ou seja: cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar, cinza ultrafina da casca de arroz e cinza controlada da casca de arroz. A pasta de referência (água e cimento Portland) e as pastas com cinzas selecionadas (substituição de 20% de massa de



cimento) foram preparadas com a mesma relação água-material cimentício (0,40). Para a confecção das pastas utilizou-se misturador planetário de 2 litros com a seguinte seqüência de procedimentos:

- Homogeneização dos materiais sólidos em almofariz de ágata (no caso das misturas com aditivos minerais);
- Mistura dos constituintes sólidos e água no misturador por 2 min na velocidade baixa (ABNT NBR 7215, 1996);
- Parada de 30 s;
- Mistura final por 2 min na velocidade alta (ABNT NBR 7215, 1996);
- Moldagem dos corpos-de-prova cilíndricos (Figura 10.1-a);
- Adensamento em mesa vibratória (68 Hz) por 1 min;
- Manutenção dos corpos-de-prova nos moldes, cobertos com filme plástico e imersos em água saturada de Ca(OH)_2 (Figura 10.1-b), até as idades de ensaios (1, 7, 14, 28 e 90 dias). A temperatura durante a cura foi mantida constante em $21^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

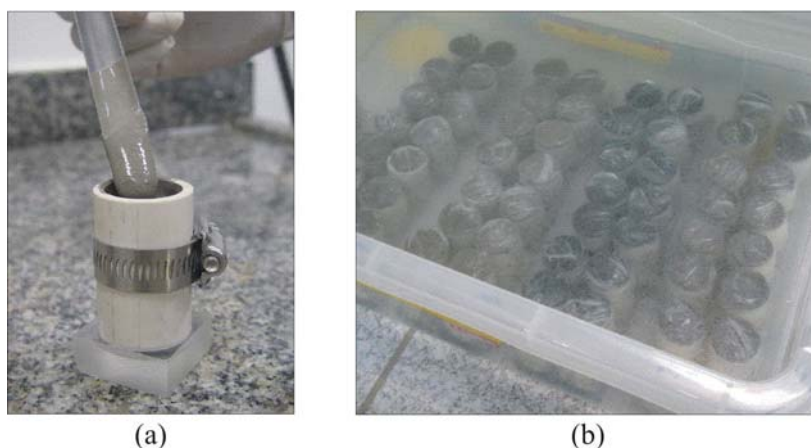


Figura 10.1 – Preparação de corpo-de-prova em molde de PVC e acrílico (a) e recipiente com corpos-de-prova em cura (b).



Para cada mistura, foram confeccionados 18 corpos-de-prova, onde 16 foram destinados aos ensaios de resistência à compressão e dois utilizados para as determinações analíticas. Dos corpos-de-prova destinados às determinações analíticas, foram retiradas amostras (fragmentos de aproximadamente 5 g) para cada idade de avaliação (Tabela 10.1). Para maior controle do tempo de reação, efetuou-se a interrupção da hidratação pela remoção do excesso de água livre das amostras. Foram utilizadas amostras intactas para porosimetria e microscopia, e amostras moídas em almofariz de alumina para as demais técnicas analíticas. O processo de remoção da água livre consistiu em:

- Imersão por 1 min em acetona P.A.;
- Rinsagem em álcool etílico P.A.;
- Secagem em estufa a 60°C até constância de massa (2 h);
- Embalagem em filme plástico e manutenção em dessecador até o momento de ensaio.

O emprego de acetona, um solvente orgânico de baixa tensão superficial, minimiza o colapso da estrutura porosa da pasta durante a remoção da água (BHATTACHARJA *et al.*, 1993). Além disso, na temperatura de 60°C não ocorre a decomposição da etringita e do C-S-H (TAYLOR, 1997), o que garante a integridade dos produtos gerados na hidratação. A fim de avaliar a eficiência do procedimento de interrupção das reações de hidratação com acetona, três amostras da mesma pasta (mistura de referência) foram analisadas por difração de raios X. A primeira amostra foi preparada e analisada após 24 horas de sua confecção. Na segunda amostra, a hidratação foi interrompida com acetona às 24 horas, de acordo com o procedimento anteriormente descrito, e a análise de difração foi realizada após 28 dias. Na terceira amostra, a hidratação ocorreu normalmente até os 28 dias, quando o procedimento de secagem foi conduzido e a análise de difração de raios X efetuada.

A Figura 10.2 apresenta os difratogramas das três análises. Percebe-se a similaridade entre os padrões difratométricos das amostras com 24 horas de hidratação,



tanto na avaliação imediatamente após a interrupção quanto após 28 dias da secagem da pasta com acetona. Os picos referentes à portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e às fases cristalinas do cimento Portland parcialmente hidratadas apresentam valores de intensidade similares. Contudo, há grande diferença quando os padrões de 24 horas são comparados com a análise da pasta onde as reações de hidratação ocorreram ininterruptamente por 28 dias, o que demonstra a eficiência do método adotado para cessar a hidratação.

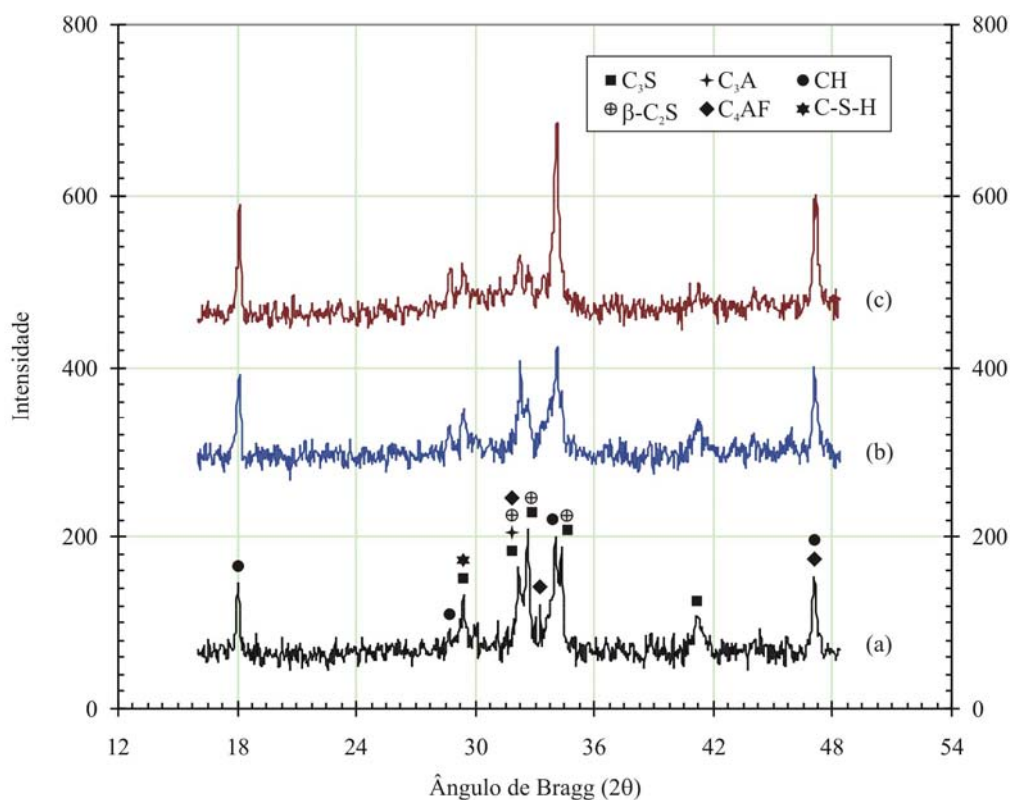


Figura 10.2 – Difratomogramas de pastas utilizadas na avaliação da eficiência do método de interrupção das reações de hidratação. Análises efetuadas após 24 h da confecção da pasta (a), decorridos 28 dias após secagem com 24 h de cura (b) e após 28 dias de hidratação ininterrupta (c).



10.2. Dosagem dos Concretos

A dosagem é a etapa de definição das proporções dos constituintes necessários à produção de concretos que atendam a determinadas propriedades pré-fixadas. Para MEHTA e MONTEIRO (1994), o proporcionamento de materiais é mais arte que ciência, ao se considerar a complexidade de fatores envolvidos, os quais exigem amplo conhecimento das propriedades do concreto. ROUGERON e AÏTCIN (1994) compartilham desta opinião, porém destacam que os princípios básicos para dosagem de concreto devem ser bem conhecidos.

Neste trabalho, a dosagem dos concretos foi realizada com auxílio do programa computacional *Betonlab Pro2*[®] (SEDRAN e DE LARRARD, 2000), desenvolvido no LCPC a partir do Modelo de Empacotamento Compressível, proposto por DE LARRARD (1999a). O *Betonlab Pro2*[®] permite a simulação de diferentes composições para seleção adequada dos materiais de forma a atender as propriedades desejadas do concreto, tanto no estado fresco quanto após o endurecimento. O Modelo de Empacotamento Compressível consiste na terceira geração de modelos de otimização de misturas desenvolvidos no LCPC e visa a previsão da compacidade de concretos a partir do conhecimento da compacidade de classes monodimensionais* que compõem a mistura, da distribuição granulométrica dos constituintes e da energia fornecida durante a confecção dos concretos. Os detalhes do Modelo de Empacotamento Compressível podem ser obtidos nos trabalhos de DE LARRARD (1999a), SEDRAN (1999), SILVA (2004) e FORMAGINI (2005).

A otimização de concretos pelo *Betonlab Pro2*[®] é realizada em três etapas. A primeira consiste na elaboração de um banco de dados com propriedades dos materiais utilizados no concreto. Na segunda etapa, uma composição de partida é definida da

* Classe monodimensional pode ser definida como um conjunto homogêneo de partículas cujo tamanho está compreendido entre duas aberturas de peneiras pré-definidas.



seguinte forma: fixação da quantidade de cimento Portland e água, em kg/m^3 ; definição da dosagem de aditivo superplastificante em relação à massa de cimento Portland; e definição dos percentuais de cada agregado em relação ao volume total de agregados. O programa calcula, então, a composição do concreto e suas propriedades, tal como previsto em modelos teóricos (DE LARRARD, 1999a). Por fim, procede-se a etapa de otimização da mistura, realizada por meio de módulo de otimização não-linear, onde se define um ou mais parâmetros a serem otimizados, os graus de liberdade (parâmetros de composição que podem ser modificados em relação à composição de partida) e as condições de contorno, como teor mínimo de cimento. Neste caso, a solução final é obtida após duas fases. Inicialmente, apenas o esqueleto granular é otimizado de forma a obter a máxima compactação. Depois, com a relação entre os agregados obtida na fase anterior mantida constante, otimiza-se a pasta com base nas propriedades desejadas para o concreto.

Duas classes de concreto foram dosadas com relação à resistência à compressão aos 28 dias: concreto de resistência convencional (25 MPa) e de alto desempenho* (60 MPa). A opção por valores de resistência à compressão tão discrepantes foi feita de forma a se investigar a influência da incorporação das cinzas agroindustriais no comportamento de concretos totalmente distintos, tanto do ponto de vista mecânico quanto de durabilidade. A consistência, medida pelo abatimento do tronco de cone, foi especificada para a faixa de $150 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$ e o consumo de cimento minimizado para ambas as misturas. Todo procedimento de dosagem no *Betonlab Pro2*[®] encontra-se descrito detalhadamente no Anexo C.

* Pela definição do *American Concrete Institute*, concreto de alto desempenho é o material que atende a requisitos de desempenho e uniformidade que não são rotineiramente alcançados com o emprego de constituintes convencionais e práticas usuais de mistura, lançamento e cura (ACI 116.R-00, 2002).



10.2.2. Concretos de Resistência Convencional

A Tabela 10.2 apresenta as composições dos concretos de resistência convencional; além da definição dos constituintes do concreto convencional de referência, foram dosadas misturas com cinza residual do bagaço, cinza ultrafina do bagaço e cinza ultrafina da casca de arroz. A incorporação dos aditivos minerais foi conduzida, inicialmente, pela substituição de 10%, 15% e 20% da massa original de cimento Portland. Em seguida, uma mistura ternária composta de cimento, cinza ultrafina do bagaço e cinza ultrafina da casca de arroz foi projetada com teores de 60%, 20% e 20% da massa total de material cimentício, respectivamente. O emprego da mistura ternária se justifica pelos comportamentos distintos dos concretos confeccionados com as cinzas residuais ultrafinas, como é apresentado no Item 12.3.

A relação água-material cimentício foi mantida em 0,60 para todas as misturas e admitiu-se teor de ar aprisionado de 1,2%. Para a manutenção do abatimento do tronco de cone na faixa estabelecida ($150 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$), foi requerido o emprego de aditivo superplastificante nas três misturas confeccionadas com cinza ultrafina da casca de arroz. Foram empregados teores equivalentes a 0,10% ($0,36 \text{ kg/m}^3$), 0,12% ($0,43 \text{ kg/m}^3$) e 0,15% ($0,54 \text{ kg/m}^3$) da massa de material cimentício para os valores de substituição de cimento por cinza de 10%, 15% e 20%, respectivamente. Nos concretos com cinza ultrafina do bagaço e com mistura ternária não houve necessidade de uso de superplastificante para adequação dos valores de abatimento.



Tabela 10.2 – Composição dos concretos de resistência convencional.

Misturas	Materiais (kg/m ³)						
	Cimento Portland	Aditivo mineral	Agregado miúdo	Agregado graúdo	Água	SP*	
Referência	365,90	–	724,70	1.001,00	220,30	–	
Cinza residual do bagaço	10%	329,31	36,59	724,70	1.001,00	220,30	–
	15%	311,02	54,89	724,70	1.001,00	220,30	–
	20%	292,72	73,18	724,70	1.001,00	220,30	–
Cinza ultrafina do bagaço	10%	329,31	36,59	724,70	1.001,00	220,30	–
	15%	311,02	54,89	724,70	1.001,00	220,30	–
	20%	292,72	73,18	724,70	1.000,07	220,30	–
Cinza ultrafina da casca de arroz	10%	329,31	36,59	723,97	999,85	220,30	0,36
	15%	311,02	54,89	723,86	999,55	220,30	0,43
	20%	292,72	73,18	723,67	1.001,00	220,30	0,54
Mistura ternária	40%	219,54	146,36**	724,70	1.001,00	220,30	–

* SP: aditivo superplastificante, cujo valor se refere à massa da fração sólida.

** 73,18 kg/m³ de cinza ultrafina do bagaço e 73,18 kg/m³ de cinza ultrafina da casca de arroz.

10.2.3. Concretos de Alto Desempenho

A mesma metodologia adotada no proporcionamento dos concretos de resistência convencional foi empregada na dosagem dos concretos de alto desempenho. Neste caso, foram avaliados os seguintes aditivos minerais: cinza ultrafina do bagaço, cinza ultrafina da casca de arroz e cinza controlada da casca de arroz. A relação água-material cimentício foi mantida em 0,35 e admitiu-se o teor de ar aprisionado em 1,5% para todas as misturas. A Tabela 10.3 apresenta a proporção dos materiais que compõem os concretos de alto desempenho.

Teores específicos de aditivo superplastificante foram empregados para garantir a manutenção do abatimento na faixa de 150 mm ± 20 mm. Para o concreto de referência e as misturas com cinza ultrafina do bagaço nos teores de 10% e 15% foi utilizada dosagem igual a 0,30% (1,43 kg/m³) da massa total de material cimentício, que



corresponde à dosagem de saturação do superplastificante (Item 8.6). Para o concreto com 20% de cinza ultrafina do bagaço, empregou-se teor equivalente a 0,25% (1,20 kg/m³). Teores iguais a 0,40% (1,91 kg/m³), 0,46% (2,20 kg/m³) e 0,50% (2,39 kg/m³) foram empregados para os concretos compostos por 10%, 15% e 20% de cinza ultrafina da casca de arroz, respectivamente. Para as misturas com cinza controlada da casca de arroz, nos teores de substituição de cimento de 10%, 15% e 20%, foram empregadas dosagens de 0,35% (1,67 kg/m³), 0,38% (1,82 kg/m³) e 0,42% (2,01 kg/m³), respectivamente. Por fim, na mistura ternária com cimento Portland e cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz empregou-se teor de superplastificante igual a 0,40% (1,91 kg/m³). A Figura 10.3 ilustra ensaios de abatimento do tronco de cone para o concreto com 20% de cinza ultrafina da casca de arroz antes e após a correção da dosagem do aditivo superplastificante.

Tabela 10.3 – Composição dos concretos de alto desempenho.

Misturas	Materiais (kg/m ³)						
	Cimento Portland	Aditivo mineral	Agregado miúdo	Agregado graúdo	Água	SP*	
Referência	478,00	–	905,30	860,00	164,40	1,43	
Cinza ultrafina do bagaço	10%	430,20	47,80	905,30	860,00	164,40	1,43
	15%	406,30	71,70	905,30	860,00	164,40	1,43
	20%	382,40	95,60	905,80	860,40	164,40	1,20
Cinza ultrafina da casca de arroz	10%	430,20	47,80	904,10	858,80	164,40	1,91
	15%	406,30	71,70	903,40	858,10	164,40	2,20
	20%	382,40	95,60	902,90	857,70	164,40	2,39
Cinza controlada da casca de arroz	10%	430,20	47,80	904,70	859,40	164,40	1,67
	15%	406,30	71,70	904,40	859,10	164,40	1,82
	20%	382,40	95,60	903,90	858,60	164,40	2,01
Mistura ternária	40%	286,80	191,20	904,10	858,80	164,40	1,91

* SP: aditivo superplastificante, cujo valor se refere à massa da fração sólida.

** 95,60 kg/m³ de cinza ultrafina do bagaço e 95,60 kg/m³ de cinza ultrafina da casca de arroz.



Figura 10.3 – Ensaio de abatimento do tronco de cone para o concreto com 20% de cinza ultrafina da casca de arroz antes (a) e após (b) correção da dosagem do aditivo superplastificante.

10.3. Produção e Cura dos Concretos

Os concretos foram confeccionados em misturador tipo betoneira de eixo inclinado, com capacidade nominal máxima de 145 litros e velocidade de rotação de 36 rpm. A Tabela 10.4 apresenta a ordem de colocação dos constituintes na betoneira e os tempos de mistura. O abatimento do tronco de cone (ABNT NBR NM 67, 1998) foi realizado em torno de 1 min após o fim da mistura e os ensaios conduzidos no reômetro BTRHEON após cerca de 10 min. Além dos ensaios reológicos, foram moldados corpos-de-prova com vistas à caracterização dos concretos no que diz respeito:

- À absorção total e capilar de água após 28 dias de cura;
- À resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias;
- Ao módulo de elasticidade aos 28 dias;
- À resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias;
- À penetração acelerada de íons cloreto aos 28 dias;



- À distribuição do tamanho de poros por intrusão de mercúrio para os concretos de referência e com aditivos minerais (10% e 20%) aos 180 dias;
- À elevação adiabática da temperatura para os concretos de resistência convencional de referência e com cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz no teor de 15%.

Tabela 10.4 – Ordem de colocação e tempos de mistura dos materiais na betoneira.

Etapa	Tempo (s)	
	Concreto convencional	Concreto de alto desempenho
Cimento e aditivo mineral	30	30
Agregado graúdo e 70% da água	60	60
Areia e 30% da água	180	180
Parada	60	60
Aditivo superplastificante	10*	10
Mistura final	30	150
Tempo total	360 (6 min)	480 (8 min)

* Nas misturas com cinza ultrafina da casca de arroz foi empregado aditivo superplastificante para corrigir a consistência.

O adensamento mecânico do concreto foi efetuado em mesa vibratória (68 Hz), com moldagem em três camadas e tempo de vibração de 1 min por camada. Os corpos-de-prova foram mantidos nos moldes por 24 h, protegidos da perda de umidade. Durante todas as etapas de mistura, moldagem e nos ensaios no concreto em estado fresco a temperatura do laboratório foi mantida a $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Após desmolde, os corpos-de-prova foram conduzidos à cura em câmara úmida, com umidade relativa do ar de 100% e temperatura de $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, onde permaneceram até as idades de ensaios.



10.4. Metodologia de Avaliação Estatística dos Resultados Experimentais

No caso das propriedades avaliadas com repetição de ensaios (3 ou mais determinações), técnicas estatísticas foram implementadas para validar os resultados experimentais. Foi utilizado Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), que é o plano experimental onde apenas dois princípios são aplicados: repetição e casualização. O modelo estatístico DIC é descrito pela Equação (10.1).

$$y_{ij} = \psi + t_i + e_{ij} \quad (10.1)$$

Onde:

y_{ij} : valor da característica estudada do tratamento i na repetição j . A variável aleatória y tem distribuição normal de média $(\psi + t_i)$ para todo i e variância constante v^2 ;

ψ : efeito da média geral;

t_i : efeito do tratamento i ;

e_{ij} : efeito aleatório, normal e independentemente distribuído com média 0 e variância v^2 .

A comparação entre os diferentes tratamentos foi feita por análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$), e, a *posteriori*, pelo teste de comparações múltiplas de Duncan (GOMES, 1990). A análise de variância baseia-se na relação da variabilidade das médias entre grupos e da variabilidade das observações dentro dos grupos, e na distribuição de Fischer (F). Admitiu-se como hipótese básica a igualdade entre os valores médios dos diferentes tratamentos. Os valores calculados de F são comparados com o valor de F tabelado (SCHEFFÉ, 1959), em função dos graus de liberdade do tratamento avaliado e do resíduo (erro). Os valores de F utilizados nas avaliações constam do Anexo D.

11. HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

Materiais pozolânicos, quando adicionados ao cimento Portland, interferem nas propriedades de pastas, principalmente, em razão das reações entre silicatos amorfos e hidróxido de cálcio. Há, ainda, ação de empacotamento (efeito filer), de nucleação e de diluição do cimento Portland promovido pelas partículas diminutas dos aditivos minerais. No presente capítulo, a evolução das propriedades das pastas confeccionadas com cinzas agroindustriais, desde a mistura anidra até 90 dias de hidratação, é confrontada com o desempenho da pasta de referência. Embora o estudo seja restrito ao comportamento das pastas descritas no Item 10.1, o conhecimento da interação entre os aditivos minerais e o cimento Portland é de fundamental importância antes da aplicação em concreto.

11.1. Pasta de Referência

A Figura 11.1 apresenta os resultados das análises por difração de raios X do cimento Portland e da pasta de referência, desde 24 h até 90 dias de cura. Pelos difratogramas, os principais constituintes do cimento Portland (C_3S , β - C_2S , C_3A e C_4AF) são identificados nas pastas para as idades investigadas, sobretudo nas análises



realizadas até os 14 dias iniciais de cura. Com 28 dias e, principalmente, após 90 dias de cura, observa-se a presença dos compostos formadores do cimento Portland como traços nos difratogramas, indicativos de um estágio avançado de hidratação. Neste particular, verifica-se que a raia de difração do C_3S em $41,3^\circ$ ($2,18 \text{ \AA}$), muito intensa na fase anidra, perde intensidade à medida que o tempo de hidratação aumenta.

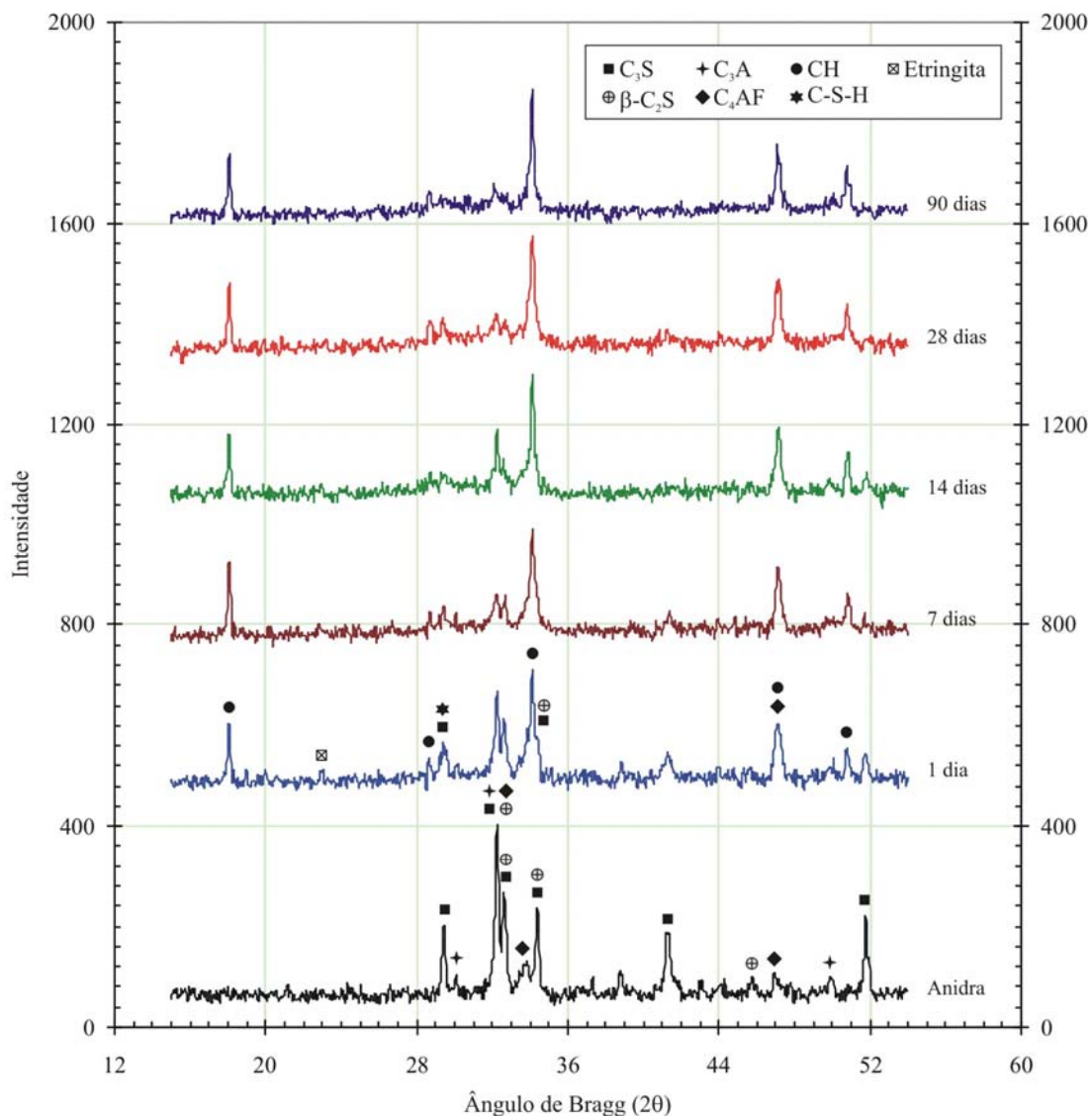


Figura 11.1 – Difratograma de raios X da pasta de referência, desde a mistura anidra até os 90 dias de hidratação.



Quanto aos produtos formados pelas reações de hidratação, a etringita é identificada pela raia pouco intensa em $23,1^\circ$ ($3,85 \text{ \AA}$), após 1 dia. Nas idades subseqüentes, não há evidências da presença deste composto, como também não é constatada sua conversão para monossulfoaluminato de cálcio hidratado, provavelmente devido a pouca cristalinidade do monossulfoaluminato. As raias de difração relativas à portlandita (CH) encontram-se em todos os difratogramas e apresentam intensidades relativas crescentes com o tempo de cura. A principal fase hidratada do cimento Portland, o C-S-H, é um silicato mal cristalizado (TAYLOR, 1997) e, portanto, não aparece com nitidez nas análises. O que torna ainda mais complexa a identificação deste composto é a proximidade de seu pico principal ($29,1^\circ$; $3,07 \text{ \AA}$) com raia de difração do C_3S ($3,04 \text{ \AA}$).

A Figura 11.2 mostra os espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si) do cimento Portland e da pasta de cimento hidratada até os 28 dias, que possibilitam a avaliação semi-quantitativa da hidratação. No espectro referente ao cimento anidro são detectados sinais Q^0 , centrado em $-71,9 \text{ ppm}$, Q^1 em $-79,3 \text{ ppm}$ e Q^4 em $-109,5 \text{ ppm}$. Conforme descrição apresentada no Item 7.9, o sinal Q^0 corresponde aos silicatos do cimento anidro ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ e $C_3\text{S}$). O sinal pouco intenso Q^1 equivale ao C-S-H, possivelmente formado em reações do cimento com umidade do ar. Silicatos mal cristalizados podem ser verificados pelo sinal Q^4 . Com relação aos espectros da pasta em hidratação, observa-se a polimerização dos silicatos hidratados com aumento da intensidade dos sinais Q^1 , Q^2 e Q^3 em detrimento à redução do sinal do monômero ortossilicato (Q^0). A Tabela 11.1 apresenta as concentrações relativas das unidades Q^n , obtidas pela integração da área correspondente a cada sinal de ressonância. É possível observar, com base nos valores de área relativa e de grau de polimerização, a progressiva hidratação do cimento Portland no decorrer do tempo.

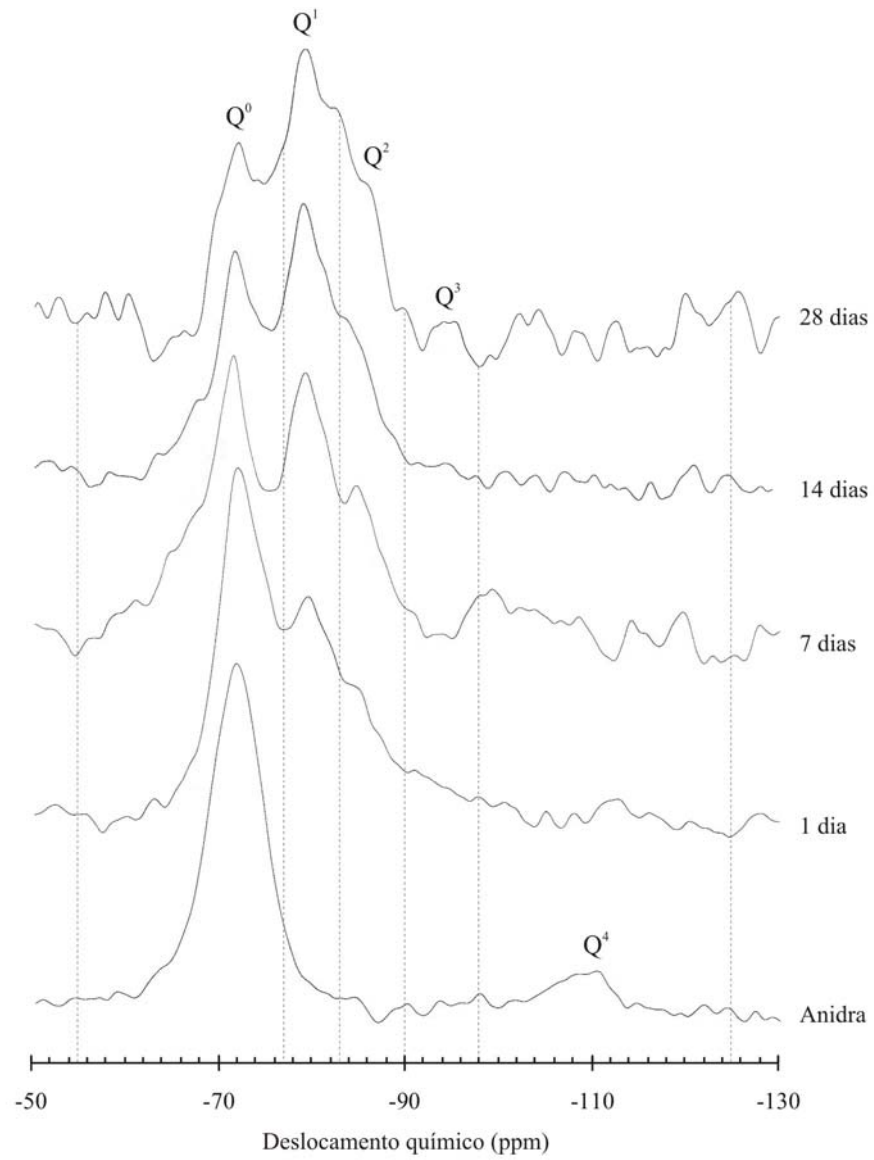


Figura 11.2 – Espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si) do cimento Portland e da pasta de referência até os 28 dias de hidratação.



Tabela 11.1 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear do cimento Portland e da pasta de cimento hidratada.

Parâmetros	Cimento anidro	Pasta em hidratação			
		1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
A ₀ (%)	83	52	41	37	36
A ₁ (%)	5	24	30	39	37
A ₂ (%)	0	13	13	17	12
A ₃ (%)	0	7	7	3	3
A ₄ (%)	12	4	9	4	12
G _p	0,06	0,85	1,22	1,59	1,44

A Figura 11.3 ilustra as diferenças que ocorrem na morfologia das pastas após 1, 7 e 90 dias de cura. Após 1 dia, observa-se a elevada porosidade e pouca interligação entre partículas hidratadas (Figura 11.3-a); notam-se concentrações de C-S-H em morfologia fibrosa e cristais aciculares de etringita formada pela dissolução do C₃A, conforme descrito no Item 2.3. Na análise realizada aos 7 dias, verifica-se a presença de cristais de hidróxido de cálcio, etringita e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Figura 11.3-b); há aumento da deposição de C-S-H e, conseqüentemente, redução dos vazios capilares (Figura 11.3-c). Destaca-se, nesta idade, a visualização por microscopia do monossulfoaluminato de cálcio hidratado, composto de difícil identificação por difração de raios X. Após 90 dias, uma microestrutura densa pode ser observada (Figura 11.3-d) composta, basicamente, por massivos cristais de portlandita em meio à extensa rede de C-S-H.

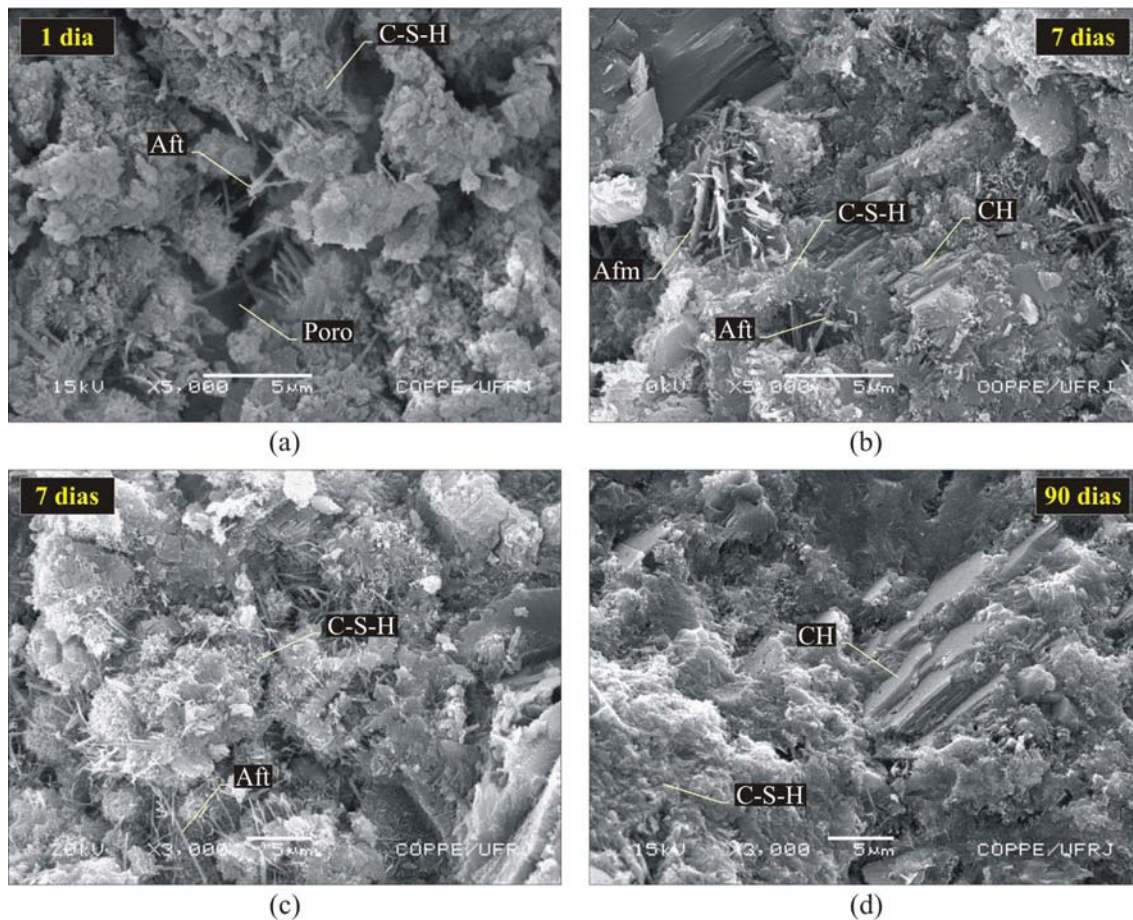


Figura 11.3 – Aspecto da pasta de referência após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Aft: monossulfoaluminato de cálcio hidratado; Aft: etringita; CH: hidróxido de cálcio; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.

(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 5.000 e 3.000 vezes).

A Figura 11.4 apresenta o desenvolvimento da resistência à compressão da pasta nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. Os resultados estão de acordo com as análises de difração de raios X e de ressonância magnética nuclear, apresentadas anteriormente. Destaca-se a elevada resistência alcançada aos 7 dias (51,76 MPa) e, principalmente, aos 28 dias, onde a pasta apresenta cerca de 85% da resistência obtida aos 90 dias. Os resultados dos ensaios de resistência do cimento Portland, conduzidos em argamassas e apresentados no Item 8.3, atestam a elevada resistência à compressão do material.

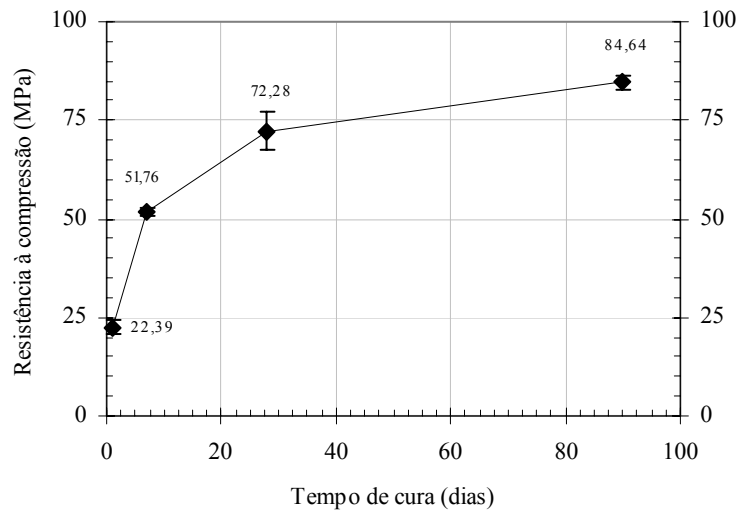


Figura 11.4 – Valores de resistência à compressão da pasta de referência.

11.2. Pasta com Cinza Ultrafina do Bagaço

As reações da pasta com cimento e cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar foram monitoradas no tempo por meio de análises de difração de raios X e de ressonância magnética nuclear. O efeito da substituição de 20% de cimento Portland pela cinza ultrafina do bagaço na formação das fases hidratadas pode ser observado nos difratogramas da Figura 11.5. Quando comparada com a pasta de referência, a mistura com cinza do bagaço apresenta boa concordância de mineralogia, com exceção das raiais de difração referentes ao quartzo, mineral que faz parte da composição da cinza (Item 8.2). Ao nível de detalhe, picos da portlandita são identificados em $18,1^\circ$ ($4,90 \text{ \AA}$), $28,7^\circ$ ($3,11 \text{ \AA}$), $34,1^\circ$ ($2,63 \text{ \AA}$), $47,1^\circ$ ($1,93 \text{ \AA}$) e $50,8^\circ$ ($1,80 \text{ \AA}$); a etringita exibe uma raia de difração pouco intensa em $23,1^\circ$ ($3,85 \text{ \AA}$). Além disso, verifica-se decréscimo das fases C_3S , $\beta\text{-}C_2S$, C_3A , C_4AF , aos 14 dias, em comparação com a pasta de referência, como pode ser melhor visualizado nas raiais de difração entre ângulos de Bragg de 32° e 33° . Este comportamento pode ser decorrente dos mecanismos de nucleação promovidos pela cinza ultrafina do bagaço que aceleram as reações de hidratação nas idades iniciais de cura. A aceleração das reações não implica, neste caso, aumento relativo da



intensidade dos picos da portlandita, provavelmente em função das reações pozolânicas das fases ativas da cinza.

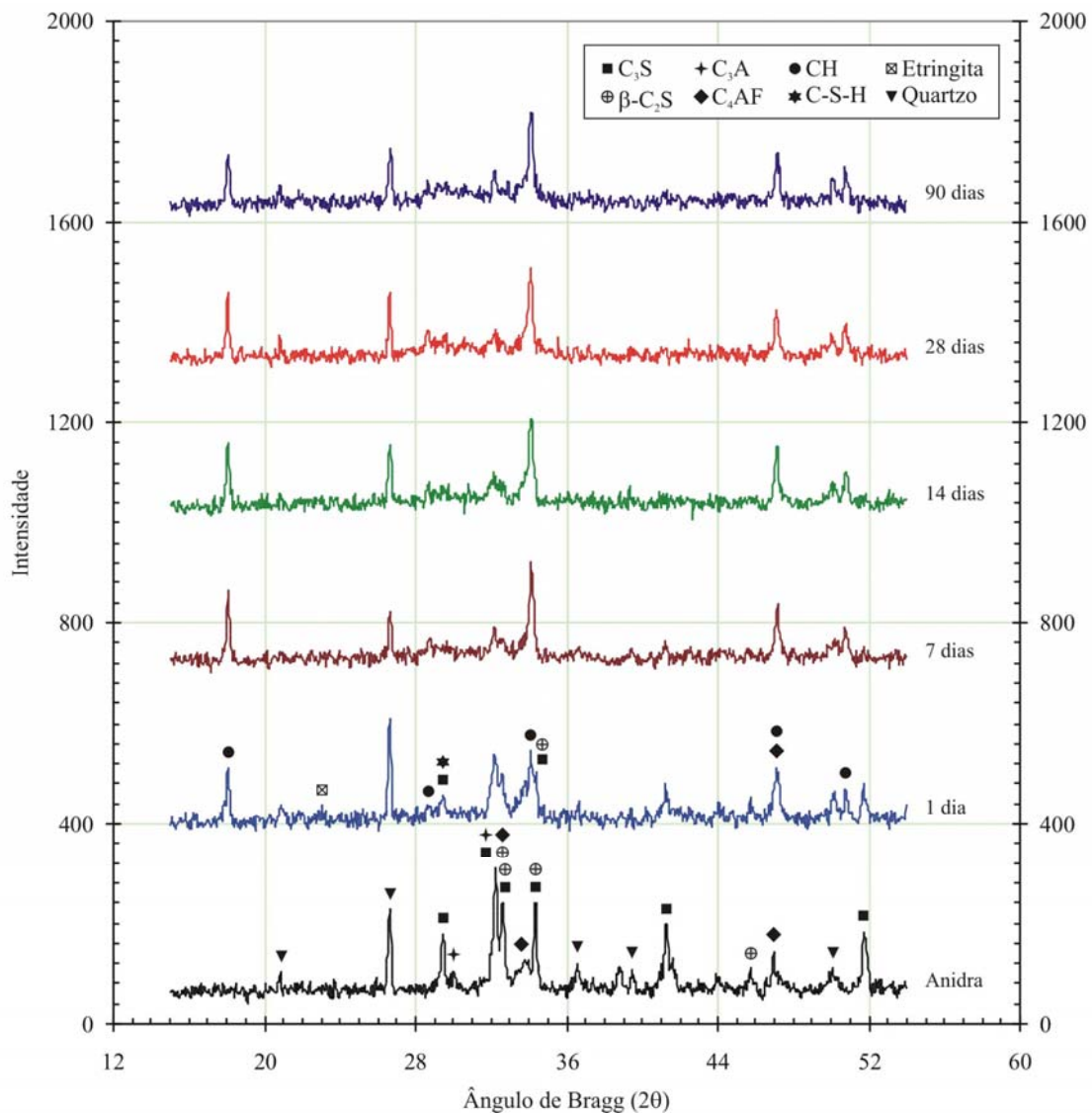


Figura 11.5 – Difratoformas de raios X da pasta com cinza ultrafina do bagaço (20%).

Com o objetivo de monitorar o desenvolvimento das reações pozolânicas, os valores de difração da pasta com cinza do bagaço referentes ao pico isolado da portlandita em $18,1^\circ$ ($4,90 \text{ \AA}$) são confrontados com os obtidos para a pasta de



referência (Figura 11.6). Observa-se aumento da raia de difração até os 28 dias iniciais de cura. Como esperado, a cinza ultrafina do bagaço não exibe elevada reatividade química, como foi constatado no ensaio de atividade pozolânica (Chapelle modificado) apresentado no Item 9.2.1.

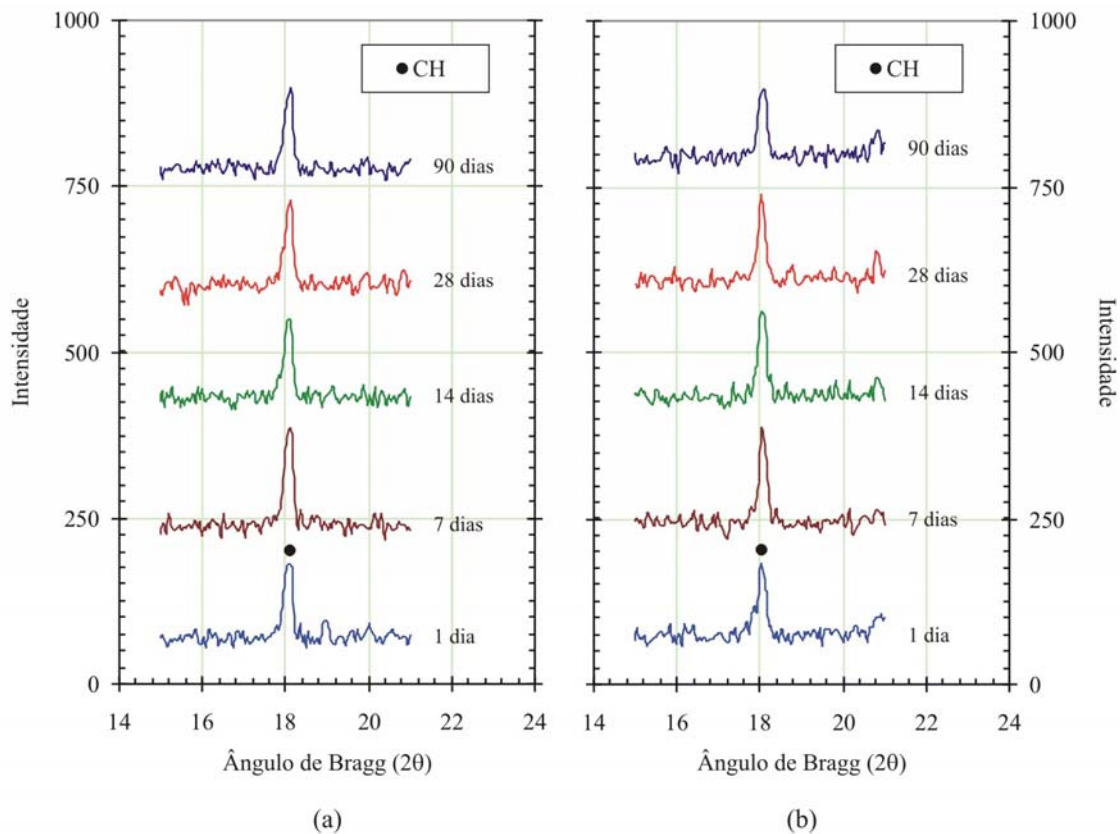


Figura 11.6 – Difratomogramas de raios X (ângulos de Bragg entre 15° e 21°) das pastas de referência (a) e com 20% de cinza ultrafina do bagaço (b).

A Figura 11.7 mostra os espectros de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si da mistura cimento-cinza ultrafina do bagaço em estado anidro e como pasta hidratada. Observa-se comportamento similar ao verificado na análise da pasta de referência, exceto pela maior intensidade do sinal Q^4 (centrado em -110 ppm) em função da sílica presente no aditivo mineral. A Tabela 11.2 apresenta os valores das áreas relativas dos picos Q^n e dos graus de polimerização para as diferentes idades de avaliação. Quando os graus de polimerização da pasta com cinza ultrafina são confrontados com os da mistura



de referência (Tabela 11.1), percebe-se a maior quantidade de produtos hidratados na pasta com aditivo. De fato, a redução da área relativa do sinal Q^0 (centrado em $-71,7$ ppm), com o avanço da hidratação, é maior na pasta com cinza ultrafina ante a mistura de referência. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito de nucleação promovido pelas partículas ultrafinas do aditivo e foi também observado nas análises de difração de raios X. Há de se ressaltar que a redução pouco expressiva da área relativa do sinal Q^4 indica pouca atividade pozolânica da cinza ultrafina do bagaço.

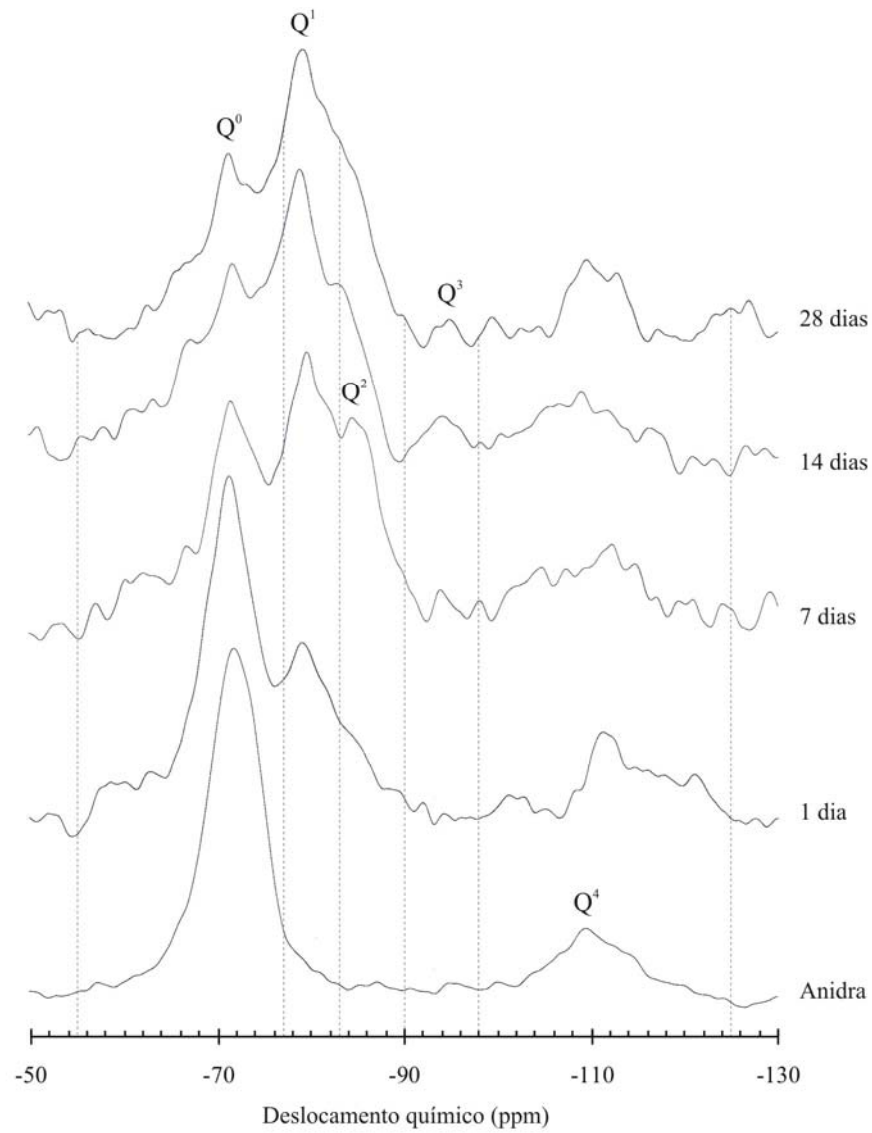


Figura 11.7 – Espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si) da mistura cimento-cinza ultrafina do bagaço.



Tabela 11.2 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear da mistura cimento-cinza ultrafina do bagaço.

Parâmetros	Mistura anidra	Pasta em hidratação			
		1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
A ₀ (%)	76	51	32	28	27
A ₁ (%)	5	21	29	36	39
A ₂ (%)	0	8	18	15	16
A ₃ (%)	0	1	3	4	2
A ₄ (%)	19	19	19	17	16
G _p	0,07	0,59	1,56	1,96	2,11

A Figura 11.8 exibe a microestrutura da pasta com cinza ultrafina do bagaço nas idades de 1, 7 e 90 dias. Distintivamente do que ocorre para a pasta de referência, notam-se cristais delgados de monossulfoaluminato de cálcio com 1 dia de hidratação (Figura 11.8-a), indicativo da aceleração das reações de hidratação promovida pelo aditivo mineral. Também são observados, nesta idade, cristais de etringita e C-S-H. Com 7 dias, é nítida a redução da porosidade e a formação de estrutura densa com C-S-H, cristais de portlandita e etringita (Figura 11.8-b-c). Na análise aos 90 dias, a amostra apresenta estrutura mais compacta que a observada nas outras idades, decorrente do desenvolvimento do C-S-H. Este fato está de acordo com os resultados de porosimetria que indicam refinamento da estrutura porosa aos 90 dias de cura frente à estrutura da pasta de referência.

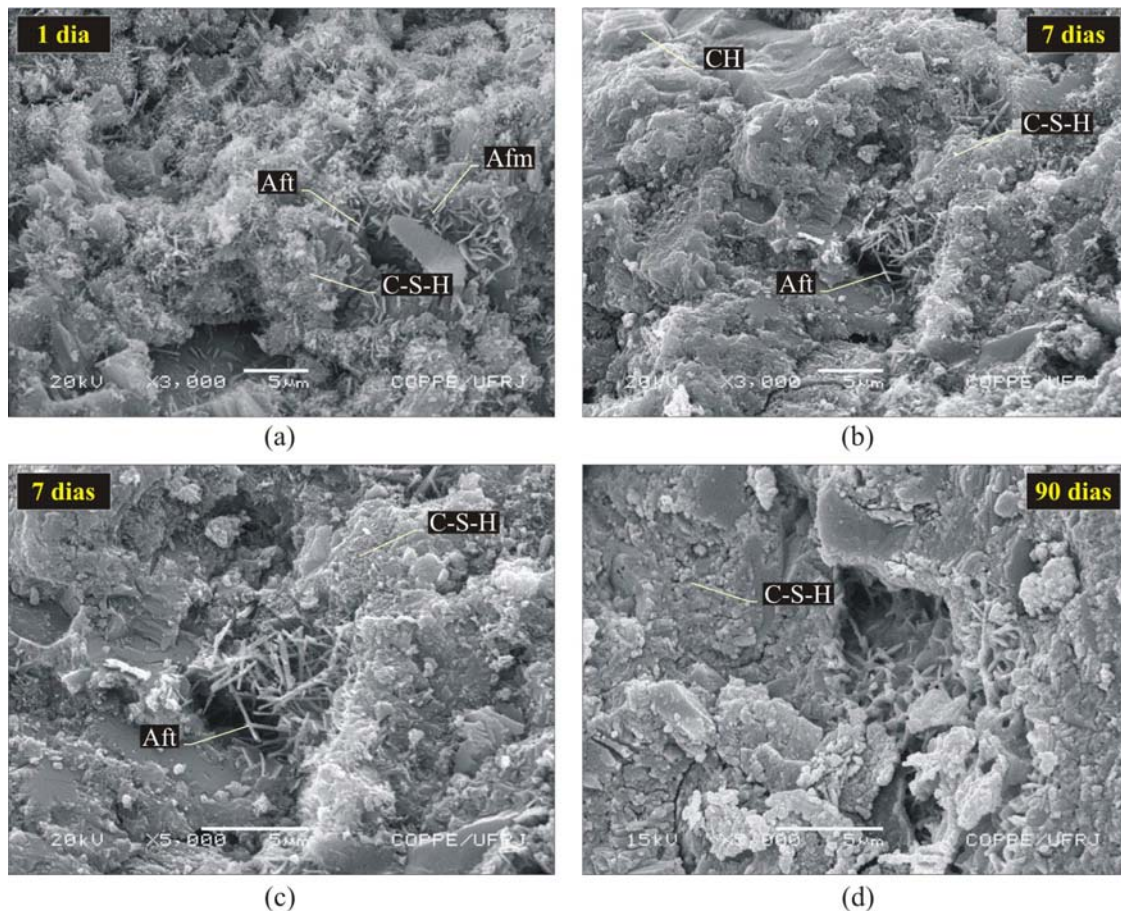


Figura 11.8 – Aspecto da pasta com cinza do bagaço após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Afm: monossulfoaluminato de cálcio hidratado; Aft: etringita; CH: hidróxido de cálcio; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.
(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 3.000 e 5.000 vezes).

Os valores de resistência à compressão, apresentados na Tabela 11.3, corroboram as análises de difração de raios X e de ressonância magnética nuclear. De fato, a substituição de cimento por cinza ultrafina do bagaço reduz a resistência à compressão pela baixa reatividade do aditivo mineral. Pelo teste F^* ($F > 16,7$; $p < 0,05$), os valores de resistência à compressão da pasta de referência são superiores aos da pasta com cinza ultrafina para todas as idades de cura avaliadas. A Figura 11.9 apresenta os

* O teste de significância F é utilizado para avaliar a hipótese de igualdade entre diferentes tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$).



valores de resistência à compressão da pasta com cinza do bagaço normalizados pela resistência da pasta de referência. Observa-se que a resistência da pasta com cinza do bagaço equivale a cerca de 80% da resistência da pasta de referência, após um dia. O efeito de diluição do cimento Portland, consequência da substituição de 20% de sua massa pela cinza, proporciona a queda inicial da resistência. Com 7 dias de cura, verifica-se incremento na relação entre os valores de resistência da pasta com cinza e da pasta de referência, provavelmente, causado pelas reações pozolânicas da cinza e pelo efeito de nucleação. Com o prosseguimento das reações, a resistência à compressão alcança 81% e 84% da resistência da pasta aos 28 dias e 90 dias, respectivamente.

Tabela 11.3 – Resistência à compressão após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação das pastas com cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar.

Mistura	Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)			
	1 dia	7 dias	28 dias	90 dias
Referência	22,39 (7,9%)	51,76 (1,8%)	72,28 (6,9%)	84,64 (2,1%)
Cinza ultrafina do bagaço (20%)	17,60 (3,7%)	45,93 (4,7%)	58,66 (5,1%)	71,17 (3,2%)

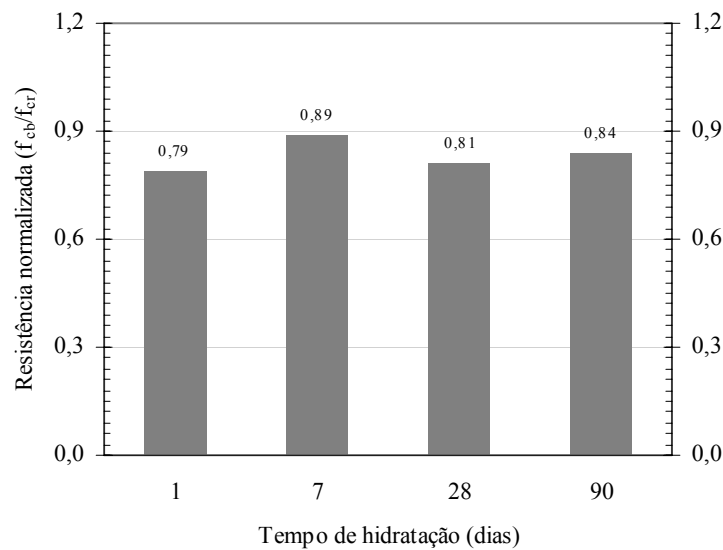


Figura 11.9 – Valores de resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina do bagaço (f_{cb}) normalizados pelos valores de resistência da pasta de referência (f_{cr}).

A Figura 11.10 mostra os resultados de intrusão de mercúrio para as pastas de referência e com cinza do bagaço, após 90 dias de cura. A Tabela 11.4 apresenta o volume total de mercúrio penetrado nas amostras e a distribuição dos poros em microporos, mesoporos e macroporos. Observa-se que a cinza ultrafina proporciona redução do volume total de poros preenchidos em cerca de 20%. Além disso, há refinamento da malha porosa da pasta com cinza do bagaço em contraste com a mistura de referência, com redução da quantidade de macroporos acessíveis ao mercúrio. Provavelmente, o refinamento da estrutura porosa da pasta com cinza ultrafina contribui para o alcance de elevados valores de índice de atividade pozolânica, como foi constatado no Item 9.2.1.

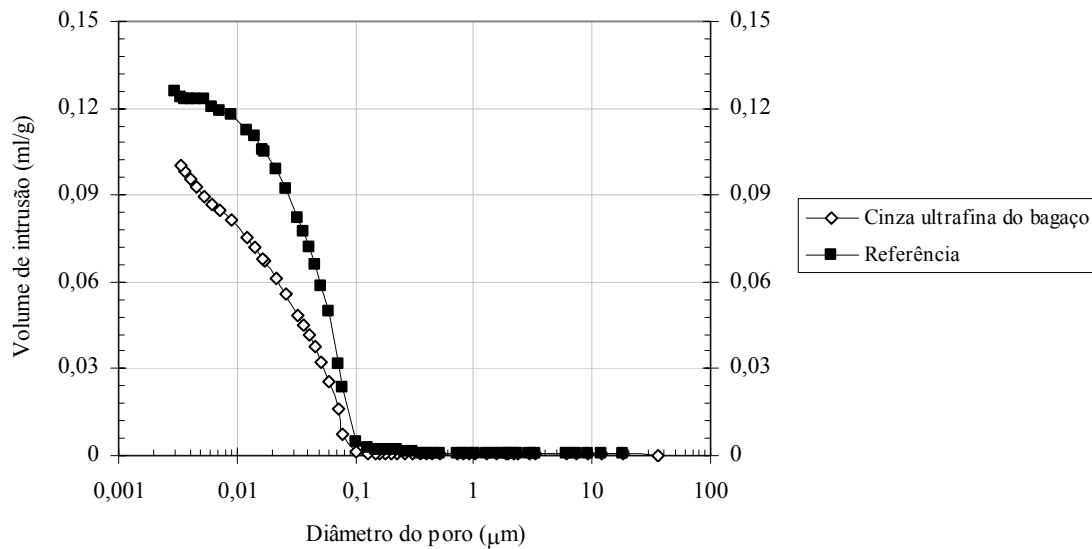


Figura 11.10 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas: referência e com cinza ultrafina do bagaço.

Tabela 11.4 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza ultrafina do bagaço.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			
	À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Referência	0,126	2,4	94,0	3,7
Cinza ultrafina do bagaço (20%)	0,100	5,0	93,6	1,4

11.3. Pasta com Cinza Ultrafina da Casca de Arroz

Os padrões difratométricos da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz e das pastas hidratadas com tal mistura são mostrados na Figura 11.11. Dentre as fases cristalinas presentes na mistura anidra, a cristobalita é a única distinta das verificadas para o cimento Portland (Figura 11.1). No que se refere às pastas em hidratação, observa-se a rápida dissolução das fases cristalinas do cimento Portland. A etringita é detectada em pico de pouca intensidade em $23,1^\circ$ ($3,85 \text{ \AA}$). As raias de difração



relativas à portlandita apresentam incremento na intensidade relativa até os 7 dias de cura. Após esta idade, há nítido decréscimo dos picos conjuntamente com redução das fases cristalinas originais do cimento.

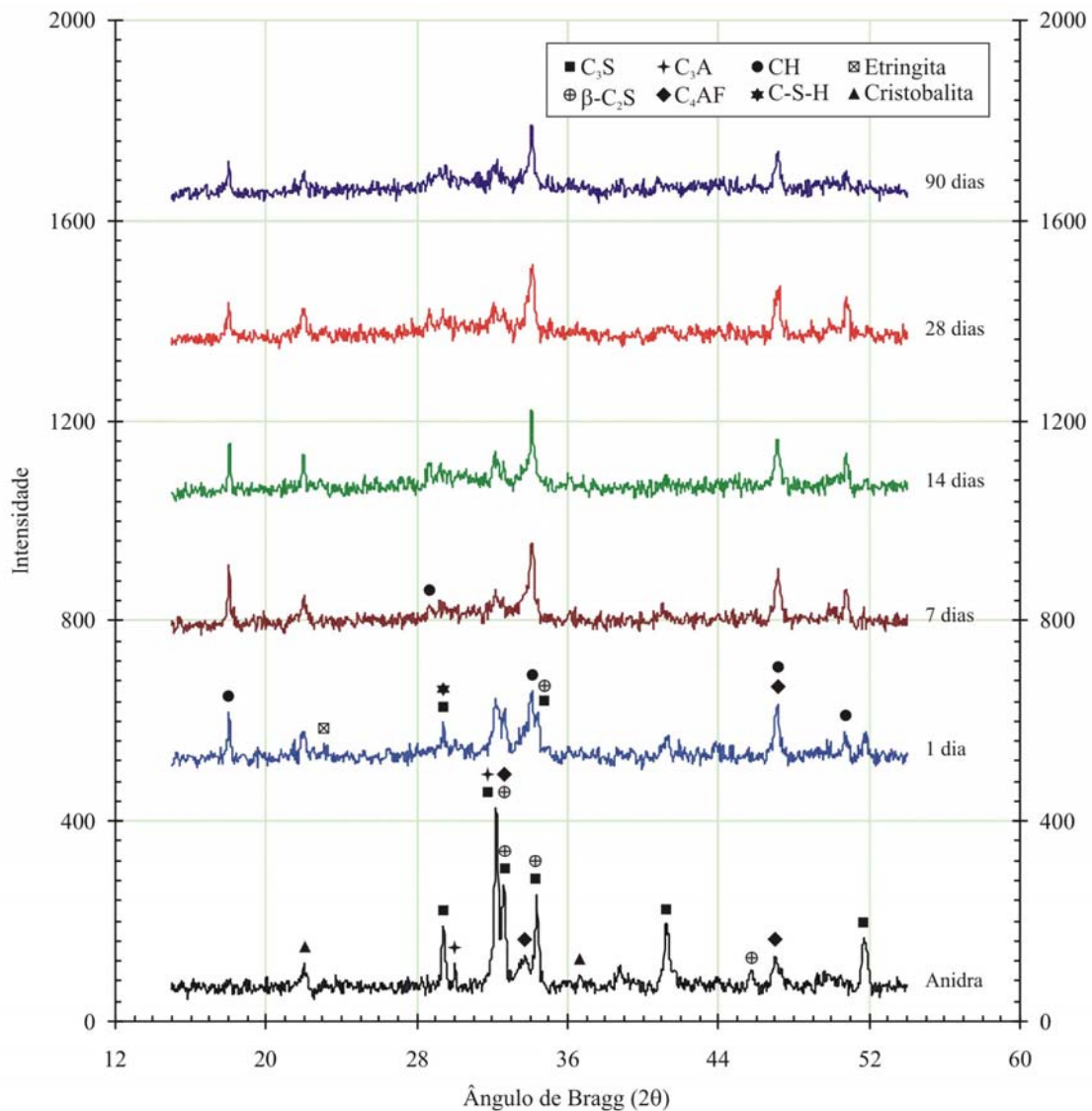


Figura 11.11 – Difratoformas de raios X da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz (20%).

O prosseguimento da formação e consumo da portlandita no tempo, em comparação com a pasta de referência, é mais nítido na Figura 11.12. De forma distinta



do ocorrido com a pasta com cinza ultrafina do bagaço, as reações pozolânicas da cinza ultrafina da casca de arroz proporcionam gradativa redução da fase portlandita em $18,1^\circ$ ($4,90 \text{ \AA}$). Este comportamento permite inferir que as reações pozolânicas ocorrem desde as primeiras idades até os 90 dias de cura. Também é importante destacar que a cinza ultrafina da casca de arroz foi produzida a partir de um subproduto sem controle das condições de queima e com elevado teor de carbono. Ao que parece, o conteúdo de sílica amorfa na cinza, em conjunto com o processo de cominuição das partículas adotado, foi suficiente para conferir reatividade satisfatória ao material.

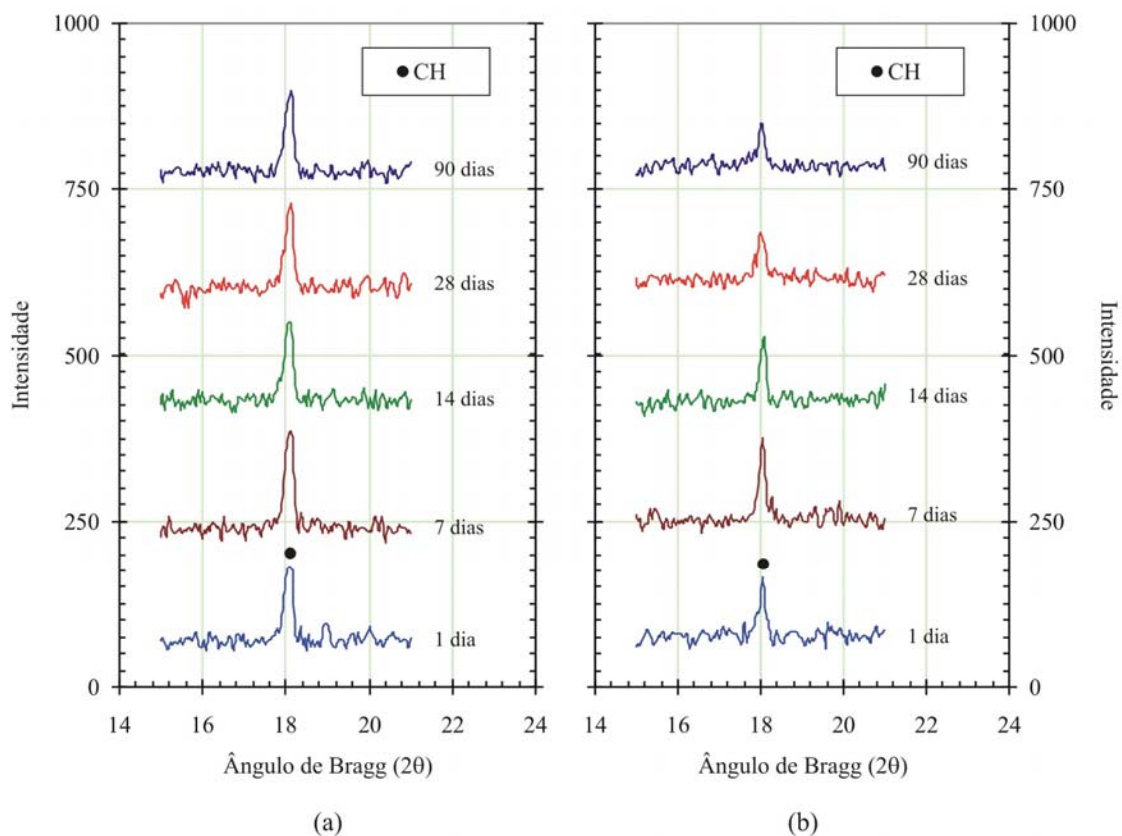


Figura 11.12 – Difratogramas de raios X (ângulos de Bragg entre 15° e 21°) das pastas de referência (a) e com 20% de cinza ultrafina da casca de arroz (b).

Com relação aos resultados de ressonância magnética nuclear (^{29}Si), a Figura 11.13 apresenta os espectros para a pasta com cinza ultrafina da casca de arroz e para a mistura anidra cimento-cinza ultrafina. A análise dos deslocamentos químicos revela a



redução do sinal Q^0 (centrado em -71,4 ppm) ante o aumento de intensidade dos picos Q^1 (centrado em -79,4 ppm), Q^2 (centrado em -84 ppm) e Q^3 (centrado em -93 ppm), com o progresso das reações de hidratação. O sinal Q^4 (centrado em -110 ppm) reduz com o tempo de hidratação em razão das reações pozolânicas da cinza ultrafina. Com isso, os graus de polimerização das amostras de pasta com aditivo (Tabela 11.5) são expressivamente superiores aos da pasta de referência (Tabela 11.1). Ainda em comparação com a pasta de referência, observa-se maior redução da área relativa do sinal Q^0 , em relação às demais áreas relativas, o que corrobora os resultados de difração de raios X.

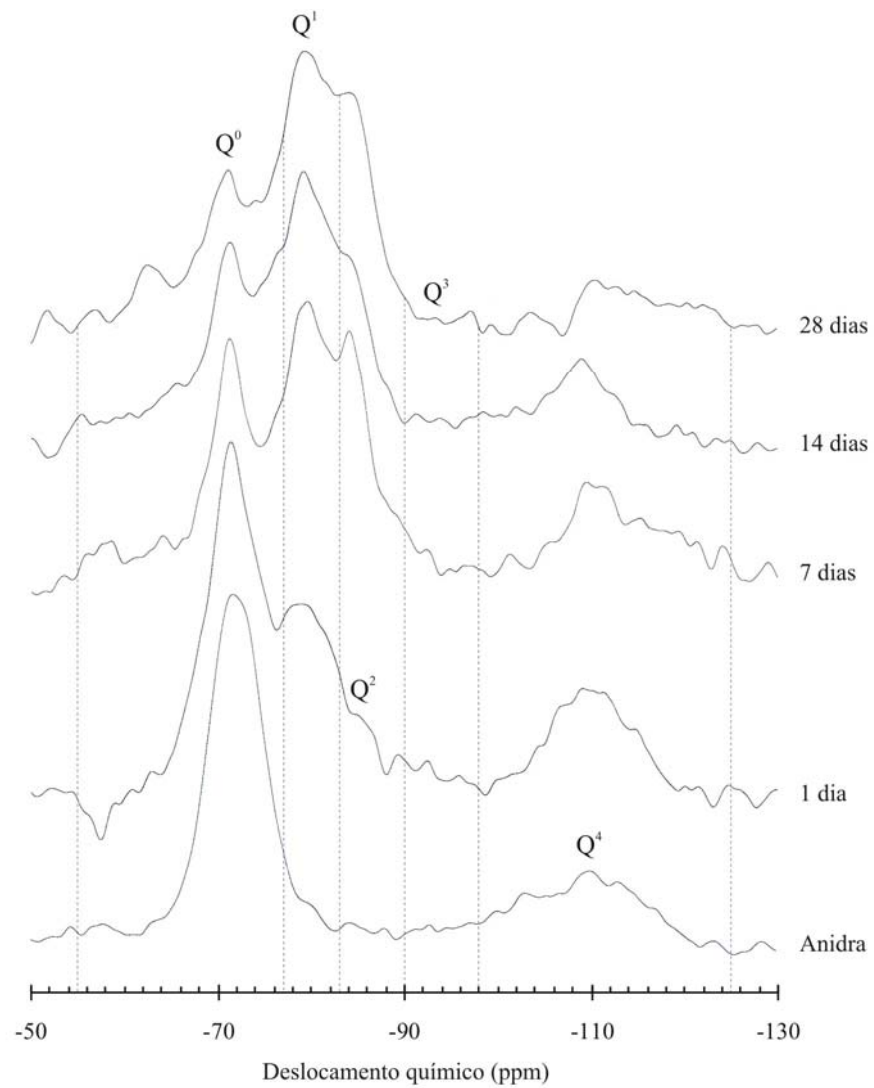


Figura 11.13 – Espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si) da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz.



Tabela 11.5 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz.

Parâmetros	Mistura anidra	Pasta em hidratação			
		1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
A ₀ (%)	69	45	27	28	27
A ₁ (%)	6	23	31	38	40
A ₂ (%)	0	7	20	13	21
A ₃ (%)	0	4	2	5	1
A ₄ (%)	25	21	20	16	11
G _p	0,09	0,76	1,96	2,00	2,30

Os estudos por microscopia eletrônica de varredura (Figura 11.14) revelam a microestrutura das pastas após 1, 7 e 90 dias de cura. Na análise após 1 dia de hidratação, as partículas encontram-se recobertas por C-S-H (ainda pouco desenvolvido) e cristais de etringita (Figura 11.14-a). Com o avanço da hidratação, a quantidade de C-S-H é expressiva; são observados, ainda, cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado e etringita (Figura 11.14-b-c). Ao final de 90 dias de hidratação, nota-se a densificação da microestrutura com formação intensa de C-S-H e reduzida porosidade (Figura 11.14-d).

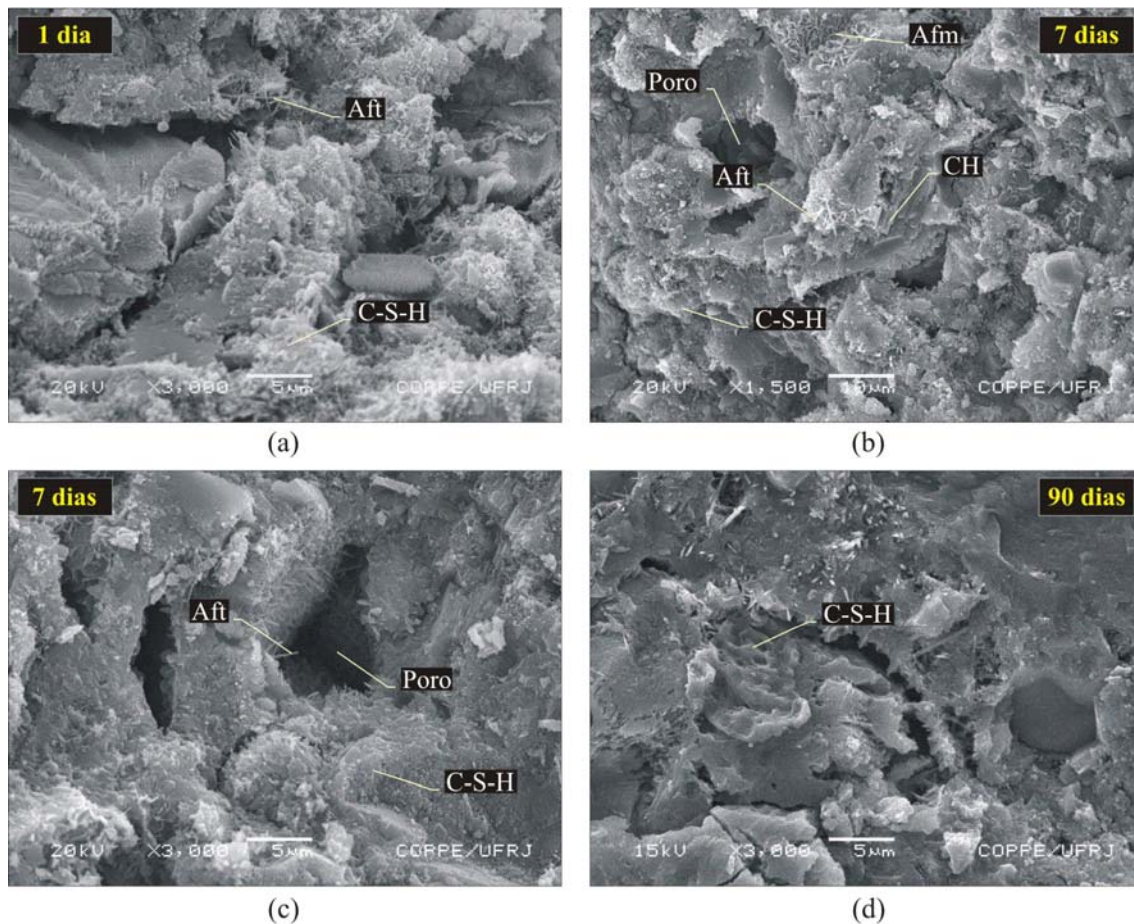


Figura 11.14 – Aspecto da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Afm: monossulfoaluminato de cálcio hidratado; Aft: etringita; CH: hidróxido de cálcio; C-S-H: silicato de cálcio hidratado. (Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 3.000 e 1.500 vezes).

A Tabela 11.6 apresenta os resultados de resistência à compressão das pastas para os tempos de hidratação de 1, 7, 28 e 90 dias. Observa-se que, após 1 dia de cura, a resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz é menor que a apresentada pela pasta de referência ($F = 14,71$; $p < 0,05$). Este comportamento pode ser atribuído ao efeito de diluição do cimento Portland proporcionado pela incorporação de 20% de cinza ultrafina, também observado para a cinza do bagaço (Item 11.2). Nos tempos de hidratação subsequentes, não há diferenças significativas entre os valores de resistência das duas pastas, de acordo com a análise de variância ($F < 0,6$; $p < 0,05$). O desenvolvimento das reações pozolânicas, neste caso, compensa o menor conteúdo de



cimento Portland na pasta com a cinza ultrafina. Resultados similares foram obtidos por ZHANG *et al.* (1996) em estudo de pastas com relação água-material cimentício igual a 0,30 e teor de substituição de cimento por cinza da casca de arroz de 10%. A Figura 11.15 apresenta a relação entre os valores de resistência normalizada da pasta com cinza, o que evidencia o efeito da substituição de 20% de cimento pela cinza ultrafina da casca de arroz na resistência à compressão da pasta.

Tabela 11.6 – Resistência à compressão após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação das pastas: referência e com cinza ultrafina da casca de arroz.

Mistura	Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)			
	1 dia	7 dias	28 dias	90 dias
Referência	22,39 (7,9%)	51,76 (1,8%)	72,28 (6,9%)	84,64 (2,1%)
Cinza ultrafina da casca de arroz (20%)	18,41 (1,4%)	52,74 (4,1%)	70,28 (5,9%)	85,39 (2,3%)

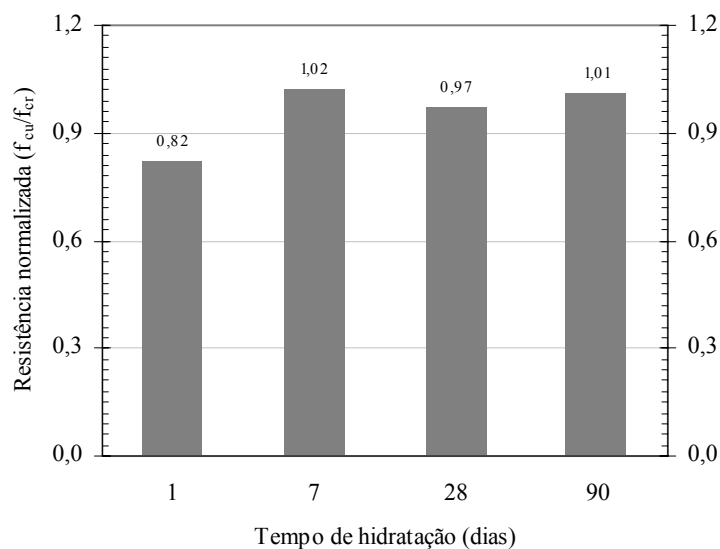


Figura 11.15 – Valores de resistência à compressão da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz (f_{cu}) normalizados pelos valores de resistência da pasta de referência (f_{cr}).

Os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, aos 90 dias, ilustrados na Figura 11.16, permitem constatar que a incorporação da cinza não promove variação



expressiva no volume de poros preenchidos com mercúrio, em comparação com a pasta de referência. Contudo, a cinza proporciona redução dos macroporos e refinamento dos mesoporos que, possivelmente, contribuem para o desempenho mecânico da pasta com aditivo mineral. O aumento do volume total de intrusão de mercúrio na pasta com cinza ultrafina da casca de arroz, em comparação com a pasta com cinza ultrafina do bagaço, pode ser atribuído às microporosidades presentes nas partículas da cinza da casca de arroz com elevado teor de carbono. Este comportamento foi também observado por RODRIGUES (2004) em estudo sobre a incorporação de cinza da casca de arroz em compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu.

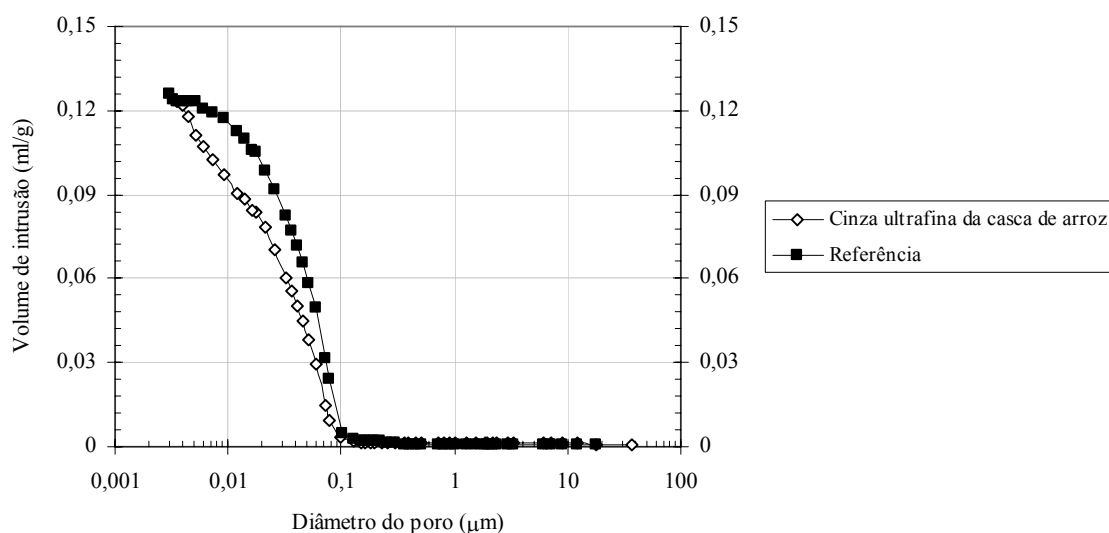


Figura 11.16 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas: referência e com cinza ultrafina da casca de arroz.



Tabela 11.7 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			
	À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Referência	0,126	2,4	94,0	3,7
Cinza ultrafina da casca de arroz (20%)	0,124	1,4	96,1	2,5

11.4. Pasta com Cinza Controlada da Casca de Arroz

Os resultados do estudo de hidratação da pasta com cinza controlada da casca de arroz por difração de raios X podem ser observados na Figura 11.17. O padrão difratométrico da mistura anidra cimento-cinza controlada não apresenta diferença quando comparado com a análise do cimento Portland (Figura 11.1). Com relação aos produtos de hidratação, a fase etringita exibe raia de difração pouco definida em $23,1^\circ$ ($3,85 \text{ \AA}$), assim como foi verificado para as demais pastas. Por sua vez, a portlandita é perfeitamente identificada após 24 h de cura. Com o aumento do tempo de hidratação, a intensidade relativa dos picos característicos deste composto decresce ante as reações pozolânicas da cinza controlada. Com 90 dias, é nítida a redução tanto em comparação com as raias de difração da mesma pasta até 28 dias de hidratação quanto pelo confronto com os difratogramas da pasta de referência (Figura 11.1). Mesmo com a elevada redução da fase portlandita, que sugere um significativo aumento do conteúdo de C-S-H, a identificação deste composto revela-se imprecisa em razão da sua baixa cristalinidade. Todavia, é possível verificar, aos 90 dias de cura, a presença de um pico difuso do C-S-H em $29,1^\circ$ ($3,07 \text{ \AA}$), em consonância com identificação realizada por TAYLOR (1997).

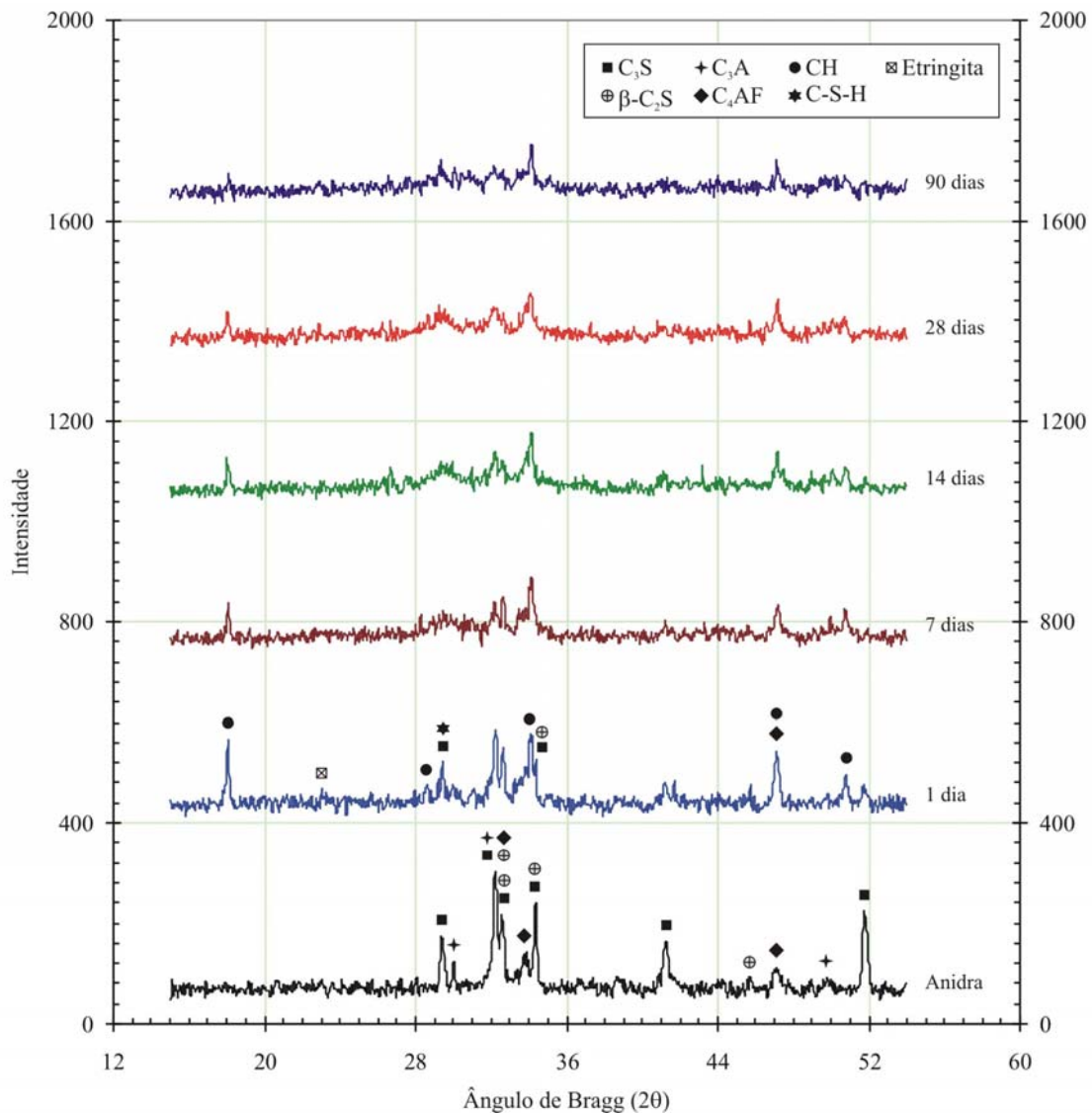


Figura 11.17 – Difratomogramas de raios X da pasta com cinza controlada da casca de arroz (20%).

De acordo com os ensaios de atividade pozolânica conduzidos no Capítulo 9, a cinza controlada da casca de arroz apresenta-se como o aditivo mineral de maior reatividade, dentre todos produzidos neste trabalho. A Figura 11.18 atesta este comportamento ao apresentar os padrões difratométricos no intervalo de ângulos de Bragg entre 15° e 21° . Observa-se decréscimo progressivo da raia de difração da portlandita em $18,1^\circ$ ($4,90 \text{ \AA}$), em comparação com a pasta composta apenas por cimento Portland. Com 7 dias, a fixação da portlandita pela cinza da casca de arroz é



muito expressiva, o que indica a alta reatividade do aditivo já nas idades iniciais de cura. Resultados similares foram encontrados por KHAN *et al.* (1985), em investigação de pastas com C₃S e cinza da casca de arroz, e também por ZHANG *et al.* (1996) e REGO (2004) em estudos de pastas com cimento Portland comum e cinza da casca de arroz. Decorridos 90 dias de hidratação, a portlandita exhibe picos de reduzida intensidade relativa em contraste com os picos muito bem definidos exibidos pela mistura de referência.

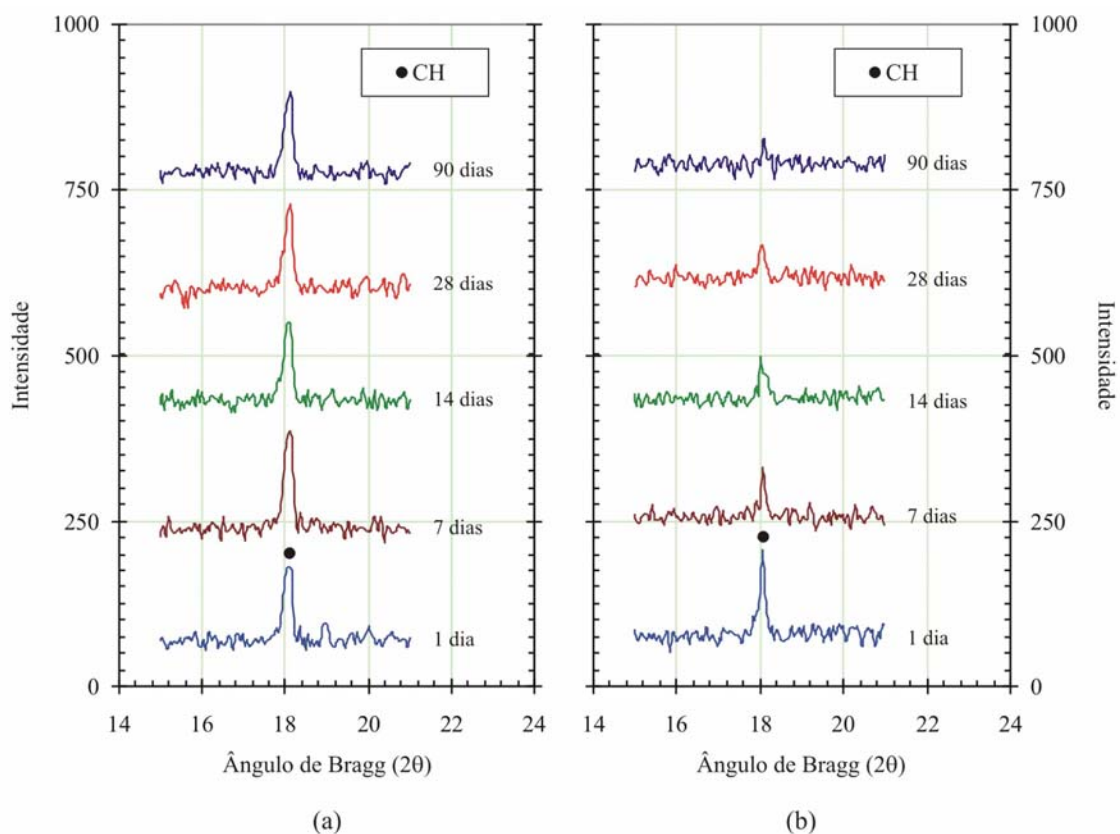


Figura 11.18 – Difratogramas de raios X (ângulos de Bragg entre 15° e 21°) das pastas de referência (a) e com 20% de cinza controlada da casca de arroz (b).

A elevada reatividade da cinza controlada da casca de arroz também pode ser constatada nas análises de ressonância magnética nuclear, ilustradas na Figura 11.19. Neste caso, a comparação dos espectros de ressonância de ²⁹Si indica o desenvolvimento das reações entre cimento Portland, cinza controlada e água entre 24 h



e 28 dias de cura. Observa-se que a mistura anidra cimento-cinza apresenta sinal Q^4 (centrado em -110 ppm) com grande intensidade em consequência da presença de sílica amorfa no aditivo mineral. A intensidade deste sinal reduz à medida que as reações pozolânicas se processam, o que pode ser observado com maior clareza nos valores de área relativa apresentados na Tabela 11.8. Com o aumento do tempo de hidratação, a área relativa do sinal Q^4 decresce, principalmente nos 14 dias iniciais de cura. Como esperado, observa-se aumento do grau de polimerização em decorrência da polimerização do β - C_2S e do C_3S e das reações pozolânicas. Pela comparação da pasta com cinza controlada da casca de arroz com a mistura de referência (Tabela 11.1), pode-se comprovar a maior formação de silicatos hidratados na pasta com o aditivo mineral, apesar da redução da área relativa do sinal Q^0 ser similar nas duas misturas. Ainda a título de comparação, os resultados de ressonância apontam a cinza controlada da casca de arroz como a mais reativa, dentre os três aditivos minerais ultrafinos avaliados.

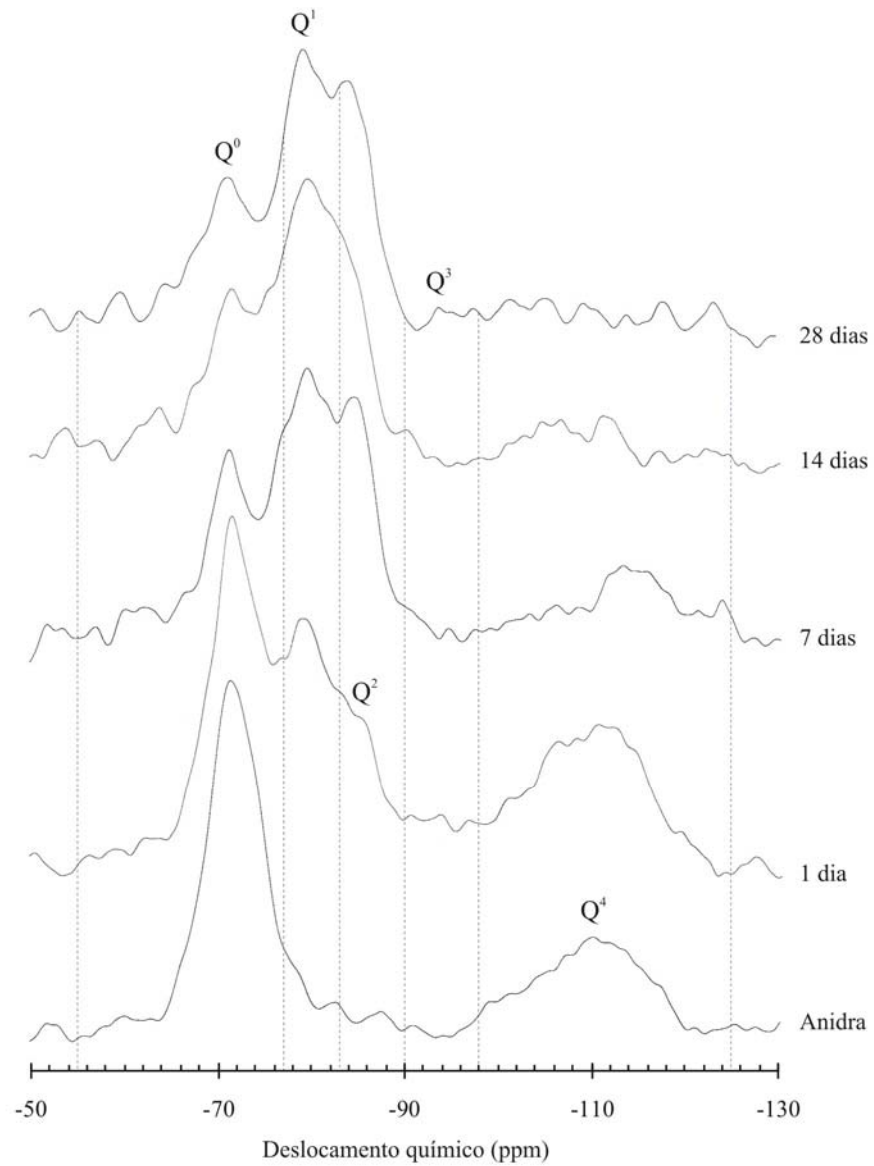


Figura 11.19 – Espectros de ressonância magnética nuclear (^{29}Si) da mistura cimento-cinza controlada da casca de arroz.



Tabela 11.8 – Parâmetros referentes aos espectros de ressonância magnética nuclear da mistura cimento-cinza controlada da casca de arroz.

Parâmetros	Mistura anidra	Pasta em hidratação			
		1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
A ₀ (%)	62	34	24	27	27
A ₁ (%)	7	20	33	37	37
A ₂ (%)	0	12	20	26	26
A ₃ (%)	0	6	3	1	2
A ₄ (%)	31	28	20	9	8
G _p	0,11	1,12	2,33	2,37	2,41

As morfologias da pasta com cinza controlada da casca de arroz, após 1, 7 e 90 dias de cura, podem ser observadas na Figura 11.20. Após 1 dia, as partículas encontram-se totalmente recobertas por C-S-H e etringita (Figura 11.20-a). Com o avanço das reações de hidratação, aos 7 dias, nota-se uma microestrutura densa com poucos poros capilares, o que dificulta a identificação dos diferentes compostos hidratados (Figura 11.20-b-c). Em comparação às demais análises, a estrutura observada aos 90 dias de cura apresenta textura mais compacta (Figura 11.20-d).

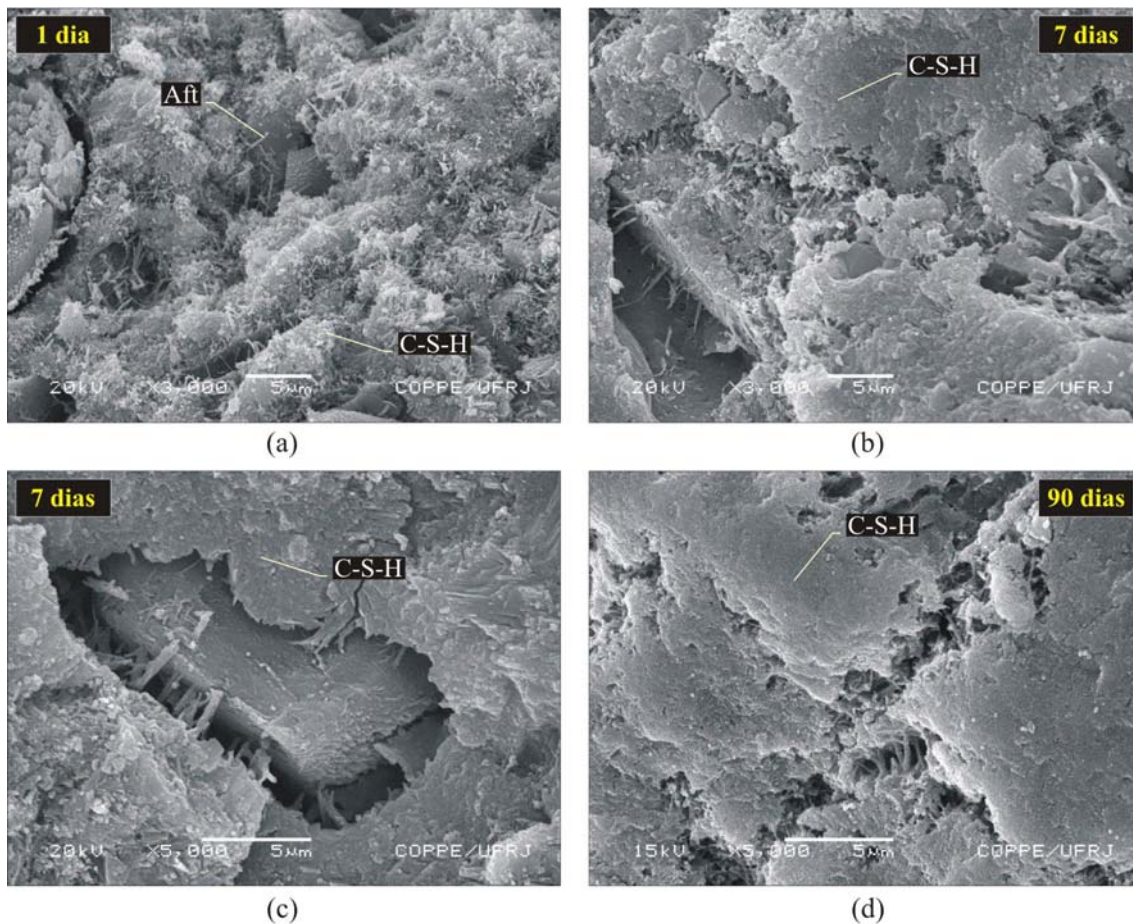


Figura 11.20 – Aspecto da pasta com cinza controlada da casca de arroz após 1 (a), 7 (b-c) e 90 dias de hidratação. Legenda: Aft: etringita; C-S-H: silicato de cálcio hidratado.
(Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumentos de 3.000 e 5.000 vezes).

A Tabela 11.9 apresenta os resultados de resistência à compressão da pasta com cinza controlada e da pasta de referência. Distintamente do verificado para as misturas com cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz, não há diferença significativa ($F = 0,20$; $p < 0,05$), para 24 h de hidratação, entre os valores de resistência da pasta com cinza em relação à mistura de referência. É provável que o efeito de nucleação seja responsável por tal comportamento. A partir de 1 dia, por análise de variância ($F > 8,9$; $p < 0,05$), verifica-se efeito significativo na comparação dos valores de resistência das duas pastas, com relação ao tempo de hidratação.



A Figura 11.21 apresenta os valores de resistência à compressão normalizada da cinza controlada da casca de arroz. Aos 7 dias, a aceleração das reações de hidratação e o desenvolvimento das reações pozolânicas proporcionam à pasta com cinza 67,05 MPa de resistência, valor 30% maior que o observado para a pasta de referência. Este valor de resistência atesta que a redução da intensidade do pico da portlandita aos 7 dias, ilustrado na Figura 11.18, é, provavelmente, consequência das reações pozolânicas. Aos 28 e 90 dias, a pasta com cinza apresenta valores de resistência à compressão 15% superiores aos da pasta de referência, indicativos da elevada reatividade da cinza. Como a máxima resistência à compressão é obtida para o maior consumo de hidróxido de cálcio, a cinza controlada da casca de arroz é, de fato, o aditivo mineral de maior reatividade. A pasta com cinza controlada apresenta, aos 28 dias, grau de polimerização igual a 2,41. Para as pastas de referência e com cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz, aos 28 dias, os graus de polimerização são 1,44, 2,11 e 2,30, respectivamente.

Tabela 11.9 – Resistência à compressão após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação das pastas: referência e com cinza controlada da casca de arroz.

Mistura	Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)			
	1 dia	7 dias	28 dias	90 dias
Referência	22,39 (7,9%)	51,76 (1,8%)	72,28 (6,9%)	84,64 (2,1%)
Cinza controlada da casca de arroz (20%)	21,86 (4,5%)	67,05 (2,4%)	83,08 (4,6%)	97,45 (4,2%)

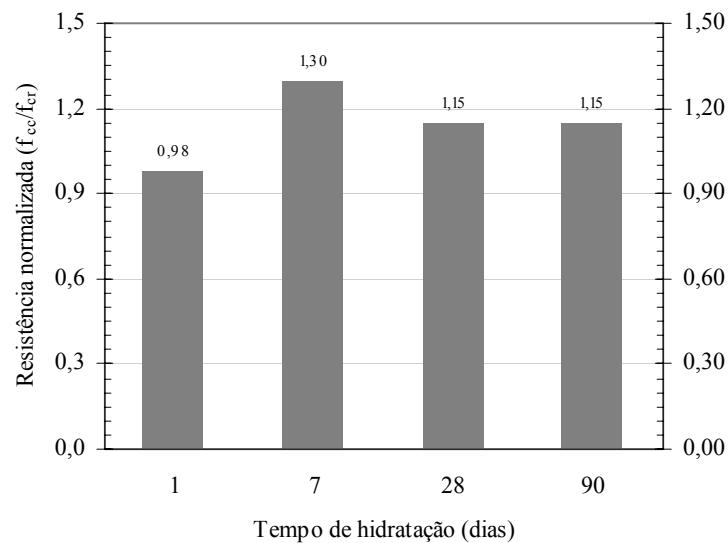


Figura 11.21 – Valores de resistência à compressão da pasta com cinza controlada da casca de arroz (f_{cc}) normalizados pelos valores de resistência da pasta de referência (f_{cr}).

Como esperado, a cinza controlada da casca de arroz promove refinamento da estrutura porosa da pasta, como pode ser observado nas curvas de intrusão da Figura 11.22 e nas características apresentadas na Tabela 11.10. Em contraste com a mistura de referência, a pasta com o aditivo mineral apresenta volume preenchido de poros cerca de 40% inferior. Ainda em comparação com a pasta de referência, verifica-se redução do volume de macroporos e aumento considerável dos microporos, comportamento que comprova a densificação da microestrutura da pasta com cinza controlada, o que pode ser observado nas microfotografias da Figura 11.20.

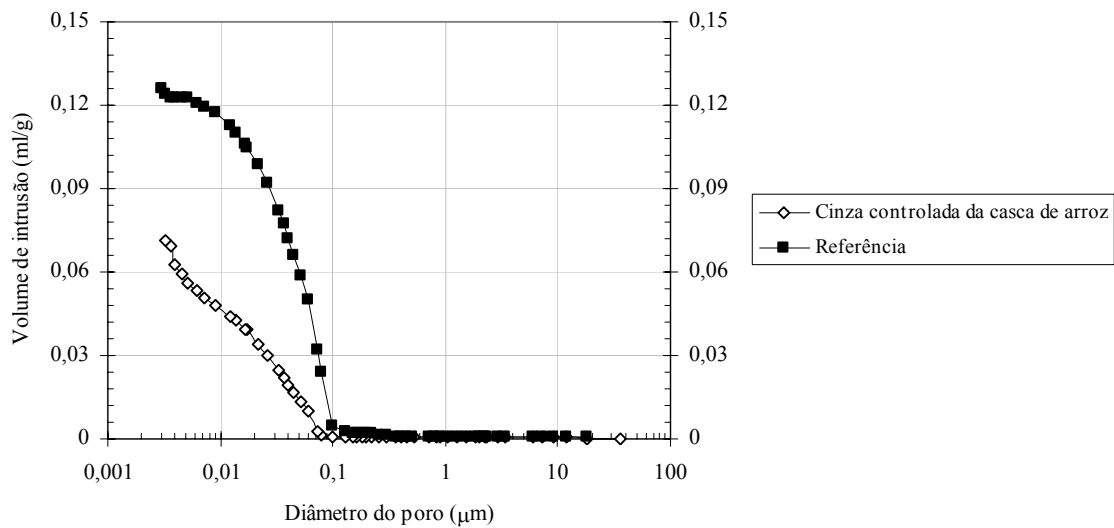


Figura 11.22 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza controlada da casca de arroz.

Tabela 11.10 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e da pasta com cinza controlada da casca de arroz.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			
	À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Referência	0,126	2,4	94,0	3,7
Cinza controlada da casca de arroz (20%)	0,072	12,0	87,2	0,8

12. CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS

Uma vez que um dos objetivos do trabalho recai na aplicação das cinzas selecionadas em concretos, são apresentados os resultados da avaliação das 22 misturas confeccionadas neste trabalho. Para melhor compreensão, os resultados dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho estão agrupados por tipo de aditivo mineral, sempre em contraste com o comportamento apresentado pelas misturas de referência. Para a cinza residual do bagaço, somente características do concreto de resistência convencional foram avaliadas. No caso das cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz, aplicadas em misturas ternárias e binárias com cimento Portland, tanto concretos de resistência convencional quanto de alto desempenho foram investigados. Já a cinza controlada da casca de arroz foi aplicada somente em concretos de alto desempenho em decorrência de sua elevada atividade pozzolânica.

12.1. Concretos com Cinza Residual do Bagaço

A influência da substituição de cimento por cinza residual do bagaço nas características dos concretos no estado fresco foi avaliada por ensaios de abatimento do



tronco de cone e em reômetro BTRHEON. A Figura 12.1 apresenta as relações entre os valores de velocidade de rotação e de torque, no reômetro, para os concretos com 10%, 15% e 20% de cinza, além do concreto de referência. O Modelo de Bingham mostra-se adequado para descrever a reologia deste tipo de concreto, uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) para as regressões lineares são superiores a 91%.

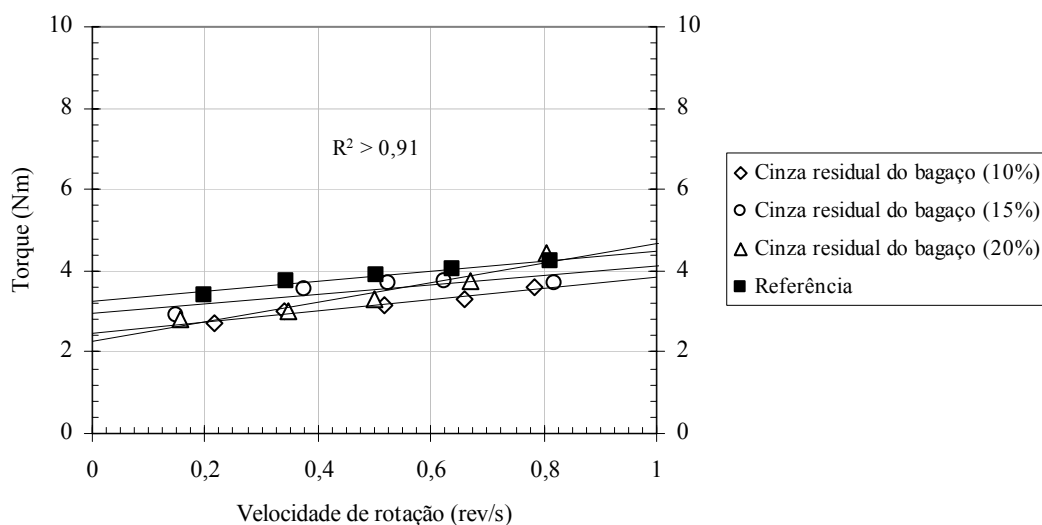


Figura 12.1 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON para os concretos com cinza residual do bagaço.

A Tabela 12.1 apresenta os valores dos parâmetros reológicos tensão de escoamento (τ_0) e viscosidade plástica (μ) e do abatimento do tronco de cone. De acordo com os resultados, verifica-se que a substituição parcial de cimento por cinza residual não provoca alterações expressivas na reologia dos concretos. Os valores de abatimento mantêm-se na faixa estabelecida para o concreto de referência, e a viscosidade plástica também não apresenta modificações consideráveis, a menos por pequeno aumento verificado para o teor de substituição de 20%. Os valores de tensão de escoamento apresentam decréscimo em razão do emprego da cinza residual, em comparação à mistura de referência. Entretanto, não há tendência de aumento ou de redução deste parâmetro em função do teor de cinza empregado.



Tabela 12.1 – Características no estado fresco dos concretos com cinza residual do bagaço.

Característica	Referência	Cinza residual do bagaço		
		10%	15%	20%
Abatimento (mm)	140	140	130	130
Tensão de escoamento (Pa)	901	683	817	632
Viscosidade plástica (Pa.s)	54	61	51	106

A Figura 12.2 apresenta as curvas tensão-deformação dos concretos, obtidas após 28 dias de cura, onde é possível verificar o comportamento mecânico inferior dos concretos com cinza residual. Enquanto o concreto de referência apresenta resistência à compressão de 23,99 MPa, as resistências das misturas com aditivo mineral são iguais a 19,96 MPa, 18,05 MPa e 16,64 MPa, para teores de cinza de 10%, 15% e 20%, respectivamente. Estatisticamente, pelo teste de médias de Duncan ($p < 0,05$), os valores de resistência dos concretos com 15% e 20% de cinza residual não apresentam diferenças significativas entre si. A deformação referente à tensão máxima (deformação de pico) somente apresenta variação significativa, em comparação com o concreto de referência, para o teor de 20%. Neste caso, a deformação aumenta de 3317 $\mu\epsilon$, alcançada para a referência, para 3690 $\mu\epsilon$ no concreto com cinza (Tabela 12.2).

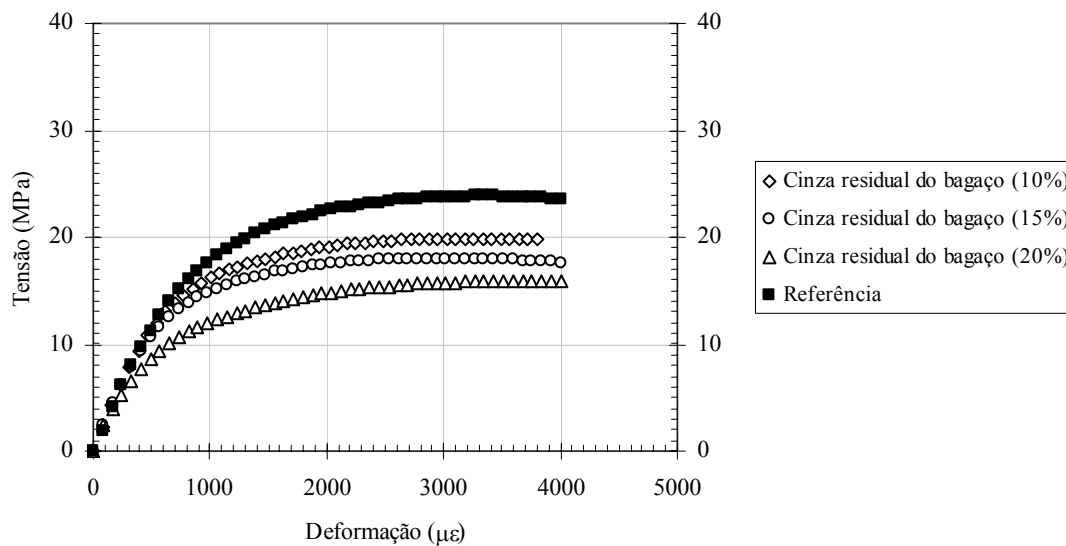


Figura 12.2 – Curvas típicas tensão-deformação, aos 28 dias, dos concretos com cinza residual do bagaço.

Além de reduzir a resistência à compressão aos 28 dias, o emprego da cinza residual interfere no módulo de elasticidade na compressão e na resistência à tração por compressão diametral, avaliados aos 28 dias (Tabela 12.2). No caso do módulo de elasticidade, o teor de 20% de cinza apresenta valor significativamente inferior ao obtido para o concreto de referência, quando comparados pelo teste de Duncan ($p < 0,05$). Os demais teores não apresentam diferenças significativas entre si e com relação à mistura de referência. A redução nos valores de resistência à tração, com relação ao concreto de referência, é significativa para todos os concretos com cinza residual ($F = 69,07$; $p < 0,05$). Todavia, não há variação significativa quanto ao teor de aditivo mineral empregado.



Tabela 12.2 – Valores médios de deformação de pico na compressão, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza residual com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Referência	Cinza residual do bagaço		
		10%	15%	20%
Deformação de pico ($\mu\epsilon$)	3317 ($\pm 3,6$)	3510 ($\pm 11,8$)	3270 ($\pm 7,8$)	3690 ($\pm 2,4$)
Módulo de elasticidade (GPa)	25,80 ($\pm 9,6$)	24,85 ($\pm 2,3$)	24,43 ($\pm 2,3$)	19,00 ($\pm 9,5$)
Resistência à tração (MPa)	3,26 ($\pm 3,0$)	2,55 ($\pm 2,1$)	2,55 ($\pm 0,8$)	2,57 ($\pm 0,8$)

A Tabela 12.3 apresenta os resultados médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias, que são sumarizados na Figura 12.3. É evidente a redução da resistência à compressão dos concretos, ao longo do tempo, à medida que o teor de cinza residual aumenta. Com relação à mistura de referência, todas as misturas com cinza residual apresentam valores de resistência significativamente inferiores, em todas as idades avaliadas. Após 180 dias de cura, o valor de resistência é aproximadamente 20% menor para os teores de 10% e 15% de cinza e 34% inferior para o teor de 20%. A baixa atividade pozolânica da cinza é, provavelmente, a principal responsável por tal comportamento.

Tabela 12.3 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza residual do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Mistura	Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)			
	7 dias	28 dias	90 dias	180 dias
Referência	17,29 ($\pm 3,6$)	23,99 ($\pm 4,7$)	30,90 ($\pm 3,6$)	33,02 ($\pm 3,0$)
Cinza residual	10%	15,41 ($\pm 1,7$)	19,96 ($\pm 3,3$)	24,93 ($\pm 3,1$)
	15%	13,59 ($\pm 1,4$)	18,05 ($\pm 4,7$)	23,11 ($\pm 2,7$)
	20%	12,00 ($\pm 1,1$)	16,64 ($\pm 3,3$)	20,23 ($\pm 0,8$)

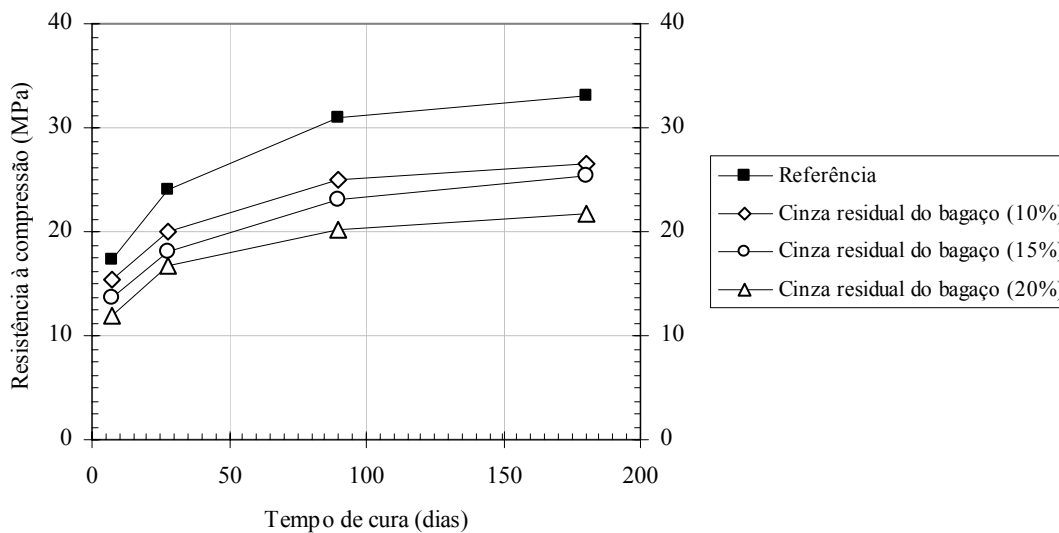


Figura 12.3 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza residual do bagaço.

A Tabela 12.4 apresenta os resultados dos ensaios de absorção total de água por imersão e de absorção por capilaridade. Os valores de índice de vazios aumentam com a incorporação da cinza residual, o que está em consonância com a redução da resistência à compressão. Pelo teste de Duncan ($p < 0,05$), os valores médios de índice de vazios dos concretos com 10% e 15% de cinza não apresentam diferenças significativas entre si; entretanto, são superiores ao da referência. O concreto com 20% de cinza residual apresenta valor de índice de vazios significativamente superior aos demais. Os valores de massa específica, por sua vez, são significativamente reduzidos pela incorporação do aditivo mineral, exceto para o teor de substituição de 10%. Não há diferenças significativas em relação ao teor de cinza (teste de Duncan; $p < 0,05$). No tocante à absorção de água por capilaridade, verifica-se aumento significativo, em relação ao concreto de referência, tanto na avaliação às 72 h quanto após 68 dias (1.650 h) de contato do concreto com a lâmina de água, com exceção para a mistura confeccionada com 10% de cinza residual. A evolução da absorção no tempo pode ser visualizada na Figura 12.4. Observa-se que o acúmulo de água no decorrer do ensaio é maior para as misturas com 15% e 20%, o que pode comprometer a durabilidade de concretos compostos por estes teores de cinza residual.



Tabela 12.4 – Valores médios de índice de vazios, de absorção de água por capilaridade e de massa específica dos concretos com cinza residual do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Referência	Cinza residual do bagaço		
		10%	15%	20%
Índice de vazios (%)	9,66 (±2,6)	10,37 (±4,8)	10,77 (±2,6)	12,07 (±2,4)
Massa específica (kg/m ³)	2.277 (±0,1)	2.246 (±0,7)	2.226 (±0,2)	2.209 (±0,6)
Absorção capilar após 72 h (kg/m ²)	4,16 (±9,1)	4,03 (±2,2)	4,95 (±4,8)	6,03 (±8,4)
Absorção capilar após 1.650 h (kg/m ²)	9,88 (±2,7)	10,31 (±6,1)	12,79 (±5,0)	13,52 (±5,5)

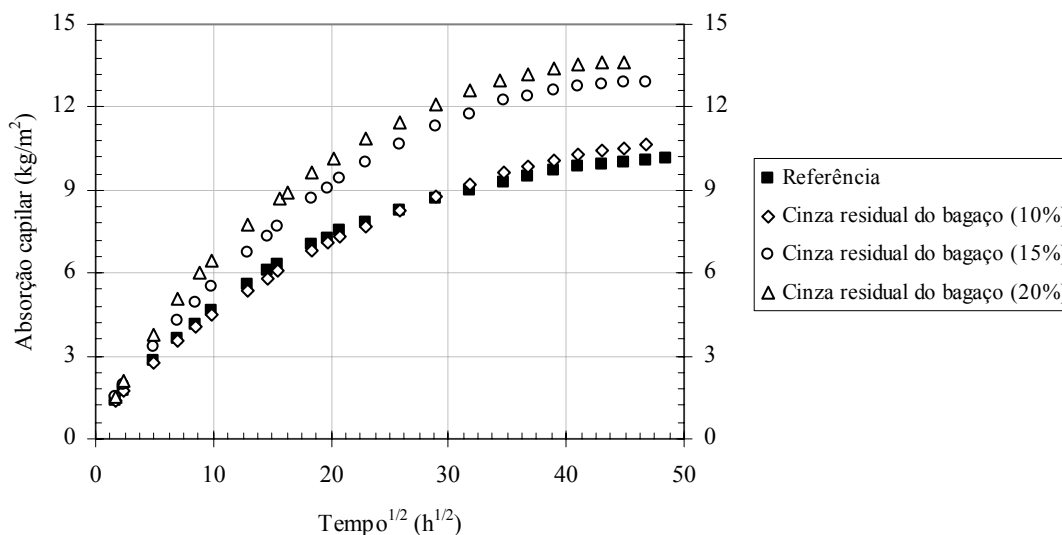


Figura 12.4 – Absorção de água por capilaridade de concretos com cinza residual do bagaço.

Apesar do aumento verificado nos valores de índice de vazios e de absorção capilar, a substituição parcial de cimento Portland por cinza não compromete sobremaneira os valores de penetração acelerada de íons cloreto, como mostra a Figura 12.5. De acordo com os critérios estabelecidos na ASTM C1202 (1997), todos os concretos podem ser classificados como de “alta” penetração iônica, com carga elétrica passante acima de 8.000 C.

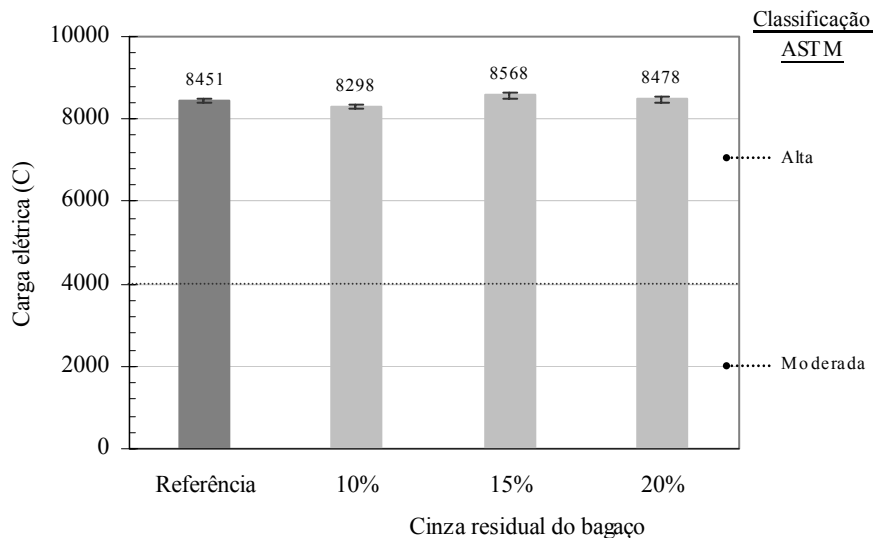


Figura 12.5 – Valores de penetração acelerada de íons para os concretos com cinza residual do bagaço.

A Figura 12.6 e a Tabela 2.1 apresentam os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio para o concreto de referência e para as misturas com 10% e 20% de cinza residual na avaliação após 180 dias de cura. Observa-se que a mistura com 10% de cinza apresenta menor volume total de poros preenchidos por mercúrio que o concreto de referência. Porém, a proporção do volume total que preenche macroporos é maior na mistura com cinza residual. Para a mistura com 20% de cinza, a estrutura porosa permite a intrusão de um volume de mercúrio cerca de 14% superior ao do concreto de referência, o que contribui para a maior absorção de água por capilaridade e o desempenho mecânico inferior apresentado pelo concreto com aditivo em contraste com o de referência.

De acordo com os resultados expostos, a baixa atividade pozolânica da cinza residual e as modificações impostas por tal aditivo na estrutura porosa dos concretos são, provavelmente, os responsáveis pelo efeito deletério nas propriedades mecânicas, principalmente para o teor de substituição de 20%. Cabe ressaltar que a cinza no teor de 10% pode ser utilizada em estruturas que requeiram baixa capacidade de carga, pois as



propriedades de durabilidade não são expressivamente penalizadas pela incorporação deste aditivo mineral ao concreto. Entretanto, para emprego mais adequado é indicada a micronização da cinza residual do bagaço tal qual é apresentado no Item 12.2.

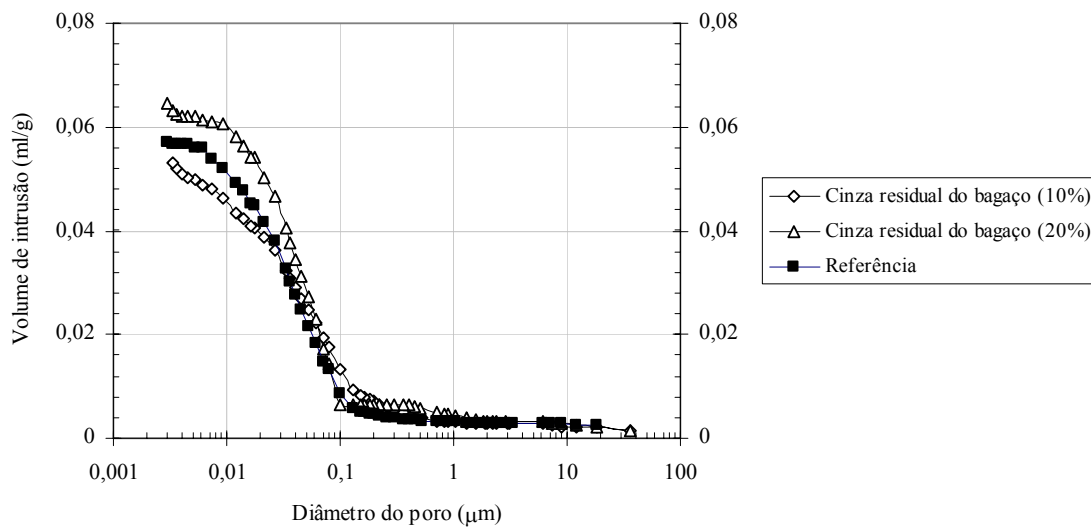


Figura 12.6 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza residual do bagaço.



Tabela 12.5 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza residual do bagaço.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			
	À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Referência	0,057	0,2	84,5	15,3
Cinza residual (10%)	0,053	3,8	71,5	24,7
Cinza residual (20%)	0,065	4,2	85,8	10,1

12.2. Concretos com Cinza Ultrafina do Bagaço

A cinza ultrafina do bagaço, quando em substituição parcial ao cimento Portland, proporciona características diferenciadas aos concretos, tanto no estado fresco quanto endurecido. Pela análise dos resultados dos ensaios de reologia no BTRHEON, apresentados na Figura 12.7, é possível inferir que a consideração dos concretos no estado fresco como fluidos de Bingham revela-se adequada, tanto para os concretos convencionais quanto para os de alto desempenho avaliados. Os coeficientes de determinação (R^2) para os ajustes lineares entre os valores de torque e velocidade angular são superiores a 95% para todas as misturas.

A Tabela 12.6 apresenta os valores de abatimento do tronco de cone, de tensão de escoamento e de viscosidade plástica para os concretos convencionais e de alto desempenho. Observa-se que a viscosidade plástica não é expressivamente alterada em razão da incorporação da cinza ultrafina do bagaço. Todavia, a tensão de escoamento é menor nos concretos com cinza ultrafina, o que indica efeito positivo do aditivo na reologia do concreto. O decréscimo da tensão de escoamento, promovido pelo emprego do aditivo mineral, é mais acentuado nos concretos de alto desempenho, possivelmente, em razão da melhor dispersão das partículas finas promovida pelo aditivo superplastificante. A comparação entre os concretos das duas classes de resistência



permite verificar que a tensão de escoamento é maior para os concretos convencionais e que a viscosidade plástica é maior para os concretos de alto desempenho. Este comportamento pode ser função da maior proporção pasta-agregado nos concretos de alto desempenho, o que pode reduzir os contatos entre agregados e, conseqüentemente, a tensão de escoamento dos concretos (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Além disso, nos concretos de alto desempenho, a interferência dos agregados na viscosidade plástica é menor, o que, possivelmente, pode elevar o seu valor.

A substituição de cimento Portland por cinza ultrafina do bagaço proporciona aumento dos valores de abatimento do tronco de cone. Nos concretos de alto desempenho, em particular, a mistura confeccionada com 20% de cinza ultrafina apresenta consumo de aditivo superplastificante ($1,20 \text{ kg/m}^3$) menor que os demais concretos. Como observado em ensaio, caso a dosagem superplastificante fosse igual à utilizada nas demais misturas ($1,43 \text{ kg/m}^3$), o abatimento seria de 190 mm, valor superior ao limite máximo da faixa de abatimento adotada ($150 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$).

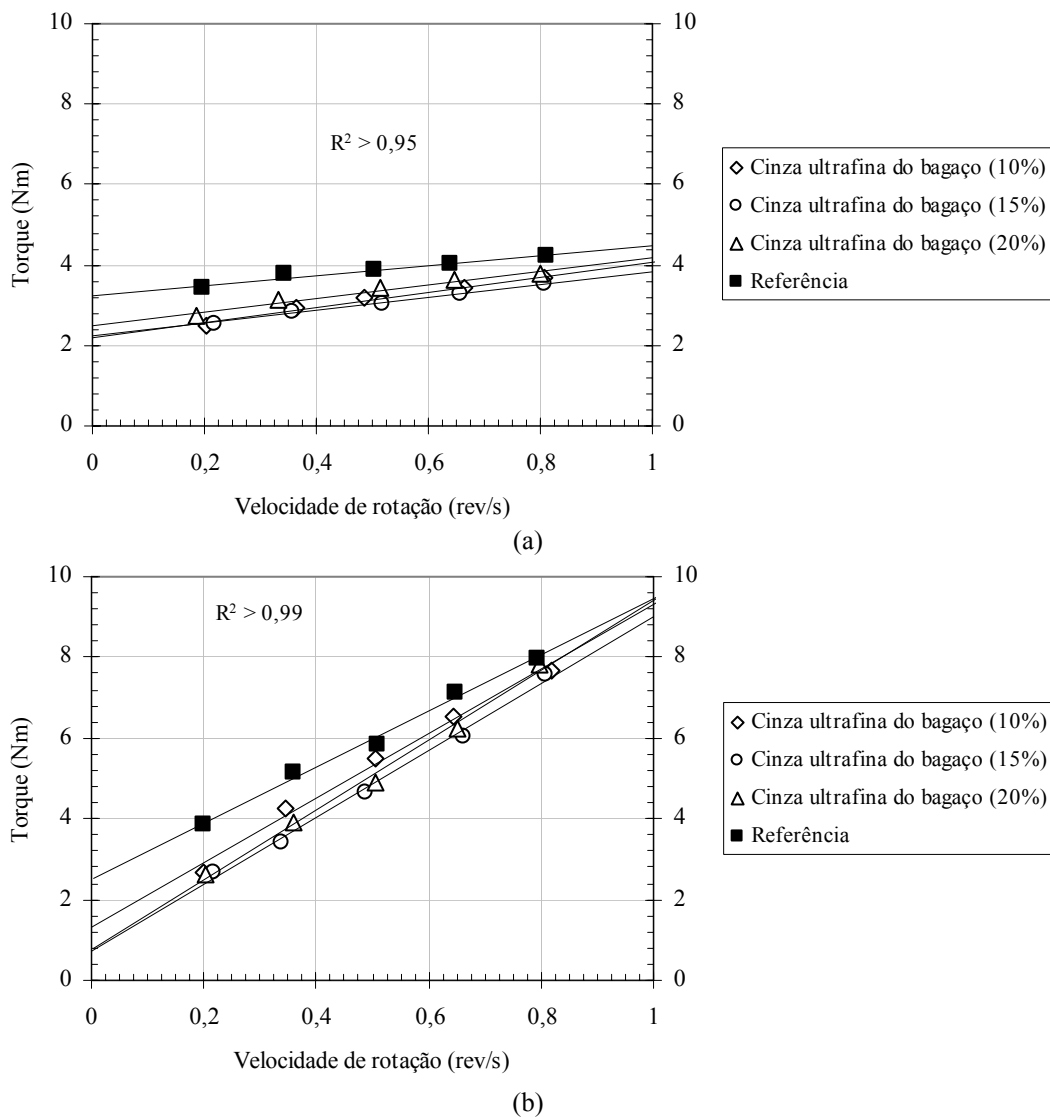


Figura 12.7 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON para os concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço.

Tabela 12.6 – Características no estado fresco dos concretos com cinza ultrafina do bagaço.

Característica	Concreto convencional				Concreto de alto desempenho			
	Ref.*	Cinza ultrafina			Ref.	Cinza ultrafina		
		10%	15%	20%		10%	15%	20%
Abatimento (mm)	140	160	160	170	130	150	170	170
τ_0 (Pa)	901	612	615	731	693	362	196	211
μ (Pa.s)	54	82	71	67	306	353	363	380

* Ref.: Referência.



A Figura 12.8 mostra as curvas tensão-deformação na compressão, após 28 dias de cura, obtidas para os concretos convencionais e de alto desempenho. Os concretos convencionais com cinza ultrafina apresentam valores de resistência à compressão significativamente inferiores ao obtido para o concreto de referência ($F = 4,54$; $p < 0,05$). No entanto, pelo teste de Duncan, constata-se que não há diferenças significativas entre as resistências dos concretos com aditivo mineral. Os diferentes concretos de alto desempenho, por outro lado, não apresentam diferenças significativas com relação à resistência aos 28 dias ($F = 1,77$; $p < 0,05$).

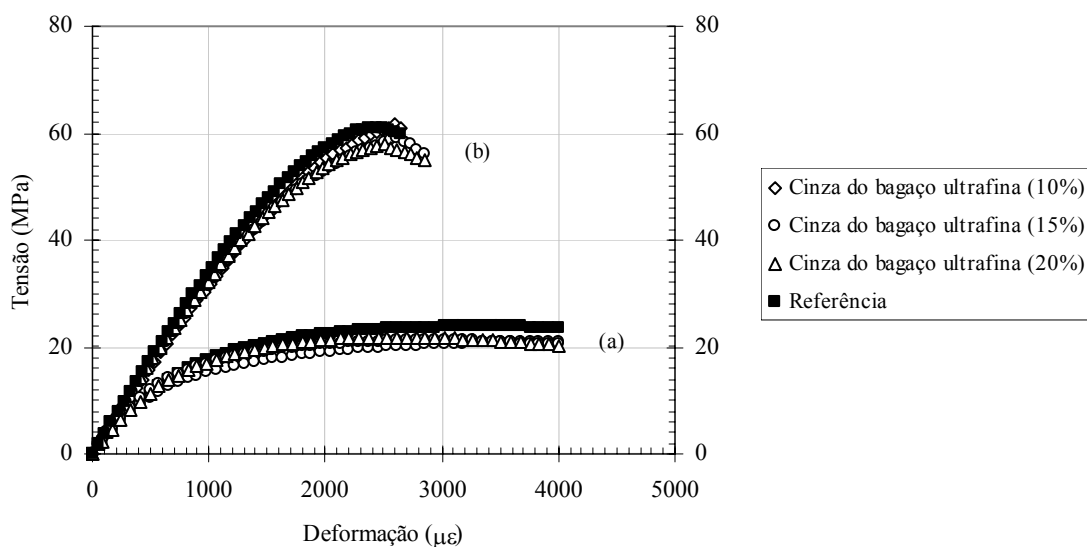


Figura 12.8 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço aos 28 dias.

O comportamento similar entre os concretos com cinza residual do bagaço e os de referência é observado quando são analisados: a deformação de pico na compressão, o módulo de elasticidade e a resistência à tração por compressão diametral, avaliados aos 28 dias de cura (Tabela 12.7). Não há interação entre as propriedades avaliadas e o teor de substituição de cinza ultrafina, o que equivale dizer que os concretos não apresentam, dentro das duas classes de resistência, diferenças significativas, ao nível de



5% de probabilidade. Os valores de deformação de pico na compressão, por exemplo, são equivalentes a cerca de 3.000 $\mu\epsilon$ e de 2.500 $\mu\epsilon$ para os concretos convencionais e de alto desempenho, respectivamente. Os valores de módulo de elasticidade dos concretos de referência, por sua vez, são aproximadamente iguais a 24,5 GPa (concreto convencional) e 33,4 GPa (concreto de alto desempenho). Quanto à resistência à tração por compressão diametral, os concretos de resistência convencional apresentam valores típicos em torno de 3,1 MPa, enquanto os valores obtidos para os concretos de alto desempenho situam-se em torno de 5,3 MPa.

Tabela 12.7 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza ultrafina do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Concreto convencional				Concreto de alto desempenho			
	Ref.*	Cinza ultrafina			Ref.	Cinza ultrafina		
		10%	15%	20%		10%	15%	20%
Deformação de pico ($\mu\epsilon$)	3.317 ($\pm 3,6$)	3.220 ($\pm 9,9$)	2.965 ($\pm 14,0$)	2.830 ($\pm 11,3$)	2.425 ($\pm 3,1$)	2.595 ($\pm 3,3$)	2.590 ($\pm 5,8$)	2.585 ($\pm 2,1$)
Módulo de elasticidade (GPa)	25,80 ($\pm 9,6$)	25,20 ($\pm 5,0$)	25,70 ($\pm 2,7$)	25,15 ($\pm 0,2$)	34,20 ($\pm 2,1$)	32,70 ($\pm 3,7$)	32,73 ($\pm 0,7$)	33,90 ($\pm 1,6$)
Resistência à tração (MPa)	3,26 ($\pm 3,0$)	2,97 ($\pm 7,5$)	2,99 ($\pm 1,3$)	3,09 ($\pm 7,8$)	5,51 ($\pm 5,4$)	5,57 ($\pm 4,7$)	5,00 ($\pm 6,8$)	4,99 ($\pm 7,8$)

* Ref.: Referência.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão, conduzidos aos 7, 28, 90 e 180 dias, são apresentados na Tabela 12.8 e na Figura 12.9. No que se refere aos concretos de resistência convencional, aos 7 e 28 dias, não há efeito significativo do teor de substituição de cimento Portland por cinza ultrafina do bagaço. Nas duas idades iniciais de avaliação, todas as misturas com cinza apresentam valores de resistência à compressão inferiores ao obtido para o concreto de referência. Aos 90 e 180 dias, os valores médios de resistência da mistura com 20% de cinza não diferem, estatisticamente, do obtido para o concreto de referência. As misturas com 10% e 15% apresentam valores de resistência significativamente inferiores ao da referência, porém não apresentam diferenças significativas entre si (teste de Duncan; $p < 0,05$).



Comportamento pouco diferenciado é verificado para os concretos de alto desempenho. Neste caso, aos 7 dias, os concretos com 10% de cinza e o de referência não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de médias de Duncan ($p < 0,05$). As demais misturas (15% e 20%) apresentam valores de resistência inferiores. Para os tempos de cura de 28, 90 e 180 dias, não há diferenças significativas entre os valores de resistência ($F < 4,0$; $p < 0,05$). Este comportamento indica que a cinética das reações de hidratação é ligeiramente retardada para os concretos de alto desempenho com 15% e 20% de cinza ultrafina do bagaço, enquanto para as demais misturas o desenvolvimento da resistência à compressão no tempo ocorre de modo similar. O uso de aditivo superplastificante pode contribuir para este efeito, uma vez que nas investigações das pastas, apresentadas no Item 11.2, observa-se um comportamento oposto.

Tabela 12.8 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza ultrafina do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Mistura		Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)				
		7 dias	28 dias	90 dias	180 dias	
Concreto convencional	Referência	17,29 ($\pm 3,6$)	23,99 ($\pm 4,7$)	30,90 ($\pm 3,6$)	33,02 ($\pm 3,0$)	
	Cinza ultrafina	10%	15,86 ($\pm 4,8$)	21,25 ($\pm 1,5$)	27,84 ($\pm 1,4$)	29,43 ($\pm 0,4$)
		15%	15,62 ($\pm 3,1$)	21,66 ($\pm 2,2$)	27,97 ($\pm 2,8$)	29,69 ($\pm 1,5$)
		20%	15,61 ($\pm 1,4$)	21,99 ($\pm 4,6$)	30,28 ($\pm 3,8$)	32,85 ($\pm 2,0$)
Concreto de alto desempenho	Referência	53,85 ($\pm 2,1$)	60,86 ($\pm 2,8$)	68,65 ($\pm 1,6$)	71,17 ($\pm 0,3$)	
	Cinza ultrafina	10%	54,97 ($\pm 1,7$)	61,56 ($\pm 1,5$)	70,33 ($\pm 1,4$)	74,27 ($\pm 1,1$)
		15%	50,66 ($\pm 2,2$)	59,01 ($\pm 5,1$)	68,44 ($\pm 3,6$)	72,09 ($\pm 2,7$)
		20%	47,06 ($\pm 1,6$)	57,83 ($\pm 1,1$)	67,95 ($\pm 2,1$)	70,50 ($\pm 1,4$)

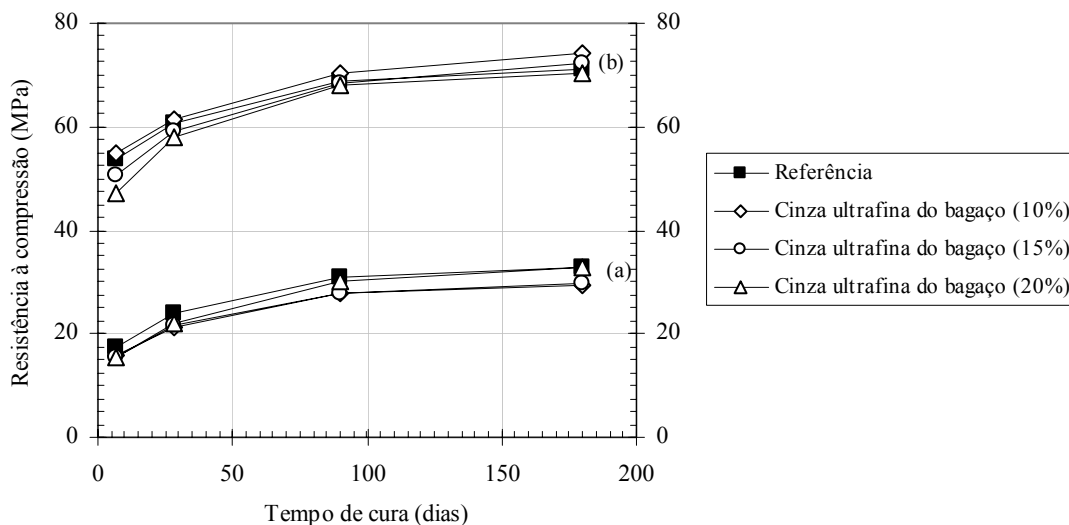


Figura 12.9 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço.

No tocante ao índice de vazios e à massa específica, deve-se destacar que a incorporação da cinza ultrafina não promove alterações significativas, ao nível de 5% de probabilidade. A única exceção refere-se ao concreto de alto desempenho composto por 10% de cinza ultrafina, que apresenta índice de vazios significativamente inferior ao obtido para as demais mistura da classe (teste de Duncan, $p < 0,05$). Embora os valores de absorção capilar das misturas de resistência convencional não apresentem diferenças significativas após 72 h ($F = 0,40$; $p < 0,05$), ao final de 68 dias é significativamente menor o ingresso de água nos concretos com cinza ultrafina ($F = 19,11$; $p < 0,05$), como pode ser observado na Figura 12.10. Neste caso, pelo teste de Duncan ($p < 0,05$), verifica-se que não há diferenças com relação ao teor de substituição. Para o concreto de alto desempenho, os valores de absorção capilar, tanto na avaliação após 72 h dia quanto após 1.650 h, não diferem estatisticamente entre si ($F < 1,2$; $p < 0,05$).



Tabela 12.9 – Valores médios de índice de vazios (I_v), de absorção de água por capilaridade (A_c) e de massa específica (δ) dos concretos com cinza ultrafina do bagaço com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Mistura		I_v (%)	A_c (kg/m ²) 72 h	A_c (kg/m ²) 1.650 h	δ (kg/m ³)
Concreto convencional	Referência	9,66 (±2,6)	4,16 (±9,1)	9,88 (±2,7)	2.277 (±0,1)
	Cinza ultrafina 10%	9,74 (±2,1)	4,32 (±7,3)	7,93 (±4,9)	2.268 (±1,2)
	Cinza ultrafina 15%	9,86 (±3,3)	4,23 (±1,2)	8,20 (±1,2)	2.248 (±1,2)
	Cinza ultrafina 20%	10,07 (±2,9)	4,16 (±1,6)	6,86 (±1,6)	2.247 (±0,4)
Concreto de alto desempenho	Referência	3,55 (±7,6)	0,65 (±9,7)	1,44 (±5,6)	2.409 (±0,3)
	Cinza ultrafina 10%	2,87 (±8,3)	0,61 (±7,7)	1,31 (±0,1)	2.390 (±0,1)
	Cinza ultrafina 15%	3,23 (±9,1)	0,64 (±9,4)	1,46 (±5,5)	2.400 (±0,3)
	Cinza ultrafina 20%	3,45 (±0,9)	0,73 (±2,5)	1,70 (±3,4)	2.391 (±0,1)

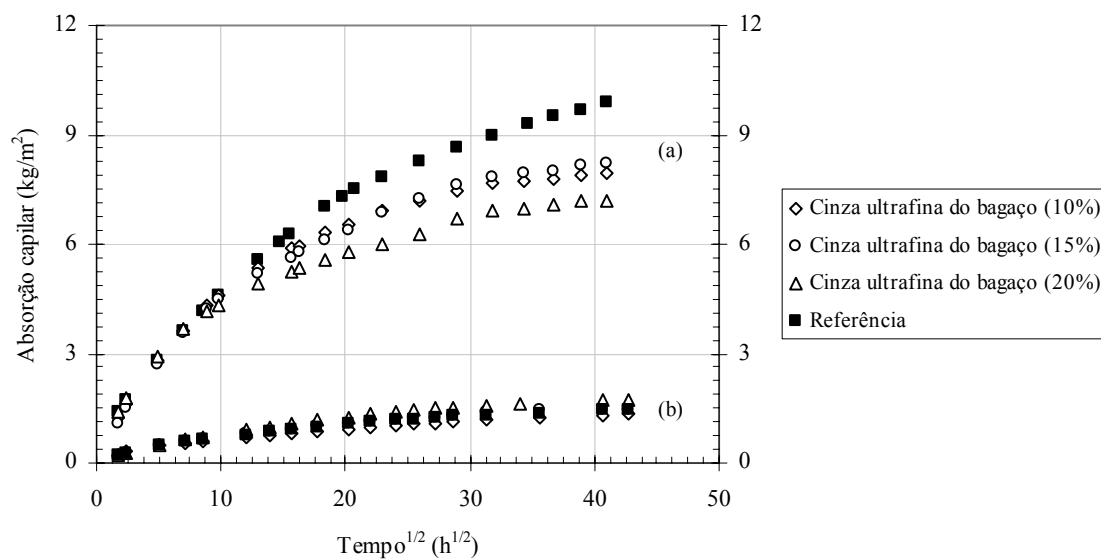


Figura 12.10 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados de penetração acelerada de íons, apresentados na Figura 12.11, indicam que a cinza ultrafina do bagaço proporciona reduções de cerca de 30% nos valores de carga elétrica dos concretos quando comparados com a referência, para ambas as classes de resistência investigadas. Todas as misturas de resistência



convencional são classificadas como de “alta” penetração iônica, enquanto as misturas de concreto de alto desempenho como de “baixa” penetração, para o concreto de referência, e como “muito baixa” para os concretos com aditivo mineral. Não há diferença expressiva quando são comparados os três concretos de alto desempenho com cinza ultrafina.

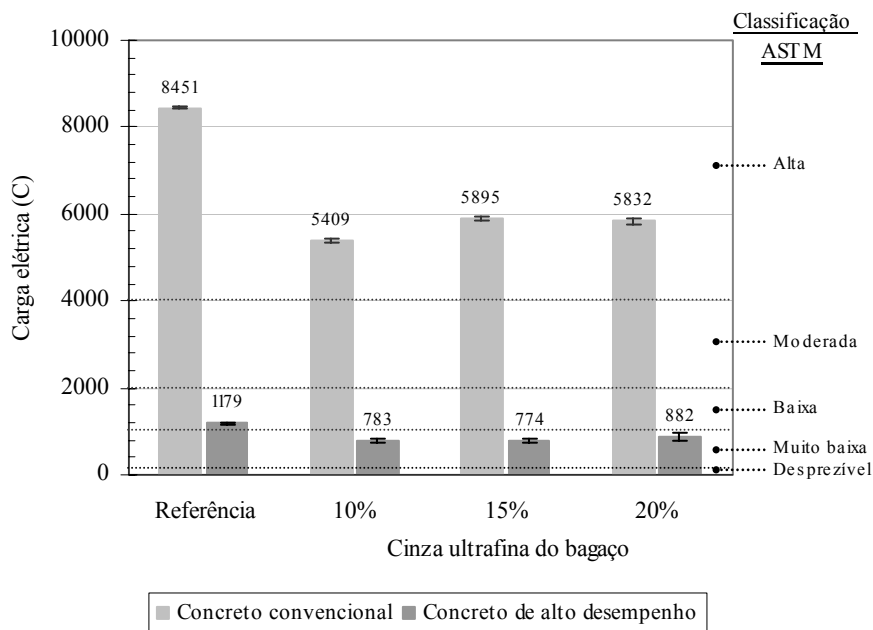


Figura 12.11 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com cinza ultrafina do bagaço.

Os benefícios proporcionados pela cinza ultrafina do bagaço relativos à absorção capilar de água e à penetração acelerada de íons cloreto podem ser atribuídos à atividade pozolânica da cinza e ao refinamento da estrutura de poros. A Figura 12.12 apresenta as curvas comparativas de intrusão de mercúrio, aos 180 dias, para os concretos de resistência convencional e de alto desempenho. Para os concretos de resistência convencional (Figura 12.12-a), há pouca influência da cinza na estrutura de poros das misturas avaliadas, com destaque para o concreto com 10% de substituição que apresenta menor volume total de poros (Tabela 12.5) e refinamento da faixa que compreende os mesoporos. Neste caso, o volume de mercúrio que preenche macroporos



também é menor que o observado nas demais misturas. Com relação aos concretos de alto desempenho (Figura 12.12-b), a estrutura porosa também é pouco modificada pela substituição de cimento pela cinza do bagaço. Na comparação entre as três misturas investigadas, observa-se que o concreto com 20% de aditivo mineral apresenta o menor volume de poros preenchidos com mercúrio.

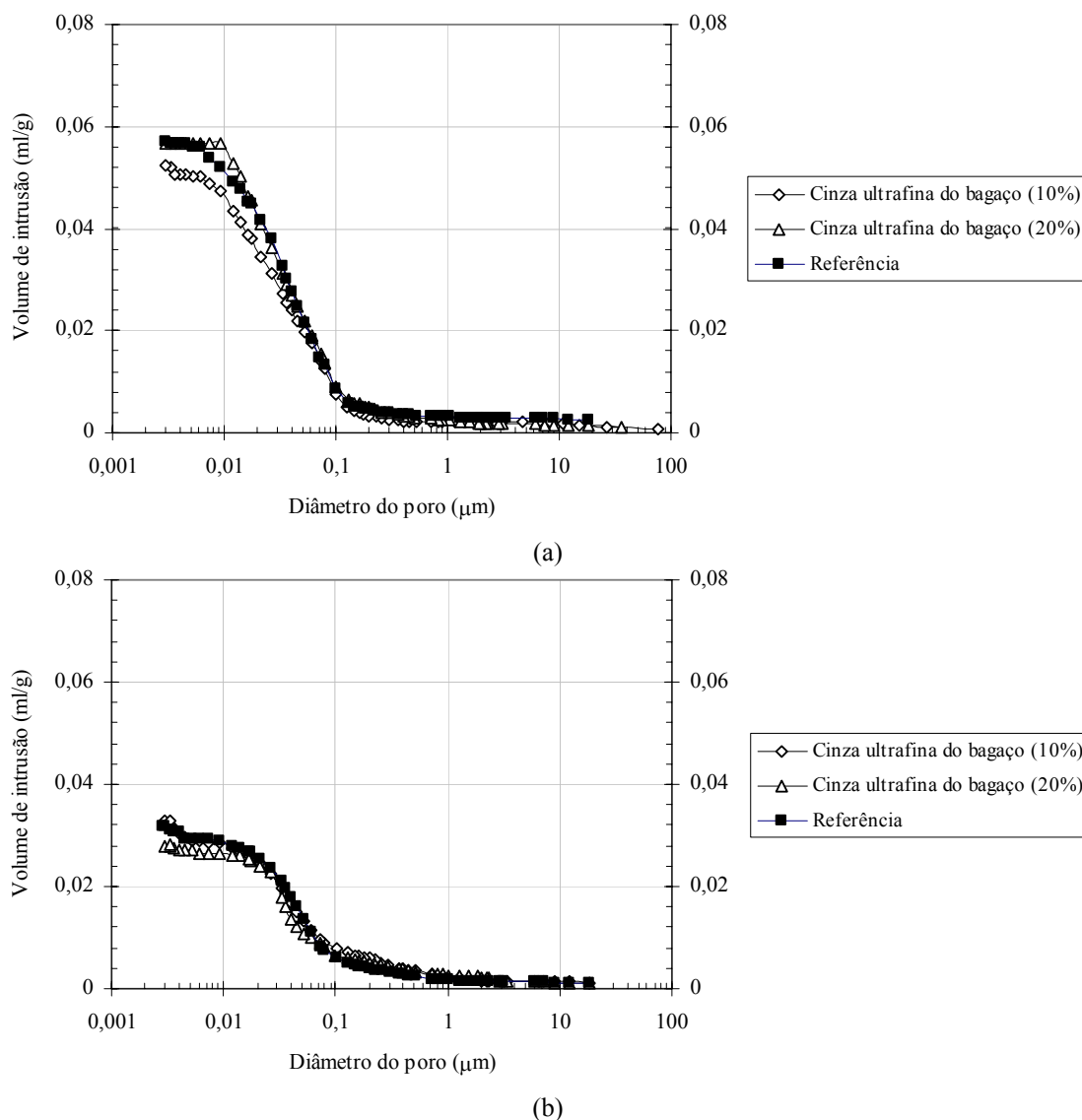


Figura 12.12 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos de resistência convencional (a) e de alto desempenho (b); de referência e com 10% e 20% de cinza ultrafina do bagaço.



Tabela 12.10 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza ultrafina do bagaço.

Mistura		Volume de mercúrio referente:			
		À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Concreto de resistência convencional	Referência	0,057	0,2	84,5	15,3
	Cinza ultrafina (10%)	0,053	3,8	81,9	14,3
	Cinza residual (20%)	0,057	0,2	84,2	15,7
Concreto de alto desempenho	Referência	0,032	3,2	77,9	18,9
	Cinza ultrafina (10%)	0,033	7,9	68,2	23,9
	Cinza residual (20%)	0,028	2,5	73,8	23,7

A Figura 12.13 apresenta as curvas de elevação adiabática da temperatura dos concretos convencionais com 15% de cinza ultrafina do bagaço e de referência. Os resultados de elevação adiabática, coeficiente de elevação adiabática e fluxo de liberação de calor estão sumarizados na Tabela 12.11. Observa-se que a elevação de temperatura no concreto de referência é igual a 52,1°C, após 503 h de ensaio adiabático. Com a inclusão do aditivo mineral, obteve-se redução da elevação adiabática de 5,6°C. Os coeficientes de elevação adiabática são iguais a 0,142°Cm³/kg e 0,127°Cm³/kg para os concretos de referência e com cinza ultrafina, respectivamente. O fluxo de liberação de calor, por sua vez, equivale a 1,0°C/h, para o concreto de referência, e a 0,7°C/h para o concreto com cinza.

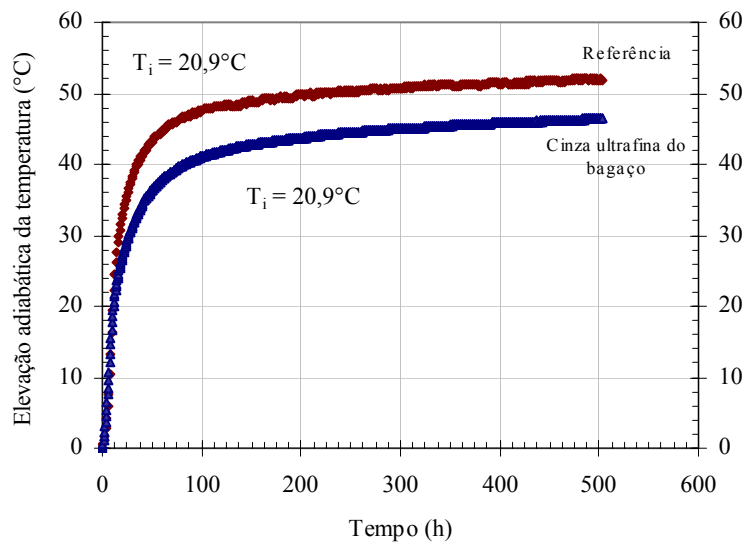


Figura 12.13 – Curvas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina do bagaço.

Tabela 12.11 – Resultados de ensaios de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina do bagaço.

Características	Mistura	
	Referência	Cinza ultrafina
Temperatura inicial (°C)	20,9	20,9
Elevação adiabática da temperatura (°C)	52,1	46,5
Coefficiente de elevação adiabática (°C.m ³ /kg)	0,142	0,127
Fluxo de liberação de calor (°C/h)	1,0	0,7

A comparação entre os resultados dos ensaios de elevação adiabática da temperatura permite algumas considerações. Nas primeiras 11 h de ensaio, o desprendimento de calor é maior no concreto com cinza. Posteriormente, o concreto de referência libera maior quantidade de calor, como pode ser observado nas curvas normalizadas ($\Delta T/\Delta T_{\text{máxima}}$ versus tempo) apresentadas na Figura 12.14. Com 24 h de ensaio, observa-se que 67% do valor total de elevação são alcançados pela mistura de referência e 62% pelo concreto com cinza. O tempo necessário para o alcance de 80% da elevação máxima é igual a 55 h no concreto de referência e reduz-se para 42 h quando a mistura com cinza é analisada. Além disso, a Figura 12.14 permite a



caracterização da cinética das reações de hidratação dos concretos, que apresentam comportamento similar. Os resultados de resistência, apresentados na Figura 12.9, corroboram tal análise, pois atestam a pequena interferência que a cinza ultrafina do bagaço promove nas propriedades mecânicas dos concretos.

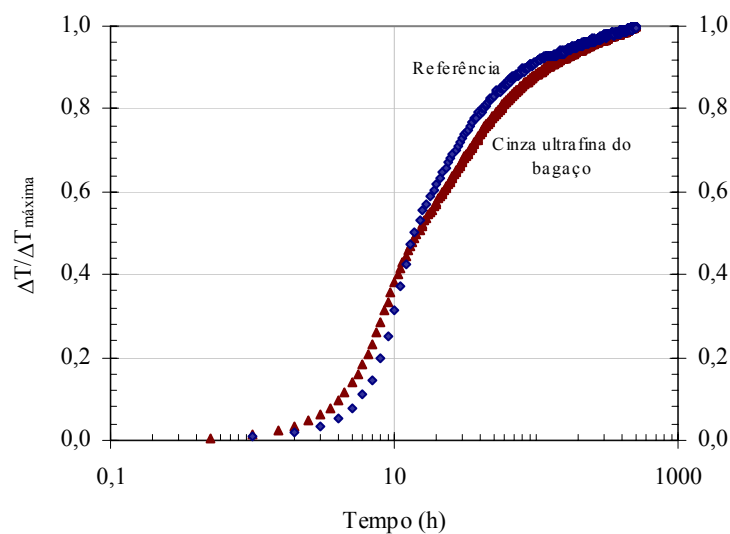


Figura 12.14 – Curvas normalizadas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% da cinza ultrafina do bagaço.

Pelos resultados expostos, a cinza ultrafina proporciona redução na absorção capilar e na penetração acelerada de íons cloreto com manutenção das propriedades mecânicas, até o teor de substituição avaliado de 20%. Assim, a possibilidade de produção de concretos de resistência convencional e de alto desempenho com menor consumo de cimento Portland, reduzido desprendimento de calor e melhoria nas propriedades reológicas no estado fresco, torna a cinza ultrafina do bagaço um atrativo aditivo mineral.



12.3. Concretos com Cinza Ultrafina da Casca de Arroz

A substituição de cimento Portland por cinza ultrafina da casca de arroz implica redução da consistência do concreto, como pode ser observado nos resultados de ensaios de abatimento do tronco de cone, ilustrados na Figura 12.15-a. Nesta figura são apresentados os resultados dos concretos confeccionados com dosagens de água e superplastificante mantidas constantes, ou seja, com as mesmas quantidades utilizadas nas misturas de referência. Os concretos com aditivo mineral apresentam reduções nos valores de abatimento, tanto para a classe de concretos convencionais quanto para a de alto desempenho. A redução é diretamente proporcional ao teor de cinza empregado e mais pronunciada nos concretos de alto desempenho, onde o consumo de cimento Portland é maior. A elevada superfície específica ($33.672 \text{ m}^2/\text{kg}$) e o alto teor de carbono (perda ao fogo de 11,88%) da cinza da casca de arroz são, possivelmente, as características responsáveis pela redução do abatimento. Este comportamento foi também constatado por ZHANG e MALHOTRA (1996), que utilizaram, em concretos de alto desempenho, cinza residual da casca de arroz com perda ao fogo de 8,55%.

Com o emprego de teores específicos de superplastificante (correção), o abatimento de todos os concretos manteve-se na faixa estabelecida (Figura 12.15-b). É interessante notar que a enorme eficiência do aditivo superplastificante utilizado, neste caso, permitiu a incorporação de até 20% de cinza, sem a necessidade de dosagens muito elevadas de aditivo. O maior consumo de superplastificante ($2,39 \text{ kg/m}^3$), empregado no concreto de alto desempenho com 20% de cinza ultrafina, foi equivalente a apenas 0,5% da massa de material cimentício utilizado na mistura.

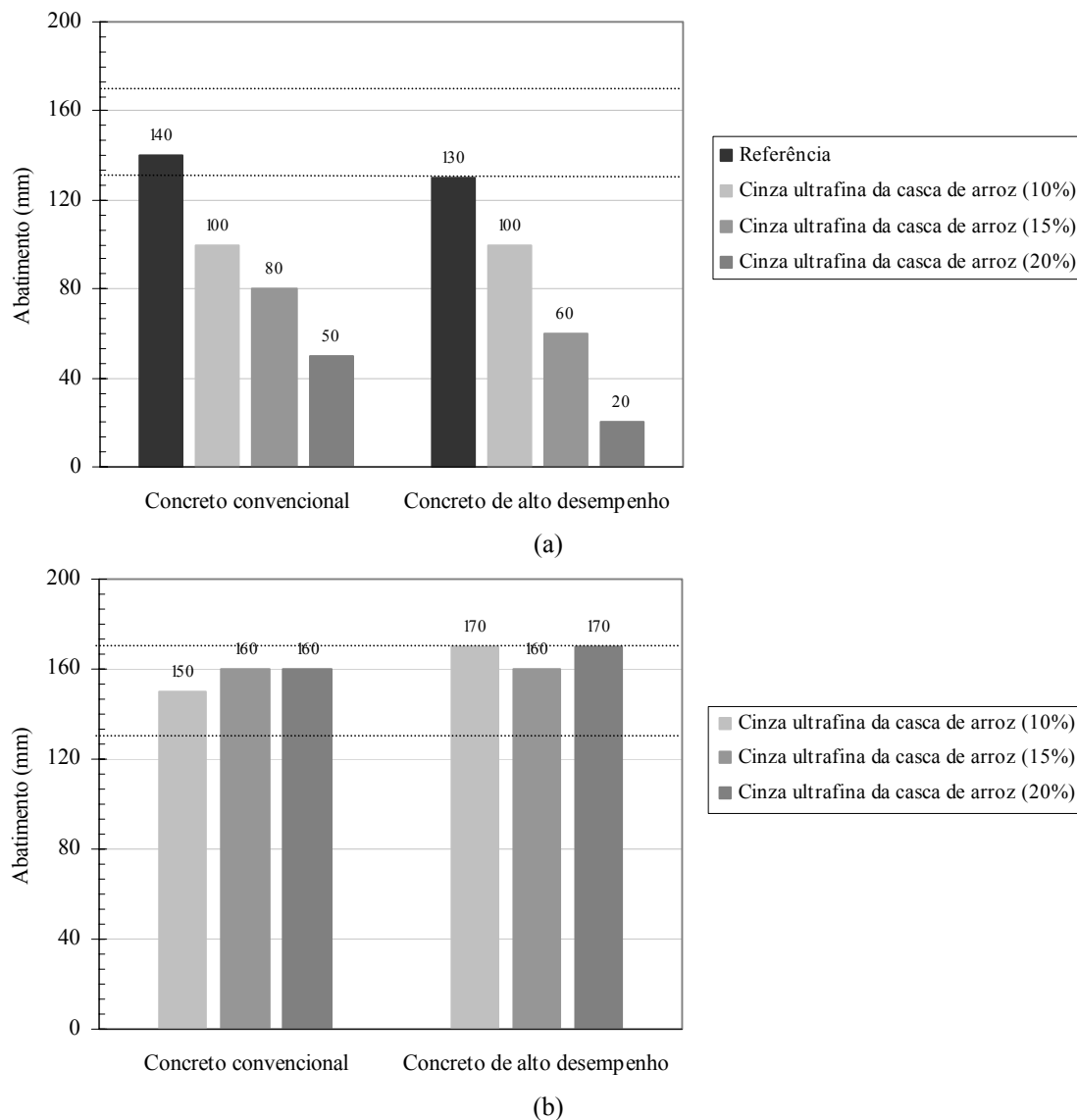


Figura 12.15 – Valores de abatimento do tronco de cone dos concretos sem correção (a) e após a correção da consistência com aditivo superplastificante (b).

Após a correção da consistência dos concretos, foram realizados os ensaios de reologia no BTRHEON, cujos resultados estão ilustrados na Figura 12.16. A regressão linear mostrou-se satisfatória ($R^2 > 92\%$) para modelar as relações entre velocidade de rotação e torque para os concretos convencionais e de alto desempenho. De fato, o Modelo de Bingham se ajusta muito bem a concretos com valores de abatimento na faixa especificada (SEDRAN, 1999).

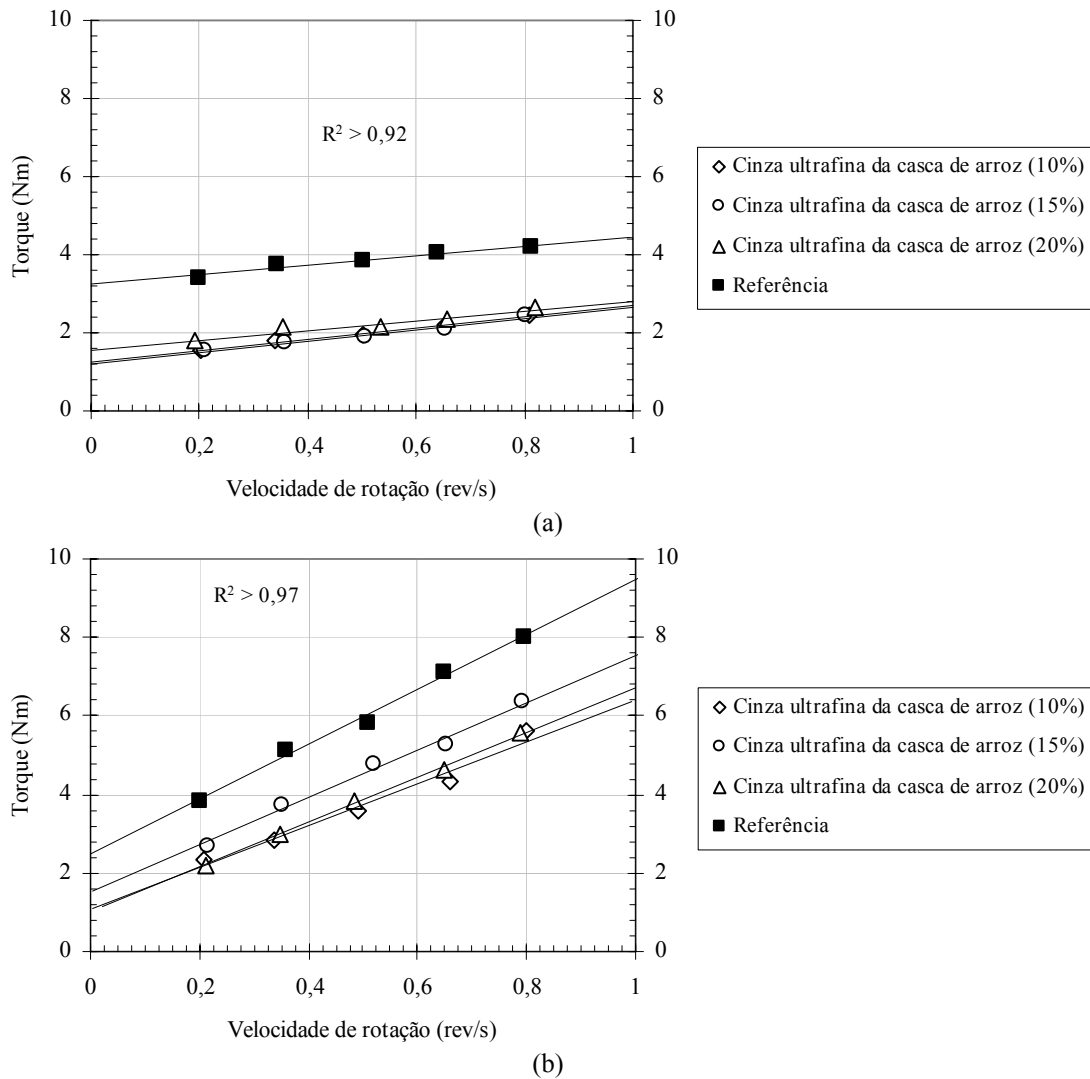


Figura 12.16 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz.

A Tabela 12.12 apresenta os parâmetros reológicos de Bingham, onde se verifica diminuição acentuada dos valores de tensão de escoamento, para ambas as classes de concreto, após a incorporação da cinza ultrafina da casca de arroz. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito lubrificante proporcionado pelo aditivo superplastificante. A viscosidade plástica, por sua vez, não apresentou grandes variações, a menos de pequena redução para o concreto de alto desempenho. Também não são observadas grandes variações nos parâmetros reológicos em função do teor de cinza ultrafina utilizada.



A ação do superplastificante elimina os efeitos gerados pela elevada superfície específica da cinza ultrafina da casca de arroz, teoricamente muito deletérios à reologia (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Com isso, os concretos com a cinza ultrafina, após o ajuste dos teores de superplastificante em função do abatimento, apresentam propriedades reológicas adequadas, que possibilitariam um bom comportamento frente às etapas de mistura, lançamento e adensamento. De acordo com DE LARRARD (1999b), para que um concreto apresente facilidade de bombeamento e consistência satisfatória, os valores de viscosidade plástica devem ser inferiores a 300 Pa.s. Quando comparadas as duas classes de resistência, verifica-se que os valores de tensão de escoamento são maiores e os valores de viscosidade plástica são menores para os concretos de alto desempenho. Este fato foi também observado para as misturas com cinza ultrafina do bagaço (Item 12.1).

Tabela 12.12 – Parâmetros reológicos dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz.

Característica	Concreto convencional				Concreto de alto desempenho			
	Ref.*	Cinza ultrafina			Ref.	Cinza ultrafina		
		10%	15%	20%		10%	15%	20%
τ_0 (Pa)	901	351	339	436	693	296	304	285
μ (Pa.s)	54	64	63	55	306	235	268	250

* Ref.: Referência.

A Figura 12.17 apresenta curvas tensão-deformação na compressão, aos 28 dias, onde é possível observar que todas as misturas de concreto convencional confeccionadas com cinza ultrafina apresentam valores de resistência à compressão significativamente superiores aos obtidos pelo concreto de referência. Pelo teste de médias de Duncan ($p < 0,05$), verifica-se que apenas os concretos com 15% e 20% não apresentam diferenças significativas entre seus valores de resistência à compressão. O concreto com 10% de cinza apresenta resistência intermediária entre a mistura de referência e os demais concretos. Para os concretos de alto desempenho, não há diferenças significativas entre as misturas, exceto para o concreto com 20% de cinza



ultrafina, que apresenta valor de resistência à compressão superior (teste de Duncan, $p < 0,05$).

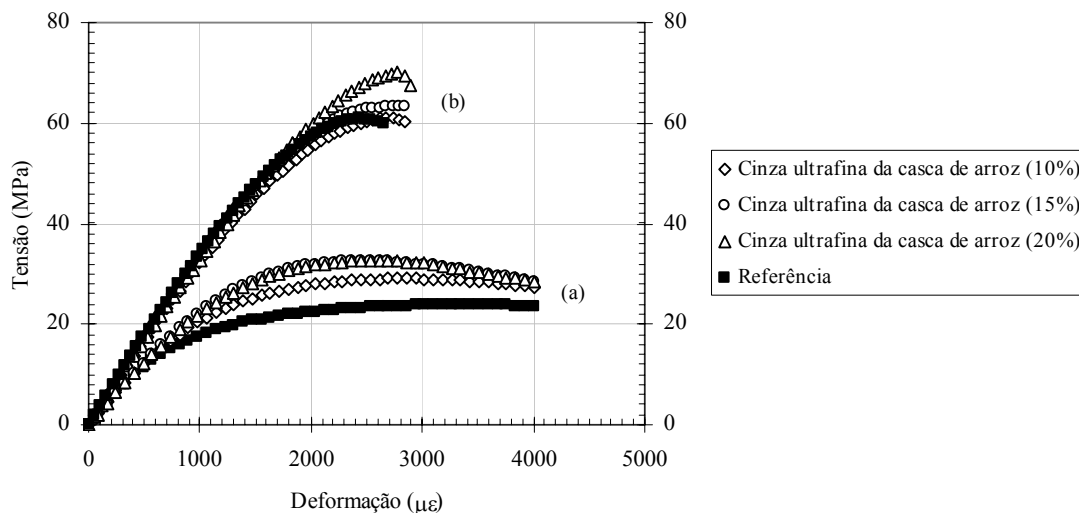


Figura 12.17 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz aos 28 dias.

Os valores de deformação de pico, módulo de elasticidade e resistência à tração por compressão diametral são apresentados na Tabela 12.7. Quanto à deformação de pico, os concretos de resistência convencional com cinza ultrafina apresentam valores inferiores ao obtido para o de referência. Com relação ao teor de cinza empregado, não há diferenças significativas de acordo com o teste de Duncan com 5% de probabilidade. Quando a mesma variável é analisada para os concretos de alto desempenho, verifica-se que os valores não diferem estatisticamente entre si ($F = 3,66$; $p < 0,05$). Os valores de módulo de elasticidade dos diferentes concretos não apresentam efeitos significativos, tanto para os concretos convencionais ($F = 0,10$; $p < 0,05$) quanto para os de alto desempenho ($F = 0,56$; $p < 0,05$). O mesmo ocorre para os valores de resistência à tração indireta dos concretos de alto desempenho ($F = 0,33$; $p < 0,05$). Os concretos de resistência convencional com cinza ultrafina da casca de arroz, por sua vez, apresentam resistência à tração superior à obtida para o concreto de referência. O teste de Duncan (p



< 0,05) indica que os valores de resistência não são estatisticamente alterados em função da quantidade de cinza no concreto.

Tabela 12.13 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Concreto convencional				Concreto de alto desempenho			
	Ref.*	Cinza ultrafina			Ref.	Cinza ultrafina		
		10%	15%	20%		10%	15%	20%
Deformação de pico ($\mu\epsilon$)	3.317 ($\pm 3,6$)	2.850 ($\pm 1,8$)	2.450 ($\pm 5,3$)	2.580 ($\pm 6,4$)	2.425 ($\pm 3,1$)	2.730 ($\pm 2,9$)	2.685 ($\pm 8,4$)	2.770 ($\pm 1,4$)
Módulo de elasticidade (GPa)	25,80 ($\pm 9,6$)	26,05 ($\pm 1,7$)	25,80 ($\pm 0,4$)	26,18 ($\pm 0,8$)	34,20 ($\pm 2,1$)	32,70 ($\pm 3,7$)	32,73 ($\pm 0,7$)	33,90 ($\pm 1,6$)
Resistência à tração (MPa)	3,26 ($\pm 3,0$)	3,51 ($\pm 2,2$)	3,55 ($\pm 2,2$)	3,58 ($\pm 4,7$)	5,51 ($\pm 5,4$)	5,85 ($\pm 7,0$)	5,72 ($\pm 4,7$)	5,76 ($\pm 7,3$)

* Ref.: Referência.

Quando a avaliação dos concretos de resistência convencional é realizada até os 180 dias de cura, observa-se aumento da resistência à compressão no tempo em razão da substituição de cimento Portland pela cinza da casca de arroz, até o teor estudado de 20% (Tabela 12.14 e Figura 12.18). Os teores de substituição de 15% e 20% apresentam os melhores resultados e são, estatisticamente, superiores aos demais em todas as idades avaliadas, porém sem diferenças significativas entre si (teste de Duncan, $p < 0,05$). O teor de 10% apresenta comportamento intermediário entre a mistura de referência e as demais. As taxas de aumento da resistência à compressão no tempo, para os distintos concretos, não apresentam diferenças expressivas entre si. Há de se ressaltar o valor de resistência alcançado pelo concreto com 20% de cinza aos 180 dias (40,76 MPa), cerca de 23% superior ao alcançado pela referência.

No caso dos concretos de alto desempenho, os valores de resistência à compressão não apresentam diferenças significativas aos 7 dias de cura ($F = 2,11$; $p < 0,05$). Nas demais idades avaliadas, os ganhos de resistência são menos expressivos do que os obtidos para o concreto convencional, e a mistura com 20% de cinza ultrafina



apresenta resistência estatisticamente superior às demais. Aos 90 e 180 dias, não há diferenças entre os valores de resistência dos concretos com 10% de cinza e de referência (teste de Duncan, $p < 0,05$). O mesmo ocorre para os concretos com 10% e 15% de cinza. O teste de Duncan revela, entretanto, que as misturas de referência e com 15% de cinza ultrafina não são estatisticamente iguais.

É importante notar que, após 28 dias de cura, os concretos com 20% de cinza ultrafina alcançam valores de resistência superiores a 80% da resistência obtida aos 180 dias, mesmo comportamento antes verificado no estudo com pastas (Item 11.3). Este fato sugere que as reações pozolânicas da cinza ultrafina da casca de arroz ocorrem preponderantemente nos 28 dias iniciais de cura. Também é oportuno destacar que um comportamento superior verificado para a incorporação da cinza residual da casca de arroz em concreto, em comparação como o emprego em pasta, foi também observado por ZHANG *et al.* (1996). Os autores atribuíram este comportamento superior, alcançado pelos concretos, à redução da porosidade, da quantidade de Ca(OH)_2 e da espessura da zona de transição pasta-agregado.

Tabela 12.14 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Mistura		Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)				
		7 dias	28 dias	90 dias	180 dias	
Concreto convencional	Referência	17,29 ($\pm 3,6$)	23,99 ($\pm 4,7$)	30,90 ($\pm 3,6$)	33,02 ($\pm 3,0$)	
	Cinza ultrafina	10%	21,73 ($\pm 2,9$)	29,03 ($\pm 3,3$)	35,29 ($\pm 2,0$)	37,47 ($\pm 0,8$)
		15%	24,47 ($\pm 2,6$)	32,59 ($\pm 2,7$)	38,55 ($\pm 1,4$)	40,30 ($\pm 4,3$)
		20%	24,16 ($\pm 2,3$)	32,64 ($\pm 2,0$)	38,60 ($\pm 2,3$)	40,76 ($\pm 4,8$)
Concreto de alto desempenho	Referência	53,85 ($\pm 2,1$)	60,86 ($\pm 2,8$)	68,65 ($\pm 1,6$)	71,17 ($\pm 0,3$)	
	Cinza ultrafina	10%	52,46 ($\pm 0,4$)	61,04 ($\pm 2,4$)	70,01 ($\pm 2,0$)	72,45 ($\pm 2,6$)
		15%	52,80 ($\pm 2,5$)	63,44 ($\pm 1,3$)	71,51 ($\pm 0,6$)	73,42 ($\pm 1,5$)
		20%	54,49 ($\pm 1,0$)	69,99 ($\pm 0,4$)	74,19 ($\pm 1,7$)	76,22 ($\pm 1,2$)

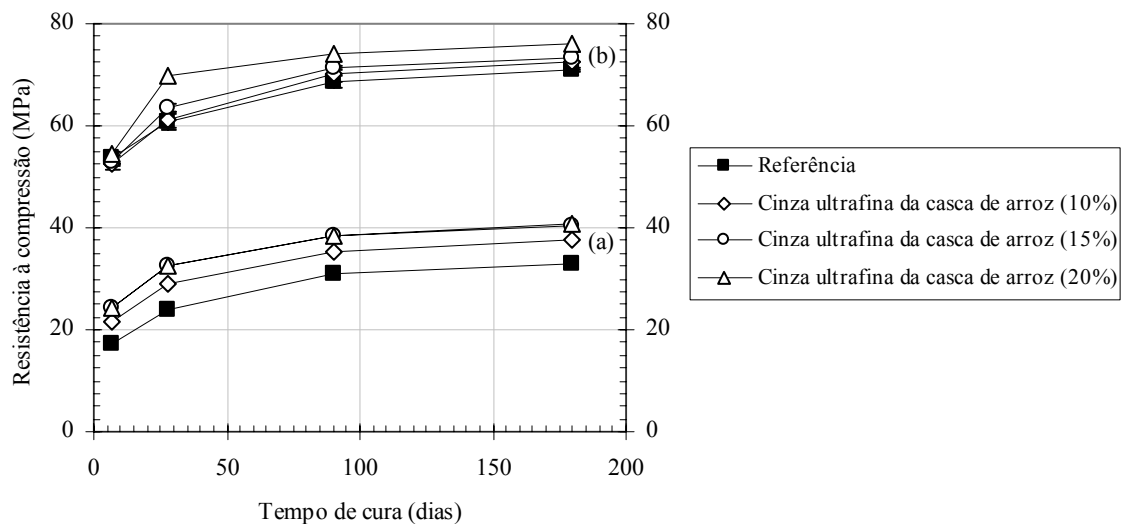


Figura 12.18 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz.

Os dados de absorção total e capilar, apresentados na Tabela 12.15, atestam que o emprego da cinza ultrafina da casca de arroz permite a confecção de concretos com desempenho superior ao apresentado pela referência, principalmente para a classe de resistência convencional. Nesta classe de resistência, em particular, a substituição de cimento por cinza da casca de arroz proporciona reduções significativas nos valores de índice de vazios e de absorção de água por capilaridade, tanto em avaliação a curto prazo (72 h) quanto após 1.650 h de ensaio. Neste caso, não há efeito significativo em razão do teor de substituição de cimento por cinza ultrafina. Com respeito à massa específica, os concretos de resistência convencional não apresentam diferenças significativas entre si ($F < 0,85$; $p < 0,05$).

Os valores de massa específica e de índice de vazios dos concretos de alto desempenho não apresentam efeitos significativos em virtude do emprego do aditivo mineral ultrafino ($F < 3,1$; $p < 0,05$). Quando os concretos com cinza ultrafina são comparados com a mistura de referência, verifica-se que a absorção de água por capilaridade nos três primeiros dias de ensaio diminui para os teores de substituição de 10% e 15%. O concreto com 20% de cinza apresenta o maior valor de absorção capilar neste período ($0,82 \text{ kg/m}^2$). Após 1.650 h, os concretos com 10% e 15% de cinza



ultrafina permanecem como os de menor absorção capilar, com valores significativamente inferiores aos apresentados pelas demais misturas. Porém, o concreto com 20% de cinza, que anteriormente apresentava maior absorção, não difere estatisticamente do concreto de referência (teste de Duncan, $p < 0,05$). A Figura 12.19 apresenta o padrão de ingresso de água no decorrer do ensaio para as misturas avaliadas, o que permite a constatação do benefício proporcionado pela cinza ultrafina à absorção capilar dos concretos de resistência convencional e a pouca influência do aditivo nos concretos de alto desempenho.

Tabela 12.15 – Valores médios de índice de vazios (I_v), de absorção de água por capilaridade (A_c) e de massa específica (δ) dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Mistura		I_v (%)	A_c (kg/m ²) 72 h	A_c (kg/m ²) 1.650 h	δ (kg/m ³)		
Concreto convencional	Referência	9,66 ($\pm 2,6$)	4,16 ($\pm 9,1$)	9,88 ($\pm 2,7$)	2.277 ($\pm 0,1$)		
	Cinza ultrafina	10%	8,28 ($\pm 5,9$)	2,47 ($\pm 8,2$)	3,99 ($\pm 8,2$)	2.277 ($\pm 0,2$)	
		15%	8,63 ($\pm 0,9$)	2,86 ($\pm 2,4$)	4,24 ($\pm 1,5$)	2.237 ($\pm 1,7$)	
		20%		8,19 ($\pm 1,7$)	2,37 ($\pm 6,4$)	3,38 ($\pm 5,4$)	2.272 ($\pm 0,1$)
Concreto de alto desempenho	Referência	3,55 ($\pm 7,6$)	0,65 ($\pm 9,7$)	1,44 ($\pm 5,6$)	2.409 ($\pm 0,3$)		
	Cinza ultrafina	10%	3,36 ($\pm 3,2$)	0,43 ($\pm 5,3$)	1,08 ($\pm 11,7$)	2.392 ($\pm 0,1$)	
		15%	3,11 ($\pm 7,1$)	0,45 ($\pm 6,4$)	1,02 ($\pm 2,2$)	2.388 ($\pm 0,1$)	
		20%		3,44 ($\pm 1,9$)	0,82 ($\pm 1,3$)	1,33 ($\pm 1,3$)	2.335 ($\pm 3,7$)

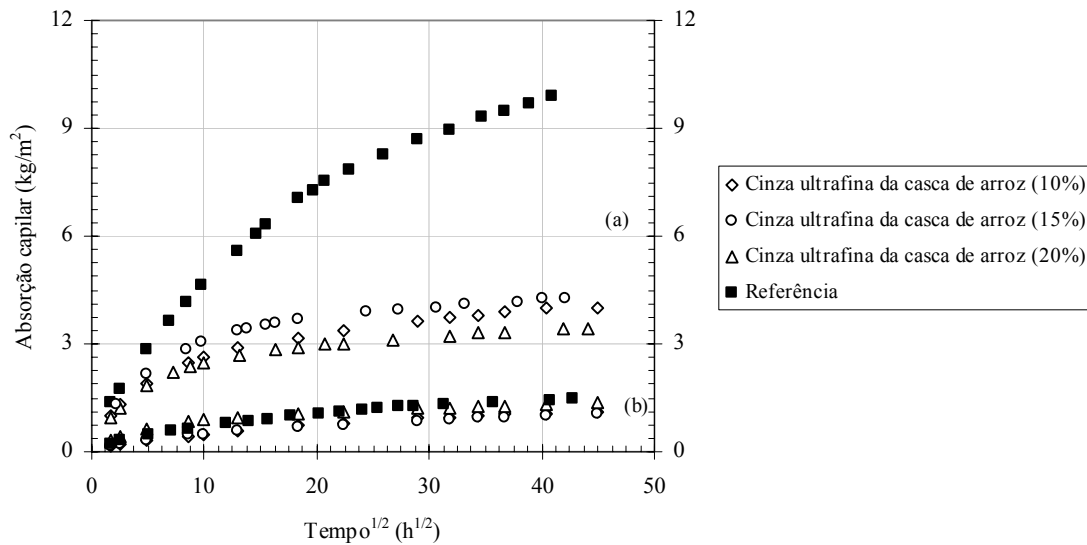


Figura 12.19 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com cinza ultrafina da casca de arroz.

Com relação à penetração acelerada de íons cloreto, a cinza ultrafina da casca de arroz proporciona reduções muito pronunciadas nos valores de carga elétrica total passante, tanto para os concretos convencionais quanto para os de alto desempenho, como pode ser observado na Figura 12.20. Para os concretos convencionais, a mistura de referência é classificada como de “alta” penetração (8.451 C) enquanto os concretos com a cinza ultrafina apresentam “baixa” penetração, com valores de carga elétrica inferiores a 2.000 C. O melhor comportamento é verificado para o concreto com 20% de cinza, o qual apresenta carga elétrica (1.026 C) próxima ao limite entre as classes de “baixa” e “muito baixa” penetração iônica. O emprego da cinza nos concretos de alto desempenho possibilita a obtenção de concretos com “muito baixa” penetração em contraste com a mistura de referência (“baixa” penetração). A melhoria promovida pela cinza da casca de arroz à penetração iônica acelerada observada neste trabalho é similar à constatada por NEHDI *et al.* (2003).

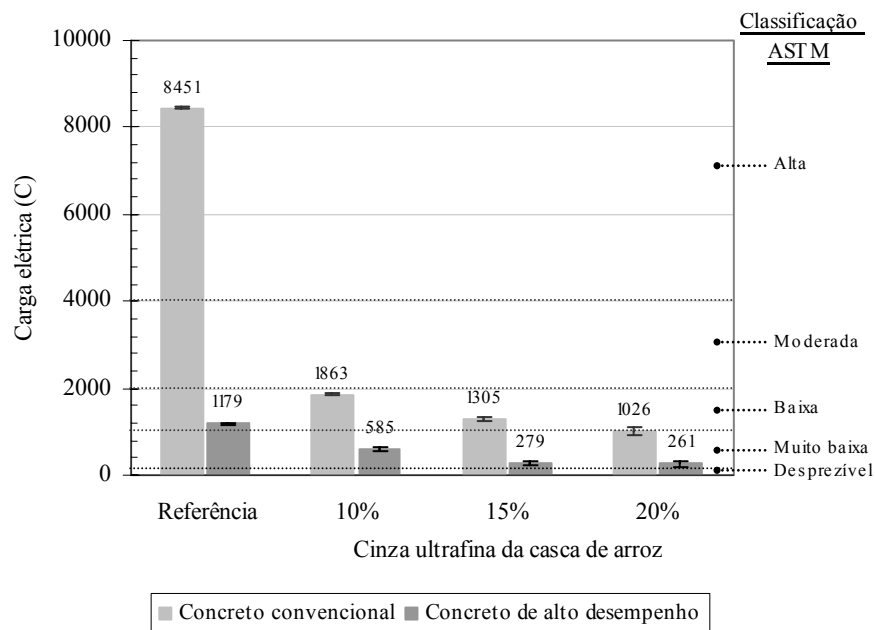


Figura 12.20 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz.

A substituição de cimento Portland por cinza ultrafina da casca de arroz, assim como pode ser observado na avaliação das pastas (Item 11.3), promove refinamento dos poros. Este efeito não está associado à redução, em relação à mistura de referência, do volume total de intrusão de mercúrio, tanto para o concreto de resistência convencional (Figura 12.21-a) quanto para o de alto desempenho (Figura 12.21-b). Pelas características apresentadas na Tabela 12.16, verifica-se que os concretos de resistência convencional com cinza ultrafina apresenta refinamento dos mesoporos. Além disso, as misturas com aditivo mineral têm maior volume de mercúrio nos microporos em contraste com o concreto de referência. Comportamento similar pode ser observado para os concretos de alto desempenho, o que evidencia o refinamento da estrutura porosa das misturas confeccionadas com o aditivo mineral. Este refinamento da estrutura porosa corrobora os resultados dos ensaios de absorção de água e de penetração iônica acelerada.

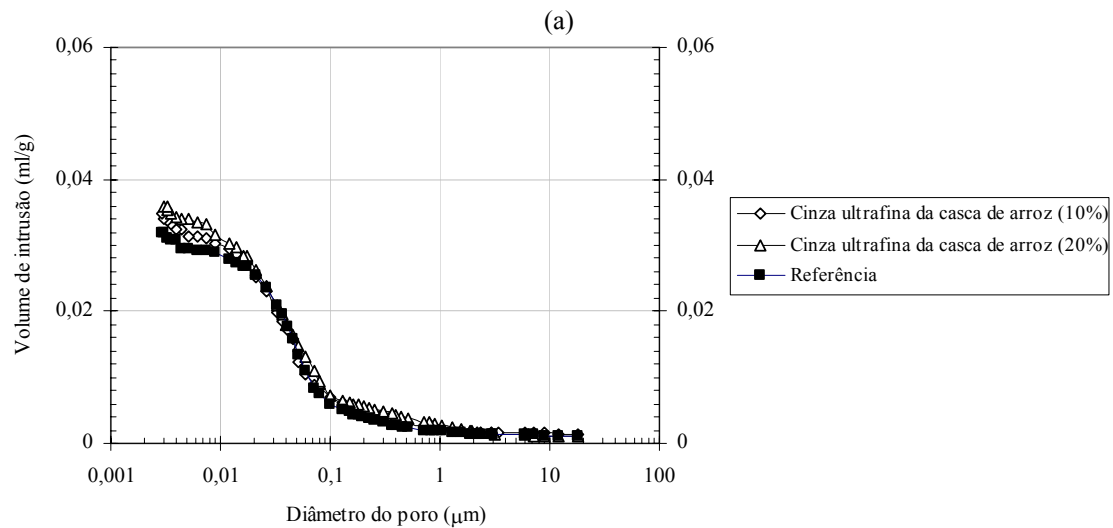
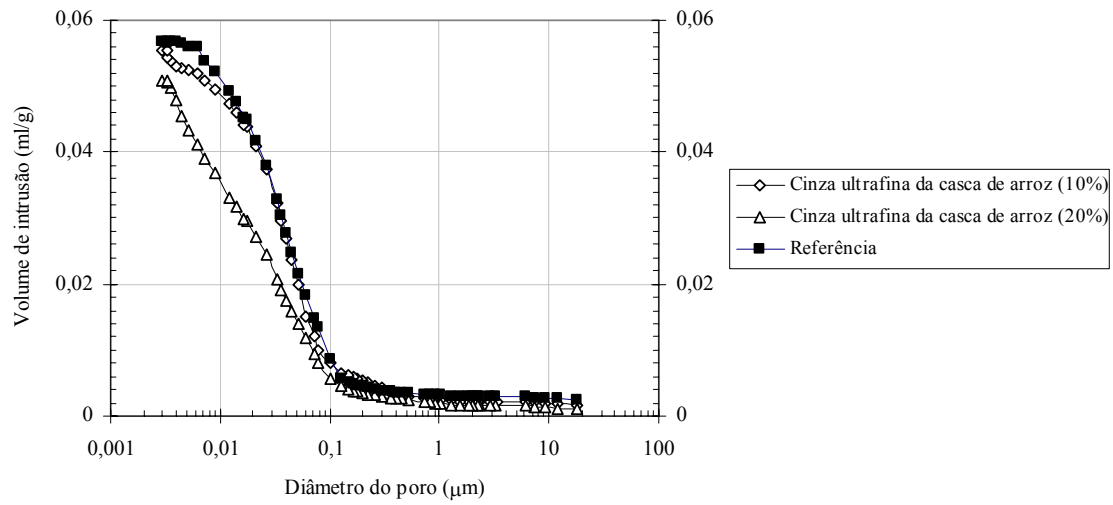


Figura 12.21 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos de resistência convencional (a) e de alto desempenho (b): de referência e com 10% e 20% de cinza ultrafina da casca de arroz.



Tabela 12.16 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza ultrafina da casca de arroz.

Mistura		Volume de mercúrio referente:			
		À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Concreto de resistência convencional	Referência	0,057	0,2	84,5	15,3
	Cinza ultrafina (10%)	0,056	4,3	80,9	14,8
	Cinza residual (20%)	0,051	5,7	83,3	11,0
Concreto de alto desempenho	Referência	0,032	3,2	77,9	18,9
	Cinza ultrafina (10%)	0,035	4,5	75,2	20,3
	Cinza residual (20%)	0,036	4,7	75,0	20,3

A Figura 12.22 mostra os resultados dos ensaios de elevação adiabática da temperatura conduzidos nos concretos de resistência convencional de referência e com 15% de cinza ultrafina da casca de arroz. Normalmente, a substituição de uma parcela de cimento por aditivo mineral acarreta redução do calor de hidratação como decorrência da diluição do cimento Portland, conforme foi observado no ensaio com a cinza ultrafina do bagaço (Item 12.1). Para a cinza ultrafina da casca de arroz, no entanto, este comportamento não é observado. A comparação entre as curvas revela que a substituição de cimento pela cinza não produz modificações quanto à quantidade de calor liberado pelos concretos, como pode ser observado pelos resultados expostos na Tabela 12.17. A diferença entre os valores de elevação da temperatura é igual a apenas 0,6°C. Os coeficientes de elevação adiabática não apresentam diferenças expressivas e os valores de fluxo de liberação de calor são iguais a 1,0°C/h e 0,7°C/h para os concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina.

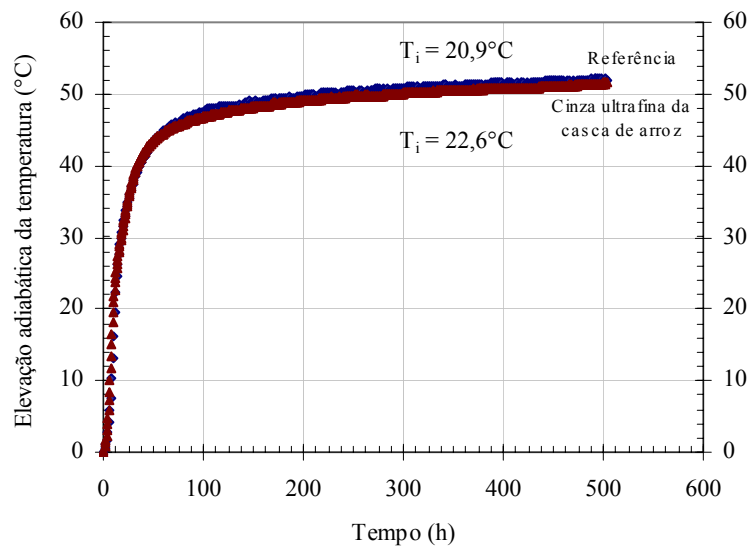


Figura 12.22 – Curvas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% da cinza ultrafina da casca de arroz.

Tabela 12.17 – Resultados de ensaios de elevação adiabática da temperatura.

Características	Mistura	
	Referência	Cinza ultrafina
Temperatura inicial (°C)	20,9	22,6
Elevação adiabática da temperatura (°C)	52,1	51,5
Coefficiente de elevação adiabática (°C.m ³ /kg)	0,142	0,141
Fluxo de liberação de calor (°C/h)	1,0	0,7

A Figura 12.23 apresenta as curvas de elevação adiabática da temperatura normalizadas ($\Delta T/\Delta T_{\text{máxima}}$ versus tempo). Observa-se que o aumento da temperatura é maior no concreto com cinza ultrafina nos instantes iniciais de ensaio. Todavia, após 15 h, os valores de elevação igualam-se e assim permanecem até o final dos ensaios. É importante destacar que os resultados de elevação estão em consonância com o estudo conduzido em pastas (Item 11.2).

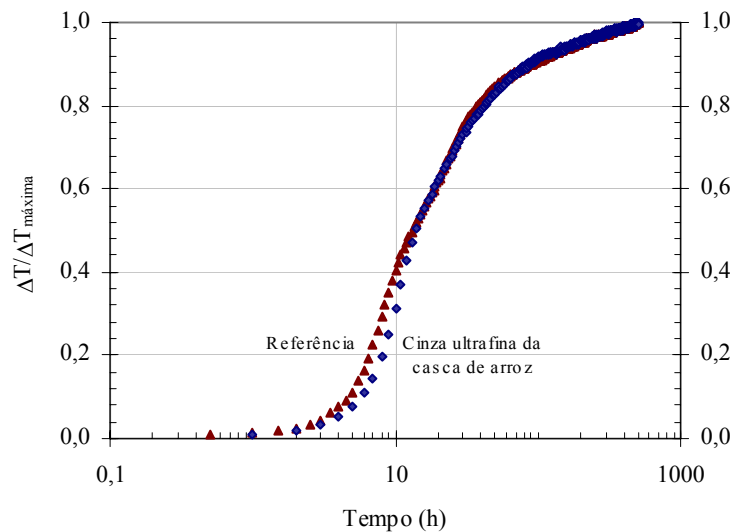


Figura 12.23 – Curvas normalizadas de elevação adiabática da temperatura dos concretos de referência e com 15% da cinza ultrafina da casca de arroz.

Com base nos resultados expostos, é possível constatar que a cinza ultrafina da casca de arroz é adequada ao emprego como aditivo mineral de concretos, tanto de resistência convencional quanto de alto desempenho. Melhorias nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos concretos são obtidas com a incorporação do aditivo mineral com alto teor de carbono. A reologia, que poderia representar um problema para aditivos minerais com elevados teores de carbono e superfície específica, não é afetada, com relação aos concretos de referência, em virtude do emprego apropriado de aditivo superplastificante. O uso de cinza ultrafina da casca de arroz é também interessante sob o ponto de vista ambiental, pois, além de agregar valor a um subproduto, reduz o consumo de cimento Portland e impede a formação de CO_2 pela oxidação do carbono presente na pozolana.



12.4. Concretos com Cinza Controlada da Casca de Arroz

A incorporação, ao concreto, de cinzas pozzolânicas com elevada superfície específica gera decréscimo nos valores de abatimento do tronco de cone, como pode ser observado para a cinza controlada da casca de arroz. Especificamente, verifica-se que a substituição de cimento Portland pela cinza provoca efeito adverso com reduções muito pronunciadas e proporcionais ao teor de cinza (Figura 12.24). Para o teor de 20%, por exemplo, a cinza reduziu o abatimento de 130 mm (mistura de referência) para 30 mm. Com isso, fez-se necessária a utilização de teores específicos de aditivo superplastificante para adequação dos valores de abatimento na faixa estabelecida ($150 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$). Nota-se que a redução é similar à que foi observada nos concretos com cinza de alto teor de carbono (cinza ultrafina da casca de arroz), que também apresenta elevada superfície específica.

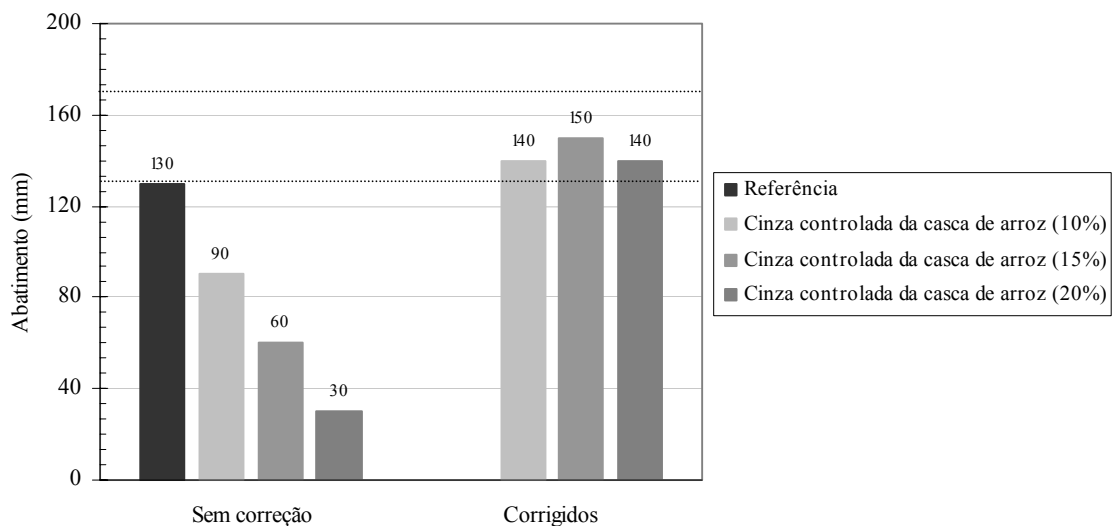


Figura 12.24 – Valores de abatimento do tronco de cone dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.



Na avaliação da reologia dos concretos com reômetro BTRHEON, a consideração do concreto como fluido de Bingham mostrou-se mais uma vez adequada, com coeficientes de determinação para os ajustes lineares superiores a 98% (Figura 12.25). A Tabela 12.18 apresenta os parâmetros de Bingham para os concretos de referência e com cinza da casca de arroz. Não são verificadas mudanças expressivas nos valores de tensão de escoamento e de viscosidade plástica, tanto na comparação dos concretos com cinza controlada com os de referência quanto na avaliação do efeito do teor de cinza controlada.

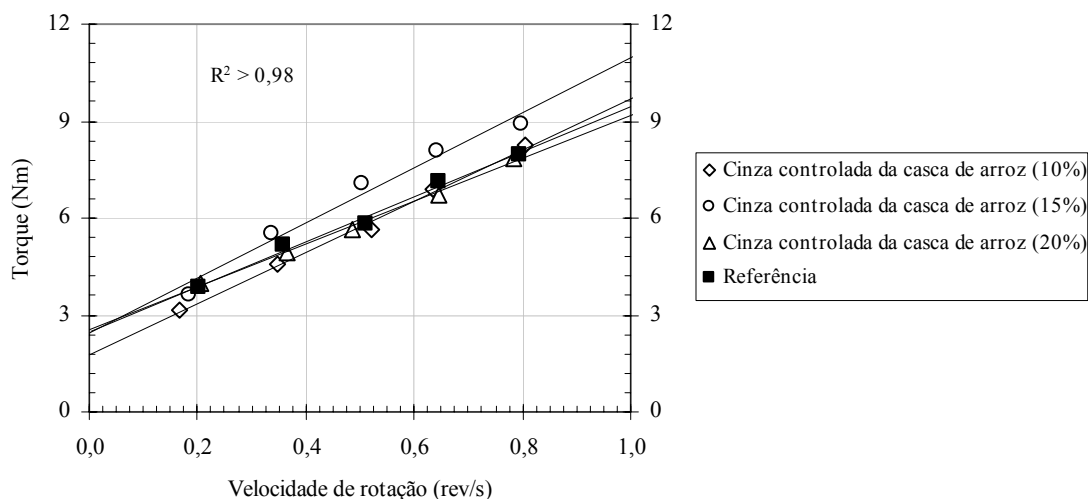


Figura 12.25 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.

Tabela 12.18 – Parâmetros reológicos dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.

Característica	Referência	Cinza controlada da casca de arroz		
		10%	15%	20%
Tensão de escoamento (Pa)	693	494	669	705
Viscosidade plástica (Pa.s)	306	349	377	292

Pelo comportamento dos concretos na compressão, avaliado pelas curvas tensão-deformação (Figura 12.26), constata-se a maior resistência obtida para os concretos com



15% e 20% de cinza da casca de arroz, em contraste com as demais misturas. Pelo teste de Duncan, ao nível de 5% de probabilidade, é possível confirmar que não há diferenças significativas entre os concretos com 15% e 20% de cinza e entre o concreto com 10% de cinza e o de referência. Também não são observadas diferenças significativas, pela análise de variância, no que se refere aos valores de deformação de pico ($F = 1,62$; $p < 0,05$), módulo de elasticidade ($F = 3,96$; $p < 0,05$) e resistência à tração por compressão diametral ($F = 0,65$; $p < 0,05$), apresentados na Tabela 12.19.

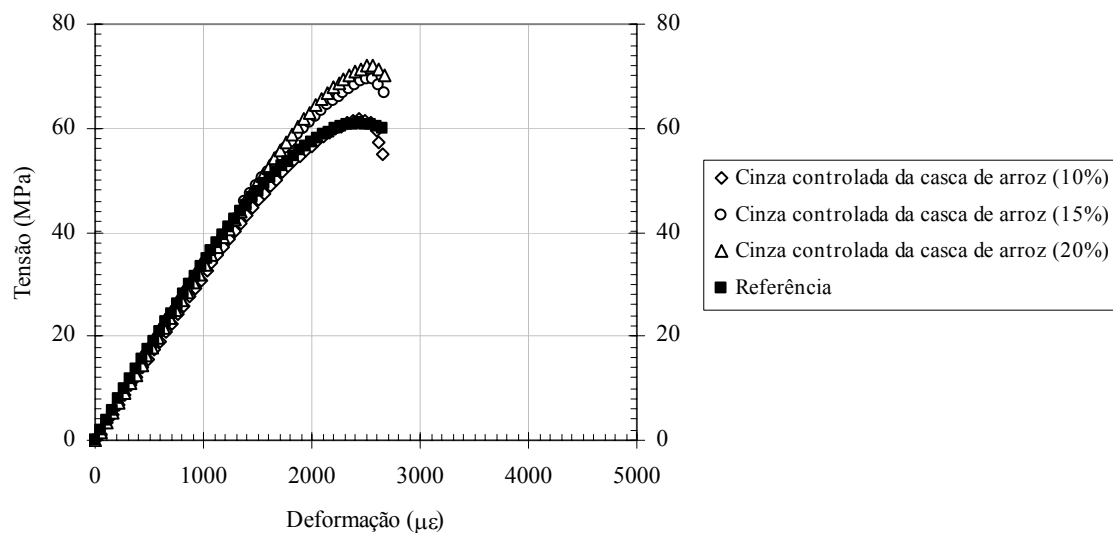


Figura 12.26 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos com cinza controlada da casca de arroz aos 28 dias.

Tabela 12.19 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos com cinza controlada da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Referência	Cinza controlada da casca de arroz		
		10%	15%	20%
Deformação de pico ($\mu\epsilon$)	2.425 ($\pm 3,1$)	2.595 ($\pm 3,3$)	2.590 ($\pm 5,8$)	2.585 ($\pm 2,1$)
Módulo de elasticidade (GPa)	34,20 ($\pm 2,1$)	33,00 ($\pm 0,74$)	34,47 ($\pm 1,4$)	33,83 ($\pm 0,4$)
Resistência à tração (MPa)	5,51 ($\pm 5,4$)	5,86 ($\pm 2,3$)	5,87 ($\pm 5,0$)	5,74 ($\pm 6,5$)



Dentre todos os materiais utilizados na produção de concretos neste trabalho, a cinza controlada da casca de arroz é o que promove os maiores incrementos nos valores de resistência à compressão, quando comparados com os concretos de referência, conforme atestam a Tabela 12.20 e a Figura 12.27. De acordo com a análise de variância, os concretos apresentam, aos 7 dias, valores de resistência significativamente diferentes entre si ($F = 78,61$; $p < 0,05$). O concreto de referência apresenta a menor resistência que, para as demais misturas, aumenta à medida que o teor de substituição de cimento Portland é acrescido. Nas idades seguintes, comprova-se que a resistência à compressão dos concretos de alto desempenho é diretamente proporcional ao teor de substituição de cimento por cinza controlada. Em particular, aos 90 e 180 dias, diferenças significativas não são observadas para os concretos de referência e com 10% de cinza. O mesmo ocorre com relação aos concretos com 10% e 15% de cinza e com 15% e 20% de cinza, como indica o teste de Duncan ($p < 0,05$). Cabe lembrar que os resultados de resistência da pasta com cinza da casca de arroz, indicados no Item 11.3, apresentam a mesma tendência de crescimento.

Tabela 12.20 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza controlada da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Mistura	Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)			
	7 dias	28 dias	90 dias	180 dias
Referência	53,85 ($\pm 2,1$)	60,86 ($\pm 2,8$)	68,65 ($\pm 1,6$)	71,17 ($\pm 0,3$)
Cinza	10%	57,71 ($\pm 1,1$)	61,90 ($\pm 1,9$)	70,62 ($\pm 1,2$)
	15%	65,27 ($\pm 2,5$)	69,52 ($\pm 2,2$)	74,19 ($\pm 1,5$)
	20%	68,34 ($\pm 0,4$)	72,12 ($\pm 0,2$)	76,77 ($\pm 2,3$)

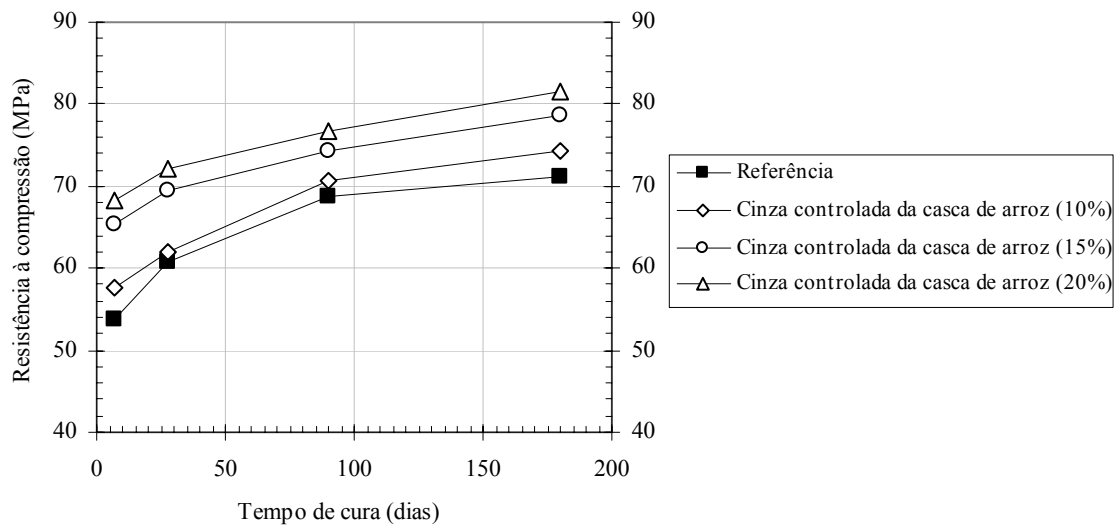


Figura 12.27 – Valores médios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.

No tocante à durabilidade, a cinza da casca de arroz não promove alterações significativas nos valores de índice de vazios dos concretos, de acordo com o teste F ($F = 0,36$; $p < 0,05$). Quanto à massa específica, o concreto de referência apresenta valor mais elevado que o das misturas com cinza controlada (teste de Duncan, $p < 0,05$); não há diferenças significativas com relação ao teor de cinza empregado em substituição ao cimento Portland. Na análise da absorção de água por capilaridade, observa-se, após 72 h do início dos ensaios, que o concreto com 10% de cinza apresenta maior absorção que as demais misturas, de acordo com o teste de Duncan ($p < 0,05$). Ao final da avaliação (1.650 h), não são observadas diferenças significativas para os concretos de referência e com 10% de cinza e para os concretos com 15% e 20% de cinza da casca de arroz. A Tabela 12.21 apresenta os resultados dos ensaios de absorção total e capilar de água. A Figura 12.28 mostra os valores de absorção capilar no decorrer das 1.650 h, onde é possível observar a redução da absorção para os concretos com 15% e 20%, em relação às demais misturas.



Tabela 12.21 – Valores médios de índice de vazios, de absorção de água por capilaridade e de massa específica dos concretos com cinza da casca de arroz com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Referência	Cinza controlada da casca de arroz		
		10%	15%	20%
Índice de vazios (%)	3,55 ($\pm 7,6$)	3,65 ($\pm 1,6$)	3,68 ($\pm 0,9$)	3,70 ($\pm 7,0$)
Massa específica (kg/m^3)	2.409 ($\pm 0,3$)	2.373 ($\pm 0,4$)	2.367 ($\pm 0,2$)	2.332 ($\pm 1,1$)
Absorção capilar após 72 h (kg/m^2)	0,65 ($\pm 9,7$)	0,74 ($\pm 8,1$)	0,60 ($\pm 7,6$)	0,65 ($\pm 4,3$)
Absorção capilar após 1.650 h (kg/m^2)	1,44 ($\pm 5,6$)	1,48 ($\pm 5,1$)	1,23 ($\pm 1,9$)	1,30 ($\pm 4,3$)

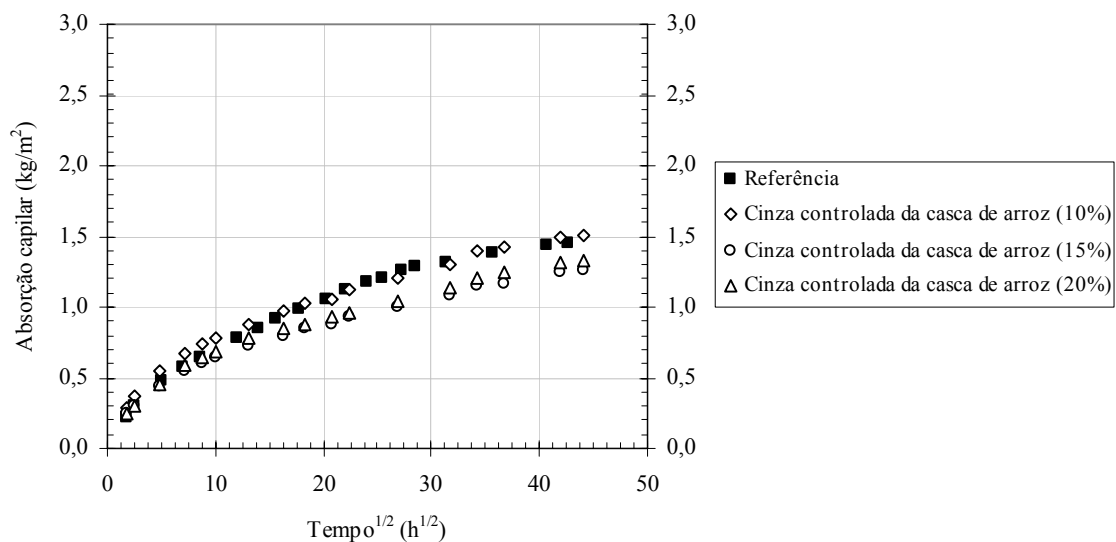


Figura 12.28 – Absorção de água por capilaridade dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.

A cinza controlada da casca de arroz promove melhorias no comportamento do concreto frente à penetração acelerada de íons cloreto. Conforme ilustra a Figura 12.29, os concretos com 10% e 15% de cinza são classificados como de “muito baixa” penetração iônica, enquanto a mistura de referência apresenta “baixa” penetração. Para o teor de substituição de 20%, o benefício é ainda maior e o concreto apresenta “desprezível” penetração de íons – único a apresentar tal classificação dentre todos os concretos investigados neste trabalho.

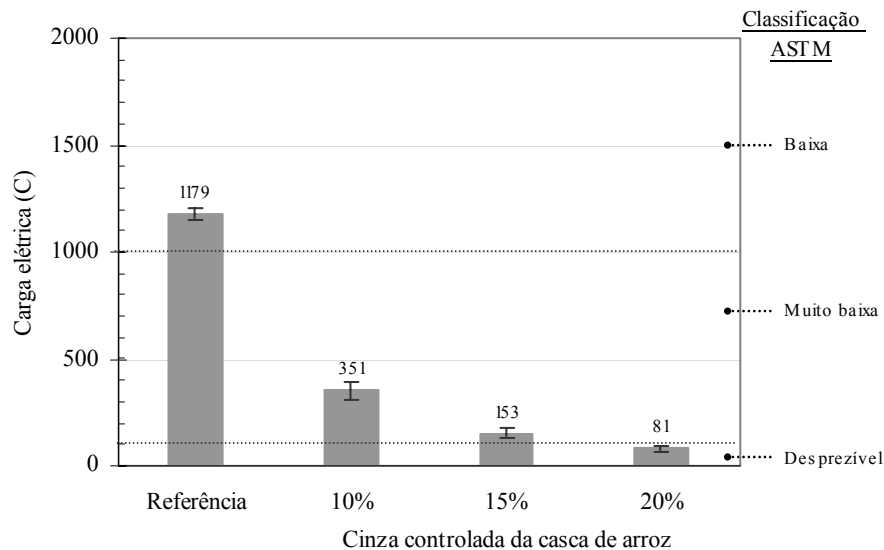


Figura 12.29 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com cinza controlada da casca de arroz.

A utilização cinza controlada da casca de arroz acarreta pequenas alterações na distribuição do tamanho de poros do concreto (Figura 12.30), ao contrário do refinamento observado nos ensaios conduzidos em pasta (Item 11.4). Pelas características apresentadas na Tabela 12.22, verifica-se que os volumes totais e os volumes referentes aos diferentes tamanhos de poros não apresentam diferenças consideráveis entre si, assim como foi observado nos resultados de absorção de água por capilaridade. Com isso, o aumento da resistência à compressão dos concretos com a cinza controlada, em comparação com a mistura de referência, pode ser atribuído principalmente às reações pozolânicas, que reduzem o conteúdo de hidróxido de cálcio com conseqüente aumento da quantidade de C-S-H.

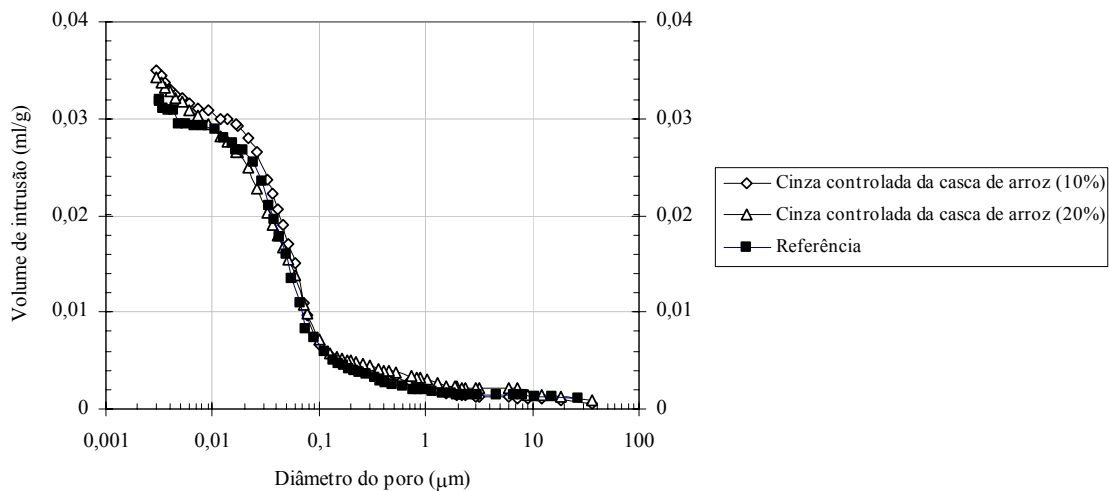


Figura 12.30 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza controlada da casca de arroz.

Tabela 12.22 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com 10% e 20% de cinza controlada da casca de arroz.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			
	À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Referência	0,032	3,2	77,9	18,9
Cinza controlada (10%)	0,035	5,7	75,4	18,9
Cinza controlada (20%)	0,034	3,8	75,1	21,1

A cinza controlada apresenta elevada atividade pozolânica e, quando em substituição parcial ao cimento Portland, permite a obtenção de concretos com propriedades mecânicas e durabilidade melhoradas. Os benefícios proporcionados pela incorporação da cinza otimizada, em comparação com os concretos de referência, são, provavelmente, conseqüências do refinamento da malha porosa e da redução do conteúdo de hidróxido de cálcio com conseqüente aumento da quantidade de C-S-H. A elevada superfície específica das partículas de cinza controlada, além da presença de sílica exclusivamente amorfa, é uma característica que contribui para sua elevada reatividade. Todavia, esta característica compromete as propriedades do concreto no



estado fresco, efeito que pode ser mitigado pela utilização de teores adequados de aditivo superplastificante. Como observado nos estudos com pasta (Capítulo 11), a cinza controlada é, dentre os aditivos minerais selecionados, o que apresenta maior atividade pozolânica. Assim, quanto à aplicabilidade, a cinza controlada da casca de arroz apresenta-se como uma pozolana de elevada reatividade muito adequada ao emprego em concretos de alto desempenho.

12.5. Concretos com Mistura Ternária

A partir das considerações apresentadas nos itens anteriores, constata-se que as cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz apresentam influências distintas nas propriedades dos concretos avaliados. Enquanto o emprego da cinza ultrafina do bagaço promove, principalmente, melhorias das propriedades do concreto no estado fresco, a cinza ultrafina da casca de arroz proporciona incrementos significativos nas propriedades mecânicas e de durabilidade. Desta forma, espera-se que o emprego da mistura ternária, com as duas cinzas e cimento Portland, possibilite conjugar os efeitos benéficos de ambos os aditivos minerais. Para tal, são apresentados os resultados dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho confeccionados com 20% de cada aditivo mineral em substituição ao cimento Portland.

A Figura 12.31 apresenta os resultados reológicos obtidos no reômetro BTRHEON. Constata-se que a consideração do concreto no estado fresco como fluido de Bingham é válida para a faixa de consistência adotada. Não há diferenças nas dosagens de água e superplastificante entre as misturas, exceto para o concreto de alto desempenho com mistura ternária. Neste caso, o teor de aditivo químico utilizado foi de $1,91 \text{ kg/m}^3$ (0,4% da massa de material cimentício), que proporcionou abatimento de 160 mm. É oportuno ressaltar que, com a mesma dosagem de superplastificante utilizada no concreto de referência ($1,43 \text{ kg/m}^3$), o abatimento seria equivalente a 110 mm, valor pouco inferior ao limite mínimo estipulado (130 mm).



Os valores de abatimento, assim como os parâmetros reológicos de Bingham (τ_0 e μ), encontram-se descritos na Tabela 12.23. A substituição de 40% de cimento Portland pelas cinzas ultrafinas resulta em pequeno incremento nos valores de tensão de escoamento, quando em comparação com o concreto de referência, para as duas classes de resistência estudadas. Os valores de viscosidade plástica são inferiores a 300 Pa.s, o que comprova o bom comportamento reológico dos concretos com mistura ternária (DE LARRARD, 1999b). A comparação entre concretos de diferentes classes demonstra que a tensão de escoamento é maior nos concretos de resistência convencional enquanto a viscosidade plástica é maior nos concretos de alto desempenho. Ao que tudo indica, a menor proporção pasta-agregado confere aos concretos avaliados neste estudo, com consistência de $150 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$, maior tensão de escoamento e menor viscosidade plástica.

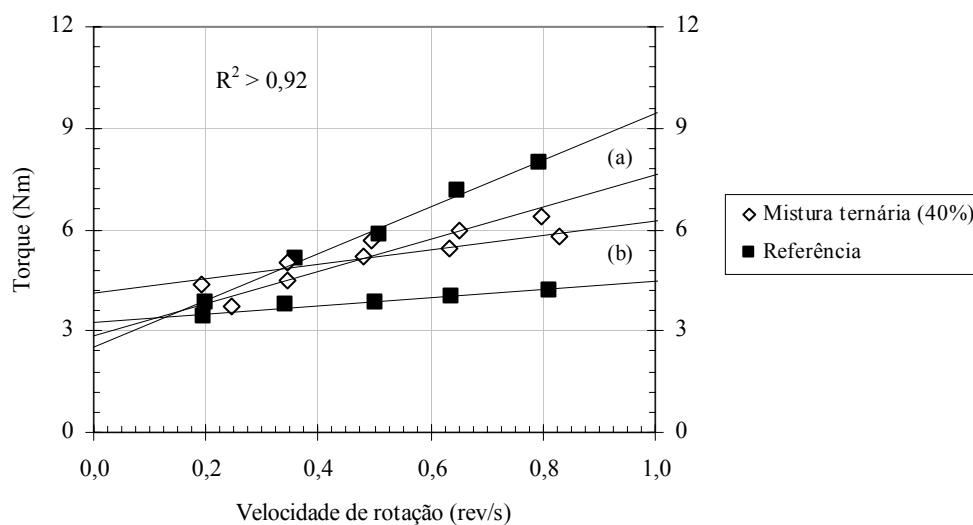


Figura 12.31 – Relação entre velocidade de rotação e torque no BTRHEON dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) confeccionados com as misturas de referência e ternária.



Tabela 12.23 – Características no estado fresco dos concretos com mistura ternária em comparação com os concretos de referência.

Característica	Concreto convencional		Concreto de alto desempenho	
	Referência	Ternária (40%)	Referência	Ternária (40%)
Abatimento (mm)	140	140	130	160
τ_0 (Pa)	901	1.143	693	787
μ (Pa.s)	54	93	306	210

De acordo com as curvas tensão-deformação na compressão, aos 28 dias, indicadas na Figura 12.32, é possível verificar o efeito estatisticamente significativo ($F = 36,49$; $p < 0,05$) da resistência para o concreto convencional. Neste caso, a resistência do concreto com mistura ternária é igual a 29,06 MPa, valor que suplanta a resistência da mistura de referência em cerca de 21%. Para o concreto de alto desempenho, por outro lado, não são observadas diferenças significativas nos valores de resistência, ao nível de 5% de probabilidade ($F = 2,66$).

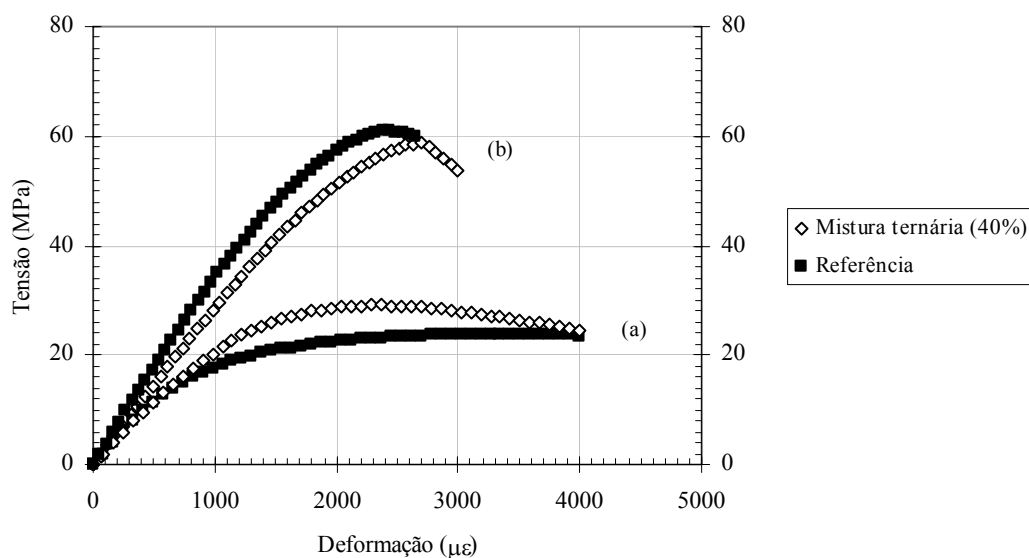


Figura 12.32 – Curvas típicas tensão-deformação dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com as misturas ternária e de referência.



As curvas tensão-deformação possibilitam, ainda, a determinação da deformação de pico e do módulo de elasticidade, que são apresentados na Tabela 12.24, conjuntamente com os valores de resistência à tração por compressão diametral. Observa-se que a deformação de pico do concreto convencional com aditivos minerais é significativamente inferior a do concreto de referência ($F = 110,57$; $p < 0,05$), ao contrário do que ocorre para o concreto de alto desempenho ($F = 17,04$; $p < 0,05$), onde esta é significativamente superior. Os valores de módulo de elasticidade, por sua vez, não apresentam diferenças significativas quando as duas misturas de concreto convencional são comparadas ($F = 0,42$; $p < 0,05$). Contudo, há um efeito significativo do módulo para os concretos de alto desempenho ($F = 61,14$; $p < 0,05$). O concreto com mistura ternária, neste caso, apresenta módulo de elasticidade inferior em cerca de 13% do valor obtido para o concreto de referência (34,20 GPa). A Figura 12.33 apresenta a influência da substituição de cimento pelas cinzas ultrafinas nos valores de módulo de elasticidade. Quanto à resistência à tração, não há efeito significativo em razão da incorporação das cinzas ultrafinas residuais, tanto para o concreto convencional ($F = 7,27$; $p < 0,05$) quanto para o de alto desempenho ($F = 1,83$; $p < 0,05$).

Tabela 12.24 – Valores médios de deformação de pico, de módulo de elasticidade e de resistência à tração por compressão diametral dos concretos de referência e com mistura ternária, com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Concreto convencional		Concreto de alto desempenho	
	Referência	Ternária (40%)	Referência	Ternária (40%)
Deformação de pico ($\mu\epsilon$)	3.317 ($\pm 3,6$)	2.375 ($\pm 2,3$)	2.425 ($\pm 3,1$)	2.785 ($\pm 4,5$)
Módulo de elasticidade (GPa)	25,80 ($\pm 9,6$)	24,67 ($\pm 0,5$)	34,20 ($\pm 2,1$)	29,80 ($\pm 1,3$)
Resistência à tração (MPa)	3,26 ($\pm 3,0$)	3,54 ($\pm 3,0$)	5,51 ($\pm 5,4$)	5,71 ($\pm 1,8$)

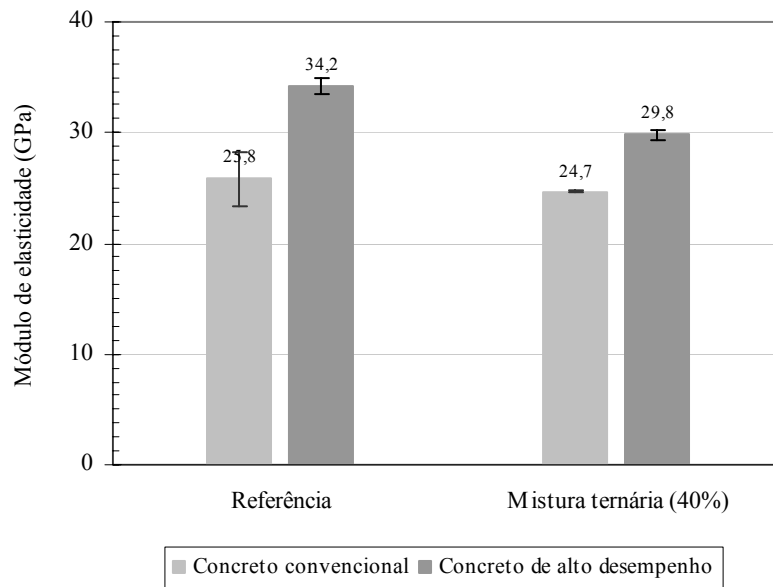


Figura 12.33 – Módulo de elasticidade aos 28 dias dos concretos confeccionados com a mistura ternária de materiais cimentícios.

A Tabela 12.25 apresenta os valores médios de resistência e os coeficientes de variação, enquanto a Figura 12.34 ilustra o comportamento dos concretos no tempo. Os valores de resistência à compressão, avaliada dos 7 aos 180 dias de cura, comprovam o melhor desempenho da mistura ternária nos concretos de resistência convencional. Como esperado, a resistência à compressão nas idades iniciais é significativamente menor para os concretos com a mistura ternária em função do efeito de diluição de cimento Portland, muito acentuado para o teor de substituição de 40%. A análise de variância ($p < 0,05$) comprova o efeito significativo da resistência aos 7 dias e os valores de F são equivalentes a 8,84 e 11,54 para os concretos convencionais e de alto desempenho, respectivamente. À medida que as reações de hidratação ocorrem e há disponibilidade de hidróxido de cálcio para as reações pozolânicas, o desempenho dos concretos com cinzas ultrafinas melhora, em contraste com os concretos de referência. No caso do concreto de resistência convencional, há aumento da resistência à compressão aos 28 dias em virtude da incorporação das cinzas ($F > 8,75$; $p < 0,05$). Nas idades seguintes (90 e 180 dias), o efeito da resistência não é significativo para os concretos, pois os valores de F são inferiores a 6,77 ($p < 0,05$). Para o concreto de alto



desempenho, não são verificadas diferenças significativas nos ensaios realizados aos 28 dias ($F > 2,66$; $p < 0,05$), 90 dias ($F > 2,21$; $p < 0,05$) e 180 dias ($F > 0,95$; $p < 0,05$).

Tabela 12.25 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos com mistura ternária de materiais cimentícios com os respectivos coeficientes de variação (entre parênteses).

Mistura		Resistência à compressão (MPa) – Coeficiente de variação (%)			
		7 dias	28 dias	90 dias	180 dias
Concreto convencional	Referência	17,29 ($\pm 3,6\%$)	23,99 ($\pm 4,7\%$)	30,90 ($\pm 3,6\%$)	33,02 ($\pm 3,0\%$)
	Ternária (40%)	15,94 ($\pm 0,9\%$)	29,06 ($\pm 1,3\%$)	35,11 ($\pm 5,8\%$)	37,43 ($\pm 5,9\%$)
Concreto de alto desempenho	Referência	53,85 ($\pm 2,1\%$)	60,86 ($\pm 2,8\%$)	65,61 ($\pm 4,1\%$)	71,17 ($\pm 0,3\%$)
	Ternária (40%)	50,84 ($\pm 1,0\%$)	58,80 ($\pm 1,0\%$)	64,10 ($\pm 3,1\%$)	70,21 ($\pm 2,0\%$)

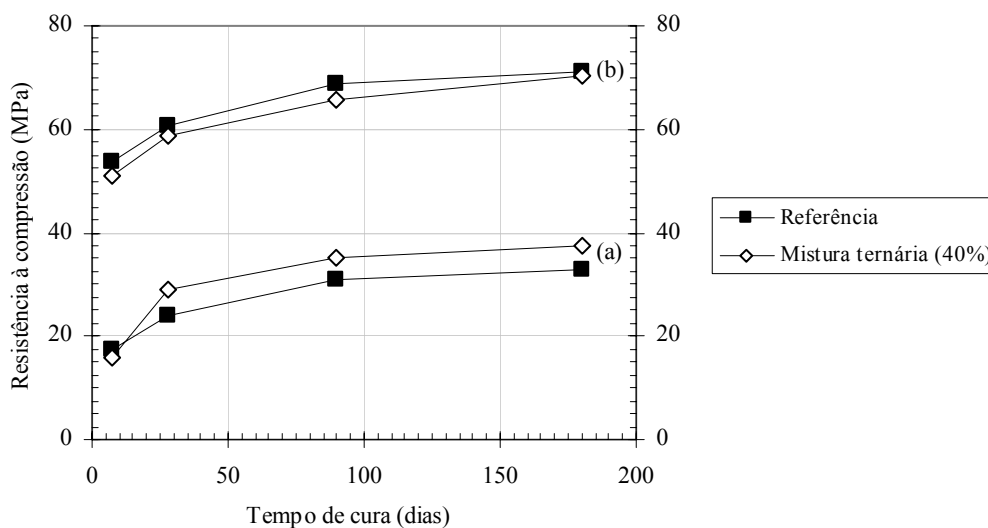


Figura 12.34 – Valores médios da resistência à compressão aos 7, 28, 90 e 180 dias dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com mistura ternária.

A Tabela 12.26 apresenta os resultados de índices de vazios, de massa específica e de absorção capilar dos concretos com mistura ternária e de referência. Os valores de índice de vazios não apresentam efeitos significativos, tanto para os concretos de resistência convencional ($F = 0,31$; $p < 0,05$) quanto para os de alto desempenho ($F =$



4,64; $p < 0,05$). O mesmo comportamento é observado na comparação entre os valores de massa específica dos concretos convencionais ($F = 6,03$; $p < 0,05$). Para os concretos de alto desempenho, verifica-se que a mistura ternária apresenta valor de massa específica significativamente inferior ($F = 23,78$; $p < 0,05$) ao concreto de referência. No que concerne à absorção capilar de água, não há efeito significativo para os concretos convencionais na avaliação após 72 h ($F = 0,46$; $p < 0,05$) e 1.650 h ($F = 3,62$; $p < 0,05$) do início dos ensaios. Para o concreto de alto desempenho, entretanto, a absorção capilar é significativamente maior nas duas avaliações ($F > 231,9$; $p < 0,05$). A Figura 12.35 ilustra o monitoramento do ingresso de água nos corpos-de-prova de concreto até 1.650 h, onde é possível observar o incremento de absorção promovido pela substituição de cimento por aditivos minerais ultrafinos no concreto de alto desempenho.

Tabela 12.26 – Valores médios de índice de vazios, de absorção de água por capilaridade e de massa específica dos concretos com mistura ternária com os respectivos coeficientes de variação (em %, entre parênteses).

Característica	Concreto convencional		Concreto de alto desempenho	
	Referência	Ternária (40%)	Referência	Ternária (40%)
Índice de vazios (%)	9,66 ($\pm 2,6$)	10,34 ($\pm 6,3$)	3,55 ($\pm 7,6$)	3,94 ($\pm 4,2$)
Massa específica (kg/m^3)	2.277 ($\pm 0,1$)	2.231 ($\pm 1,5$)	2.409 ($\pm 0,3$)	2.351 ($\pm 0,8$)
Absorção capilar após 72 h (kg/m^2)	4,16 ($\pm 9,1$)	4,48 ($\pm 7,1$)	0,65 ($\pm 9,7$)	1,4 ($\pm 1,6$)
Absorção capilar após 1.650 h (kg/m^2)	9,88 ($\pm 2,7$)	8,55 ($\pm 9,7$)	1,44 ($\pm 5,6$)	2,09 ($\pm 1,6$)

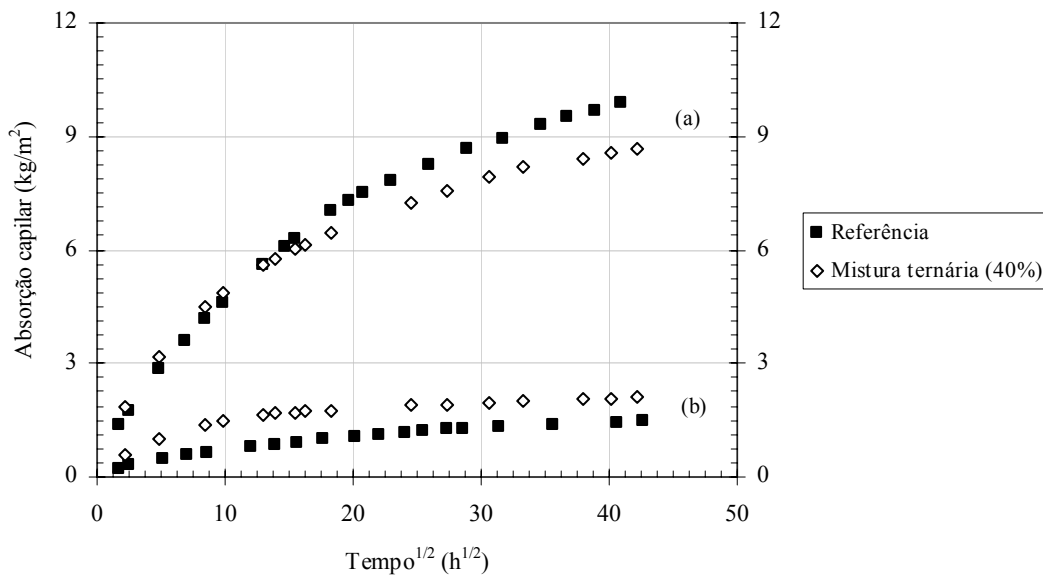


Figura 12.35 – Absorção de água por capilaridade dos concretos convencionais (a) e de alto desempenho (b) com mistura ternária.

Muito embora a incorporação das cinzas ultrafinas não proporcione, aos concretos, desempenho mecânico significativamente superior às misturas de referência, há melhora considerável no que diz respeito à penetração acelerada de íons cloreto. Como visto anteriormente, o concreto convencional de referência é classificado como de “alta” penetração iônica. A incorporação de 40% dos aditivos minerais ultrafinos possibilita, neste caso, a obtenção de concretos de resistência convencional de “moderada” penetração, com valor médio de carga elétrica passante igual a 2.862 C. De modo similar, o emprego de mistura ternária em concreto de alto desempenho acarreta mudança da classificação quanto à penetração iônica, em relação ao concreto de referência. O concreto com aditivos possui “muito baixa” penetração, enquanto o concreto de referência pode ser classificado como de “baixa” penetração.

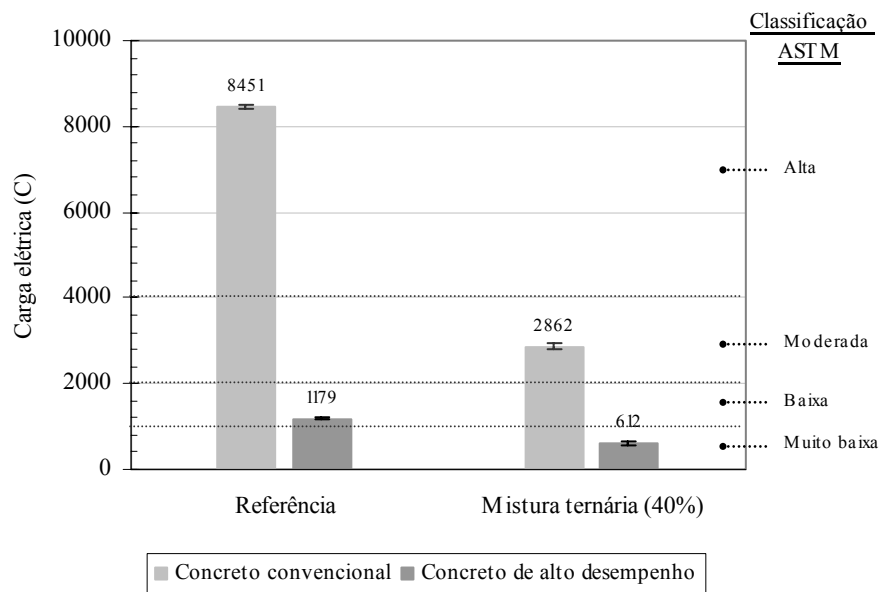


Figura 12.36 – Valores de penetração acelerada de íons dos concretos com misturas ternárias.

Os efeitos da substituição de cimento Portland pelos aditivos ultrafinos nos resultados de porosimetria dos concretos são apresentados na Figura 12.37 e na Tabela 12.27. Para ambas as classes de resistência à compressão, não são verificadas modificações acentuadas nos valores de intrusão de mercúrio referentes ao volume total de poros e ao volume de microporos, mesoporos e macroporos preenchidos; entretanto, há expressivo refinamento dos mesoporos. Para os concretos de resistência convencional, há pequena redução do volume de mercúrio que preenche macroporos e aumento do volume referente aos mesoporos em função do emprego dos aditivos minerais. No que se refere aos concretos de alto desempenho, verifica-se pequeno aumento do volume de macroporos na mistura ternária; porém o volume total de intrusão decresce.

A análise conjunta dos resultados de absorção total e capilar de água, penetração acelerada de íons e porosimetria por intrusão de mercúrio permite inferir que o emprego da mistura ternária promove poucas alterações na estrutura porosa dos concretos. Contudo, é possível que se reduza a interconexão entre poros, o que explica os reduzidos valores de carga elétrica apresentados pelos concretos com cinzas ultrafinas



em relação à mistura de referência. O maior volume de macroporos no concreto de alto desempenho com aditivos pode contribuir para a maior absorção de água por capilaridade desta mistura frente à de referência.

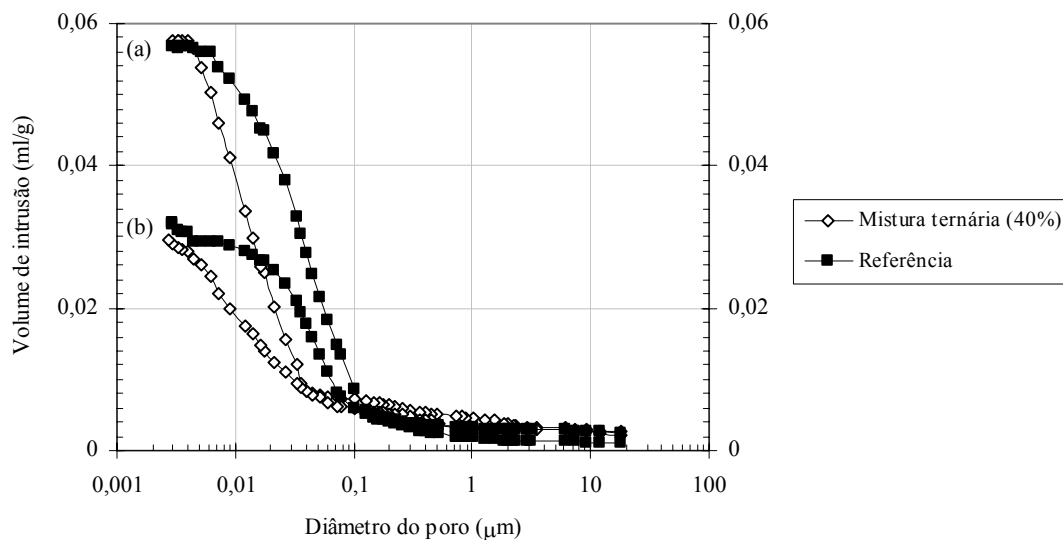


Figura 12.37 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio dos concretos com mistura ternária de resistência convencional (a) e de alto desempenho (b).

Tabela 12.27 – Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio do concreto de referência e das misturas com mistura ternária.

Mistura	Mistura	Volume de mercúrio referente:			
		À massa da amostra (ml/g)	Aos microporos (%)	Aos mesoporos (%)	Aos macroporos (%)
Concreto de resistência convencional	Referência	0,057	0,2	84,5	15,3
	Ternária (40%)	0,058	0,2	87,2	12,7
Concreto de alto desempenho	Referência	0,032	3,2	77,9	18,9
	Ternária (40%)	0,029	3,4	76,2	20,3

Ante os resultados apresentados, é possível considerar que o emprego conjunto das cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz possibilita a obtenção de concretos



mais duráveis que os de referência. Além disso, com a substituição de 40% de cimento Portland pelos aditivos minerais, pode-se manter as propriedades reológicas e mecânicas e melhorar a durabilidade dos concretos, em relação a misturas constituídas somente por cimento Portland como material cimentício. Com isso, as misturas ternárias apresentam-se como as mais atrativas sob o ponto de vista de controle de emissão de CO₂, pois, além de promover elevada substituição de cimento, possibilitam encapsular ao concreto o elevado teor de carbono presente em sua composição. Uma análise quantitativa dos valores de emissão de CO₂, obtidos pela produção de concretos com mistura ternária, é apresentada no próximo capítulo.

13. AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE CO₂

A preocupação com as mudanças climáticas no planeta começou a se intensificar na década de 80, após o sucesso do Protocolo de Montreal (LOPES, 2002), no qual os países membros se comprometeram com a redução gradual até a total substituição do gás clorofluorcarbono (CFC), responsável por destruir a camada de ozônio. No ano de 1988, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente e a Organização Mundial de Meteorologia constituíram o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) para apoiar, com trabalhos científicos, as ações em prol do equilíbrio climático do planeta. Os estudos do IPCC formaram a base para as resoluções da Convenção Quadro das Nações Unidas para a Mudança do Clima, assinada na ECO RIO 92 (Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente e Desenvolvimento) por 175 países mais a União Européia.

Em 1997, foi definido na cidade de Quioto (Japão) o protocolo que transformava as reduções voluntárias de gases causadores do efeito estufa (definidas na ECO RIO 92) em obrigatórias. O tratado estabelece redução da emissão de gases causadores do efeito estufa em torno de 5% em relação ao emitido em 1990. Os países têm até 2008 para implementar esses projetos e comprovar a redução durante o primeiro período de compromisso, fixado entre 2008 e 2012. Uma das formas criadas para permitir que países desenvolvidos possam promover a redução fora de seus territórios são Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), onde a negociação de créditos de



carbono sua forma mais conhecida. A moeda de padronização, neste caso, é o carbono equivalente, ou seja, a quantidade de carbono equivalente à redução de CO₂.

Neste contexto, a substituição parcial de cimento Portland por subprodutos e a incorporação ao concreto de materiais com elevado teor de carbono apresentam-se como alternativas à implantação de projetos de MDL. Neste capítulo, busca-se uma estimativa do benefício ambiental proporcionado pelo emprego das cinzas agroindustriais da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar em concretos de cimento Portland, com base em cálculos de emissão de dióxido de carbono para a atmosfera.

13.1. Metodologia de Cálculo

Os valores de emissão de CO₂, associados ao processo de produção de cimento Portland no Brasil, foram determinados segundo metodologia do *International Panel on Climate Change* (IPCC, 1997; IPCC, 2000; TOLEDO FILHO *et al.*, 2001). Neste caso, o total de CO₂ emitido pode ser calculado pela adição de duas parcelas. A primeira parcela refere-se ao processo de calcinação do carbonato de cálcio*, principal constituinte das rochas calcárias, enquanto a segunda compreende o CO₂ emitido durante o processo de queima de combustíveis fósseis utilizados durante a fabricação do cimento Portland. A Equação (13.1) representa a quantidade de CO₂ gerada pela calcinação do calcário.

$$E_{\text{cal}} = k_c \cdot \underbrace{\text{CaO}_{\text{cl}} \cdot \text{Cl}_{\text{cp}}}_{\text{FE}_{\text{cal}}} \cdot P_{\text{cp}} \quad (13.1)$$

* CaCO₃ (100 g/mol) → CaO (56 g/mol) + CO₂↑ (44 g/mol).



Onde:

E_{cal} : quantidade de CO₂ gerada durante a calcinação do calcário (t);

k_c : constante igual a 0,785 [(g/mol CO₂)/(g/mol CaO)];

CaO_{cl} : relação óxido de cálcio-clínquer;

Cl_{cp} : relação clínquer-cimento Portland;

P_{cp} : produção de cimento Portland (t);

FE_{cal} : fator de emissão correspondente à calcinação do calcário.

A relação clínquer-cimento Portland no Brasil é estimada em 0,8 (TOLEDO FILHO *et al.*, 2001). Os parâmetros químicos utilizados pela indústria do cimento Portland, apresentados nas Equações (13.2), (13.3) e (13.4), são empregados no cálculo da relação CaO-clínquer (BASÍLIO, 1983). TOLEDO FILHO *et al.* (2001), determinaram que a relação CaO-clínquer varia entre 0,611 e 0,653, com valor médio de 0,632, com consideração de que o cimento Portland apresenta, em geral, 5% de outros constituintes além do clínquer.

$$1,2 < \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} < 3,2 \quad (13.2)$$

$$1,7 < \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} < 3,1 \quad (13.3)$$

$$1,8 < \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} < 2,2 \quad (13.4)$$

A quantidade de CO₂ relacionada com a queima de um determinado combustível é função do conteúdo de carbono presente em sua composição química. A Equação (13.5) permite o cálculo da emissão total em decorrência da queima de diferentes combustíveis.

$$E_{com} = \sum_b \left[\underbrace{C_b \cdot FC_b \cdot FE_b \cdot CO_b \cdot k}_{E_{comb}} \right] \quad (13.5)$$



Onde:

E_{com} : quantidade de CO₂ devido a combustão (t);

C_b : consumo anual do combustível b (1.000 tep);

FC_b : fator de conversão (TJ/1.000 tep);

FE_b : fator de emissão de CO₂ do combustível b (t de carbono/TJ);

CO_b : fração de carbono oxidado no processo de combustão do combustível b ;

k : constante igual a 3,67 [(g/mol CO₂)/(g/mol C)];

E_{comb} : emissão anual de CO₂ do combustível b (óleo diesel, carvão, etc.) devido a combustão no processo de produção do clínquer.

A Tabela 13.1 apresenta as características dos combustíveis utilizados pela indústria cimenteira no Brasil, em 2004, de acordo com o Balanço Energético Nacional (MME, 2005) e IPCC (IPCC, 1997). Com base nos valores de consumo anual, verifica-se que os principais combustíveis fósseis utilizados foram coque de petróleo (64,0%) e carvão vegetal (10,7%). Ressalta-se que, apesar de ser utilizada pela indústria do cimento (12,2% do consumo energético total), a eletricidade não foi considerada no cálculo de emissão, pois sua geração baseia-se, principalmente, em processos que não produzem CO₂, como processos hidráulico e nuclear (MME, 2005).

Tabela 13.1 – Características dos combustíveis utilizados pela indústria do cimento Portland no Brasil em 2004 (IPCC, 1997; MME, 2005).

Combustível	C_b (1000 tep)	FC_b (TJ/1000 tep)	FE_b (t carbono/TJ)	CO_b	E_{comb} (1000 t)
Gás natural	20	40,70	15,30	0,995	45,44
Carvão mineral	38	42,96	25,80	0,980	151,34
Óleo diesel	31	42,96	20,20	0,990	97,65
Óleo combustível	22	42,96	21,10	0,990	72,39
Carvão vegetal	284	42,96	25,80	0,980	1.131,10
Coque de petróleo	1.696	42,96	27,50	0,990	7.273,27
Outras	234	42,96	20,00	0,980	722,45

A quantidade de CO₂ emitida pode ser avaliada, ainda, em relação à massa ou volume de concreto produzido, em consideração ao consumo de materiais cimentícios. Neste caso, além das duas parcelas propostas pelo IPCC, uma terceira pode ser



considerada em razão do emprego de pozolanas com significativos teores de carbono em sua constituição química. A Equação (13.6) apresenta a quantificação do CO₂ emitido em razão da descarbonatação. A expressão foi modificada da Equação (13.1) pela substituição dos fatores CaO_{cl} e Cl_{cp} pelo teor de CaO do cimento utilizado. Para o caso da emissão relativa à queima dos combustíveis, foi considerada a mesma abordagem descrita anteriormente adaptada para a produção de 1 tonelada de concreto – Equação (13.7). Além disso, considerou-se importante subtrair, nos cálculos de emissão, a parcela de CO₂, incapacitada de ser gerada pela oxidação do carbono presente na pozolana – Equação (13.8). Admite-se que a energia elétrica utilizada na moagem das pozolanas não produz CO₂. Desta forma, a quantidade total de CO₂ emitida por tonelada de concreto pode ser determinada pela Equação (13.9).

$$E_{cal}^* = k_c \cdot Q_c \cdot m_{cp} \quad (13.6)$$

Onde:

E_{cal}^* : quantidade de CO₂ gerado pela descarbonatação para uma tonelada de concreto (kg/t);

Q_c : quantidade de óxido de cálcio no cimento Portland;

m_{cp} : quantidade de cimento utilizada para a produção de 1 tonelada de concreto (kg/t).

$$E_{com}^* = \frac{E_{com} \cdot m_{cp}}{P_{cp}} \quad (13.7)$$

Onde:

E_{com}^* : quantidade de CO₂ gerado pela queima de combustíveis para uma tonelada de concreto (kg/t).

$$E_{poz} = k \cdot Q_p \cdot m_{poz} \quad (13.8)$$

Onde:

E_{poz} : quantidade de CO₂ retida na pozolana em uma tonelada de concreto (kg/t);

Q_p : quantidade de carbono na pozolana (perda ao fogo);

m_{poz} : quantidade de pozolana em 1 tonelada de concreto (kg/t).



$$E_{\text{tot}} = E_{\text{cal}}^* + E_{\text{com}}^* - E_{\text{poz}} \quad (13.9)$$

Onde:

E_{tot} : quantidade total de CO₂ emitida por tonelada de concreto (kg/t).

13.2. Avaliação da Redução de Emissão de CO₂

Duas análises são realizadas na avaliação da redução da emissão de CO₂ proporcionada pela incorporação dos aditivos minerais estudados em concretos. Inicialmente, uma abordagem geral é efetuada de modo a quantificar o total de CO₂ emitido pela indústria de cimento Portland, em 2004, e a redução proporcionada por eventual substituição de cimento por cinzas pozolânicas. Em uma segunda análise, é determinada a quantidade de CO₂ emitido em decorrência da confecção das duas classes de concretos desenvolvidas neste trabalho para a mistura ternária, pois são, conforme as considerações apresentadas no Capítulo 12, os mais atrativos sob o ponto de vista de controle de emissão de CO₂.

Considerando que, em 2004, foram produzidas 34.413.288 t de cimento Portland no Brasil, estima-se que aproximadamente 13,7 milhões de toneladas de CO₂ foram emitidas, em função da queima do calcário. Com relação à queima de combustíveis durante a fabricação do cimento, a quantidade de CO₂ emitida foi de aproximadamente 9,5 milhões de toneladas. A Tabela 13.2 apresenta os dados de emissão de CO₂ calculados para cada processo, além dos respectivos fatores de emissão. O fator de emissão total, em 2004, para a indústria de cimento Portland nacional foi de 0,68, valor significativamente menor que os próximos a 1,0, comumente apresentados na literatura para outros países (MEHTA, 2002; MALHOTRA, 2002; LAWRENCE, 1998). As características da matriz energética nacional, fortemente governada pela energia



hidráulica, e a grande quantidade de adições minerais empregada pela indústria cimenteira são os principais fatores responsáveis pelas taxas reduzidas de emissão de CO₂. Com base no valor de emissão total, pode-se estimar que as substituições de cimento Portland entre 10% e 40% por cinzas agroindústrias possibilitariam reduções de 2,3 a 9,3 milhões de toneladas de CO₂ por ano.

Tabela 13.2 – Emissão de CO₂ pela indústria de cimento Portland em 2004.

Identificação	Processo		Total
	Descarbonatação	Queima de combustíveis	
Emissão de CO ₂ (10 ⁶ t)	13,7	9,5	23,2
Fator de emissão*	0,40	0,28	0,68

* Fator de emissão é igual a relação entre as quantidades de CO₂ emitido e de cimento produzido.

Os valores de emissão de CO₂ calculados a partir das composições dos concretos produzidos neste trabalho são apresentados na Tabela 13.3. Neste caso, para a produção de uma tonelada de concreto com 365,9 kg/m³ de cimento Portland (concreto de resistência convencional) são emitidos 126 kg de CO₂. A mesma massa de concreto de alto desempenho emite 156 kg de CO₂, pois o consumo de cimento (478 kg/m³) nesta classe é 23% maior que o da classe de resistência convencional. Como esperado, ambas as misturas apresentam valores inferiores à média de emissão proposta por BREMNER (2001) de 200 kg de CO₂ por tonelada de concreto produzido. O emprego de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz, em substituição parcial ao cimento, possibilita reduções ainda mais significativas nos valores de emissão, como pode ser observado na Tabela 13.3. A substituição de 40% de cimento pelas cinzas ultrafinas proporciona redução de 50% na quantidade total de CO₂ para o concreto de resistência convencional. Para o concreto de alto desempenho, a redução gerada pelo mesmo teor de substituição de cimento é igual a 48%.

**Tabela 13.3 – Emissão de CO₂ associada à produção de concretos (kg/t).**

Identificação	Concreto convencional		Concreto de alto desempenho	
	Referência	Ternária (40%)	Referência	Ternária (40%)
Emissão pela descarbonatação	81,6	49,0	100,8	62,0
Emissão pelos combustíveis	44,4	26,6	54,7	33,7
CO ₂ retido na pozolana	–	12,0	–	15,2
Emissão total	126,0	63,6	155,5	80,4

14. CONSIDERAÇÕES FINAIS

14.1. Conclusões

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz selecionadas, em processos controlados de queima e de moagem, apresentaram desempenho adequado à aplicação em pastas e concretos, tanto de resistência convencional quanto de alto desempenho. Em função do tipo de material e do processo de produção, particularidades foram observadas nos estudos conduzidos em concreto no que diz respeito à substituição parcial de cimento Portland pelas cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz, pela cinza controlada da casca de arroz e pela cinza residual do bagaço.

A cinza ultrafina do bagaço, material selecionado no estudo de diferentes configurações de moagem, possibilitou a manutenção das propriedades mecânicas dos concretos com menor consumo de cimento Portland e com reduzido desprendimento de calor. Além disso, a cinza ultrafina do bagaço melhorou as propriedades do concreto no estado fresco, com aumento dos valores de abatimento do tronco de cone e redução da tensão cisalhante de escoamento, em relação às misturas de referência. O aditivo ultrafino proporcionou redução na absorção de água por capilaridade e na penetração acelerada de íons cloreto no concreto, até o teor avaliado de 20% de substituição de



cimento. O efeito benéfico promovido pela cinza ultrafina do bagaço pode ser atribuído à atividade pozolânica da cinza e ao refinamento da estrutura de poros dos concretos.

A cinza da casca de arroz selecionada nas moagens em moinho vibratório, cinza ultrafina da casca de arroz, em substituição de até 20% de cimento, promoveu melhoria nas propriedades mecânicas e na durabilidade dos concretos. Apesar do elevado teor de carbono da cinza (perda ao fogo de 11,88%), a reologia dos concretos foi alterada, mas facilmente corrigida com emprego de teores específicos de aditivo superplastificante. Deve-se destacar que o emprego da cinza ultrafina da casca de arroz é muito apropriado sob o ponto de vista ambiental, pois agrega valor ao subproduto do beneficiamento industrial do arroz, reduz o consumo de cimento Portland e impede a formação de dióxido de carbono pela oxidação do carbono presente na pozolana.

Com relação à aplicação das cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz em misturas ternárias, com 40% de substituição de cimento Portland, foi possível manter as propriedades reológicas e mecânicas e, ainda, melhorar a durabilidade dos concretos. Desta forma, dentre todas as composições investigadas, as misturas ternárias de resistência convencional e de alto desempenho foram as mais atrativas no que diz respeito ao controle de emissão de dióxido de carbono, tanto pelo elevado teor de substituição de cimento Portland pelas cinzas ultrafinas quanto pela quantidade de carbono presente na cinza residual da casca de arroz.

A cinza controlada da casca de arroz, denominação do aditivo mineral produzido sob queima e moagem controladas em laboratório, possibilitou a confecção de concretos de alto desempenho com melhorias nas propriedades mecânicas e de durabilidade ante o concreto de referência. Este comportamento pode ser atribuído à estrutura amorfa da sílica presente neste aditivo e ao reduzido teor de carbono, que conferiram à cinza a maior reatividade dentre todos os aditivos minerais selecionados. Assim como ocorreu para a cinza ultrafina da casca de arroz, a cinza controlada comprometeu as propriedades do concreto no estado fresco; foram utilizados teores específicos de aditivo superplastificante para mitigar este efeito. Com base em todas as características



investigadas, é possível concluir que a cinza controlada da casca de arroz é muito adequada ao emprego como aditivo mineral para concretos de alto desempenho.

Ainda quanto à utilização das diferentes cinzas no concreto, o emprego da cinza residual do bagaço sem moagem não se mostrou apropriado, pois a substituição de cimento Portland pelo aditivo mineral comprometeu significativamente as propriedades dos concretos de resistência convencional, principalmente para os teores de substituição de cimento Portland de 15% e 20%. A baixa atividade pozolânica, a granulometria grosseira e as modificações impostas pela cinza residual à estrutura porosa dos concretos podem ser apontadas como as principais responsáveis pelo efeito deletério nas propriedades do concreto. A comparação da cinza residual com a ultrafina do bagaço atestou o importante papel desempenhado pela moagem mecânica das partículas no sentido de conferir reatividade ao material e possibilitar, inclusive, a aplicação de um aditivo de natureza pouco reativa em concreto de alto desempenho.

O modelo de Bingham mostrou-se apropriado para descrever o comportamento reológico dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho investigados, com faixa de abatimento do tronco de cone entre 130 mm e 170 mm. Em geral, os concretos de alto desempenho apresentaram maiores valores de tensão cisalhante de escoamento e valores inferiores de viscosidade plástica quando comparados com os concretos de resistência convencional. Provavelmente, a redução da proporção pasta-agregado aumenta a tensão de escoamento e reduz a viscosidade do concreto, quando a consistência do concreto é mantida constante.

Com relação ao estudo de moagem da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, os resultados comprovaram a maior eficiência da moagem ultrafina em moinho vibratório em contraste com a moagem convencional em moinho rotativo de bolas. Foi possível a produção de aditivos minerais adequados aos requisitos estabelecidos pela NBR 12653 (1992) por ambas as configurações de moagem. Houve, entretanto, diferenças expressivas no que concerne aos tempos de moagem necessários à obtenção do valor mínimo de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (75%). Valores de índice de atividade superiores a 75% foram obtidos após tempos de moagem de 480 min



no moinho rotativo e de 15 min no moinho vibratório. Dentre as configurações de moagem avaliadas, a moagem vibratória com corpos moedores de alumina (*cylpebs*) por período de 120 min foi a selecionada para aplicação em pastas e concretos, com base nos resultados de atividade pozolânica e de consumo específico de energia (Lei de Bond). Como esperado, os valores de atividade pozolânica, tanto na avaliação por ensaios mecânicos quanto por ensaios químicos (Chapelle modificado), apresentaram boa correlação com os resultados de superfície específica; aos materiais com maior atividade associaram-se valores de superfície específica maiores.

Os estudos de moagem desenvolvidos com a cinza residual da casca de arroz possibilitaram verificar que a moagem ultrafina foi adequada para conferir elevada atividade pozolânica ao material. Dentre os procedimentos investigados, as moagens efetuadas por períodos de 120 min e 240 min em moinho vibratório conduziram às cinzas de maior atividade pozolânica, tanto na avaliação por método mecânico quanto por método químico. Contudo, a julgar pelos consumos de energia elétrica obtidos nos ensaios de moabilidade de Bond, a obtenção de cinza com granulometria equivalente à obtida na moagem vibratória por 120 min mostrou-se significativamente menos onerosa.

No tocante aos estudos desenvolvidos sobre queima controlada da casca de arroz, foi possível a produção de cinzas amorfas, com perda ao fogo inferior a 6% e alta atividade pozolânica (índice de atividade pozolânica com cimento de 120% e atividade química de 735 mg de CaO por grama de cinza). A temperatura de queima de 600°C, a taxa de aquecimento de 10°C/min e o tempo de residência de 3 horas foram as condições experimentais mais apropriadas. O ensaio de moabilidade de Bond indicou que a cinza controlada da casca de arroz é o aditivo mineral de moagem menos dispendiosa dentre as cinzas avaliadas, pois apresenta índice de trabalho igual a 13,66 kWh/t. Este valor é inferior ao obtido para as cinzas residuais da casca de arroz (15,47 kWh/t) e do bagaço de cana-de-açúcar (36,74 kWh/t). A ausência de sílica em arranjo cristalino e de quartzo contaminante pode ser apontada como principal responsável por tal comportamento.



Com relação à queima do bagaço de cana-de-açúcar em laboratório, a metodologia com dois patamares de queima (a 300°C e a 600°C) mostrou-se mais adequada à produção de cinzas com baixo teor de carbono. A temperatura de queima de 600°C, neste caso, possibilitou geração da cinza mais reativa, que apresentou índice de atividade pozolânica com cimento Portland de 77%, atividade química de 421 mg/g e superfície específica de 11.887 m²/kg. Deve-se destacar, ainda, que a moagem das cinzas produzidas em queimas controladas, em moinho planetário, foi eficiente na equiparação da granulometria dos materiais, etapa primordial para conferir similares efeitos físicos aos materiais e permitir a seleção do aditivo mineral de maior reatividade química.

Os resultados da aplicação das cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz e da cinza controlada da casca de arroz em pastas permitiram monitorar as reações de hidratação no tempo e comprovar o desempenho distinto dos diferentes aditivos minerais. Apesar do refinamento da estrutura porosa da pasta, a cinza ultrafina do bagaço não exibiu elevada reatividade e promoveu redução dos valores de resistência à compressão, com relação à mistura de referência. A cinza ultrafina da casca de arroz, por sua vez, proporcionou gradativa redução da fase portlandita na análise por difração de raios X, o que evidenciou sua elevada atividade pozolânica. Também houve refinamento da estrutura porosa da pasta com cinza ultrafina da casca de arroz, o que permitiu a equiparação de seus valores de resistência à compressão aos obtidos para a mistura de referência, apesar do efeito de diluição de cimento Portland. Com relação à cinza controlada da casca de arroz, as análises de difração de raios X e de ressonância magnética do núcleo de ²⁹Si revelaram elevada redução da portlandita associada ao consumo de sílica amorfa. Além disso, houve expressivo refinamento da estrutura porosa da pasta ante a mistura de referência. Com isso, esta cinza apresentou o melhor comportamento mecânico dentre todas as pastas avaliadas e o aditivo mineral em questão mostrou-se como a de maior reatividade, o que corroborou os resultados observados nos ensaios em concreto.

Os resultados dos cálculos de emissão de dióxido de carbono revelaram que a substituição de 40% de cimento Portland por cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-



açúcar e da casca de arroz possibilitou reduções de cerca de 50% na quantidade total de dióxido de carbono, tanto para o concreto de resistência convencional quanto para o de alto desempenho. Finalmente, não obstante todas as considerações apresentadas, as cinzas produzidas com bagaço de cana-de-açúcar e/ou casca de arroz são viáveis ao emprego como aditivo mineral para concreto e, possibilitam agregar benefícios ambientais a este importante material de engenharia.

14.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram investigadas inúmeras propriedades e características dos concretos no estado fresco e endurecido. Todavia, seria relevante a avaliação do comportamento reológico no estado endurecido dos concretos com cinzas do bagaço e da casca de arroz, com ensaios de retração autógena, retração por secagem e fluência. O estudo da permeabilidade, das reações álcali-agregado e da carbonatação dos concretos poderia contribuir para o entendimento da influência dos aditivos minerais na durabilidade do concreto e corroborar os resultados de absorção capilar, penetração acelerada de íons cloreto e porosimetria por intrusão de mercúrio.

Como sugestão, também seria relevante a verificação do comportamento térmico dos concretos, com a realização de ensaios de elevação adiabática da temperatura em misturas com elevada substituição de cimento Portland pelas cinzas do bagaço e da casca de arroz. Sugere-se, ainda, a avaliação do comportamento das cinzas do bagaço e da casca de arroz em concretos com cimentos com menor teor de clínquer, como, por exemplo, cimento Portland de alto-forno (CP III).

Uma extensão ao estudo da hidratação de pastas com as cinzas agroindústrias poderia ser conduzida com a investigação de diferentes teores de substituição de cimento Portland e de relações água-material cimentício superiores e inferiores a 0,40. Além disso, aos resultados obtidos neste trabalho poderiam ser associados ensaios de



reologia e análise da formação de produtos hidratados por análises térmicas e calorimetria.

Com relação à produção dos aditivos minerais, sugere-se estudo da moagem ultrafina das cinzas ultrafinas em moinho vibratório com operação em circuito fechado. Com isso, espera-se contribuir para a produção de cinzas residuais ultrafinas de elevada reatividade e baixo custo. Outro estudo relevante a ser conduzido com os resíduos agroindustriais diz respeito às queimas que poderiam ser implementadas com maiores taxas de aquecimento e resfriamento controlado, principalmente com o intuito de conferir elevada reatividade à cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

ABCP Associação Brasileira de Cimento Portland, 1999, *Guia básico de utilização do cimento Portland – BT-106*, 5 ed. São Paulo: ABCP, 28 p.

AÏTCIN, P.-C., 1998, *High performance concrete*, London: E&F Spon, 591 p.

AL-AMOUDI, O. S. B., 2002, “Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments”, *Cement & Concrete Composites*, v. 24, n. 3-4, pp. 305-316.

AMBROISE, J., MURAT, M., PERA, J., 1985, “Hydration reaction and hardening clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders”, *Cement and Concrete Research*, v. 15, n. 1, pp. 83-88.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2002, “ACI Committee 116.R-00. “Cement and concrete terminology”. *ACI Manual of Concrete Practice*, Part 1, Detroit: American Concrete Institute, 73 p.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 2002, “ACI Committee 201.2R-01. “Guide to durable concrete”. *ACI Manual of Concrete Practice*, Part 2, Detroit: American Concrete Institute, 41 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1995, *Standard test method for length charge of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution: ASTM C1012*. Philadelphia.



- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997, *Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration: ASTM C1202*. Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1998, *Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland-cement concrete: ASTM C311*. Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005, *Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in or [50-mm] cube specimens): ASTM C109*. Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005, *Standard test method for effectiveness of pozzolans or ground blast-furnace in preventing excessive expansion of concrete due to the alkali-silica reaction: ASTM C441*. Philadelphia.
- ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H., SKIBSTED, J., 2004, "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the sodium aluminate by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 15, pp. 857-868.
- ANDRADE, C., 1993, "Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements", *Cement and Concrete Research*, v. 23, n. 3, pp. 724-742.
- ANDRADE, M. C. A., 1971, "A indústria açucareira nos séculos XVI, XVII e XVIII e a organização do espaço no Nordeste", *Revista do Museu do Açúcar*, v. 4, n. 5, pp. 50-54.
- ANDRIOLO, F. R., 1999, "Relatório final – Panorama Brasileiro". In: *Simpósio sobre Reatividade Alkali-Agregado em Estruturas de Concreto*, Goiânia: Comitê Brasileiro de Barragens e Furnas centrais Elétricas S.A., pp. 12-59.
- ANEEL Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005, *Atlas de energia elétrica do Brasil*, 2 ed. Brasília: ANEEL, 243 p.
- ANSELMO FILHO, P., BADR, O., 2004, "Biomass resources for energy in North-eastern Brazil", *Applied Energy*, v. 77, n. 1, pp. 51-67.
- ARANHA, C., YAHN, C. A., 1987, "Botânica da cana-de-açúcar". In: Paranhos, S. B. (ed), *Cana-de-açúcar – Cultivo e utilização*, 1 ed. Campinas: Fundação Cargill, pp. 3-15.



ARF The Asia Rice Foundation: Photo Gallery. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.asiarice.org/sections/gallery>. Consultado em 22 de outubro de 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1982, *Areia Normal para ensaio de cimento: NBR 7214*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1982, *Argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos: NBR 7222*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983, *Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro: NBR 7809*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983, *Calda de cimento para injeção – Determinação do índice de fluidez: NBR 7682*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1985, *Minério de ferro – Análise granulométrica: NBR 8957*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987, *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica: NBR 9778*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987, *Chapa dura de fibras de madeira: NBR 10024*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1989, *Cimento Portland – Determinação da perda ao fogo: NBR 5743*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1990, *Aglomerantes de origem mineral: NBR 11172*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1990, *Moinho de bolas – Determinação do índice de trabalho: NBR 11376*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, *Cimentos Portland resistentes a sulfatos: NBR 5737*. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, *Materiais pozolânicos: NBR 12653*. Rio de Janeiro.



- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR 5752*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal: NBR 5751*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1993, *Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos: NBR 9831*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1993, *Concreto e argamassa – Determinação da elevação adiabática da temperatura: NBR 12819*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1994, *Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos: NBR 5739*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995, *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade: NBR 9779*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996, *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão – Método de ensaio: NBR 7215*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998, *Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine): NBR NM 76*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998, *Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone: NBR NM 67*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001, *Agregado graúdo – Ensaio de abrasão “Los Angeles”: NBR NM 51*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001, *Agregados – Amostragem: NBR NM 26*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001, *Agregados – Determinação da composição granulométrica: NM 248*. Rio de Janeiro.



- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003, *Agregado graúdo – Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água: NBR NM 53*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003, *Concreto – Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação: NBR 8522*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005, *Agregado para concreto – Especificação: NBR 7211*. Rio de Janeiro.
- AUSTIN, L. G., CONCHA, F., 1994, *Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación*, 1ª ed. Concepción: CYTED, 392 p.
- AZEVEDO, H. J., 2002, *Uma análise da cadeia produtiva de cana-de-açúcar na Região Norte Fluminense – Boletim Técnico 06*, Rio de Janeiro: Consórcio Universitário de Pesquisa da Região Norte Fluminense, 50 p.

B

- BARBOZA FILHO, M. P., PRABHU, A. S., 2002, *Aplicação de silicato de cálcio na cultura do arroz – Circular Técnica 51*, Santo Antônio de Goiás: EMBRAPA, 4 p.
- BARROS NETO, B., SCARMINO, I. S., BRUNS, R. E., 2002, *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 401 p.
- BARTHA, P., HUPPERTZ, E. A., 1974, “Structure and crystallization of silica and rice husk”, *Product Utilization*, v. 1, pp. 60-65.
- BASÍLIO, F. A., 1983, *Cimento Portland ET-28*, São Paulo: ABCP, 39 p.
- BEAUDOIN, J. J., MARCHAND, J., 2001, “Pore structure”. In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications*, New Jersey: Noyes Publications, pp. 528-628.
- BERALDO, J. L., 1987, *Moagem de minérios em moinhos tubulares*, 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 143 p.
- BHATTACHARJA, S., MOUKA, M., D’ORAZIO, F., JEHNIG, J. Y., 1993, “Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques”, *Advanced Cement Based Materials*, v. 1, n. 2, pp. 67-76.



- BLEZARD, R. G., 1998, "The history of calcareous cements". In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 1-19.
- BOUZOUBAÂ, N., ZHANG, M. H., BILODEAU, A., MALHOTRA, V. M., 1997, "The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 12, pp. 1861-1874.
- BREMNER, T. W., 2001, "Environmental aspects of concrete: problems and solutions", In: *Proceedings of the First All-Russian Conference on Concrete and Reinforced Concrete*, Moscow, Russian, pp. 232-246.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319.
- BUI, D. D., HU, J., STROEVEN, P., 2005, "Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete", *Cement & Concrete Composites*, v. 27, n. 3, pp. 357-366.

C

- CARNEIRO, F. L. L. B., BARCELLOS, A., 1953, "Résistance à la traction des bétons", *Bulletin Rilem*, v. 1, n. 13, pp. 97-108.
- CESNIK, R., MIOCQUE, J., 2004, *Melhoramento da cana-de-açúcar*, 1 ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 307 p.
- CHANDRASEKHAR, S., SATYANARAYANA, K. G., PRAMADA, P. N., RAGHAVAN, P., 2003, "Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview", *Journal of Materials Science*, v. 38, pp. 3159-3168.
- CHINDAPRASIRT, P., HOMWUTTIWONG, S., SIRIVIVATNANOM, V., 2004, "Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar", *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 7, pp. 1087-1092.
- CINCOTTO, M. A., AGOPYAN, V., JOHN, V. M., 1990, "Optimization of rice husk ash production". In: *International Symposium on Vegetable Plants and Their Fibers as Building Materials*, Salvador, Brazil, v. 2, pp. 334-342.



COELHO, S. T., 1999, *Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o Estado de São Paulo*. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 200 p.

COHEN, M. D., BENTUR, A., 1988, “Durability of Portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions”, *ACI Materials Journal*, v. 85, n. 3, pp. 148-157.

COOK, D. J., 1986, “Rice husk ash”. In: Swamy, R. N. (ed), *Concrete technology and design – v. 3 Cement Replacement materials*, London: Blackie and Son Ltd., pp. 171-196.

CORTEZ, L., MAGALHÃES, P., HAPP, J., 1992, “Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização”, *Revista Brasileira de Energia*, v. 2, n. 2, pp. 12-18.

COUTINHO, A. S., 1997, *Fabrico e propriedades do betão – Volume I*, 3 ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 401 p.

D

DAL MOLIN, D. C. C., 1995, *Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com adição de microssilica*. Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 286 p.

DARTFORD MUSEUM Dartford Town Arquivo. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.dartfordarchive.org.uk/technology>. Consultado em 26 de novembro de 2003.

DE LARRARD, F., 1999a, *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*, 1 ed. London: E&FN Spon, 421 p.

DE LARRARD, F., 1999b, “Why rheology matters?”, *Concrete International*, v. 21, n. 8, pp. 79-81.

DE LARRARD, F., HU, C., SEDRAN, T., SZITKAR, J. C., JOLY, M., CLAUX, F., DERKX, F., 1997, “New rheometer for soft-to-fluid fresh concrete”, *ACI Materials Journal*, v. 94, n. 3, pp. 234-243.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1992, *Minerais constituintes das rochas – Uma introdução*, 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 558 p.



DELLA, V. P., KUHN, I., HOTZA, D., 2001, “Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica”, *Química Nova*, v. 24, n. 6, pp. 778-782.

DENIZ, V., 2003, “A study on the specific rate of breakage of cement materials in a laboratory ball mill”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 3, pp. 439-445.

DHIR, R. K., JONES, M. R., 1999, “Development of chloride-resisting concrete using fly ash”, *Fuel*, v. 78, n. 2, pp. 137-142.

E

ELETROBRÁS, CBGB, IBRACON, 1989, *Concreto massa no Brasil: memória técnica*, Rio de Janeiro: ELETROBRÁS, 551 p.

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Origem e história do arroz no Brasil. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.cnpaf.embrapa.br/pesquisa/his_arr.html. Consultado em 2 de dezembro de 2003.

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Programação de Pesquisa e Desenvolvimento. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.cnpm.embrapa.br/publica>. Consultado em 2 de julho de 2004.

F

FAIRBAIRN, E. M. R., ULM, F.-J., 2002, “A tribute to Fernando L. L. B. Carneiro (1913-2001). Engineer and Scientist who invented the Brazilian Test”, *Materials and Structures*, v. 35, pp. 195-196.

FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.fao.org>. Consultado em 25 de agosto de 2005.

FELDMAN, R. F., BEAUDOIN, J. J., 1991, “Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements”, *Cement and Concrete Research*, v. 21, n. 2-3, pp. 297-308.

FERNANDES, A. J., 1984, *Manual da cana-de-açúcar*, Piracicaba: Agroceres, 250 p.



- FERRARIS, C. F., 1996, *Measurement of rheological properties of high performance concrete: state of the art*, NISTIR 5869. Gaithersburg: National Institute of Standards Technology, 34 p.
- FERRARIS, C. F., BROWER, L. E. (eds), 2001, *Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC (Nantes, France) in october, 2000*, NISTIR 6819. Gaithersburg: National Institute of Standards Technology, 147 p.
- FERRARIS, C. F., LOBO, C. L., 1998, "Processing of HPC", *Concrete International*, v. 20, n. 4, pp. 61-64.
- FERREIRA, A. B. H., 1999, *Novo Aurélio século XXI: o dicionário da língua portuguesa*, 3 ed. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2128 p.
- FIESP/CIESP, 2001, *Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)*, São Paulo: FIESP/CIESP, 90 p.
- FIGUEIRA, H. V. O., ALMEIDA, S. L. M., 2002, "Cominuição". In: Luz, A. B. *et al.* (ed), *Tratamento de minérios*, 3 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, pp. 111-191.
- FJP Fundação João Pinheiro, 2005, *Déficit habitacional no Brasil – Municípios selecionados e microrregiões geográficas*, 2 ed. Belo Horizonte: FJP/Centro de Estatística e Informações, 111 p.
- FORMAGINI, S., 2005, *Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 259 p.
- FRAZÃO, E. B., PARAGUASSU, A. B., 1998, "Materiais rochosos para construção". In: Oliveira, A. M. S., Brito, S. N. A. (eds), *Geologia de engenharia*, São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, pp. 331-342.
- FREITAS, E. G. A., 1996, *Obtenção de tijolos de solo-cimento com adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para uso em construção civil*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 197 p.
- FREITAS, E. G. A., RODRIGUES, E. H. V., ARAÚJO, R. C. L., FAY, L., 1998, "Efeito da adição de cinzas de bagaço de cana na resistência à compressão de argamassa normal", In: *XXVII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola*, v. 4, Poços de Caldas, Brasil, pp. 219-221.
- FREITAS, J. C. C., BONAGAMBA, T. J., 1999, *Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear*, 1 ed. Rio de Janeiro: Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, 94 p.



FUAD, M. Y., ISMAIL, Z., MANSOUR, M. S., ISHAK, Z. A., OMAR, A. K. M., 1995, "Mechanical properties of rice husk ash/polypropylene composites", *Polymer Journal*, v. 27, n. 10, pp. 1002-1015.

G

GARTNER, E. M., 2004, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements", *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 9, pp. 1489-1498.

GARTNER, E. M., GAIDIS, J. M., 1989, "Hydration mechanisms, I". In: Skalny, J., Mindess, S. (eds), *Materials science of concrete I*, Westerville: The American Ceramic Society, pp. 95-124.

GAVA, G. P., 1999, *Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 118 p.

GOLDMAN, A., BENTUR, A., 1994, "Properties of cementitious systems containing silica fume or nonreactive microfillers", *Advanced Cement Based Materials*, v. 1, n. 4, pp. 209-215.

GOMES, F. P., 1990, *Curso de estatística experimental*, 1 ed. Piracicaba: Editora Livraria Nobel/USP, 468 p.

GRIMSHAW, R. W., 1971, *The chemistry and physics of clays*, 4 ed. London: Ernest Benn Limited, 1024 p.

GU, P., ELLIOT, S., BEAUDOIN, J. J., ARSENAULT, B., 1996, "Corrosion resistance of stainless steel in chloride contaminated concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 8, pp. 1151-1156.

GUEDERT, L. O., 1989, *Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza da casca de arroz como material pozolânico*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 147 p.

H

HAMAD, M. A., KHATTAB, I. A., 1981, "Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica", *Thermochimica Acta*, v. 48, n. 3, pp. 343-349.



- HANAFI, S., ABO-EL-ENEIN, S. A., IBRAHIM, D. M., EL-HEMALY, S. A., 1980, "Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash", *Thermochimica Acta*, v. 37, n. 2, pp. 137-143.
- HANNA, R. A., BARRIE, P. J., CHEESEMAN, C. R., HILLS, C. D., BUCHLER, P. M., PERRY, R., 1995, "Solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics", *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 7, pp. 1435-1444.
- HOSTEN, C., AVSAR, C., 1998, "Grindability of mixtures of cement clinker and trass", *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 11, pp. 1519-1524.
- HOUSTON, D. F., 1972, "Rice hulls". In: Houston, D. F. (ed), *Rice – Chemistry and technology*, St. Paul: American Association of Cereal Chemists, Inc., pp. 301-352.
- HU, C., DE LARRARD, F., 1996, "The rheology of fresh high-performance concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 2, pp. 283-294.
- HWANG, C. L., CHANDRA, S., 2002, "The use of rice husk ash in concrete". In: Chandra, S. (ed), *Waste materials used in concrete manufacturing*, New Delhi: Standard Publishers Distributors, pp. 184-234.

I

- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.ibge.net/home/estatistica>. Consultado em 13 de julho de 2005.
- IBRAHIM, D. M., HELMY, M., 1981, "Cristallite growth of rice husk ash silica", *Thermochimica Acta*, v. 45, n. 1, pp. 79-85.
- ICE Institution of Civil Engineers. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.ice.org.uk/know>. Consultado em 06 de janeiro de 2004.
- IKPONG, A. A., OKPALA, D. C., 1992, "Strength characteristics of medium workability ordinary Portland cement-rice husk ash concrete", *Building and Environment*, v. 27, n. 1, pp. 105-111.
- IPCC, 1997, *International Panel on Climate Change. Revised 1996 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories*, France: OECD/IEA, 5.1-5.75 p.



IPCC, 2000, *International Panel on Climate Change. Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories*, Japan: IPCC/IGES, 1.1-8.1 p.

ISAIA, G. C., 1995, *Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura*. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 280 p.

ISMAIL, M. S., WALIUDDIN, A. M., 1996, "Effect of rice husk ash on high strength concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 10, n. 7, pp. 521-526.

ITAIPU Itaipu Binacional. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.itaipu.gov.br>. Consultado em 27 de fevereiro de 2004.

J

JAMES, J., SUBBA RAO, M., 1986, "Reactivity of rice husk ash", *Cement and Concrete Research*, v. 16, n. 3, pp. 296-302.

JCPDS, 1995, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Pennsylvania, USA, CD-ROM.

JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES Jr., T. R., MILES, T. R., 1998, "Combustion properties of biomass", *Fuel Processing Technology*, v. 54, n. 1, pp. 17-46.

JOHANSSON, K., LARSSON, C., ANTZUTKIN, O. N., FORSLING, W., RAO KOTA, H., RONIN, V., 1999, "Kinetics of hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ²⁹Si magic-angle-spinning NMR study", *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 10, pp. 1575-1581.

JORAPUR, R., RAJVANSHI, A. K., 1997, "Sugarcane leaf-bagasse gasifiers for industrial heating applications", *Biomass and Bioenergy*, v. 13, n. 3, pp. 141-146.

K

KHAN, M. H., MOHAN, K., TAYLOR, H. F. W., 1985, "Pastes of tricalcium silicate with rice husk ash", *Cement and Concrete Research*, v. 15, pp. 89-92.

KLEMM, W. A., 1989, "Cementitious materials: historical notes". In: Skalny, J., Mindess, S. (eds), *Materials science of concrete I*, Westerville: The American Ceramic Society, pp. 1-26.



KLIMESCH, D, LEE, G. S. H., RAY, A., WILSON, M. A., 1998, “Metakaolin additions in autoclaved cement-quartz pastes: a ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study”, *Advances in Cement Research*, v. 10, pp. 93-99.

KRISHNARAO, R. V., SUBRAHMANYAM, J., JAGADISH KUMAR, T., 2001, “Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 1, pp. 99-104.

KROPP, J., 1995, “Chlorides in concrete”. In: Kropp, J., Hildorf, H. K. (eds), *Performance criteria for concrete durability*, Rilem Report 12, pp. 138-164.

KSU Kent State University. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.saed.kent.edu/saed/history>. Consultado em 06 de janeiro de 2004.

L

LAWRENCE, P., 1998, “The production of low-energy cements”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 421-469.

LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E., 2003, “Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947.

LEINZ, V., AMARAL, S. E., 1989, *Geologia geral*, 11 ed. São Paulo: Editora Nacional, 399 p.

LOPES, I. V., 2002, *O mecanismo de desenvolvimento limpo – MDL: guia de orientação*, Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 90 p.

LORA, E. S., ARRIETA, F. P., CARPIO, R. C., 2001, “Eletricidade a partir do bagaço de cana”. In: Mello, M. G. (ed), *Biomassa – Energia dos trópicos em Minas Gerais*, 1 ed. Belo Horizonte: LabMídia, pp. 59-81.

LORENZETTI, M. S. B., 2001, *Consultoria legislativa – A questão habitacional no Brasil*, Brasília: Câmara dos Deputados, 25 p.

LUDWIG, V. S., 2004, *A agroindústria processadora de arroz: um estudo das principais características organizacionais e estratégicas das empresas líderes gaúchas*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 137 p.



M

- MAHAJAN, S. D., 1991, “Fluidized bed combustion of rice for the production of char suitable for obtaining white ash”. In: Singh, K. K. *et al.* (ed), *Advances in biomass gasification technology*, New Delhi: Himanshu Publications, pp. 52-60.
- MALHOTRA, V. M., 1999, “Making concrete ‘greener’ with fly ash”, *Concrete International*, v. 21, n. 5, pp. 61-66.
- MALHOTRA, V. M., 2002, “Introduction: sustainable development and concrete technology”, *Concrete International*, v. 24, n. 7, pp. 22.
- MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K., 1996, *Pozzolanic and cementitious materials*, 1 ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 191 p.
- MANHÃES, M. S., 1999, “Adubação, correção do solo e uso de resíduos da agroindústria”. In: *Tecnologia canavieira nas Regiões Norte Fluminense e Sul do Espírito Santo – Boletim Técnico n. 12*, Campos dos Goytacazes: UFRRJ, pp. 24-31.
- MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BUDELMANN, H., 1998, “Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction”, *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 11, pp. 1525-1536.
- MASSAZZA, F., 1998, “Pozzolana and pozzolanic cements”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 471-631.
- MASSE, S. ZANNI, H., LECOURTIER, J., ROUSSEL, J. C., RIVEREAU, A., 1993, “²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature”, *Cement and Concrete Research*, v. 23, n. 5, pp. 1169-1177.
- MEHTA, P. K., 1977, “Properties of blended cements made from rice husk ash”, *ACI Journal*, v. 74, n. 40, pp. 440-442.
- MEHTA, P. K., 1978, “Siliceous ashes and hydraulic cements prepared therefrom”, *United States Patent US 4.105.459*.
- MEHTA, P. K., 1983, “Mechanism of sulphate attack on Portland cement concrete – Another look”, *Cement and Concrete Research*, v. 13, pp. 401-406.
- MEHTA, P. K., 2002, “Greening of the concrete industry for sustainable development”, *Concrete International*, v. 24, n. 7, pp. 23-28.



- MEHTA, P. K., FOLLIARD, K. J., 1995, “Rice husk ash – A unique supplementary cementing material: durability aspects”. In: *Second ACI/CANMET International Symposium on Advances in Concrete Technology*, Las Vegas, United State of America, pp. 531-541.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., 1994, *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*, 1 ed. São Paulo: Editora Pini, 616 p.
- MEHTA, P. K., PIRTZ, D., 1978, “Use of rice hull ash to reduce temperature in high-strength mass concrete”, *ACI Journal*, v. 75, n. 7, pp. 60-63.
- MEHTA, P. K., PITT, N., 1976, “Energy and industrial materials from crop residues”, *Resource Recovery and Conservation*, v. 2, pp. 23-28.
- MESA VALENCIANO, M. C., 1999, *Incorporação de resíduos agroindustriais e seus efeitos sobre as características físico-mecânicas de tijolos de solo melhorado com cimento*. Dissertação M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 102 p.
- MICHAUX, M., NELSON, E. B., VIDICK, B., 1990, “Chemistry and characterization of Portland cement”. In: Nelson, E. B. (ed), *Well cementing*, Houston: Schlumberger Educational Services, pp. 2.1-2.17.
- MINERALOGY DATABASE Quartz Mineral Database. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://webmineral.com/data/Quartz.shtml>. Consultado em 16 de maio de 2004.
- MME Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional – Ano base 2004 (BEN 2005). *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.mme.gov.br/site/menu>. Consultado em 19 de novembro de 2005.
- MORA, E. P., PAYÁ, J., MONZÓ, J., 1993, “Influence of different sized fractions of a fly ash on workability of mortars”, *Cement and Concrete Research*, v. 23, n. 4, pp. 917-924.
- MOREIRA, J. R., GOLDEMBERG, J., 1999, “The alcohol program”, *Energy Policy*, v. 27, n. 4, pp. 229-245.

N

- NASSAR, M. M., ASHOUR, E. A., WAHID, S. S., 1996, “Thermal characteristics of bagasse”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, n. 6, pp. 885-890.



NEHDI, M., DUQUETTE, J., EL DAMATTY, A., 2003, "Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 5, pp. 1203-1210.

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

NSA National Slag Association. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.nationalslagassoc.org/NSA>. Consultado em 27 de fevereiro de 2004.

O

ODLER, I., 1998, "Hydration, setting and hardening of Portland cement". In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 241-297.

OFICEMEN Agrupación de Fabricantes de Cemento de España. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.oficemen.com/eventos/vermemorias.php>. Consultado em 14 de dezembro de 2005.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PADOLFELLI, V. C., 2000, *Dispersão e empacotamento de partículas*, 2 ed. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 224 p.

OPOCZKY, L. O., VERDES, S., TÖRÖK, K. M., 1986, "Grinding technology for producing high-strength cement of high slag content", *Powder Technology*, v. 48, n. 1, pp. 91-98.

P

PANDEY, A., SOCCOL, C. R., NIGAM, P., SOCCOL, V. T., 2000, "Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse", *Bioresource Technology*, v. 74, n. 11, pp. 69-80.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., DÍAZ-PINZÓN, L., ORDÓÑEZ, L. M., 2002, "Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, n. 1, pp. 321-325.

PEDREIRA VIGNÉ Pedreira Vigné Ltda. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.pedreiravigne.com.br/principal.htm>. Consultado em 25 de novembro de 2004.



- PELLEGRINI, M. C., 2002, *Inserção de centrais cogeneradoras a bagaço de cana no parque energético do Estado de São Paulo: exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética*. Dissertação M.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 178 p.
- PEREIRA, J. A., 2002, *Cultura do arroz no Brasil: subsídios para a sua história*, Teresina: EMBRAPA Meio-Norte, 226 p.
- PEREIRA, V. G. A., 2001, *Avaliação do coeficiente de difusão de cloretos em concretos: influência do tipo de cimento, da relação a/c, da temperatura e do tempo de cura*. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 137 p.
- PITT, N., 1976, "Process for preparation of siliceous ashes", *United States Patent US 3.959.007*.
- POWERS, T. C., 1958, "Structure and physical properties of hardened Portland cement paste", *Journal of American Ceramic Society*, v. 41, n. 1, pp. 1-6.
- PUNKKI, J., GOLASZEWSKI, J., GJØRV, O. E., 1996, "Workability loss of high-strength concrete", *ACI Materials Journal*, v. 93, n. 5, pp. 427-431.

Q

- QUIRINO, M. S., 2003, *Polimorfismos e seqüência nucleotídica em fragmentos genômicos de cana-de-açúcar homólogos a genes de resistência*. Dissertação de M.Sc., Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP, Piracicaba, SP, Brasil, 52 p.

R

- RAMACHANDRAN, V. S., PAROLI, R. M., BEAUDOIN, J. J., DELGADO, A. H., 2002, *Handbook of thermal analysis of construction materials*, 1 ed. Norwich: Noyes Publications, 680 p.
- RASUL, M. G., RUDOLPH, V., CARSKY, M., 1999, "Physical properties of bagasse", *Fuel*, v. 78, n. 8, pp. 905-910.



RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., BRON, R., 1980, “Appréciation de l’activité pouzzolanique de constituents secondaires”. In: *7^e Congrès International de la Chimie des Ciments*, Paris, France, v. 3, pp. 36-41.

RCM Renison Consolidated Mines. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.rcm.com.au>. Consultado em 03 de fevereiro de 2004.

REAL, C., ALCALÁ, M. D., CRIADO, J. M., 1996, “Preparation of silica from rice husks”, *Journal of American Ceramic Society*, v. 79, n. 8, pp. 2012-2016.

REGO, J. H. S., 2004, *As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição ao concreto – Aspectos de microestrutura das pastas*. Tese de D.Sc., Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 274 p.

RODRIGUES, C. S., 2004, *Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu*. Tese de D.Sc., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 265 p.

RONCERO, J., 2000, *Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes*. Doctoral Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 189 p.

ROUGERON, P., AÏTCIN, P.-C., 1994, “Optimization of composition of a high-performance concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 16, n. 2, pp. 115-124.

RUMPF, H., 1973, “Physical aspects of comminution and new formulation of a law of comminution”, *Powder Technology*, v. 7, n. 3, pp. 145-159.

S

SAAD, M. N. A., OLIVEIRA, P. J. R., SALLES, F. M., 1983, “Avaliação das propriedades pozolânicas de argilas e cinzas volantes”. In: *Colóquio Sobre Concreto Massa*, São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, Brasil, 22 p.

SABIR, B. B., WILD, S., BAI, J., 2001, “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review”, *Cement and Concrete Research*, v. 23, n. 2, pp. 441-454.

SALAS, J., CASTILLO, P., SANCHEZ ROJAS, M. I., VERAS, J., 1986, “Empleo de cenizas de cáscara de arroz como adiciones en morteros”, *Materiales de Construcción*, v. 36, n. 203, pp. 21-39.



- SALVADOR, S., 1995, "Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products", *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 1, pp. 102-112.
- SANTOS, S., 1997, *Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 133 p.
- SARKAR, S. L., AIMIN, X., JANA, D., 2001, "Scanning electron microscopy X-ray microanalysis of concretes". In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications*, New Jersey: Noyes Publications, pp. 231-274.
- SAVANT, N. K., SNYDER, G. H., DATNOFF, L. E., 1997, "Silicon management an sustainable rice production", *Advances in Agronomy*, v. 58, pp. 151-199.
- SCANDIUZZI, L., ANDRIOLO, F. R., 1981, "Materiais pozolânicos – Utilização e benefícios". In: *Colóquio Sobre Concreto Massa*, São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, Brasil, 25 p.
- SCHEFFÉ, H., 1959, *The analysis of variance*, 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 477 p.
- SEDRAN, T., 1999, *Rheologie et rheometrie des betons. Application aux betons autonivelants*. These de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 220 p.
- SEDRAN, T., DE LARRARD, F., 2000, *BétonlabPro2 – Logiciel de formulation de bétons*. École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, CD-Rom.
- SENSALE, G. R. B., 2000, *Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência e convencionais com cinza de casca de arroz*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 182 p.
- SHI, C., DAY, R. L., 2000, "Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part II. Reaction products and mechanism", *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 4, pp. 607-613.
- SILVA, A. S. M., 2004, *Dosagem de concreto pelos métodos de Empacotamento Compressível e Aitcin-Faury Modificado*. Dissertação de M.Sc., COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 124 p.



- SILVA, F. C. (org), 1999, *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*, Brasília: EMBRAPA Solos, 370 p.
- SILVEIRA, A. A., 1996, *A utilização de cinza de casca de arroz com vistas à durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 139 p.
- SINGH, N. B., BHATTACHARJEE, K. N., SHUKLA, A. K., 1995, “Hydration of Portland blended cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 5, pp. 1023-1030.
- SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S., 2000, “Hydration of bagasse ash-blended Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 9, pp. 1485-1488.
- SKALNY, J., MARCHAND, J., ODLER, I., 2002, *Sulfate attack on concrete*, 1 ed. London: E&FN Spon, 217 p.
- SNIC Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.sindicatodocimento.org.br>. Consultado em 20 de dezembro de 2005.
- SOBRAL, H. S., 1990, *Reologia e trabalhabilidade dos concretos – ET-62*, 1 ed. São Paulo: ABCP, 76 p.
- SOUSA COUTINHO, J., 2003, “The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures”, *Cement & Concrete Composites*, v. 25, n. 1, pp. 51-59.
- SOUZA PINTO, C., 1998, “Propriedades dos solos”. In: Hachich, W. *et al.* (ed), *Fundações: teoria e prática*, 2 ed. São Paulo: Editora Pini, pp. 51-118.
- SOUZA SANTOS, P., 1989, *Ciência e tecnologia das argilas – Volume 1*, 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 408 p.
- STRUBLE, L., GODFREY, J., 2004, “How sustainable is concrete?”, In: *International Workshop on Sustainable Development and Technology*, part II, Beijing, China, pp. 201-211.
- SUGITA, S., 1994, “On the burning principle and the furnace design based on the principle for producing highly active rice husk ash”. In: *3^e International Conference on the Concrete Future*, Kuala Lumpur, Malaysia, pp. 215-220.



SUN, L., GONG, K., 2001, “Silicon-based materials from rice husks and their applications”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 25, pp. 5861-5877.

T

TATTERSALL, G. H., BANFILL, P. F. G., 1983, *The rheology of fresh concrete*, 1 ed. London: Pitman Advanced Publishing Program, 356 p.

TAVARES, L. M. M., 2004, *Processamento de recursos minerais I – Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação de matérias-primas minerais*, Rio de Janeiro: Escola Politécnica/UFRJ, 164 p.

TAYLOR, H. F. W., 1997, *Cement chemistry*, 2 ed. London: Thomas Telford, 459 p.

TOLEDO FILHO, R. D., AMERICANO, B. B., FAIRBAIRN, E. M. R., ROLIM, J. S., FILHO, J. F., 2001, “Potential of crushed waste calcined-clay brick as a partial replacement for Portland cement”. In: *Third CANMET/ACI International Symposium on Sustainable Development of Cement and Concrete – SP-202*, San Francisco, United State of America, pp. 147-160.

V

VAN MIER, J. G. M., 1997, *Fracture processes of concrete: assesment of material parameters for fracture models*, 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 448 p.

VAN VLACK, L. H., 1984, *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 567 p.

VIANNA, A., VIEIRA, L. S. R., NASCIMENTO, M. V. G., 2000, *Manual de aplicação de sistemas descentralizados de geração de energia elétrica para projetos de eletrificação rural – Energia biomassa – Versão 1*, Rio de Janeiro: CEPEL, 41 p.

W

WAACK, R. S., NEVES, M. F., 1998, “Competitividade do sistema agro-industrial da cana-de-açúcar”. In: Farina, E. M. M. Q., Zylbersztajn, D. (org), *Competitividade no agrobusiness brasileiro*, São Paulo: PENSA/FEA/USP, 197 p.



WALLER, V., 1999, *Relations entre compositions des betons exothermie em cours de prise et resistance em compression*. Thèse de Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 297 p.

WELLENKAMP, F.-J., 1999, *Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão*, 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 56 p.

Y

YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A., 1998, *The science and technology of civil engineering materials*, 1 ed. New Jersey: Prentice Hall, 384 p.

Z

ZAMPIERI, V. A., 1989, *Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas*. Dissertação M.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 191 p.

ZANNI, H., CHEYREZY, M., MARET, V., PHILIPPOT, S., NIETO, P., 1996, "Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR", *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 1, pp. 93-100.

ZHANG, M.-H., LASTRA, R., MALHOTRA, M., 1996, "Rice husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste", *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 6, pp. 963-977.

ZHANG, M.-H., MALHOTRA, M., 1996, "High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material", *ACI Materials Journal*, v. 93, n. 6, pp. 629-636.

ANEXO A: EXPOSIÇÃO DE CONCRETOS COM CINZAS ULTRAFINAS DO BAGAÇO E DA CASCA DE ARROZ À SOLUÇÃO DE SULFATO DE MAGNÉSIO

Neste anexo são descritos os resultados preliminares do estudo sobre a influência das cinzas ultrafinas do bagaço e da casca de arroz na degradação do concreto imerso em solução de sulfato de magnésio. A Figura A.1 apresenta os resultados de variação de massa dos três concretos de resistência convencional avaliados. Observa-se ganho contínuo de massa do concreto de referência até 196 dias de exposição à solução de sulfato, idade máxima de avaliação, onde se verifica incremento médio de 0,8% do valor de massa inicial.

Para o concreto com cinza ultrafina do bagaço, observa-se aumento de massa até a idade de avaliação de 84 dias. A partir desta idade, os corpos-de-prova perdem massa continuamente e, após 196 dias de exposição, a massa média dos concretos é equivalente à massa medida antes da exposição. A mistura com 15% de cinza ultrafina da casca de arroz apresenta pequeno incremento de massa nos 28 dias iniciais de imersão (0,1%). A partir desta idade, verifica-se expressiva redução de massa e, para a última idade avaliada, constata-se perda de massa de 2,3%.

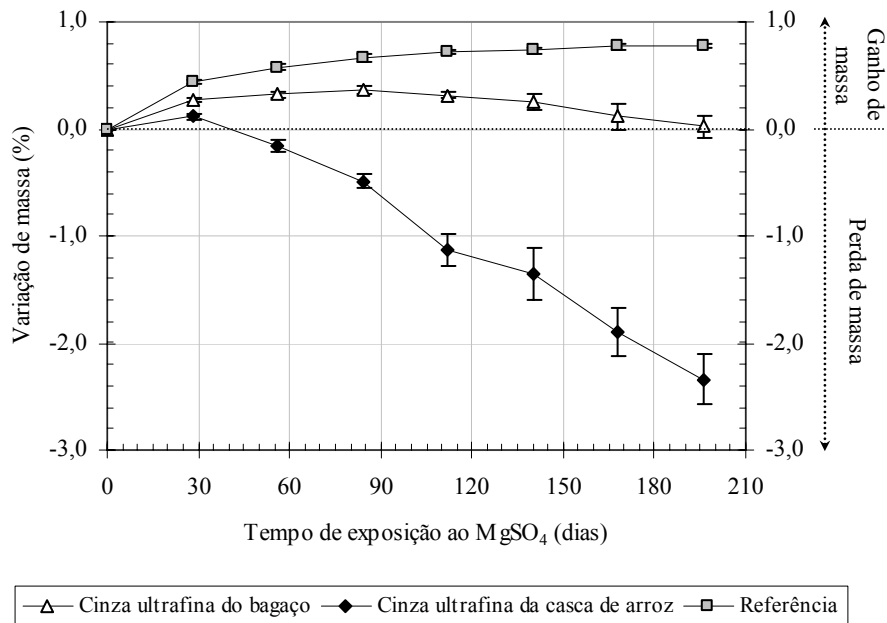


Figura A.1 – Variação dos valores de massa dos concretos de resistência convencional submetidos ao ataque por sulfato de magnésio por 196 dias.

Para os concretos de alto desempenho, os comportamentos são similares, porém os valores de variação de massa têm menor amplitude, como pode ser observado na Figura A.2. O concreto de referência exibe pequeno acréscimo na massa (0,4%) aos 112 dias de exposição e a partir desta idade de avaliação não apresenta variação expressiva. O concreto com 15% de cinza ultrafina do bagaço também não apresenta alterações expressivas após pequena elevação da massa (0,3%), verificada após 56 dias de exposição à solução de sulfato. No concreto de alto desempenho com cinza ultrafina com casca de arroz também ocorre acréscimo do valor de sua massa (0,2%) após 56 dias. No decorrer do tempo, entretanto, há queda progressiva até a última idade monitorada; neste ponto, registra-se perda de massa de 0,7%.

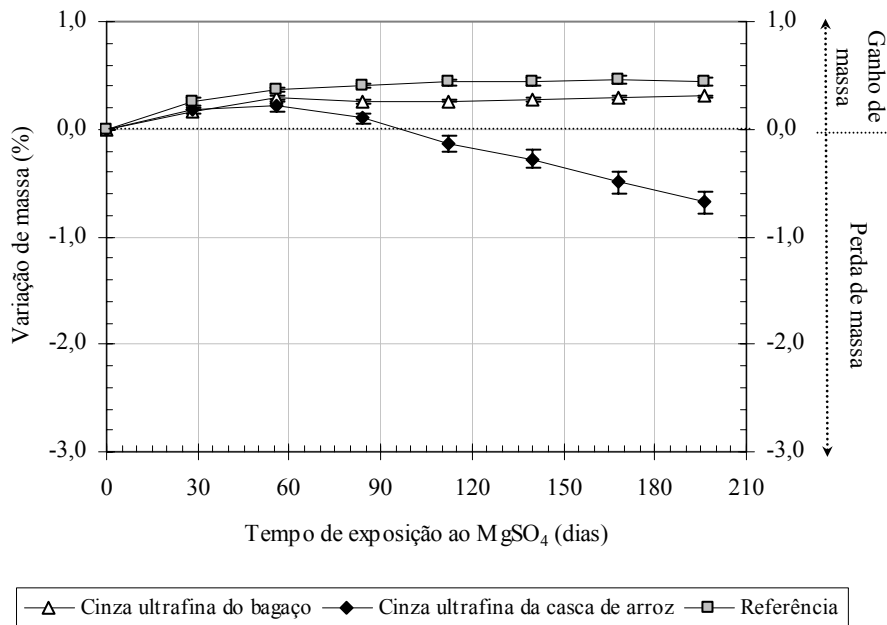


Figura A.2 – Variação dos valores de massa dos concretos de alto desempenho submetidos ao ataque por sulfato de magnésio por 196 dias.

Os resultados médios de variação linear dos concretos de resistência convencional e de alto desempenho são apresentados na Figura A.3 e na Figura A.4, respectivamente. Observa-se expansão das vigas de concretos em todas as misturas investigadas. Para os concretos de resistência convencional, os valores de expansão linear verificados para os concretos de referência e com 15% de cinza ultrafina da casca de arroz são iguais a 0,04% e 0,03%, respectivamente, enquanto a mistura com cinza ultrafina do bagaço apresenta valores máximos de expansão em torno de 0,13%. Os concretos de alto desempenho exibem expansões em torno de 0,15% para as misturas com cinzas ultrafinas. Neste caso, o concreto de referência apresenta melhor comportamento, com expansão média máxima de 0,07%.

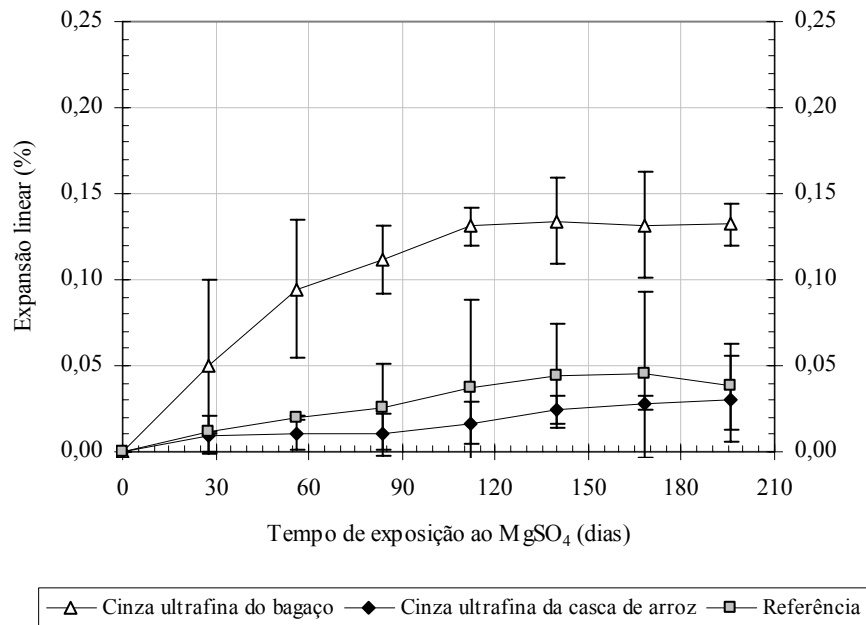


Figura A.3 – Variação média do comprimento de vigas dos concretos de resistência convencional.

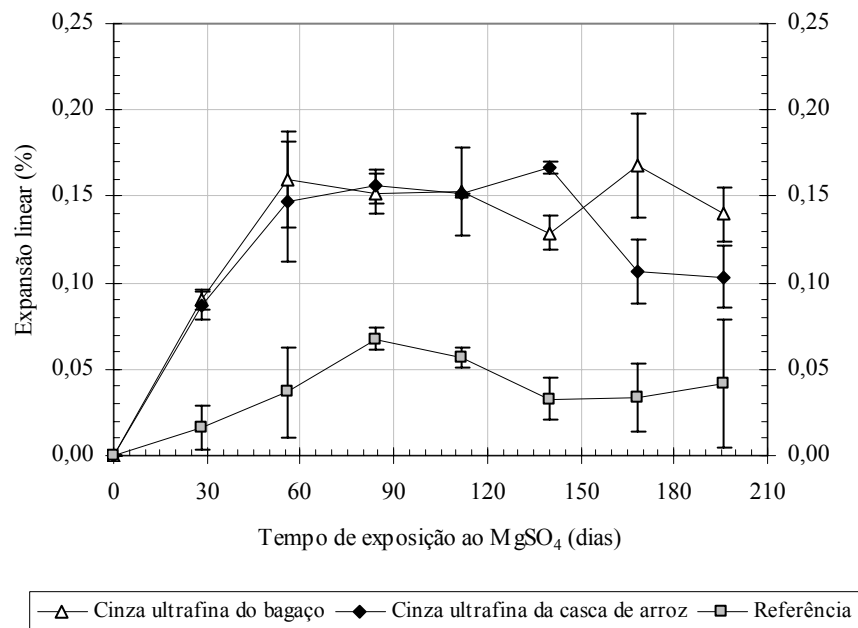


Figura A.4 – Variação média do comprimento de vigas dos concretos de alto desempenho.

Os resultados de variação de massa e de comprimento, tanto na avaliação dos concretos de resistência convencional quanto dos de alto desempenho, sugerem que o



emprego dos aditivos minerais pode comprometer a durabilidade de concretos expostos à solução de sulfato de magnésio. Uma hipótese para tal comportamento baseia-se no fato das misturas com cinzas apresentarem menor quantidade de hidróxido de cálcio em virtude das reações pozolânicas. Com isso, a geração de silicato de magnésio hidratado e, conseqüentemente, a decomposição do C-S-H, pode ser maior nas misturas com aditivos minerais. A natureza não cimentícia do silicato de magnésio hidratado seria, desta forma, responsável pelos valores expressivos de perda de massa, verificada principalmente nos concretos com cinza ultrafina da casca de arroz. AL-AMOUDI (2002) observou tal comportamento em concretos com sílica ativa e escória de alto-forno. Pela Figura A.5 é possível observar a maior degradação dos concretos com aditivos minerais ante as misturas de referência, após 196 dias de exposição à solução de sulfato. Ressalta-se que os resultados apresentados são preliminares e devem ser complementados com a avaliação mecânica dos concretos, antes e após exposição à solução de sulfatos, além da investigação das características da estrutura porosa e dos produtos formados pelas reações de hidratação após a degradação dos concretos.

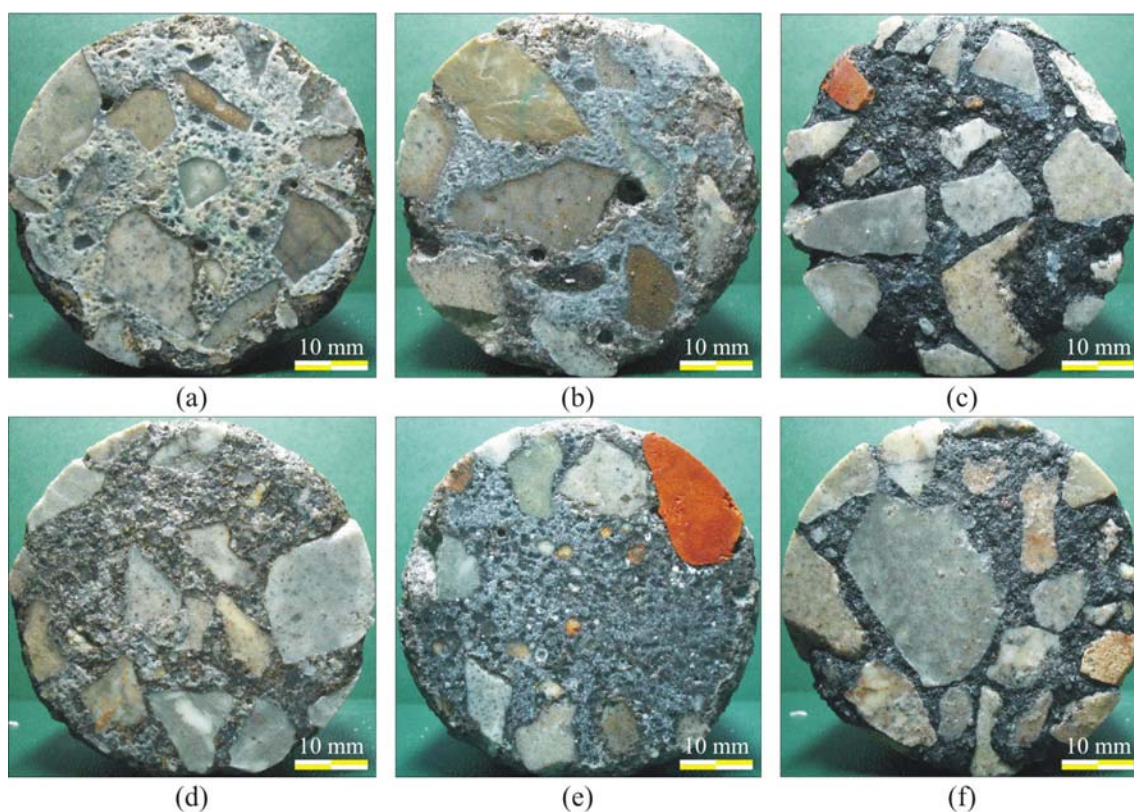


Figura A.5 – Aspectos dos concretos após exposição ao sulfato de magnésio por 196 dias. Concretos de resistência convencional: referência (a); com cinza ultrafina do bagaço (b); e cinza ultrafina da casca de arroz (c). Concretos de alto desempenho: referência (d); com cinza ultrafina do bagaço (e); e cinza ultrafina da casca de arroz (f).

ANEXO B: MOAGEM DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CIRCUITO FECHADO

A moagem da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, em escala semi-industrial, foi realizada na Empresa Imetec, localizada no Município de Colombo/PR. O objetivo desta moagem foi avaliar a possibilidade de produção de cinza ultrafina reativa em operação de moagem comercial já existente. Foi utilizado moinho de martelos (de 2200 rpm) com operação a seco em circuito fechado com aeroclassificador (Figura A.6). Foram cominuídos cerca de 50 kg de cinza em aproximadamente 20 min, o que indica um rendimento de cerca de 0,15 t/h.

A Figura A.7 apresenta as granulometrias da cinza antes e após a moagem em circuito fechado (moinho de martelos), além de cinzas produzidas nas moagens em circuito aberto apresentadas no Item 9.2.1 (moagens em moinho rotativo e em moinho vibratório/alumina). Como é característica de moagens em circuito fechado, a granulometria da cinza proveniente do moinho de martelos é mal graduada, pois apresenta uma faixa estreita de tamanhos de partículas, em virtude da reduzida sobremoagem. Em comparação com a cinza produzida na moagem rotativa em circuito aberto por 960 min, observa-se que o valor de D_{80} da cinza do moinho de martelos é menor, porém os valores de D_{50} e D_{10} são expressivamente superiores. Em contraste com o material produzido no moinho vibratório por 240 min, o produto do circuito fechado é mais grosseiro em todas as faixas granulométricas, como pode ser observado na Tabela A.1. A superfície específica e o coeficiente de não uniformidade da cinza



produzida no moinho de martelos são iguais a $523 \text{ m}^2/\text{kg}$ e a 5,6, respectivamente, que são valores inferiores aos obtidos para as cinzas produzidas nas moagens em circuito aberto.

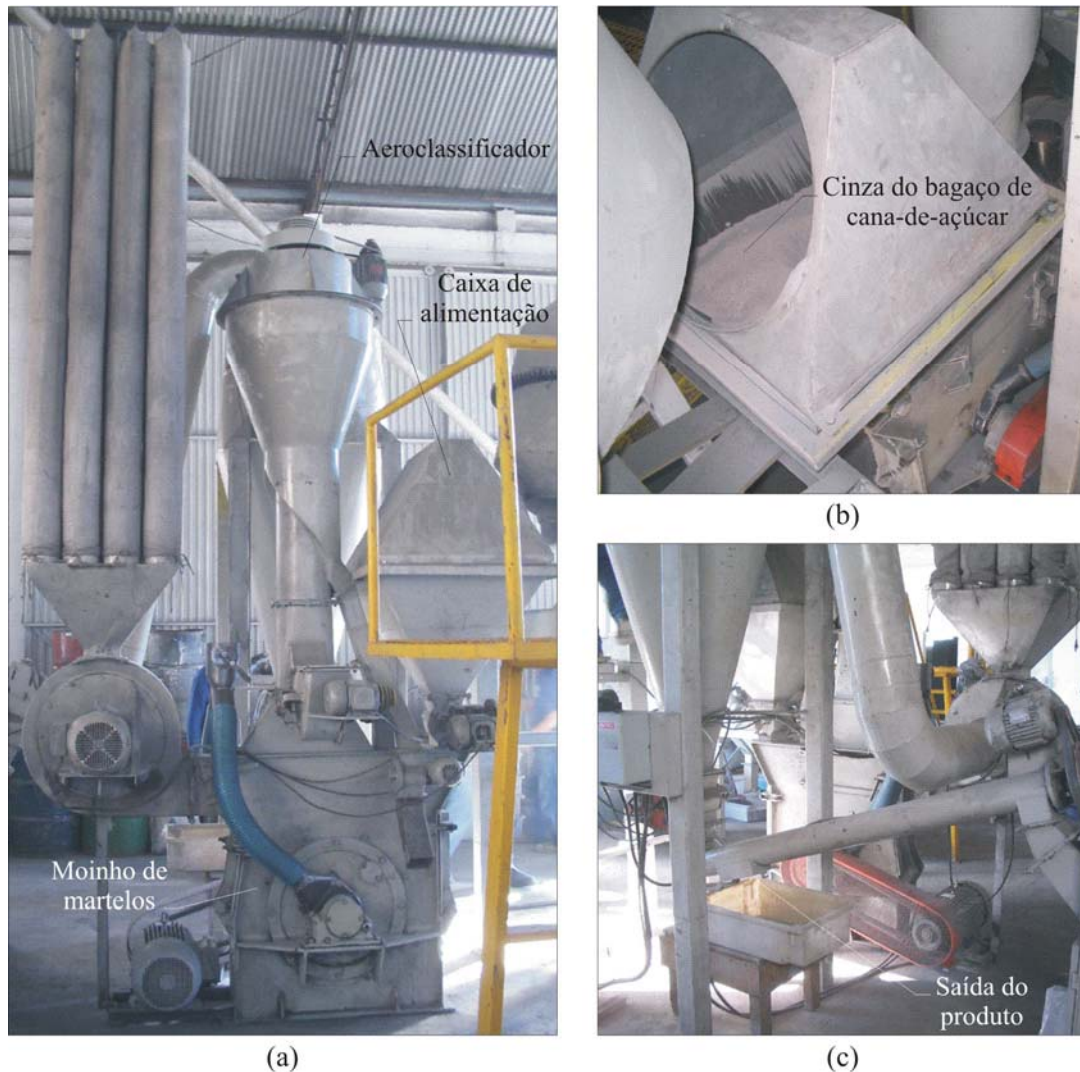


Figura A.6 – Moinho de martelos com aeroclassificador em circuito fechado (a), caixa de alimentação (b) e saída do produto cominuído (c).

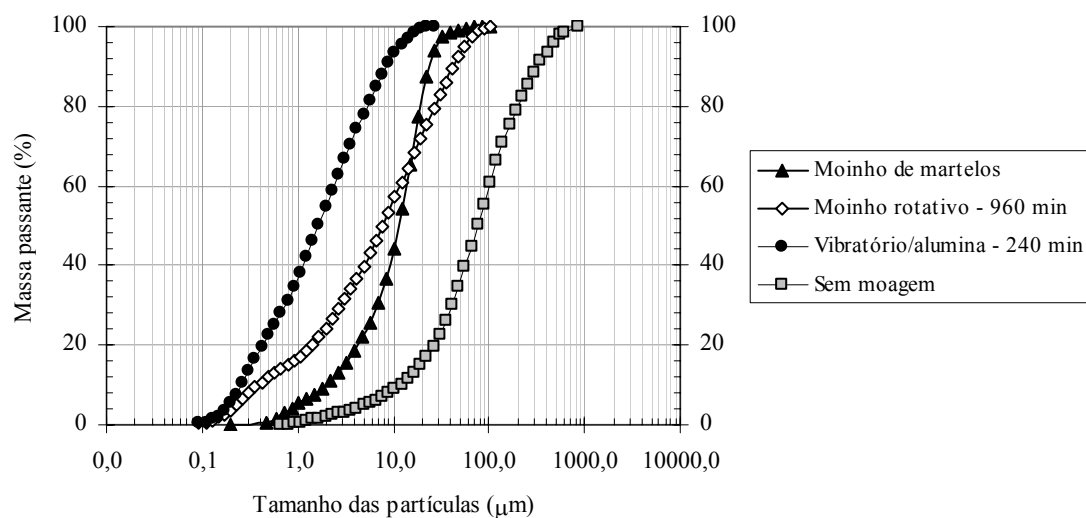


Figura A.7 – Granulometria da cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída em circuito fechado em contraste com a cinza in natura (sem moagem) e com os produtos de moagem em circuito fechado.

Tabela A.1 – Características granulométricas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída em circuito fechado em contraste com a cinza in natura e com os produtos de moagem em circuito fechado.

Material	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₈₀ (µm)	C _{nu}	Superfície específica (m ² /kg)
Sem moagem	11,81	76,29	198,95	8,6	196
Moinho de martelos	2,47	13,93	19,29	5,6	523
Moinho rotativo	0,39	7,77	27,15	30,4	512
Moinho vibratório	0,26	1,65	5,38	9,2	1.197

A Tabela A.2 apresenta os valores médios de resistência à compressão das argamassas empregadas no cálculo do índice de atividade pozolânica com cimento Portland da cinza cominuída no moinho de martelos e das demais cinzas do bagaço (sem moagem, moída em moinho rotativo por 960 min e moída em moinho vibratório por 240 min). Pela Figura A.8 é possível observar que a cinza em questão apresenta valor de índice de atividade (91%) expressivamente superior ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992). Em comparação com as demais cinzas, observa-se que a cinza do moinho de martelos apresenta valor intermediário entre os valores obtidos para as moagens no moinho rotativo (84%) e no moinho vibratório (108%). É importante



destacar a correlação direta entre os valores de índice de atividade pozolânica e os valores de superfície específica para a cinza residual da cana-de-açúcar.

Tabela A.2 – Resultados de ensaios de resistência à compressão aos 28 dias de argamassas.

Mistura	Resistência média* (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Índice de consistência (mm)
Referência	37,81	3,9	226
Cinza do moinho de martelos	34,29	5,4	228
Cinza do moinho rotativo	31,80	0,8	235
Cinza do moinho vibratório	38,83	1,0	230
Cinza sem moagem	18,71	1,0	228

* média de 4 determinações.

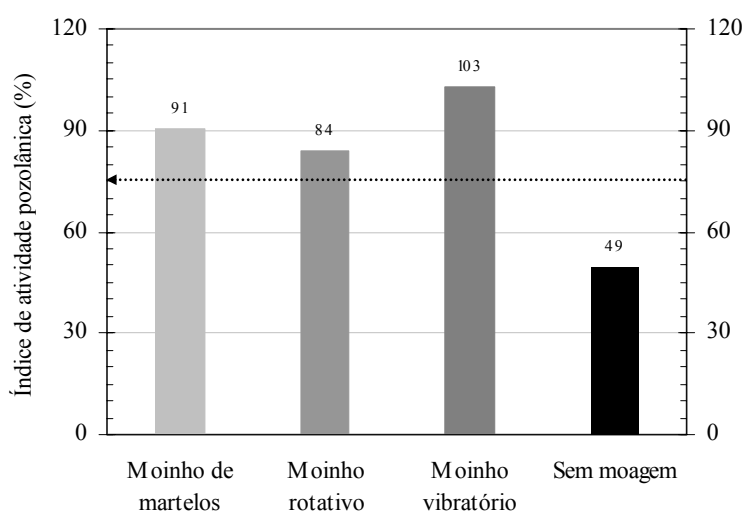


Figura A.8 – Valores de índice de atividade pozolânica de diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Com base nos resultados apresentados, verifica-se que é possível a produção de cinza do bagaço de cana-de-açúcar com valor apropriado de índice de atividade pozolânica com cimento Portland através de moagem em escala semi-industrial e circuito fechado. Em virtude das vantagens advindas do emprego da moagem em circuito fechado, como menor tempo de residência das partículas no moinho, a



utilização do moinho de martelos com aeroclassificador, provavelmente, proporciona consumo de energia elétrica muito inferior ao alcançado nas moagens efetuadas em circuito aberto.

ANEXO C: DOSAGEM DOS CONCRETOS

A dosagem de concretos no *Betonlab Pro2*[®] foi realizada em três etapas: formação de um banco de dados com as propriedades dos materiais; definição pelo usuário de um traço inicial que atenda às propriedades desejadas, como resistência à compressão mínima; e otimização automática.

Primeira etapa: base de dados dos materiais constituintes

A definição precisa das propriedades dos materiais representa a primeira etapa da dosagem pelo *Betonlab Pro2*[®]. A seguir são listadas as propriedades necessárias para cada material (Tabela A.1).

Tabela A.1 – Propriedades utilizadas no programa Betonlab Pro2[®].

Agregados	Cimento Portland	Superplastificante
Massa específica	Massa específica	Massa específica
Porosidade e absorção de água	Granulometria	Dosagem de saturação
Granulometria	Compacidade	Teor de sólidos
Compacidade	Composição de Bogue	
Módulo de elasticidade	Resistência à compressão	
Parâmetros “p” e “q”		



A seguir é apresentada a seqüência de preenchimento da base de dados. A Figura A.9 mostra a seqüência de definição das características do cimento Portland. A dosagem de saturação do aditivo superplastificante é apresentada em conjunto com os valores de resistência à compressão do cimento (Figura A.9-c). Os valores de massa específica e teor de sólidos do aditivo são inseridos em tela específica, ilustrada na Figura A.10.

A Figura A.11 e a Figura A.12 apresentam as seqüências de inserção das características dos agregados miúdo e graúdo, respectivamente. Os parâmetros “p” e “q”, definidos por DE LARRARD (1999a) como necessários para a estimativa da influência da aderência dos grãos à pasta de cimento (“p”) e da resistência intrínseca do agregado (“q”), foram obtidos experimentalmente. Para tal, foram confeccionados dois concretos com valores de resistência à compressão, aos 28 dias, bem distintos, conforme apresenta a Figura A.13.



(a)

(b)

(c)

Diamètre	Passant %	β	β^*
0,2 µ	0	0,446	0,5045
0,25 µ	0,1	0,446	0,5045
0,315 µ	0,2	0,446	0,5045
0,4 µ	0,3	0,446	0,5045
0,5 µ	0,4	0,446	0,5045
0,63 µ	1,2	0,446	0,5045
0,8 µ	4,7	0,446	0,5045
1 µ	7,8	0,446	0,5045
1,25 µ	9	0,446	0,5045
1,6 µ	10	0,446	0,5045
2 µ	11,2	0,446	0,5045
2,5 µ	12,8	0,446	0,5045
3,15 µ	15	0,446	0,5045
4 µ	18,1	0,446	0,5045

(d)

(e)

Figura A.9 – Definição das características do cimento Portland: denominação (a), composição química (b), resistência à compressão (c), granulometria (d) e compacidade (e).



Figura A.10 – Definição das características do aditivo superplastificante.

(a)

(b)

Diamètre	Passant %	β	β^*
80 μ	0		
100 μ	1	0.6244	
125 μ	1.2	0.6244	
160 μ	1.3	0.6244	
200 μ	3	0.6244	
250 μ	4.2	0.6244	
315 μ	7.5	0.6244	
400 μ	12	0.6244	
500 μ	21	0.6244	
630 μ	30	0.6244	
800 μ	46	0.6244	
1 mm	60	0.6319	
1.25 mm	73	0.6319	
1.6 mm	84	0.6319	

(c)

(d)

Figura A.11 – Definição das características do agregado miúdo: denominação (a), definição dos parâmetros “p” e “q” (b), granulometria (c) e compacidade (d).



(a)

(b)

Diamètre	Passant %	β	β^*
1 mm	1.2	0.5925	
1.25 mm	1.2	0.5925	
1.6 mm	1.2	0.5925	
2 mm	1.2	0.5925	
2.5 mm	1.3	0.5925	
3.15 mm	1.3	0.5925	
4 mm	1.4	0.5925	
5 mm	1.5	0.5925	
6.3 mm	2	0.5925	
8 mm	10	0.5925	
10 mm	21	0.5925	
12.5 mm	46	0.6573	
16 mm	80.2	0.6433	
20 mm	100	0.6433	

Capacités propres virtuelles constantes par coupure

(c)

(d)

Figura A.12 – Definição das características do agregado graúdo: denominação (a), definição dos parâmetros “p” e “q” (b), granulometria (c) e compactidade (d).



Gâchées n°	2	3
G1 (kg)	1004,4	1057,3
S1 (kg)	751,7	690,3
C1 (kg)	327,4	590,6
SP1 (kg)	0	9,38
Eau (kg)	220,7	160,3
fc1 (MPa)		
fc3 (MPa)		
fc7 (MPa)		
fc28 (MPa)	21,14	57,26
fc90 (MPa)		
fc360 (MPa)		

Figura A.13 – Calibração dos parâmetros “p” e “q” dos agregados.

Segunda etapa: definição do traço inicial pelo usuário

Após a formação do banco de dados, foi definida a composição de partida, com fixação da relação água-cimento e da proporção dos agregados. Os valores de resistência à compressão foram mantidos próximos a 25 MPa e 60 MPa, para os concretos de resistência convencional e de alto desempenho, respectivamente. A Figura A.14 ilustra a seqüência utilizada na definição da dosagem inicial do concreto de resistência convencional.



The screenshot shows a software window titled 'Simulations' with a 'Composition' panel on the left and a table of results on the right. The 'Composition' panel includes input fields for G1 (%), S1 (%), C1 (kg/m3), Eau eff (kg/m3), Environnement, and Coût fixe (Euro/m3). The table displays various properties for four mixtures (1, 2, 3, 4).

	1	2	3	4
Gâchée n°				
G1 (kg/m3)	1004,3	1003,1	993,6	988,7
S1 (kg/m3)	751,7	750,7	743,6	740
C1 (kg/m3)	327,4	330	350	360
Eau (kg/m3)	220,8	220,8	220,7	220,7
G1 (%)	57,64	57,64	57,64	57,64
S1 (%)	42,36	42,36	42,36	42,36
Eau eff	216,9	216,9	216,9	216,9
Air occlus (%)	1,2	1,2	1,2	1,2
Papport G/S	1,336	1,336	1,336	1,336
Eff/C	0,662	0,657	0,62	0,603
Environnement	1	1	1	1
C + kA	327	330	350	360
Eff / (C + kA)	0,662	0,657	0,62	0,603
Densité	2,304	2,305	2,308	2,309
Seuil de cisaillement (Pa)	1226	1229	1256	1275
Viscosité plastique (Pa.s)	165	165	159	156
Affaissement (cm)	14,7	14,7	14,3	14
fc7 (MPa)	13,9	14,3	16,6	17,8
fc28 (MPa)	21,1	21,4	23,5	24,5
fc90 (MPa)	23,7	23,9	25,9	26,9
Indice de ségrégation (confiné)	0,949	0,949	0,946	0,944
Indice de serrage du béton non confiné	5,999	5,992	5,95	5,932
Indice de serrage du béton confiné	5,999	5,992	5,95	5,932

Figura A.14 – Definição da dosagem de partida do concreto de resistência convencional.

Terceira etapa: otimização

A última etapa da dosagem consistiu na otimização da mistura, realizada por meio de módulo de otimização não-linear (SEDRAN e DE LARRARD, 2000), onde foram definidos os parâmetros a serem otimizados, os graus de liberdade e as condições de contorno. Esta etapa pode ser melhor entendida através do procedimento utilizado na definição dos materiais constituintes do concreto de resistência convencional, descrito a seguir e ilustrado na Figura A.15-a. A partir do traço inicial (segunda etapa) foi efetuada a otimização da relação entre as massas dos agregados miúdo e graúdo pela fixação do teor de pasta e minimização do índice K' (*indice de serrage du béton confiné*), parâmetro indicativo da compactação do concreto (Figura A.15-b). A Figura A.15-c apresenta o novo traço obtido.

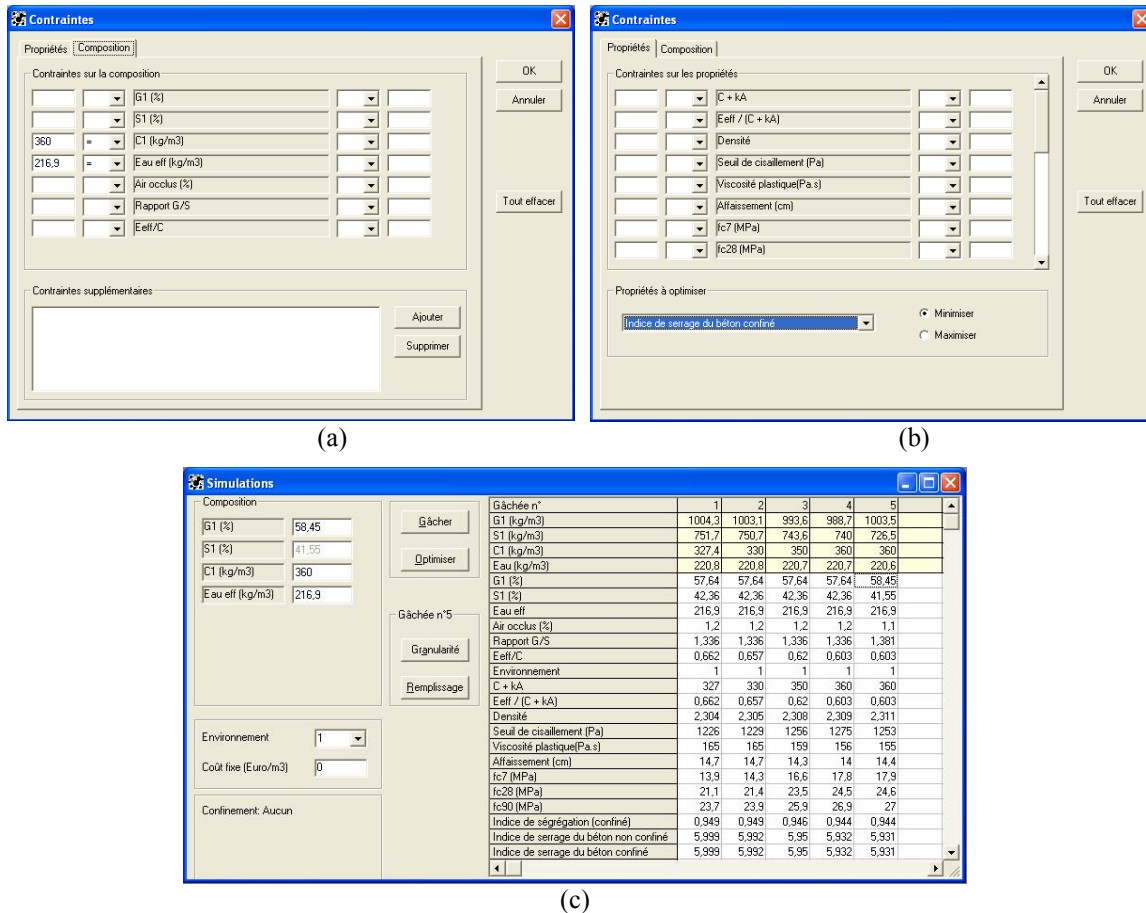
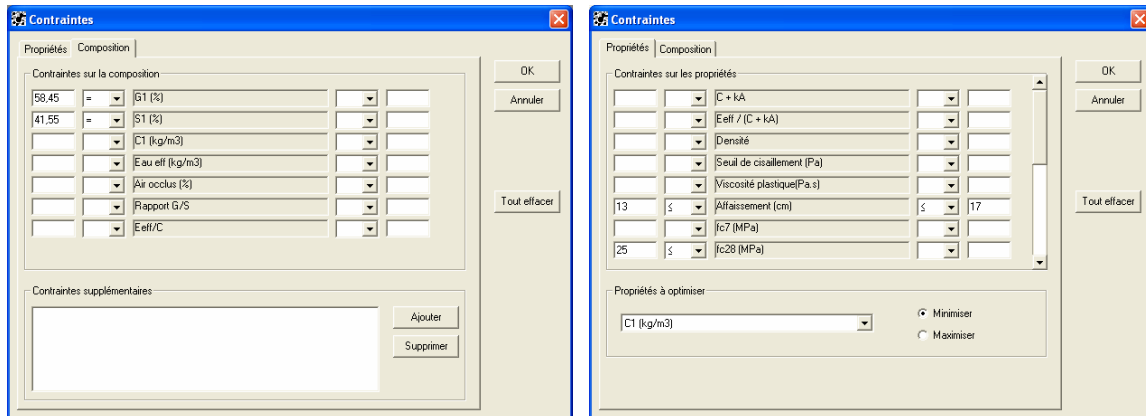


Figura A.15 – Otimização dos agregados pela fixação da pasta (a) e minimização do índice K' (b), que resulta em novo traço (c).

Por fim, foi realizada a otimização do teor de pasta com fixação dos percentuais dos agregados obtidos anteriormente (Figura A.16-a). Os parâmetros utilizados na otimização foram: resistência mínima à compressão aos 28 dias de 25 MPa, valor de abatimento do tronco de cone entre 130 mm e 170 mm e minimização do consumo de cimento Portland, conforme ilustra a Figura A.16-b. A Figura A.16-c apresenta o traço final do concreto de resistência convencional, enquanto a Figura A.17 mostra a proporção final dos constituintes do concreto de referência de alto desempenho, obtida com procedimento de dosagem similar ao apresentado para o concreto de resistência convencional.



(a)

(b)

Gâchée n°	1	2	3	4	5	6
G1 (kg/m ³)	1004.3	1003.1	993.6	988.7	1003.5	1001
S1 (kg/m ³)	751.7	750.7	743.6	740	726.5	724.6
C1 (kg/m ³)	327.4	330	350	360	360	365.9
Eau (kg/m ³)	220.9	220.8	220.7	220.7	220.6	220.3
G1 (%)	57.84	57.84	57.64	57.64	58.45	58.45
S1 (%)	42.36	42.36	42.36	42.36	41.55	41.55
Eau eff (kg/m ³)	216.9	216.9	216.9	216.9	216.9	216.6
Air occlus (%)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2
Rapport G/S	1.336	1.336	1.336	1.336	1.381	1.381
Eff/C	0.662	0.657	0.62	0.603	0.603	0.592
Environnement	1	1	1	1	1	1
C + kA	327	330	350	360	360	366
Eff / (C + kA)	0.662	0.657	0.62	0.603	0.603	0.592
Densité	2.304	2.305	2.308	2.309	2.311	2.312
Seuil de cisaillement (Pa)	1226	1229	1256	1275	1253	1277
Viscosité plastique(Pa.s)	165	165	159	156	155	155
Affaissement (cm)	14.7	14.7	14.3	14	14.4	14
fc7 (MPa)	13.9	14.3	16.6	17.8	17.9	18.6
fc28 (MPa)	21.1	21.4	23.5	24.5	24.6	25.3
fc90 (MPa)	23.7	23.9	25.9	26.9	27	27.7
Indice de ségrégation (confiné)	0.949	0.949	0.946	0.944	0.944	0.943
Indice de serrage du béton non confiné	5.999	5.992	5.95	5.932	5.931	5.933
Indice de serrage du béton confiné	5.999	5.992	5.95	5.932	5.931	5.933

(c)

Figura A.16 – Otimização do teor de pasta pela fixação da relação entre os agregados (a), da resistência à compressão em, no mínimo, 25 MPa, do abatimento entre 13 cm e 17 cm e da minimização do consumo de cimento Portland (b) para o alcance do traço final (c).

Gâchée n°	1	2	3	4	5	6
G1 (kg/m ³)	1033.1	1046.5	1041.4	916	904.3	905.3
S1 (kg/m ³)	747.9	757.6	763.9	861.1	869	860
C1 (kg/m ³)	480	450	450	460	478	478
SP1 (kg/m ³)	4.42	4.14	4.14	4.23	4.4	4.4
Eau (kg/m ³)	160.9	161.1	165.1	165.5	165.4	164.4
G1 (%)	58.45	58.45	58.45	52	51.74	51.74
S1 (%)	41.55	41.55	41.55	48	48.26	48.26
Taux de saturation (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Taux de superplastifiant (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Eau eff (kg/m ³)	160	160	164	164	164	163
Air occlus (%)	1	1.1	1	1.5	1.5	1.5
Rapport G/S	1.381	1.381	1.381	1.064	1.053	1.053
Eff/C	0.333	0.356	0.364	0.357	0.343	0.341
Environnement	1	1	1	1	1	1
C + kA	480	450	450	460	478	478
Eff / (C + kA)	0.333	0.356	0.364	0.357	0.343	0.341
Densité	2.426	2.419	2.415	2.407	2.411	2.412
Seuil de cisaillement (Pa)	746	863	755	952	875	907
Viscosité plastique(Pa.s)	593	606	534	595	587	606
Affaissement (cm)	22.4	20.7	22.2	19.3	20.5	20
fc7 (MPa)	59.9	47.1	45.7	45.4	47.7	48
fc28 (MPa)	59.3	51.8	50.5	50.2	52.3	52.6
fc90 (MPa)	56.8	53.4	52.2	51.9	53.9	54.2
Indice de ségrégation (confiné)	0.909	0.915	0.917	0.915	0.912	0.911
Indice de serrage du béton non confiné	7.972	8.03	7.777	7.964	7.933	7.999
Indice de serrage du béton confiné	7.972	8.03	7.777	7.964	7.933	7.999

Figura A.17 – Dosagem final do concreto de referência de alto desempenho.

ANEXO D: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

A seguir são apresentados os valores de F calculados (F_c) nas análises de variância dos resultados experimentais dos estudos conduzidos em pastas e concretos. São indicados, ainda, os valores de graus de liberdade dos tratamentos (GL_T) e dos resíduos (GL_R) e dos limites unilaterais de F (F_l) ao nível de 5% de probabilidade (SCHEFFÉ, 1959; GOMES, 1990).

Avaliação das Pastas

Os parâmetros estatísticos relativos à resistência à compressão das pastas com cinza ultrafina do bagaço, cinza ultrafina da casca de arroz e cinza controlada da casca de arroz em comparação com a pasta de referência, obtidos nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias são apresentados na Tabela A.3.



Tabela A.3 – Parâmetros estatísticos (P.E.) relativos à comparação entre os valores de resistência à compressão da pasta de referência com as pastas compostas por aditivos minerais.

Idade	P.E.	Pasta		
		Cinza ultrafina do bagaço	Cinza ultrafina da casca de arroz	Cinza controlada da casca de arroz
1 dia	GL _T	1	1	1
	GL _R	4	4	4
	F _c	14,71	19,20	0,20
	F _t	7,71	7,71	7,71
7 dias	GL _T	1	1	1
	GL _R	4	4	4
	F _c	0,53	18,27	203,98
	F _t	7,71	7,71	7,71
28 dias	GL _T	1	1	1
	GL _R	4	4	4
	F _c	0,30	16,69	8,94
	F _t	7,71	7,71	7,71
90 dias	GL _T	1	1	1
	GL _R	4	4	4
	F _c	0,24	66,81	24,85
	F _t	7,71	7,71	7,71

Avaliação dos Concretos

Os parâmetros estatísticos relativos às comparações entre os concretos de referência e os concretos com cinza residual, com cinza ultrafina do bagaço, com cinza ultrafina da casca de arroz e com mistura ternária são apresentados na Tabela A.4, na Tabela A.5, na Tabela A.6, na Tabela A.7 e na Tabela A.8, respectivamente.



Tabela A.4 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza residual do bagaço.

Concretos de resistência convencional				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	3	8	81,28	4,07
Resistência à compressão aos 28 dias	3	8	30,02	4,07
Resistência à compressão aos 90 dias	3	8	73,11	4,07
Resistência à compressão aos 180 dias	3	8	24,70	4,07
Módulo de elasticidade	3	8	7,52	4,07
Deformação de pico	3	8	2,05	4,07
Resistência à tração	3	8	69,07	4,07
Índice de vazios	3	8	32,24	4,07
Massa específica	3	8	22,46	4,07
Absorção capilar após 24 h	3	8	25,93	4,07
Absorção capilar após 1.650 h	3	8	10,47	4,07



Tabela A.5 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza ultrafina do bagaço.

Concretos de resistência convencional				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	3	8	4,14	4,07
Resistência à compressão aos 28 dias	3	8	4,54	4,07
Resistência à compressão aos 90 dias	3	8	5,96	4,07
Resistência à compressão aos 180 dias	3	8	18,96	4,07
Módulo de elasticidade	3	8	0,44	4,07
Deformação de pico	3	8	3,09	4,07
Resistência à tração	3	8	1,22	4,07
Índice de vazios	3	8	1,31	4,07
Massa específica	3	8	1,71	4,07
Absorção capilar após 24 h	3	8	0,40	4,07
Absorção capilar após 1.650 h	3	8	19,11	4,07
Concretos de alto desempenho				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	3	8	25,55	4,07
Resistência à compressão aos 28 dias	3	8	1,77	4,07
Resistência à compressão aos 90 dias	3	8	0,82	4,07
Resistência à compressão aos 180 dias	3	8	4,02	4,07
Módulo de elasticidade	3	8	61,14	4,07
Deformação de pico	3	8	2,59	4,07
Resistência à tração	3	8	2,07	4,07
Índice de vazios	3	8	4,99	4,07
Massa específica	3	8	9,40	4,07
Absorção capilar após 24 h	3	8	2,85	4,07
Absorção capilar após 1.650 h	3	8	4,02	4,07



Tabela A.6 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza ultrafina da casca de arroz.

Concretos de resistência convencional				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	3	8	59,90	4,07
Resistência à compressão aos 28 dias	3	8	38,69	4,07
Resistência à compressão aos 90 dias	3	8	37,25	4,07
Resistência à compressão aos 180 dias	3	8	13,09	4,07
Módulo de elasticidade	3	8	0,10	4,07
Deformação de pico	3	8	28,45	4,07
Resistência à tração	3	8	2,34	4,07
Índice de vazios	3	8	16,43	4,07
Massa específica	3	8	2,96	4,07
Absorção capilar após 24 h	3	8	30,76	4,07
Absorção capilar após 1.650 h	3	8	240,70	4,07
Concretos de alto desempenho				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	3	8	2,11	4,07
Resistência à compressão aos 28 dias	3	8	24,67	4,07
Resistência à compressão aos 90 dias	3	8	8,82	4,07
Resistência à compressão aos 180 dias	3	8	6,34	4,07
Módulo de elasticidade	3	8	0,56	4,07
Deformação de pico	3	8	3,66	4,07
Resistência à tração	3	8	0,33	4,07
Índice de vazios	3	8	3,05	4,07
Massa específica	3	8	1,59	4,07
Absorção capilar após 24 h	3	8	154,20	4,07
Absorção capilar após 1.650 h	3	8	13,63	4,07



Tabela A.7 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com cinza controlada da casca de arroz.

Concretos de alto desempenho				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	3	8	78,61	4,07
Resistência à compressão aos 28 dias	3	8	36,63	4,07
Resistência à compressão aos 90 dias	3	8	16,07	4,07
Resistência à compressão aos 180 dias	3	8	7,99	4,07
Módulo de elasticidade	3	8	3,96	4,07
Deformação de pico	3	8	0,93	4,07
Resistência à tração	3	8	0,65	4,07
Índice de vazios	3	8	0,36	4,07
Massa específica	3	8	14,91	4,07
Absorção capilar após 24 h	3	8	5,21	4,07
Absorção capilar após 1.650 h	3	8	2,36	4,07



Tabela A.8 – Parâmetros estatísticos utilizados na comparação entre os concretos de referência e com mistura ternária.

Concretos de resistência convencional				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	1	4	8,84	7,71
Resistência à compressão aos 28 dias	1	4	36,49	7,71
Resistência à compressão aos 90 dias	1	4	6,54	7,71
Resistência à compressão aos 180 dias	1	4	6,77	7,71
Módulo de elasticidade	1	4	0,42	7,71
Deformação de pico	1	4	110,57	7,71
Resistência à tração	1	4	7,27	7,71
Índice de vazios	1	4	0,31	7,71
Massa específica	1	4	6,03	7,71
Absorção capilar após 24 h	1	4	0,46	7,71
Absorção capilar após 1.650 h	1	4	3,62	7,71
Concretos de alto desempenho				
Característica	GL_T	GL_R	F_c	F_t
Resistência à compressão aos 7 dias	1	4	11,51	7,71
Resistência à compressão aos 28 dias	1	4	2,66	7,71
Resistência à compressão aos 90 dias	1	4	2,21	7,71
Resistência à compressão aos 180 dias	1	4	0,95	7,71
Módulo de elasticidade	1	4	2,66	7,71
Deformação de pico	1	4	17,04	7,71
Resistência à tração	1	4	1,83	7,71
Índice de vazios	1	4	4,64	7,71
Massa específica	1	4	23,78	7,71
Absorção capilar após 24 h	1	4	231,88	7,71
Absorção capilar após 1.650 h	1	4	382,36	7,71



Guilherme Chagas Cordeiro
Engenheiro Civil, D.Sc.

COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Civil
Laboratório de Estruturas
Centro de Tecnologia – Bloco I2000 – Sala 216
Cidade Universitária – CEP 21941-972
Rio de Janeiro, RJ, Brasil
Tel.: 55 21 2562 8473 ramal 26
e-mail: gcc@coc.ufrj.br

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)