

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS CINZAS DO CAPIM
ELEFANTE POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ENSAIO DE VARIAÇÃO
DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO**

Elizeth Neves Cardoso Soares

Orientador: Prof.Dr. Roberto Braga Figueiredo

Coorientadora: Prof^a.Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguilár

Belo Horizonte

Junho/2017

Elizeth Neves Cardoso Soares

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS CINZAS DO CAPIM
ELEFANTE POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ENSAIO DE VARIAÇÃO
DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Resíduos.

Orientador: Prof.Dr. Roberto Braga Figueiredo

Coorientadora: Prof^a.Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguiar

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2017



ANOS
UFMG
1927 - 2017



ELIZETH NEVES CARDOSO SOARES

**"AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS CINZAS DO CAPIM
ELEFANTE POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ENSAIO DE VARIAÇÃO
DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO"**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 14 de junho de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo
Orientador - UFMG

Profa. Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar
Coorientadora - UFMG

Profa. Dra. Flávia Spitale Jacques Poggiali
CEFET

Prof. Dr. White José dos Santos
UFMG

Dedico este trabalho ao meu pai Antônio Alves Cardoso (In Memoriam) e a minha mãe Juraci Neves Cardoso (In Memoriam), pois:

“Vocês foram os primeiros educadores, e esforçaram para dar princípios e valores para que eu pudesse seguir o próprio caminho. Hoje entendo que a vida é uma viagem de trem, pois vocês desembarcaram em uma estação, e me deixaram órfã do afeto e do amor insubstituível. É com boas recordações e saudade eterna que compreendo o quanto é importante prosseguir e continuar a viagem”.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado, protegendo e guiando os meus passos em todos os momentos da minha vida.

Ao Vanderley, por ser meu alicerce nos tempos difíceis e pelo carinho, paciência e compreensão da minha ausência em tantos momentos, para que este projeto fosse possível. Obrigada, por me amar!

A toda minha família, pelo incentivo, em especial à minha tia Terezinha, que sempre orou por mim.

Ao Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo pelo incentivo, conselhos, dedicação, competência e presença constante durante todo o trabalho.

Prof^a Dr^a Maria Teresa Paulino Aguilár pela orientação e por contribuir para melhoria da pesquisa.

A minha amiga Dayana, pela amizade, carinho e ajuda. Você foi o anjo que Deus colocou em minha vida, sem você esse sonho não teria sido possível.

Aos professores do Departamento de Materiais de Construção da Escola de Engenharia / UFMG, pelos ensinamentos. Ao Departamento de química da UFMG. À Prof^a Dr^a Maria Irene pela realização das análises térmicas.

À equipe do Departamento de Engenharia de Minas e Engenharia Mecânica da UFMG, por permitir utilizar os equipamentos necessários para pesquisa.

À faculdade Pitágoras e o Mózies por permitir utilizar os equipamentos do laboratório.

E a todas as pessoas que contribuíram durante a minha formação.

Obrigada a todos

RESUMO

A presente pesquisa teve como objetivo a determinação da atividade pozolânica da cinza do capim elefante por análise termogravimétrica. Com a realização da termogravimetria pôde-se comprovar que a temperatura de 600°C foi a ideal para calcinação do capim elefante em forno mufla. As cinzas de capim elefante passou pela moagem em moinho de bolas e foi caracterizada por difração de raios X. Nos resultados da difração de raios X, observou-se a presença picos de Silvita, Magnesita e Arcanita. Na fluorescência de raios X as cinzas apresentaram teores significativos de sílica e uma quantidade expressiva de potássio e fósforo. Para determinar a atividade pozolânica das cinzas do capim foram realizados ensaios de condutividade elétrica e análise termogravimétrica e térmica diferencial. No ensaio de condutividade elétrica pôde-se notar que a reação pozolânica ocorreu quando foram adicionadas às cinzas. No entanto, os íons potássio e fósforo favoreceram o aumento da variação de condutividade na solução cinza/hidróxido de cálcio. Para avaliar a atividade pozolânica por termogravimetria foram moldadas amostras de referência e três de cimento com 20% de substituição parcial das cinzas do capim elefante. Na análise constatou-se a evolução da hidratação das pastas com 7, 28 e 90 dias e o consumo de portlandita com a formação de silicato de cálcio hidratado nas amostras com cinza. Dessa forma, conclui-se que as cinzas do capim elefante são viáveis para utilização como material pozolânico.

Palavras-chave: Capim elefante, biomassa, cinza, pozolana, termogravimetria.

ABSTRACT

The aim of this work was determining the pozzolanic activity of elephant grass Cameroon ash by thermal analysis. With thermogravimetric results, the appropriate calcining temperature was 600°C. The ashes were milled and homogenized using a ball mill. The characterization was determined by x ray fluorescence, and x ray diffraction analysis. The diffractograms of ash indicated the presence of Silvita, Magnesite and Arcanite peaks. Moreover, the chemical composition of ash is composed by mainly by silica and presents high amount of potassium and phosphorus. The pozzolanic activity was determined by electrical conductivity and by TGA and DTA. By the electrical conductivity the ashes were not classified as pozzolanic material. Furthermore, the increase of electrical conductivity happened due to potassium/phosphor ions. Portland cement pastes with water/binder ratio of 0.50 and 20% of ash as partial replacement of Portland cement were prepared for the thermogravimetric analysis. The results showed the hydration of Portland cement pastes with 7, 28 and 90 days due to formation of C-S-H. Furthermore, the amount of calcium hydroxide decrease when elephant grass ash was used. Concluding, the elephant grass Cameroon ash presents potential to be uses as pozzolanic material.

Palavras-chave: Elephant Grass, biomass, ash, pozolana, thermogravimetric.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVO	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 Pozolanas	04
3.1.1 Ensaio de pozolanicidade	06
3.2 Cinzas como material pozolânico	17
3.2.1 Cinzas de cana-de açúcar	17
3.2.2 Cinzas de casca de arroz.....	20
3.3 Capim elefante como material pozolânico	25
3.3.1 Condições de queima	27
3.3.2 Composição das cinzas de capim elefante.....	30
3.3.3 Difração de raios - X das cinzas de capim elefante	33
4. Materiais e métodos.....	34
4.1 Materiais	34
4.2 Métodos	35
4.2.1 Preparação do material.....	35
4.2.2 Termogravimetria (TG) do capim elefante	35
4.2.3 Queima do capim elefante	36
4.2.4 Moagem das cinzas do capim elefante.....	36
4.2.5 Confeção das amostras	36
4.2.6 Caracterização das cinzas ..	37
4.2.7 Ensaio para determinação da atividade pozolânica	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Termogravimetria (TG) do capim elefante	39
5.2 Caracterização das cinzas	40
5.2.1 Fluorescência de Raios-X das cinzas de capim elefante.....	40

5.2.2 Difração de Raios X das cinzas de capim elefante.....	41
5.3 Ensaio para determinação da atividade pozolânica das cinzas.....	42
5.3.1 Condutividade elétrica das cinzas.....	42
5.3.2 Análises térmicas (TG/DTA)	44
6. CONCLUSÕES	54
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Ensaio de condutividade elétrica em solução de Ca(OH)_2 com diversos materiais	08
Figura 3.2: Curvas de variação de condutividade elétrica (mS/cm) com adições minerais	09
Figura 3.3: Resistência à compressão de argamassas com cal e diferentes adições minerais	12
Figura 3.4: Consumo de Ca(OH)_2 de diferentes materiais determinados por Análises térmicas	14
Figura 3.5: Evolução do teor de água combinada referente ao Ca(OH)_2	15
Figura 3.6: Curvas DTA de CP+20% de pastas de diferentes idades de hidratação.....	16
Figura 3.7: Partículas grossas e finas não queimadas de cinzas de bagaço	18
Figura 3.8: Valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (SE) das amostras da CBCA	19
Figura 3.9: A relação entre o tempo de moagem e finura das da CCA queimadas em várias temperaturas, por 2 horas.....	22
Figura 3.10: A relação entre o tempo de moagem e o índice de atividade pozolânica da CCA	24
Figura 3.11: Sykué Bionergya, São Desidério - BA	26
Figura 3.12: Difrátogramas das CBCA após queima	28
Figura 3.13: IAP com cimento Portland das CCE produzidas sob diferentes temperaturas de queima	29
Figura 3.14: Micrografia de MEV das CCE com mapeamento por EDS.....	32
Figura 3.15: Difração de raios X das CCE (cinza in natura), CCEag (Cinza tratada com água quente) e CCEhc, (cinza tratada com ácido clorídrico)	33
Figura 5.1: Termogravimetria (TG) do capim elefante	39
Figura 5.2: Difrátograma de raios – X das cinzas do capim elefante.....	42
Figura 5.3: Ensaio de variação de condutividade elétrica (mS/cm) no sistema Ca(OH)_2 e adição das cinzas versus tempo	43

Figura 5.4:Curvas (TGA/DTA) das pastas de referência com 7, 28 e 90 dias de hidratação.....	45
Figura 5.5: Curvas (TGA/DTA) da pasta CPV-ARI com substituição com parcial de cinzas de capim elefante 7, 28 e 90 dias de hidratação.....	46
Figura 5.6: Massas de hidróxido de cálcio das pastas de referência e pastas com 80% CPV + 20% CCEC com idades 7, 28 e 90 dias de hidratação	52
Figura 5.7: Massas de carbonato de cálcio das pastas de referência e pastas com 80% CPV + 20% CCEC com idades 7, 28 e 90 dias de hidratação	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Exigências químicas de acordo com ABNT NBR 12653.....	04
Tabela 3.2: Avaliação de atividade pozolânica por condutividade	07
Tabela 3.3: Valores de condutividade elétrica do CH/adiação.....	09
Tabela 3.4: Valores da atividade pozolânica pelo método de Chapelle das cinzas in natura e quimicamente tratadas.....	10
Tabela 3.5: Índice de atividade pozolânica de acordo com a NBR 12653.....	11
Tabela 3.6: Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland e das cinzas de capim elefante.....	13
Tabela 3.7: As características físicas e parâmetros de atividade pozolânica de amostras das cinzas de capim elefante.....	13
Tabela 3.8: Composição química das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar	20
Tabela 3.9: Superfície específica (SE) e o teor de carbono das amostras das CCA produzidas em diferentes temperaturas e tempos.....	23
Tabela 3.10: A relação das condições e a influência nos parâmetros para obtenção da reatividade das amostras das CCA.....	25
Tabela 3.11: Composição química das cinzas obtidas a partir da queima de diferentes biomassas.....	31
Tabela 3.12: Composição química das cinzas (%por massa) da CCE.....	32
Tabela 5.1: Composição química do cimento CPV – ARI.....	40
Tabela 5.2: Composição química e perda ao fogo das cinzas de capim elefante.....	41
Tabela 5.3: Perda de massa da pasta de cimento CPV, na relação a/c = 0,5.....	49
Tabela 5.4: Perda de massa corrigida para pasta de cimento CPV, na relação a/c = 0,5.....	49

Tabela 5.5: Perda de massa da pasta de cimento CPV-ARI+20% de CCEC, na relação $a/c = 0,5$	50
Tabela 5.6: Perda de massa corrigida para pasta de cimento CPV-ARI+20% de CCEC, na relação $a/c = 0,5$	51

LISTA DE SÍMBOLOS/SIGLAS

C_3A - Aluminato tricálcico

CCEC – Cinzas de capim elefante Cameroon

CH – Hidróxido de Cal

C-A-H - Aluminato de cálcio hidratado

C-S-H - Sílicato de cálcio hidratado

C_4AF – Ferrita, ferroaluminato tetracálcico

C_2S – Belita, silicato dicálcico

C_3A – Celita, aluminato tricálcico

C_3S – Alita, silicato tricálcico

C_4AH_{13} - Mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com a utilização demasiada de recursos naturais e a quantidade de resíduos gerados dispostos em aterros sanitários, fazem da construção civil a causadora de impactos ambientais (SOARES, 2015). Muito se tem discutido nas pesquisas de novos materiais alternativos como substituição parcial do cimento para produção de concretos e argamassas (NEVILLE e BROOKS, 2013; NEVILLE, 2015).

Em razão disso, foram realizadas várias pesquisas com a cinza proveniente da queima da biomassa (NEVILLE,2015). A cinza contém em sua composição compostos inorgânicos com propriedades pozolânicas, ou seja, quando preparadas podem apresentar características aglomerantes. Para tanto, a cinza da biomassa pode contribuir para redução dos resíduos gerados e diminuir a utilização de recursos naturais (NAKANISHI *et al.*, 2014).

Com a grande demanda por combustíveis, e a emissão de poluentes na atmosfera pela utilização desses combustíveis, fazem com que novas pesquisas sejam realizadas com a finalidade da substituição por fontes alternativas de energia. A respeito disso, o Brasil tem uma usina de biomassa vegetal que utiliza a espécie capim elefante como fonte de energia (PARTELINI *et al.*,2013).

O capim elefante encontra-se em regiões tropicais e subtropicais se desenvolve bem em épocas chuvosas. O capim pode ser plantado na maioria dos solos, desde que não há acúmulo de água. Entretanto, para que se tenha alta produção, é necessária a adubação orgânica ou química. Além disso, a espécie também tem maior rendimento de biomassa de unidade por área (COSER *et al.*, 2000).

Segundo Wongwatanapaiboon *et al.* (2012), a biomassa lignocelulósica está presente em abundância em muitos países e apresenta baixo custo de produção. A utilização da biomassa está relacionada aos seus benefícios em relação às outras espécies, tais como: o melhor manejo da terra, geração de empregos, e o

uso de áreas agrícolas excedentes em países industrializados. A fonte energética, alternativa e renovável, vai além da significativa contribuição para redução dos níveis de emissão de CO₂, mas também por proporcionar reaproveitamento de resíduos agrícolas gerados (BRAGA *et al.*, 2014).

O maior problema, é a disponibilidade da matéria-prima para produção de bioetanol. Isto ocorre em virtude da limitação de algumas culturas no período adequado para colheita e a localização geográfica para produção. Diante disso, a espécie lignocelulósica é a principal inovação, em razão do seu grande potencial na produção de etanol (BALAT *et al.*, 2008).

A cinza do capim elefante é interessante para redução do custo da produção do cimento, uma vez que pode ser viável para economia da matéria-prima e na diminuição do impacto ambiental. O uso da pozolana como adição ou substituição parcial no cimento contribui de forma a diminuir a utilização dos recursos naturais. Mas, para que isso aconteça, é importante que a cinza ativa reaja com o hidróxido de cálcio liberado pelo cimento e que seja avaliada por ensaios que comprove sua pozolonicidade (MASSAZZA,1994).

A produção de resíduos agroindustriais gerados é variável, pois depende muito das espécies cultivadas. Sendo assim, difícil de quantificar o volume de resíduos agrícolas gerados no país, já que muitas usinas de biomassa não se preocupa com o destino adequado. Contudo, os resíduos de biomassa podem ser reaproveitados para a produção de pozolanas. Diante disso, foram realizadas pesquisas com os resíduos vegetais como a cinza do capim elefante que tem sido estudado por alguns pesquisadores (CORDEIRO e SALES., 2015; NAKANISHI *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2013) que observaram que às cinzas apresentam bons resultados em materiais cimentícios. Com isso a pesquisa tem como propósito utilizar as cinzas do capim elefante como substituição parcial do cimento e avaliar se o material tem atividade pozolânica através das técnicas de condutividade elétrica e de análise termogravimétrica.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a atividade pozolânica das cinzas do capim elefante por análise termogravimétrica.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Determinar a temperatura de queima do capim elefante por meio de termogravimetria.
- Caracterização das cinzas produzidas a partir da queima controlada.
- Avaliar a atividade pozolânica das cinzas do capim elefante por meio de ensaios de condutividade elétrica e análise termogravimétrica.
- Avaliar a evolução da hidratação das pastas cimentícias com substituição parcial da cinza de capim elefante com diferentes idades por análise termogravimétrica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica aborda temas como pozolanas, resíduos como material pozolânico, ensaios para determinação da pozolanicidade do material e a produção das cinzas do capim elefante.

3.1 Pozolanas

As pozolanas são materiais silicosos ou silicoso-aluminosos, que finamente pulverizado, na presença de água e à temperatura ambiente reagem com o hidróxido de cálcio, levando à precipitação do silicato de cálcio hidratado (ABNT NBR 5736, 1991). De acordo com a ABNT NBR 12653 (2014), a classificação do material pozolânico deve ser analisado com relação à origem e suas propriedades químicas e físicas. A classe N - como pozolanas naturais e artificiais, C - cinzas volantes, e a classe E qualquer pozolanas diferentes das classes N e C. A respeito da exigência química para o material ser classificado como pozolânico, o somatório dos óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) devem estar com a porcentagem mínima permitida apresentado na Tabela 3.1. Além disso, a norma recomenda que os teores de umidade, perda ao fogo, álcalis disponíveis (Na_2O) devem estar entre a porcentagem máxima permitida, conforme Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Exigências químicas de acordo com ABNT NBR 12653
(Adaptado da ABNT, 2014).**

Propriedades	Porcentagem Permitida	Classes de materiais pozolânicos		
		N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	% mínima	70	70	50
SO_3		4	5	5
Teor de umidade		3	3	3
Perda ao fogo	% máxima	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na_2O		1,5	1,5	1,5
Material retido na peneira de 45 μm		20	20	20

Com relação às exigências físicas, as pozolanas precisam ter porcentagem máxima de material retido na peneira de 45 µm mostrada na (Tabela 3.2).

Para Ganesan *et.al.* (2007), a pozolana apresenta eficiência até certo percentual de substituição, pois a reação química depende da disposição da portlandita livre para reação do cimento. De acordo com a pesquisa realizada por Ganesan *et.al.* (2007), o cimento Portland pode ser substituído em até 20% por pozolana, sem que ocorra nenhum tipo de efeito prejudicial nas propriedades do concreto, tais como, resistência mecânica, diminuição da permeabilidade e aumento da durabilidade.

As adições alternativas devem ser cuidadosamente analisadas para satisfazer as exigências quanto a sua composição como material pozolânico. A pozolona proporciona algumas vantagens no cimento, tais como: à lenta hidratação e a baixa velocidade de liberação de calor. Sendo assim, a principal razão da substituição parcial de cimento Portland por pozolana (NEVILLE e BROOKS, 2013; NEVILLE, 2015).

Para o desenvolvimento da atividade pozolânica, os componentes ativos (óxido de silício e alumina) presentes no material precisam reagir com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento. O processo dessa reação é conhecido pelo o consumo do hidróxido de cálcio para formação de novos compostos como os silicatos de cálcio hidratados, (C-S-H). A reação pozolânica está ligada à sua estrutura interna, e ela será maior quando constitui de sílica pura na forma amorfa. Ou seja, a reatividade pozolânica depende dos fatores, tais como: teor de óxido de silício, conteúdo e a proporção do Ca(OH)_2 e pozolana na mistura, área superficial e a temperatura (BENEZET, BENHASSAINE, 1999; MASSAZZA, 1994; NEVILLE, 2015).

A reação pozolânica tem um prazo de início para ocorrer entre 7 e 15 dias após a mistura. Assim, quando a hidratação do cimento é lenta, conseqüentemente, a taxa de liberação de calor e o desenvolvimento da resistência também serão

lentos. Mehta e Monteiro (2014) ao comparar o comportamento do cimento Portland comum com o cimento pozolânico, a reação pozolânica eliminou os vazios capilares, e os cristais do hidróxido de cálcio foram substituídos pelo C-S-H de baixa densidade. Essa reação garante a impermeabilidade e a resistência do sistema, além de diminuir o tamanho dos poros e aumentar a resistência mecânica do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014; ZHANG *et al.*, 1996).

3.1.2 Ensaio de pozolanicidade

Para avaliar a pozolanicidade das cinzas como substituição parcial do cimento, é de extrema importância realizar ensaios. Entretanto, existe uma dificuldade de encontrar um método geral que permita avaliar as características (cimentante, pozolânica ou efeito fíler) ao mesmo tempo de uma dada adição no concreto de cimento Portland (COUTINHO e GONÇALVEZ, 1997).

Atualmente existem alguns métodos que são utilizados por pesquisadores para determinação da atividade pozolânica dos materiais, tais como: ensaios de variação de condutividade elétrica, método Chappelle modificado, índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) e difração de raios X (DRX). Porém, não há consenso entre os pesquisadores sobre o método mais indicado para determinar a atividade pozolânica. Isso é atribuído à heterogeneidade na composição dos materiais e do seu comportamento perante às reações de hidratação do cimento (GAVA, 1999; PARROT *et al.*, 1990; REGO, 2004; SWAMY, 1993).

Ensaio de variação de condutividade elétrica

De acordo com Luxán *et al.* (1989a), o ensaio para determinar a atividade pozolânica pode ser realizado através da variação de condutividade elétrica. O procedimento consiste em monitorar a variação de condutividade elétrica em uma solução saturada de Ca(OH)_2 e a adição da amostra. O ensaio tem como princípio que a reação pozolânica entre o material e o hidróxido de cálcio

promove um decréscimo da condutividade. Isso ocorre quando coloca-se 5g da amostra de pozolana em 200ml de solução de Ca(OH)_2 na temperatura de 40°C com agitação. Ao adicionar a pozolana, a condutividade decresce devido à menor quantidade de íons Ca^{+2} e $(\text{OH})^-$ na solução. Com a adição do material pozolânico na solução, há o consumo dos íons e forma-se o C-S-H. Sendo desta forma possível determinar a atividade pozolânica conforme classificação proposta por Luxán, apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Avaliação de atividade pozolânica por medição de condutividade elétrica. Adaptado de (LUXÁN *et al.*, 1989a).

Classificação do Material	Grau	Varição da condutividade elétrica (mS/cm)
Pozolanicidade	Ausente	< 0,4
	moderada	Entre 0,4 e 1,2
	Boa	> 1,2

A variação menor que 0,4 mS/cm significa que o material não apresenta pozolanicidade. Entre 0,4 e 1,2 mS/cm, é considerada moderada; e quando a variação for maior que 1,2 mS/cm, apresenta boa pozolanicidade.

Quando há uma presença maior de íons nas cinzas um método de correção precisa ser realizado. O procedimento da correção é feito com o sistema água/cinza com as mesmas condições do ensaio realizado da solução de hidróxido. Desta forma, a curva da solução (Ca(OH)_2 /cinzas) é subtraída da curva (água e cinzas) e o resultado é a curva de condutividade da cinza corrigida (PAYÁ *et al.*, 2001).

A Figura 3.1 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de variação de condutividade (mS/cm) até ~ 10000 segundos, realizados em amostras de CBCA corrigida, sílica ativa, quartzo e misturas de quartzo (Q) com sílica (SA). Todos os materiais apresentam atividade pozolânica após algum tempo. Todavia, a velocidade da reação varia com o tempo. A sílica ativa apresenta reatividade mais rápida a partir de 480 segundos. O quartzo precisou de maior tempo para a

reação pozolânica. Na Figura 3.1 verifica-se que a reatividade da CBCA está entre a do quartzo (5g Q) e a da mistura de quartzo com sílica (4g Q e 1g SA). Entretanto, o resultado de condutividade elétrica proposto por Luxán (1998a), com tempo de 120 segundos e com a condutividade elétrica maior que 0,4 mS/cm só ocorre para a sílica ativa.

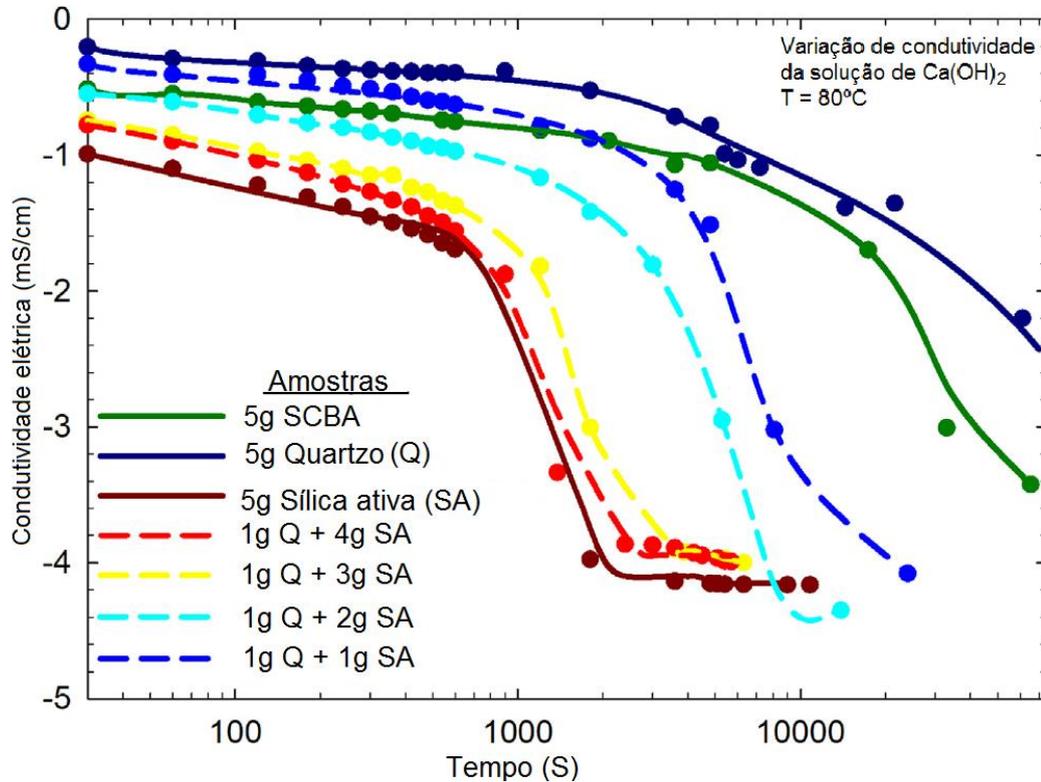


Figura 3.1 – Ensaio de condutividade elétrica em solução de Ca(OH)_2 com diversos materiais (SOARES *et al.*, 2016).

Segundo SOARES *et al.* (2016), em ensaios realizados com as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram confirmados a tendência de que a variação da condutividade é diretamente proporcional à massa da amostra para avaliar a pozolanicidade. Os parâmetros (temperatura, massa de amostra e tempo) influenciam muito nos resultados, trazendo incertezas quanto a eficiência do método, pois só realiza ensaios qualitativos da reação pozolânica.

Segundo Nakanishi (2013) uma das formas para avaliar a atividade pozolânica da cinza do capim elefante (CCE) é calcular as curvas de perda relativa de condutividade elétrica versus tempo(s). A solução com adição das cinzas do

capim elefante ao completar 10000s, apresentou uma condutividade de ~8,9 mS/cm. A Figura 3.2 apresenta a variação do ensaio das cinzas do capim quando comparada com a sílica. Isso sugere que existe uma grande liberação de íons no sistema e está relacionado com a composição química das cinzas (K_2O e P_2O_5).

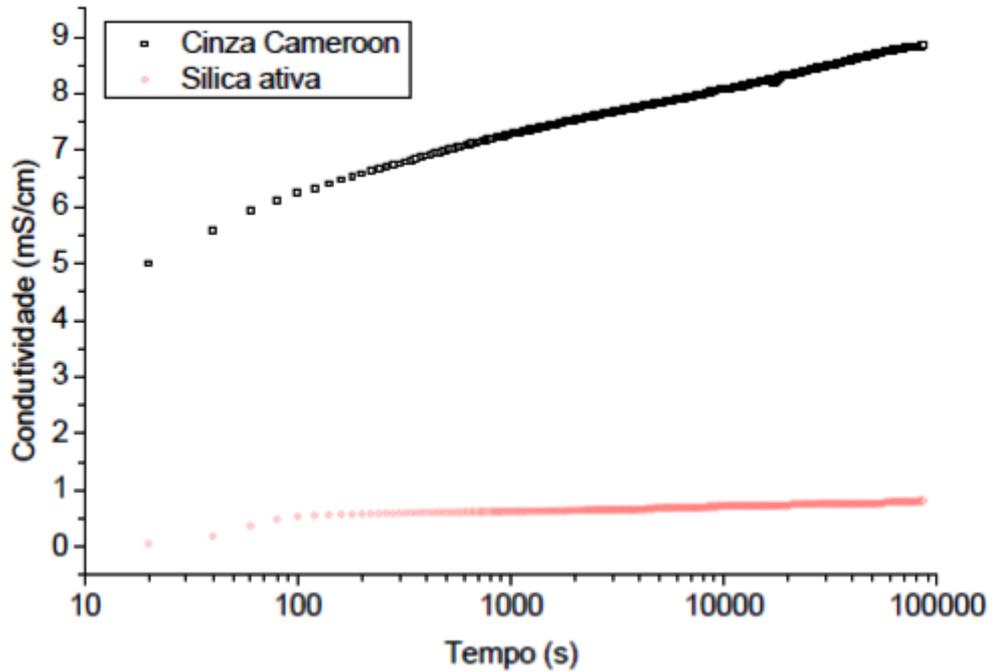


Figura 3.2 - Curvas de variação de condutividade elétrica (mS/cm) com adições minerais (NAKANISHI, 2013).

Na Tabela 3.3 apresenta valores de perda de condutividade dos sistemas $Ca(OH)_2/CCE$ e $Ca(OH)_2/SA$ e os tempos (100, 1000, 10000 e 100000) em segundos.

Tabela 3.3 – Valores da condutividade elétrica nos sistemas CH/ adição pozolânica Adaptado de (NAKANISHI, 2013).

Amostras	Tempos em (s)			
	100	1000	10000	100000
	Perda de Condutividade elétrica (%)			
CCE	72,02	91,79	101,90	102,59
SA	6,04	36,77	93,77	97,93

Ensaio do Método de Chapelle Modificado

O método de Chapelle modificado proposto Raverdy *et al.* (1980), consiste na determinação da pozolanicidade do material em que o óxido de cálcio é fixado, em miligrama (mg) por grama (g) do material. Assim sendo, quanto maior a fixação de cal mais reativo será amostra, e para acontecer a atividade pozolânica do material, é previsto o consumo de óxido de cálcio igual a 330 mg/g.

Cordeiro e Sales (2014) utilizaram a NBR 15895 (ABNT, 2010) para realizar o ensaio de Chapelle modificado e determinar a atividade pozolânica das cinzas do capim elefante (CCE). Foram utilizadas três amostras (CCE1, CCE2 e CCE3) calcinada à temperatura de 600°C. A amostra da CCE1 foi adicionada em um frasco de precipitação, 2g de óxido de cálcio e 1g de amostra moída (CCE). As amostras foram mantida em banho-maria à temperatura de 90°C durante 16h em uma placa de aquecimento e agitação, sendo a solução formada por 250 ml de água livre de CO₂. Após o período previsto, houve filtração, pipetagem e titulação da solução com fenolftaleína. Os ensaios foram realizados para as três amostras, e os resultados da atividade pozolânica de Chapelle modificado obtidos correspondem ao teor de CaO fixado em miligramas por gramas da amostra (CCE). Na Tabela 3.4 estão apresentados os resultados para as três amostras CCE1, CCE2 e CCE3.

Tabela 3.4 – Valores da atividade pozolânica pelo Método de Chapelle das cinzas *in natura* e quimicamente tratadas. Adaptado de (CORDEIRO e SALES, 2014).

Amostras	<i>In natura</i>/Tratamento	Atividade pozolânica (Chapelle Modificado) (mg de CaO/g de pozolana)
CCE1	<i>In natura</i>	883
CCE2	Água quente	888
CCE3	Ácido clorídrico	998

Os resultados de Chapelle Modificado das cinzas tratadas atestaram a validade do tratamento químico para aumentar a atividade pozolânico, visto que, as cinzas tratadas demonstraram maior atividade em relação ao material *in natura*.

Ensaio do Índice de Atividade pozolânica com cimento Portland (IAP)

As normas NBR 12653 (ABNT, 2014); NBR 5751 (ABNT, 2015); NBR 5752 (ABNT, 2014) apresentam como realizar o ensaio para determinação do índice de atividade pozolânica (IAP). As argamassas tipo A devem ser preparadas com cimento, água e areia, sendo o material de referência, e as argamassas tipo B com 25% em massa de material pozolânico. Para cada tipos de argamassas devem ser moldados seis corpos-de-prova cilíndricos empregados para realização dos testes de resistência à compressão do cimento aos 28 dias. Para que o material seja classificado como pozolana, o índice de atividade pozolânica deve ser igual ou superior a 90% (NBR 12653, 2014). Na Tabela 3.5 mostra o índice de atividade pozolânica previsto para os materiais conforme as classes.

**Tabela 3.5 – Índice de Atividade Pozolânica de acordo com NBR 12653
(Adaptado da ABNT, 2014).**

Propriedades	Classes de materiais pozolânicos		
	N	C	E
Índice de Atividade Pozolânica			
Com Cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % mín.	90	90	90
Com a Cal aos 7 dias, em MPa	6	6	6
Água requerida, % máx.	115	110	110

Nos estudos realizados por Medeiros *et al.* (2015), para determinação do IAP com a cal e a casca de arroz, a avaliação resultou em resistência à compressão média de 6,1 MPa. Sendo assim, valor muito próximo do mínimo necessário, conforme a norma (NBR 12653, 2014). A Figura 3.3 observa-se a resistência à compressão de argamassas com cal e diferentes adições minerais. Os testes de resistência à compressão da cinza de casca de arroz apresentaram baixo valor quando comparado ao desempenho da sílica ativa, uma vez que a diminuição da quantidade de água adicionada no amassamento da amostra de cinzas não aumentou a resistência à compressão. Isto aponta que a estrutura alveolar das partículas das CCA e a microestrutura da matriz hidratada formada exercem

maior influência na carga de ruptura à compressão do que o volume de água de amassamento (MEDEIROS *et al.*,2015),

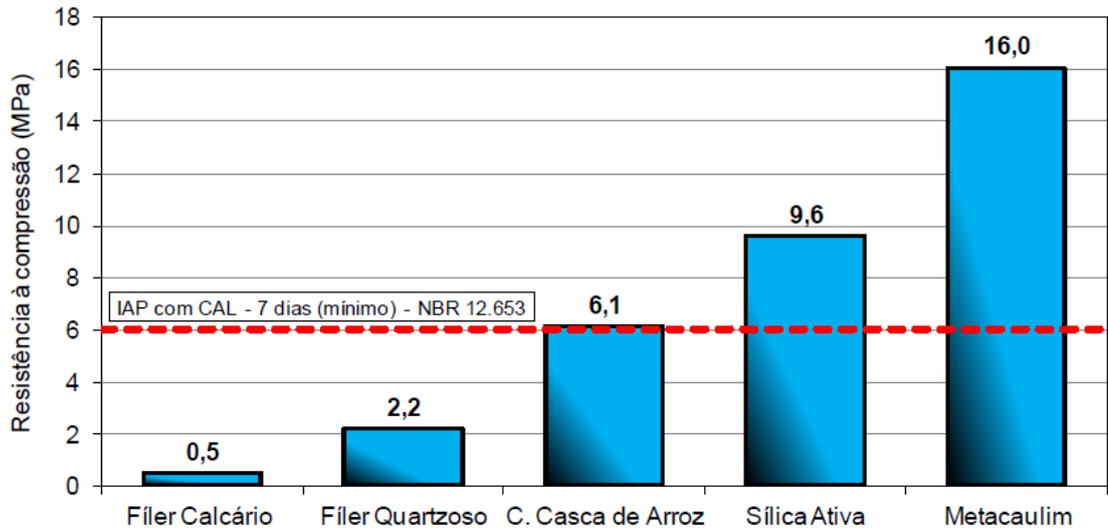


Figura 3.3 - Resistência à compressão de argamassas com cal e diferentes adições minerais (MEDEIROS *et al.*, 2015).

As cinzas de capim elefante foram avaliadas por Cordeiro e Sales (2015) quanto à atividade pozolânica pelo método IAP com cimento Portland, e os valores obtidos para as diferentes cinzas podem ser observados na (Tabela 3.6). As cinzas (CCE1, CCE2, e CCE3) apresentaram atividade pozolânica superior ao limite mínimo permitido e estabelecido na NBR 12653 (ABNT,1992), que é igual a 90%, mesmo com a diminuição da quantidade de óxidos contaminantes e o maior teor de sílica nas cinzas de capim elefante proporcionados pelo tratamento. As amostras das cinzas tratadas não tiveram o índice de atividade pozolânica maior em relação a cinza de capim elefante *in natura*. Desta forma, a realização do tratamento das cinzas de capim elefante para utilização como material suplementar pode ser inviável, já que as cinzas *in natura* teve desempenho satisfatório, e assim, diminuído os custos.

Tabela 3.6 – Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas de capim elefante. Adaptado de (CORDEIRO e SALES, 2015).

Amostras	In natura/Tratamento	Índice de atividade pozolânica (%)
CCE1	<i>In natura</i>	108
CCE2	Água quente	102
CCE3	Ácido clorídrico	95

Ainda Cordeiro e Sales (2015) investigaram que as partículas das três amostras de cinzas de capim elefante são inferiores a 50µm. Essa semelhança das distribuições dos tamanhos de partículas é uma característica importante da cinza para avaliar a atividade pozolânica. Os materiais com tamanhos diversos podem ter diferentes densidades de empacotamentos, e desta forma apresentar efeito físico diferente. As formas das partículas das cinzas de capim elefante *in natura* (CCE1) após a moagem foram semelhantes aos das cinzas tratadas. O tratamento das cinzas com água quente (CCE2) e com ácido clorídrico (CCE3) que alteraram as características físicas das cinzas. Mediante a realização do tratamento das cinzas foi possível obter resultados satisfatórios nos ensaios de condutividade elétrica e Chappelle, conforme apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – As características físicas e parâmetros de atividade pozolânica das cinzas de capim elefante (CORDEIRO e SALES, 2015).

Características	CCE1	CCE2	CCE3
Densidade (Kg/m ³)	2625	2604	2516
D50(µm)	11,6	10,0	10,8
ASE área superficial específica(m ² /g)	42,1	44,3	72,6
Variação de condutividade (mS/cm)	1,63	2,03	3,14
Atividade pozolânica Chappelle (mg/g)	883	888	998
Índice de atividade pozolânica	108	102	95

Análises térmicas (TG/DTA)

A termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) são técnicas que tem grande potencial para avaliar a atividade pozolânica, visto que, são consideradas úteis para estimar a quantidade de Ca(OH)₂ em materiais à base de cimento e

por ser menos demorada que o método químico (RAMACHANDRAN 1979; ROSZCZYNIANSKI, 2002). A termogravimetria baseia-se em medir a variação da massa em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma temperatura controlada. O método é um importante mecanismo para determinação do tipo e da quantidade de fases hidratadas em diferentes idades. À medida em que a concentração de hidróxido de cálcio diminui, aumenta-se a quantidade de silicato de cálcio hidratado – C-S-H e de aluminato de cálcio hidratado - C-A-H (TIRONI *et al.*, 2014).

De acordo com Roszczynialski (2002) utilizou diferentes materiais pozolânicos (sílica da terra, diatomáceas, gaize, zeolita, cinza volante e areia) em seus experimentos. As pastas foram produzidas a partir da substituição parcial de 45% das adições minerais ao cimento e fator a/c de 0,5. Por meio de análise termogravimétrica avaliou-se a atividade pozolânica das amostras nas idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias. Com a utilização da técnica verificou-se a relação da redução do consumo de hidróxido de cálcio proporcionada pela substituição parcial do cimento. A Figura 3.4 mostra sete amostras, sendo uma pasta de cimento Portland sem adição e as demais amostras com adição de 45%. No gráfico, a redução do Ca(OH)_2 pode ser visto na pasta com sílica da terra e a maior quantidade de Ca(OH)_2 na amostra de referência.

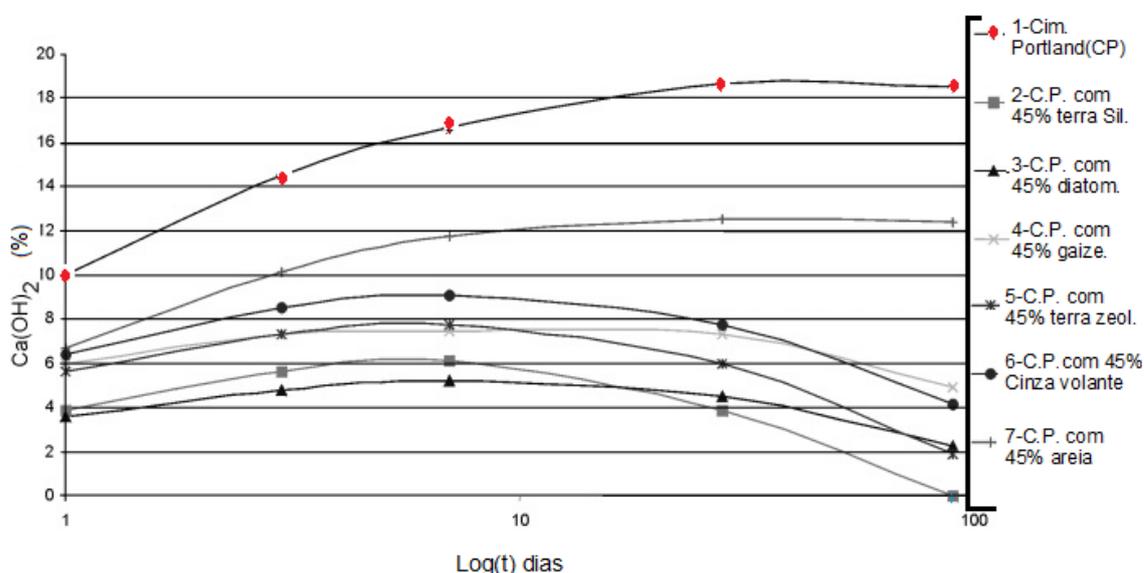


Figura 3.4 – Consumo de Ca(OH)_2 de diferentes materiais determinados por análises térmicas (ROSZCZYNIANSKI, 2002).

De acordo com Gonçalves *et al.* (2006), foram produzidas quatro pastas de resíduos de tijolos cerâmicos calcinados e uma de referência. Os teores de substituição foram de 10% a 40% em relação à massa de cimento, com fator a/c igual a 0,40. As pastas hidratadas aos 28 dias de cura foram avaliadas por análise termogravimétrica. À medida que aumentou o teor de resíduos nas pastas, ocorreu a diminuição da água combinada no Ca(OH)_2 em relação à pasta de referência. Isso pode ser atribuído à reação pozolânica do resíduo cerâmico com o hidróxido de cálcio presente na mistura, e à redução da quantidade de cimento proporcionada pela adição do material pozolânico. Desse modo, o teor de substituição de 40% de resíduo na pasta não foi suficiente para o consumo total do Ca(OH)_2 comparado com a amostra de 10% de substituição, conforme mostra a Figura 3.5.

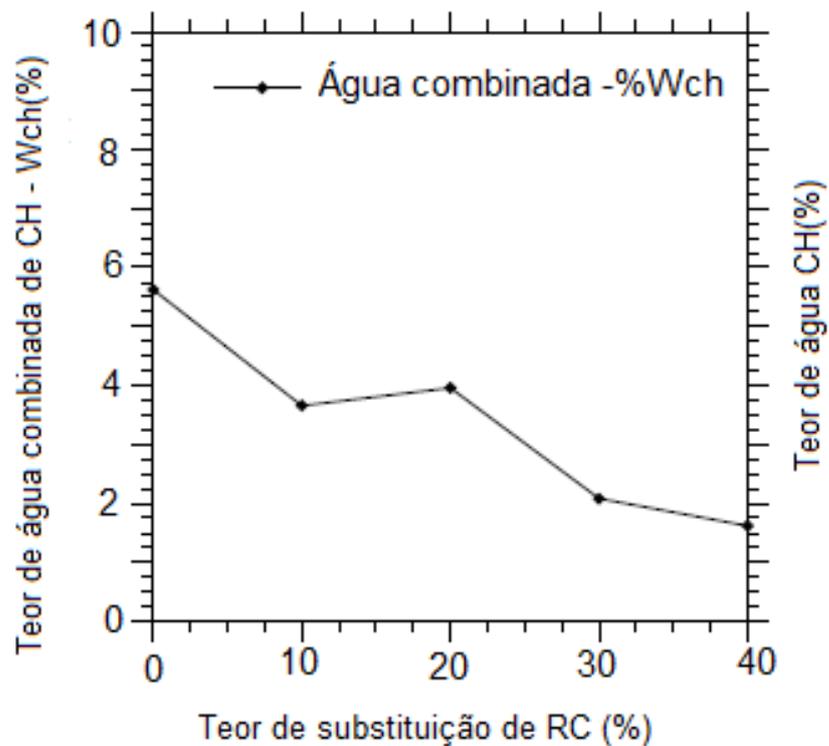


Figura 3.5 Evolução do teor de água combinada referente ao Ca(OH)_2 .
(GONÇALVES *et al.*, 2006).

Segundo Nakanishi *et al.* (2016), o método de análise térmica (TG/DTA) pode ser utilizado para avaliar a atividade pozolânica das cinzas do capim elefante. Os

autores observaram que a reação de hidratação do cimento com substituição parcial de 20% das cinzas apresenta um efeito de aceleração sobre a hidratação do silicato tricálcico (C_3S) e de retardamento na fase de silicato bicálcico (C_2S) em relação ao cimento Portland. Porém, também constatou-se que a substituição de 20% de CCE favorece a fase de mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado - C_4AH_{13} até aos 90 dias de reação. Ainda observaram que ao longo do tempo com idades de hidratação (0, 28 e 90 dias), o hidróxido de cálcio diminui na pasta pela reação ocorrida com as cinzas de capim elefante. Desta forma, isso indica a presença da reação pozolânica devido à portlandita ser o produto da hidratação do cimento que reage com os materiais pozolânicos. Na Figura 3.6 estão apresentadas as curvas DTA das pastas de cimento com adição de 20% de cinzas de capim elefante. No gráfico apresentam-se três faixas de temperaturas diferentes, a primeira entre 100° e $350^\circ C$ ocorre a desidratação das principais fases hidratadas. Na faixa de $450^\circ C$ corresponde a desidrolixação da portlandita e a partir de 600° - $750^\circ C$ refere-se à decomposição do carbonato de cálcio.

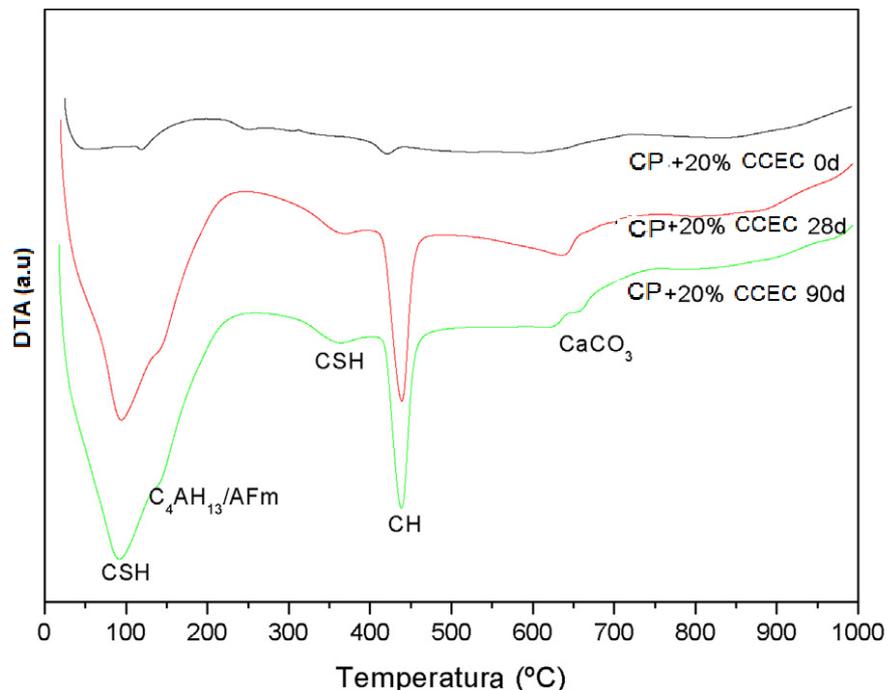


Figura 3.6 Curvas DTG de CP + 20% CCEC de pastas diferentes idades de hidratação (NAKANISHI *et al.*, 2016).

3.2 Cinzas como Material Pozolânico

Atualmente existe uma preocupação sobre o destino adequado dos resíduos sólidos agrícolas (bagaço e palha) provenientes do processo de combustão para cogeração de energia elétrica nas usinas do país. Os rejeitos da queima da casca de arroz e da palha da cana-de-açúcar, ambos são prejudiciais ao meio ambiente, pois a maioria dos resíduos são descartados em aterros sanitários (SOARES, 2015). O aproveitamento desses resíduos tem sido possível devido à alta porcentagem da sílica e de outros óxidos presente nas cinzas, importantes para ocorrência da reação pozolânica (CORDEIRO *et al.*, 2009; PAULA *et al.*, 2008; SOARES *et al.*, 2014).

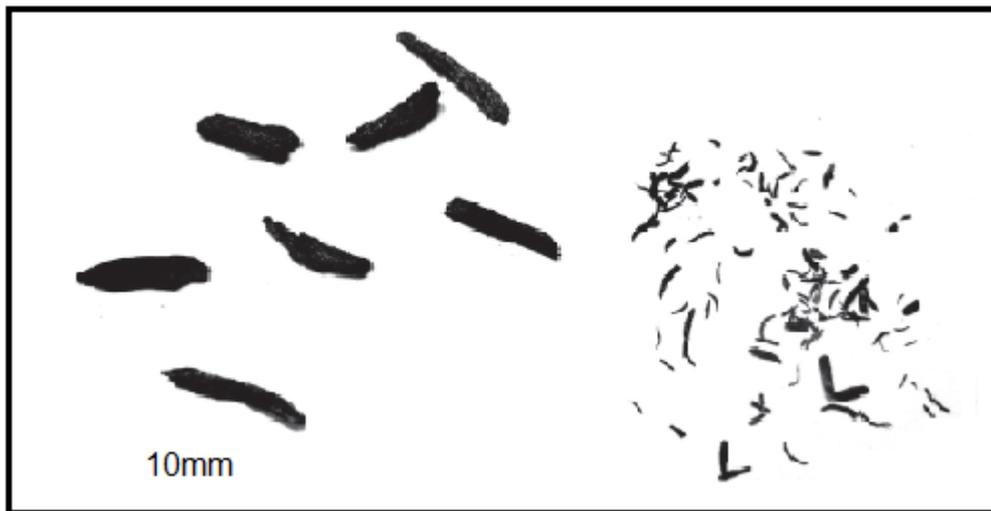
3.2.1 Cinzas de Cana-de-açúcar

Em razão da expansão do setor sucroalcooleiro e a geração de energia pela queima do bagaço na matriz energética brasileira, aconselha-se o aproveitamento dos resíduos por causa das suas características pozolânicas (SOARES *et al.*, 2014). A indústria da cana-de-açúcar gera diversos resíduos, como o bagaço que é utilizado no processo para cogeração de energia. Já a palha da cana é queimada na própria lavoura antes do corte, ou seja, não tem destino adequado. A cinza do bagaço é aproveitada como fertilizante do solo sem comprovação do seu benefício. Portanto, o aproveitamento dos resíduos da cana-de-açúcar proporcionam benefícios para o meio ambiente (FREITAS, 2005).

Ganesan *et al.* (2007) investigaram a otimização da utilização das cinzas de bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) para avaliação de materiais suplementares cimentícios. Com a realização dos ensaios observaram melhorias nas propriedades do concreto, como resistência mecânica, impermeabilidade e a resistência à penetração de íons cloretos. Além disso, as melhorias nas propriedades ocorreram graças à presença de sílica amorfa (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) em porcentagens altas e a finura das partículas. A principal razão para a utilização das cinzas do bagaço como adição mineral é a possibilidade de

contribuir como uma solução satisfatória para problemas ambientais e sociais com o reaproveitamento dos resíduos.

É importante considerar os fatores para o método de processamento sobre o desempenho pozolânico das cinzas de bagaço, tais como: queima, moagem e a remoção das fibras das partículas por peneiramento, além da combinação de diferentes métodos de processos para avaliar o efeito do uso no concreto. A Figura 3.7. mostram as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar com partículas finas completamente queimadas e fibras não queimadas (BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2014).



**Figura 3.7 – Partículas grossas e finas não queimadas.
(BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2014).**

Sabe-se que os diferentes teores de carbono e a forma estrutural da sílica presente na CBCA apresentam distintos valores de área de superfície específica. Além disso, existe a relação direta das condições de queima para o aumento da área superficial que é proporcional à medida que a temperatura está em torno de 600°C. A partir daí observa-se uma significativa queda superficial específica em decorrência da formação cristalina das partículas das cinzas até a temperatura de 900°C.

De acordo com Cordeiro (2006), a menor reatividade das cinzas CBCA ocorre quando produzidas entre 400°C e 500°C. Isso acontece devido às fases ativas e em decorrência do elevado teor de carbono encontrado nessas amostras. Para as cinzas submetidas às altas temperaturas (700°C – 900°C), a cristalização das fases amorfas conduz a uma redução dos valores da reatividade. Na Figura 3.8 estão apresentados os valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (SE) das amostras da CBCA.

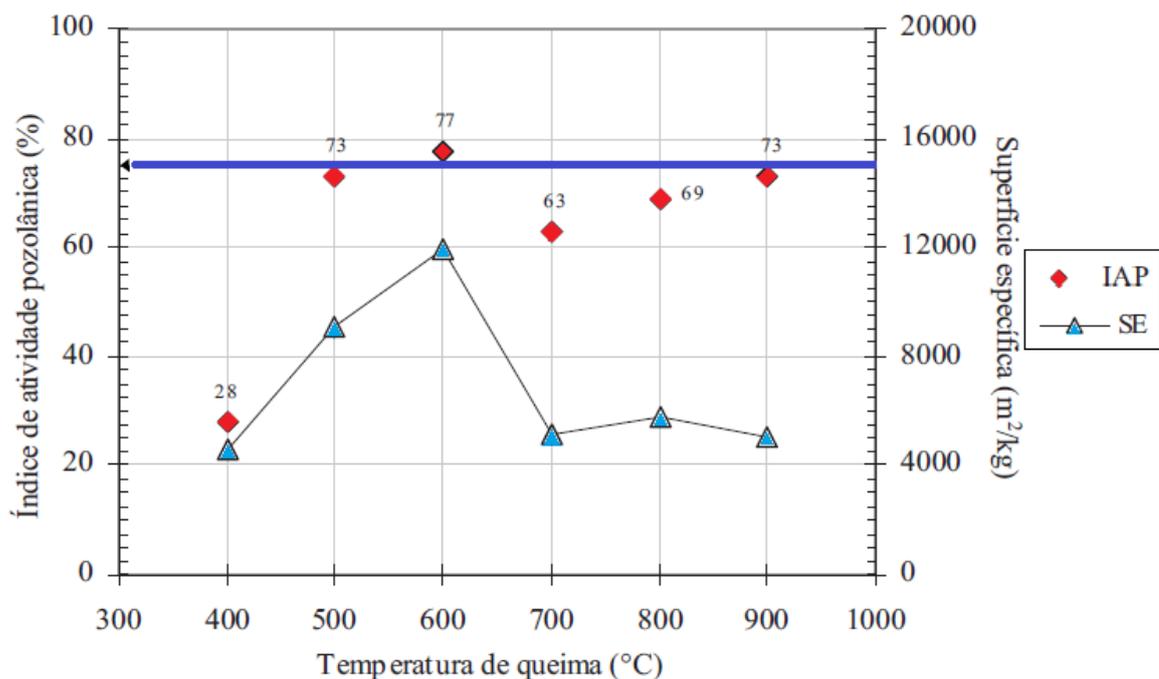


Figura 3.8 – Valores de índice de atividade pozolânica (IAP) e superfície específica (ASE) das amostras da CBCA. Adaptado de (CORDEIRO, 2006).

A composição química das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram investigadas por (GANESAN *et al.*, 2007; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2014; SOARES *et al.*, 2016). Os resultados de teor SiO₂ estão próximos em ambas as amostras e têm diferentes valores em relação à presença de Fe₂O₃, Al₂O₃ e CaO. Portanto, essa diferença pode ser atribuída às condições de queima, temperatura, tempo e moagem que as cinzas estão expostas (Tabela 3.8).

Tabela 3.8 – Composição química das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar

Cinzas de Bagaço de cana-de-açúcar - CBCA (Quantidade %, em massa)						
Autores	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LOI
Soares <i>et al.</i>, (2016)	72,3	5,52	10,8	1,57	1,13	1,52
Bahurudeen e santhanam, (2014).	72,95	1,68	1,89	7,77	1,98	16,0
Ganesan <i>et al.</i>, (2007)	64,15	9,05	5,52	8,14	2,85	4,90

O alto valor da perda ao fogo da amostra pode ser interpretada conforme descrito por Sangathan e Nehru (1996), que varia de acordo com a natureza da amostra e inclui a existência da matéria orgânica, ou seja, o teor elevado de carbono.

3.2.2 Cinzas de Casca de arroz

De acordo com Cordeiro (2006), as características da cinza da casca de arroz - (CCA) têm variações, basicamente, relacionadas à composição química da casca e da condição de queima estabelecida. Para tanto, deve-se avaliar algumas condições, como temperatura de queima, taxa de aquecimento e tempo de exposição de calcinação com a disponibilidade de oxigênio. Sendo os fatores diretamente responsáveis pela reatividade química da cinza, pois podem influenciar na forma estrutural tanto na sílica amorfa quanto cristalina, e no alto teor de carbono.

Segundo Zain *et al.*(2011), a calcinação das cinzas de casca de arroz deve ocorrer na temperatura entre a faixa de 500 a 700°C. Os autores citam, que nas duas primeiras horas de queima na faixa de 350°C, as cinzas apresentaram uma maior perda de massa devida à eliminação de água. Entre 400 e 500°C, durante o período de 2 e 5 h, as cinzas sofreram a oxidação do carbono, perda substancial da massa e a presença de sílica em estado amorfo. Acredita-se que o forno com dutos de ar auxilia para melhorar o processo de combustão, já que as cinzas mais próximas dos dutos apresentaram uma completa combustão. Com relação às cinzas mais distantes dos dutos denotou-se uma coloração mais escura. Conseqüentemente, a cor preta deriva do alto teor de carbono presente e retrata uma combustão incompleta.

As cinzas de casca de arroz obtida através da queima controlada entre as temperaturas de 500°C e 700°C, tem forma amorfa. A microporosidade e a alta área de superfície das partículas da CCA contribuem para a maior reatividade. Uma das vantagens do uso da pozolana está na capacidade de diminuir a permeabilidade do concreto (RESENDE, 2013).

Segundo Al-Khalaf e Yousift, (1984) os resultados dos ensaios CCA indicaram que a finura está relacionada principalmente ao tempo de moagem e a temperatura. Ainda afirmaram que a finura varia de tamanho, a partir do momento que aumenta o tempo de moagem. O tempo de moagem contribui para diferentes superfícies específicas, e influenciam na reatividade das cinzas. Ainda observaram que o aumento da temperatura de queima proporciona prejuízos na finura das partículas da CCA, sendo que os valores máximos de finura foram em temperaturas entre 450°C e 500°C. As amostras queimadas à 450°C tem área específica próxima da amostra de 500°C, demonstrada na Figura 3.9. A similaridade entre a superfície específica das duas amostras continuaram por até duas horas de moagem. Além desse tempo, as diferenças nas medidas das áreas específicas aumentaram. Sendo assim, os autores sugeriram o controle da qualidade e uniformidade do produto final da CCA, com a realização da queima à temperatura de 500°C para que seja homogênea, a fim de eliminar uma quantidade importante de matéria orgânica, e contribuir para o aumento da reatividade das cinzas de casca de arroz.

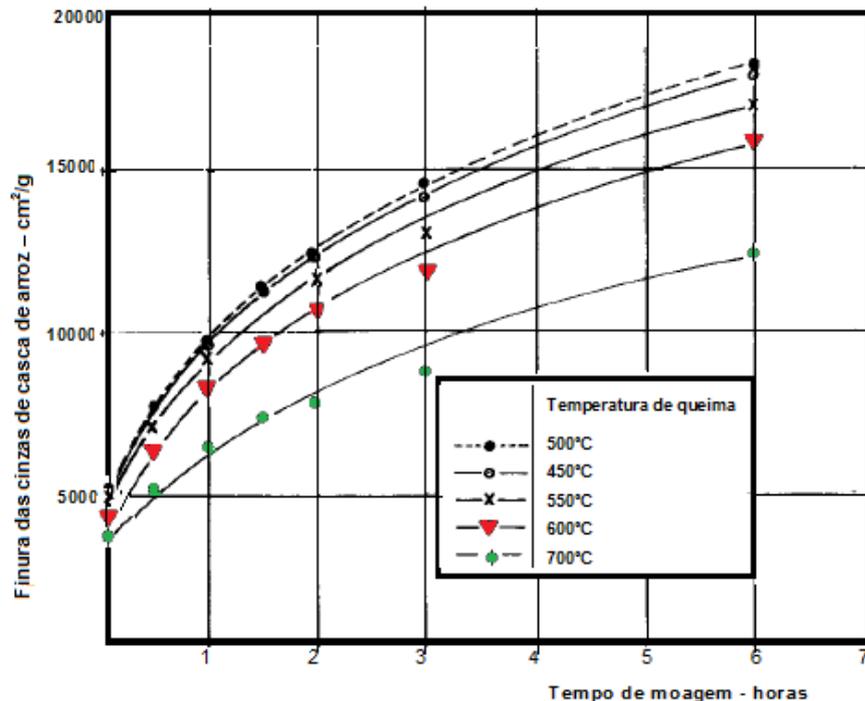


Figura 3.9 – A relação entre o tempo de moagem e finura das cinzas de casca de arroz queimadas em várias temperaturas, por 2 horas. Adaptado de (AL-KHALAF e YOUSIFT, 1984).

Segundo Tiboni, (2007) a superfície específica da CCA influencia na atividade pozolânica por estar relacionada diretamente com a finura do material. As cinzas de casca de arroz podem interferir sobre a trabalhabilidade do concreto devido a elevada superfície específica, e também devida ao alto teor de carbono quando produzidas em condições inadequadas de queima.

Para caracterizar a sílica presente na CCA em termos de superfície específica, Bui (2001) realizou a queima de três amostras nas temperaturas 400°C, 500°C e 600°C, conforme apresentado na Tabela 3.9. A superfície específica das cinzas de casca de arroz é muito alta e depende significativamente do teor de carbono, sendo também controlada principalmente pelo volume dos poros. O colapso da estrutura dos poros irão resultar numa diminuição da superfície. Isto é atribuído quando o tamanho da partícula é reduzida para um valor semelhante ao espaçamento médio de microporos. Por conseguinte, a moagem da CCA não terá

um efeito significativo sobre a superfície específica até que a cinza atinja certa finura.

Bui (2001) ainda argumenta que a porosidade é o fator principal para o controle da área de superfície da CCA. Quando as partículas de carbono não queimadas são muito porosas, conseqüentemente, uma amostra CCA com maior teor de carbono terá uma elevada área de superfície interna. A moagem diminui o tamanho das partículas das cinzas de casca de arroz e inicialmente aumenta a área de superfície.

Tabela 3.9 Superfície específica (SE) e teor de carbono das amostras das CCA produzidas em diferentes temperaturas e tempos. Adaptado de (BUI, 2001).

Temperatura (°C)	Tempo (Horas)	LOI (%)	Área de superfície BET (m ² /g)
400	24	6,25	76
500	20	4,86	57
600	6	27,15	131

Para Cook *et al.* (1986), a estrutura mineralógica das cinzas de casca de arroz (CCA) residuais derivam de alguns fatores predominantes, como a temperatura, o tempo e a presença de oxigênio e o processo de calcinação. As cinzas podem formar sílica no estado amorfo quando são processadas sob temperaturas inferiores a 600°C ou em estado cristalino quando são expostas as temperaturas mais altas.

De acordo com Cordeiro *et al.* (2009), a relação entre o índice de atividade pozolânica e a moagem, apresentada na Figura 3.10, demonstra a influência da moagem no aumento da reatividade da CCA. Como se espera, o maior índice de atividade pozolânica das cinzas de casca de arroz é obtido por longos períodos de moagem, de 120 e 240 minutos. Portanto, o procedimento adotado para moagem no tempo previsto de 120 minutos foi suficiente para gerar cinzas ultrafinas com tamanhos médios de partículas de 6,8 µm, de superfície específica (SE) de 33670m²/kg e 109% de IAP.

Logo, verifica-se que para alcançar o índice de atividade pozolânica satisfatório, a SE, finura das partículas das cinzas e o teor de carbono podem interferir diretamente nos parâmetros para obtenção da reatividade das cinzas.

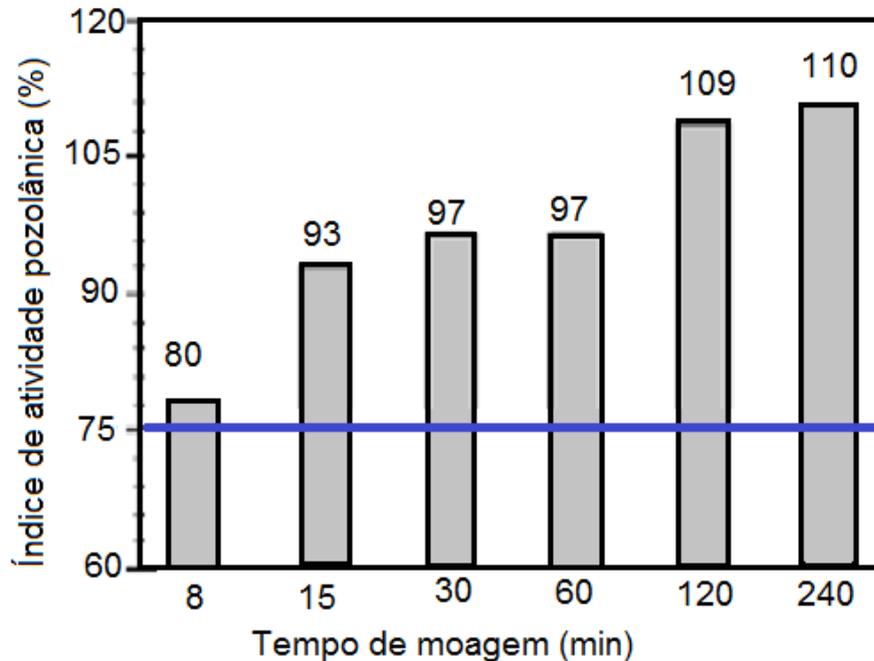


Figura 3.10 – A relação entre o tempo de moagem e o índice de atividade pozolânica da CCA. Adaptado de (CORDEIRO *et al.*, 2009).

Nos estudos de DELLA *et al.* (2001); REAL *et al.* (1996); WANSOM *et al.* (2009); foram caracterizadas as CCA, queimadas nas temperaturas de 600°C-700°C. Os autores utilizaram procedimentos adequados para melhorar a produção das cinzas considerando as condições para obtenção, tais como: teor de sílica, moagem, tempo e taxa de aquecimento. Portanto, se observa na Tabela 3.10 que os valores principalmente referente a perda ao fogo de 14% do autor Real *et al.* (1996) está com valor muito alto de matéria orgânica. Essa diferença em relação aos demais valores de perda ao fogo, pode está relacionado com as condições inadequadas de queima. O tempo previsto da exposição do material na calcinação pode não ter sido suficiente para eliminação da matéria orgânica.

Tabela 3.10 – A relação das condições e a influência nos parâmetros para obtenção da reatividade das amostras das CCA.

Cinzas de casca de arroz - CCA			
Condições	REAL <i>et al.</i> (1996)	DELLA <i>et al.</i> (2001)	WANSOM <i>et al.</i> (2009)
Temperatura	600°C	700°C	600°C
Tempo de queima	3 horas	6 horas	6 horas
Taxa de aquecimento	10°C/min	10°C/min	10°C/min
Tempo de moagem	-	80 min	-
Parâmetros			
Teor de SiO ₂ (%)	91,7	94,95	93,02
Perda ao Fogo (%)	14	1,38	0,70
Área de superfície específica (m ² /g)	260,0	81,0	104,50

3.3 Capim elefante como Material Pozolânico

De acordo com Seye (2000), a incorporação de resíduos agroindustriais como adição pozolânica tem sido pesquisada como uma tecnologia alternativa para reduzir impactos ambientais, uma vez que existe uma maior preocupação com o destino adequado das cinzas geradas pela biomassa vegetal, pois através de estudo descobriu-se que a planta vegetal capim elefante tem um grande potencial energético. No entanto, apresenta o inconveniente da produção demasiada de uma grande quantidade de cinzas (11, 34%) para o capim elefante, em relação às demais biomassas como a casca de arroz (8,5%) e bagaço de cana-de-açúcar (6,53%).

O interesse para produção de biomassa se restringe apenas algumas espécies de lignocelulósica, como capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), que está entre as variedades com alta eficiência fotossintética (metabolismo C4), pois tem a capacidade de absorver melhor a luz solar e gerar maior produção de fontes energéticas durante o seu processo de fotossíntese. O capim elefante têm algumas vantagens, como resultado de uma grande capacidade de acumulação de matéria seca e o elevado percentual de fibra. O capim elefante exige pouco nutriente para o crescimento e a colheita pode ocorrer até quatro vezes por ano,

com ciclo de vida útil normalmente de cinco a sete anos, sendo assim, uma das características primordiais para culturas energéticas (BRAGA, 2012; QUÉNO, 2009; QUESADA *et al.*, 2004).

O capim elefante é uma gramínea originária da África e introduzida no Brasil em 1920 que se adaptou muito bem aos solos brasileiros. Pode ser encontrada em regiões tropicais e subtropicais. O capim elefante desenvolve-se bem em épocas chuvosa, podendo ser plantado na maioria dos solos, desde que não há acúmulo de água. Ainda tem como vantagem crescer bem em solos pobres, mas para que tenha alta produção é necessária adubação orgânica ou química, e são responsáveis pelo maior rendimento de biomassa de unidade por área (COSER *et al.*, 2000).

O capim elefante é uma planta perene que não precisa de replantio a cada colheita e pode atingir mais de 5m de altura, o seu uso está intimamente ligado com a pastagem para alimentação de gado leiteiro no país (FONTOURA *et al.*, 2015). Contudo, o seu potencial energético tornou-se uma fonte interessante para produção de biomassa e para outras aplicações, como reutilização de seus resíduos. Com a finalidade de desenvolver uma nova fonte alternativa de energia, foi implantado no estado da Bahia a primeira usina Sykué Bioenergia (Figura 3.11) para geração de energia elétrica a partir da matéria prima do capim elefante.



Figura 3.11 – Sykué Bioenergia, São Desidério – BA (SALES, 2012).

Há iniciativa semelhante na Europa com funcionamento reduzido, porém o Brasil é um pioneiro em operar em grande escala, aliado ao desenvolvimento sustentável com créditos de carbono no mercado internacional. Mas enfrenta alguns obstáculos que se destacam, por exemplo: insuficiência de pesquisas para sua utilização, investimento elevado em comparação com outros tipos de biomassa, alto teor de água nas plantas, baixa densidade que dificulta o transporte e estocagem e na geração de altos teores de cinzas (SALES, 2012).

É tecnicamente possível reciclar as cinzas de capim elefante produzida durante a combustão da biomassa. As cinzas tem como constituinte óxido de silício (SiO_2), que contribui para melhorar a resistência e a durabilidade do concreto. Tendo em vista o papel importante como adição suplementar para formação do silicato de cálcio hidratado no cimento (WANG *et al.*, 2014).

3.3.1 Condições de Queima

Existe similaridade entre a estrutura morfológica e composição química do capim elefante, cana-de-açúcar e casca de arroz. Sendo assim, far-se-á necessário citar os estudos sobre as CBCA e CCA para manter a mesma relação de semelhança na CCE, e correlacionar os resultados que podem ser obtidos na pesquisa.

A Figura 3.12 apresenta os difratogramas de queima da CBCA nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C em tempos diferentes (4h, 5h e 6h). No processo de queima ocorre a diminuição da matéria orgânica, eliminação de carbonatos e da água estrutural. Desta forma, as cinzas calcinadas à temperatura de 600°C por 5 h apresentou picos de quartzo menos evidenciado e ainda a eliminação da maioria dos picos. Com relação à queima na temperatura de 500°C mantém com quantidades de sílica na forma cristalina similar à CBCA in natura e as cinzas à temperatura de 700°C que exibem altos picos cristalinos (FREITAS, 2005).

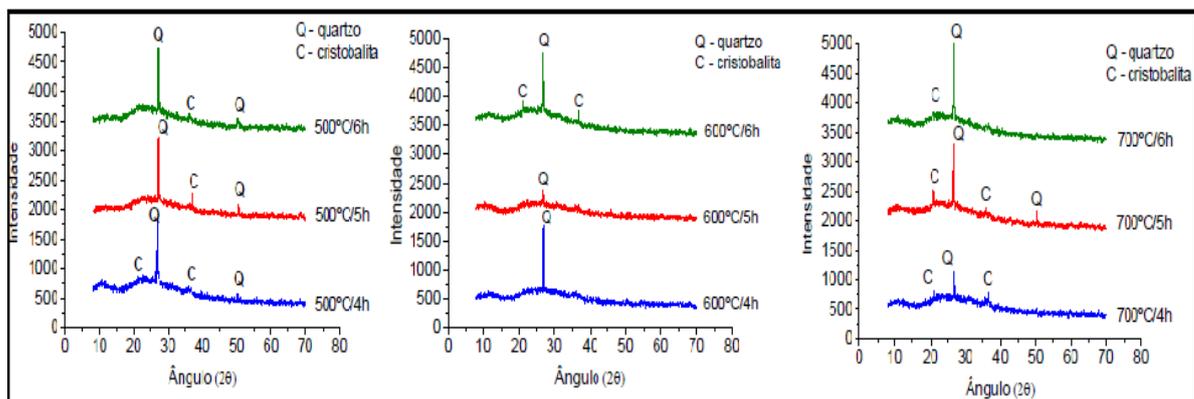


Figura 3.12 – Difratoogramas das CBCA após queima (FREITAS, 2005).

A atividade pozolânica das cinzas da palha da cana-de-açúcar foram estudados por Guzmán *et al.* (2011) na Colômbia e foram realizados com diferentes temperaturas de calcinação, a 700°C e 590°C, ambas por 2 h. No estudo foram utilizados dois patamares, sendo uma pré-queima a 427 °C e o segundo patamar a 700 °C por 2 h, e verificou que o processo da calcinação com patamar obtêm cinzas com maior reatividade.

A respeito das condições de queima, NAIR *et al.* (2008) estudaram temperaturas de 500° C , 700°C e 900°C com tempos de duração de calcinação de 15 minutos a 24 horas. As três temperaturas apresentaram a obtenção de cinzas com reatividade pozolânica. Porém, os melhores resultados quanto à eficiência da queima estão entre as temperaturas de 500°C a 700°C, além do baixo teor de carbono em períodos mais longos (12h às 24h) de calcinação. A CCA queimada a 900°C apresentou forma cristalina, já que nesta temperatura a sílica vítrea cristaliza-se em cristobalita com tempos maiores.

Segundo Nakanashi *et al.*, (2014) o processo de calcinação com dois patamares foram utilizado para produção de cinza de capim elefante cv. cameroon com taxa de aquecimento de 10°C/min. A primeira queima a 400°C por 20 minutos tem como propósito produzir cinzas mais homogêneas, ou seja, a eliminação da água e materiais voláteis. Em sequência ocorreu o segundo patamar de 700°C por 1h a fim de obter cinzas com maior reatividade.

Segundo Cordeiro e Sales (2012), as amostras de capim elefante de diferentes regiões do país podem ser queimadas em forno tipo mufla com a metodologia similar da produção de pozolanas das CCA e CBCA. As amostras de capim elefante de diferentes regiões do país foram submetidas a dois patamares de queima. O primeiro a 350°C e o segundo patamar de 600°C, à taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 3 horas para cada patamar. Na temperatura de 200 à 400°C percebeu a eliminação da água e a perda de massa do material. Após a queima das cinco amostras, as cinzas queimadas a 500°C apresentou o valor de perda ao fogo com o limite superior de 6%, permitido pela NBR 12653 (ABNT, 2014). Entretanto, todas as temperaturas de 500 até 900°C tiveram resultados satisfatórios de IAP estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 2014). Porém, as cinzas a 600°C obtiveram melhor resultado do índice de atividade pozolânica, que foi 108%, conforme apresentado na Figura 3.12.

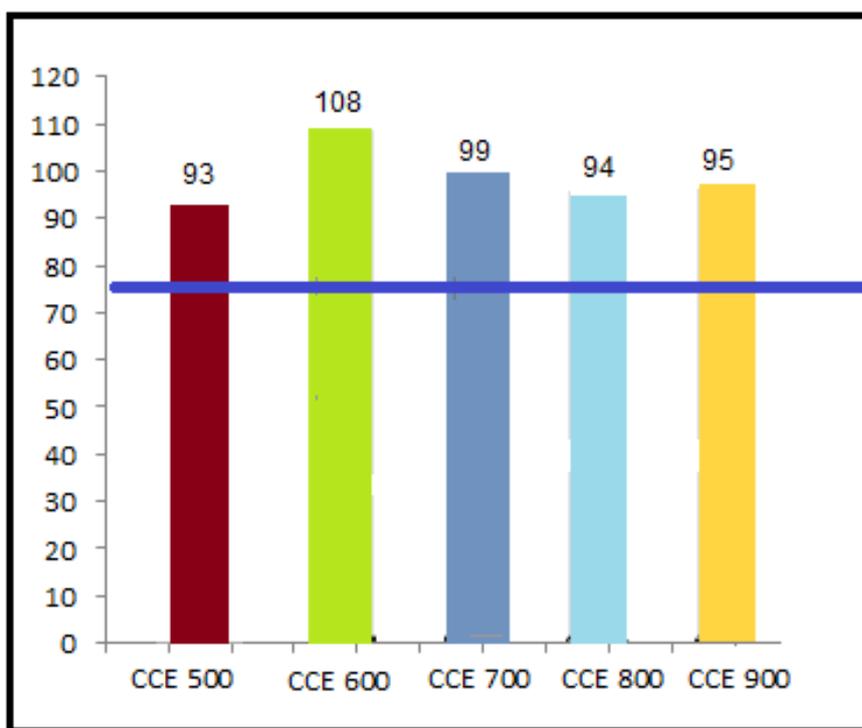


Figura 3.13 – IAP com cimento Portland das cinzas de CCE produzidas sob diferentes temperaturas de queima. Adaptado de (SALES, 2012).

Para Chaves (2008), as três principais variáveis do processo de obtenção da sílica da CCA por via térmica são temperatura, tempo e atmosfera de combustão, além da influência direta da temperatura no crescimento da partícula, uma vez que os processos de polimerização e de união dependem do choque efetivo entre as partículas para formação das ligações (SiO_2). Sendo assim, quanto maior a temperatura, maior é o tamanho das partículas.

3.3.2 Composição das cinzas de Capim elefante

A sílica (SiO_2) faz parte da composição das folhas, bainhas e ramificações do capim elefante. Quando o processo de calcinação é adequado, obtêm-se maior parte da composição das cinzas como sílica amorfa. O uso das cinzas incorporadas à matriz cimentícia pode ser uma possível solução para destinação desse resíduo (ZARDO *et al.*, 2004).

De acordo com Nakanishi *et al.* (2013), a composição das cinzas produzidas a partir da queima da biomassa pode ser analisada por fluorescência de raios X. A proporção dos elementos químicos (SO_2 , Al_2O_3 , K_2O) varia com o tipo de material queimado, e no caso do capim elefante é bastante influenciada pelas condições do solo em que foi cultivado. A Tabela 3.11 apresenta a composição das cinzas de capim elefante, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.

Os altos teores de íons potássio, cálcio, magnésio e fósforo encontrados na composição das cinzas de capim elefante são provenientes do tratamento do solo. As condições de fertilidade do solo são importantes para o desenvolvimento dessas plantas. Em razão disso, eventuais deficiências de nutrientes para o crescimento e o maior rendimento da planta podem ser supridas por meio de técnicas de irrigação e adubação. Os produtos utilizados para fertilização e correção do solo contêm compostos de íons metálicos que justificam serem encontrados na composição da planta (SANTOS *et al.*, 2005).

Tabela 3.11 – Composição química da cinza obtida a partir da queima de diferentes biomassas.

Autores	Composição										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PF
Hernández											
et al. (1998)	71,74	6,61	3,47	10,42	1,98	0,40	3,62	0,38	0,89	0,50	0,78
CCA											
Hernández											
et al. (1998)	72,74	5,26	3,92	7,99	2,78	0,84	3,47	0,32	1,59	0,13	0,77
CBCA											
Nakanishi											
et al. (2016)	49,4	0,47	0,83	10,4	4,22	-	8,60	-	9,91	0,47	14,6
CCE											

Nos estudos realizados por Silva *et al.* (2013), a incorporação das cinzas de capim elefante em cerâmicas vermelhas foram responsáveis pelo aumento do grau de empacotamento a seco da argila. Isto ocorre devido à granulometria mais grosseira da cinza, pois aumentou a área de contato entre as partículas favorecendo a sinterização.

Para Silva *et al.* (2013), a investigação mais apurada da morfologia das cinzas de capim elefante foi feita através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a identificação pontual por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Pode ser observada na Figura 3.13 os picos de silício (Si), seguido de alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na) e carbono (C). O carbono presente nas cinzas é devido à ineficiência dos parâmetros de calcinação. Notam-se picos de ouro devido à metalização do material para análise e também a heterogeneidade de tamanho e forma das partículas.

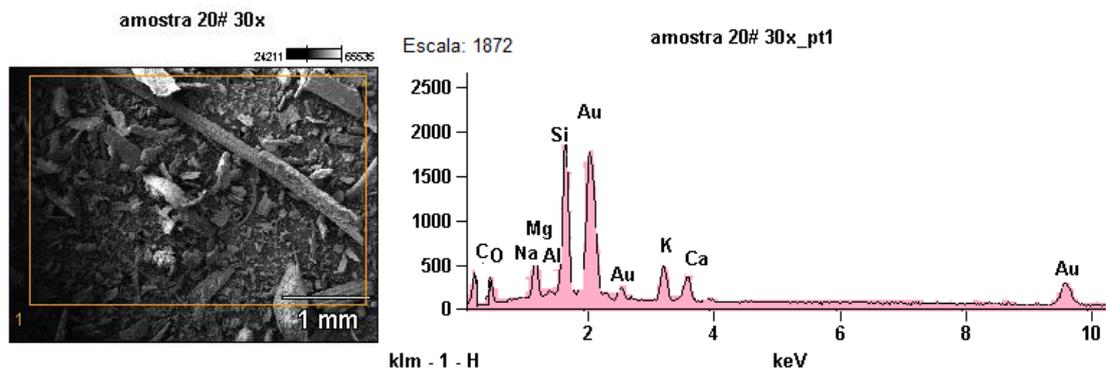


Figura 3.14 – Micrografia de MEV da CCE com mapeamento por EDS. Adaptado de (SILVA *et al.*, 2013).

De acordo com Cordeiro e Sales (2014), para aumentar o teor de SiO_2 e remover os óxidos metálicos contaminantes foi realizado o pré-tratamento do capim elefante antes da queima. Após o tratamento pode-se obter três tipos de amostras CCE (cinza natural), CCE2 (tratamento com água quente) e CCE3 (tratamento com HCl). A Tabela 3.12 mostra a diferença de composições químicas das cinzas após tratamento químico, e verifica-se o aumento bastante significativo do óxido de silício (SiO_2) de 67,8% na CCE3 em comparação com as outras cinzas. Também foi identificado a redução do teor do óxido de potássio (K_2O), que através da extração pode proporcionar benefícios para reatividade do material, visto que o óxido alcalino pode gerar reações indesejáveis em uma matriz cimentícia.

Tabela 3.12 – Composição química (% por massa) da CCE. Adaptado (CORDEIRO e SALES, 2014).

Composição									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	K_2O	TiO_2	SO_3	PF
CCE1	56,2	22,1	6,1	-	0,2	7,4	1,1	2,3	4,4
CCE2	59,6	22,1	5,9	2,6	0,1	3,5	1,1	1,8	3,0
CCE3	67,8	23,1	4,0	-	-	2,0	1,1	1,6	2,6

3.3.3 Difração de raios X

A análise de difração de raios X é utilizada para avaliar a mineralogia dos materiais, através da determinação da estrutura. No caso dos materiais pozolânicos é essencial a análise, pois a sílica presente apresenta-se tanto na fase amorfa ou cristalina. Desta forma, quanto maior quantidade de sílica amorfa, mais reativo será amostra (PAYÁ., 2001).

De acordo com Nakanishi *et al.*,(2013), a composição mineralógica das CCE (*in natura*), CCEag (tratamento com água quente) e CCEhc (tratamento com ácido clorídrico) foram realizados por análise de difração de raios X. Na análise foram observados o aparecimento de fase amorfa entre os ângulos de Bragg (2θ) 20° e 40° . Também foram identificadas as fases cristalinas como cristobalita, quartzo e magnetita. O estudo ressaltou a presença de mais fases cristalina nas CCEag, atribuindo a isso a existência de nitrato de amônio, fosfato de magnésio, potássio, e óxido de cálcio. A Figura 3.14 apresenta os difratogramas das CCE.

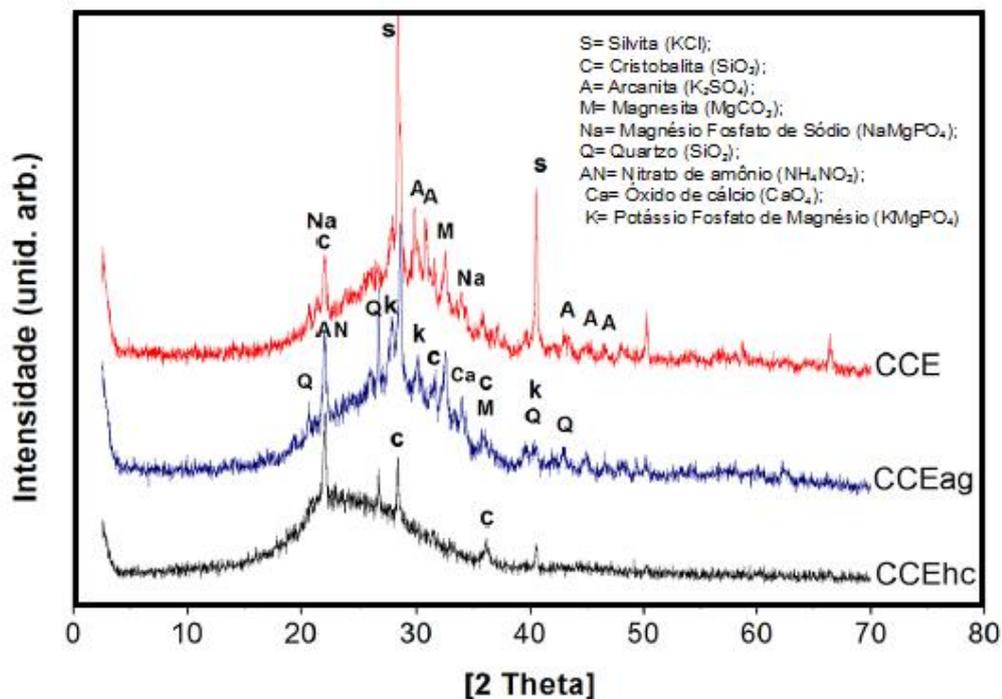


Figura 3.15 – Difração de raios X das CCE (cinza inicial), CCEag (cinza tratada com água quente) e CCEhc, (cinza tratada com ácido clorídrico). Adaptado de (NAKANISHI *et al.*, 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho foram realizadas pesquisas sobre o tema, e por conseguinte, foi escolhido o capim elefante. Após a coleta do capim elefante pôde-se fazer a seleção dos materiais (cimento e hidróxido de cálcio). Logo em seguida foram preparados os materiais para caracterização e a execução dos ensaios.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados no trabalho foram as cinzas de capim elefante cultivar Cameroon, hidróxido de cálcio e cimento Portland de alta resistência inicial – CPV- ARI. A colheita do capim Cameroon foi realizado no mês de maio de 2016, na fazenda Lagoas no Município de Divinópolis-MG. A escolha da espécie Cameroon ocorreu graças à disponibilidade na região, e foram coletadas manualmente as folhas das plantas com idades superiores a 150 dias. Segundo Marafon *et al.* (2014), o corte com idade de 150 dias do capim é o tempo suficiente para alcançar o porte adequado, devido ao seu rápido crescimento. O capim elefante adapta-se bem em qualquer tipo de solo e apresenta bom desempenho em diferentes condições climáticas. Dessa forma, por serem resistentes aos diversos fatores, são encontrados em todas as regiões em abundância para produção de biomassa em relação aos demais cultivares (COSTA *et al.*, 2004).

O cimento escolhido para ser utilizado nos ensaios foi o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V), que é um aglomerante hidráulico composto por maior parte de silicato de cálcio hidráulico(ABCP, 2002). De acordo com Sales (2014), o emprego do cimento CPV-ARI justifica-se pelo baixo teor de adições, o que possibilita minimizar as variáveis de análise. Também possuem alto teor de silicato tricálcico (C_3S), o que garante a disponibilidade de maior quantidade de hidróxido de cálcio, em menor duração de tempo para as reações pozolânicas.

4.2 Métodos

A primeira etapa para o desenvolvimento do trabalho foi a coleta e preparação do material, que passou pelo processo de secagem natural e artificial. Para identificar a temperatura ideal para a calcinação do material foi realizada a análise de termogravimetria. O objetivo da análise foi de encontrar a temperatura adequada sem comprometer o comportamento do material como pozolânico. Após a queima do capim em laboratório, o material foi submetido ao processo de moagem em moinho de bolas por 1 hora.

4.2.1 *Preparação do material*

O capim Cameroon foi coletado manualmente e picado com uma tesoura em pedaços menores. Conforme Nakanishi (2013), para obtenção da cinza, a separação estrutural da planta se faz necessário, pois existe um maior teor de sílica nas folhas, enquanto o de potássio é maior no colmo e bainha. Depois o material foi submetido à secagem ao sol por alguns dias e também passou pelo processo de secagem em estufa a 105°C por 24h, com a finalidade de reduzir a umidade excessiva.

4.2.2 *Termogravimetria (TG) do capim elefante*

A análise termogravimétrica do capim foi realizada no laboratório da Universidade Federal de Minas Gerais com a utilização do analisador termogravimétrico (TG) modelo TGA-50/51 da marca Shimadzu. As medidas foram realizadas na taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de nitrogênio de 50 ml/min, na temperatura ambiente até 1000°C. Foram utilizadas aproximadamente 6,00mg da amostra previamente preparadas e colocadas em cadinhos de alumina.

4.2.3 Queima do capim elefante

O resultado obtido na análise termogravimétrica e os dados relatados na literatura (CORDEIRO *et al.*, 2009; DWIVEDI *et al.*, 2006; SOARES *et al.*, 2014; SOARES *et al.*, 2016) indicaram que a queima do material na temperatura de 600°C produz cinzas com grande quantidade de sílica, sendo uma parte amorfa. Mediante os bons resultados dos estudos anteriores e da análise de TG, por esse motivo foi utilizada a temperatura de 600°C para calcinação do material.

Para a queima, foram pesados 1100g de capim e colocados por partes em uma fôrma de aço com baixo teor de carbono. Em sequência colocadas no forno mufla tipo FT 1300/40PC com taxa de aquecimento de 10°C/minutos. Foram utilizados dois patamares de queima na temperatura de 350°C por 3 horas e o segundo a 600°C por mais 3 horas. Segundo Tashima *et al.* (2012) a cinza com a queima na temperatura até 600°C e o tempo não superior a 6 horas, obtêm bons resultados, como a maior parte do carbono eliminado durante a calcinação.

4.2.4 Moagem das cinzas de capim elefante

Para moagem das cinzas utilizou-se o moinho de bolas no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. O tempo estabelecido para submeter às cinzas ao processo de moagem foi de 1 hora. O objetivo da moagem das cinzas depois da calcinação é para reduzir o tamanhos das partículas.

4.2.5 Confeção das amostras

Foram produzidas seis pastas com relação entre água e aglomerante de 0,5, sendo três com cimento CPV (matriz de referência) com idades para cura de 7, 28 e 90 dias. Foram também confeccionadas mais três amostras com 20% de cinzas de capim Cameroon e cimento. O procedimento de preparo das amostras foram a mistura dos componentes secos, e depois adição gradual de água e a

mistura novamente dos componentes. Após o preparo, as pastas foram conservadas em recipientes plásticos para o processo de cura .

4.2.6 Caracterização das cinzas

Composição química – FRX

As cinzas de capim elefante foram caracterizadas quanto à composição química por fluorescência de raios X e as análises foram realizadas pela empresa SGS-Geosol.

Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada para identificar fases presentes nas cinzas de capim elefante. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo PW 1710, equipado com câmara de textura, tubos de raios X cerâmicos. A potência de 4 kV, goniômetro PW-3020/00, com radiação Cu-K α e cristal monocromado de grafita. Foram realizadas varreduras com velocidade angular de 0,06°2 θ /s, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 4° até 90° 2 θ .

4.2.7 Ensaio para determinação da atividade pozolânica

A atividade pozolânica das cinzas de capim elefante foram determinadas por dois métodos: variação de condutividade elétrica e análise termogravimétrica (TG/DTA).

Variação de condutividade elétrica

O ensaio de variação de condutividade elétrica foi realizado para avaliar a atividade pozolânica das cinzas do capim elefante em uma solução insaturada de hidróxido de cálcio - Ca(OH)₂. O modelo adotado para avaliação da

pozolanicidade foi baseado no método de Luxán *et al.*(1989). Os instrumentos utilizados foram o agitador/aquecedor magnético da marca Lucadema e condutivímetro marca Digimed, modelo 13A1116. Nos ensaios foram utilizados frasco Erlenmeyer de plástico para a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diluída em água deionizada e mantida sob agitação em um prato na temperatura de 40°C. No primeiro ensaio adicionou-se 2g de hidróxido de cálcio em 200mL de água deionizada. Em sequência realizou-se a adição de água deionizada até completar 1 L e depois a solução foi passada pelo o processo de filtragem. Com a solução filtrada e mantida em agitação na temperatura de 40°C, foram adicionadas 5g de cinzas moídas. Entretanto, foi necessário realizar o segundo ensaio para verificar a influencia dos íons liberados na solução e a contribuição para condutividade. O ensaio foi realizado com 200 mL de água deionizada e 5g de cinzas de capim elefante e o monitoramento da solução para verificar a variação de condutividade (NAKANISHI, 2013).

Análises térmicas (TGA/DTA).

As análises de termogravimetria e térmica diferencial das pastas foram realizadas no departamento de química da UFMG. O objetivo do ensaio é de determinar a atividade pozolânicas das cinzas de capim elefante, e também quantificar o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas reações até 90 dias de hidratação das pastas. De acordo Dweck *et al.* (1999), com a realização do ensaio é possível verificar o processo de hidratação e o percentual de hidróxido de cálcio consumido nas pastas. O equipamento utilizado foi o analisador termogravimétrico DTG60H marca Shimadzu, usou-se o cadinho de alumina e sob as seguintes condições de análise: razão de aquecimento de 10°C/min até 1000°C e sob vazão de nitrogênio de 30ml/min⁻¹. Para realização das análises foram utilizadas aproximadamente 7 mg das amostras que foram moídas em um moinho de bola com câmara fechada. Após a moagem, as amostras foram passadas em uma peneira com abertura 0,075mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Termogravimetria (TG) do capim elefante

A Figura 5.1 mostra a curva de TG do capim elefante. Foi observada uma perda de massa de 8,34%, até a temperatura próxima de 100°C, decorrente da água eliminada. Com relação à faixa de temperatura entre 100° e 600°C, foi observado que o material apresentou uma perda contínua de massa de 69,52% referente à eliminação de substâncias voláteis e a matéria orgânica (carbono). Sendo assim, não foram observados perda de massa à temperatura acima de 600°C, isso sugere que as reações de decomposição do material foram completas (CORDEIRO *et al.*, 2009).

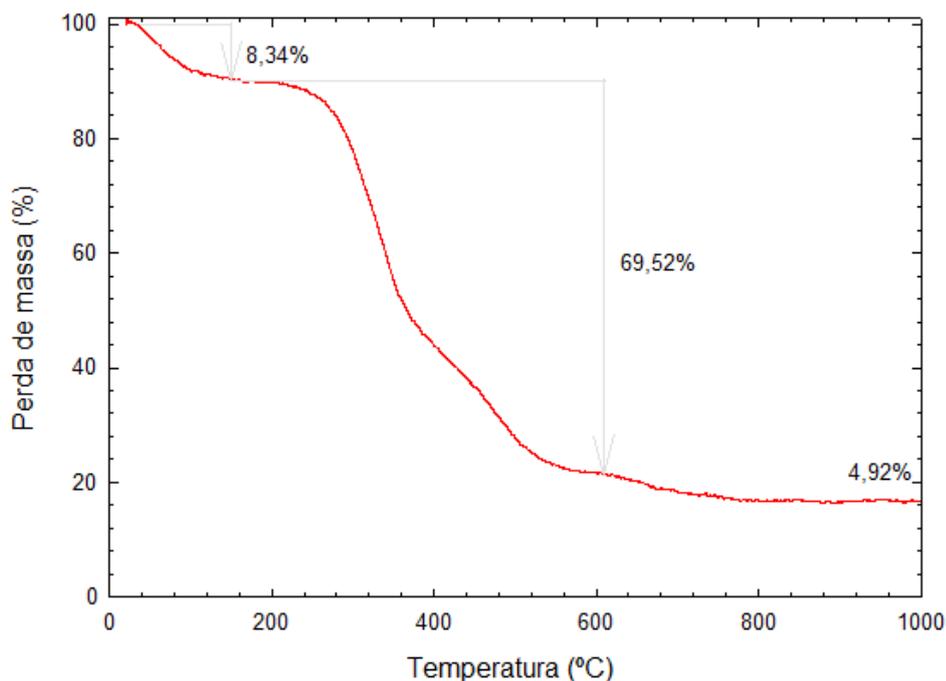


Figura 5.1- Curva termogravimétrica do capim elefante cameroon (CCE)

O Capim Cameroon possui propriedades similares às encontradas no capim elefante pesquisado por (CORDEIRO e SALES, 2016), com os valores de composição de umidade 8,34%, materiais voláteis 69,52%, carbono fixo 17,22% e cinzas 4,92%.

5.2 Caracterização das cinzas

Na Tabela 5.1 são apresentados dados da composição química do cimento Portland CPV utilizado para a produção das pastas. Os resultados obtidos refletem que a composição está de acordo com a NBR 5733/1991.

Tabela 5.1 – Composição química do cimento – CPV- ARI (SALES *et al.*, 2014).

Ensaio	Sigla	NBR 5733/1991 -Limites (%massa)	Resultados
Resíduos Insolúvel	RI	≤1,0	1,00
Perda ao Fogo	PF	≤4,5	3,50
Óxido de magnésio	MgO	≤6,5	2,43
Trióxido de enxofre			
Quando C3A do clínquer <8%	SO3	≤3,5	2,60
Quando C3A do clínquer >8%		≤4,5	-
Óxido de silício	SiO2	-	24,59
Óxido de alumínio	Al2O3	-	7,19
Óxido de cálcio	CaO	-	56,47
Anidrido Carbônico	CO2	≤3,0	2,74

Fluorescência de Raios-X

A Tabela 5.2 mostra a composição química da cinza do capim elefante. Observe-se o somatório dos óxidos de (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) estão acima de 50% conforme exigido pela NBR12653 (2014) para que as cinzas sejam consideradas como material pozolânico. Com relação à perda ao fogo, o máximo permitido é de 6%, sendo assim, a cinza capim não atendeu o requisito estabelecido pela norma. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), os materiais pozolânicos devem apresentar teor máximo de álcalis de 1,5%, porém a CCEC se encontra superior ao estabelecido pela norma.

Tabela 5.2 – Composição química e perda ao fogo das cinzas de capim-elefante.

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Cl	PF
(%)	48,6	0,88	1,02	17,3	0,47	0,12	6,47	<0,1	7,31	5,95	0,15	8,67

Difração de Raios X

Segundo afirma Nakanishi et al. (2014), as cinzas de capim elafante apresentam uma alta concentração de potássio, pois fazem parte da estrutura da planta. O inconveniente da cinza Cameroon in natura analisada em questão é uma concentração maior dos íons alcalinos que podem ocasionar a reação álcali-agregados no concreto. Essa reação pode formar produtos expansivos que tornam o concreto mais suscetível a ataque do meio ambiente reduzindo sua durabilidade.

Porém, realizar o tratamento do capim elefante em uma escala maior principalmente com ácido clorídrico, talvez seja inviável do ponto de vista ambiental e financeiro. Para Sales (2012) e Nakanishi (2013) mesmo com a realização do tratamento do capim elefante e com aumento da quantidade de teor óxido de silício e a redução do teor de potássio e outros íons contaminantes. Contudo, as autoras justificaram em suas pesquisas que apesar do aumento da atividade pozolânica das cinzas, o ganho de reatividade não foi significativo a ponto de justificar a realização dos pré tratamentos que envolvem custos adicionais e geração de novos resíduos que podem prejudicar o meio ambiente.

A Figura 5.2 mostra a composição mineralógica da cinza com presença de dois picos de Silvita (KCl) dos ângulos de Bragg (2θ) entre 20° e 40°. Os picos de cloreto de potássio ou Silvita foram encontrado também na difração de raios X de cinzas de capim elefante de SALES (2012); SILVA (2013); NAKANISHI (2013). Nos resultados da difração de raios X das pesquisadoras também apresentaram outros íons contaminantes como alta presença de quartzo atribuída à contaminação do solo. Porém, na cinzas de capim Cameroon não foi identificado quartzo. Já em relação a alta concentração do composto de cloreto de potássio

pode ser atribuído a fertilização para aumentar o desempenho do capim elefante como alimento para gado.

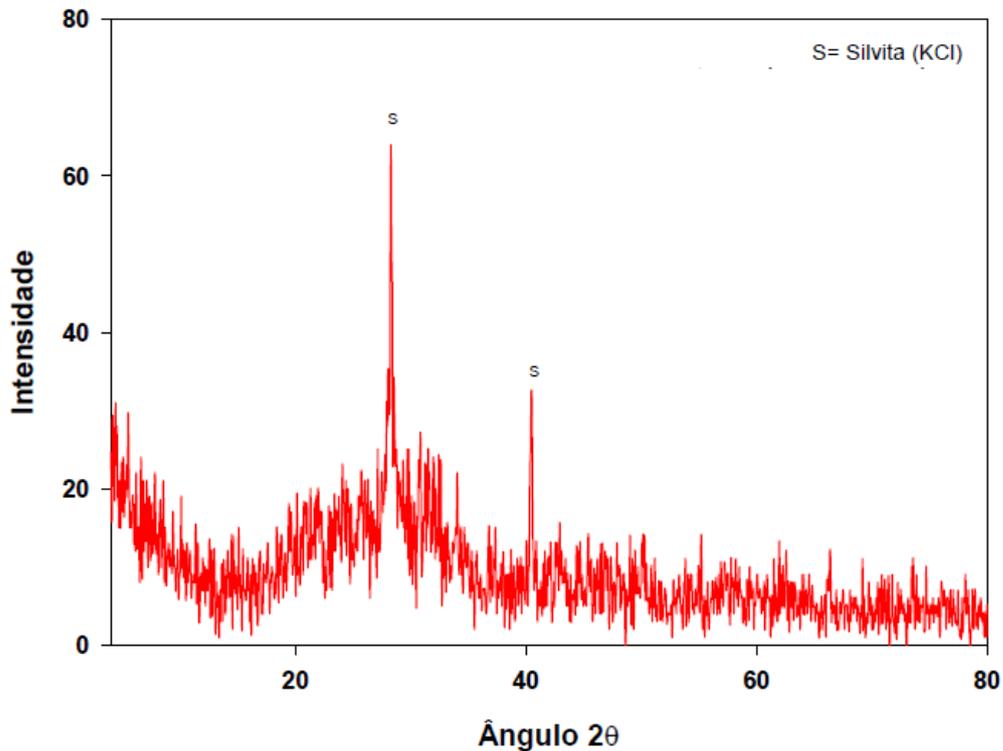


Figura 5.2 - Difratograma de raio-X da cinza de capim-elefante Cameroon.

5.3 Ensaio para determinação da atividade pozolânica das cinzas

5.3.1 Condutividade elétrica das cinzas

Na pesquisa foi realizado o método proposto por Luxán *et al.* (1989a) para avaliar a pozolanicidade das cinzas de capim elefante. O procedimento experimental adotado mediu a variação de condutividade elétrica de dois sistemas CH/CCEC e cinza pura sob as mesmas condições de ensaio. A Figura 5.3. mostra as curvas CH/CCEC cinza pura e a diferença realizada dos dois sistemas. Na curva CH/CCEC, a condutividade elétrica aumentou subitamente devido a presença de íons K^+ contribuindo para o aumento da condutividade, e assim não retratou a proposta do ensaio de Luxán (1998a) que é o decréscimo da condutividade para material pozolânico. A curva cinza pura com água deionizada

apresentou o valor inicial próximo de zero (condutividade elétrica da água deionizada), mas aumentou com o tempo. Isso mostra que houve dissociação de íons provenientes da cinza. Atráves da curva da diferença entre (CH/CCEC) e (cinza pura e água), foi observado que ocorreu o início da condutividade elétrica, pois houve um leve decréscimo, e diminuindo com o passar do tempo.

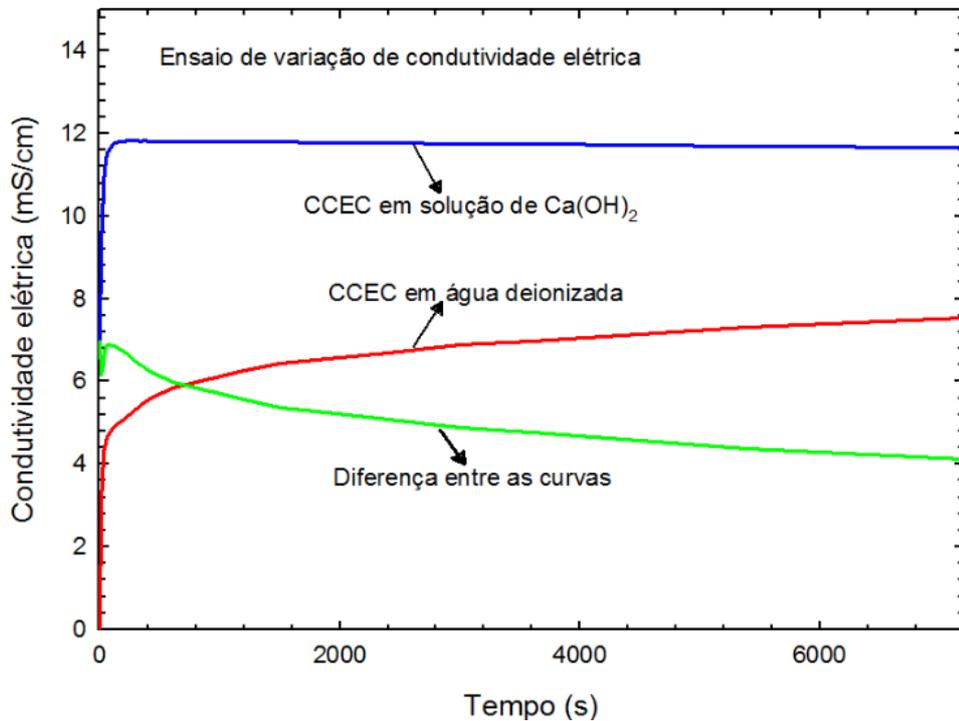


Figura 5.3 – Ensaio de variação de condutividade elétrica (mS/cm) no sistema Ca(OH)₂ e adição de cinzas versus tempo.

O método de Luxán *et al* (1989a) é útil para avaliar a atividade pozolânica de materiais que não apresentam contaminantes. Porém, quando se realiza o ensaio em materiais como as cinzas de capim elefante que tem alto teor de íons que interfere nos resultados da variação de condutividade elétrica da solução. Isto pode ocorrer devido a nucleação que íons alcalinos K⁺, Mg⁺ e Ca⁺ são atraídos para a superfície das partículas. Sendo assim, interferindo para ocorrência da reação entre os íons cálcio e a sílica amorfa, e principalmente levando em consideração o prazo curto de dois minutos para ocorrer a reação pozolânico (CORDEIRO e SALES, 2015). A variação da condutividade de cinza foi de aproximadamente 3 mS/cm, após duas horas de ensaio. A queda da

condutividade ocorreu devido às reações pozolânicas entre a cinza e o Ca(OH)_2 , formando produtos hidratados insolúveis.

5.3.2 Análises térmicas (TG/DTA)

De acordo com Janotka (2000), a reação de hidratação do cimento consiste na formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além de outros hidratados e do hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 . Os produtos são formados a partir da reação dos compostos do cimento (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) com a água.

A partir das curvas de TG/DTA, foram obtidas as perdas de massa estimadas dos compostos de hidratação do cimento, conforme método descrito por (DWECK *et al.*, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2006; HOPPE, 2008; BRYAN E DAY, 1983). Nos gráficos de análises térmicas (TG/DTA) das amostras de cimento pôde-se observar três eventos de perda de massa, o primeiro evento ocorre entre a temperatura 30° a 200°C e corresponde à desidratação dos compostos silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e etringita e monossulfato de cálcio hidratado (C_4AH_{13}). O segundo está entre a temperatura (390°- 450°C), é referente à decomposição do hidróxido de cálcio. O último evento ocorre à 690°C e está relacionado à decomposição do carbonato de cálcio.

A Figura 5.4 apresenta as curvas (TG/DTA) das pastas de referência - cimento CPV nas idades de 7, 28 e 90 dias de hidratação. A perda de massa inicial correspondente entre a temperatura de 30° a 200°C se refere a eliminação da água livre e da água associada ao C-S-H. De acordo com Vedalakshmi *et al.* (2008), a temperatura de desidratação do C-S-H e outros hidratados pode variar conforme a relação molares de Ca/Si disponível na pasta de cimento. A perda de massa entre 390°C e 450°C corresponde a desidratação do hidróxido de cálcio com a liberação de água. A decomposição do carbonato de cálcio ocorreu entre a temperatura de 620°C a 690°C, e verificou a liberação do anidrido de carbono. Também pode-se observar que a perda de massa do CaCO_3 foi próxima a 5%, não indicando carbonatação significativa das amostras.

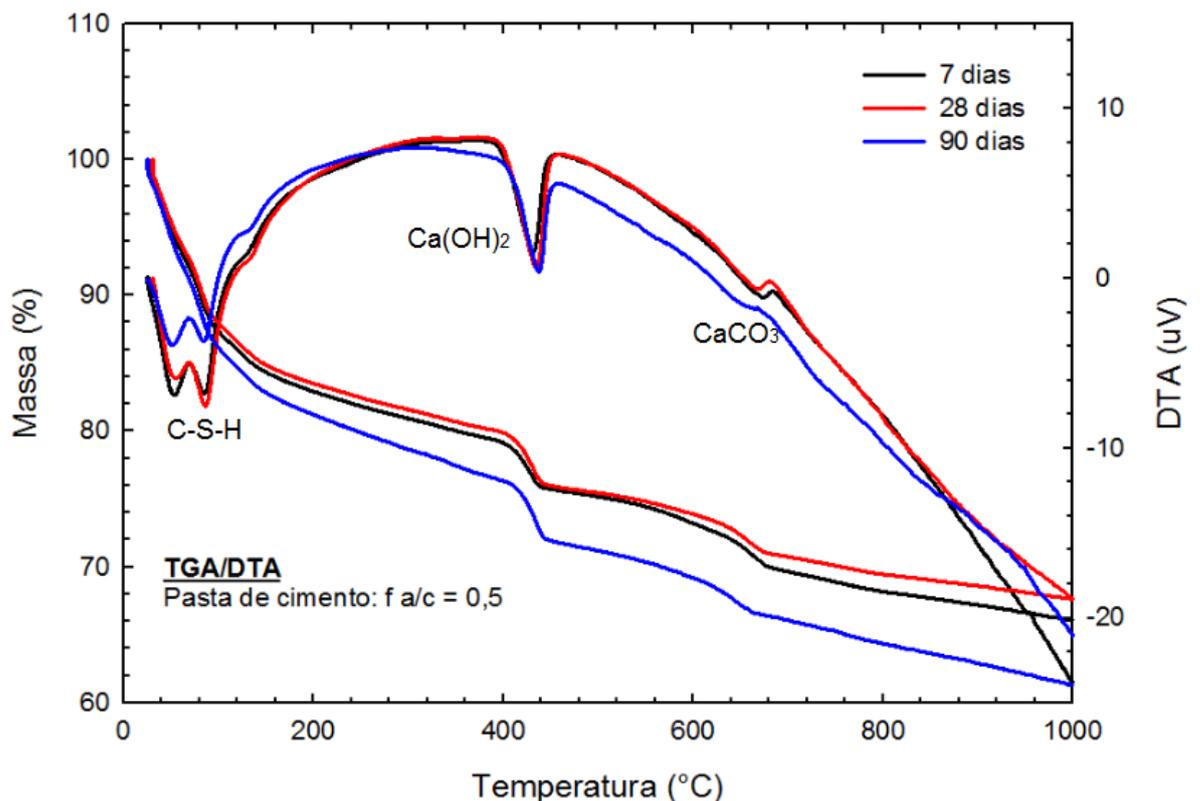


Figura 5.4 – As Curvas (TG/DTA) das pastas CPV - ARI com 7, 28 e 90 dias de hidratação.

A Figura 5.5 apresenta as curvas das amostras de cimento CPV com 20% de substituição parcial de cinzas de capim elefante com 7, 28 e 90 dias de idade. Nas curvas pôde-se observar que as perdas de massa dos compostos aconteceram entre as faixas de temperaturas similares com as pastas de referência. Na curva DTA da decomposição do hidróxido de cálcio da amostra de cimento CPV com 20% de substituição de cinzas de capim elefante foi observado uma leve diminuição do pico em idades mais avançadas. De acordo com Hoppe (2008) a diminuição do pico mostra a evolução no consumo do hidróxido de cálcio pela pozolana em idades mais tardias.

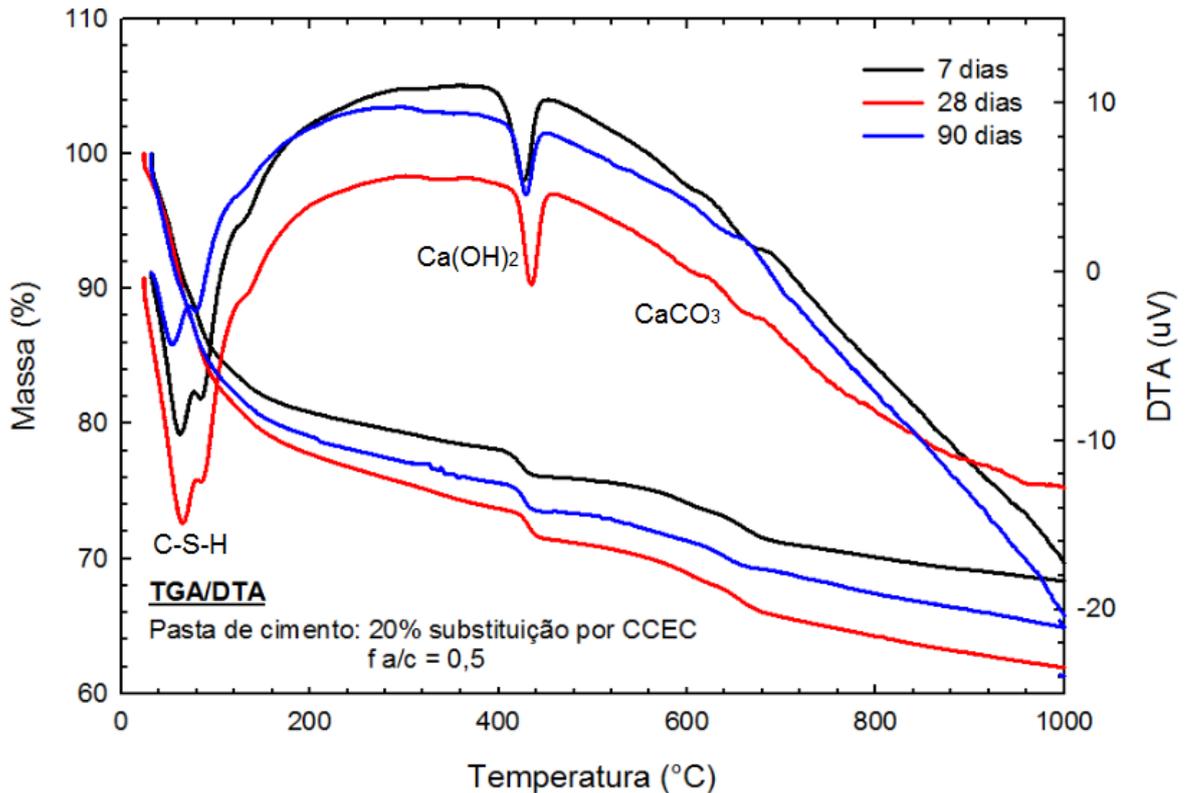


Figura 5.5 – As Curvas (TG/DTA) das pastas CPV – ARI com substituição parcial de 20% de cinzas de capim elefante com 7, 28 e 90 dias de hidratação.

Segundo Bakolas et al. (2006) verifica-se que os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) tendem a aumentar ao longo do tempo na reação pozolânica. Isso pode ser atribuído ao consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica para produção do C-S-H.

Ao se analisar as curvas de termogravimetria e análise térmica diferencial das pastas de referência na Figura 5.4, e compará-la com a Figura 5.5 do cimento com substituição parcial de cinzas de capim elefante. Pôde-se verificar que nas curvas das pastas com cinzas a portlandita consumida pela reação pozolânica em geral, tende a aumentar com idade. Também foi observado nas curvas de (TG/DTA) das pastas que não se verificou a ocorrência da carbonatação, já que as perdas de massa do carbonato de cálcio foram inferiores a 5%.

Análise integrada dos resultados de termogravimetria

Segundo Verdalakshmi *et al.* (2008), na análise de TG é possível verificar o processo de perda da massa que pode ser medido entre a temperatura inicial e final da decomposição de um material. Ainda os autores citam a importância das curvas TG/DTA que possibilitam o acompanhamento da evolução da hidratação das pastas ao longo do tempo, além de analisar a hipótese de pozolanicidade de uma amostra por quantificação do consumo do hidróxido de cálcio para produção de C-S-H.

Com base na curva de TG e o conhecimento da etapa de decomposição do composto presente na hidratação do cimento, pode-se realizar os cálculos de percentagem da perda de massa. Além disso, foi estimado o teor de hidróxido de cálcio e de água liberada nos hidratos, e a porcentagem do dióxido de carbono liberado do carbonato de cálcio (HOPPE, 2008). Para realização do cálculo utilizou-se as massas molares do hidróxido de cálcio e de água, conforme a Equação 5.1.

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \text{H}_2\text{O}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{74 \cdot 18}{18} = 4,11 \cdot 3,62 = 14,88\% \quad 5.1$$

Em que: $M_{\text{H}_2\text{O}}$

18

Ca(OH)_2 - Teor de hidróxido de cálcio(%);

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ - Massa molar do hidróxido de cálcio;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ - Massa molar da água;

H_2O - Perda de massa de água referente à decomposição do Ca(OH)_2 (%).

Logo, o cimento CPV-ARI, após 7 dias de hidratação, produziu aproximadamente 14,88% de hidróxido de cálcio (HOPPE, 2008). Para o teor de carbonato de cálcio no cimento foi realizado cálculo similar ao teor de portlandita, conforme a equação 5.2

$$\text{CaCO}_3 = \frac{M_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{100 \cdot 44}{44} = 2,27 \cdot 2,57 = 5,83\% \quad 5.2$$

De modo que:

CaCO_3 - Teor de carbonato de cálcio(%);

M_{CaCO_3} - Massa molar do carbonato de cálcio;

M_{CO_2} - Massa molar do anidrido carbônico;

CO_2 - Perda de massa referente à decomposição do CaCO_3 (%).

Segundo Taylor (1997) com a evolução da hidratação do cimento aumenta-se os teores de água quimicamente combinada como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e outras fases de hidratos. Ainda ressalta Taylor (1997) a importância de recalcular a perda de massa para a base não voláteis do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , já que a evolução das reações resultam em perda de massa crescente com relação ao tempo, e por conseguinte, redução da massa residual. O fator de correção é obtido pela equação 5.6.

Onde,

$$\text{FC} = \frac{100}{100 - (\text{total de produtos liberados})}$$

FC – Fator de correção da perda de massa

De acordo com DWECK *et al.*(2013) a correção de perda de massa dos resultados encontrados pelas análises termogravimétricas tem como propósito a comparação de produtos hidratados de amostras com diferentes idade de hidratação e substituição parcial. Os autores ainda afirmam que a análise da perda real de massa das amostras em função das variáveis não pode ser calculadas com base na comparação direta entre as curvas termogravimétricas. Sendo assim, que o método utilizado propõe que a perda de massa das amostras é calculada na base da massa de cimento inicial da amostra. A Tabela 5.3 apresenta a perda de massa dos compostos químicos relativa à evolução da hidratação do cimento.

Tabela 5.3 – Perda de massa da pasta de cimento CPV- ARI, na relação a/c = 0,5.

Faixas de temperatura de perda de massa (°C)							
Idade de hidratação	30 - 200		390 - 460		600 - 690		30 - 690
	C-S-H	Perda de massa H ₂ O (%)	Ca(OH) ₂	Perda de massa H ₂ O (%)	CaCO ₃	Perda de massa CO ₂ (%)	Perda de massa total (%)
7 dias		11,90		3,62		2,57	18,09
28 dias		10,61		4,00		2,55	17,16
90 dias	14,76	4,45	2,47	21,68			

A Tabela 5.4 apresenta a perda de massa dos compostos químicos relativo à evolução da hidratação do cimento com substituição parcial de cinzas de capim elefante Cameroon - CCEC.

Tabela 5.4 – Perda de massa da pasta 80% cimento CPV-ARI e 20% de CCEC, na relação a/c = 0,5.

Faixas de temperatura de perda de massa (°C)							
Idade de hidratação	30 - 200		390 - 460		600 - 690		30 - 690
	C-S-H	Perda de massa H ₂ O (%)	Ca(OH) ₂	Perda de massa H ₂ O (%)	CaCO ₃	Perda de massa CO ₂ (%)	Perda de massa total (%)
7 dias		14,82		4,42		3,14	22,38
28 dias		17,81		4,83		3,08	25,72
90 dias	17,06	5,68	3,15	25,89			

Na realização da análise termogravimétrica foi verificado a avaliação da atividade pozolânica das cinzas de capim elefante e pode-se estimar o teor remanescente de hidróxido de cálcio nas pastas. O controle sobre o teor de hidróxido de cálcio, é diretamente ligada a preocupação com ação da carbonatação nas pastas. O uso de adição pozolânica pode ocorrer o consumo parcial ou total da portlandita com a diminuição do pH da solução dos poros (ZHANG *et al.*, 2000). Essa reação pozolânica ocorre com o consumo do hidróxido de cálcio e pode ocasionar uma menor reserva alcalina, e assim a matriz do concreto se torna mais vulnerável à carbonatação.

Na tabela 5.5 mostram os valores que sofreram correções a fim de interpretar melhor os resultados referente ao teor de hidróxido de cálcio das pastas de cimento CPV-ARI e das pastas de cimento com substituição parcial de cinzas de capim elefante Cameroon.

Tabela 5.5 – Teor de hidróxido de cálcio das pastas de cimento CPV-ARI e das pastas de pasta 80% cimento CPV-ARI e 20% de CCEC. relação a/c = 0,5.

Idade de hidratação	CPV-ARI		80%CPV+20% CCEC		CORREÇÃO	CPV-ARI		80%CPV+20% CCEC	
	Ca(OH) ₂		Ca(OH) ₂			Ca(OH) ₂		Ca(OH) ₂	
7 dias		14,88		8,55			18,16		10,56
28 dias		16,44		8,75			19,85		11,26
90 dias		18,29		8,22			23,35		10,38

Ao analisar os resultados na Tabela 5.5 pode se verificar a diminuição do teor de portlandita nas pastas com cinzas em relação às pastas de referência. Porém, cabe lembrar que a substituição parcial das cinzas visam a diminuição do cimento, e conseqüentemente a disponibilidade do hidróxido de cálcio para ser consumido pela adição pozolânica. Também pode-se verificar a diferença entre as pastas de referência, que o cimento, ao se hidratar, produz portlandita como subproduto da reação, enquanto as pastas com cinzas o consome, e caracterizando assim, a atividade pozolânica (HOPPE,2008).

De um modo geral, quanto maior a presença de portlandita (CaOH)₂ proveniente da hidratação do cimento, maior será a quantidades de hidratos e, como resultado, maior será o consumo de hidróxido de cálcio (BIERNACKI, WILLINAS, STUTZMAN, 2001; SAEKI, MONTEIRO, 2005).

De acordo Taylor (1997) na produção das pastas e do processo de moagem, em atmosfera ambiente pode ocorrer a carbonatação das pastas em pó. Para tanto foi necessário comparar os percentuais de perda de massa corrigidos na base de não voláteis referentes ao carbonato de cálcio ao longo do tempo de hidratação para verificar a ocorrência da carbonatação.

Na tabela 5.6 mostram os resultados que sofreram correções a fim de interpretar melhor os resultados referente ao teor de hidróxido de cálcio das pastas de cimento CPV-ARI e das pastas de cimento com substituição parcial de cinzas de capim elefante Cameroon.

Tabela 5.6 – Teor de carbonato de cálcio das pastas de cimento CPV-ARI e das pastas de pasta 80% cimento CPV-ARI e 20% de CCEC. relação a/c = 0,5.

Idade de hidratação	CPV-ARI		80%CPV+20% CCEC		CORREÇÃO	CPV-ARI		80%CPV+20% CCEC	
	CaCO ₃		CaCO ₃			CaCO ₃		CaCO ₃	
7 dias		5,83		4,90			7,12		6,06
28 dias	CaCO ₃	5,79	CaCO ₃	5,24		CaCO ₃	6,99	CaCO ₃	6,74
90 dias		5,61		4,04			7,16		5,10

Segundo Roszczynialski (2002) a quantificação do Ca(OH)₂ consumido verificado por termogravimetria resulta na quantidade consumida pela reação pozolânica e pela carbonatação. Portanto, conforme Tabela 5.6 os teores de carbonato de cálcio foram diminuindo ao longo da hidratação do cimento. Portanto, foi verificado a ausência da carbonatação nas pastas de referência e de cimento com cinzas. Portanto, pôde-se observar que não houve carbonatação das pastas de referência e de cimento com cinzas de capim elefante. Também verificou-se a diminuição do teor de hidróxido de cálcio nas pastas de cimento com cinzas de capim elefante Cameroon – (CCEC). Sendo assim, avaliado de forma integrada os resultados se notou que as cinzas de capim apresentam atividade pozolânica, devido ao consumo da portlandita para formação do silicato de cálcio hidratado.

De acordo com Neville (2015) a carbonatação do concreto ocorre com a reação do hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento com gás carbônico em presença de umidade. Diante disso foram realizadas duas observações em relação à substituição parcial do cimento pelas cinzas de capim elefante. A Figura 5.6 apresenta essa relação de teor de massa de hidróxido de cálcio das pastas de referência e de cimento com substituição parcial de cinzas. Já na Figura 5.7 mostra a relação do teor de massa do carbonato de cálcio das pastas de referência e de cimento com substituição parcial de cinzas de capim elefante.

Em virtude da substituição parcial do cimento pelas cinzas de capim, a sílica presente no material reage com o Ca(OH)_2 , e assim consumindo a portlandita. Essa reação pozolânica resulta em uma diminuição do teor de hidróxido de cálcio na pasta de cimento endurecida, e desta forma sendo necessária uma quantidade menor de dióxido de carbono para remoção de todo o hidróxido de cálcio pela produção de carbonato de cálcio. Porém, conclui-se que a presença da cinzas de capim elefante não resultou em uma maior velocidade de carbonatação. Segundo Neville (2015) pode ocorrer outro efeito da reação entre o material pozolânico e o hidróxido de cálcio, esse processo resulta em uma pasta de cimento endurecida com estrutura mais densa, de modo que a difusividade é diminuída e a carbonatação é abrandada.

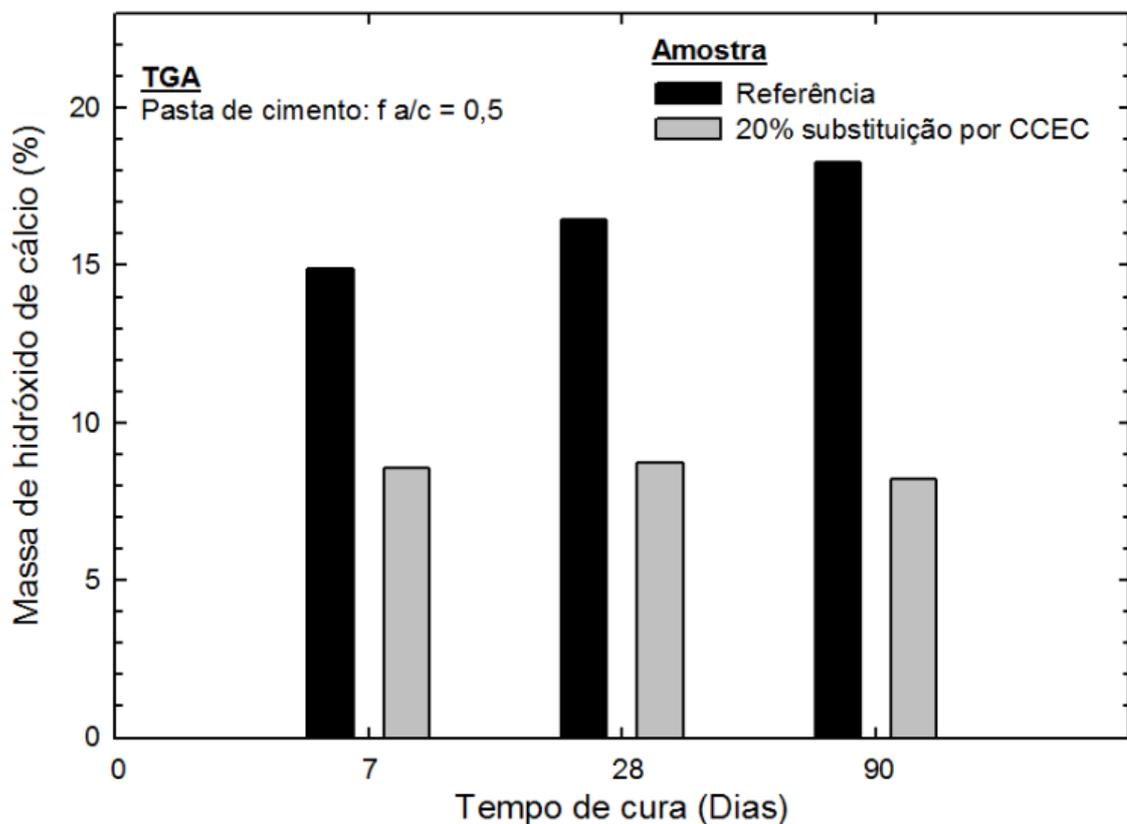


Figura 5.6 – Massa de hidróxido de cálcio das pastas de referência e pastas de 80% CPV + 20% CCEC.

Um aspecto observado é que o processo de cura das pastas foram eficientes, pois não houve aumento do teor de carbonato de cálcio, e sim a redução desse

composto principalmente em idades mais avançadas em todas as pastas tanto de cimento, quanto de cimento com cinzas de capim elefante conforme apresentado na Figura 5.7.

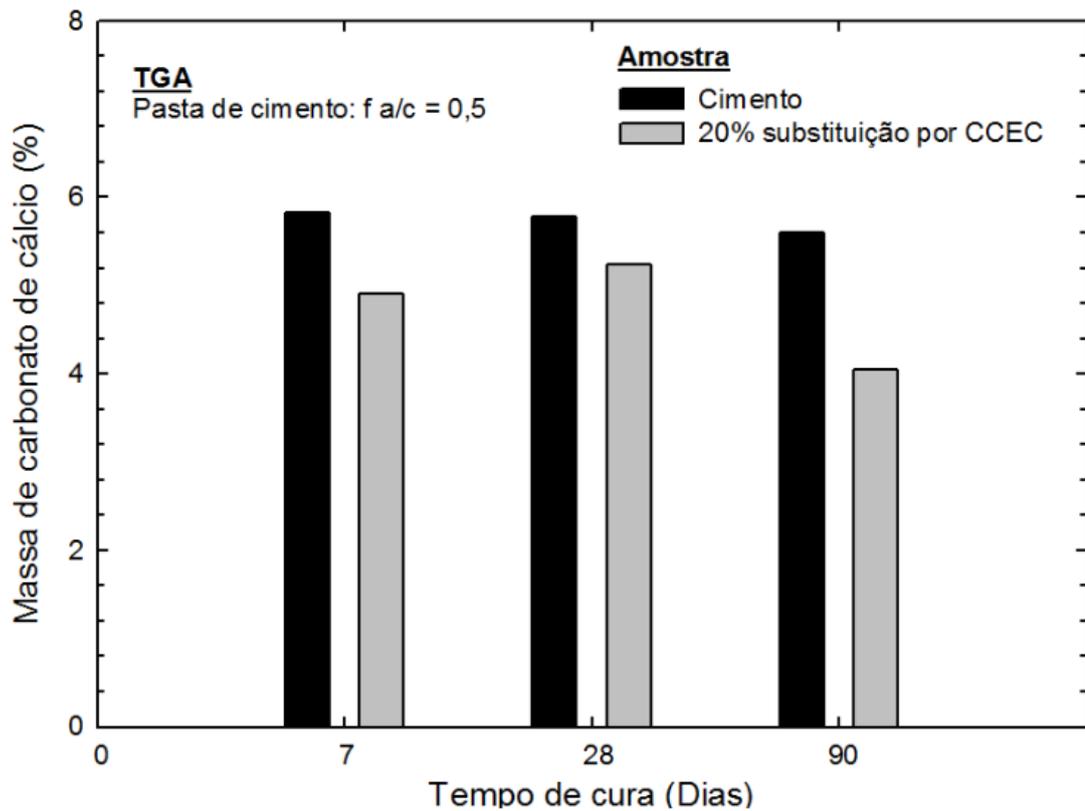


Figura 5.7 – Massa de carbonato de cálcio das pastas de referência e pastas de 80% CPV + 20% CCEC.

6. CONCLUSÃO

O objetivo da realização da termogravimetria do capim elefante foi de encontrar a temperatura adequada a fim de obter um material com reatividade. Sendo assim, a temperatura de 600°C indicada no ensaio foi a ideal para queima do capim elefante. Já que, pode-se verificar na caracterização de fluorescência de raios X que as cinzas Cameroon, a princípio, possui composição química apropriada. Visto que, possui teores adequados de óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) superior a 50% como preconiza a NBR 12653 (2014) para ser classificada como material pozolânico. Ainda foram observados alto teor de íons de potássio, cálcio, magnésio, fósforo e perda ao fogo.

Na difração de raios X pode ser verificado que o material encontra-se em estado amorfo, e além disso, observou-se picos de Silvita. Contudo, apesar de não ter sido realizado o tratamento das cinzas para redução dos teores dos íons contaminantes, mesmo assim, o material se apresentou pozolânico. O inconveniente das cinzas com alto teor de íons metálicos é que podem reagir quimicamente com os agregados para formar a reação álcali-agregado. Essa reação pode formar produtos expansivos que tornam o concreto mais suscetível ao ataque do meio ambiente reduzindo sua durabilidade. Sendo assim, o uso das cinzas de capim elefante com o alto teor de íons metálicos não é indicado para fabricação de concreto.

Através do ensaio de condutividade elétrica se pode verificar que as cinzas de capim elefante apresentou atividade pozolânica. Com os resultados das análises térmicas (TG/DTA) das pastas formadas por cimento e cinza Cameroon observou-se a formação de produtos hidratados, e especialmente em idades mais avançadas de hidratação que apresentou o maior consumo de hidróxido de cálcio para produção de C-S-H. Além disso, também foi verificada a eficiência do processo de cura, já que não houve carbonatação das pastas.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP. Uma breve história do cimento Portland. Associação Brasileira de Cimento Portland, 2013. Disponível em: <www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>. Acesso em: 10 maio 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5736**: cimento Portland comum. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

_____. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. p8.

_____. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 6p.

_____. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. 4p.

_____. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cal aos 7 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 4p.

_____. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. 5p.

AL-KHALAF, M.; YOUSIFT, H. A. Use of rice husk ash in concrete. **The Internayional Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v.6, 1984. p. 241-248.

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM. M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v.56, 2014. p.32-45.

BAKOLAS, A.; BISCONTIN, G.; MOROPOUOU, A.; ZENDRI, E. Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis. **Thermochemica Acta**, v. 321, 1998. P.151-160.

BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. Progress in bioethanol processing. **ScienceDirect**, v.34, 2008. 551–573.

BENEZET J.C.; BENHASSAINE A. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. **Powder Technology**, v.103, 1999. p.26-29.

BIERNACKI, J.J. WILLIAMS, P.J. STUTZMAN, PE. Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash. **ACI Materials Journal**, v. 94, 2001, p.340 – 349.

BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; AQUINO, F.M., FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A.F., BARROS, J.M.F.; FONTES, M. S. B. F. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.115, n.2, 2014. p.1915-1920.

BRAGA, R.M. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para doxigenação em bio-óleo**. 2012. 46 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BRYAN, K.M e DAY, R.L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and concrete research**, v.18, 1988 p. 301-310.

BUI, D. **Rice husk ash as a mineral admixture for high performance concrete**, PhD thesis. Delft University Press, Delft, 2001, p.144.

CHAVES, M.R.M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de ions metálicos**. 2008. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

COOK, D. J. Rice husk ash. In: Swamy, R. N. (ed), Concrete technology and design. **Cement Replacement materials**, v.3, 1986.

CORDEIRO, G. C. **Utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C; FILHO, R. D. T; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Quim. Nova**, v. 32, 2009. p. 82-86.

CORDEIRO, G. C; FILHO, R. D. T; FAIRBAIRN, E. M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures**, v.42, 2009. p. 983-992.

CORDEIRO, G.C; SALES, C.P. A.Pozzolanic activity of elephant grass ash and its influence on the mechanical properties of concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, 2015. p. 331- 336.

CORDEIRO, G.C; SALES, C.P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement & Concrete Composites**, v. 73, 2016. p. 94 - 104.

CORDEIRO, G. C; FILHO, R. D. T; FAIRBAIRN, E. M. R. Fairbairn, Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash, *Constr. Build. Mater*, v.23, 2009. p.3301-3303.

COSER, A.C.; MARTINS, C.E.; DERESZ, F. **Capim-elefante: formas de uso na alimentação animal**. Embrapa Gado de Leite. Juiz de Fora: 2000. 27p.

COSTA, B. M.; RIBEIRO, D. E.; COSTA, J. A.; BRAS, R. Influência do Método e Tempo de Armazenamento de Colmos de Capim-cameroon no seu Perfilamento e Produção de Matéria Seca. **Zootec.**, v.33, n.2, p.277-281, 2004

COUTINHO, A. S.; GONÇALVES, A. **Fabrico e propriedades do betão**. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1997.

DELLA, V. P. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. 2001. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DWECK J.; FERREIRA DA SILVA P.F.; BÜCHLER P.M.; CARTLEDGE, F.K. Study by thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v.69, 2002, p.179 –186.

DWECK J, MELCHERT, M.B.; VIANA, M.M.; BÜCHLER, P.M.; CARTLEDGE, F.K. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v.113, 2013, p.1481 –1490.

DWIVEDI, V. N.; SINGH, N. P.; DAS, S. S.; SINGH, N. B. A new pozzolanic material for cement industry: bamboo leaf ash. **International Journal of Physical Sciences**, v. 1, n. 3, 2006. p. 106-111.

FREITAS, C.P. **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de campos dos goytacazes para uso na construção civil**. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FONTOURA, C.F.; BRANDÃO, L.E.; GOMES, L.L. Elephant grass biorefineries: towards a cleaner Brazilian energy matrix. **Journal of cleaner production**, v. 96, 2015. p.85-93.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL , K..Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 29, 2007. p. 515–524.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação de atividade pozolânica**. 1999. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,1999.

GUZMÁN, A.; GUTIÉRREZ, C.; AMIGÓ, V.; GUTIÉRREZ, R. M.; DELVASTO, S. Valoración puzolánica de la hoja de la caña de azúcar Pozzolanic evaluation of the sugar cane leaf. **Materiales de Construcción**, v. 61, 2011. p.213-225.

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

HOPPE FILHO. J.: **Sistema cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concretos**. 2008. 318 f. Tese (Doutorado em engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo , 2008.

JANOTKA, I. Hydration of the cement paste with Na₂CO₃ addition. **Ceramics**, v.45, 2001, p.16-23.

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

MARAFON, A. C.; CÂMARA, T. M. M.; SANTIAGO, A.D.; RANGEL, J. H. A. Potencial de produção de biomassa de clones de capim-elefante com fins energéticos na região dos Tabuleiros Costeiros. **RenovEnergia'14, Energias Revováveis e Transição Energética**, v.36, p. 1-3, Maceió, 2014.

MASSAZZA, F. Pozzolanic cements. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, n.4, 1994. p.185 - 214.

MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E. Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal usando Difração de Raios X. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 3, 2015. p.19-29.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. **Concreto microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 782p.

NAIR, D. G.;FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A.i A.K.; KENTGENS, A. P.M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, 2008. p. 861- 869.

NAKANISHI, E. Y. **Cinza residual da queima de biomassa do capim elefante (Pennisetum purpureum) como material pozolânico substituto do cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biosistemas) – Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2013.

NAKANISHI, E. Y. I.; COCINÃ, E.V.; SANTOS, S.F.; RODRIGUES, M.S.; PINTO, P.S.; JUNIOR, H.S. Tratamentos térmico e químico para remoção de óxidos alcalinos de cinzas de capim elefante. **Química Nova**, v.37, 2014. p. 766-769.

NAKANISHI, E. Y. I.; FRIAS, M.; RAMÍREZ, S.M.; SANTOS, S.F.; RODRIGUES, M.S.; RODRIGUES, O.; JUNIOR, H.S. Characterization and properties of elephant

grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and building materials**, v.73, 2014. p. 391-398.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Propriedades do concreto**. 2. ed. – Porto Alegre: Bookman, 459p, 2013.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. – Porto Alegre: Bookman, 459p, 2015.

PARTERLINI, E.M.; ARANTES, M.D.C.; GONÇALVES, F.G.; VIDAURRE, G.B.; BAUER, M.O.; MOULIN, J.C. Evaluation of elephant grass for energy use. **Journal of biotechnology and biodiversity**, v.4, 2013. P. 119-125.

PAULA, M.O; TINÔCO, I.F.F; RODRIGUES, C.S; SILVA, E.N.S; SPUZA, C.F. Avaliação da atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. **Engenharia na agricultura**, v.17, 2009. p. 15-20.

PARROT, L.J.; GEIKER, M.; GUTTERIDGE, W. A.; KILLOH, D. Monitoring Portland cement hydration: comparison of methods. **Cement and concrete research**, v.20, p.919-926, 1990.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, F.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 31, 2001. p.41– 49.

QUÉNO, L.R.M. **Viabilidade econômica da produção de biomassa de eucalipto e de capim elefante para energia**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, DF, 2009.

QUESADA, D.M.; BODDEY, R.M.; REIS, V.M; RUQUIAGA, S. Parâmetros qualitativos de genótipos de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) estudados para a produção de energia através da biomassa. **Circular técnica Embrapa**. Seropédica, RJ. 4p. 2004.

RAVERDY, M. et al. Appréciation de l'Activité Pouzzolanique de Constituents Secondaires. In: **CONGRÉS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS**, v. 3, 1980. p.36-41.

RAMACHANDRAN, V. S. Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 19, 1979, p. 677-684.

REAL, C., ALCALÁ, M.D, CRIADO, J.M. Preparation of sílica from rice husks. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, 1996. p. 2012-2016.

REGO, J.H.S. **Viabilidade técnica da utilização da cinza de casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento**. 2001. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

RESENDE, D. S. **Estudo do efeito da incorporação de cinzas de cavaco de Eucalipto como material suplementício suplementar**. 2013. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

ROSZCZYNIALSKI, W. Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, 2002, p. 387-392.

SAEKI, T.; MONTEIRO, P. J. M. A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 35, 2005, p.1914 – 1921.

SALES, C.P. **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana**. 2012. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SALES, F. A. Estudo da atividade pozolânica de micropartículas de vidro soda-cal, incolor e âmbar, e sua influência no desempenho de compostos de cimento Portland. 2014. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SANGATHAN, M. K. S.; NEHRU, J. Methods of test for pozzolanic materials. 1 ed. Índia: **Boreau Indian Standard**, 1996.

SANTOS, R. L. **Capim elefante cultivado em solo ácido com aplicação de gesso com alternativa fitoenergética para o Pólo Gesseiro do Araripe-Pe.** 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural de Pernambuco, PE, 2011.

SANTOS, A.V.; KONIG, A.; CEBALLOS, B.S.O.; GHEYI, H. R.; FURTADO, D.A. Efeito da água residuária tratada na produção e composição bromatológica do capim elefante (*Pennisetum purpureum* shum). **Revista científica Produção animal**, v.7, 2005. p.19-27.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Queima direta de gramínea: projeto integrado de biomassa. In: **3º Encontro de energia no meio rural**. Campinas, SP. Anais do 3º Encontro de Energia No Meio Rural: Editora UNICAMP. 2000.

SILVA, A. M. F. D. **Incopração de cinza de capim-elefante em cerâmica vermelha.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciencia de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2013.

SOARES, M. M. N. S. **Determinação da atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar comparada à sílica amorfa e cristalina.** 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Belo Horizonte, Belo Horizonte, 2015.

SOARES, M.M.N.S.; GARCIA, D. C.S b.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R .Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. **Cement & Concrete Composites**, v. 71, n.4, 2016. p. 20 - 25.

SOARES, M.M.N.S.; POGGIALI, F. S. J.; BEZERRA. A. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R . The effect of calcination conditions on the physical and chemical characteristics of sugar cane bagasse ash. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 67, 2014. p. 33 - 39.

SWAMY, R.N. Fly ash ans slag:standards and specifications - help or hindrance? **Materials nd Structures**, v. 26, 1993, p.600-613.

TASHIMA, M. M.; FIORITIII, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU,J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 2, 2012. p. 151-163.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TIBONI, R. A. **Utilização da cinza da casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland**. 2007. 196 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

TIRONI, R.; TREZZA, M.A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E.F. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.117, 2014, p.547-556.

VEDALAKSHMI, R. RAJ, A.S. PALANISWAMY, N. Identification of various chemical phenomena in concrete using thermal analysis. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 5, 2008, p. 388 - 396.

ZAIN, M.FM., ISLAM, M.N., MAHMUD, F., JAMIL, M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**. v.25, 2011. p.798-805.

ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L.S.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como filler em compostos de fibrocimento. **I Conferencia Latino-americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambinete Construido**, São Paulo, 2004.

ZHANG. C., WANG, A., TANG, M. The filling role of pozzolanic material. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 6, 1996. p. 943-947.

WANG, Y.; SHAO, Y.; MATOVIC, M. D.; WHALEN, J. K. Recycling of switchgrass combustion ash in cement: Characteristics and pozzolanic activity with chemical accelerators. **Construction and Building Materials**, v.73, 2014. p.472-478.

WANSOM, S.; JANJATURAPHAN, S.; SINTHUPINYO, S. Characterizing pozzolanic activity of rice husk ash by impedance spectroscopy. **Cement Concrete Res**, v. 40, 2010. P. 1714 – 1722.

WONGWATANAPAIBOON, J.; KANGVANSAICHOL, K.; BURAPATANA, V., INOCHANON, R.; WINAYANUWATTIKUN, T.; YONGVANICH, T. The potential of cellulosic ethanol production from grasses in Thailand. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v.12, 2012. p. 1-10.