

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CAPIM ELEFANTE
COM VISTAS À SUA APLICAÇÃO COMO POZOLANA**

Caroline Pessoa Sales

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Campos dos Goytacazes - RJ

30 de julho, 2012.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CAPIM ELEFANTE COM VISTAS À SUA APLICAÇÃO COMO POZOLANA

Caroline Pessoa Sales

"Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil".

Orientador: Prof. Guilherme Chagas Cordeiro

Campos dos Goytacazes - RJ

30 de julho, 2012.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CAPIM ELEFANTE COM VISTAS À SUA APLICAÇÃO COMO POZOLANA

Caroline Pessoa Sales

"Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte das
exigências para obtenção de título de Mestre
em Engenharia Civil".

Comissão examinadora:

Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, COPPE/UFRJ

Prof. Conrado de Souza Rodrigues, CEFET/MG

Prof. Dylmar Penteado Dias, UENF

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, UENF

Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao fim deste longo trabalho tenho muito a agradecer aos que contribuíram para sua realização. Mesmo correndo o risco de me privar de citar alguém, vou nomear alguns dos meus agradecimentos.

Primeiramente, agradeço a minha família, especialmente a meus pais pelo seu incentivo diário e apoio incondicional. Agradeço também o amor e cuidado de minhas avós e de minha querida madrinha.

Agradeço de modo particular ao meu orientador Guilherme Cordeiro pela sua paciência, amizade, ensinamentos e até por sua interminável cobrança. Agradeço por tudo que venho aprendendo com ele desde a graduação.

Agradeço também a todos meus amigos que cooperaram na pesquisa e que me deram forças para persistir. De forma especial, agradeço a Iolanda Scheibe pelo abrigo, amizade e socorro nas horas de necessidade. Agradeço também ao apoio de Ana Paula Smiderle e Meline Possidônio.

Agradeço a todos do grupo de materiais cimentícios da UENF, especialmente aos alunos de iniciação científica Thabata Couto e Davi Chagas por sua essencial colaboração na realização dos ensaios. Agradeço toda colaboração dos colegas de mestrado da UENF, dos técnicos e professores do LECIV.

Agradeço as instituições que cederam amostras de capim: Cerâmica União, UFFRJ, UFV, UDESC, EMBRAPA/MG, ESALQ, UFMA, PESAGRO e Sykuè. Agradeço também a Artcerâmica pelo auxílio na realização de parte das queimas.

Agradeço aos técnicos e alunos do Laboratório de Materiais e Estruturas da COPPE (UFRJ) pela ótima recepção e auxílio na realização de parte do programa experimental. Do mesmo modo, agradeço aos laboratórios da UENF onde também foram realizados ensaios: LAMAV, LCQUI, NUDIBA e LEAG.

Agradeço a ajuda financeira da CAPES e da FAPERJ.

Enfim, agradeço a Nossa Senhora por sempre me cobrir de graças e cuidar de mim com verdadeira Mãe. Agradeço a Deus por ter colocado em meu caminho todas estas pessoas tão maravilhosas que tornaram possível a realização desta pesquisa.

RESUMO

A avaliação da viabilidade de produção de cinzas pozolânicas a partir da queima de capim elefante (CCE) norteou o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, amostras de capim elefante procedentes de diversas regiões do território brasileiro e também suas respectivas cinzas, obtidas via calcinação em forno mufla, foram caracterizadas e comparadas. Em seguida, o capim que originou a cinza de maior teor de sílica foi selecionado para produção de diferentes cinzas. A segunda etapa do trabalho consistiu no estudo das condições ideais de queima em laboratório para obtenção de uma cinza com elevada atividade pozolânica. Avaliou-se, ainda, a eficiência da queima do capim elefante em um forno intermitente de uma indústria cerâmica para simular a produção de cinza pozolânica em larga escala. Posteriormente, pré-tratamentos do capim com água destilada e com ácido clorídrico foram realizados com a finalidade de remover de óxidos metálicos contaminantes e, conseqüentemente, elevar o percentual de sílica. Com isso, seis diferentes cinzas foram comparadas com base em ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento Portland, Chapelle modificado e variação da condutividade elétrica. Os produtos das reações pozolânicas de uma CCE produzida em condições ideais de queima foram estudados através de análises térmicas em uma pasta com hidróxido de cálcio e água. Os resultados das análises indicaram que houve consumo expressivo de Ca(OH)_2 no tempo e formação de C-S-H, guelenita hidratada (C_2ASH_8) e aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) em decorrência das reações pozolânicas. Por fim, a mesma CCE foi aplicada em substituição parcial ao cimento Portland (20% em volume absoluto) em um concreto convencional (40 MPa). Os resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios e massa específica foram comparados aos obtidos para um concreto de referência e outro com uma cinza do bagaço da cana-de-açúcar. De modo geral, concluiu-se que o emprego de cinza do capim elefante não alterou de forma significativa as propriedades estudadas e que o material se apresenta como uma interessante fonte de sílica amorfa para a produção de pozolana.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the feasibility of the production of the pozzolanic elephant grass ash (CCE). Initially, samples of elephant grass from different regions of Brazil were characterized and compared and their ashes, which were obtained by calcination in a muffle furnace, were also evaluated. After that, the grass ash with higher silica content was selected to produce different ashes. The second stage of this work was to study the optimum burning conditions in the muffle furnace to obtain a high reactive ash. The viability of production of pozzolanic ashes from the industrial-scale burning of biomass was also studied. In this case, elephant grass ashes were produced in an intermittent kiln of the red-ceramic industry. Subsequently, pre-treatments of the elephant grass with distilled water and hydrochloric acid were carried out in order to remove metallic oxides and, consequently, to increase the level of silica. Thus, six different ashes were compared based on pozzolanic activity index with Portland cement, modified Chapelle and variation of electrical conductivity tests. The products of the pozzolanic reactions of a CCE produced in lab-conditions were investigated by thermal analysis in a paste containing calcium hydroxide and water. The results indicated that there was a significant consumption of Ca(OH)_2 over time and the formation of C-S-H, hydrated guelenite (C_2ASH_8) and tetracalcium aluminate hydrate (C_4AH_{13}) from the pozzolanic reactions. Finally, the same CCE was applied as partial Portland cement replacement (20% in volume) in a conventional concrete (40 MPa). The test results of compressive strength, water absorption, void index and density were compared to those obtained for a reference concrete and another containing a pozzolanic sugar cane bagasse ash. In conclusion, the results indicated the viability of production of pozzolanic ashes from elephant grass since these materials presented adequate characteristics for using as cementitious supplementary materials.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 POZOLANAS E REAÇÕES POZOLÂNICAS.....	5
2.2 CINZAS POZOLÂNICAS AGROINDUSTRIAIS	10
2.2.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ	12
2.2.2 CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	17
2.2.3 CINZA DO SABUGO DE MILHO	20
2.2.4 CINZA DO CAPIM <i>VETIVER</i>	21
2.2.5 CINZAS DE PÓ DE SERRA, DE RESÍDUO DE PAPEL, E DA FOLHA DE BAMBUR.....	23
2.2.6 CINZA DA PALHA DE TRIGO	25
2.3 CAPIM ELEFANTE	26
3. MÉTODOS E APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	36
3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE AMOSTRAS DE CAPIM ELEFANTE E DE CINZA DO CAPIM ELEFANTE.....	36
3.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA IDEAL DE CALCINAÇÃO DO CAPIM ELEFANTE EM LABORATÓRIO.....	46
3.3 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DA CINZA DO CAPIM ELEFANTE COM LIXIVIAÇÃO CONTROLADA	65
3.4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS POZOLÂNICAS DE CAPIM ELEFANTE EM FORNO INDUSTRIAL	68
3.5 ESTUDO DE HIDRATAÇÃO DE UMA PASTA COM CINZA DO CAPIM ELEFANTE E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	85
3.6 APLICAÇÃO DA CINZA DO CAPIM ELEFANTE EM CONCRETO.....	94

4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
4.1	CONCLUSÕES.....	108
4.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Metodologia de geração energia a partir da casca de arroz (PILECCO NOBRE, 2012).	12
Figura 2.2 - Plantação de arroz no Japão (WIKIPÉDIA, 2011).....	13
Figura 2.3 - Depósito de cinzas de casca de arroz ao longo de estradas vicinais. (SANTOS, 1997).	13
Figura 2.4 – Curva de queima em dois patamares (CORDEIRO, 2006).....	15
Figura 2.5 - Cinza da casca de arroz Silcca Nobre (a); usina geradora de energia elétrica (b) (PILECCO NOBRE, 2012).....	16
Figura 2.6 - Bagaço de cana-de-açúcar utilizado na co-geração de energia. União dos Produtores de Bioenergia (2011).....	17
Figura 2.7 - Milho e sabugo (DREAMSTIME, 2012).....	21
Figura 2.8 - Plantação de capim vetiver (a); capim vetiver (b); planta inteira (c) (TRUONG e BAKER, 1998).	22
Figura 2.9 - Resíduo de madeira (a) e resíduo de madeira com casca (b) - (DREAMSTIME, 2012).	23
Figura 2.10 - Palha de trigo (DREAMSTIME, 2012).....	26
Figura 2.11 - Caule do capim elefante (a); folhas do capim elefante (b); floramento do capim elefante (c); plantação de capim elefante no distrito de Poço Gordo (Campos dos Goytacazes, RJ) (d).	27
Figura 2.12 - Carvocapim (a); briquetização da biomassa (b) (ASCOM, 2012).	31
Figura 2.13 - Assentamento da Fazenda São Domingos (Conceição de Macabu - RJ): galpão de 40 m ² (a); carvão do capim elefante e briquete produzidos (b); forno pirolítico (c).....	32
Figura 2.14 - Sykué Bioenerggya (São Desidério - BA).	33
Figura 2.15 – Plantação de capim elefante (a); usina Sykué (b); pilhas de capim elefante no pátio da usina (c); cinzas retiradas por via úmida (d).	34
Figura 3.1 - Locais de coleta do capim elefante: Campos dos Goytacazes - RJ (CCE 1 e CCE 4); Seropédica - RJ (CCE 2); Ipeúna - SP (CCE 3); São Desidério - BA (CCE 5); Viçosa - MG (CCE 6); Lajes - SC (CCE 7); Juiz de Fora - MG (CCE 8); e Chapadinha - MA (CCE 9).....	37

Figura 3.2 - Lavoura de capim elefante na cerâmica União (a); segadeira tracionada (b); ancinho revolvente (c); pilhas de capim elefante (d).....	38
Figura 3.3 - Processamento e armazenamento do capim elefante na cerâmica União: capim seco (a); embarcadeira (b); moinho de facas (c); armazenamento (d).....	39
Figura 3.4 - Moinho de facas do Laboratório de Ciências Ambientais do CBB/UENF.	39
Figura 3.5 - Homogeneização do capim elefante coletado na cerâmica União.....	40
Figura 3.6 - Capineira experimental (a); coleta manual do capim elefante na UFFRJ (b).....	41
Figura 3.7 - Homogeneização em picadeira na Escola Técnica Estadual Agrícola Antônio Sarlo (Campos dos Goytacazes - RJ).	41
Figura 3.8 - Capineira na ESALQ (Ipeúna - SP).....	42
Figura 3.9 - Amostras de capim elefante (a); analisador elementar do Núcleo de Desenvolvimento de Insumos de Base Biológica para a Agricultura da UENF (b)....	43
Figura 3.10 - Aspecto das amostras de CCE 1 (a) e CCE 5 (b).....	46
Figura 3.11 - Análise termogravimétrica do capim elefante com atmosfera de ar sintético.	48
Figura 3.12 - Análise termogravimétrica do capim elefante com atmosfera de nitrogênio.....	48
Figura 3.13 - Equipamento de termoanálise no Laboratório de Materiais e Estruturas da COPPE/UFRJ.....	48
Figura 3.14 - Forno mufla (a); capim elefante antes da queima (b); cinza obtida com a queima a 600° C (c).....	49
Figura 3.15 - Moinho planetário do Laboratório de Engenharia Civil (UENF): moinho fechado (a); detalhe dos vasos abertos (b); moinho aberto (c); corpos moedores de alumina (d).	50
Figura 3.16 - Analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 - Malvern Instruments®.....	51
Figura 3.17 - Distribuição granulométrica das cinzas de capim elefante produzidas em diferentes temperaturas.....	51
Figura 3.18 - Visão interna do forno no ensaio de perda ao fogo.....	52
Figura 3.19 - Valores de perda ao fogo de cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.....	53

Figura 3.20 - EDX: espectrômetro de raios X (a); amostra no espectrômetro (b).	54
Figura 3.21 - Difratorômetro de raios X do Laboratório de Materiais e Estruturas (LABEST/COPPE): visão geral (a); detalhe do goniômetro (b).....	55
Figura 3.22 - Difratorograma de raios X das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.....	56
Figura 3.23 - Intervalo de ângulos de Bragg de 25 a 30° destacados nos difratogramas das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.....	57
Figura 3.24 - Picnômetro a gás (He) do Laboratório de Materiais e Estruturas (LABEST/COPPE).....	57
Figura 3.25 - Equipamento para BET ASAP 2020 da Micromeritics® do Laboratório de Materiais e Estruturas da COPPE/UFRJ.....	58
Figura 3.26 - Microscopia eletrônica da varredura do Laboratório de Metalurgia (COPPE/UFRJ): metalização (a); amostras no porta-amostra (b); microscópio (c). ..	60
Figura 3.27 - Esqueleto de sílica na CCE: geometria hexagonal (a); aspecto fibroso (b) e (c).....	60
Figura 3.28 - Aspecto da CCE 600 na microscopia eletrônica de varredura antes (a) e depois da moagem (b).....	61
Figura 3.29 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando contaminação por quartzo na CCE 600 moída.....	61
Figura 3.30 - Morfologia da CCE 600° C (a); CBCA (SALES <i>et al.</i> , 2011) (b); CBCA (BATRA <i>et al.</i> , 2008) (c).	62
Figura 3.31 - Confecção das argamassas: misturador de bancada (a); cuba do misturador (b).....	63
Figura 3.32 - Moldes metálicos com argamassa confeccionada com CCE (a); cura dos corpos de prova em estufa com temperatura controlada (b).	63
Figura 3.33 - Corpos de prova (a); corpo de prova sendo faceado em torno mecânico (b).....	64
Figura 3.34 - Prensa <i>Shimadzu</i> ® UH-F1000kNI (a); corpo de prova antes da compressão (b); corpo de prova após a compressão (c).	64
Figura 3.35 - Índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.	65

Figura 3.36 - Aquecimento do capim elefante com água destilada (a); filtragem do capim com água destilada (b); secagem do capim em estufa (c).....	67
Figura 3.37 - Aquecimento da solução ácida com capim elefante (a); filtragem da solução ácida com capim elefante (b).....	68
Figura 3.38 - Forno tipo abóboda da indústria cerâmica.	69
Figura 3.39 - Recipiente cerâmico com aproximadamente 40 cm de diâmetro.....	69
Figura 3.40 - Conjunto para monitoramento da temperatura na cerâmica (a), termopar superior da porta do forno (b); termopar inferior da porta do forno (c).....	70
Figura 3.41 - Variação da temperatura em forno intermitente tipo abóboda na indústria cerâmica.	71
Figura 3.42 - Aspecto do capim elefante (a) e da cinza de capim elefante obtida no forno da indústria cerâmica (b).....	72
Figura 3.43 - Distribuição granulométrica das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.	73
Figura 3.44 - Difratoograma de raios X das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas e calcinadas em forno mufla.	75
Figura 3.45 - Difratoograma de raios X das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas calcinadas em forno industrial tipo abóboda.....	76
Figura 3.46 - Imagens de CCE 600 (a) e CCE 600 HCl (b).....	78
Figura 3.47 - Imagens de CCE CER (a) e CCE CER HCl (b).....	78
Figura 3.48 - Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.....	79
Figura 3.49 - Ensaio de condutividade elétrica: esquema do ensaio (a); condutímetro Alfakit AT 230 (b).	80
Figura 3.50 - Correlação entre os valores de superfície específica BET e variação da condutividade elétrica.....	81
Figura 3.51 - Variação da condutividade elétrica típica das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.	82
Figura 3.52 - Variação da condutividade elétrica de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas após 2 min.....	83
Figura 3.53 - Valores de atividade pozolânica Chapelle das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.	84

Figura 3.54 - Correlação entre os valores de atividade Chapelle e de variação da condutividade elétrica após 120 s.	85
Figura 3.55 - CCE e CH (a); mistura seca de CCE e CH (b); adição de água à mistura de CCE e CH.	87
Figura 3.56 - Mistura manual da pasta (a); divisão da pasta (b); pasta em cura (c)..	88
Figura 3.57 - Curvas de TG e DTG da cinza de capim elefante.	88
Figura 3.58 - Curva de DTA da cinza de capim elefante.	89
Figura 3.59 - Curvas de TG e DTG do hidróxido de cálcio.	90
Figura 3.60 - Curva de DTA do hidróxido de cálcio.	90
Figura 3.61 – Difratoograma de raios X do hidróxido de cálcio.	91
Figura 3.62 - Curvas de TG e DTG da pasta em diferentes idades.	92
Figura 3.63 – Curva de DTA da pasta.	93
Figura 3.64 - Teores de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio no tempo.	94
Figura 3.65 - Moldagem dos corpos de prova de concreto C-CCE 600.	97
Figura 3.66 - Corpos de prova de C-CCE 600 para o ensaio de absorção de água por imersão.	98
Figura 3.67 - Corpos de prova de C-CCE 600 em estufa (a); corpos de prova em dessecador (b).	99
Figura 3.68 - Corpos de prova de C-CCE 600 submersos em água deionizada (a); determinação da massa saturada com superfície seca (b); determinação da massa em balança hidrostática (c).	99
Figura 3.69 - Absorção de água dos concretos.	101
Figura 3.70 - Índice de vazios dos concretos.	101
Figura 3.71 - Massa específica dos concretos.	102
Figura 3.72 - Ensaio de resistência à compressão (a); ruptura por cisalhamento (b);	103
Figura 3.73 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação dos concretos aos 3 dias de idade.	103
Figura 3.74 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação dos concretos aos 7 dias de idade.	104
Figura 3.75 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação dos concretos aos 28 dias de idade.	105

Figura 3.76 - Evolução da resistência à compressão dos concretos e função do tempo.	106
Figura 3.77 - Evolução do módulo de elasticidade dos concretos em função do tempo.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades químicas e físicas das pozolanas de acordo com classificação da NBR 12653 (1992).	6
Tabela 2.2 - Classificação dos materiais através da condutividade elétrica (LÚXAN <i>et al.</i> ,1989).	8
Tabela 2.3 - Energia produzida (kcal/kg) em algumas fontes usadas para geração de energia (VILELA, 2008).	30
Tabela 2.4 - Características do capim elefante e da de cana-de-açúcar: composição química (SEYE <i>et al.</i> , 2000.)	35
Tabela 3.1 - Locais de coleta das diferentes amostras de capim elefante.	37
Tabela 3.2 - Caracterização das amostras de capim elefante.....	44
Tabela 3.3 - Caracterização das amostras de cinza de capim elefante.	45
Tabela 3.4 - Composição química das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.	54
Tabela 3.5 - Massa específica das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.	58
Tabela 3.6 - Superfície específica BET das cinzas de capim elefante.	59
Tabela 3.7 - Valores de perda ao fogo das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.	74
Tabela 3.8 - Composição química das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e resultantes de banhos químicos.....	75
Tabela 3.9 - Valores de massa específica das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.	77
Tabela 3.10 - Superfície específica das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas.	77
Tabela 3.11 - Classificação das cinzas de capim elefante <i>in natura</i> e quimicamente tratadas - condutividade elétrica (LÚXAN <i>et al.</i> ,1989).....	83
Tabela 3.12 - Composição química do hidróxido de cálcio (CH)*.	87
Tabela 3.13 - Principais características da CBCA 600 (BARROSO, 2011) e da CCE 600.....	95
Tabela 3.14 - Quantidade de materiais para os concretos (kg/m ³).....	96

Tabela 3.15 - Valores de abatimento de tronco de cone.....	97
Tabela 3.16 - Resumo das propriedades mecânicas dos concretos.....	107

1. INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, estruturas muito antigas confeccionadas com água, agregados e compostos aglomerantes se mostram integras até os dias atuais. Isto demonstra o bom desempenho deste tipo de material frente às intempéries. O concreto de cimento Portland é atualmente o principal material de construção utilizado em todo o mundo. Entre as vantagens que garantem sua ampla aplicação pode-se citar a elevada resistência mecânica, o baixo custo, a facilidade de manuseio e a versatilidade de formas e aplicações (CORDEIRO, 2006).

Entretanto, existem aspectos desfavoráveis associados ao concreto, dentre os quais estão os graves problemas ambientais associados à produção do cimento, sobretudo relacionados à geração de gases intensificadores de efeito estufa e ao consumo de matérias primas não renováveis. Segundo Hosseini *et al.* (2011), em torno de 5% das emissões antrópicas de gás carbônico (CO₂) é de responsabilidade da indústria do cimento. Outra questão importante é a demanda de energia na fabricação de cimento que, segundo Mehta e Monteiro (2006), é de aproximadamente de 4 GJ/t de cimento. Cabe destaque, também, o alto consumo de matérias primas naturais, especialmente calcário e argila, utilizadas na fabricação do clínquer.

Face aos problemas apresentados, pode-se dizer que o atual modelo de desenvolvimento é insustentável e é necessário um consumo mais consciente dos bens materiais, fundamentado principalmente no uso racional dos recursos naturais e na redução da emissão de gases de efeito estufa. Hosseini *et al.* (2011) sugeriram três estratégias distintas com enfoque na mitigação dos problemas ambientais associados à produção de cimento: aumento da eficiência energética dos processos produtivos; uso de fontes de energia menos poluente; e substituição parcial do cimento por outros materiais de menor impacto ambiental. A princípio, a maneira mais simples da Construção Civil contribuir para a redução da emissão de CO₂ seria por meio da diminuição da quantidade de cimento utilizada. Entretanto, a demanda por concreto e, conseqüentemente, por cimento é grande e crescente no Brasil e em países também em franco crescimento econômico, como China e Índia, por exemplo. Assim, as soluções economicamente mais viáveis seriam aumentar a

eficiência energética nas cimenteiras e/ou substituir parcialmente o cimento Portland por outros materiais cimentícios, como proposto neste trabalho.

Neste contexto se insere o uso de materiais suplementares, denominados de aditivos minerais, que em alguns casos são pozolanas. Aditivos minerais são geralmente compostos minerais silicosos ou alumino-silicosos que promovem melhorias das propriedades físicas e mecânicas de produtos cimentícios. Vários aditivos minerais provenientes de resíduos são empregados em conjunto com cimento Portland, dentre os quais se destacam tradicionalmente: cinza volante, sílica ativa, argila calcinada e escória de alto forno (MEHTA e GJORV, 1982; AMBROISE *et al.*, 1984; MARSH e DAY, 1987; OSBORNE, 1998; FERNANDEZ *et al.*, 2011). Mais recentemente, novos materiais vêm ganhando espaço em pesquisas e algumas aplicações em larga escala, como por exemplo: cinza da casca de arroz, cinza do bagaço de cana-de-açúcar, resíduo do tijolo moído e cinza de resíduos urbanos (ZHANG *et al.*, 1996; ROJAS e FRÍAS, 1999; PAYÁ *et al.*, 2002; COIMBRA *et al.*, 2002; SATA *et al.*, 2012). Estes materiais são, ainda, opções interessantes para redução de custos, uma vez que são produtos não inerentes aos objetivos das atividades que os geram, ou seja, sua produção não representa qualquer custo adicional, com exceção do transporte, moagem e calcinação em alguns casos.

No Brasil, as cinzas resultantes de atividades agroindustriais impulsionaram o desenvolvimento de muitos estudos (SANTOS, 1997; DELLA, 2001; CORDEIRO, 2006; MANSANEIRA, 2010; BARROSO, 2011; PÁDUA, 2012). Tal evidência se deve à crescente busca por matrizes energéticas mais equilibradas, sobretudo com a utilização cada vez mais frequente da calcinação de biomassa em substituição aos combustíveis fósseis. Recentemente, o capim elefante vem demonstrando grande potencial como alternativa energética à utilização de lenha (MAZZARELLA, 2010). A queima direta dos produtos agroindustriais produz uma cinza residual, que em alguns casos (como cinza da casca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar) é rica em sílica.

Esta dissertação de mestrado se propôs a estudar a viabilidade da produção de cinza pozolânica a partir da queima do capim elefante. Para o cumprimento do escopo principal foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- (i) coleta, homogeneização e caracterização de diferentes amostras de capim elefante e de suas respectivas cinzas, obtidas por calcinação

em mufla com intuito de ponderar as diferenças e semelhanças regionais;

- (ii) avaliação de diferentes procedimentos de queima em escala laboratorial para a determinação das condições ideais de calcinação;
- (iii) realização de pré-tratamentos do capim com água destilada e ácido clorídrico para remoção de impurezas e, conseqüentemente, aumento do teor de sílica na cinza;
- (iv) avaliação da queima do capim elefante em larga escala em forno de uma indústria cerâmica com vistas à produção cinza pozolânica em escala industrial;
- (v) estudo da hidratação de uma pasta contendo hidróxido de cálcio e cinza do capim elefante por meio de análises térmicas para a caracterização dos produtos formados nas reações pozolânicas;
- (vi) avaliação do desempenho da cinza do capim elefante em uma aplicação em concreto convencional e comparação com um concreto de referência e outro contendo uma cinza reconhecidamente pozolânica (cinza do bagaço da cana-de-açúcar).

Deste modo, o trabalho se dividiu em cinco capítulos agrupados conforme o assunto a ser abordado. O primeiro capítulo tratou das considerações iniciais sobre o tema e o segundo capítulo, por sua vez, apresentou uma revisão da literatura sobre materiais pozolânicos, reações pozolânicas e cinzas agroindustriais pozolânicas. Ainda no capítulo 2 foi descrito o capim elefante, material que originou as cinzas estudadas nesta dissertação.

O capítulo 3 apresentou os procedimentos e resultados das análises experimentais realizadas neste trabalho. O item 3.1 disse respeito à caracterização física e química de amostras de capim elefante e de cinza de capim elefante obtidas em regiões diversas do Brasil para investigação das particularidades regionais e, sobretudo, se o potencial pozolânico era comum às cinzas provenientes de amostras de capim oriundas de diferentes localidades.

O item 3.2 tratou da determinação das condições ideais de produção da cinza do capim elefante em forno mufla laboratorial. O item 3.3 apresentou a metodologia de realização de tratamentos químicos (lixiviação controlada com água fervente e ácido clorídrico) no capim elefante com intuito de obter amostras de cinza

com maior grau de pureza. A queima do capim elefante em escala industrial em forno tipo abóboda de uma indústria cerâmica foi avaliada no item 3.4, onde também foram confrontadas propriedades das cinzas *in natura* e quimicamente tratadas, com a finalidade de verificar a eficácia da realização dos pré-tratamentos.

No item 3.5 foi estudada a hidratação de uma pasta produzida com cinza do capim elefante e hidróxido de cálcio por meio da realização de ensaios de análises térmicas. O item 3.6 mostrou a avaliação da influência de cinza do capim elefante nas propriedades de estado fresco e endurecido de um concreto de 40 MPa de resistência à compressão aos 28 dias.

O capítulo 4 tratou das conclusões da presente dissertação e das sugestões para trabalhos futuros. Por fim, no quinto capítulo foram listadas as referências bibliográficas usadas nesta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POZOLANAS E REAÇÕES POZOLÂNICAS

Produtos usados como materiais suplementares em substituição parcial do cimento Portland são ditos aditivos minerais. Estes materiais são empregados com intuito de aprimorar o desempenho de sistemas cimentícios (CORDEIRO, 2006). Dentre os aditivos minerais destacam-se as pozolanas. Pozolana é o material inorgânico, natural ou artificial, silicoso ou alumino-silicoso, que pode apresentar propriedades aglomerantes quando finamente moído e em presença de água e hidróxido de cálcio (ACI, 2002). Resumidamente, a NBR 12653 (1992) diz que pozolanas são materiais que contêm consideráveis teores de sílica ou alumina em sua forma reativa.

O termo pozolana faz referência à cinza vulcânica originária da ilha italiana de *Pozzuoli* (MASSAZZA, 1998). Esta pozolana natural foi muito empregada em construções do Império Romano em conjunto com cal em argamassas hidráulicas. A durabilidade e a resistência mecânica do chamado concreto romano são atestadas pelo bom desempenho dos monumentos frente aos mais de 2000 anos de exposição a intempéries diversas.

De forma simplificada, pode-se dizer que a atividade pozolânica é caracterizada por um conjunto de reações que envolvem as fases reativas das pozolanas (sílica e alumina), hidróxido de cálcio e água (MASSAZZA, 1998). A presença de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) em sua forma reativa (amorfa) nas pozolanas são as principais responsáveis pelas reações pozolânicas. Segundo Massazza (1998), as reações pozolânicas dependem de dois parâmetros principais: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode se combinar com a pozolana e a velocidade de reação.

As pozolanas tem a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento Portland e constituir novos compostos hidratados. O principal produto formado é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que possui baixa cristalinidade e composição variável conforme o tempo de hidratação (DAY, 1990). A reação pozolânica que gera silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é

apresentada de forma simplificada na Equação 2.1. Outros compostos, como aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), também podem ser formados se houver presença de alumina amorfa (Equação 2.2 e 2.3). A natureza do composto formado depende da composição química da pozolana (TAYLOR, 1997).



A NBR 12653 (1992) especifica três classes para os materiais pozolânicos: classe **N** para as pozolanas naturais e artificiais, contemplando as argilas calcinadas, materiais vulcânicos e terras diatomáceas; classe **C** para a cinza volante e materiais resultantes da combustão do carvão mineral e classe **E** para aquelas que não se enquadram nas classes **N** ou **C**. O que diferencia os materiais pozolânicos nestas categorias são, basicamente, sua procedência e forma de obtenção. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades químicas e físicas, conforme cada uma das classes, para qualificação dos materiais como pozolânicos.

Tabela 2.1 - Propriedades químicas e físicas das pozolanas de acordo com classificação da NBR 12653 (1992).

Propriedades	Classe		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% mín.)	70	70	50
SO ₃ (% máx.)	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade (% máx.)	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo (% máx.)	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em Na ₂ O (% máx.)	1,5	1,5	1,5
Material retido na peneira 45 µm (% máx.)	34	34	34
Índice de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias, em relação ao controle (% mín.)	75	75	75
Índice de atividade pozolânica com o cal aos 7 dias (MPa)	6,0	6,0	6,0
Índice de atividade pozolânica água requerida (% máx.)	115	110	110

A crescente aplicação de pozolanas em sistemas cimentícios motiva o desenvolvimento de inúmeros métodos para avaliação da atividade pozolânica. Há métodos para avaliar o desenvolvimento das reações pozolânicas correlacionando-o a propriedades mecânicas, físicas e químicas. A grande diversidade de

metodologias existente é decorrente da complexidade da interação pozolana-CH, que varia consideravelmente conforme a natureza do material e dificulta o entendimento completo das reações pozolânicas (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003). Perante a dificuldade de avaliação da participação dos materiais pozolânicos nos sistemas cimentícios com emprego de uma única técnica experimental, é recomendável usar mais de um método para posterior comparação de seus resultados e observação da concordância dos mesmos, uma vez que diferentes técnicas se baseiam em características físicas dos materiais.

O índice de atividade pozolânica com cimento Portland, definido pela NBR 5752 (1992), correlaciona a atividade pozolânica à resistência à compressão de uma argamassa. O índice é expresso pela relação percentual entre os valores de resistência à compressão, aos 28 dias, de cilindros de argamassa com substituição parcial (35% em massa) de cimento Portland pelo equivalente em volume do material estudado e argamassa de referência (sem adição mineral, ou seja, composta apenas por cimento, areia e água). Para que o material seja classificado como pozolana o índice de atividade pozolânica deve ser igual ou superior a 75% (NBR 12653, 1992). Segundo Cordeiro (2006), a importância deste parâmetro reside no fato do mesmo se basear na aplicação real do material a ser usado como aditivo mineral. Contudo, Cordeiro (2006) não considerou a correção na consistência pela alteração na relação água-cimento, conforme propõe a NBR 5752 (1992). Com isso, a principal desvantagem deste método foi eliminada.

A determinação da reatividade através do índice atividade pozolânica com cimento Portland, a exemplo do que ocorre com outras técnicas, requer um longo período de ensaio e não possibilita a avaliação nas primeiras idades. A atividade pozolânica também pode ser correlacionada à resistência à compressão de argamassas com cal e amostras submetidas à cura em altas temperaturas (PAYÁ *et al.*, 2002). Neste caso, em concordância com a NBR 5751 (1992), a resistência à compressão de uma argamassa 1: 2: 9: w (cal: material: areia: a/s), onde w é a relação a/s que propicia o índice de consistência (NBR 7215, 1996) igual a 225 ± 5 mm, curada em temperatura variável conforme o tempo (a 23 e 55° C) por 7 dias é o parâmetro de classificação. Por esta técnica, um material é considerado pozolânico quando a resistência à compressão é igual ou superior a 6 MPa.

Há, também, um grupo de técnicas que se destaca pelo curto período que requer, ou seja, o uso destes testes possibilita a rápida conclusão sobre a reatividade dos materiais. Dentre as técnicas rápidas cabe destaque a associação da atividade pozolânica às medições da condutividade elétrica e também os métodos de Chapelle modificado e de Fratini.

Rassk e Bhaskar (1975) foram os primeiros a propor a utilização da medida da variação da condutividade elétrica como parâmetro para avaliação da atividade pozolânica. Posteriormente, Lúxan *et al.* (1989) aperfeiçoaram o método, tornando-o mais rápido e simples, à medida que provou que não há alteração significativa da condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio após os vinte primeiros minutos depois da adição do material que se avalia a atividade pozolânica. Esta técnica consiste em medir o decaimento da condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio após adição do material estudado. Caso ocorra atividade pozolânica, há um decréscimo na condutividade após a adição da amostra em razão da menor disponibilidade de íons cálcio (Ca^{+2}) e hidroxilas (OH^-), além da formação de produtos insolúveis. Assim, quanto mais expressiva é a diferença entre condutividade inicial e final, maior a taxa de reação pozolana-CH e, portanto, maior a reatividade do material (LÚXAN *et al.*, 1989). A Tabela 2.2 apresenta a classificação dos materiais com relação à variação da condutividade elétrica após 2 minutos proposta por Lúxan *et al.* (1989).

Tabela 2.2 - Classificação dos materiais através da condutividade elétrica (LÚXAN *et al.*, 1989).

Variação da condutividade elétrica (mS/s)	Classificação
$\Delta < 0,4$	nenhuma pozolanidade
$0,4 < \Delta < 1,2$	média pozolanidade
$\Delta > 1,2$	boa pozolanidade

O método de Chapelle modificado, por sua vez, é detalhado na NBR 15896 (2010) e fundamenta-se na determinação da atividade pozolânica de forma indireta por meio da determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado em uma solução aquosa com óxido de cálcio. Resumidamente, a técnica consiste em produzir uma solução homogênea com o aditivo mineral, óxido de cálcio e água livre de CO_2 e mantê-la a 90°C em banho térmico por 16 h. Após este período, é

adicionada sacarose à solução; em seguida, faz-se pipetagem e titulação usando fenolftaleína. Quanto maior é a fixação de hidróxido de cálcio maior a taxa de reação e, conseqüentemente, mais reativo é o material. Esta metodologia requer uma pequena quantidade de amostra e pouco tempo; todavia, é necessário um rigoroso controle sobre o processo a fim de obter resultados consistentes.

Outro método químico para verificação da atividade pozolânica é o procedimento de Fratini expresso na NBR 5753 (1980). O princípio desta metodologia é a comparação entre a quantidade de hidróxido de cálcio presente na fase líquida em contato com o cimento hidratado e a quantidade de hidróxido de cálcio que saturaria uma solução de mesmo pH. Neste método, uma solução de água e cimento é mantida em ambiente termostático por 7 dias e, após este período, a solução é filtrada e titulada com alaranjado-de-metila ou titulação eletromagnética. O resultado do ensaio expressa a alcalinidade total e o teor de óxido de cálcio. O cimento ensaiado é considerado pozolânico apenas se o ponto que o representa está abaixo da faixa da isoterma de solubilidade na curva de Fratini.

Além dos métodos químicos, outra forma de observar a reatividade de um produto é por meio da realização de análises térmicas ao longo do tempo em um sistema contendo o material investigado. Tendo em vista que as reações pozolânicas são exotérmicas, os eventos da hidratação podem ser associados à liberação de calor, ou seja, a perda de calor em cada temperatura é correlacionada à formação de uma determinada fase hidratada. James e Subba Rao (1986) observaram a formação de silicato de cálcio hidratado através de análises térmicas realizadas em uma pasta de cinza da casca de arroz e cal; a formação do C-S-H foi confirmada com ensaios de difração de raios X. Payá *et al.* (2003) avaliaram a atividade pozolânica de uma cinza de bagaço da cana-de-açúcar em um sistema cimentício e em uma pasta com cal. As análises termogravimétricas (TG) indicaram que a cinza apresentou alta atividade pozolânica, apesar da cristalização parcial e do alto teor de carbono.

A atividade pozolânica das cinzas de capim elefante foi avaliada neste trabalho por meio de quatro técnicas distintas: índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), condutividade elétrica, método Chapelle modificado e análises térmicas. Optou-se por técnicas baseadas em diferentes princípios físicos, como foi discutido anteriormente.

2.2 CINZAS POZOLÂNICAS AGROINDUSTRIAIS

A atual crise energética mundial evidencia a necessidade de transformação dos modos de produção com a redução do uso dos combustíveis fósseis. O tratado dividiu os países signatários em dois grupos, de acordo com o nível de desenvolvimento: anexo 1 (compreende os países mais ricos e desenvolvidos) e não anexo 1 (os demais países). O protocolo de Quioto, assinado em dezembro de 1997 no Japão, estabeleceu metas de redução parcial da emissão de gases de efeito estufa por parte dos países anexo 1 (OMETTO, 2001). O compromisso assinado em Quioto traçou três estratégias a fim de viabilizá-lo: a implementação conjunta entre países, o comércio de emissões e o mecanismos de desenvolvimento limpo. Os dois primeiros mecanismos dizem respeito apenas aos integrantes do anexo 1. A implementação conjunta permite que empresas de um país do anexo 1 invistam em projetos em outros países do anexo 1 como forma de cumprirem sua obrigação com a redução de emissões. O mercado de emissões, por sua vez, permite o comércio de excedentes de redução de gases poluentes entre empresas de países que constituem o anexo 1.

Quanto ao mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), esta iniciativa é baseada na venda de créditos de carbono, que são certificados de redução de emissões. Assim, empresas de países desenvolvidos podem cumprir suas metas financiando projetos ecologicamente mais conscientes em países não anexo 1. Sob este aspecto, o MDL é particularmente interessante para o Brasil, uma vez que o país figura no cenário internacional como pioneiro quando se trata de fontes energéticas renováveis. Este papel de destaque deve-se, em parte, ao uso dos biocombustíveis.

A biomassa é a energia proveniente das plantas, algumas de alta produtividade nos países tropicais, como cana-de-açúcar, mandioca, dendê, babaçu e espécies nativas que podem se transformar em energia de forma competitiva e equilibrada com o ambiente (MELLO, 2001). O Programa do Alcool no Brasil não é um experimento de laboratório, mas uma atividade industrial completamente amadurecida que envolve vendas de cerca de aproximadamente 5 bilhões de dólares por ano e substitui metade da gasolina que seria usada neste país (BRAUNBECK e CORTEZ, 2005). Outra importante iniciativa diz respeito à utilização

de biomassa (capim elefante, bagaço de cana-de-açúcar e algodão, por exemplo) como combustível para alimentar usinas termoeletricas geradoras de energia elétrica.

A produção de grãos no Brasil é expressiva e vislumbra-se um panorama favorável à sua expansão. Segundo estimativa do IBGE (2012), a safra de 2011 foi de cerca de 159,4 milhões de toneladas, 6,6% superior à safra recorde colhida em 2010 (149,7 milhões de toneladas). O crescimento na produção se deve, em especial, à ampliação do cultivo de soja, milho e arroz. O aumento da produção agrícola, inevitavelmente, acarreta a geração de maior volume de resíduos decorrentes destas atividades. Este fato aliado a crescente demanda energética do país e a necessidade de um desenvolvimento baseado em energias limpas e renováveis, motiva o aproveitamento energético dos resíduos agroindustriais pela calcinação em termoeletricas. A Figura 2.1 mostra o ciclo da produção de arroz uma indústria em Alegrete (RS), os materiais produzidos nas diferentes fases são aproveitados nas etapas subsequentes. É interessante notar que o processo é energeticamente autossustentável, ou seja, a combustão da casca de arroz produz energia necessária à realização das atividades de beneficiamento do arroz. Vale destacar, ainda, que caso haja excedente energético, este é vendido à concessionária de energia. Concomitantemente, ocorre a co-geração controlada de cinza da casca do arroz para emprego como aditivo mineral (PILECCO NOBRE, 2012).

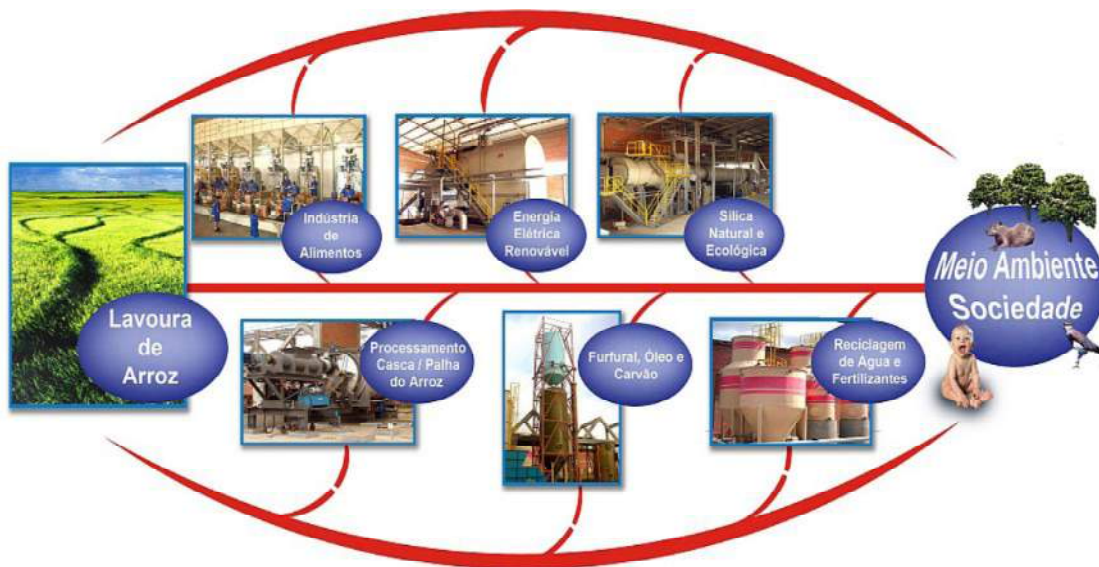


Figura 2.1 - Metodologia de geração energia a partir da casca de arroz (PILECCO NOBRE, 2012).

As pozolanas provenientes de resíduos oriundos da produção agrícola tem se destacado graças à forte vocação agrícola brasileira. Inúmeros resíduos agroindustriais tem sido alvo de pesquisas acadêmicas, como será discutido nos próximos itens (itens 2.2.1 a 2.2.6).

2.2.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ

O arroz (Figura 2.2) é a base da dieta de muitos povos e assume um importante papel cultural, sobretudo para as populações orientais. O volume de casca resultante é muito elevado, tendo em vista que são produzidas cerca de 710 milhões de toneladas de arroz por ano em todo o mundo (FAO, 2010). No processamento industrial deste cereal, a casca corresponde a aproximadamente 20% de sua massa (SOUZA, 1993). Parte da casca pode ser empregada como cobertura vegetal em lavouras; porém, a alta relação carbono/nitrogênio desse material atrapalha seu uso com tal finalidade, pois acarreta lenta decomposição de seus compostos orgânicos. Atualmente, a aplicação mais comum consiste na produção energética através da calcinação da casca de arroz em fornalhas ou caldeiras (PRUDÊNCIO *et al.*, 2003).



Figura 2.2 - Plantação de arroz no Japão (WIKIPÉDIA, 2011).

Os processos de secagem e parbolização do arroz usam sua casca como combustível. Além da energia gerada, a cinza da casca de arroz (CCA) é produzida no processo, a qual pode gerar graves problemas ambientais caso seja descartada sem controle (Figura 2.3).



Figura 2.3 - Depósito de cinzas de casca de arroz ao longo de estradas vicinais. (SANTOS, 1997).

Desde a década de 70 do século XX, muitas pesquisas com objetivo de avaliar a potencialidade do emprego da CCA como pozolana vêm sendo conduzidas em todo o mundo, especialmente na Índia e nos EUA. Entretanto, a preocupação em se obter um máximo de pozolanicidade do material só se tornou importante com o desenvolvimento do concreto de alto desempenho (PRUDÊNCIO *et al.*, 2003). Merecem destaque os trabalhos sobre cinza de casca de arroz desenvolvidos por Mehta e Pirtz (1978), Hanafi *et al.* (1980), Hamad e Khattab (1981), James e Subba Rao (1986), Yu *et al.* (1999), Cordeiro (2006), Billong *et al.* (2011) e Souza (2011).

Mehta e Pirtz (1978) empregaram cinza da casca de arroz em substituição parcial ao cimento Portland (30% em massa) em um concreto massa de alta resistência. Os autores verificaram os efeitos da adição mineral sobre a resistência e as propriedades térmicas do concreto. Foi constatado que o uso da pozolana em questão proporcionou melhor desempenho quando foram comparadas suas propriedades às da mistura de referência; foram obtidos maiores valores de resistência à compressão (5 e 8% superiores aos 7 e 28 dias de cura, respectivamente); redução de cerca de 10° C no calor gerado na hidratação.

Os tratamentos térmicos alteraram as propriedades superficiais da sílica contida na CCA, segundo concluído por Hanafi *et al.* (1980). Esta pesquisa englobou queimas realizadas em várias temperaturas (de 500 a 1400° C) por um período de 3 horas. A área superficial das partículas aumentou conforme se elevou a temperatura até 700° C e decresceu progressivamente nas queimas realizadas em temperaturas mais elevadas. A redução da superfície específica e a ocorrência de picos na difração de raios X indicaram a ocorrência do processo de cristalização da amostra a partir de 800° C.

Hamad e Khattab (1981) também estudaram os efeitos de diferentes processos de queima sobre a estrutura da CCA. As temperaturas de combustão avaliadas variaram entre 500 e 1150° C. A observação das características mineralógicas das cinzas foi feita através da difração de raios X. As análises de difração de raios X detectaram aparecimento de cristobalita a partir de 800° C e nas calcinações até 1150° C foi observada coexistência de cristobalita e tridimita. Os efeitos do fluxo de ar sobre a CCA também foram avaliados e concluiu-se que o aumento deste parâmetro contribuiu para a cristalização da amostra.

James e Subba Rao (1986) investigaram a reatividade de uma cinza da casca de arroz através do estudo do mecanismo de hidratação de uma pasta contendo CCA e hidróxido de cálcio. Foram realizados ensaios de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e análises térmicas. O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) foi principal produto detectado nas análises e sua morfologia fibrilar e oca pode ser atribuída à pressão osmótica que governa os mecanismos de crescimento do grão.

A natureza dos produtos formados nas reações entre a cinza da casca de arroz e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi pesquisada por Yu *et al.* (1999) através de análises em uma

solução composta por CCA, hidróxido de cálcio e água. O pH e a condutividade elétrica desta solução decaíram ao passar do tempo, em razão da formação de produtos hidratados e consequente diminuição da concentração de íons OH⁻. Os autores afirmaram que a 40° C ocorre formação de apenas um composto estável de proporção definida (Ca_{1,5}.SiO_{3,5}.xH₂O), com estrutura flocular porosa de alta superfície específica.

Cordeiro (2006) pesquisou as condições de produção de cinzas ultrafinas da casca do arroz como material pozolânico em misturas cimentícias. Este estudo indicou como configuração ideal de queima a calcinação em dois patamares (a 350 e 600° C), tempo de residência igual a 3 h e com taxa de aquecimento de 10° C/min em forno tipo mufla (Figura 2.4). Os resultados indicaram a viabilidade do uso da CCA como aditivo mineral e a melhora de desempenho proporcionada por seu emprego em concreto.

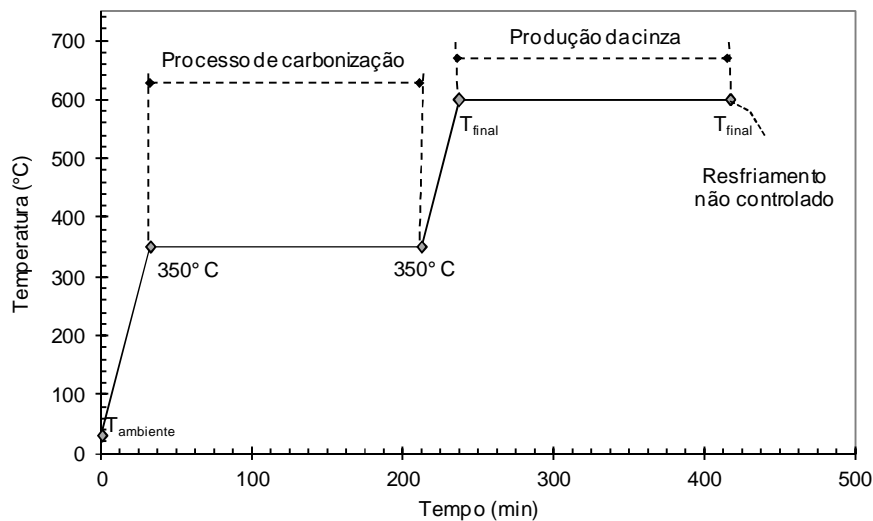


Figura 2.4 – Curva de queima em dois patamares (CORDEIRO, 2006).

Billong *et al.* (2011) identificaram a formação de dois tipos de C-S-H em uma mistura que continha somente CCA e hidróxido de cálcio. Os compostos hidratados formados nas reações pozolânicas variaram quanto à proporção estequiométrica dos elementos. Os autores estudaram os efeitos da utilização de CCA e metacaulim em pastas com hidróxido de cálcio, constataram que a adição de CCA elevou a porosidade e a resistência à compressão das pastas aos 28 dias.

Souza (2011) estudou a hidratação de pastas com hidróxido de cálcio e CCA com diferentes relações molares de óxido de cálcio e sílica (C/S) através de análises térmicas, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que houve formação de silicato de cálcio hidratado sob duas naturezas distintas quanto à estequiometria. Os diferentes valores de proporção C/S adotados nas misturas determinaram os compostos originados: baixas relações C/S geraram apenas C-S-H (I) enquanto valores de C/S mais elevados proporcionaram a formação de C-S-H (I) e C-S-H (II) ou apenas C-S-H (II). Cabe ressaltar que o C-S-H (I) é resultado da reação entre hidróxido de cálcio e sílica e é formado com relações C/S entre 0,8 e 1,5. O C-S-H (II), por sua vez, pode ser produto da reação entre C_3S e água, mas ocorre em sistemas com sílica, hidróxido de cálcio e água com maiores proporções C/S (entre 1,5 e 2,0).

Ainda que os estudos com CCA tenham se iniciado na década de 1970 (PITT, 1976; MEHTA, 1977; MEHTA, 1978), somente no ano de 2010 esta pozolana se tornou comercial no Brasil. Atualmente, a empresa Tecnosil[®] comercializa cinza da casca de arroz sob a denominação de “sílica ativa da casca de arroz”, que é obtida com queima controlada e possui teor de sílica igual a 92,8% (TECNOSIL, 2011). Outra alternativa de aditivo mineral ecológico presente no mercado nacional é a chamada “silcca nobre” do grupo Pilecco Nobre[®] (Figura 2.5a). Este material é um subproduto da combustão em leito fluidizado da casca de arroz da produção de energia elétrica de forma sustentável (Figura 2.5b).



Figura 2.5 - Cinza da casca de arroz Silcca Nobre (a); usina geradora de energia elétrica (b) (PILECCO NOBRE, 2012).

2.2.2 CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Além da cinza da casca de arroz, merece destaque o emprego da cinza bagaço de cana-de-açúcar em sistemas cimentícios. De acordo com o IBGE (2012), a produção de cana no Brasil foi de 625 milhões de toneladas em 2011, quantidade processada em 357 usinas. Isto faz do Brasil o maior produtor mundial desta cultura.

Cabe destaque ao bagaço da cana-de-açúcar devido ao grande volume gerado (Figura 2.6). Uma tonelada de cana produz cerca de 140 kg de bagaço, dos quais 90% são usados na produção de energia térmica e elétrica (RODRIGUES e ORTIZ, 2006). Este número pode ser incrementado caso seja acrescentado o uso da palha e das folhas com a mesma finalidade do bagaço; entretanto, a implantação desta ideia depende da mecanização da colheita. A energia demandada nos processos industriais nos engenhos de cana-de-açúcar é obtida de forma limpa e sustentável através da queima do bagaço. A calcinação do bagaço, por sua vez, gera outro tipo de resíduo: a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA).



Figura 2.6 - Bagaço de cana-de-açúcar utilizado na co-geração de energia. União dos Produtores de Bioenergia (2011).

O uso da CBCA como material de substituição parcial do cimento Portland vem sendo estudado em inúmeras pesquisas acadêmicas, a exemplo do ocorrido com a CCA. As primeiras publicações com uso de CBCA surgiram no fim dos anos 90 do século passado (MEHROTRA E MASOOD, 1992; FREITAS *et al.*, 1996;

MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; MESA VALENCIANO, 1999; SINGH *et al.*, 2000).

Cordeiro *et al.* (2009a), Morales *et al.* (2009) e Frías *et al.* (2007) investigaram como as condições de queima podem interferir na microestrutura da cinza do bagaço da cana-de-açúcar gerada e, por conseguinte, na atividade pozolânica. Os trabalhos buscaram a obtenção de materiais pozolânicos com máxima reatividade. Cordeiro *et al.* (2009a) realizaram queimas em dois patamares: primeiro a 350° C por 3 h e, em seguida, a temperaturas variando entre 400 e 800°C com taxa de aquecimento de 10° C/min também por um tempo igual a 3 h. Os resultados de perda ao fogo indicaram que as queimas foram eficientes quanto a remoção de carbono, sobretudo acima de 600° C. As análises de difração de raios X mostraram que temperaturas superiores a 600° C acarretaram a cristalização da sílica e dos fosfatos presentes nas amostras. O índice de atividade pozolânica da CBCA aumentou conforme se elevou a temperatura até a cristalização, ou seja, até 600° C. A partir desta temperatura os valores do índice de atividade pozolânica decresceram. A análise global dos resultados dos ensaios de caracterização e de atividade pozolânica apontou a produção de CBCA a 350 e 600° C com circulação de ar como condição mais apropriada.

A pesquisa de Morales *et al.* (2009), por sua vez, relatou estudos preliminares sobre as mudanças na morfologia e composição de partículas individuais de CBCA e cinza da palha calcinadas entre 800 e 1000° C. A reatividade das cinzas foi avaliada por meio da fixação de CaO em uma solução saturada de hidróxido de cálcio na qual foi adicionado também o material estudado. O resultado deste ensaio foi obtido com uma expressão matemática que correlaciona o coeficiente de difusão e a cinética das reações pozolânicas. Constatou-se que a temperatura de calcinação influenciou diretamente na reatividade e verificou-se, ainda, a necessidade de futuros estudos incluindo análises sobre o grau de influência do caráter amorfo e de outros fatores na atividade pozolânica.

A atividade pozolânica e o efeito fíler propiciados pela incorporação de CBCA foram avaliados em argamassas de cimento Portland e cal por Cordeiro *et al.* (2008). Esta pesquisa buscou dissociar os efeitos físicos e químicos decorrentes da adição da cinza; investigou-se, primeiramente, apenas a influência do tamanho de partícula no empacotamento e, por fim, o efeito da atividade pozolânica na resistência à

compressão. Comprovou-se a pozolanicidade da cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Entretanto, sua reatividade está diretamente ligada ao tamanho médio e à finura das partículas.

Cordeiro *et al.* (2009b) abordaram aspectos relacionados à cominuição da CBCA para produção de aditivo mineral ultrafino. A pesquisa investigou a influência de diferentes configurações de moagem sobre o tamanho de partícula, a superfície específica e a atividade pozolânica da CBCA. Em um primeiro momento, foram produzidas cinzas moídas em moinho rotativo de bolas (com corpos moedores de aço e de alumina), moinho vibratório e moinho de martelos em circuito aberto. Posteriormente, realizou-se moagens em circuito fechado. A reologia e a resistência à penetração de íons cloreto foram melhoradas com a utilização de CBCA. A resistência mecânica, porém, não apresentou alterações estatisticamente significativas com o emprego da pozolana estudada.

As propriedades pozolânicas de cinzas do bagaço e palha da cana-de-açúcar (CPCA) foram estudadas por Martirena *et al.* (1998). O trabalho utilizou quatro técnicas distintas. Análises térmicas associadas a difrações de raios X em pastas contendo cinza e hidróxido de cálcio possibilitaram a observação dos produtos formados nas reações de hidratação; os procedimentos demonstraram o aparecimento de C-S-H em ambas as pastas. As análises de microscopia eletrônica de varredura confirmaram a formação do silicato de cálcio hidratado e demonstraram a morfologia semelhante (acicular) do C-S-H nas pastas com as duas pozolanas (CBCA e CPCA). Os procedimentos indicaram também que a pasta com CBCA possuía maior quantidade de hidróxido de cálcio. Isto indicou a menor reatividade deste material. Os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram o refinamento da estrutura porosa proporcionado pela CPCA, sendo um pouco inferior ao obtidos com a outra adição. Por fim, as propriedades mecânicas dos sistemas pozolana-cal no estado endurecido mostraram que a CPCA possuía maior reatividade que a CBCA, ou seja, a resistência à compressão da argamassa produzida com CPCA e cal atingiu maior resistência à compressão. Este estudo apontou que o carbono residual pode tornar a CBCA não reativa. A CPCA, entretanto, possui alta reatividade que é comparável a CCA.

Souza (2011) também estudou a hidratação de pastas contendo CBCA, com enfoque especial na avaliação da influência da relação C/S sobre o processo de

formação de compostos hidratados. Foram produzidas pastas com duas diferentes proporções de cinza e hidróxido de cálcio, mas o teor de água foi mantido constante. Este trabalho se baseou em análises térmicas, difratometria de raios X e determinação da morfologia através de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados dos ensaios na pasta com CBCA verificaram a existência de apenas um tipo de C-S-H, além da formação de C-A-S-H e C-A-H.

Do mesmo modo que a CCA, a CBCA também possui grande potencial para ser aplicada comercialmente como pozolana. Fairbairn *et al.* (2012) apresentaram um estudo sobre a viabilidade de redução de emissão de CO₂ na fabricação de cimento através da implementação de projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) associados à substituição parcial de cimento por CBCA. O trabalho incluiu apreciações sobre a viabilidade técnica atestada em diversos trabalhos, o cálculo das emissões de gases poluentes associada à produção de cimento e os critérios associados à possível implantação de MDL. A solução proposta interligou de forma otimizada fábricas de cimento e usinas de açúcar e álcool no interior de São Paulo. Neste caso foram idealizados dois cenários distintos de implementação de um projeto de MDL com base na fabricação de cimentos com fração de 15% de CBCA. No primeiro cenário foram correlacionadas as cidades com maior geração de CBCA e produção de cimento, enquanto no segundo os núcleos geradores de CBCA foram conectados às cimenteiras com as maiores distâncias possíveis, ou seja, a situação mais desfavorável para aplicação do projeto. Em ambos os panoramas o saldo foi positivo quanto à redução da emissão de CO₂, embora na primeira situação tenha sido constatado maior decréscimo do parâmetro analisado.

2.2.3 CINZA DO SABUGO DE MILHO

Em 2011, segundo o IBGE, as plantações de milho ocuparam 12.682,2 hectares e geraram uma safra em torno de 57,7 mil toneladas do grão (IBGE, 2012). A demanda mundial por este cereal é crescente, especialmente graças à ascensão dos biocombustíveis. À medida que a produção de milho cresce, eleva-se também a quantidade de resíduos associados a esta atividade. O principal produto residual gerado é o sabugo (Figura 2.6), que é a parte do vegetal que corresponde a cerca

de 70% (em massa úmida) do milho e não possui emprego direto (ZIGLIO *et al.*, 2003).



Figura 2.7 - Milho e sabugo (DREAMSTIME, 2012).

Uma iniciativa de converter o sabugo de milho em um material útil consiste em empregar sua cinza na indústria da construção civil. Adesanya e Raheem (2009) realizaram um estudo com esta finalidade. Neste trabalho o sabugo de milho foi calcinado a 650° C por 8 h. A cinza de sabugo deu origem a oito tipos de cimento, diferentes quanto ao percentual de cinza presente (entre 0 e 25% da massa de clínquer). A mistura de clínquer, cinza e gesso foi moída por batelada em lotes de 5 kg em moinho de bolas por 1 h. As características físicas e químicas dos cimentos foram avaliadas e, a partir daí, concluiu-se que uso da cinza com adição melhora as propriedades mecânicas dos produtos cimentícios. Foi observado também que o emprego da pozolana estudada diminuiu a geração de calor na hidratação.

2.2.4 CINZA DO CAPIM VETIVER

O capim *vetiver* (*Vetiveria zizanioides*) é uma erva perene originária da Ásia tropical (TRUONG e BAKER, 1998). Este vegetal possui folhas estreitas e lisas e esverdeadas. As raízes, por sua vez, são numerosas e aromáticas (TRUONG e BAKER, 1998). Algumas destas características da planta podem ser observadas na Figura 2.8.

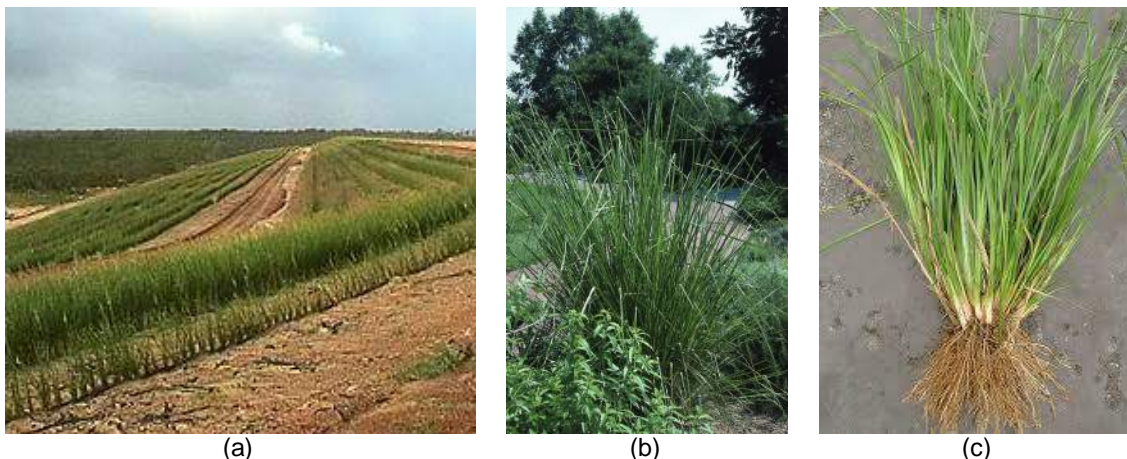


Figura 2.8 - Plantação de capim vetiver (a); capim vetiver (b); planta inteira (c) (TRUONG e BAKER, 1998).

O capim *vetiver* possui muitas aplicações descritas na literatura, dentre as quais destacam-se: conservação do solo, ornamentação, nutrição animal, produção de óleo aromático medicinal, uso energético (produção de etanol) e atividades ligadas à construção civil (CHOMCHALOW e CHAPMAN, 2003). O uso como cobertura de telhados, como fibras em compósitos com barro e na produção de pozolanas artificiais são as principais aplicações deste capim na engenharia civil.

Nimityongskul *et al.* (2003) estudaram o desenvolvimento de um material de construção à base de cinza de capim *vetiver* para emprego em áreas rurais de países tropicais. O trabalho investigou as propriedades físicas e químicas de produtos cimentícios com cinzas produzidas a partir de duas amostras de capim com genótipos distintos. As amostras de capim foram secas ao sol e calcinadas em um incinerador construído com um tambor de aço, onde as queimas atingiram temperatura máxima igual a 900° C. Em seguida, as cinzas foram moídas em moinho de bolas e usadas em diferentes teores (0, 20, 40 e 60%) de substituição de cimento Portland na produção de argamassas. As argamassas foram submetidas à compressão simples e os resultados indicaram que o emprego da cinza proporcionou incremento da resistência devido à formação de compostos hidratados nas reações pozolânicas. Os resultados também indicaram que o genótipo do capim foi indiferente, ou seja, os dois materiais estudados apresentaram características pozolânicas semelhantes. A demanda d'água das misturas aumentou conforme cresceu o percentual de adição da cinza de capim *vetiver*. A absorção d'água das argamassas no estado endurecido, por sua vez, diminuiu à medida que havia maior

teor de substituição de cimento pela cinza; assim, o aditivo mineral estudado melhorou o desempenho das argamassas ao ataque químico, o que sugeriu o uso destes produtos cimentícios em estruturas sujeitas a intempéries.

2.2.5 CINZAS DE PÓ DE SERRA, DE RESÍDUO DE PAPEL, E DA FOLHA DE BAMBU

O mercado brasileiro consumiu 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira em 2010, e cerca de 41% deste volume correspondeu a madeira processada (IMAZON, 2012). No processo de beneficiamento, boa parte do material é perdida sob a forma de serragem. A casca da madeira (Figura 2.9a) e os pedaços de madeira serrada (Figura 2.9b) são resíduos subaproveitados e que sem descarte adequado podem trazer prejuízos ambientais. A geração de energia usando os resíduos de madeira como fonte de biomassa é uma iniciativa importante tanto do ponto de vista ambiental quanto estratégico. Este processo, porém, converte os resíduos também em uma cinza fina que pode trazer muitos prejuízos à saúde e ao ambiente. A produção de pozolanas a partir dos resíduos de madeira é uma alternativa para acondicioná-los corretamente, como proposto por Elinwa e Mahmood (2002) e Ban e Ramli (2011).



Figura 2.9 - Resíduo de madeira (a) e resíduo de madeira com casca (b) - (DREAMSTIME, 2012).

Elinwa e Mahmood (2001) avaliaram as propriedades pozolânicas da cinza de resíduos de madeira. A queima do material foi realizada em um tambor aberto de modo a simular a queima em forno industrial. A cinza apresentou composição química adequada ao emprego como material pozolânico. Foi observada

predominância de silicatos com consideráveis teores de óxidos de sílica, alumínio e ferro. Os resultados dos ensaios de compressão aos 28 dias de cura dos concretos com substituição parcial de cimento por cinza de madeira nos teores de 5, 10 e 15% foram iguais, respectivamente, a 93%, 78% e 68% da resistência da mistura de referência. Os ensaios de caracterização da cinza e das misturas cimentícias indicaram a viabilidade da pozolana.

Uma visão geral sobre o emprego de cinzas geradas a partir da calcinação de casca de madeira foi apresentada por Ban e Ramli (2011). Os autores observaram que a caracterização preliminar da madeira é muito importante à medida que o tipo da madeira influi diretamente nas características da cinza. Foram produzidas argamassas com diferentes teores (0, 10, 20 e 30%) de substituição de cimento Portland por cinza de madeira. O emprego de altos teores desta cinza como aditivo mineral pode comprometer as propriedades mecânicas e reológicas das misturas cimentícias, mas este estudo mostrou que, em pequenos percentuais de substituição de cimento, misturas com desempenho satisfatório foram produzidas. A substituição parcial de 10% de cimento pela cinza estudada produziu incremento da resistência à compressão e diminuição do calor gerado na hidratação.

Os resíduos inerentes ao processo industrial de fabricação do papel também podem seguir o exemplo proposto para os resíduos de madeira descartada. O papel é um material amplamente utilizado e sua importância se mantém apesar dos avanços tecnológicos. O Brasil é o 10º maior produtor mundial de papel e celulose e o setor está em crescimento nos últimos anos para atender a demanda da economia em expansão (BRACELPA, 2012). Entretanto, devem ser considerados os problemas ambientais associados à produção de papel, já que esta atividade é uma importante fonte poluidora. O grande volume de resíduos gerados no processo industrial deve ser devidamente acondicionado em aterros sanitários ou ser reutilizado. Além da reciclagem, outra opção de reaproveitamento dos resíduos é a produção de pozolanas.

Segundo García *et al.* (2003), é possível produzir um material pozolânico a partir da calcinação de resíduos da produção de papel. O estudo determinou a queima a 720° C como condição ideal, pois nesta temperatura a caulinita presente na amostra se converteu em metacaulinita. Foi produzida uma argamassa com substituição parcial de cimento Portland por cinza (10%). O aditivo aumentou a

resistência à compressão e reduziu o teor de óxido de enxofre dos sistemas cimentícios. Os resultados desta pesquisa indicaram que a cinza de resíduos da produção de papel pode ser usada na confecção de concretos e argamassas.

As folhas de bambu, por sua vez, também não possuem aplicação direta e estudos recentes investigam a possibilidade de utilizá-las em substituição ao cimento Portland. No Brasil, o bambu é usado principalmente na construção civil, na movelaria e como biomassa (lenha e carvão) - KLEINE (2012). A maioria das aplicações do bambu se restringe ao caule. A queima direta das folhas de bambu para fins energéticos pode ser uma opção interessante. Neste caso, a cinza gerada também deveria ser devidamente destinada como adição mineral em concretos e argamassas.

Dwivedi *et al.* (2006) calcinaram folhas de bambu a 600° C em atmosfera aberta por duas horas. A cinza produzida continha grande quantidade de sílica, sendo parte de sílica amorfa. A atividade pozolânica das cinzas foi comprovada nas análises térmicas de pastas com presença de hidróxido de cálcio. Foi demonstrado que a substituição de 20% de cimento (em massa) por cinza de folha de bambu em uma argamassa não alterou os valores de resistência à compressão. Esta observação demonstrou a atividade pozolânica do aditivo mineral estudado, tendo em vista que o efeito de diluição do cimento Portland não foi verificado.

Villar-Cociña *et al.* (2011) obtiveram cinzas da folha de bambu nas mesmas condições usadas no estudo de Dwivedi *et al.* (2006). Os resultados de caracterização demonstraram a alta reatividade das cinzas em função da presença de grande quantidade de sílica amorfa (80%). A reatividade das cinzas foi estudada com ensaios de condutividade elétrica e os resultados serviram de parâmetro para a construção de um modelo cinético-difusivo das reações. Os valores da taxa de reação de energia obtidos na modelagem indicaram a alta reatividade da cinza estudada.

2.2.6 CINZA DA PALHA DE TRIGO

A produção anual de trigo no Brasil varia entre 5 e 6 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2012). Uma grande quantidade de palha de trigo (Figura 2.10) está associada a esta produção de grãos. Uma destinação nobre para este material é a

aplicação de sua cinza como material suplementar para produção de argamassas e concretos.



Figura 2.10 - Palha de trigo (DREAMSTIME, 2012).

Sob esta ótica, Biricik *et al.* (1999) desenvolveram um estudo sobre as propriedades pozolânicas de cinzas de palha de trigo. A palha de trigo foi calcinada por 5 h em duas temperaturas diferentes (570 e 670° C) e originou um produto rico em sílica (73%). As cinzas foram moídas e usadas em misturas com cal. As duas cinzas apresentaram caráter pozolânico, mas a cinza produzida a 670° C proporcionou melhor desempenho mecânico da argamassa. Os resultados encontrados nesta pesquisa indicaram que a cinza obtida a partir da palha de trigo pode ser usada como pozolana, especialmente em locais onde há grande produção de trigo.

2.3 CAPIM ELEFANTE

As gramíneas possuem um importante papel na economia rural e o capim elefante é uma das espécies mais difundidas no Brasil. O capim elefante comum (*Pennisetum purpureum* Schum.), ilustrado na Figura 2.11, é uma espécie perene, cespitosa, de porte ereto e que consegue atingir mais de 3 m de altura (JACQUES, 1994). É uma gramínea triploide de origem africana que foi descoberta pelo Coronel Napier no início do século 20. Este tipo de capim foi introduzido no Brasil por volta de 1920 através de mudas provenientes de Cuba (CARVALHO, 1985). O capim elefante é cultivado com sucesso em diferentes condições climáticas; tal adaptação

gerou o aparecimento de uma grande variedade de espécies e também promoveu a disseminação da cultura nas diversas regiões brasileiras. Em geral, o capim elefante adapta-se bem a vários tipos de solo com umidade suficiente, mas possui pouca tolerância aos solos mal drenados (JACQUES, 1994).

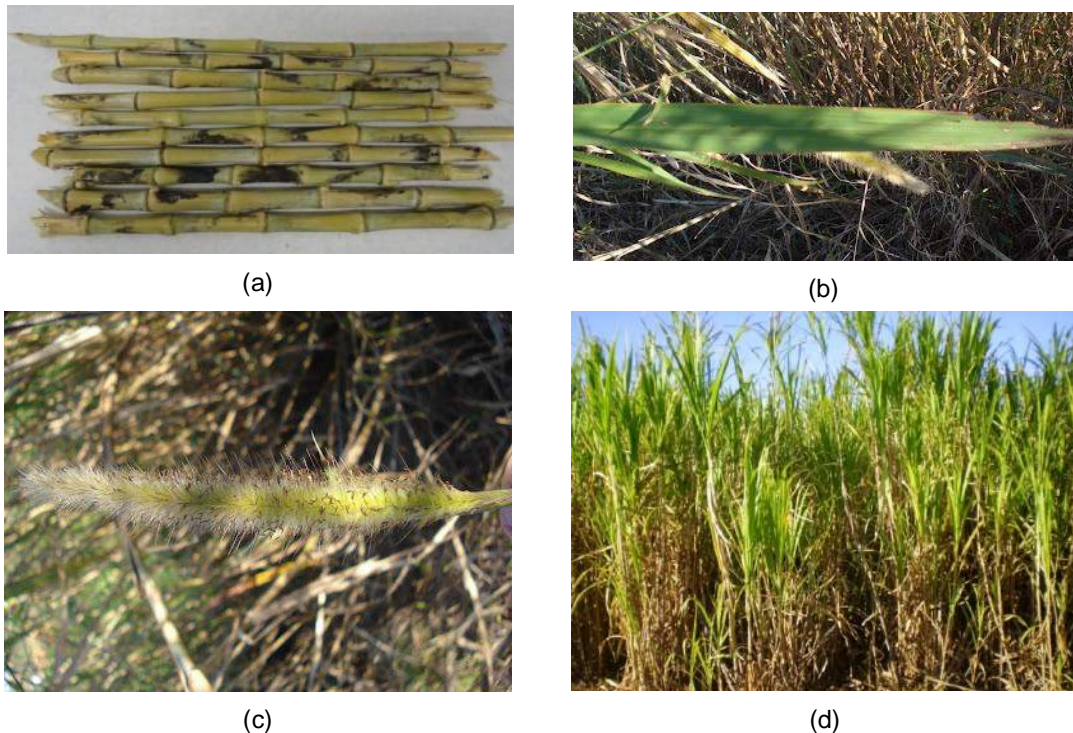


Figura 2.11 - Caule do capim elefante (a); folhas do capim elefante (b); floramento do capim elefante (c); plantação de capim elefante no distrito de Poço Gordo (Campos dos Goytacazes, RJ) (d).

O solo é um importante fator no desenvolvimento das variedades forrageiras e suas propriedades químicas interferem diretamente na fertilidade que, por sua vez, é condição necessária para bom desenvolvimento e produtividade do capim. A textura e a estrutura, que são características físicas do solo, atuam como restrição na seleção das espécies (LOPES, 2004). O clima é outro aspecto fundamental; embora não seja possível modificá-lo, deve-se priorizar a escolha da variedade de capim elefante que mais se adéque às condições do local de plantio.

O genótipo do capim elefante influencia diretamente o teor de carbono, teor de fibras e quantidade de matéria seca produzida. Estas propriedades fornecem indicativos sobre a qualidade do material para fins energéticos, o que, por sua vez, irá refletir na qualidade da cinza oriunda da combustão do capim. Características

como altura do dossel, diâmetro do colmo, comprimento e largura da folha, número de folhas, número de perfilhos, área foliar e relação folha/colmo são informações adicionais à aplicabilidade do material como biomassa (ROSSI, 2010).

A importância da avaliação da procedência da biomassa foi avaliada anteriormente por Silva et al. (2011), que avaliaram a influência de variáveis envolvidas no plantio do arroz sobre as características de cinzas da casca de arroz. Neste estudo foi concluído que a forma de plantio, o clima, o solo, os cultivares e a fertilização modificam a composição química da cinza (percentuais de sílica, de óxidos metálicos e de perda ao fogo). A cristalinidade das amostras, entretanto, não foi alterada conforme mudou-se a adubação na lavoura. Foi verificada, ainda, maior tendência de cristalização em amostras provenientes de algumas regiões, isto demonstrou a importância dos ensaios de caracterização para a produção de cinza da casca de arroz pozolânica em grande escala. De maneira geral, os resultados encontrados indicaram a possibilidade de uso de amostras de diferentes regiões na produção de cinza da casca do arroz para o emprego em produtos cimentícios.

Inicialmente, a plantação do capim elefante destinava-se apenas a ser insumo da pecuária leiteira e esta continua a ser sua principal aplicação. Entretanto, este material é muito versátil e possui outras finalidades que também merecem atenção. A planta pode ser útil também no tratamento do esgoto sanitário conforme iniciativa implantada pela SABESP e como contenção natural em taludes para o controle da erosão (FARIA, 1999). O caldo pode ser aplicado como fonte de proteínas e clorofila, componente de rações e na adubação do solo. O capim seco e moído, por sua vez, vem sendo usado para cama de frangos (FARIA, 1999).

Quanto ao caule, este possui potencial para servir de modos diversos, dentre os quais se destacam o uso do capim elefante na produção de etanol por hidrólise ácida ou enzimática e como matéria-prima para extração de óleos vegetais. Na indústria, o capim elefante pode ser explorado na fabricação de papel e celulose, bem como na composição de painéis automotivos, industriais e residenciais. Faria (1999) relatou que na década de 80 do século passado houve a iniciativa da indústria petrolífera no sentido de tentar utilizar a matéria seca produzida pelo capim elefante para a produção de gás carbônico a ser injetado em poços de petróleo. Em meio às demais possibilidades, cabe destaque o emprego do capim elefante como fonte de biomassa graças a sua visível expansão no Brasil. O poder calorífico do

capim pode ser usado na geração de calor para secagem de materiais, como combustível para geração de energia em termoelétricas, aquecimento de ambientes com estratégia de tarugos ou de briquetes, substituir o carvão tradicional na siderurgia, além de servir como alternativa à lenha de madeira (FARIA, 1999).

Nos últimos anos foram desenvolvidas novas técnicas de se utilizar biomassa de capim elefante como fonte de energia alternativa e, neste sentido, um novo rumo deve ser dado em relação às características que se deseja obter da planta. Não mais importa uma planta rica em proteína para a alimentação de bovinos, e sim uma planta que seja rica em fibras e lignina para que a biomassa a ser utilizada com fins energéticos tenha boa qualidade (MORAIS, 2008). Segundo Jacques (1994), o capim elefante é uma espécie com alta eficiência fotossintética; o maior aproveitamento da luz solar resulta em mais expressiva capacidade de acumulação de matéria seca. A maior concentração de matéria seca, por sua vez, tem impacto positivo com relação ao potencial energético da planta. Deste modo, variedades de capim elefante que possuam maior percentual de matéria seca e menor quantidade de água em sua composição devem ter seu genótipo selecionado para o emprego como biomassa. Há ainda a possibilidade de aprimorar as características pertinentes por meio do melhoramento genético da espécie.

A produção de material energético alternativo através de biomassa vegetal representa hoje um dos grandes desafios para a pesquisa, já que a continuação da queima desenfreada de petróleo, além de ser finita, contribui para o efeito estufa que ameaça o equilíbrio do clima no planeta (MORAIS, 2008). O emprego de capim elefante na matriz energética vem ao encontro da crescente ideia de sustentabilidade proveniente do protocolo de Quioto, uma vez que seu crescimento demanda terras cultiváveis e carbono.

No Brasil, grande parte da biomassa vegetal energética é produzida comercialmente, como a lenha, que é transformada em carvão vegetal e é usada na siderurgia e em outros setores, e a cana-de-açúcar que é usada na produção de álcool combustível e energia produzida por meio da queima do bagaço. Trabalhos estão sendo desenvolvidos para substituir a madeira na forma de lenha utilizada em olarias por combustão direta da biomassa do capim-elefante ou gaseificação para acionar turbinas e gerar eletricidade (ROSSI, 2010). Na Tabela 2.3 (VILELA, 2008) pode-se verificar a superioridade energética do capim em relação ao bagaço da

cana-de-açúcar. Deste modo, empregando o capim elefante espera-se obter desempenho superior ao alcançado na co-geração energética com bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 2.3 - Energia produzida (kcal/kg) em algumas fontes usadas para geração de energia (VILELA, 2008).

Fontes de energia	Energia produzida (kcal/kg)	Energia produzida por ha/ano (kcal)
Capim elefante paraíso	4.200	189.000.000
Capim Brachiaria brizantha	3.900	97.500.000
Eucalyptus grandis	4.641	92.820.000
Bagaço de cana-de-açúcar	3.700	29.600.000
Lenha de cerrado	4.200	420.000
Carvão vegetal	7.250	-
Álcool hidratado	6.700	-
Óleo diesel	10.400	-
Carvão mineral	11.000	-
Papel	4.000	-

Segundo Mazzarella (2010), cada hectare plantado com capim elefante gera, em média, 40 toneladas de biomassa seca que pode virar energia. Com o mesmo hectare plantado de cana-de-açúcar, obtêm-se entre 15 e 20 toneladas de biomassa. A mesma área plantada com eucalipto produz entre dez e 15 toneladas de massa seca. Vale ressaltar, ainda, a rapidez no crescimento e eficiência no uso do solo e da água por parte do capim elefante, que o coloca em vantagem perante as demais culturas, além da possibilidade de mecanização da cultura.

Um estudo em andamento na UENF visa o uso do capim elefante como alternativa ao carvão vegetal tradicional. O processo de produção do carvocapim (Figura 2.12a) compreende coleta do capim elefante no campo, moagem, carvoejamento da biomassa e briquetagem. Depois de moída, a biomassa vai para um forno a uma temperatura de 380 °C, onde permanece por duas horas e meia. O carvão obtido é triturado e colocado em uma máquina para ser densificado, ou seja, transformado em briquetes conforme mostra a Figura 2.12b (ASCOM, 2012). O carvocapim possui algumas vantagens sobre a lenha de capim elefante tais como a densidade superior que proporciona maior poder calorífico e a uniformidade de formato, a qual facilita o transporte. As etapas subsequentes do projeto de carvoejamento do capim elefante a serem desenvolvidas visam tornar o processo produtivo técnica e economicamente viável e quantificar as emissões de gases poluentes a fim de verificar sua viabilidade ecológica.



(a)
(b)
Figura 2.12 - Carvocapim (a); briquetização da biomassa (b) (ASCOM, 2012).

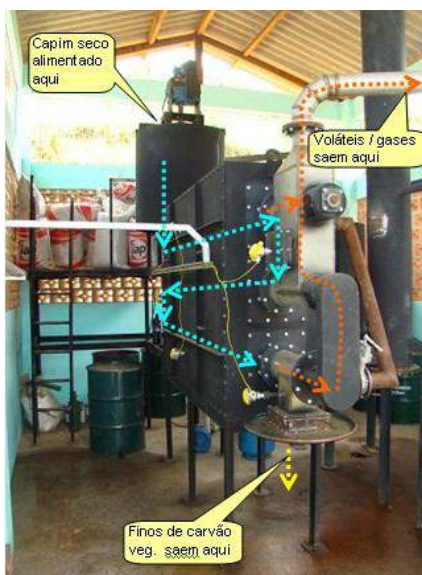
O município de Conceição de Macabu, no estado do Rio de Janeiro, abriga uma unidade industrial em caráter experimental (Figura 2.13) para produzir carvão vegetal, bio-óleos e extrato ácido usando capim elefante como insumo de biomassa. O projeto é coordenado pelo Instituto Nacional de Eficiência Energética e tem capacidade para produção anual de até 100 toneladas de carvão, utilizando biomassa de uma área plantada de 12,5 hectares (TAGORE, 2008). A tecnologia aplicada em Conceição de Macabu foi desenvolvida e patenteada pela empresa BLOWARE Tecnologia da Universidade de Campinas (INEE, 2009). A dinâmica da produção permite sua realização de forma descentralizada e plenamente adaptada ao mundo rural, o que pode contribuir para o desenvolvimento de comunidades remotas com investimento relativamente baixo e uso de solos pobres, além de propiciar a obtenção de carvão mineral de forma mais racional. Outra iniciativa semelhante está implantada na Fazenda do Instituto Ecológica, na cidade de Porto Nacional, estado do Tocantins, onde há três hectares plantados, sendo que cada hectare gera 100 toneladas de muda (SEBRAE, 2011).



(a)



(b)



(c)

Figura 2.13 - Assentamento da Fazenda São Domingos (Conceição de Macabu - RJ): galpão de 40 m² (a); carvão do capim elefante e briquete produzidos (b); forno pirolítico (c).

A única ressalva quanto a esta metodologia é o consumo de energia inerente ao processo, ou seja, é necessária grande quantidade de energia para produção do carvão, que por sua vez tem a finalidade energética. Isto pode tornar o balanço energético da produção do carvocapim indiferente. O ganho propiciado por este material seria, então, com respeito à redução do tempo de corte quando comparado ao eucalipto, a menor emissão de CO₂ que a acarretada pelo uso de combustíveis fósseis e ao fato da biomassa ser uma fonte de recurso renovável.

O mercado se mostra tão receptivo ao uso do capim elefante como biomassa que já se encontra em funcionamento, desde 2010, a primeira usina termoelétrica alimentada por esta fonte energética do mundo. Há iniciativas semelhantes na Europa funcionando de forma reduzida; porém, a termoelétrica

brasileira é a única a operar em grande escala, o que ratifica o Brasil como líder e pioneiro na geração de energia aliada à sustentabilidade. A Sykué Bioenergia® (Figura 2.13) foi construída em São Desidério, no interior da Bahia, e é resultado de um investimento de R\$ 140 milhões em cinco anos (SALGADO, 2010).



Figura 2.14 - Sykué Bioenergia (São Desidério - BA).

Com uma área plantada com 4 mil hectares de capim elefante, a empresa tem planos de gerar 30 megawatts de energia (quantidade suficiente para abastecer uma cidade de 30 mil habitantes). A direção da Sykué estima que até 2014 a companhia possa construir três novas usinas, totalizando 120 MH/hora (SALGADO, 2010). A Sykué tem crédito positivo equivalente ao montante de 1 milhão de toneladas/ano de créditos de carbono no mercado internacional. Uma tonelada de dióxido de carbono, por exemplo, corresponde a um crédito de carbono (BISPO, 2010). Deste modo, além de ser uma alternativa limpa para a crescente demanda energética, a produção de energia elétrica com capim elefante possibilita a comercialização dos certificados de redução de emissões de gases intensificadores do efeito estufa. A Figura 2.15b mostra as instalações da Usina Sykué Bioenergia® com o capim estocado no pátio (Figura 2.15c). A cinza residual de capim elefante é transportada para fora da usina por via úmida (Figura 2.15d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.15 – Plantação de capim elefante (a); usina Sykué (b); pilhas de capim elefante no pátio da usina (c); cinzas retiradas por via úmida (d).

A cerâmica União, uma das maiores indústrias do pólo ceramista de Campos dos Goytacazes, é pioneira no emprego de biomassa proveniente de capim elefante. A União possui 45 hectares de capim elefante plantados em área próxima à cerâmica que garantem autossuficiência e economia de 80% nos custos (ROSSI, 2010). Esta iniciativa segue a tendência iniciada por empresários do setor ceramista do oeste paulista, que contempla a substituição do carvão vegetal, da energia elétrica e da madeira por alternativas ambientalmente corretas como o capim elefante.

O panorama de possibilidades para a aplicação do capim elefante é extremamente vasto e favorável; porém, alguns obstáculos precisam ser

contornados. Dentre as principais desvantagens pode-se destacar a insuficiência de pesquisas com enfoque no uso do capim como insumo energético, alto teor de água das plantas, necessidade de secagem logo após colheita, baixa densidade que dificulta transporte e estocagem, necessidade de aprimorar os processos atuais de carvoejamento, que não são adaptados a cargas pouco densas e geração de altos teores de cinzas. Tais dificuldades podem ser superadas com desenvolvimento de melhorias genéticas em variedades de capim elefante, novas técnicas de combustão, extração do caldo, desenvolvimento de técnicas de secagem e compactação.

O capim elefante possui propriedades similares às encontradas no bagaço da cana-de-açúcar (Tabela 2.4). Segundo Morais (2008), a estrutura morfológica do capim elefante é bastante semelhante a da cana-de-açúcar, representando a seguinte composição: 65% de fibras e 35% de material não fibroso. Tendo em vista a similaridade entre as composições químicas do capim elefante e da cana-de-açúcar, espera-se manter a mesma relação de semelhança nas cinzas resultantes da queima destes materiais.

Tabela 2.4 - Características do capim elefante e da de cana-de-açúcar: composição química (SEYE *et al.*, 2000.)

Elementos	Capim elefante	Cana-de-açúcar
Carbono (%)	41,2	46,7
Hidrogênio (%)	5,6	5,9
Nitrogênio (%)	1,8	0,9
Oxigênio (%)	51,4	46,7
Umidade (%)	75,8	55,4
Carbono fixo (%)	8,4	15
Matéria volátil (%)	82,6	73,8
Cinzas (%)	10,9	11,3

Mediante os bons resultados já obtidos com cinza do bagaço da cana-de-açúcar e a grande disponibilidade de capim elefante em todo o Brasil, este projeto pretende desenvolver uma metodologia adequada para produção de cinza de capim elefante em laboratório e em escala industrial, com finalidade de aplicá-la como pozolana em produtos cimentícios.

3. MÉTODOS E APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados da presente dissertação estão apresentados em seis partes: (i) caracterização física e química de amostras de capim elefante e de cinza do capim elefante; (ii) determinação da temperatura ideal de calcinação do capim elefante em laboratório; (iii) avaliação das características da cinza do capim elefante com lixiviação controlada; (iv) produção e caracterização de cinzas pozolânicas de capim elefante em forno industrial; (v) estudo de hidratação de uma pasta de cinza do capim elefante e hidróxido de cálcio e (iv) aplicação de uma cinza do capim elefante em concreto. Desta forma, a metodologia utilizada em cada etapa experimental é apresentada juntamente com a exposição e discussão dos ensaios realizados.

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE AMOSTRAS DE CAPIM ELEFANTE E DE CINZA DO CAPIM ELEFANTE

O capim elefante é cultivado com sucesso em diferentes condições climáticas. Tal adaptação gerou o aparecimento de uma grande variedade de espécies e também promoveu a disseminação da cultura nas diversas regiões brasileiras. Uma vez que o ambiente modifica as características do capim, diferentes amostras de capim elefante foram coletadas em locais distintos do Brasil com a finalidade principal de verificar se a viabilidade do uso do capim elefante para produção de pozolanas independentemente da procedência.

Para efeito de comparação, nove amostras de capim elefante foram coletadas em nove lugares. A Tabela 3.1 apresenta a relação das amostras de capim com os respectivos locais de coleta, indicados no mapa da Figura 3.1.

Tabela 3.1 - Locais de coleta das diferentes amostras de capim elefante.

Material	Capim		
	Origem do capim	Cidade	Estado
1	Cerâmica União	Campos dos Goytacazes	RJ
2	UFRRJ	Seropédica	RJ
3	ESALQ	Ipeúna	SP
4	Pesagro/UENF	Campos dos Goytacazes	RJ
5	Usina Sykué	São Desidério	BA
6	UFV	Viçosa	MG
7	UDESC	Lajes	SC
8	EMBRAPA	Juiz de Fora	MG
9	UFMA	Chapadinha	MA



Figura 3.1 - Locais de coleta do capim elefante: Campos dos Goytacazes - RJ (CCE 1 e CCE 4); Seropédica - RJ (CCE 2); Ipeúna - SP (CCE 3); São Desidério - BA (CCE 5); Viçosa - MG (CCE 6); Lajes - SC (CCE 7); Juiz de Fora - MG (CCE 8); e Chapadinha - MA (CCE 9).

As mudas do capim plantado na Cerâmica União (amostra 1), localizada em Campos dos Goytacazes - RJ, foram adquiridas em uma unidade industrial em caráter experimental que produz carvão vegetal, bio-óleos e extrato ácido usando capim elefante como insumo de biomassa, em Conceição de Macabu - RJ, ou seja, trata-se de uma variedade usada para fins energéticos. A amostra 1 de capim

elefante foi coletada seguindo critérios de amostragem descritos pela NBR 10007 (1987) e pela NBR 13463 (1995). O material foi classificado como Classe III, ou seja, material inerte e não agressivo ao meio ambiente, de acordo com a NBR 10004 (1987). A colheita do capim elefante (Figura 3.2a) foi totalmente mecanizada e o corte foi realizado com segadeira tracionada (Figura 3.2b) acoplado a um trator. O capim foi cortado, espalhado para secagem ao sol na lavoura e, posteriormente, um ancinho revolvedor (Figura 3.2c) formou pilhas (Figura 3.2d) para facilitar a coleta.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.2 - Lavoura de capim elefante na cerâmica União (a); segadeira tracionada (b); ancinho revolvedor (c); pilhas de capim elefante (d).

O capim seco ao sol (Figura 3.3a) foi, em seguida, transportado para a Cerâmica (Figura 3.3b), onde passou por um moinho de facas (Figura 3.3c) e foi acondicionado em um galpão (Figura 3.3d) protegido de intempéries.



Figura 3.3 - Processamento e armazenamento do capim elefante na cerâmica União: capim seco (a); embarcadora (b); moinho de facas (c); armazenamento (d).

Após a coleta na cerâmica, o capim elefante foi seco em estufa a 100° C por 12 horas e, posteriormente, cominuído em moinho de facas *THOMAS* (Figura 3.4) com malha de orifícios de 0,5 mm do Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Bociências e Biotecnologia (UENF) para homogeneização.



Figura 3.4 - Moinho de facas do Laboratório de Ciências Ambientais do CBB/UENF.

Visando conferir maior representatividade possível às amostras, realizou-se a homogeneização do capim moído. O total de capim elefante coletado, que estava dividido em 10 sacos após a moagem, foi novamente dividido em seis lotes de 5 kg e um lote de 3 kg. Assim, cada um dos sete sacos resultou de iguais parcelas retiradas dos dez sacos iniciais (Figura 3.5). A obtenção das demais amostras seguiu metodologia semelhante, salvo algumas diferenças como a coleta que foi mecanizada apenas em duas situações, como será descrito a seguir.



Figura 3.5 - Homogeneização do capim elefante coletado na cerâmica União.

A Figura 3.6 mostra a plantação de capim elefante na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em Seropédica - RJ, onde a amostra 2 foi coletada. É interessante observar que as plantas estavam floridas (Figura 3.6a), foram coletadas manualmente (Figura 3.6b) no campo, ou seja, não foram mantidas sobre o solo para secagem ao sol, o que diminuiu as chances de contaminações. Em seguida, o capim foi seco em estufa a 100° C por 12 h e homogeneizado em picadeira (Figura 3.7).



(a)



(b)

Figura 3.6 - Capineira experimental (a); coleta manual do capim elefante na UFRJ (b).



Figura 3.7 - Homogeneização em picadeira na Escola Técnica Estadual Agrícola Antônio Sarlo (Campos dos Goytacazes - RJ).

A terceira amostra de capim elefante foi enviada por pesquisadores da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo. O corte foi realizado em uma planta adulta e sem floração (Figura 3.8) na lavoura experimental de capim elefante no município de Ipeúna - SP. Após a chegada, o material foi seco em estufa e homogeneizado em picadeira, conforme descrito para amostra 2.



Figura 3.8 - Capineira na ESALQ (Ipeúna - SP).

A amostra 4, por sua vez, foi colhida na lavoura mantida na unidade experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro (PESAGRO), em Campos dos Goytacazes - RJ. A secagem e homogeneização seguiram os processos descritos para as amostras 2 e 3.

Em São Desidério - BA foi obtida a quinta amostra. O capim foi coletado na plantação que alimenta a usina termoelétrica Sykué Bioenergia[®]. A amostra de capim foi inicialmente seca ao sol na lavoura e o processo foi completado em estufa no laboratório, conforme apresentado para as demais amostras. A homogeneização foi realizada em moinho de facas, a exemplo da amostra 1.

Por fim, as amostras restantes (amostra 6, 7, 8 e 9) foram enviadas por instituições de pesquisa agrícola. A amostra 6 foi originária da Universidade Federal de Viçosa em Viçosa - MG; a sétima amostra foi da Universidade Estadual de Santa Catarina, situada em Lajes - SC, e a amostra 8 foi colhida na lavoura da EMBRAPA de Juiz de Fora - MG. A nona amostra veio do município de Chapadinha - MA onde se localiza um campus da Universidade Federal do Maranhão. Todas estas amostras de capim elefante, após serem recebidas, foram secas e homogeneizadas conforme metodologia descrita para as amostras 2, 3 e 4.

Todas as amostras de capim elefante (Figura 3.9a) foram caracterizadas a fim de se observar como as condições de manejo acarretam alterações e, sobretudo, se há características comuns às diferentes amostras. A etapa inicial de caracterização envolveu ensaios de perda ao fogo e determinação da composição do capim elefante em termos de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). A perda ao fogo traduz o percentual de matéria orgânica (especialmente carbono) presente nas

amostras. A metodologia seguiu o protocolo estabelecido na NBR 5743 (1989). A composição elementar (percentual em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio) das amostras de capim moídas e homogêneas foi determinada via analisador elementar CHN 2400 Perkin Elmer (Figura 3.9b) no Núcleo de Desenvolvimento de Insumos de Base Biológica para a Agricultura (UENF).

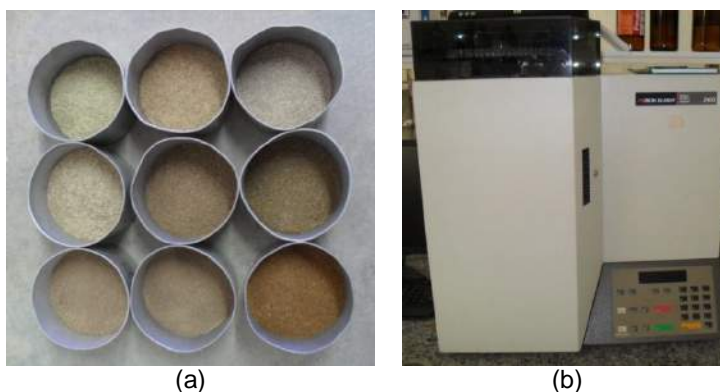


Figura 3.9 - Amostras de capim elefante (a); analisador elementar do Núcleo de Desenvolvimento de Insumos de Base Biológica para a Agricultura da UENF (b).

Os dados referentes à idade, forma de coleta e condições de cultivo do capim elefante podem ser observados na Tabela 3.2, juntamente com as informações apuradas nos ensaios de caracterização das amostras. Além da localização das plantações, o manejo das culturas também difere bastante e isso reflete em características distintas do capim elefante. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio variaram pouco entre as amostras analisadas. A perda ao fogo, por sua vez, apresentou grandes diferenças (entre 74,8 e 96,1%), o que indicou a presença de água e compostos voláteis em diferentes teores.

Tabela 3.2 - Caracterização das amostras de capim elefante.

Material	Capim							
	Idade (meses)	Coleta	Adubação	Floramento	% C	% H	% N	PF
1	6	mecanizada	ausente	ausente	33,0	4,8	1,5	74,8
2	2	manual	100 kg/ha de P ₂ O ₅ na forma de superfosfato simples e 200 kg/ha/ano de N e K ₂ O, na forma de uréia e cloreto de potássio, respectivamente.	presente	45,5	6,0	2,0	96,1
3	18	manual	ausente	presente	42,7	6,0	1,7	93,9
4	3	manual	fonte fosfatada (superfosfato simples) no plantio e adubação em cobertura com uréia	ausente	42,4	6,1	2,0	75,9
5		mecanizada		ausente	41,5	5,8	3,0	95,8
6	2	manual	ausente	ausente	43,5	6,2	1,7	97,2
7	48	manual	presente somente no primeiro ano	ausente	41,2	6,1	2,1	97,1
8	6	manual	ausente	ausente	43,9	6,2	1,2	90,4
9	3	manual	adubação nitrogenada	ausente	41,0	6,0	1,5	90,7

Após a secagem e homogeneização, as amostras de capim elefante foram calcinadas em forno tipo mufla do PEC/COPPE em dois patamares (350 e 600° C) com rampa de aquecimento de 10° C/min e tempo de residência de 3 h em cada patamar. Foram adotadas condições de queima similares ao estabelecido para produção de pozolanas a partir de cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2006), tendo em vista as similaridades entre ambos os materiais. Com isso foram geradas nove cinzas denominadas de CCE x, onde x = 1, 2, ..., 9, de acordo com o capim de origem (Tabela 3.3). Cada uma das cinzas de capim elefante teve sua composição química, em termos de óxidos, determinada no ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios X (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Caracterização das amostras de cinza de capim elefante.

Elemento %	Cinza								
	CCE 1	CCE 2	CCE 3	CCE 4	CCE 5	CCE 6	CCE 7	CCE 8	CCE 9
SiO ₂	56,3	19,6	15,2	19,5	36,9	27,9	45,0	24,1	26,0
Al ₂ O ₃	22,1	-	-	-	-	-	2,2	-	-
Fe ₂ O ₃	6,1	1,2	0,5	0,5	0,6	0,3	1,3	-	0,3
K ₂ O	7,4	38,7	37,4	32,5	18,8	28,1	14,7	39,6	29,9
SO ₃	2,3	4,0	4,4	8,4	3,8	5,0	4,6	3,1	3,6
TiO ₂	1,1	0,1	0,1	0,03	0,1	-	0,1	-	0,1
MnO	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3
CaO	0,04	4,7	4,2	5,9	11,7	7,8	8,1	3,7	8,5
P ₂ O ₅	-	3,2	3,0	6,5	1,9	3,1	8,9	2,5	2,8
Cl	-	11,1	13,6	8,5	3,5	8,2	-	5,3	14,3
MgO	-	2,8	5,2	6,5	10,6	6,5	8,2	-	-
PF	4,38	14,7	16,6	11,8	12,3	13,1	7,0	21,6	14,7

Os percentuais relativos encontrados no ensaio de composição química para cada uma das cinzas demonstraram que o genótipo diferente, bem como as condições ambientais distintas, acarretou uma grande dispersão nas propriedades químicas das cinzas residuais. O teor de sílica variou de 56,3 a 15,2%. Os altos percentuais de potássio (K₂O) e cloro encontrados na CCE 4, por exemplo, foram reflexo direto da adubação N-P-K realizada na lavoura (Andrade *et al.*, 2000). Os valores de perda ao fogo foram altos para aplicação como pozolana, exceto na CCE 1.

A Figura 3.10 mostra a diferença entre a aparência das cinzas CCE 1 e CCE 5. A CCE 1 apresentou a coloração avermelhada mais acentuada por possuir maior percentual de Fe₂O₃, que intensifica a cor vermelha do material.



(a)

(b)

Figura 3.10 - Aspecto das amostras de CCE 1 (a) e CCE 5 (b).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3.3, optou-se neste trabalho pelo capim elefante 1, pois a cinza que o mesmo originou possuiu maiores teores de SiO_2 e Al_2O_3 , além de apresentar menor percentual de perda ao fogo. Também é importante destacar que a amostra 1 procedeu de uma indústria cerâmica (cerâmica União) localizada em Campos dos Goytacazes, onde a pesquisa foi conduzida. O lote de capim foi dividido em sete grupos que receberam, no decorrer do trabalho, diferentes tratamentos térmicos e químicos, conforme detalhado nos itens 3.2 e 3.3, respectivamente.

3.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA IDEAL DE CALCINAÇÃO DO CAPIM ELEFANTE EM LABORATÓRIO

Este item descreve as condições de calcinação do capim elefante e caracterização das cinzas obtidas, com intuito de encontrar os parâmetros ideais de produção de cinza de capim elefante. Após moagem, as amostras de cinza foram submetidas à queima em forno resistivo (mufla) sem circulação forçada de ar. Nesta metodologia foram analisadas cinco temperaturas distintas, visando otimizar a queima quanto à reatividade da cinza produzida, ou seja, determinar a temperatura de calcinação ideal. Várias pesquisas com cinzas agroindustriais destacaram a influência das condições de queima na reatividade do material (DELLA *et al.*, 2001; CORDEIRO *et al.*, 2009a; MORALES *et al.*, 2009; BARROSO, 2011). As condições de queima adotadas, com base nos estudos conduzidos por Cordeiro *et al.* (2009a),

foram as seguintes: queima com dois patamares; temperatura de 350° C no primeiro patamar e temperaturas entre 500 e 900° C, com variação de 100 °C, no segundo patamar; taxa de aquecimento de 10° C/min e tempo de residência em cada patamar de 3 h. A relação entre os volumes de amostra e da câmara interna do forno foi mantida constante para todas as queimas. Adotou-se a denominação CCEX para as cinzas de capim elefante produzidas nas temperaturas $x = 500, 600, \dots, 900$ °C.

Cabe ainda ressaltar que a faixa de temperatura do segundo patamar foi adotada em função dos resultados de análises termogravimétricas do capim elefante em atmosfera de ar sintético e de nitrogênio, como indicaram as Figura 3.11 e Figura 3.12, respectivamente. As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento SDT Q600 da TA Instruments (Figura 3.13) no Laboratório de Estruturas do PEC/COPPE/UFRJ. O equipamento de termogravimetria consiste em micro balança acoplada a forno resistivo. Neste ensaio as alterações de massa em função da temperatura são registradas e os picos exotérmicos observados nas amostras de capim elefante indicam a eliminação de substâncias voláteis e combustão de carbono remanescentes da queima em forno mufla (CORDEIRO *et al.*, 2009a). As condições experimentais adotadas foram as seguintes: cadinho de 90 μ L de alumina; massa de amostra de 10 mg; taxa de aquecimento de 10° C/min, desde a temperatura ambiente até 1000° C e vazão máxima de ar de 100 mL/min.

Pela observação das Figura 3.11 e Figura 3.12 foi possível inferir que a maioria das transformações ocorreu abaixo dos 400° C, o que ficou evidenciado pela presença de dois picos exotérmicos que indicaram alteração de massa conforme a evolução da temperatura. No trecho correspondente ao intervalo entre 200 e 400° C, um percentual significativo do carbono foi retirado e, conseqüentemente, houve uma expressiva diminuição da massa de material. Assim sendo, as queimas foram efetuadas em faixas de temperatura acima 500 °C de acordo com as análises termogravimétricas. O limite superior (900° C) foi estabelecido a partir de pesquisas que indicam a cristalização da sílica de CCA (DELLA *et al.*, 2001) e CBCA (CORDEIRO *et al.*, 2009a) em temperaturas próximas a 900° C.

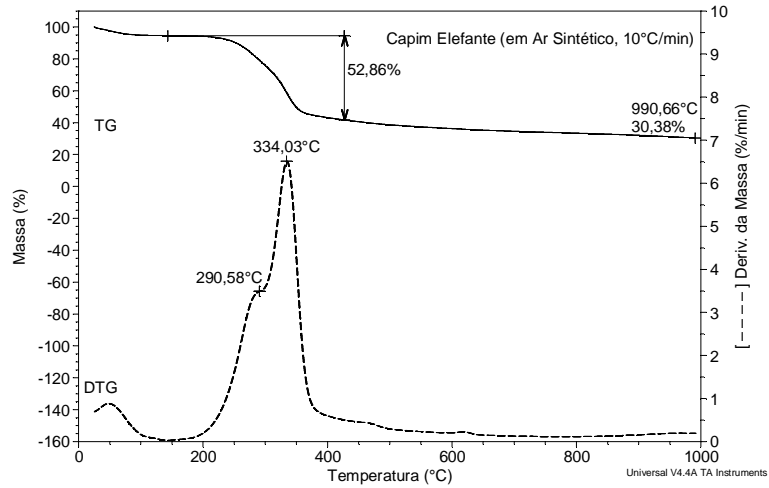


Figura 3.11 - Análise termogravimétrica do capim elefante com atmosfera de ar sintético.

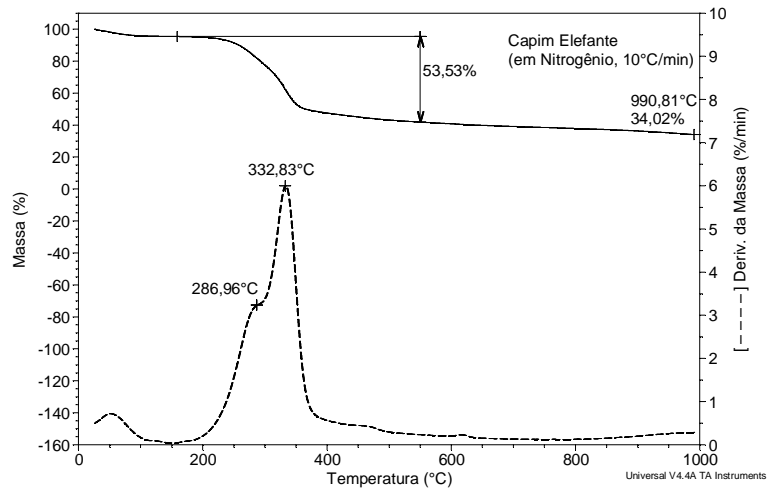


Figura 3.12 - Análise termogravimétrica do capim elefante com atmosfera de nitrogênio.



Figura 3.13 - Equipamento de termoanálise no Laboratório de Materiais e Estruturas da COPPE/UFRJ.

A Figura 3.14a mostra o forno mufla no qual as amostras de capim elefante foram calcinadas para produção de CCE. Também foi possível observar na Figura 3.18 a diferença de coloração entre o material antes e depois da queima.

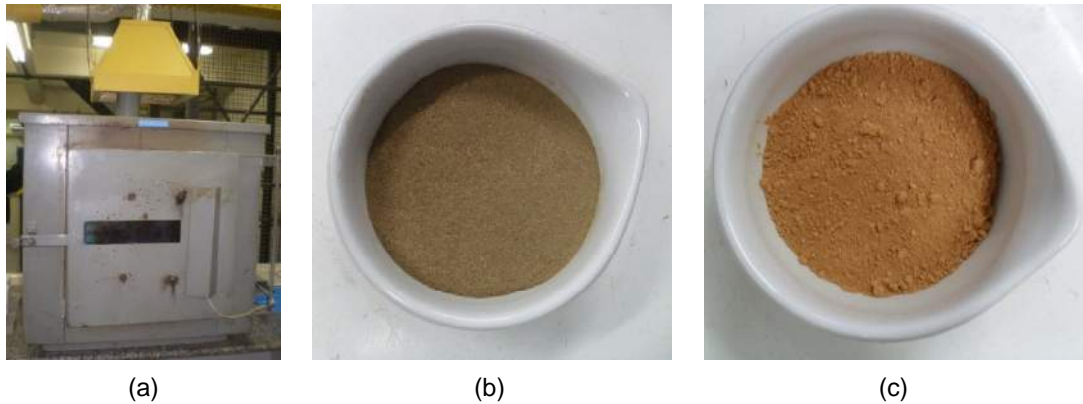


Figura 3.14 - Forno mufla (a); capim elefante antes da queima (b); cinza obtida com a queima a 600° C (c).

Após a queima, as cinco amostras de CCE foram moídas a fim de garantir sua homogeneidade e equiparar suas granulometrias. As cinzas foram moídas por batelada em moinho planetário Fritsch Pulverisette 5[®] (Figura 3.15) por 15 minutos (divididos em três ciclos de 5 min) com 83 corpos moedores de alumina (Figura 3.15d). Cada vaso de 500 cm³ do moinho recebeu carga de material igual a 40 g. De acordo com Cordeiro *et al.* (2009b), a equiparação da granulometria é muito importante para avaliar o efeito químico (atividade pozolânica), pois materiais com tamanho de partícula diferente podem apresentar diferentes densidades de empacotamento, ou seja, podem apresentar efeito físico diverso. Como objetivo nesta fase é investigar a reatividade de diferentes amostras de CCE, a equiparação das granulometrias possibilitou considerar um efeito físico similar para todas.

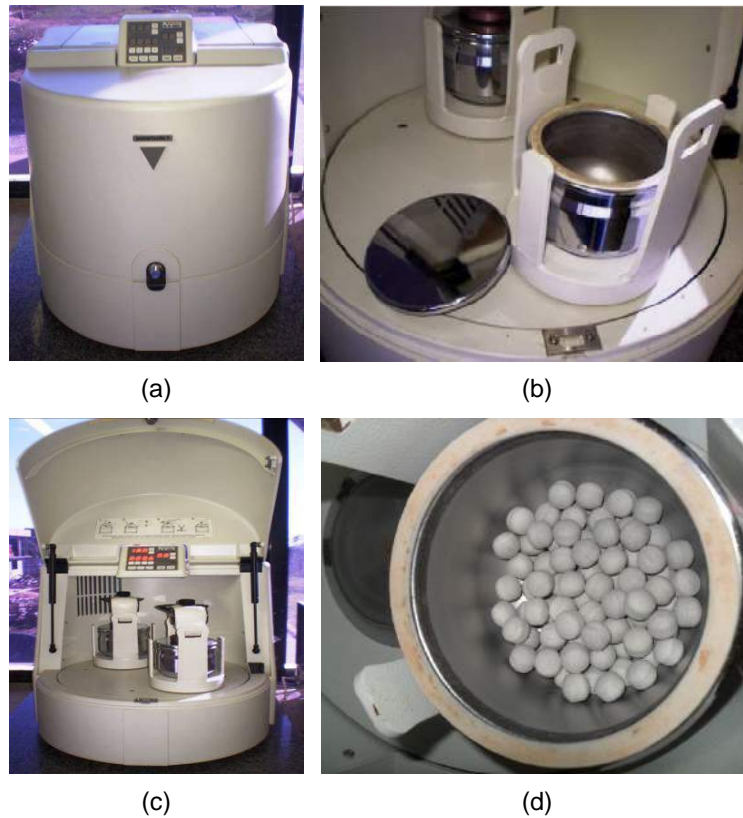


Figura 3.15 - Moinho planetário do Laboratório de Engenharia Civil (UENF): moinho fechado (a); detalhe dos vasos abertos (b); moinho aberto (c); corpos moedores de alumina (d).

O procedimento de cominuição foi feito com intuito de avaliar a cinza com uma distribuição de tamanho de partículas típica para um material pozolânico, ou seja, com tamanho médio (D_{50}) abaixo $10\ \mu\text{m}$ (CORDEIRO, 2009b). A distribuição granulométrica das partículas das cinza moídas foi determinada por meio da granulometria a laser via analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 - Malvern Instruments[®] no LABEST/COPPE/UFRJ (Figura 3.16).



Figura 3.16 - Analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 - Malvern Instruments®.

A Figura 3.17 mostra as curvas granulométricas das diferentes amostras de CCE, onde é possível observar que os procedimentos de moagem adotados foram eficientes quanto à equiparação das granulometrias. Os diâmetros médios das partículas (D_{50}) variaram de 7,6 a 13,2 μm .

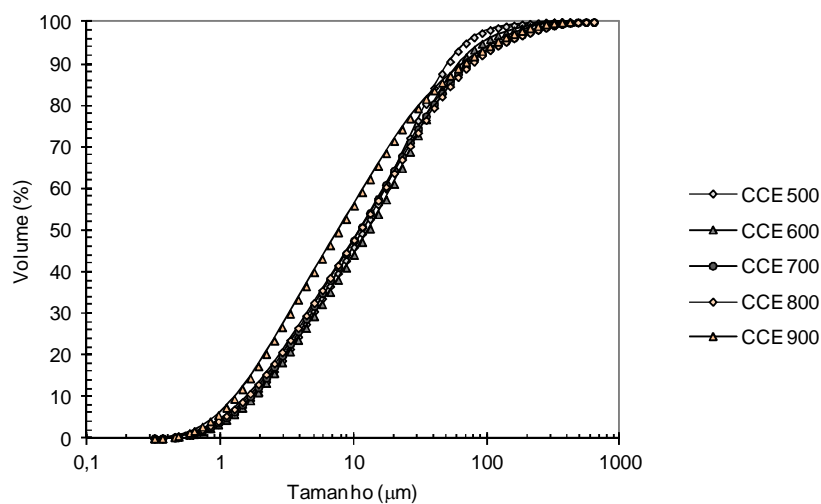


Figura 3.17 - Distribuição granulométrica das cinzas de capim elefante produzidas em diferentes temperaturas.

As cinco cinzas produzidas sob cinco condições distintas foram caracterizadas com ensaios de composição química (fluorescência de raios X), perda ao fogo (NBR 5743, 1989), difração de raios X, massa específica, superfície específica BET e microscopia eletrônica de varredura. Avaliou-se, ainda, o potencial reativo das cinzas através do índice de atividade pozolânica com cimento Portland, Chapelle modificado e condutividade elétrica. Por fim, mediante os resultados

obtidos, determinou-se a condição ideal de queima para produção de cinzas pozolânicas de capim elefante.

O carbono residual prejudica a qualidade das cinzas, uma vez que a presença de carbono está relacionada ao aumento da demanda de água devido à sua elevada superfície específica (THASHIMA, 2006). A atividade pozolânica diminui à medida que aumenta o valor de perda ao fogo, pois quanto maior o teor de carbono, menor é o percentual de sílica na cinza (CORDEIRO, 2006). Logo, a produção das cinzas pozolânicas deve ser norteadas pela redução da quantidade de carbono com as precauções necessárias para não acarretar a cristalização das fases ativas contidas nas cinzas.

As cinzas de capim elefantes tiveram seus teores de carbono avaliados através de adaptação do ensaio de perda ao fogo pelo método direto (NBR 5743, 1989). O procedimento consiste em medir a variação da massa de cinza de capim elefante colocadas em cadinhos de porcelana (Figura 3.18) antes e após a queima em forno tipo mufla a 950° C por 15 minutos, com taxa de aquecimento de 10° C/min.



Figura 3.18 - Visão interna do forno no ensaio de perda ao fogo.

Os valores obtidos no ensaio de perda ao fogo podem ser observados na Figura 3.19. Houve redução expressiva nos valores de perda ao fogo conforme a temperatura de queima aumentou. A perda ao fogo foi diretamente proporcional ao teor de carbono residual presente na cinza e, até certo limite, foi mantida a proporcionalidade na qual a eliminação de carbono é maior quanto mais alta a temperatura. Conforme esperado, pode-se observar que a perda ao fogo da CCE calcinada a 500° C foi superior às das demais cinzas produzidas em temperaturas superiores. Foi observada, ainda, certa linearidade entre os valores de perda ao fogo

e a temperatura de queima adotada (Figura 3.19) para as condições experimentais adotadas neste trabalho, o que está de acordo com os resultados obtidos por Della (2001) e Cordeiro (2006) para cinza da casca de arroz e cinza do bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente.

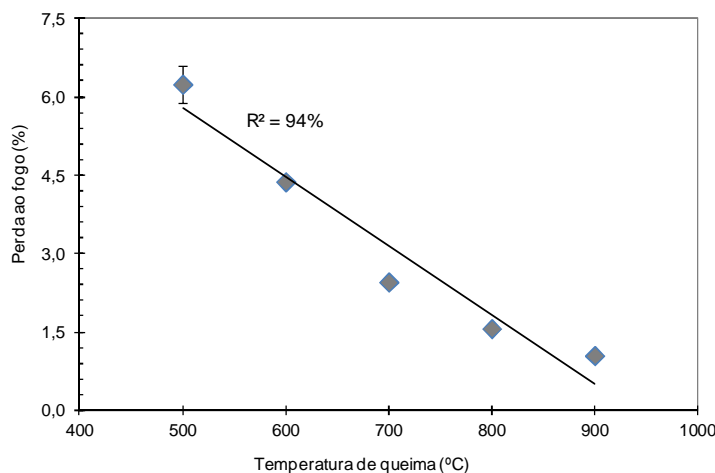


Figura 3.19 - Valores de perda ao fogo de cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.

Ressalta-se, ainda, que apenas a cinza produzida a 500° C apresentou valor de perda ao fogo superior ao limite de 6% sugerido pela NBR 12653 (1992). Entretanto, esta temperatura não foi descartada de antemão e a cinza produzida foi avaliada nos demais ensaios.

Tendo em vista que a presença de sílica ou alumina é condição fundamental para que um material apresente atividade pozolânica, é de suma importância verificar a existência de tais compostos nas cinzas estudadas. As composições químicas das cinzas, em termos de óxidos, foram obtidas através do espectrômetro por fluorescência de raios X - Shimadzu EDX-720 (Figura 3.20a) do laboratório de Engenharia Civil da UENF. Inicialmente, a amostra moída foi acondicionada no porta amostra. Em seguida, o porta-amostra é colocado no espectrômetro de raios X (Figura 3.20b) onde a análise foi realizada. A Tabela 3.4 apresenta a composição química em termos percentuais das cinzas de capim elefante produzidas nas diferentes temperaturas de queima.

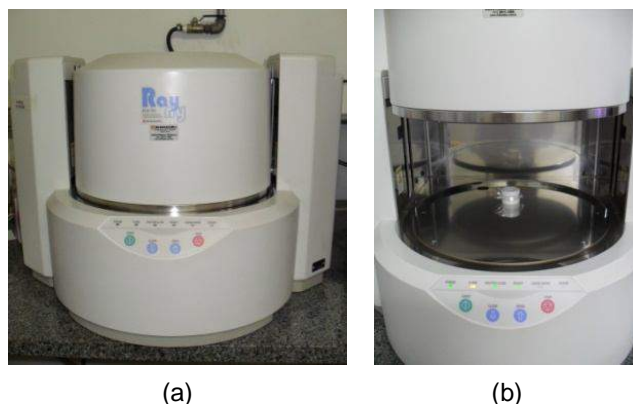


Figura 3.20 - EDX: espectrômetro de raios X (a); amostra no espectrômetro (b).

Tabela 3.4 - Composição química das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.

Elemento	Material				
(%)	CCE 500	CCE 600	CCE 700	CCE 800	CCE 900
SiO ₂	51,1	52,2	55,1	56,4	55,1
Al ₂ O ₃	22,4	22,7	23,2	22,8	22,1
Fe ₂ O ₃	7,8	7,6	7,6	7,0	9,2
K ₂ O	4,8	5,4	4,5	4,9	5,0
SO ₃	2,2	2,0	2,1	2,2	1,8
TiO ₂	1,1	1,0	1,0	0,8	1,2
MnO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	2,5	2,8	2,2	2,4	2,5
P ₂ O ₅	1,6	1,7	1,6	1,8	1,8
PF	6,3	4,4	2,7	1,6	1,1

Como pode ser observado, a sílica era o constituinte principal das cinzas. Outros óxidos metálicos estavam presentes, principalmente Al₂O₃, Fe₂O₃ e K₂O. Os consideráveis percentuais de Fe₂O₃ conferiram coloração avermelhada às cinzas, como pode ser observada na Figura 3.14c. Os baixos valores de perda ao fogo (entre 1,1 e 6,3) demonstraram a eficiência das queimas realizadas em laboratório quanto à eliminação de carbono.

Uma vez comprovada a presença de sílica nas amostras de cinza do capim elefante (Tabela 3.4), foi imprescindível saber a forma sob a qual a mesma estava, ou seja, se era amorfa (reativa), cristalina (inerte) ou parcialmente cristalina. Este aspecto foi observado em análises de difração de raios X (DRX). As características

mineralógicas dos sólidos presentes nas amostras de CCE foram observadas por meio da DRX, pelo método do pó, em difratômetro BRUKER modelo D8 FOCUS (Figura 3.21) do Laboratório de Materiais e Estruturas (LABEST/COPPE). Este procedimento permitiu identificar as fases cristalinas e amorfas da CCE e, deste modo, optar por cinzas com maior caráter amorfo e, portanto, maior potencial pozolânico. Os resultados da DRX são preponderantes na determinação das temperaturas de queima ideais.

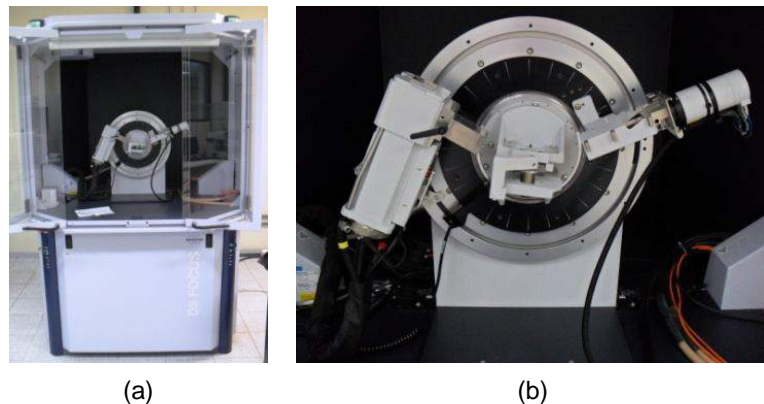


Figura 3.21 - Difratômetro de raios X do Laboratório de Materiais e Estruturas (LABEST/COPPE): visão geral (a); detalhe do goniômetro (b).

As análises foram feitas mediante as seguintes condições experimentais: tubo de Cu-K α (35 kV e 40 mA), coleta entre 8 e 70° (2 θ), velocidade do goniômetro de 0,02° /passo e tempo de contagem de 1 s por passo. A Figura 3.22 mostra a difração de raios X das cinzas produzidas sob as diferentes temperaturas de calcinação.

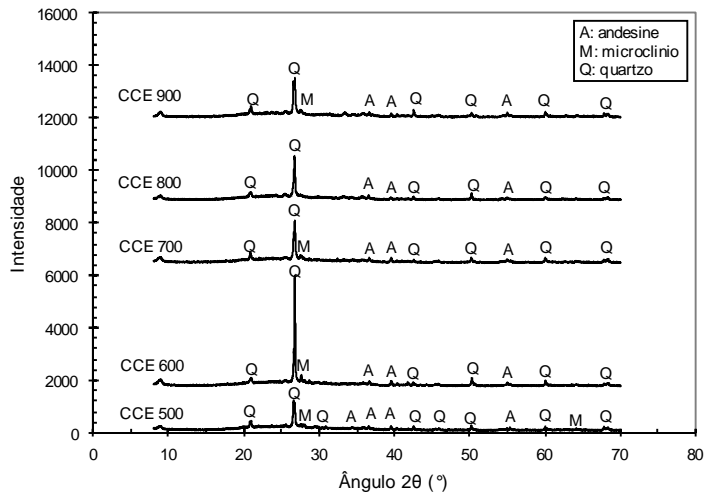


Figura 3.22 - Difratoograma de raios X das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.

As fases cristalinas relativas à andesina, microclínio e quartzo estão identificadas no difratogramas apresentados na Figura 3.22. O sensível desvio da linha de base entre os ângulos de Bragg de 25° e 30° mostrado na Figura 3.23 indicou amorfização de parte da sílica contida na CCE. A Figura 3.23 evidenciou também a variação da intensidade dos picos cristalinos entre os difratogramas, o que traduz diferentes graus de amorfização conforme a temperatura de calcinação adotada. Cordeiro *et al.* (2008) atribuíram a presença de quartzo em cinzas residuais de bagaço da cana-de-açúcar à contaminação por solo ocorrida na lavoura, ou seja, um pouco de areia ficou aderida na colheita da cana-de-açúcar e resultou em cinza contendo sílica sob forma cristalina (quartzo). O quartzo também foi observado em outros estudos com CBCA (PAYÁ *et al.*, 2002; AFFANDI *et al.*, 2009; CHUSILP *et al.*, 2009) e CCA (HAMAD E KHATT, 1981; ABYU *et al.*, 1999; BILLONG *et al.*, 2011).

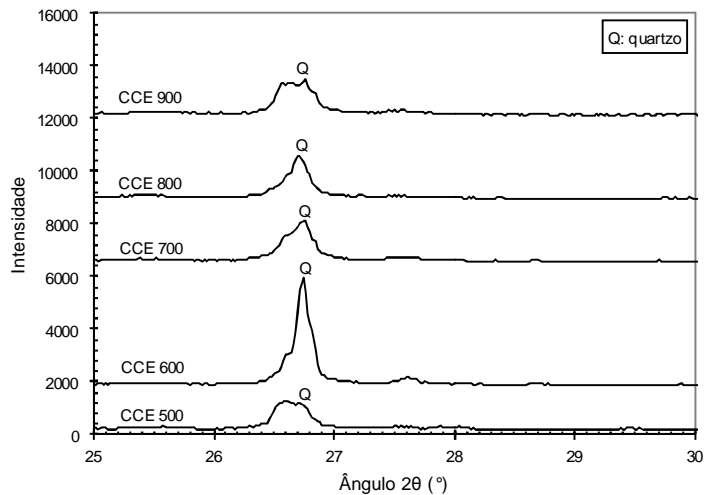


Figura 3.23 - Intervalo de ângulos de Bragg de 25 a 30° destacados nos difratogramas das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.

A massa específica das cinzas de capim elefante foi obtida em picnômetro a gás, modelo Accupyc Micromeritics (Figura 3.24) no Laboratório de Materiais e Estruturas (LABEST/COPPE). Os valores de massa específica obtidos para cada cinza estão organizados na Tabela 3.5. Vale ressaltar que tais valores são um pouco superiores ao da cinza da casca do arroz (FENG *et al.*, 2004) e inferiores ao da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2009). Com exceção da CCE 900, os valores de massa específica das cinzas calcinadas em diferentes condições não diferiram muito. Entretanto, foi verificado um pequeno acréscimo deste parâmetro relacionado à elevação da temperatura de queima, o que caracteriza um processo gradativo de eliminação da matéria orgânica residual. Tendo em vista que o carbono possui baixa densidade picnométrica, o aumento da massa específica está associado à liberação deste elemento.



Figura 3.24 - Picnômetro a gás (He) do Laboratório de Materiais e Estruturas (LABEST/COPPE).

Tabela 3.5 - Massa específica das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.

Material	Massa específica (kg/m ³)
CCE 500	2461
CCE 600	2460
CCE 700	2482
CCE 800	2497
CCE 900	2553

As reações pozolânicas são topoquímicas, ou seja, acontecem na superfície das partículas. Deste modo, a área de contato é um dos condicionantes para a velocidade de reação. A determinação da superfície específica é importante, ainda, na avaliação de moagens. Segundo Cordeiro (2006), vazios internos e rugosidade das partículas podem fazer com que materiais com mesma distribuição granulométrica tenham superfícies específicas diferentes. A metodologia mais comum para conhecimento da superfície específica (e aplicada ao cimento Portland) é o método de Blaine (NBR NM 76, 1998). Para materiais compostos por partículas ultrafinas, entretanto, o procedimento mais adequado é o método BET.

Neste trabalho, os valores de superfície específica das cinzas foram determinados por meio da adsorção de nitrogênio. Este ensaio foi executado em equipamento ASAP 2020 da Micromeritics® (Figura 3.25) no Laboratório de Materiais e Estruturas da COPPE/UFRJ, com tratamento da amostra a 300° C para evitar influência da umidade nas medições.



Figura 3.25 - Equipamento para BET ASAP 2020 da Micromeritics® do Laboratório de Materiais e Estruturas da COPPE/UFRJ.

A área superficial das cinzas (Tabela 3.6), a exemplo do ocorrido com a massa específica, decresceu à medida que a temperatura de queima aumentou. Esta diminuição pode ser atribuída a um efeito de cristalização descrito por Della *et al.* (2006), processo este que reduz a porosidade presente e causa a aglomeração das partículas. Tendo em vista que as temperaturas de queima utilizadas neste trabalho não são muito altas (abaixo de 1000° C), o processo de sinterização não se completa e a redução da superfície específica pode ter ocorrido pela consolidação de partículas que já se encontravam aglomeradas devido à característica higroscópica de cinzas desta natureza (BARROSO, 2011).

Além dos aspectos ligados à morfologia, o teor de carbono remanescente na cinza também é importante para superfície específica. Cordeiro (2006) afirmou que a redução da superfície específica pode ser atribuída a diminuição da quantidade de carbono presente na amostra, uma vez que o carbono apresenta alta superfície específica e torna a partícula mais porosa.

Tabela 3.6 - Superfície específica BET das cinzas de capim elefante.

Material	Superfície específica BET (m ² /g)
CCE 500	45,60
CCE 600	42,13
CCE 700	40,30
CCE 800	36,42
CCE 900	20,27

É interessante notar que a superfície específica das cinzas de capim elefante obtidas em laboratório é menor que a observada na cinza da casca de arroz calcinada a 700° C (DELLA *et al.*, 2006) e maior que o valor obtido por Barroso (2011) para cinza do bagaço da cana-de-açúcar requeimada a 600° C e moída por 6 horas, sendo a primeira igual a 81 m²/g e a segunda igual a 24 m²/g.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio Jeol 2000 FX (Figura 3.26) do Laboratório de Metalurgia (COPPE/UFRJ) e possibilitaram a observação da morfologia das cinzas e, ainda, detecção da presença de fases cristalinas, corroborando os resultados obtidos no ensaio de difração de raios X (Figura 3.22).

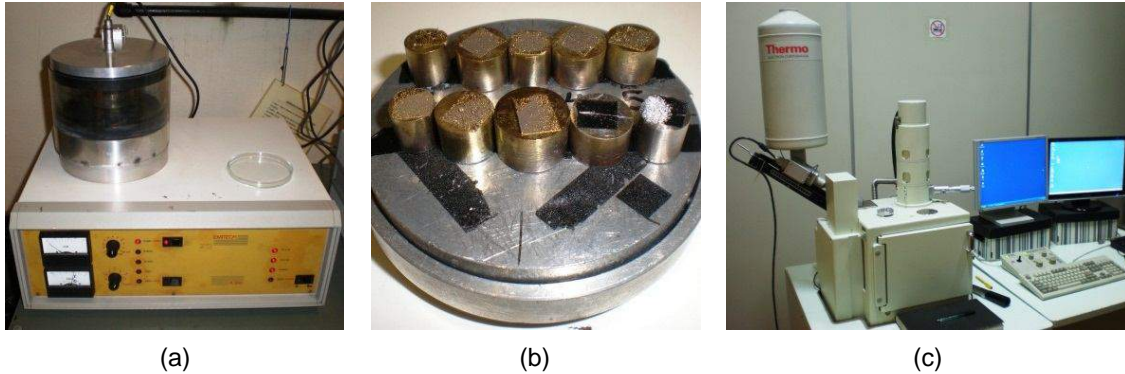


Figura 3.26 - Microscopia eletrônica da varredura do Laboratório de Metalurgia (COPPE/UFRJ): metalização (a); amostras no porta-amostra (b); microscópio (c).

Parte da matéria orgânica contida no capim elefante foi eliminada na calcinação, resultando em partículas com elevada porosidade. As fotomicrografias (Figura 3.27) mostram o esqueleto silicoso residual e a diversidade de formas presentes na amostra de cinza de capim elefante.

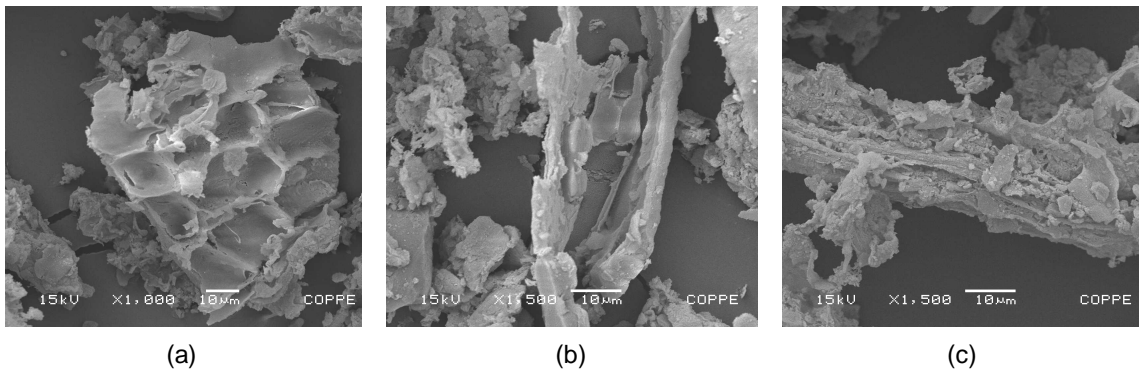


Figura 3.27 - Esqueleto de sílica na CCE: geometria hexagonal (a); aspecto fibroso (b) e (c).

As análises microscópicas realizadas no material sem cominuição indicaram presença de diâmetros de partícula elevados e bastante variados dentro de uma mesma amostra (Figura 3.28a). Entretanto, após a moagem é observada diminuição do tamanho médio das partículas e homogeneidade de forma, como mostra a Figura 3.28b.

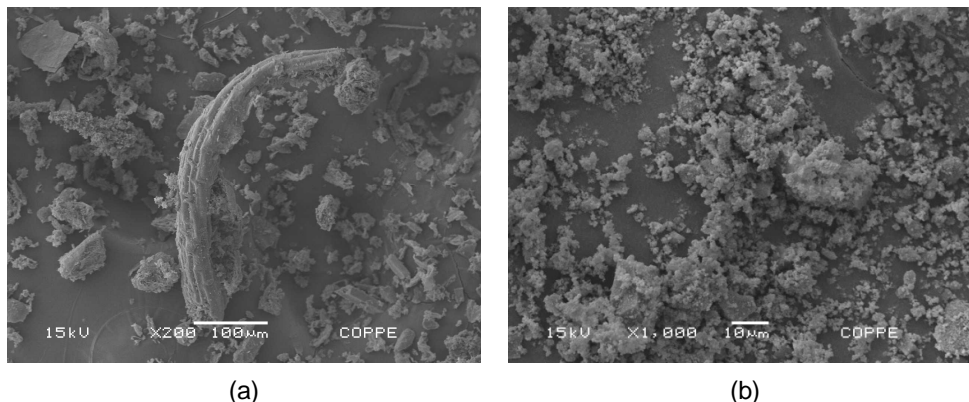


Figura 3.28 - Aspecto da CCE 600 na microscopia eletrônica de varredura antes (a) e depois da moagem (b).

A Figura 3.29 mostra a contaminação da CCE pela presença de sílica sob a forma de quartzo, fato que já havia sido observado nos difratogramas apresentados (Figura 3.22). É interessante notar que o quartzo aparece maior que as partículas da cinza após a cominuição (Figura 3.29b). Isto ocorre em razão de sua maior resistência e dureza, ou seja, é mais difícil moer as partículas de quartzo que as de cinza. Essa característica foi observada por Cordeiro *et al.* (2009b) em estudo sobre diferentes aspectos de moagem ultrafina de CBCA.

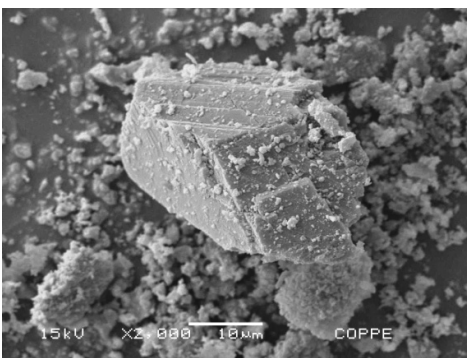


Figura 3.29 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando contaminação por quartzo na CCE 600 moída.

O aspecto fibroso da cinza de capim elefante fica evidenciado na Figura 3.30a. O esqueleto de sílica é similar ao observado em uma cinza de bagaço da cana-de-açúcar (Figura 3.30b) estudada por Sales *et al.* (2011). A morfologia encontrada é igualmente semelhante à observada por Batra *et al.* (2008) para uma amostra de CBCA (Figura 3.30c).

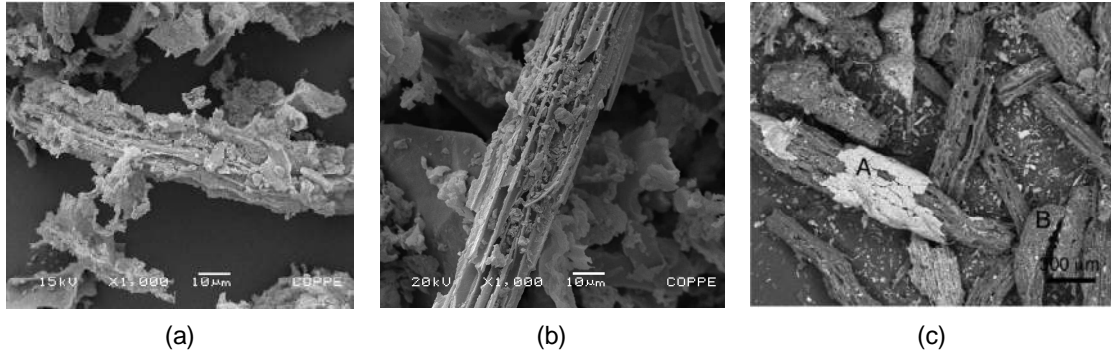


Figura 3.30 - Morfologia da CCE 600° C (a); CBCA (SALES *et al.*, 2011) (b); CBCA (BATRA *et al.*, 2008) (c).

As cinzas obtidas em diferentes condições de queima possuem pozolanicidades distintas. Para avaliar qual a temperatura mais adequada para produção de cinzas mais reativas foram considerados os resultados encontrados no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland.

A determinação do índice de atividade pozolânica com cimento é definida pela NBR 5752 (1992). Foram empregados cimento Portland para cimentação de poços petrolíferos (*CPP Classe G Holcim®*), areia normal Brasileira (NBR 7214, 1982) e água deionizada. A opção pelo *CPP Classe G* se justifica pela ausência de adição de pozolanas neste cimento, o que possibilita a avaliação dos efeitos da CCE no desempenho das argamassas sem outras interferências. As relações mássicas entre areia-cimento e água-cimento foram equivalentes a 3,00 e 0,52, respectivamente. A confecção das argamassas empregou misturador de bancada (Figura 3.31) e seguiu os critérios da NBR 7215/1996.



(a)

(b)

Figura 3.31 - Confeção das argamassas: misturador de bancada (a); cuba do misturador (b).

Para cada mistura foram moldados quatro corpos de prova de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura em cilindros metálicos (Figura 3.32a). Os moldes foram mantidos em câmara úmida (temperatura de $21 \pm 1^\circ \text{C}$ e umidade relativa de 100%) durante as primeiras 24 h. Posteriormente, os corpos de prova foram desmoldados, selados com filme plástico e mantidos saturados em cura em recipientes hermeticamente fechados por 27 dias à temperatura de $38 \pm 1^\circ \text{C}$ (Figura 3.32b).



(a)

(b)

Figura 3.32 - Moldes metálicos com argamassa confeccionada com CCE (a); cura dos corpos de prova em estufa com temperatura controlada (b).

Após o período de cura, os corpos de prova (Figura 3.33a) foram preparados com faceamento em torno mecânico, como mostra a Figura 3.33b, a fim de garantir a planicidade e paralelismo das faces.



Figura 3.33 - Corpos de prova (a); corpo de prova sendo faceado em torno mecânico (b).

Em seguida, os corpos de prova foram ensaiados à compressão em prensa *Shimadzu*[®] UH-F1000kNI com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min (Figura 3.34).

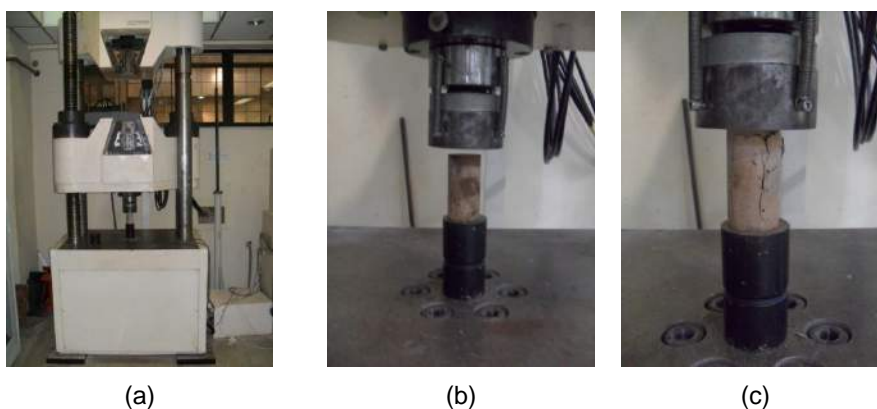


Figura 3.34 - Prensa *Shimadzu*[®] UH-F1000kNI (a); corpo de prova antes da compressão (b); corpo de prova após a compressão (c).

Na Figura 3.35 podem ser vistos os valores de índice de atividade pozolânica encontrados para as cinzas. É interessante notar que todas as cinzas apresentaram resultados de IAP superiores ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992), que é de 75%. Assim, a princípio, todas as cinzas possuem atividade pozolânica adequada. Entretanto, a determinação da condição mais adequada para a produção de cinzas pozolânicas foi o objetivo desta etapa e, desta forma, foi necessário avaliar os valores de IAP em contraste com as demais características. Mediante os resultados obtidos, foi feita a opção pela queima a 600° C como condição ideal de produção da CCE, tendo em vista que esta apresentou o mais elevado índice de atividade pozolânica (108%). A CCE 600

possui propriedades adequadas ao emprego como pozolana, como valor de perda ao fogo inferior ao limite estabelecido em norma (ao contrário da CCE 500).

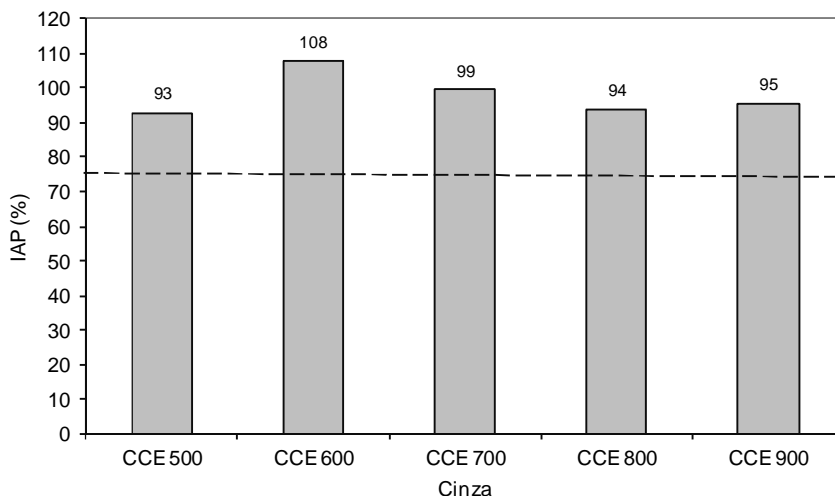


Figura 3.35 - Índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas de capim elefante produzidas sob diferentes temperaturas de queima.

A seguir, foram produzidas cinzas de capim elefante diferentes quanto a tratamentos químicos, a partir da condição admitida como tempo e temperatura ideal de queima, sob a qual o capim foi calcinado em forno mufla a 350 e 600° C com taxa de aquecimento de 10° C/min e tempo de residência em cada patamar igual a 3 h. Paralelamente, foi estudada a produção de cinzas pozolânicas de capim elefante em forno industrial tipo abóboda; ainda que sua reatividade possa ser inferior àquela encontrada em condições controladas (uma vez que a queima prolongada que pode ocasionar cristalização), o volume de produção justificaria seu emprego.

3.3 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DA CINZA DO CAPIM ELEFANTE COM LIXIVIAÇÃO CONTROLADA

Os ensaios de espectrometria por fluorescência de raios X nas cinzas de capim elefante (Tabela 3.4) indicaram a presença de impurezas como óxidos metálicos, sobretudo óxido de potássio. Como verificado por Pouey (2006), o potássio presente na casca de arroz atua como fundente e acelera a cristalização da sílica amorfa na forma de cristobalita, além de fixar o carbono na cinza da casca de

arroz. Com intuito de minimizar a contaminação das cinzas e aumentar a concentração de sílica nas cinzas provenientes de resíduos agroindustriais, diversos autores (REAL *et al.*, 1997; FENG *et al.*, 2004; AFFANDI *et al.*, 2009) sugerem a realização de banhos químicos antes da queima.

O aumento da pureza de cinzas após a utilização de métodos de tratamento químico dos resíduos agroindustriais é amplamente descrito na literatura, sobretudo em trabalhos sobre lixiviação com ácidos diversos (DELLA e HOTZA, 2006; CHAVES, 2008; AFFANDI *et al.*, 2009; LIMA, 2009). Neste trabalho foram realizados banhos químicos no capim elefante com água destilada e com ácido clorídrico. As cinzas produzidas a partir destas amostras foram caracterizadas para avaliar a eficácia dos procedimentos conforme será apresentado no item 3.4.

À medida que não demanda condições especiais para sua realização, a aplicação de água destilada na lavagem dos materiais residuais para posterior calcinação por ser uma interessante alternativa. Em estudo recente, Lopes (2010) mostrou que o tratamento de palha de cana-de-açúcar com água quente (100° C) seguida de queima a 700° C possibilitou a produção de cinzas pozolânicas com maior atividade pozolânica.

As etapas realizadas no processo de extração de impurezas do capim elefante com água estão ilustradas na Figura 3.36. O processo de lavagem com água deionizada consistiu, basicamente, em adicionar 180 g de capim a 3 L de água a 110° C e manter nesta temperatura por 3 h (Figura 3.36a)). Após o período de aquecimento, a solução foi filtrada com papel filtro (Figura 3.36b) e a parte sólida retida foi seca em estufa a 100° C por 12 h (Figura 3.36c).

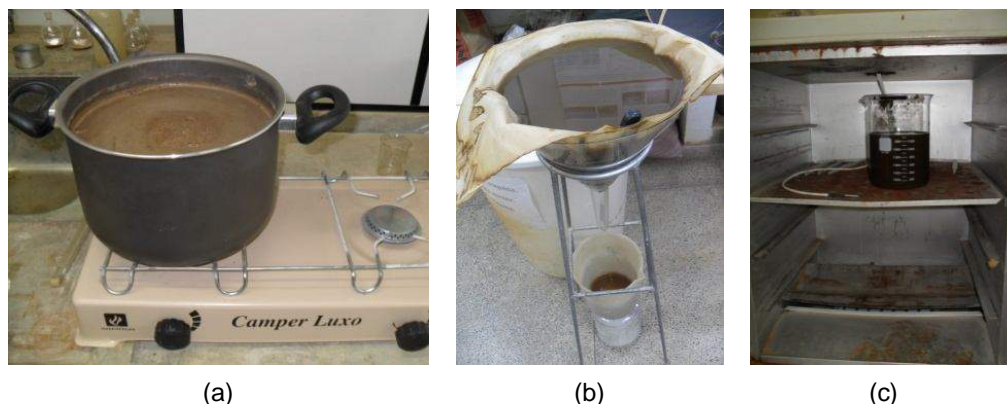


Figura 3.36 - Aquecimento do capim elefante com água destilada (a); filtragem do capim com água destilada (b); secagem do capim em estufa (c).

A lixiviação do capim com ácido clorídrico seguiu os mesmos procedimentos da lavagem empregando água e a mesma proporção (60 g de capim elefante por litro de solução). Porém, alguns cuidados adicionais foram necessários, como a realização do aquecimento em capela (em razão do desprendimento de gases), tendo em vista a natureza dos materiais usados. Lima (2009) empregou ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4) na extração de sílica gel a partir de casca do arroz. Foi observado que o HCl promoveu maior remoção dos metais presentes como impurezas. Affandi *et al.* (2009) produziram sílica de alta pureza a partir de bagaço da cana-de-açúcar pelo processo xerogel de sílica com o emprego de ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH) e água desmineralizada. O banho químico proporcionou aumento do percentual de sílica amorfa, diminuiu o teor de óxidos metálicos contaminantes (especialmente óxido de ferro e óxido de potássio) e elevou a capacidade de absorção da sílica xerogel.

A técnica usada neste trabalho seguiu o procedimento estabelecido por Lopes (2010) em estudo com palha da cana-de-açúcar. Primeiramente, uma solução de 2 L de ácido clorídrico 1 M e 120 g de capim *in natura* foi mantida aquecida a 90° C em banho-maria usando uma placa aquecedora (Figura 3.37a). Posteriormente, a solução ácida foi filtrada e lavada com água destilada (Figura 3.37b) até sua neutralização, ou seja, até o restabelecimento do pH original igual a 5,0 do capim *in natura* (medido em uma solução de capim e água destilada). O ácido clorídrico residual (resultante do processo de filtragem) foi neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH 1 M) para descarte adequado. Por fim, a exemplo do que ocorreu na

lavagem do capim com água destilada, o capim tratado foi seco em estufa a 110° C por 12 h.

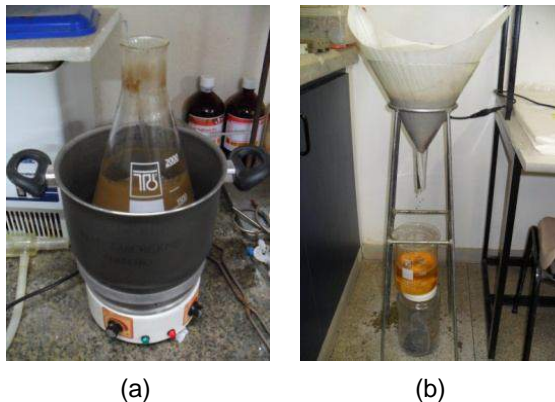


Figura 3.37 - Aquecimento da solução ácida com capim elefante (a); filtragem da solução ácida com capim elefante (b).

As amostras secas de capim lixiviado com água e ácido clorídrico foram calcinadas em laboratório em forno tipo mufla na temperatura de 600° C, conforme procedimento de dois patamares de queima descrito na seção 3.2. As cinzas produzidas a partir de capim elefante tratado com água quente e ácido clorídrico foram denominadas de CCE 600 H₂O e CCE 600 HCl, respectivamente.

3.4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS POZOLÂNICAS DE CAPIM ELEFANTE EM FORNO INDUSTRIAL

A eficiência da obtenção de materiais pozolânicos a partir da queima de resíduos agroindustriais sob condições controladas está amplamente descrita na literatura (MEHTA, 1977; PAYÁ *et al.*, 2002, CORDEIRO, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2009a; MORALES *et al.*, 2009; LOPES, 2010; BARROSO, 2011). Entretanto, a reduzida capacidade do forno, decorrente de seu tamanho, limitou o volume de cinzas pozolânicas produzidas em escala laboratorial. Deste modo, ainda que haja impossibilidade de manter as mesmas condições de laboratório e que o tempo demandado seja consideravelmente superior, a produção de cinzas pozolânicas em forno industrial é vantajosa à medida que vislumbra a possibilidade de gerar maior volume de material. Neste trabalho foi avaliada a produção de cinzas pozolânicas de

capim elefante em forno à lenha tipo abóboda (Figura 3.38) na cerâmica Artcerâmica, localizada no distrito de São Sebastião (Campos dos Goytacazes - RJ). Esta opção também se deu para avaliar a possibilidade de CCE em escala industrial e comparar às características das cinzas obtidas em condições de queima controlada.



Figura 3.38 - Forno tipo abóboda da indústria cerâmica.

Amostras de 1 kg de capim foram acondicionadas em recipientes cerâmicos (Figura 3.39) no interior do forno onde a queima foi conduzida. O material foi acondicionado em meio aos tijolos cerâmicos, reservando certa altura do topo do forno e as tampas foram conservadas parcialmente abertas de modo a permitir boa oxigenação na queima.

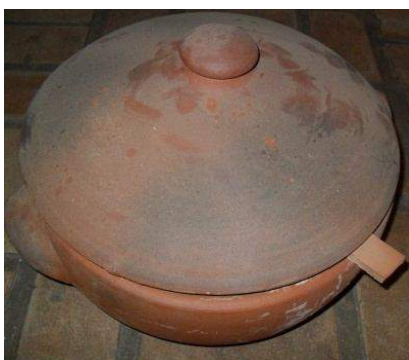


Figura 3.39 - Recipiente cerâmico com aproximadamente 40 cm de diâmetro.

O capim elefante apresentou bom rendimento com relação à quantidade de cinza gerada, em média 27,5%, valor superior ao observado para o bagaço de cana-de-açúcar (em torno de 87% superior) por Pellegrini (2002). O potencial de produção de cinza em indústria cerâmica foi estimado levando-se em consideração o número máximo de recipientes que poderiam ser inseridos no forno caso a queima fosse realizada exclusivamente para produção de cinza de capim elefante. Neste panorama, cerca de 680 kg de capim elefante seriam calcinados, o que resultaria em um montante de cerca de 200 kg de cinza de capim elefante por forno.

As condições de produção das cinzas (temperatura e tempo de calcinação) foram monitorados por meio de sete termopares distribuídos em diferentes pontos no interior do forno. Na Figura 3.40 é apresentado o sistema de monitoramento da temperatura. Nesta configuração, os sensores de temperatura (Figura 3.40b e c) são ligados a um painel eletrônico no qual são lidos periodicamente os valores de temperatura no interior da câmara de queima.

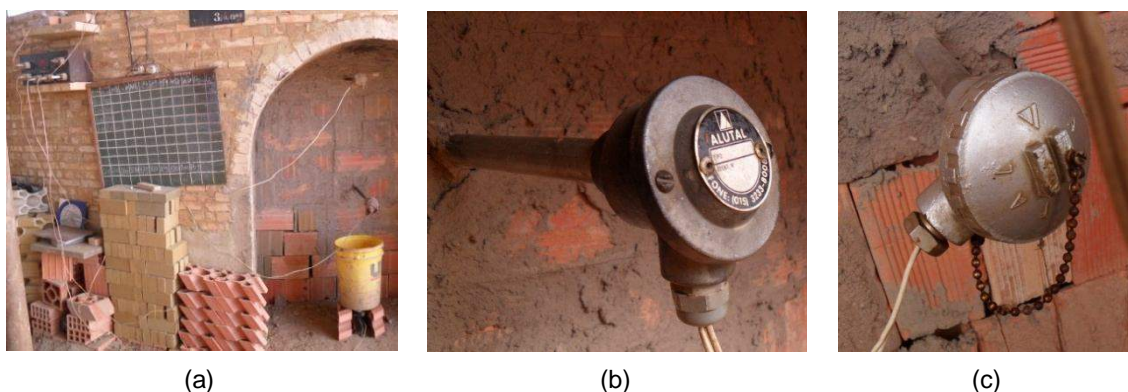


Figura 3.40 - Conjunto para monitoramento da temperatura na cerâmica (a), termopar superior da porta do forno (b); termopar inferior da porta do forno (c).

A Figura 3.41 mostra a variação da temperatura média do forno em função do tempo durante uma das queimas. A leitura inicial de temperatura, neste caso, foi de 140° C, que correspondeu à temperatura média de pré-aquecimento do forno com gases da exaustão de um segundo forno da indústria cerâmica. Este procedimento é padrão na indústria cerâmica. As queimas foram feitas com uma taxa de aquecimento de cerca de 14° C/h por aproximadamente 48 h, conforme indicado pela curva de regressão linear (reta 1). Após esse período, a temperatura

do forno foi mantida entre 640 e 800° C por cerca de 52 h (reta 2) e, em seguida, o resfriamento do material foi feito dentro dos fornos por um período de 48 h de modo não forçado. Nesta fase não foi possível monitorar a temperatura porque os instrumentos de leitura foram transferidos para outro forno.

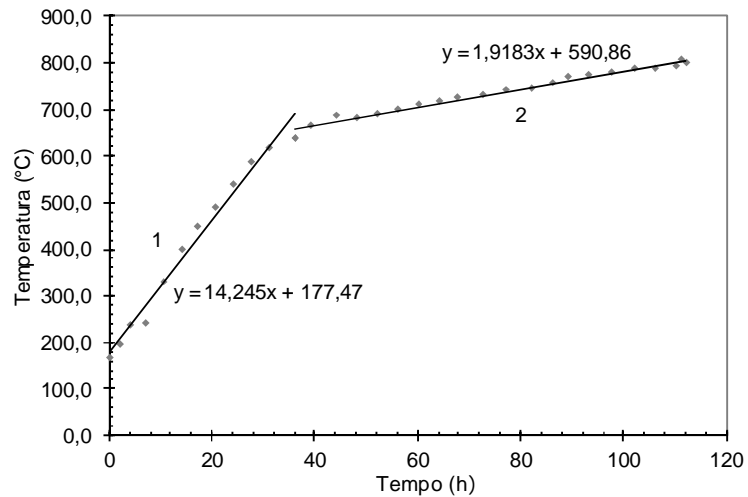


Figura 3.41 - Variação da temperatura em forno intermitente tipo abóboda na indústria cerâmica.

A aparência das cinzas produzidas pela queima de capim elefante no forno industrial pode ser observada na Figura 3.42. É possível notar uma grande diferença entre a coloração do material antes da calcinação (Figura 3.42a) e a cinza residual (Figura 3.42b). Isto ocorreu em decorrência da eliminação de substâncias voláteis e, sobretudo, pela liberação de carbono em decorrência da queima. Três amostras de capim distintas foram calcinadas na indústria cerâmica sob condições idênticas: capim elefante *in natura* (sem banhos químicos), capim elefante lavado com água destilada e capim elefante lixiviado com ácido clorídrico, que originaram, respectivamente, as cinzas denominadas de CCE CER, CCE CER H₂O e CCE CER HCl.

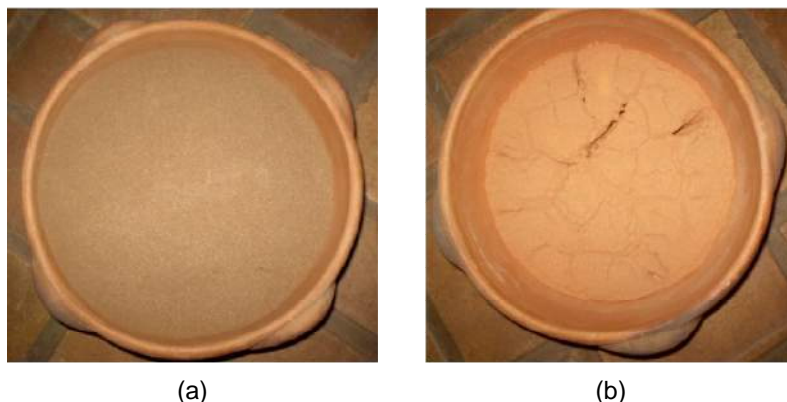


Figura 3.42 - Aspecto do capim elefante (a) e da cinza de capim elefante obtida no forno da indústria cerâmica (b).

Por fim, seis cinzas diferentes foram selecionadas nesta pesquisa, sendo três destas produzidas em forno mufla de laboratório sob as condições ideais (CCE 600, CCE 600 H₂O e CCE 600 HCl) e outras três obtidas pela calcinação em forno industrial tipo abóboda (CCE CER, CCE CER H₂O e CCE CER HCl). Ou seja, neste trabalho as cinzas foram avaliadas quanto ao ambiente de queima (laboratório e cerâmica) e ao tratamento químico (*in natura*, água e ácido clorídrico). Os procedimentos realizados com intuito de determinar as propriedades destas seis cinzas seguiram as mesmas metodologias descritas no item 3.2. Assim sendo, esta seção se limitou a descrever apenas a metodologia dos ensaios ainda não apresentados.

As seis cinzas de capim elefante foram cominuídas com a mesma configuração empregada para as cinzas calcinadas em diferentes temperaturas (conforme exposto no item 3.2). A granulometria das cinzas pós moagem (Figura 3.43) foi determinada através de granulômetro a laser. O D_{50} das cinzas variou entre 9 e 12 μm . Essa pequena variação atesta a eficácia das condições de moagem adotadas. É interessante observar que a calcinação na indústria cerâmica não acarretou mudanças expressivas na distribuição de tamanho das partículas das cinzas.

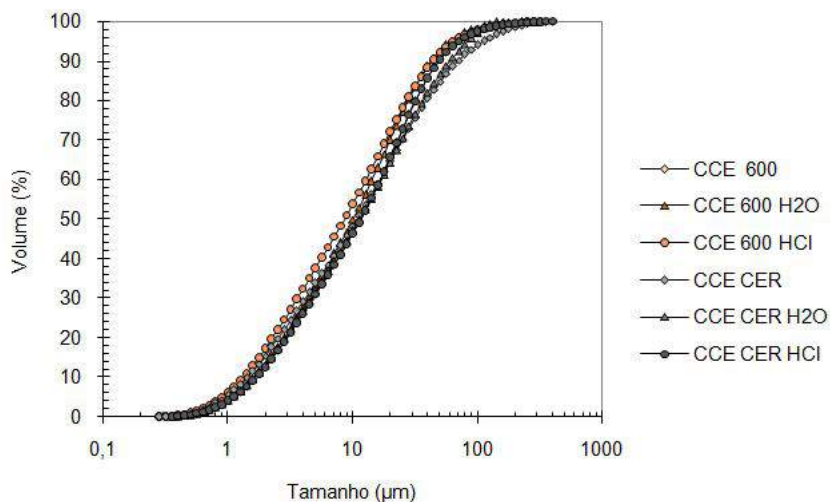


Figura 3.43 - Distribuição granulométrica das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

Observou-se acentuada redução da perda ao fogo nas cinzas produzidas a partir de amostras de capim purificadas através de banhos químicos quando comparadas a cinzas provenientes do material natural (capim sem qualquer tratamento químico). Lopes (2010) encontrou significativa redução na perda ao fogo da cinza palha da cana-de-açúcar calcinada a 700° C quando a palha sofreu lixívia com ácido clorídrico (em comparação com a cinza da palha natural, a qual apresentou perda ao fogo seis vezes maior). A diminuição no valor de perda ao fogo demonstrou a eficácia quanto à remoção de contaminantes propiciada pelo tratamento químico. Della *et al.* (2006) explicaram que a extração com ácidos fez com que o carbono fosse liberado mais facilmente na calcinação porque a contaminação por óxidos metálicos é dissociada e removida nas lavagens posteriores para restabelecimento do pH. Logo, a cinza obtida possui sílica com maior grau de pureza e menor perda ao fogo.

A Tabela 3.7 apresenta os valores de perda ao fogo das diferentes cinzas. O percentual de perda ao fogo igual a 2,6% da cinza de capim elefante tratada com ácido (CCE 600 HCl) foi semelhante ao obtido por Feng *et al.* (2004) para cinza da casca de arroz igualmente resultante de banho ácido e calcinação em mufla (a 700° C, neste caso). O percentual de perda ao fogo obtido por Lopes (2010) para cinza oriunda da extração da palha da cana-de-açúcar com HCl se aproximou do valor apresentado pela CCE CER HCl, sendo estes, respectivamente, 0,74 e 0,9%.

Tabela 3.7 - Valores de perda ao fogo das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

Material	Perda ao fogo (%)
CCE 600	4,4
CCE 600 H ₂ O	3,1
CCE 600 HCl	2,6
CCE CER	1,8
CCE CER H ₂ O	1,1
CCE CER HCl	0,9

A Tabela 3.8 apresenta as composições químicas das diferentes cinzas de capim elefante. A comparação entre as cinzas oriundas de capim elefante que sofreram banho químico e as cinzas de referência (*in natura*) demonstrou a eficácia dos tratamentos quanto à remoção de óxidos metálicos. Neste caso, observou-se redução nos teores de óxido de ferro, enxofre e, especialmente, no percentual de óxido de potássio. A coloração avermelhada das cinzas *in natura* é mais acentuada, sobretudo quando comparada às cinzas lixiviadas com ácido, em razão da maior presença de óxido de ferro no material natural. A retirada de parte do potássio tem consequências positivas, sobretudo na cinza calcinada em forno industrial, condição na qual são atingidas temperaturas mais altas que os 600° C alcançados no forno mufla. Cabe ressaltar que o potássio age como fundente e poderia acarretar a cristalização mais pronunciada da sílica presente nas cinzas residuais. Verificou-se, ainda, que as relações percentuais de sílica e alumina foram elevadas à medida que se obteve cinzas com maior grau de pureza, ou seja, foi retirada parcela significativa dos óxidos contaminantes.

Tabela 3.8 - Composição química das cinzas de capim elefante *in natura* e resultantes de banhos químicos.

Elemento (%)	Material					
	CCE 600	CCE 600 H ₂ O	CCE 600 HCl	CCE CER	CCE CER H ₂ O	CCE CER HCl
SiO ₂	56,2	59,6	67,8	59,7	62,0	68,8
Al ₂ O ₃	22,1	22,1	23,1	21,4	21,7	22,0
Fe ₂ O ₃	6,1	5,9	4,0	6,0	6,2	3,3
K ₂ O	7,4	3,5	2,0	7,3	3,5	2,0
SO ₃	2,3	1,8	1,6	1,0	1,7	1,7
TiO ₂	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
MnO	0,2	0,1	-	-	-	-
CaO	-	2,6	-	3,1	2,6	0,1
PF	4,4	3,0	2,6	1,3	1,1	0,9

A eficácia dos banhos químico no que diz respeito à remoção parcial dos óxidos contaminantes foi atestada na espectroscopia de fluorescência de raios X (Tabela 3.8). Entretanto, a obtenção de sílica mais pura não assegura maior grau de amorfização da mesma. Assim sendo, os efeitos das extrações com água destilada e com ácido clorídrico na cristalinidade das amostras foram avaliados por meio da difração de raios X. A Figura 3.44 apresenta os resultados das difrações de raios X realizadas em amostras de cinza de capim elefante produzidas em forno mufla de laboratório.

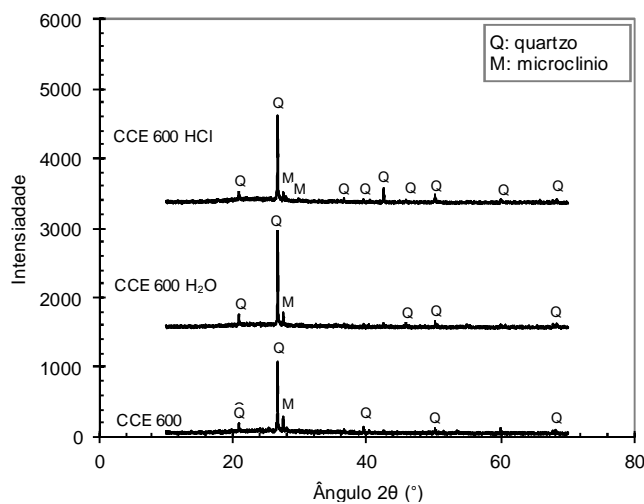


Figura 3.44 - Difratograma de raios X das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas e calcinadas em forno mufla.

Um número maior de fases cristalinas é observado nos difratogramas das cinzas calcinadas em forno da indústria cerâmica (Figura 3.45), quando comparados aos resultados obtidos para as cinzas produzidas em laboratório. Tal observação pode ser atribuída à cristalização da sílica proporcionada pela queima longa a 800° C e resfriamento lento no forno tipo abóboda. Além disso, a dificuldade de controlar o ambiente também pode influenciar negativamente à medida que as cinzas se tornam mais passíveis de novas contaminações.

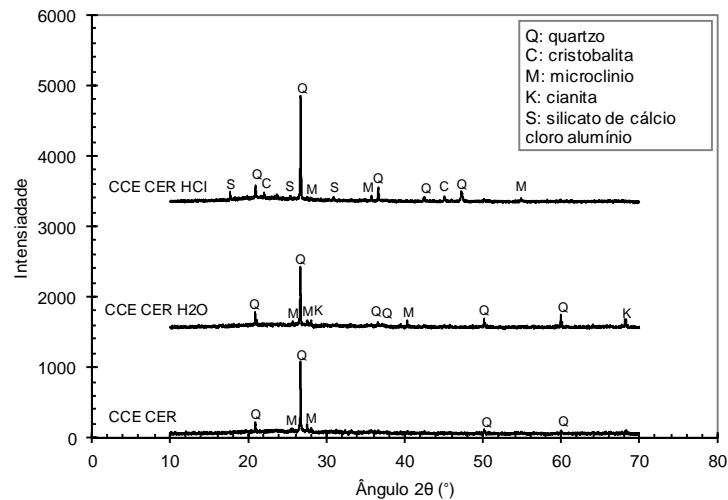


Figura 3.45 - Difratograma de raios X das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas calcinadas em forno industrial tipo abóboda.

Os difratogramas apresentados (Figura 3.44 e Figura 3.45) não asseguram amorfização da sílica presente nas cinzas. Entretanto, há um sutil desvio da linha de base entre os ângulos de Bragg de 20° e 30° que pode, a princípio, indicar a presença de sílica em estado amorfo.

A Tabela 3.9 apresenta os resultados de massa específica das cinzas de capim elefante *in natura* e que sofreram tratamentos químicos. Os banhos químicos pouco interferiram nos valores de massa específica das cinzas, conforme observado por Feng *et al.* (2004) em amostras de cinzas da casca do arroz. A elevação da massa específica pode ser atribuída à redução significativa na quantidade de carbono presente na amostra, a única exceção observada foi a massa específica da CCE HCl. A perda de carbono ocasiona acréscimos nos valores de massa específica de cinzas agroindustriais (CORDEIRO, 2006).

Tabela 3.9 - Valores de massa específica das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

Material	Massa específica (kg/m ³)
CCE 600	2625,2
CCE 600 H ₂ O	2604,3
CCE 600 HCl	2515,7
CCE CER	2772,3
CCE CER H ₂ O	2754,6
CCE CER HCl	2779,8

Na Tabela 3.10 são apresentados os valores de superfície específica das seis cinzas obtidos pelo método de adsorção de N₂ (BET), onde é possível observar o aumento de superfície específica das cinzas produzidas com os capins modificados. No pré tratamento com água destilada, por exemplo, a diferença é mais sutil, mas com HCl o valor deste parâmetro duplica para a cinza produzida no forno mufla e aproximadamente triplica nas cinzas produzidas na cerâmica. Este fato é reflexo da redução dos níveis de contaminação por óxidos metálicos, especialmente óxido de potássio. Este óxido atua como fundente, ou seja, acelera a cristalização da cinza. Segundo Rodrigues (2004), o óxido de potássio fundido forma uma camada que recobre a superfície das partículas e remove sua microporosidade.

Aumentos similares aos verificados neste trabalho para superfície específica após o pré-tratamento das matérias primas com lixívia controlada foram observados por Real *et al.* (1996) e Feng *et al.* (2004) para cinza da casca de arroz e por Lopes (2010) para cinza da palha da cana-de-açúcar.

Tabela 3.10 - Superfície específica das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

Material	Superfície específica BET (m ² /g)
CCE 600	42,13
CCE 600 H ₂ O	44,32
CCE 600 HCl	72,57
CCE CER	12,41
CCE CER H ₂ O	13,46
CCE CER HCl	33,61

Os aspectos morfológicos das seis cinzas foram observados por microscopia eletrônica de varredura, cuja descrição dos procedimentos experimentais foi apresentada no item 3.2. A Figura 3.46 apresenta as fotomicrografias de cinzas obtidas a partir do capim elefante *in natura* e lixiviado com HCl e calcinadas em forno mufla. Não foram observadas diferenças expressivas nas morfologias.

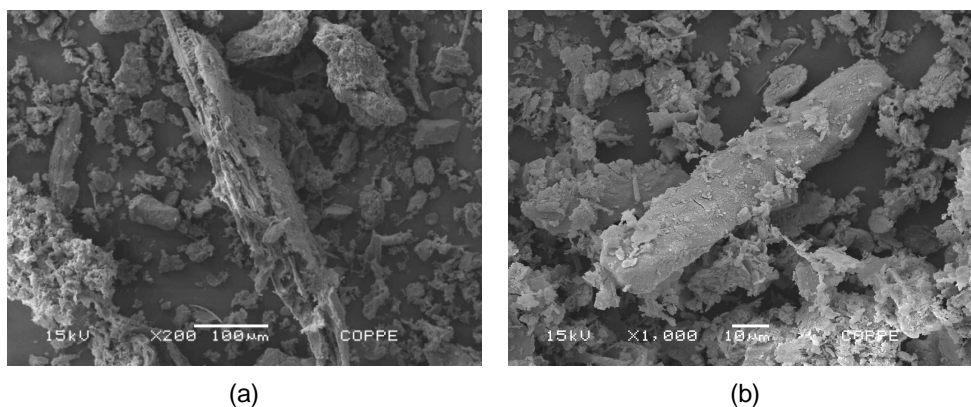


Figura 3.46 - Imagens de CCE 600 (a) e CCE 600 HCl (b).

Nas cinzas queimadas em forno industrial, entretanto, o esqueleto residual de sílica possui aparência mais porosa na cinza decorrente do processo de lixívia ácida controlada, como pode ser visto na Figura 3.47. A aparente elevação da porosidade tem por consequência direta o acréscimo da superfície específica da cinza de capim elefante originada de banho ácido. Esta tendência foi verificada nos resultados do ensaio de determinação da superfície específica (Tabela 3.10).

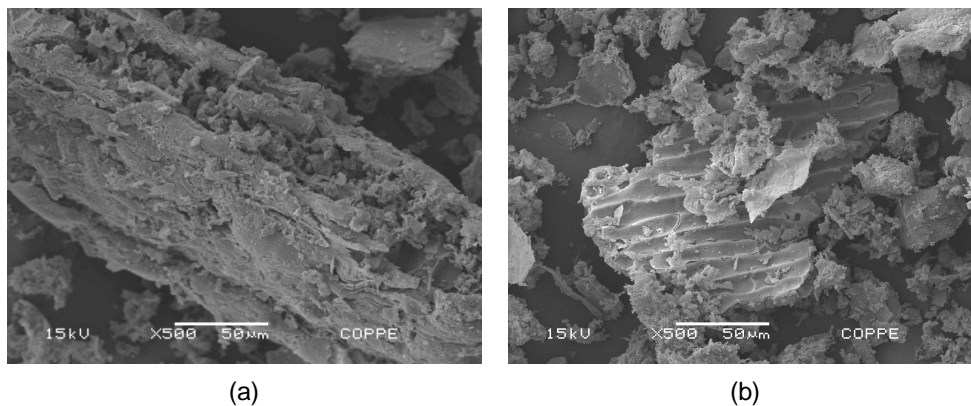


Figura 3.47 - Imagens de CCE CER (a) e CCE CER HCl (b).

Por fim, as cinzas residuais obtidas de amostras de capim elefante que receberam banhos químicos foram avaliadas quanto à atividade pozolânica pelo método IAP com cimento Portland, pela condutividade elétrica e por Chapelle modificado. Os valores obtidos para as diferentes cinzas podem ser observados na Figura 3.48 e cabe ressaltar que todas as cinzas apresentaram atividade pozolânica superior ao limite mínimo estabelecido na NBR 12653 (1992), que é igual a 75%. Ainda que propiciem a produção de cinzas com menor presença de óxidos contaminantes e teor de sílica mais elevado (conforme atestado na Tabela 3.8), os pré tratamentos das amostras de capim elefante não aumentaram consideravelmente o índice de atividade pozolânica das cinzas estudadas. A fim de verificar tendências mais conclusivas a cerca da atividade pozolânica, a reatividade das cinzas foi avaliada também pela avaliação da condutividade elétrica e pelo método de Chapelle modificado.

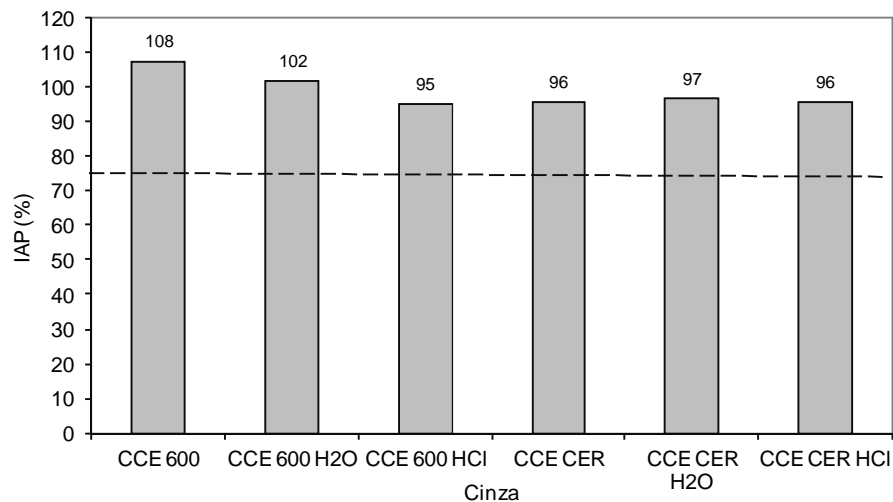


Figura 3.48 - Valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

A metodologia empregada nesta dissertação para o ensaio de condutividade elétrica seguiu o previsto por Lúxan *et al.* (1989), que propuseram a classificação dos materiais quanto à atividade pozolânica de acordo com a variação encontrada no ensaio de condutividade elétrica após 2 minutos. O procedimento consistiu em preparar uma solução saturada de hidróxido de cálcio (98,7 mg de Ca(OH)₂ e 70 ml de água destilada) e mantê-la aquecida a 40 °C e sob agitação em placa

aquecedora, para facilitar a dissolução do hidróxido de cálcio. Em seguida, após estabilização (em torno de 20 min) e determinação condutividade da solução de hidróxido (condutividade inicial), adiciona-se o material que há intenção de se determinar a reatividade. A partir daí, o decréscimo da condutividade foi acompanhado durante 20 minutos. A Figura 3.49 apresenta o esquema do ensaio de condutividade elétrica.

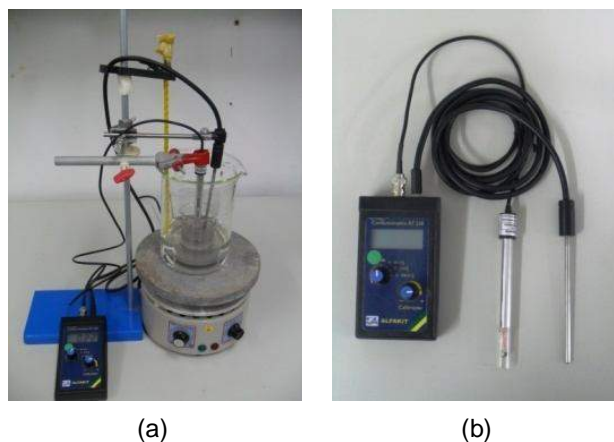


Figura 3.49 - Ensaio de condutividade elétrica: esquema do ensaio (a); condutímetro Alfakit AT 230 (b).

O método de Luxán *et al.* (1989) é de fácil aplicação, entretanto a variação na condutividade elétrica encontrada pode não traduzir fielmente a atividade pozolânica. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer a nucleação, com os íons Ca^{2+} sendo atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre estes íons e a sílica amorfa, principalmente considerando-se o curto período empregado na obtenção da variação da condutividade elétrica (RODRIGUES, 2004). Contudo, estudos recentes (BARROSO, 2011; PÁDUA, 2012) demonstraram que diferenças na reatividade de amostras de CBCA podem ser avaliadas pelo método de Lúxan *et al.* (1989), desde que as cinzas apresentem baixo teor de carbono. Ao que parece, neste trabalho este ensaio foi fortemente influenciado pela superfície específica do material, como indica a Figura 3.50, que mostra que a variação da condutividade elétrica cresce linearmente à medida que a superfície específica aumenta.

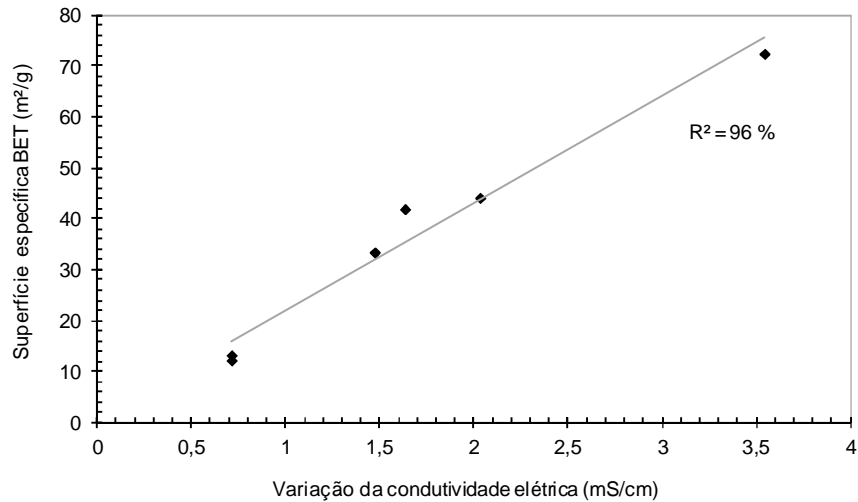


Figura 3.50 - Correlação entre os valores de superfície específica BET e variação da condutividade elétrica.

Na Figura 3.51 é possível observar a queda na condutividade elétrica das soluções com o tempo à medida que as reações pozolânicas das diferentes cinzas se processam, ou seja, conforme há formação dos produtos hidratados insolúveis. As cinzas produzidas em queima controlada a 600° C apresentaram maiores quedas na condutividade elétrica. O maior resultado de atividade pozolânica foi alcançado pela CCE 600 HCl, enquanto soluções com CCE CER e CCE CER H₂O, como esperado devido a queima prolongada, apresentaram os menores decréscimos da condutividade elétrica.

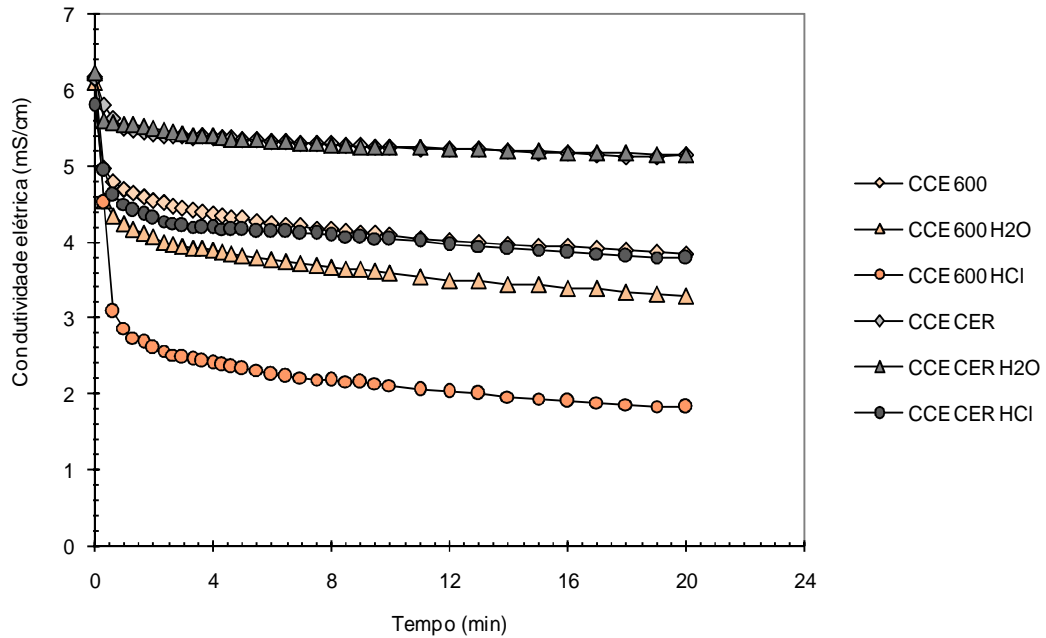


Figura 3.51 - Variação da condutividade elétrica típica das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

Outro aspecto interessante é que os banhos químicos propiciaram benefícios na reatividade das cinzas. Conforme apresentado na Figura 3.52, a realização dos tratamentos químicos produz um incremento na variação da condutividade. Como esperado, o aumento da variação da condutividade elétrica foi mais expressivo quando a extração foi realizada com HCl, uma vez que a cinza produzida apresentou menor quantidade de contaminantes. Na queima em laboratório até mesmo o tratamento com água proporcionou incremento da reatividade. Na queima em escala em industrial, entretanto, o tratamento com água quente seguido de queima em forno cerâmico não produziu efeitos expressivos sobre a condutividade elétrica.

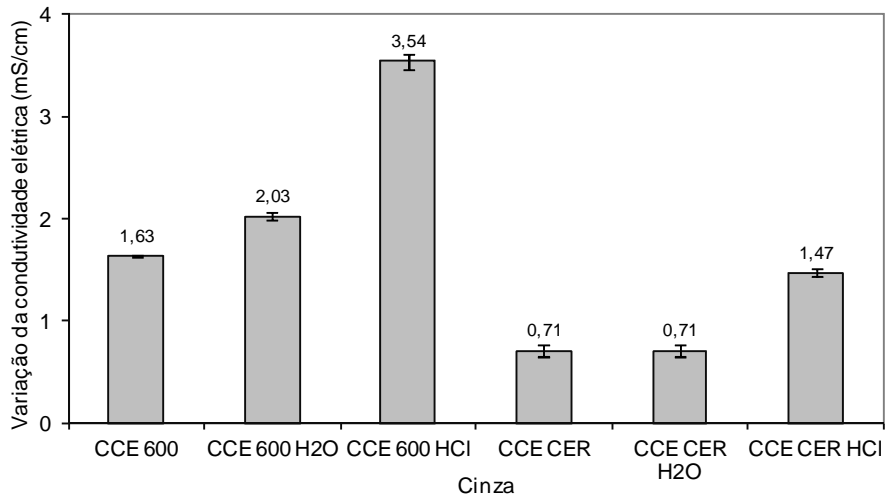


Figura 3.52 - Variação da condutividade elétrica de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas após 2 min.

A cinza de capim elefante que sofreu lixívia ácida proporcionou variação da condutividade elétrica (3,54 mS/cm) semelhante àquela observada por Kawabata (2008) para uma cinza da casca de arroz sem tratamento químico. A lixiviação ácida elevou o valor de variação da condutividade elétrica 46% na cinza produzida em laboratório com relação às cinzas sem pré-tratamentos, para as cinzas calcinadas em forno industrial este aumento foi de cerca de 48%. Este incremento é um pouco inferior ao aumento de 56% para cinza da casca de arroz obtido por Feng *et al.* (2004). Segundo a classificação de Lúxan *et al.* (1989), todas as cinzas são pozolânicas, CCE CER e CCE CER H₂O possuem média pozolanicidade e as demais CCEs possuem boa atividade pozolânica (Tabela 3.11).

Tabela 3.11 - Classificação das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas - condutividade elétrica (LÚXAN *et al.*, 1989).

Varição da condutividade elétrica (mS/s)	Classificação	Material
$\Delta < 0,4$	nenhuma pozolanicidade	-
$0,4 < \Delta < 1,2$	média pozolanicidade	CCE CER, CCE CER H ₂ O
$\Delta > 1,2$	boa pozolanicidade	CCE 600, CCE 600 H ₂ O, CCE 600 HCl, CCE CER HCl

Tendo em vista que não foi observada qualquer correlação entre os resultados do ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento e do ensaio de

condutividade elétrica, foi preciso aplicar uma terceira metodologia para analisar a atividade pozolânica das cinzas. As cinzas de capim elefante produzidas a partir de tratamento químico e do capim *in natura* e queimadas em laboratório (600° C) ou calcinadas na indústria cerâmica tiveram sua reatividade avaliada pelo ensaio de Chapelle modificado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT/SP). Atualmente, o ensaio de Chapelle modificado é descrito pela NBR 15895 (2010) e consiste em manter em banho (a $90 \pm 1^\circ \text{C}$) e sob constante agitação por $16 \pm 1 \text{ h}$ a solução formada por 250 mL de água isenta de CO_2 , $2 \pm 0,0010 \text{ g}$ de CaO e $1 \pm 0,0010 \text{ g}$ de amostra moída. Após este período, sucede-se filtração, pipetagem e titulação da solução com fenolftaleína. O resultado da atividade pozolânica Chapelle corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado (em miligramas) por grama de material (CCE no caso).

Os resultados de atividade pozolânica Chapelle estão ilustrados na Figura 3.53 e atestam a validade dos tratamentos químicos no que diz respeito ao incremento da atividade pozolânica. A exceção da amostra pré tratada com água destilada e calcinada em laboratório (CCE 600 H₂O), todas as demais cinzas tratadas apresentaram maior atividade Chapelle do que o material *in natura*. Como mostra a Figura 3.54, os resultados de atividade Chapelle e condutividade elétrica após 120 s apresentaram boa correlação ($R^2 = 93\%$).

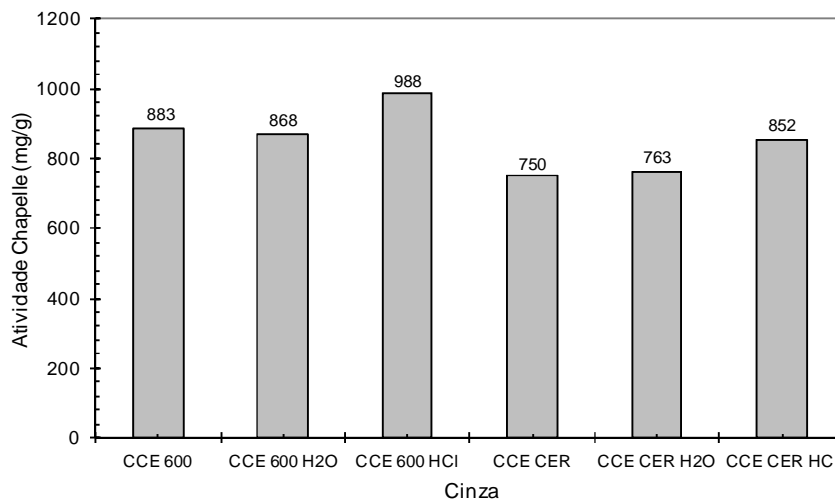


Figura 3.53 - Valores de atividade pozolânica Chapelle das cinzas de capim elefante *in natura* e quimicamente tratadas.

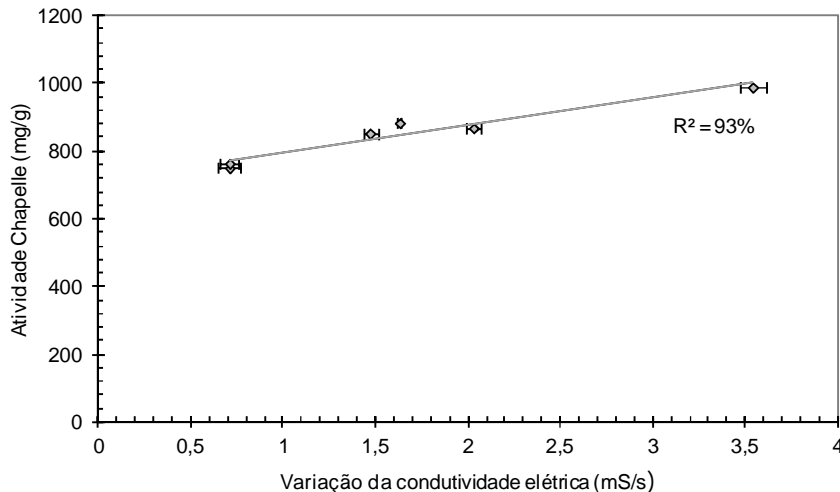


Figura 3.54 - Correlação entre os valores de atividade Chapelle e de variação da condutividade elétrica após 120 s.

Os resultados dos ensaios de caracterização das cinzas de capim elefante atestaram a validade dos tratamentos químicos quanto ao aumento da atividade pozolânica. Entretanto, observou-se também que as cinzas *in natura* possuem características adequadas ao emprego como material pozolânico. A produção de cinzas de capim elefante *in natura* é mais simples e menos dispendiosa do que a das cinzas quimicamente tratadas, à medida que estas dispensam tratamentos adicionais, além da queima e da moagem. Deste modo, foi feita a opção pela CCE 600, cinza sem banho químico que possui a maior reatividade, para dar prosseguimento a este estudo no que diz respeito a aspectos da hidratação e aplicação como material suplementar em concreto convencional.

3.5 ESTUDO DE HIDRATAÇÃO DE UMA PASTA COM CINZA DO CAPIM ELEFANTE E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

As reações de hidratação são exotérmicas, ou seja, há liberação de calor com a formação dos produtos hidratados (TAYLOR, 1997). A decomposição destes compostos sob aquecimento também ocorre com liberação de energia em forma de calor. Sendo assim, é possível acompanhar o desenvolvimento das reações pozolânicas monitorando o histórico de temperatura de materiais por meio da realização de análises térmicas. A aplicação de técnicas como termogravimetria,

análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial permite qualificar e quantificar os compostos formados durante a hidratação a partir dos registros de variação da massa ou do calor liberado ou absorvido em função da temperatura ou do tempo (RAMACHANDRAN, 1969).

Nesta pesquisa foram empregadas análises termogravimétrica e térmica diferencial para quantificar o consumo de hidróxido de cálcio nas reações pozolânicas até 28 dias de hidratação. A termogravimetria é a técnica na qual um material tem as medidas de massa registradas em função de temperaturas estabelecidas em uma programação controlada. A análise térmica diferencial, por sua vez, consiste na comparação entre o material analisado e outro de referência mediante aquecimento a temperaturas preestabelecidas. O estudo de hidratação compreendeu, ainda, ensaios de difração de raios X.

Neste trabalho uma relação molar C/S igual a 1 foi utilizada de acordo com estudo com cinza da casca de arroz desenvolvido por Souza (2011). Assim, foi usada a proporção mássica entre CCE 600 e hidróxido de cálcio P.A. (CH) igual a 1,44. Esta relação de materiais proporcionou a relação C/S estabelecida como critério de dosagem da pasta. A quantidade de sílica (S) presente na CCE (Figura 3.55a) foi determinada no ensaio de composição química por EDX (Tabela 3.4) e o óxido de cálcio (C) foi adicionado na proporção desejada sob a forma de hidróxido de cálcio (Figura 3.55b). A Tabela 3.12 apresenta a composição química do hidróxido de cálcio utilizado. Foi adotada, também, a relação água/sólidos igual a 0,79, que foi a quantidade mínima de água necessária para a produção de uma pasta homogênea com mistura manual (Figura 3.55c). Foi utilizada balança analítica a fim de assegurar a precisão na quantidade de materiais.

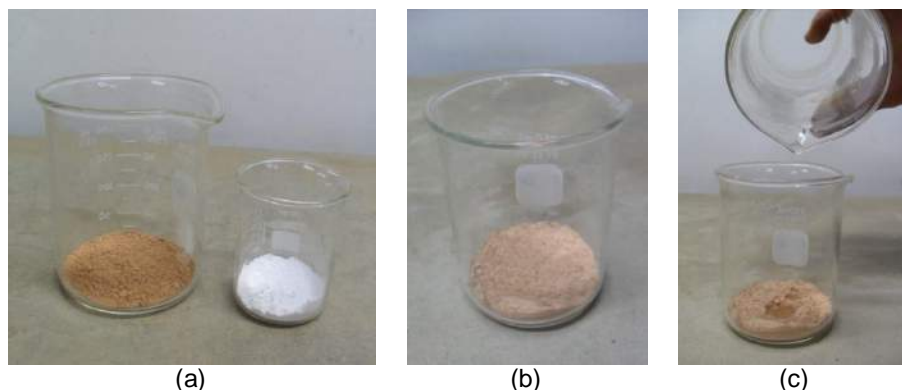


Figura 3.55 - CCE e CH (a); mistura seca de CCE e CH (b); adição de água à mistura de CCE e CH.

Tabela 3.12 - Composição química do hidróxido de cálcio (CH)*.

Hidróxido de cálcio	
Ca(OH) ₂ (% mín.)	95,0
CaCO ₃ (% máx.)	3,0
Insolúvel em HCl (% máx.)	0,1
Cloreto (Cl) (% máx.)	0,03
Compostos sulfatados (como SO ₄) (% máx.)	0,1
Metais pesados (como Pb) (% máx.)	0,003
Ferro (Fe) (% máx.)	0,05
Magnésio e sais básicos (como sulfatos) (% máx.)	1,0

*Dados do fabricante.

A pasta foi misturada manualmente por cerca de 3 min com auxílio de uma espátula (Figura 3.56a) e, em seguida, foi dividida em pequenas porções em sacos plásticos (Figura 3.56b). Estes sacos foram fechados, vedados com fita e colocados em uma caixa de isopor, também lacrada. A caixa, por sua vez, foi mantida em atmosfera inerte de nitrogênio dentro de um saco plástico fechado até a realização das análises, conforme mostra a Figura 3.56c. Este procedimento foi adotado para evitar ao máximo a carbonatação da amostra durante o teste.



(a) (b) (c)
 Figura 3.56 - Mistura manual da pasta (a); divisão da pasta (b); pasta em cura (c).

As análises térmicas foram realizadas em equipamento SDT Q600 TA Instruments do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ. Nas análises foi utilizado cadinho de platina, taxa de aquecimento de 10° C/min, faixa de temperatura entre 35 e 1000° C, fluxo máximo de 100 ml/min de N₂ e amostras com massa em torno de 10 mg. Para eliminação da água livre presente na pasta, inicialmente as amostras foram aquecidas a 35° C e mantidas nesta temperatura por 1 h.

Inicialmente, foram analisadas as matérias-primas, como pode ser verificado nas Figura 3.57 a Figura 3.60. A Figura 3.57 mostra as curvas de TG e DTG da cinza do capim elefante. A perda de massa até 950° C, temperatura na qual o ensaio de perda ao fogo foi realizado, foi igual a 5,6%. Este resultado foi coerente com o valor de perda ao fogo da CCE (Figura 3.19).

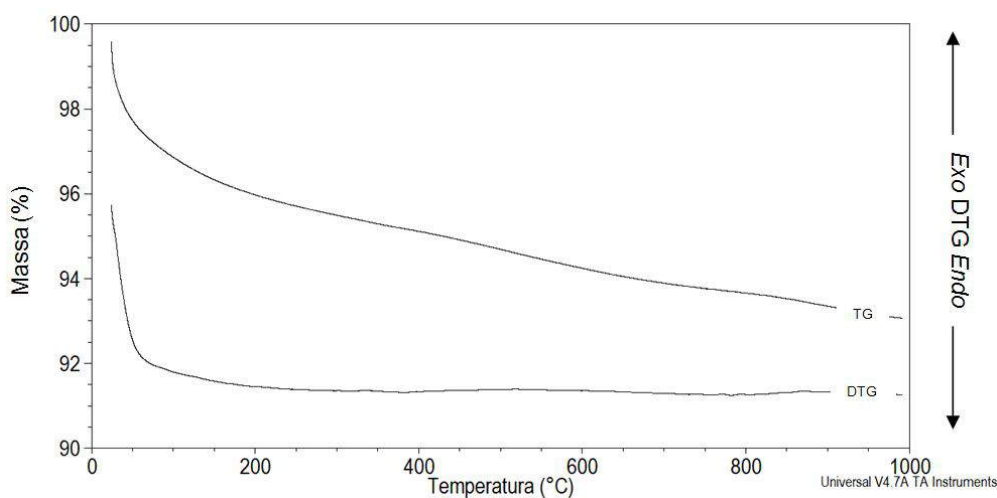


Figura 3.57 - Curvas de TG e DTG da cinza de capim elefante.

O pico endotérmico registrado em torno 571° C na curva de DTA da cinza de capim elefante (Figura 3.58) está relacionado à transformação polimórfica do quartzo- α em quartzo- β . Assim, a análise térmica confirmou o resultado da difração de raios X (Figura 3.22), na qual foi constatada a presença de quartzo como contaminante na CCE.

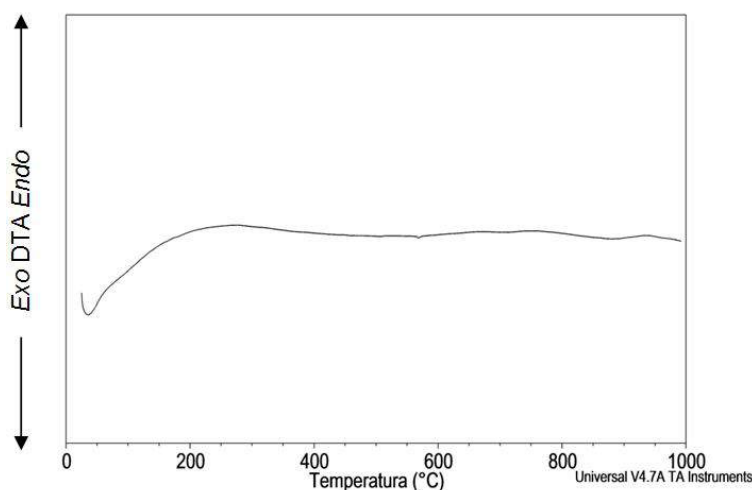


Figura 3.58 - Curva de DTA da cinza de capim elefante.

As análises térmicas do hidróxido de cálcio são apresentadas na Figura 3.59 e Figura 3.60. O pico relativo à perda de massa correlacionada à desidratação do hidróxido de cálcio em aproximadamente 410° C foi verificado. Além disso, a amostra apresentou também carbonatação do hidróxido de cálcio, pois houve pequena alteração de massa (perda de 5%) na faixa referente à decomposição do carbonato de cálcio (entre 500 e 700° C).

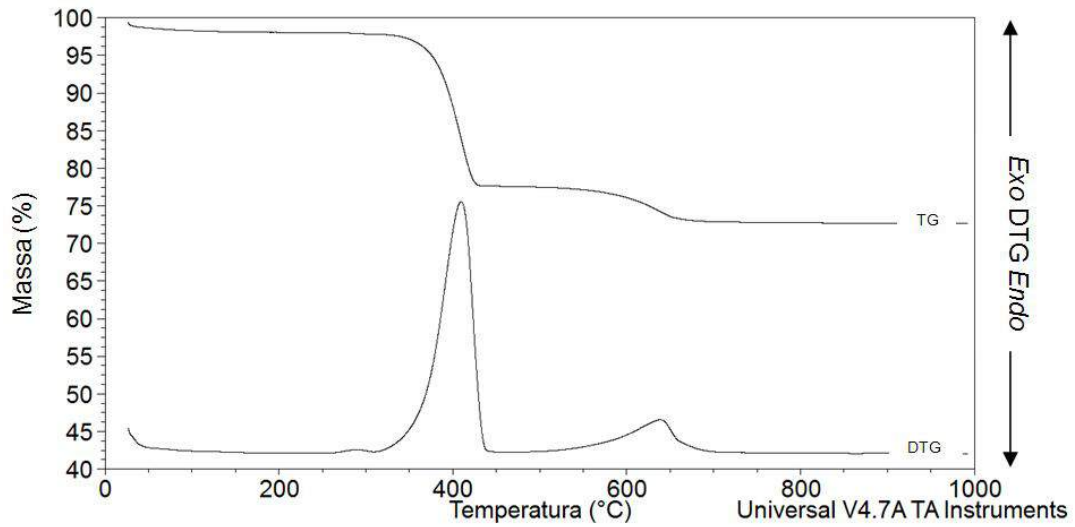


Figura 3.59 - Curvas de TG e DTG do hidróxido de cálcio.

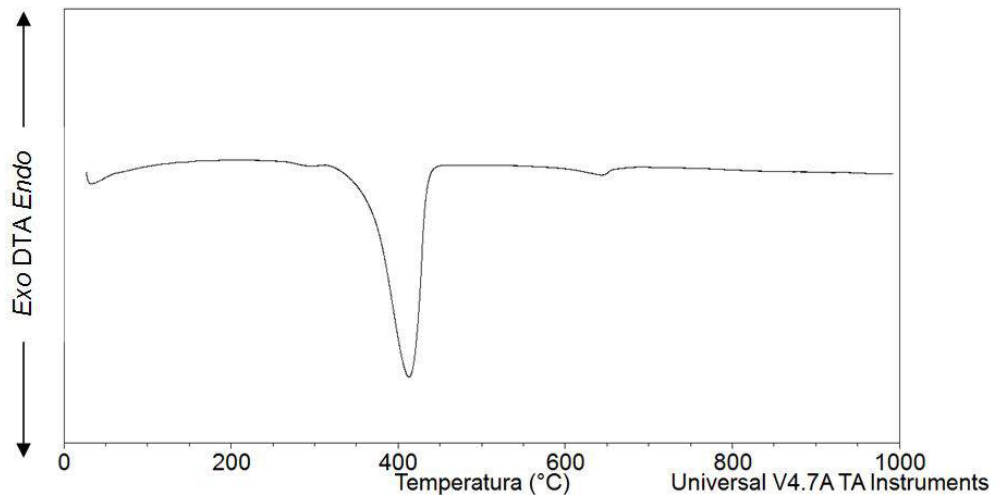


Figura 3.60 - Curva de DTA do hidróxido de cálcio.

O resultado de difração de raios X (Figura 3.61) corroborou os resultados dos ensaios de análises térmicas, ou seja, confirmou a carbonatação parcial da amostra de CH, tendo em vista que foram encontrados picos relativos a fases cristalinas correspondentes ao hidróxido de cálcio (CH) e ao carbonato de cálcio (CĈ).

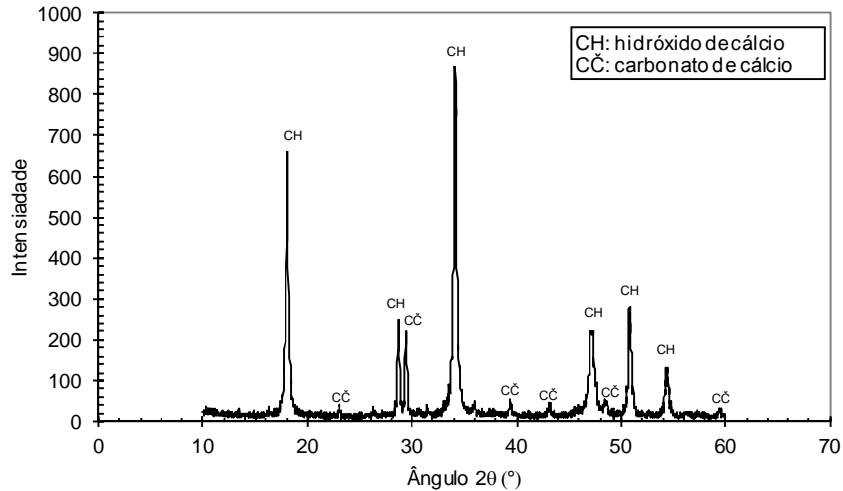


Figura 3.61 – Difratoograma de raios X do hidróxido de cálcio.

Na Figura 3.62 estão apresentadas nas curvas de TG e DTG da pasta com CCE e CH avaliada entre 1 e 28 dias. A declividade inicial observada nas curvas de TG (Figura 3.62) da pasta se refere à acentuada queda de massa decorrente da eliminação da água livre presente durante o período de isoterma em 35° C. Após 1 dia, observou-se perda de massa expressiva entre 350 a 440° C (4,2%), que correspondeu à desidratação do hidróxido de cálcio livre na pasta. Aos 3 dias, o mesmo comportamento foi observado, com perda de massa de 3,5% relativa ao CH. Porém, nesta idade houve também perda de massa, aproximadamente entre 90 e 150° C, correspondente à perda de água associada à desidratação do C-S-H (perda de 1,1%). Aos 7 dias, redução da quantidade de hidróxido de cálcio (perda de 3%) não reagido ficou evidenciada pela diminuição do pico relativo à perda de massa relacionada a desidratação deste composto, que ocorreu em torno de 400° C. Foi detectada também a intensificação da perda de massa relativa à desidratação dos hidratos (1,4%) entre 90 e 150° C. Por fim, aos 28 dias, houve manutenção da tendência de redução da quantidade de CH não reagido (perda de 2%), uma vez que a alteração de massa relativa ao hidróxido de cálcio diminuiu com o tempo.

Os picos relacionados à formação de produtos hidratados tornaram-se mais evidentes aos 28 dias. Foram distinguidos três picos na curva de DTG em aproximadamente 90, 130 e 191° C e estes corresponderam à, respectivamente, desidratação de três compostos: C-S-H, guelenita hidratada (C_2ASH_8) e aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}). Estes compostos foram anteriormente observados

em estudos conduzidos por Rojas e Sánchez de Rojas (2003) e Souza (2011) com metacaulim e CBCA, respectivamente. Cabe ressaltar que as pozolanas estudadas em ambos os trabalhos apresentaram teores consideráveis de Al_2O_3 , assim como observado na CCE do presente trabalho (Tabela 3.4).

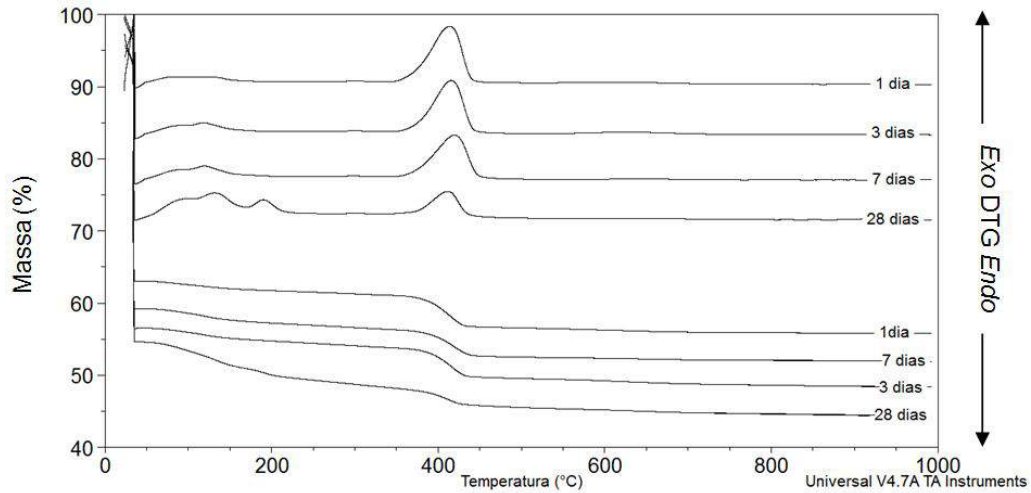


Figura 3.62 - Curvas de TG e DTG da pasta em diferentes idades.

As curvas DTA (Figura 3.63) da pasta mostraram que ocorreu formação de produtos hidratados, sobretudo aos 28 dias, pois foram observados picos exotérmicos que os identificaram (entre 90 e 220° C). A redução progressiva da quantidade de hidróxido de cálcio foi evidenciada pela diminuição do pico exotérmico (em torno de 400° C) referente a este composto nas diferentes idades analisadas.

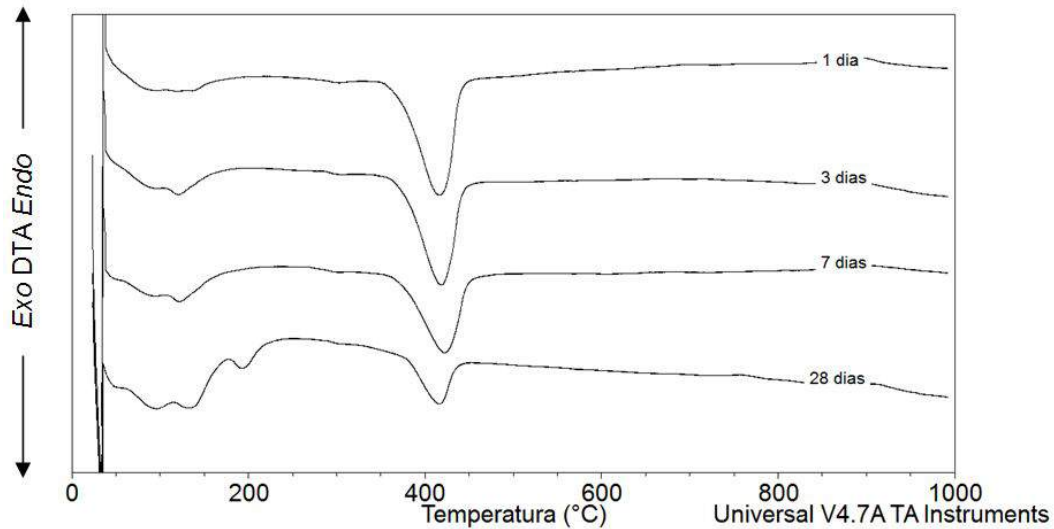


Figura 3.63 – Curva de DTA da pasta.

As perdas de massa relativas aos picos de desidratação do hidróxido de cálcio e de decomposição do carbonato de cálcio registradas na curva de TG possibilitaram a quantificação destes compostos na pasta. O cálculo pode ser realizado a partir da massa inicial da amostra por meio da aplicação das Equações 3.1 e 3.2 (RAMACHANDRAN, 1969).

$$CH\% = 4,11 \times \Delta m_{CH} \quad (3.1)$$

$$C\check{C}\% = 2,27 \times \Delta m_{CaCO_3} \quad (3.2)$$

Sendo:

CH%: quantidade de CH, em %, presente na mistura;

C \check{C} %: quantidade de CaCO₃, em %, presente na mistura;

Δm_{CH} : perda de massa na curva TG relativa à decomposição do CH;

Δm_{CaCO_3} : perda de massa na curva TG relativa à decomposição do CaCO₃.

A Figura 3.64 mostra a evolução do percentual de hidróxido de cálcio em massa em função do tempo de reação. Souza (2011) e Rojas e Sánchez de Rojas (2003) verificaram comportamento semelhante, com consumo progressivo de CH no tempo, em pastas com cinza do bagaço da cana-de-açúcar e metacaulim, respectivamente. Neste trabalho, observou-se que o teor de CH reduziu de 18,1%

após 1 dia de cura para somente 9,7% aos 28 dias. O teor de CH inicial da pasta, ou seja, antes das reações, foi de 18%. Tal redução evidenciou consumo contínuo de CH pelas reações pozolânicas, uma vez que a manutenção da baixa concentração de carbonato de cálcio na pasta estudada indicou que não houve continuidade do processo de carbonatação da amostra. Isto confirmou a eficácia da metodologia de cura em atmosfera de nitrogênio como procedimento a ser adotado em estudos desta natureza.

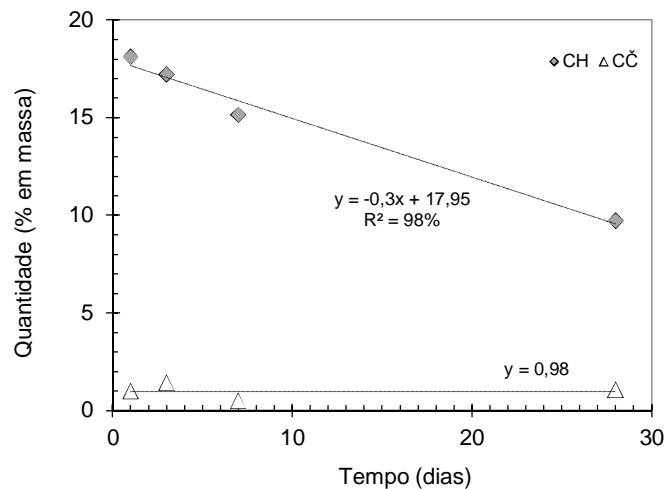


Figura 3.64 - Teores de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio no tempo.

3.6 APLICAÇÃO DA CINZA DO CAPIM ELEFANTE EM CONCRETO

A influência da substituição parcial de cimento Portland por cinza do capim elefante foi também avaliada na aplicação deste material em um concreto com 40 MPa de resistência à compressão. A cinza escolhida para tal finalidade foi a CCE 600, a mesma cinza utilizada no estudo de atividade pozolânica (item 3.5).

Os resultados observados na caracterização do concreto com cinza de capim elefante (C-CCE) foram comparados aos de um concreto de referência sem adição mineral (C-REF) e a um concreto com cinza do bagaço da cana-de-açúcar (C-CBCA 600) confeccionado por Barroso (2011). A Tabela 3.13 apresenta as principais características da CBCA 600 estudada por Barroso (2011) em comparação com a CCE 600. A CBCA 600 apresentou maior teor de sílica do que a CCE 600; entretanto, o percentual de alumina da primeira foi inferior ao da segunda.

Os percentuais de óxido de ferro e óxido de potássio foram mais elevados na CCE 600 e isto pode acarretar prejuízos à reatividade das cinzas. Outra característica desfavorável da CCE 600, quando comparada à CBCA 600, foi o valor de perda ao fogo, que foi cerca de duas vezes maior na CCE. É interessante notar que a superfície específica da CCE foi superior a da CBCA, conquanto o valor do diâmetro médio (D_{50}) da CCE fosse maior. Isto está associado a diferenças na morfologia das partículas e acarretou maiores valores dos resultados dos ensaios de atividade pozolânica da CCE, embora a CBCA apresentasse maior percentual de sílica. Cabe ressaltar que ambas as cinzas foram produzidas em processos idênticos de queima e moagem.

Tabela 3.13 - Principais características da CBCA 600 (BARROSO, 2011) e da CCE 600.

Característica	CBCA 600	CCE 600
SiO ₂ (%)	69,6	52,2
Al ₂ O ₃ (%)	15,7	22,7
Fe ₂ O ₃ (%)	5,7	7,6
CaO (%)	1,3	2,8
K ₂ O (%)	2,2	5,4
SO ₃ (%)	1,6	2,0
P ₂ O ₅ (%)	0,9	1,7
TiO ₂ (%)	0,9	1,0
MnO (%)	0,1	0,2
Perda ao fogo (%)	2,1	4,4
Massa específica (kg/m ³)	2335	2460
BET (m ² /g)	25,0	42,13
D ₅₀ (µm)	7,4	13,2
Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (%)	95	108
Variação da condutividade elétrica após 2 min. (mS/cm)	1,45	1,63

As propriedades físicas e mecânicas dos concretos foram confrontadas e a diferença entre elas teve sua significância avaliada por meio de tratamento estatístico. Neste caso foi aplicado teste de hipótese paramétrico (tabela ANOVA) e, nos casos onde foi necessário, complementou-se o estudo com o teste de médias de Duncan.

O concreto C-CCE utilizou como referência um concreto de 40 MPa de resistência à compressão, aos 28 dias, dosado por Barroso (2011), de acordo com o

modelo de empacotamento compressível (MEC) desenvolvido por de Larrard (1999), do *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* (LCPC). O MEC baseia-se no empacotamento máximo das partículas como forma de maximizar a compacidade das misturas granulares. A CCE foi utilizada em substituição parcial de 20% em massa de cimento Portland pelo correspondente em volume de cinza. O mesmo procedimento foi adotado para o concreto com CBCA (BARROSO, 2011).

Os materiais utilizados na fabricação dos concretos foram cimento Portland CP V ARI Lafarge, areia quartzosa, brita de charnoquito, CCE, CBCA, aditivo superplastificante Glenium e água. A Tabela 3.14 apresenta a dosagem dos concretos.

Tabela 3.14 - Quantidade de materiais para os concretos (kg/m³).

Materiais (kg/m ³)	Concreto		
	C-REF	C-CBCA 600	C-CCE 600
Cimento Portland	387,4	309,9	309,9
Cinza	-	57,1	60,1
Areia	779,2	779,2	779,2
Brita "0"	893,7	839,7	893,7
Água	229,3	229,3	229,3
Superplastificante	0,3	0,3	0,3

A metodologia de mistura e confecção dos corpos de prova também seguiu o realizado por Barroso (2011). A produção do concreto foi realizada em uma betoneira de eixo inclinado com 145 L de capacidade. O procedimento foi dividido em seis etapas: (i) inicialmente, cimento, cinza e brita foram misturados por 1 min. (ii) acrescentou-se 70% da água com mais 1 min de mistura; (iii) a seguir foi incluída a areia e misturou-se por mais 1 min; (iv) posteriormente foi realizada a adição dos 30% restantes da água e do aditivo superplastificante com mistura por mais 1 min; (v) realizou-se, então, uma parada de 2 min na mistura para aguardar a ação do aditivo sobre a consistência; (vi) por fim, a homogeneização final do concreto foi realizada por 3 min.

A consistência do concreto foi avaliada 10 minutos após o fim da mistura por meio do ensaio do abatimento do tronco de cone conforme a NBR NM 67 (1998). É possível verificar na Tabela 3.15 que a adição das cinzas residuais pouco influenciou o abatimento de tronco de cone; ocorreu a manutenção da mesma faixa de valores

de abatimento, com pequena redução proporcionada pelo emprego das cinzas pozolânicas. Sendo as cinzas partículas mais finas do que o cimento, elevam um pouco a demanda d'água da mistura. À medida que a relação água/cimento foi mantida constante nos três concretos e o percentual de finos aumentou com a inclusão dos aditivos minerais, ocorreu um provável acréscimo da viscosidade com consequente diminuição do valor de abatimento de tronco de cone. A maior redução no abatimento de tronco de cone no C-CCE ocorreu em função da CCE possuir superfície específica aproximadamente duas vezes maior do que a CBCA (Tabela 3.13).

Tabela 3.15 - Valores de abatimento de tronco de cone.

Concreto	Abatimento de tronco de cone (mm)
C-REF	160
C-CBCA 600	140
C-CCE 600	120

A metodologia de produção dos corpos de prova seguiu a NBR 5738 (1984). Os corpos de prova foram confeccionados em moldes metálicos e cilíndricos (15 cm de altura por 7,5 cm de diâmetro). Os corpos de prova foram moldados em duas camadas e o lançamento de cada camada antecedeu o adensamento em mesa vibratória (Figura 3.65). Após 24 h, os corpos de prova foram desmoldados e colocados em cura por imersão em água saturada com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente até a realização dos ensaios em cada idade.



Figura 3.65 - Moldagem dos corpos de prova de concreto C-CCE 600.

O concreto foi caracterizado com ensaios físicos de absorção de água por imersão (índice de vazios e massa específica) e mecânicos (resistência à

compressão axial, deformação de pico e módulo de elasticidade). A porosidade está associada ao número de vazios presentes. Quando estes poros são interligados o concreto torna-se um material permeável. À medida que a permeabilidade é maior, mais fácil é a penetração de gases e líquidos e, por sua vez, quanto mais expressiva esta característica mais passível de sofrer ataques (químicos, físicos ou biológicos) é o material. A água é o principal veículo de agentes agressivos (CORDEIRO 2006). Assim, a determinação do índice de vazios é primordial, tendo em vista assegurar o bom desempenho do concreto inclui manutenção de suas propriedades frente às intempéries.

Os valores de índice de vazios e massa específica dos concretos foram determinados com base no ensaio de determinação da absorção de água por imersão conforme NBR 9778 (1987). Foi moldado um corpo de prova cilíndrico de 7,5 cm x 15 cm. Este foi cortado em três partes de mesma altura (retirando-se uma faixa de 1 cm na base e outra no topo) e novamente cada uma das três partes foi dividida ao meio. A geometria final dos corpos de prova pode ser vista na Figura 3.66.



Figura 3.66 - Corpos de prova de C-CCE 600 para o ensaio de absorção de água por imersão.

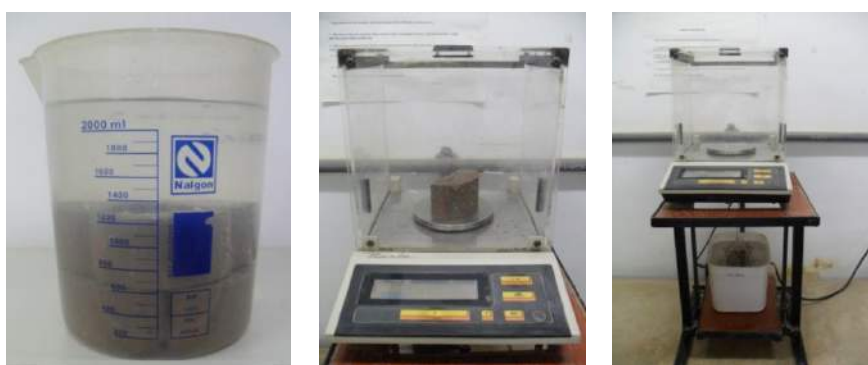
Inicialmente, os corpos de prova foram secos em estufa a 100° C por 2 dias até que suas massas se estabilizassem (Figura 3.67a). As amostras foram colocadas em dessecador (Figura 3.67b) até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, foi lida a massa seca (M_s). Por fim, as amostras foram imersas em água deionizada por 7 dias (Figura 3.68a) e, após este período, suas massas saturadas com superfície seca (M_{sat}) (Figura 3.68b) e massas imersas (M_i) foram determinadas em balança hidrostática (Figura 3.68c).



(a)

(b)

Figura 3.67 - Corpos de prova de C-CCE 600 em estufa (a); corpos de prova em dessecador (b).



(a)

(b)

(c)

Figura 3.68 - Corpos de prova de C-CCE 600 submersos em água deionizada (a); determinação da massa saturada com superfície seca (b); determinação da massa em balança hidrostática (c).

A absorção de água foi calculada com a expressão prevista na NBR 9778 (1987), a qual é função da massa do corpo-de-prova saturado e da massa do corpo-de-prova seco em estufa (Equação 3.3).

$$AA = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100\% \quad (3.3)$$

Sendo:

AA = absorção de água do concreto;

M_{sat} = massa do corpo-de-prova saturado;

M_s = massa do corpo-de-prova seco em estufa.

O índice de vazios é a relação entre os volumes de poros permeáveis e o volume total. O cálculo do índice de vazios foi feito por meio da Equação 3.4.

$$I = \frac{M_{\text{sat}} - M_s}{M_{\text{sat}} - M_i} \times 100\% \quad (3.4)$$

Sendo:

I = índice de vazios do concreto;

M_{sat} = massa do corpo-de-prova saturado;

M_s = massa do corpo-de-prova seco em estufa;

M_i = massa do corpo-de-prova saturado, imerso em água.

Os dados coletados no ensaio de absorção de água permitiram, ainda, calcular a massa específica dos concretos. A determinação desta característica é possível pela expressão que correlaciona massa saturada com a diferença entre massa saturada e massa saturada e imersa em água (Equação 3.5).

$$Me = \frac{M_{\text{sat}}}{M_{\text{sat}} - M_i} \quad (3.5)$$

Sendo:

Me = massa específica do concreto;

M_{sat} = massa do corpo-de-prova saturado;

M_i = massa do corpo-de-prova saturado, imerso em água.

A Figura 3.69 apresenta os valores médios de absorção de água calculados para os três concretos. Foi possível verificar que houve redução significativa (significância de 5%) do percentual de água absorvida à medida que foi feita a substituição parcial do cimento Portland pela CCE 600 e pela CBCA 600. Os concretos com adição mineral apresentaram valores de absorção de água cerca de 13% inferiores ao valor do concreto de referência.

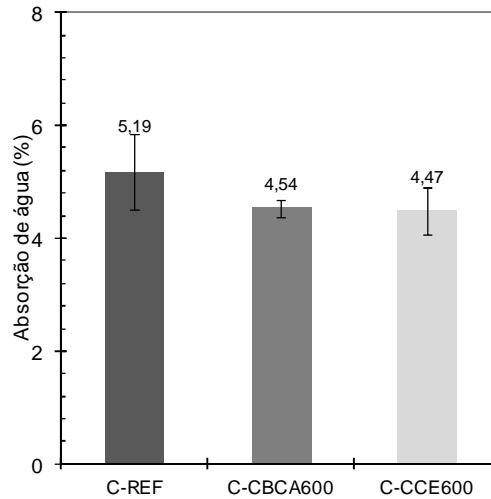


Figura 3.69 - Absorção de água dos concretos.

A Figura 3.70 mostra os valores obtidos na determinação do índice de vazios dos três concretos. Foi obtido mesmo resultado médio para o concreto com cinza do bagaço da cana-de-açúcar e o concreto com cinza do capim elefante. A análise de variância a 5% demonstrou que tais valores apresentaram diferença significativa em relação ao concreto de referência. Assim, foi possível afirmar que a incorporação das cinzas estudadas reduziu o índice de vazios em aproximadamente 18%.

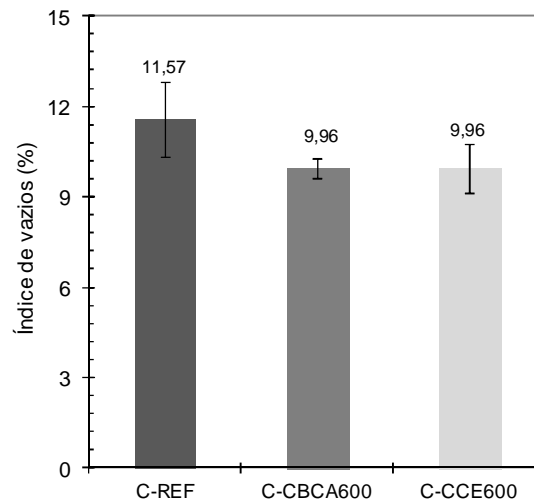


Figura 3.70 - Índice de vazios dos concretos.

Os valores de massa específica podem ser observados na Figura 3.71. Os concretos com CCE e CBCA apresentaram valores de massa específica mais baixos que o concreto de referência. Este fato poderia ser atribuído ao fato das cinzas, que

substituíram parte do cimento, possuírem valores de massa específica inferiores a do cimento Portland (CORDEIRO, 2006; BARROSO, 2011). Porém, diferentemente do que ocorreu com a absorção de água e o índice de vazios, a diferença encontrada na massa específica não foi significativa quando avaliada estatisticamente com confiabilidade de 5%.

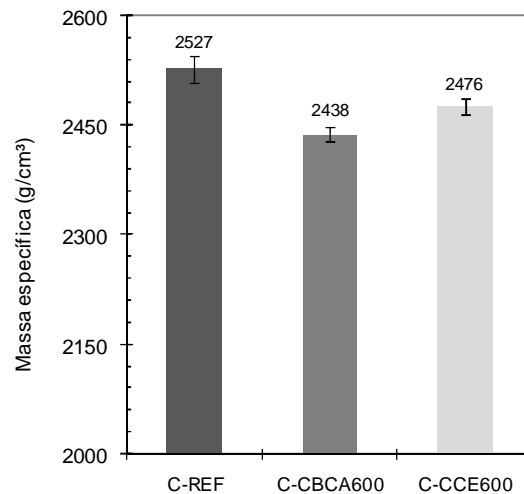


Figura 3.71 - Massa específica dos concretos.

As propriedades mecânicas dos concretos foram obtidas por meio do ensaio de compressão axial e a preparação dos corpos de prova cilíndricos foi feita através de faceamento em torno mecânico. Coube a este procedimento assegurar a planicidade e o paralelismo entre as faces opostas, com intuito de proporcionar distribuição uniforme de tensões durante os ensaios. Quatro corpos de prova (Figura 3.72a) foram submetidos à compressão simples em prensa *Shimadzu*[®] UH-F1000 kNI (Figura 3.72b) com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min nas idades pré determinadas (3, 7 e 28 dias). A Figura 3.72c mostra a ruptura por cisalhamento de um corpo de prova ensaiado à compressão, ou seja, as fissuras se localizam transversalmente em um plano inclinado de aproximadamente 45°.

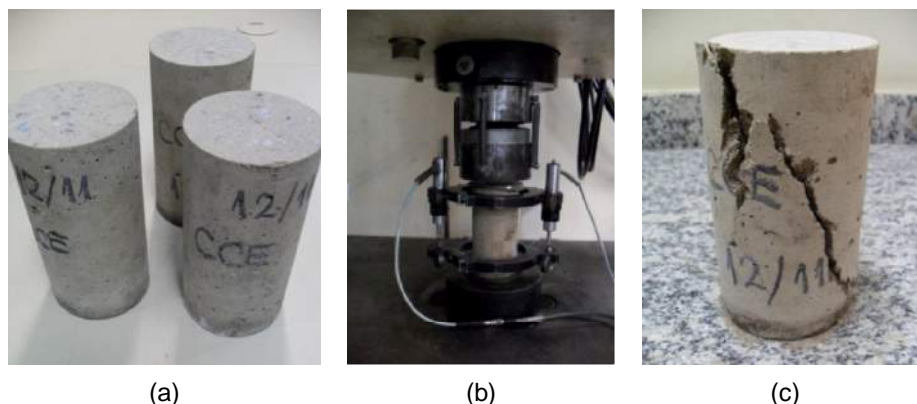


Figura 3.72 - Ensaio de resistência à compressão (a); ruptura por cisalhamento (b);

O comportamento dos concretos sob compressão aos 3 dias pode ser observado nas curvas apresentadas na Figura 3.73. Inicialmente, o concreto sem adição de pozolana (C-REF) apresentou resistência à compressão 10% superior ao concreto com cinza do capim elefante (C-CCE 600). O concreto com cinza do bagaço da cana-de-açúcar (C-CBCA 600), por sua vez, não apresentou valor de resistência à compressão significativamente diferente ao obtido para o concreto C-CCE 600.

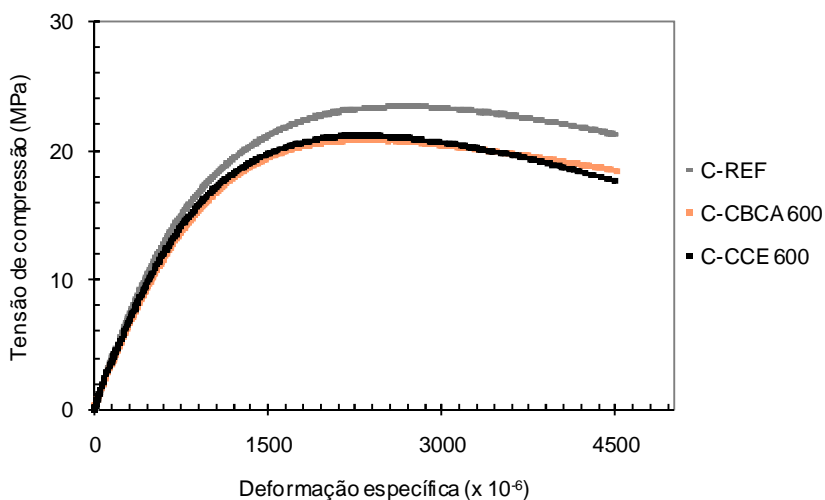


Figura 3.73 - Curvas tensão *versus* deformação dos concretos aos 3 dias de idade.

Na Figura 3.74 é apresentado o desenvolvimento das deformações de acordo com as tensões aplicadas aos concretos aos 7 dias de idade. Observou-se ganho de resistência dos concretos com substituição parcial do cimento Portland por

cinzas em razão da atividade pozolânica destas. A análise estatística a 5% de confiabilidade demonstrou que os três concretos estudados apresentaram comportamento similar, ou seja, seus valores de resistência à compressão não apresentaram diferenças significativas entre si. A atividade pozolânica das duas cinzas certamente contribuiu para compensar a queda de resistência oriunda do efeito de diluição presente nos concretos C-CBCA 600 e C-CCE 600.

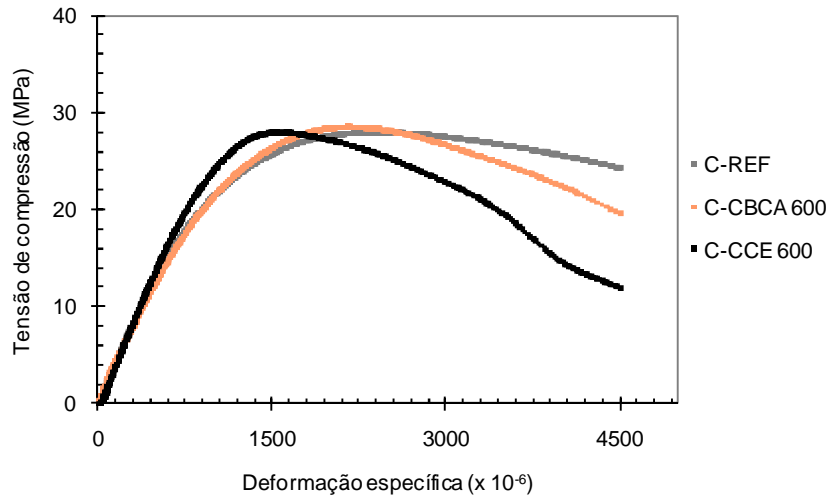


Figura 3.74 - Curvas tensão *versus* deformação dos concretos aos 7 dias de idade.

Por fim, a Figura 3.75 apresenta os resultados do ensaio de compressão dos concretos aos 28 dias. Nesta idade, foram encontradas diferenças significativas entre os valores de resistência à compressão de C-CBCA e C-REF, o concreto com CBCA apresentou valor resistência à compressão 11% superior ao concreto de referência. O concreto com adição de CCE, porém, não apresentou diferença significativa em relação à referência. Os resultados obtidos comprovaram o efeito positivo da substituição de cerca de 80 kg de cimento Portland pelas cinzas agroindustriais.

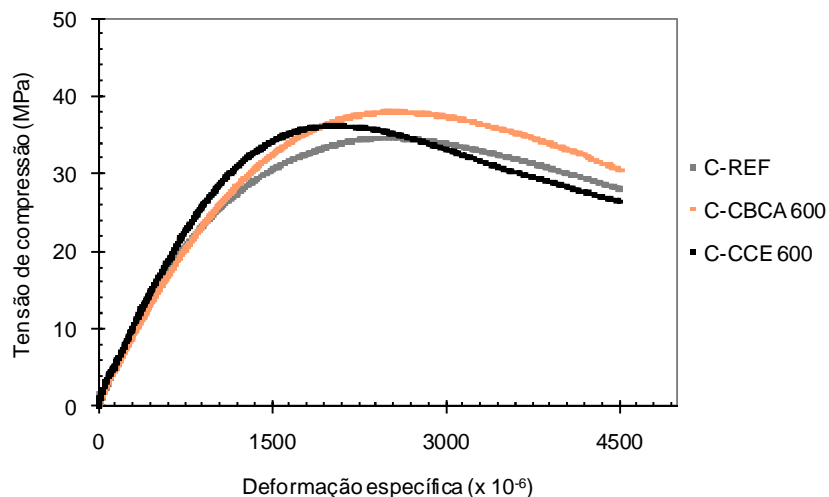


Figura 3.75 - Curvas tensão *versus* deformação dos concretos aos 28 dias de idade.

As reações pozolânicas, em geral, se processam mais lentamente que as reações de hidratação do cimento; assim o ganho de resistência propiciado pela adição de materiais pozolânicos ocorre, sobretudo, em idades mais avançadas (MEHTA, 1987). Tal característica ficou claramente demonstrada na Figura 3.76 que mostra o desenvolvimento da resistência à compressão dos concretos ao longo de 28 dias. O uso de um cimento de hidratação rápida tornou a diferença na formação de produtos hidratados com e sem adição de pozolanas mais evidente. Inicialmente, foram verificados menores valores de resistência à compressão nos concretos C-CBCA 600 e C-CCE 600. Entretanto, a partir de 7 dias os concretos com adição de pozolana apresentaram comportamento mecânico superior ao obtido para o concreto de referência.

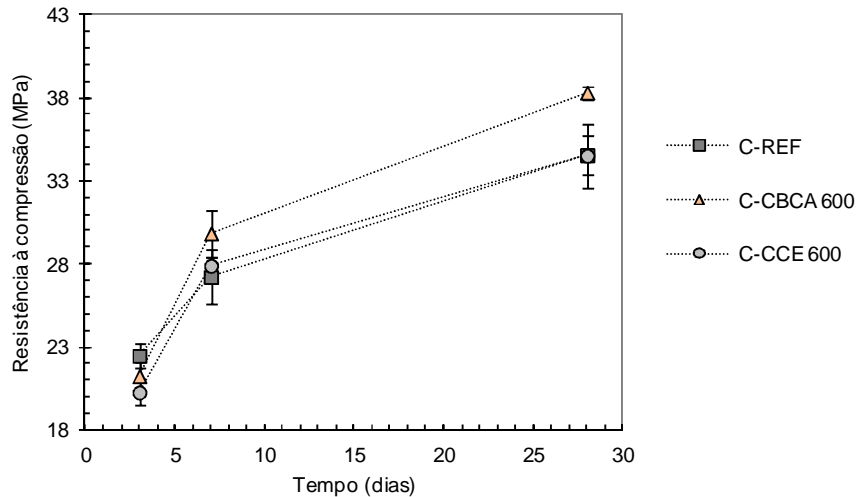


Figura 3.76 - Evolução da resistência à compressão dos concretos e função do tempo.

A Tabela 3.16 apresenta as propriedades mecânicas dos concretos. As diferenças entre os valores foram avaliadas estatisticamente por análise de variância com significância de 5% e pelo teste de Duncan ($p < 0,05$). As alterações proporcionadas pela substituição parcial do cimento pelas cinzas no comportamento dos concretos com respeito à resistência à compressão são estatisticamente significativas. Aos 3 dias de cura foi observada redução no valor da resistência à compressão de cerca de 10% no C-CCE 600 com relação à referência; entre os concretos com cinzas, por sua vez, não foi verificada diferença significativa na resistência. Aos 7 dias de cura os resultados não apresentaram diferenças significativas segundo as análises estatísticas realizadas. Por fim, aos 28 dias de cura C-CBCA apresentou resistência á compressão em torno de 10% acima de C-REF e C-CCE, os quais não são significativamente distintos.

Os valores de deformação de pico também foram obtidos no ensaio de compressão axial e podem ser observados na Tabela 3.16. O tratamento estatístico realizado demonstrou que as diferenças observadas nos valores de deformação de pico não foram significativas aos 3 e 7 dias de cura. Porém, aos 28 dias de cura o C-CCE apresentou deformação de pico cerca de 23% inferior aos demais concretos.

O ensaio de compressão permitiu, ainda, o cálculo do módulo de elasticidade secante dos concretos através da curva tensão *versus* deformação, a qual foi construída a partir das leituras de deslocamento longitudinal realizadas pelos

transdutores elétricos instalados. A obtenção do módulo foi feita aplicando-se a Equação 3.6, prevista na NBR 8522 (2003).

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad (3.6)$$

Sendo:

E = módulo de elasticidade secante;

σ_1 = tensão correspondente à deformação de $5 \cdot 10^{-5}$;

σ_2 = tensão correspondente a 30% da tensão máxima;

ε_1 = deformação de $5 \cdot 10^{-5}$;

ε_2 = deformação correspondente à tensão σ_2 .

Tabela 3.16 - Resumo das propriedades mecânicas dos concretos.

Concreto	Idade (dias)	Propriedade		
		Resistência à compressão (MPa)	Deformação de pico ($\mu\varepsilon$)	Módulo de elasticidade (GPa)
C-REF	3	22,5 ($\pm 0,70$)	2505 (± 247)	22,4 ($\pm 0,48$)
C-CBCA 600		21,3 ($\pm 0,83$)	2445 (± 199)	20,0 ($\pm 0,23$)
C-CCE 600		20,3 ($\pm 0,80$)	2081 (± 187)	21,5 ($\pm 2,28$)
C-REF	7	27,2 ($\pm 1,68$)	2583 (± 195)	24,9 ($\pm 2,39$)
C-CBCA 600		29,8 ($\pm 1,38$)	2400 (± 167)	24,3 ($\pm 0,86$)
C-CCE 600		27,9 ($\pm 0,47$)	2240 (± 59)	26,1 ($\pm 2,38$)
C-REF	28	34,6 ($\pm 1,23$)	2435 (± 41)	29,8 ($\pm 3,01$)
C-CBCA 600		38,3 ($\pm 0,38$)	2531 (± 262)	28,3 ($\pm 1,24$)
C-CCE 600		34,5 ($\pm 1,89$)	1987 (± 13)	30,4 ($\pm 1,73$)

Os valores de módulo de elasticidade são apresentados na Figura 3.77. Como esperado, o módulo aumentou com a evolução do tempo, em decorrência do contínuo ganho de resistência.

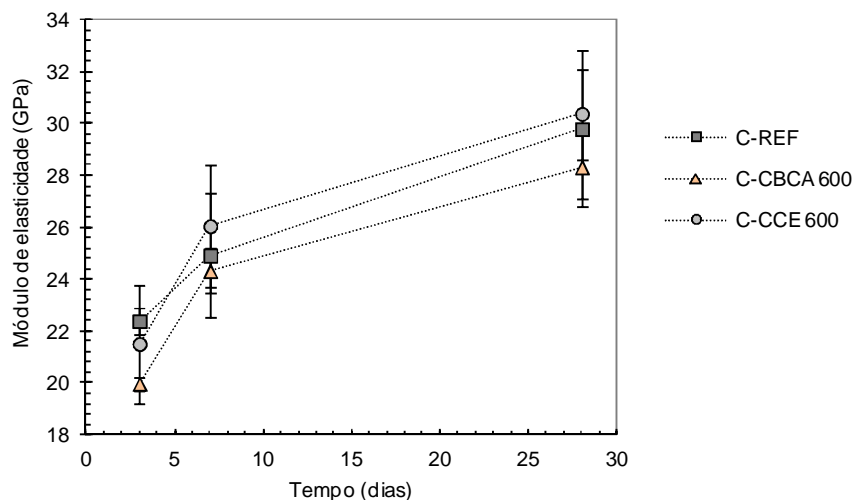


Figura 3.77 - Evolução do módulo de elasticidade dos concretos em função do tempo.

A Tabela 3.16 mostra os valores de módulo de elasticidade calculados para os três concretos. Não houve variação significativa no valor do módulo de elasticidade até os 28 dias de idade, ou seja, os concretos com adição de pozolana não diferiram estatisticamente quanto a este parâmetro com relação ao concreto sem adição mineral.

Deste modo, com base nos resultados obtidos é possível dizer que, nas condições estudadas, a aplicação de cinza do capim elefante em concreto de cimento Portland não acarretou diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Além disso, a substituição de 20% de cimento Portland pela CCE pode representar uma importante alternativa para a redução do consumo de cimento.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 CONCLUSÕES

Perante os resultados dos ensaios realizados foi verificado que a cinza do capim elefante é adequada ao emprego como material pozolânico. Os resultados do trabalho desenvolvido permitiram, ainda, estabelecer as seguintes conclusões:

- (i) a comparação entre amostras de diversas localidades brasileiras demonstrou que há diferenças expressivas nas características

químicas das amostras de capim elefante e de suas cinzas. Entretanto, foi verificado que a maioria das cinzas, a princípio, possui composição química apropriada para uso como pozolana, desde que a queima seja feita em condições adequadas;

- (ii) os resultados dos ensaios de caracterização e do índice de atividade pozolânica com cimento Portland indicaram a queima em dois patamares (350 e 600° C) com taxa de aquecimento de 10° C/min e tempo de permanência de 3 h como condição ideal para produção de cinzas pozolânicas de capim elefante em forno mufla;
- (iii) o procedimento de moagem utilizado foi adequado para a produção de cinzas ultrafinas de capim elefante (abaixo de 6 µm);
- (iv) os pré tratamentos das amostras de capim elefante com água destilada e ácido clorídrico foram eficientes na redução do teor de óxidos metálicos contaminantes nas cinzas. Contudo, apesar do aumento da atividade pozolânica das mesmas, o ganho de reatividade não foi significativo a ponto de justificar a realização dos procedimentos que envolvem custos adicionais e geração de novos resíduos;
- (v) a metodologia de queima do capim elefante em escala industrial em forno de uma indústria cerâmica produziu cinzas com reduzido teor de carbono. Houve formação de fases cristalinas devido à queima prolongada e temperatura elevada; todavia, os resultados dos ensaios de atividade pozolânica foram superiores aos valores mínimos comumente adotados. Assim, a princípio, esta seria uma metodologia adequada para produção de cinzas pozolânicas de capim elefante;
- (vi) os resultados das análises térmicas da pasta formada por cinza do capim elefante e hidróxido de cálcio indicaram a formação de produtos hidratados, especialmente aos 28 dias. Nesta idade foi verificada a presença de C-S-H, guelenita hidratada (C_2ASH_8) e aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}). Além disso, observou-se tendência de redução da quantidade de CH não reagida sem que houvesse carbonatação da amostra, ou seja, o hidróxido de cálcio foi

consumido nas reações de hidratação e as condições de cura foram eficientes;

- (vii) a adição de CCE ao concreto convencional reduziu significativamente os valores de absorção de água e índice de vazios, porém a massa específica não foi estatisticamente alterada. A formação de compostos hidratados nas reações pozolânicas compensou a menor quantidade de cimento no concreto C-CCE. Estatisticamente, a resistência à compressão aos 3 dias do C-REF e o C-CBCA não apresentaram diferenças significativas e ambas foram 10% superiores ao C-CCE. Aos 7 de cura não foram observadas diferenças significativas nos valores de resistência à compressão para os três concretos. Ao final dos 28 dias de cura o concreto com CBCA apresentou resistência à compressão 11% superior ao C-REF e o C-CCE. Os valores de deformação de pico, por sua vez, diferiram estatisticamente entre si apenas aos 28 dias quando o C-CCE obteve um valor 23% menor que os demais concretos. Por fim, o módulo de elasticidade dos concretos não apresentou alterações significativas a 5% de probabilidade. Cabe ressaltar que a maioria das propriedades não apresentou diferenças significativas com a incorporação de CCE, o que comprovou o bom desempenho da cinza do capim elefante como pozolana para concretos estruturais.

4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A cinza de capim elefante estudada possui composição química adequada ao emprego como pozolana (altos percentuais de sílica e alumina); porém, também há consideráveis teores de álcalis. Este fato pode vir a ser um problema em longo prazo para estruturas confeccionadas com concreto com CCE, pois os hidróxidos alcalinos podem reagir quimicamente com certos minerais dos agregados (reação álcali-agregado) e formar produtos expansivos que tornam o concreto mais vulnerável a ataques do ambiente, ou seja, reduzem sua durabilidade. Por outro lado, a utilização de cinzas pozolânicas como material suplementar em produtos

cimentícios possibilita a redução da quantidade de cimento na mistura e, logo, a quantidade de álcalis diminui. Deste modo, estudar a interação entre a pasta com CCE e os agregados seria uma proposta para futuras pesquisas.

Cabe também como sugestão para o desenvolvimento de estudos posteriores a otimização dos processos de cominuição da cinza com intuito de moer maiores quantidades de material e reduzir o consumo energético neste processo. Seria de grande relevância observar também aspectos referentes ao comportamento reológico no estado fresco e endurecido, bem como o comportamento térmico e a durabilidade a ataques químicos de concretos com CCE.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADESANYA, D. A.; RAHEEM, A. A. Development of corn cob ash blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, pp. 347-352. 2009.
- AFFANDI S.; SETYAWAN H.; WINARDI S.; BALGIS R. A. Facile method for the production of high purity silica xerogels from bagasse ash. **Journal of Advanced Powder Technology**, v. 20, pp. 468-472. 2009.
- AMBROISE, J.; MURAT, M.; PÉRA J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: extension of the research and general conclusions. **Cement and Concrete Research**. v. 15, pp. 261-268. 1985.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, ACI Committee 116.R-00. Cement and concrete terminology. **ACI Manual of Concrete Practice**, Part 1, Detroit: American Concrete Institute, 73 p. 2002.
- ANDRADE, A. C.; FONSECA, D. M.; GOMIDE, J. A. Produtividade e valor nutritivo do capim-elefante cv. Napier sob doses crescentes de nitrogênio e potássio. **Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 29, n. 5, pp. 1589-2000. 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Produção e uso de madeira no Brasil**. Disponível em: <www.bracelpa.org.br>. Acesso em: 14 de junho de 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de resíduos sólidos**: NBR 10007. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Areia normal para ensaio de cimento - especificações**: NBR 7214. Rio de Janeiro, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - determinação da resistência à compressão - método de ensaio**: NBR 7215. Rio de Janeiro. 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - determinação da perda ao fogo**: NBR 5743. Rio de Janeiro. 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimentos - método de determinação de atividade pozolânica em cimento portland pozolânico**: NBR 5753. Rio de Janeiro. 1980.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de resíduos sólidos**: NBR 10004. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Coleta de resíduos sólidos**: NBR 13463. Rio de Janeiro. 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto - determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**: NBR NM 67. Rio de Janeiro. 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto - determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação**: NBR 8522. Rio de Janeiro. 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos - determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - método Chappelle modificado**: NBR 15895. Rio de Janeiro. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal**: NBR 5751. Rio de Janeiro. 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos - determinação da atividade pozolânica com cimento Portland - índice de atividade pozolânica com cimento**: NBR 5752. Rio de Janeiro. 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos**: NBR 12653. Rio de Janeiro. 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Moldagem e cura de corpos de prova cilíndricos ou prismáticos de concreto**: NBR 5738. Rio de Janeiro. 1984.
- BAN, C. C.; RAMLI, M. The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 55, pp. 669-685. 2011.
- BARROSO, T. R. **Avaliação da resistência à compressão, da compacidade e da retração por secagem de argamassas com cinza do bagaço de cana-de-açúcar com elevado teor de carbono**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

- BATRA, V. S.; URBONAITE, S.; SVENSSON, G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. **Fuel**, v. 87, pp. 2972 - 2976. 2008.
- BILLONG, N. *et al.* Improving hydraulic properties of lime-rice husk ash (RHA) binders with metakaolin (MK), **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 4, pp. 2157-2161. 2011.
- BIRICIK, H.; AKOZ, F.; BERKTAY, I.; TULGAR, A. Study of pozzolanic properties of wheat straw ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 5, pp. 637- 643. 1999.
- BISPO, J. Primeira termoeletrica do Brasil movida à biomassa. **Jornal de São Desidério**, ano 1, São Desidério, BA, fevereiro. 2010.
- BRAUNBECK, O. A.; CORTEZ, L. A. O Cultivo da cana-de-açúcar e o uso dos resíduos. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. (Org.) **Uso da biomassa para produção de energia na indústria Brasileira** - Campinas, SP. 2005.
- CARVALHO, L. A. ***Pennisetum purpureum, Schumacher* - Revisão**. Coronel Pacheco: EMBRAPA-CNPGL. Boletim de Pesquisa. 1985.
- CHAVES, M. R. M. C. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. 2008. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- CHOMCHALOW, N.; CHAPMAN, K. Other uses and utilization of vetiver. proceedings. In: **Third International Conference on Vetiver and Exhibition**, Guangzhou, China. 2003.
- CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 11, pp. 3352- 3358. 2009.
- COIMBRA, M. A.; SANTOS, W. N. DOS; MORELLI, M. R. Recuperação de resíduos inorgânicos para a construção civil. **Cerâmica**, v.48, n.306, pp.44-48. 2002.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, **Levantamento da safra de milho**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos>. Acesso em: 14 de junho de 2002.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcinations temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, pp. 3301-3303, 2009a.

- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, pp. 410-418. 2008.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, pp. 110-115, 2009b.
- CORDEIRO, G. C., **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, v. 36, pp. 264-277. 2006.
- DAY, R. L. Pozzolans for use in low-cost housing: a state-of-the-art report. **International Development Research Centre**, 157 p. 1990.
- DE LARRARD, F. **Concrete mixture proportioning**. A Scientific Approach, 1 ed. London: E&FN Spon, 421 p. 1999.
- DELLA, V. D.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, pp. 1175-1179. 2006.
- DELLA, V. D. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**. 2001. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, pp. 778-782. 2001.
- DREAMSTIME, Arquivos de imagem. Disponível em: [http:<www.dreamstime.com>](http://www.dreamstime.com). Acesso em: 18 de junho de 2012.

- 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, pp. 106-111. 2006.
- RASSK, E.; BHASKAR, M.C. Pozzolanic activity of pulverized fuel ash. **Cement and Concrete Research**, v. 5, pp. 363-376. 1975.
- ELINWA, A. U.; MAHMOOD, Y. A. Ash from timber waste as cement replacement material. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 2, pp. 219-222. 2002.
- EMBRAPA, **Produção anual de trigo no Brasil**. Disponível em: <http://www.embrapa.br>. Acesso em: 16 de junho de 2012.
- FAIRBAIRN, E. M. R.; DE PAULA, T. P.; CORDEIRO, G. C.; AMERICANO, B. B.; TOLEDO FILHO, R. D. Avaliação da substituição parcial de clínquer por cinza de bagaço de cana: redução de emissão de CO₂ e potencial de créditos de carbono. **Revista IBRACON Structures and Materials Journal**. v. 5, n. 2, pp. 229-251. 2012.
- FARIA, V. P. Formas de uso do capim-elefante. In: PASSOS, L. P.; MARTINS, C. E.; BRESSAN, M.; PEREIRA, A. V. (Ed.) **Biologia e manejo do capim-elefante**. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, p.119-130. 1999.
- FENG, Q.; YAMAMICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp. 521-526. 2004.
- FERNANDEZ, R; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, n. 41, pp. 113-122. 2011.
- FORMAGINI, S. **Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho**. 2005. 259 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro /COPPE, Rio de Janeiro, RJ.
- FREITAS, E. G. A. **Obtenção de tijolos de solo-cimento com adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para uso em construção civil**. 1996. 197 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
- GARCÍA, R.; VIGIL DE LA VILLA, R.; VEGAS, I.; FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. The pozzolanic properties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, pp. 1484-1490. 2008.

- GERÊNCIA DE COMUNICAÇÃO DA UENF (ASCON), **Carvocapim**. Disponível em: http://www.uenf.br/arquivos/PORTAL_UENF>. Acesso em: 23 de maio de 2012.
- HAMAD, M. A. KHATTAB, L. A. Effect the combustion process on the structure of rice hull silica. **Thermochemica Acta**, v. 48, pp. 343-349. 1981.
- HANAFI, S.; ABO-EL-ENEIN, S.A.; IBRAHIM, D.M.; EL-HEMALY, S.A. Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash. **Thermochimica Acta**, v.37, n.2, pp.137-143. 1980.
- HOSSEINI, M. M.; SHAO, Y.; WHALEN, J. K; Biocement production from silicon-rich plant residues: Perspectives and future potential in Canada. **Biosystems Engineering**, n. 110, pp. 351-362. 2011.
- IBGE, **Estimativa para a safra de arroz em 2012**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/arroz>>. Acesso em: 9 de março de 2012.
- IBGE, **Estimativa para a safra de cana-de-açúcar em 2012**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/safra_cana>. Acesso em: 9 de março de 2012.
- INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA. **Projeto Carvão Verde - Fazenda São Domingos - Janeiro/2009**. Disponível em: http://www.inee.org.br/biomassa_carvao.asp>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2011.
- JACQUES, A. V. A. **Caracteres morfo-fisiológicos e suas implicações com o manejo**. In: CARVALHO, M. M., ALVIM, M. J., XAVIER, D. F. (Ed.) Capim-elefante: produção e utilização. Coronel Pacheco, MG: Embrapa-CNPGL, 1994.
- JAMES, J.; SUBBA RAO, M. Reaction product of lime and silica from rice husk ash. **Cement and Concrete Research**. v. 16, n. 1, pp. 67-73. 1986.
- KAWABATA, C. Y. **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a construção rural**. 2008. 181 p. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP.
- KLEINE, H. **Associação Catarinense do Bambu: perguntas frequentes**. Disponível em: www.bamusc.org.br>. Acesso em: 14 de junho de 2012.
- LIMA, S. P. B. DE. **Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel provenientes das cinzas da casca de arroz**. 2009. 219 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM.

- LOPES, B. A. **O capim-elefante**. Viçosa, MG: UFV. 2004. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 56 p.
- LOPES, E. S. **Estudo das condições ideais de queima da palha de cana-de-açúcar com vistas ao emprego como pozolana em materiais cimentícios**. 2010. 15 p. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.
- LUXÁN, M.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, Madrid, Spain, v. 19, pp. 63-68. 1989.
- MANSANEIRA, E. C. **Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em cimento Portland**. 2010. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.
- MARSH, B. K.; DAY, R. L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 8, pp. 301-310. 1988.
- MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDEENDORF, 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, pp. 1525-1536. 1998.
- MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDEENDORF, 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, pp. 1525-1536. 1998.
- MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 471-631. 1998.
- MAZZARELLA, N. G. V. **Jornada madeira energética - capim elefante como fonte de energia no Brasil: realidade atual e expectativas**. IPT-BNDS, Rio de Janeiro. 2007.
- MEHTA, P. K. 1987. Natural Pozzolans. In: *Supplementary Cementing Materials for Concrete*. Ottawa: **Canadian Government Publishing Center**, v. 1, pp.1-33. 1987.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**, 3 ed. São Paulo: Editora Pini. 2008.

- MEHTA, P. K.; PIRTZ, D. Use of rice hull ash to reduce temperature in high strength mass concrete. **ACI Journal**, v. 75, n. 7, pp. 60-63. 1978.
- MEHTA, P. K. Properties of blended cements made from rice husk ash, **ACI Journal**, v. 74, n. 40, pp. 440-442. 1997.
- MEHTA, P. K. Siliceous ashes and hydraulic cements prepared therefrom, United **States Patent US** 4.105.459. 1978.
- MEHTA, P. K.; GJORV, O. E. Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. **Cement and Concrete Research**. v. 12, pp. 587-595. 1982.
- MELLO, M. G., **Um projeto soberano de autodesenvolvimento**. In Mello. (org.). Biomassa Energia dos Trópicos em Minas Gerais. Belo Horizonte: Editora UFMG. 2001.
- MESA VALENCIANO, M. C., **Incorporação de resíduos agroindustriais e seus efeitos sobre as características físico-mecânicas de tijolos de solo melhorado com cimento**. 1999. 102 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- MORAIS, R. F. DE. **Potencial produtivo e eficiência da fixação biológica de nitrogênio de cinco genótipos de capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum.*) para uso como fonte alternativa de energia**. 2008. 87 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRÍAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR., H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement and Concrete Research**, v. 31, pp. 22-28. 2009.
- MOSTAFA, N. Y.; EL-HEMALY, S. A. S; AL-WAKEEF, E. I.; EL-KORASHY, S. A.; BROWN, P. W. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products. I: Silica fume and dealuminated kaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 31, pp. 467-74. 2001.
- NIMITYONGSKUL, P.; PANICHNAVA, S.; HENGSADEEKUL, T. Use of vetiver grass ash as cement replacement materials. **ICV-3 Held**. v. 1, pp. 6-9. 2003.

- OMETTO, J. G. S. **Protocolo de Quioto e mecanismo de desenvolvimento limpo.**
In Mello. (org.). Biomassa Energia dos Trópicos em Minas Gerais. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2001.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO (FAO), **Produção mundial de arroz.** Disponível em: <https://www.fao.org.br>
Acesso em: 03 de outubro de 2010.
- OSBORNE, G. J. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, pp. 11-21. 1999.
- PÁDUA, P. G. L. DE. **Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cimentos aditivados com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar in natura e beneficiadas.** 2012. 209 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; DIÁZ-PINZÓN, L.; ORDÓÑEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 77, pp. 321-325. 2002.
- PELLEGRINI, M. C. **Inserção de centrais cogedoras a bagaço de cana no parque energético do Estado de São Paulo: exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética.** 2002. 178 p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- PILLECO NOBRE, **Sílica Nobre.** Disponível em: <http://www.pilecco.com.br/>. Acesso em: 17 de fevereiro de 2012.
- PITT, N. Process for preparation of siliceous ashes, **United States Patent US 3.959.007**, 1976.
- POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** 2006. 320 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- PRUDÊNCIO, L. R. J.; SANTOS, S.; DAFICO, D. DE A. Utilização de resíduos na construção habitacional. **Coletânea Habitare**, v. 4, 22 p. 2002.
- RAMACHANDRAN, V. S., **Applications of thermal analysis in cement chemistry.** New York: Chemical Publishing Company, 1969.

- REAL, C.; ALCALA, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of Silica from Rice Husks. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 79, n. 8, pp. 2012-2016. 1996.
- RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu**. 2004. 265 p. Tese de Doutorado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.
- RODRIGUES, C. S.; GHAVAMI, K.; STROEVEN, P. Rice Husk Ash as a Supplementary Raw Material for the Production of Cellulose-Cement Composites with Improved Performance. **Waste Biomass Valor**. v. 1, pp. 241-249. 2010.
- RODRIGUES, D.; ORTIZ, L. **Em direção à sustentabilidade da produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil**. Instituto Vitae Civilis. Núcleo Amigos da Terra. 2006.
- ROJAS, M. F.; SANCHEZ DE ROJAS, M. I. The effect of curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60° C. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 5, pp. 643-649. 2003.
- ROJAS, M. I. S. DE; FRÍAS, J. R. M. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n. 6, pp. 945-949. 1999.
- ROSSI, D. A. **Avaliação morfoagronômica e da qualidade da biomassa de acessos de capim-elefante (*pennisetum purpureum schum.*) para fins energéticos no Norte Fluminense**. 2010. 66 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.
- SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Biomass Valor**. v. 30, pp. 1114-1122. 2010.
- SALES, C. P, CHAGAS, D. DE J.; CORDEIRO, G. C. Avaliação da atividade pozolânica de cinzas agroindustriais produzidas em forno intermitente industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, n. 53, **Anais do 53º Congresso Brasileiro do Concreto - CBC**. 2011.
- SALGADO, R. **O capim que gera energia**. Disponível em: <http://epocanegocios.globo.com/Revista/.html>. Acesso em: 22 de janeiro de 2011.

- SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. 1997. 113 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- SATA, V.; TANGPAGASIT, J.; JATURAPITAKKUL, C.; CHINDAPRASIRT, P. Effect of W/B ratios on pozzolanic reaction of biomass ashes in Portland cement matrix. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, pp. 94-100. 2012.
- SEBRAE, **APL de cerâmica vermelha em Campos dos Goytacazes**. Disponível em: <http://www.sebraerj.com.br>. Acesso em: 5 de fevereiro de 2011.
- 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. S. M. **Dosagem de concreto pelos métodos de empacotamento compressível e Aïtcin-Faury modificado**. 2004. 124 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- SILVA, D. A.; WENK, H. R.; MONTEIRO, P. J. M. Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern. **Thermochimica Acta**. V. 438 pp. 35-40. 2005.
- SILVA, E. J. DA; AKASAKI J. L.; DASNOY, J. R. Influência das variáveis envolvidas no plantio de arroz nas características da cinza de casca de arroz. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 67-82. 2009.
- SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, pp. 1485-1488. 2000.
- SOUZA, F. X. DE. Casca de arroz carbonizada: um substrato para a propagação de plantas. CNPAI/EMBRAPA. **Revista Lavoura Arrozeira**, Porto Alegre, v.46, n.406, pp.1-11. 1993.
- SOUZA, L. M. S. DE. **Estudo de hidratação e nanoindentação de pastas de cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio**. 2011. 122 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- TAGORE, V. **Carvão verde - uma iniciativa para não desmatar**. Disponível em: <http://www.revistameioambiente.com.br/2008/12/16/>. Acesso em: 22 de janeiro de 2011.

- TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. 2006. 243 p. Tese de Doutorado. Universidade do Estado de São Paulo, São Paulo, SP.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2 ed. London: Thomas Telford, 1997.
- TECNOSIL, **Sílica da cinza da casca de arroz**. Disponível em: <http://www.tecnosil.com.br>. Acesso em: 13 de outubro de 2011.
- TRUONG, P. N.; BAKER, D. Vetiver grass system for environmental protection. **Technical Bulletin**, n. 1998/1. Bangkok, Thailand. 1998.
- VILELA, H.; CERIZE, D. **Capim elefante Paraíso na geração de energia**. Disponível em: <http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos>. Acesso em: 07 de abril de 2010.
- VILLAR-COCINA, E.; MORALES, E. V.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR, H.; FRIAS, F. Pozzolanic behaviour of bamboo leaf ash: characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement & Concrete Composites**. v. 33, n. 1, pp. 68-73. 2010.
- VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZALES-RODRIGUES, R.; HERNANDEZ RUÍZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: a kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research**, v.33, p. 517-524. 2003.
- YU, Q.; SAWAYAMA, K.; SUGITA, S. *et al.* "The Reaction Between Rice Husk Ash and Ca(OH)₂ Solution and the Nature of Its Product. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n.1, pp. 37-43. 1999.
- ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. **Cement and Concrete Research**. v. 26, n. 6, pp. 963 - 77. 1996.
- ZIGLIO, B. R. Elaboração de pães com adição de farinha de sabugo de milho. **Revista Ciências Exatas e Naturais**. v. 9, n. 1, p. 115-128. 2008.