

**CINZAS POZOLÂNICAS DA FOLHA DE MILHO: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO,
HIDRATAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E
DURABILIDADE EM ARGAMASSAS**

CHARLES PRADO FERREIRA DE LIMA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO - 2019

**CINZAS POZOLÂNICAS DA FOLHA DE MILHO: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO,
HIDRATAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E
DURABILIDADE EM ARGAMASSAS**

CHARLES PRADO FERREIRA DE LIMA

“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

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

L732

Lima, Charles Prado Ferreira de.

Cinzas pozolânicas da folha de milho : avaliação da produção, hidratação em pastas cimentícias e resistência à compressão e durabilidade em argamassas / Charles Prado Ferreira de Lima. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

133 f. : il.

Bibliografia: 87 - 99.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

1. Cinza da folha do milho. 2. Pozolanas. 3. Hidratação de sistemas cimentícios. 4. Resistência à compressão. 5. Ataque ácido. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 624

**CINZAS POZOLÂNICAS DA FOLHA DE MILHO: AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO,
HIDRATAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E
DURABILIDADE EM ARGAMASSAS**

CHARLES PRADO FERREIRA DE LIMA

“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.ª Mônica Regina Garcez (D.Sc. – UFRGS)

Prof. Thiago Melo Grabois (D.Sc. – UFRJ)

Pesq. Paula Gisele Lamezon de Pádua (D.Sc. – UENF)

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro (Orientador, D.Sc. – UENF)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2019

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos."

Eleanor Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, sou grato a Deus pela determinação e pela persistência que me concedeu. Por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho e de poder trabalhar com um dos profissionais de engenharia que eu mais admiro (meu orientador).

À minha noiva, Dayana, que me acompanha desde o início da minha graduação e tem sido o amparo para os dias mais difíceis. Por todo amor, companheirismo, compreensão e colaboração. Por fazer parte dos momentos mais importantes de minha vida.

À minha família, especialmente à minha mãe, à minha avó e à minha irmã por me amarem em todo tempo, por suas orações, pela confiança, pelos incentivos e por toda ajuda. Agradeço também à minha madrinha e ao meu padrinho, por todo apoio, carinho e afeto. Pelos atos e palavras de incentivo.

Ao meu orientador, professor Guilherme Cordeiro, por toda a orientação e disposição em ajudar, por me motivar a fazer o melhor e por todo ensinamento passado, sempre de forma paciente. Agradeço também pela confiança e pela amizade.

Aos meus companheiros de laboratório (irmãos de NEXMAT), Ana, Fabrício, Pryscila, Rodolfo, Kristian e Mônica, por toda ajuda nos ensaios e pelas discussões enriquecedoras. Agradeço também pela amizade e boas risadas.

A todos os meus amigos pelos bons momentos, pela convivência nestes últimos anos e que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho. Em especial, ao amigo Alexandre pela acolhida e amizade no início do mestrado.

À pesquisadora Paula de Pádua e ao professor Thiago Grabois por sua valiosa contribuição ao meu Projeto de Mestrado (Qualificação).

Ao professor Sérgio Tibana pelo apoio com os moldes das argamassas.

À professora Márcia Azevedo pela ajuda com a moagem.

Ao professor Fábio Olivares pela ajuda com o MEV.

Aos demais professores, aos técnicos e a todos os funcionários da UENF, em especial ao Milton, Vanuzia e a Ana Maria, sempre presentes de forma agradável no nosso dia-a-dia dentro da Universidade.

À doutoranda Amanda Vieira (COPPE/UFRJ) pela ajuda com os ensaios de granulometria a laser.

À UFRRJ Campus Campos dos Goytacazes por cederem as amostras de folha de milho. Agradeço particularmente ao pesquisador Mauri Lima Filho pela atenção e disponibilidade.

À LafargeHolcim pela doação do cimento.

Ao NEXMAT e LECIV, onde foram realizados grande parte dos ensaios. Também ao LABEST/COPPE pela realização de diversos ensaios fundamentais para a conclusão da pesquisa.

À UENF pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal e à FAPERJ pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

O estudo de viabilidade de produção de cinzas pozolânicas da folha de milho (CFM) obtidas a partir de distintos métodos de beneficiamento norteou o desenvolvimento deste trabalho. Foram estudadas duas cinzas de milho de mesma origem, sendo que uma delas foi obtida a partir de uma amostra de folha de milho tratada quimicamente por meio de lixiviação com ácido cítrico. Esse procedimento teve por finalidade a eliminação de óxidos metálicos contaminantes. Uma cinza da casca de arroz foi utilizada como material pozolânico de controle. Todas as cinzas foram caracterizadas em ensaios de composição de óxidos, perda ao fogo, granulometria a laser, massa específica, superfície específica BET, difratometria de raios X, fração solúvel e atividade pozolânica por condutividade elétrica. Os resultados indicaram que todas as cinzas apresentaram características pozolânicas e que a lixiviação proporcionou considerável benefício às propriedades físicas e químicas da CFM. A hidratação de pastas cimentícias com as diferentes cinzas foi avaliada por meio de calorimetria isotérmica. Os resultados mostraram uma mudança clara na cinética de hidratação à medida que se aumentou a proporção de cinza nas misturas cimentícias. A influência dessas cinzas no desempenho mecânico e na durabilidade de argamassas também foi avaliada por meio de ensaios de resistência à compressão, absorção de água e ataque por ácido sulfúrico. Em geral, o uso da CFM resultou em redução da durabilidade das argamassas frente ao ataque ácido. Por outro lado, os resultados também indicaram que o desempenho mecânico das argamassas confeccionadas com a CFM lixiviada foi superior ao das demais argamassas, principalmente para elevados teores de substituição de cimento (20 e 30% em massa), indicando que a lixiviação da folha de milho foi eficiente na obtenção de produtos cimentícios de alta resistência.

PALAVRAS CHAVE: cinza da folha do milho, pozolana, hidratação, resistência à compressão, ataque ácido.

ABSTRACT

The feasibility study of production of pozzolan ash from corn straw (CSA) obtained from different beneficiation methods guided the development of this work. Two corn ashes of the same source were studied and one of them was obtained from a sample of chemically treated corn straw by citric acid leaching. The purpose of this procedure was to eliminate metallic oxides. A rice husk ash was used as pozzolanic control material. All ashes were characterized in tests of oxide composition, loss on ignition, laser particle size distribution, specific gravity, BET specific surface area, X-ray diffraction, soluble fraction, and pozzolanic activity by electrical conductivity. The results indicated that all ashes presented pozzolanic characteristics and that the leaching gave considerable benefit to the physical and chemical properties of CSA. The hydration of cementitious pastes containing the different ashes was evaluated by isothermal calorimetry. The results showed a clear change in hydration kinetics as the ash proportion increased in the cementitious mixes. The influence of these ashes on the mechanical performance and durability of mortars was also evaluated by tests of compressive strength, water absorption and sulfuric acid attack. In general, the use of CSA resulted in reduction of mortar durability. On the other hand, the results also indicated that the mechanical performance of mortars with the acid-leached CSA was superior to other mortars, especially for high cement replacement contents (20 and 30% in mass), indicating that the corn straw leaching was efficiency for producing high-strength cementitious products.

Keywords: corn straw ash, pozzolan, hydration, compressive strength, acid attack.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES.....	XVI
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 – OBJETIVOS	4
1.3 – ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 – HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	6
2.2 – ADITIVOS MINERAIS, POZOLANAS E REAÇÕES POZOLÂNICAS	10
2.3 – CINZAS POZOLÂNICAS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DO MILHO.....	13
2.3.1 – CINZA DO SABUGO DE MILHO (CSM).....	16
2.3.2 – CINZA DA FOLHA DE MILHO (CFM).....	19
CAPÍTULO 3 – PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	26
3.1 – CINZAS DA FOLHA DE MILHO	26
3.2 – CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)	32
3.3 – CIMENTO PORTLAND.....	32
3.4 – AGREGADO MIÚDO	33
3.5 – ÁGUA.....	34
3.6 – ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE.....	34
3.7 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POZOLÂNICOS.....	35
3.7.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PERDA AO FOGO.....	35
3.7.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	36
3.7.3 – FRAÇÃO SOLÚVEL.....	37
3.7.4 – GRANULOMETRIA	38
3.7.5 – SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET	38
3.7.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
3.7.7 – MASSA ESPECÍFICA.....	40
3.7.8 – ATIVIDADE POZOLÂNICA	41
3.8 – ESTUDO DA HIDRATAÇÃO EM PASTAS.....	42
3.9 – APLICAÇÃO EM ARGAMASSA.....	45
3.9.1 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	49

3.9.2 – ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICES DE VAZIOS.....	49
3.9.3 – ATAQUE ÁCIDO	51
3.10 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	55
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS.....	56
4.1.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PERDA AO FOGO.....	56
4.1.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	57
4.1.3 – FRAÇÃO SOLÚVEL.....	58
4.1.4 – CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS DAS CINZAS	59
4.1.5 – ATIVIDADE POZOLÂNICA	62
4.2 – ESTUDO DA HIDRATAÇÃO EM PASTAS.....	65
4.3 – APLICAÇÃO EM ARGAMASSAS	71
4.3.1 – DESENVOLVIMENTO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	71
4.3.2 – DURABILIDADE FRENTE AO ATAQUE POR ÁCIDO SULFÚRICO	75
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	84
5.1 – CONCLUSÕES	84
5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	87
ANEXOS – ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	100
A – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	100
A.1 – Avaliação da resistência à compressão média das argamassas em uma idade de cura determinada (3, 7, 28 ou 56 dias).....	101
A.2 – Avaliação da resistência à compressão média das argamassas confeccionadas com uma determinada proporção de cinza (10, 20 ou 30% da massa de cimento) e da argamassa de referência, para todas as idades de cura.	103
B – ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE VAZIOS.....	105
C – ATAQUE ÁCIDO.....	107
D – ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE VAZIOS APÓS O ATAQUE ÁCIDO	107
E – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS O ATAQUE ÁCIDO	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Evolução da hidratação dos compostos do cimento Portland, em estado puro (NEVILLE, 2015).	8
Figura 2. 2 – Modelo Feldman-Sereda para C-S-H (MEHTA e MONTEIRO, 2014)....	8
Figura 2.3 – Detalhe esquemático da planta do milho (https://pt.pngtree.com/freepng/cartoon-corn_768064.html).	14
Figura 2.4 – Expansão de argamassas em solução saturada de sulfato de sódio (adaptado de ÁGUILA e SOSA, 2005).	24
Figura 3.1 – Organograma do programa experimental utilizado.	26
Figura 3.2 – Fluxograma da produção das cinzas da folha de milho.	27
Figura 3.3 – Lavoura de milho transgênico (<i>Bt</i>) da UFRRJ, em Campos dos Goytacazes.	28
Figura 3.4 – Amostra de folhas de milho secas e moídas.	28
Figura 3.5 – Lixiviação da amostra de folha de milho (a) e filtragem da amostra lixiviada (b).	29
Figura 3.6 – Forno adaptado de Sugita (1994) (a) e vista da parte interna do forno (b).	30
Figura 3.7 – Forno tipo mufla (a) e detalhe da disposição dos materiais no forno mufla (b).	30
Figura 3.8 – Moinho atritor Union Process do LAMAV/UENF.	31
Figura 3.9 – CFM-LIX (a) e CFM-IN (b).	31
Figura 3.10 – Cinza da casca de arroz (CCA-IN).	32

Figura 3.11 – Granulometria do cimento CPP Classe G.	33
Figura 3.12 – Granulometria da areia quartzosa.	34
Figura 3.13 – Espectrômetro de fluorescência de raios X.	35
Figura 3.14 – Difratorômetro de raios X Miniflex 600 Rigaku.	36
Figura 3.15 – Etapa de mistura da solução do ensaio de fração solúvel.	37
Figura 3.16 – Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000.	38
Figura 3.17 – Equipamento ASAP 2020 da Micromeritics para a determinação da superfície específica BET.	39
Figura 3.18 – Microscópio modelo DSEM 962 Zeiss do LBCT/CBB/UENF.	39
Figura 3.19 – Pícnômetros em processo de aquecimento (a) e detalhe da medida de massa de uma amostra (b).	41
Figura 3.20 – Ensaio de condutividade elétrica proposto por LUXÁN <i>et al.</i> (1989)...	42
Figura 3.21 – Ensaio de miniabatimento do tronco de cone.	43
Figura 3.22 – Calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000 (a) e detalhe dos canais do calorímetro (b).	45
Figura 3.23 – Mesa de espalhamento utilizada nos ensaios de consistência.	46
Figura 3.24 – Misturador de bancada utilizado na produção das argamassas.	48
Figura 3.25 – Corpos de prova de argamassa.	48
Figura 3.26 – Máquina universal de ensaios Shimadzu UHI-500kN (a) e detalhe da disposição do corpo de prova na prensa (b).	49
Figura 3.27 – Corpos de prova das argamassas imersos em água.	51
Figura 3.28 – Medição da massa saturada superfície seca (a) e medição da massa saturada imersa em água (b).	51

Figura 3.29 – Recipiente utilizado no ensaio de ataque ácido (a) e detalhe dos corpos de prova imersos na solução ácida (b).	53
Figura 3.30 – Detalhe da medição da massa saturada superfície seca de uma amostra de argamassa submetida a ataque ácido.....	53
Figura 3.31 – Detalhe do capeamento dos corpos de prova degradados.	54
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X de todas as cinzas produzidas.....	58
Figura 4.2 – Relação entre fração solúvel e teor de SiO ₂ amorfo (descontadas a P.F. e o SiO ₂ cristalino) das cinzas.	59
Figura 4.3 – Curvas de distribuição do tamanho de partícula das diferentes cinzas produzidas.....	60
Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das epidermes interna (a e b) e externa (c e d) da CFM-LIX (as figuras b e d são ampliações das regiões marcadas em verde nas figuras a e c).	61
Figura 4.5 – Curvas de variação de condutividade elétrica das cinzas aos 20 min...	63
Figura 4.6 – Curvas de variação de condutividade elétrica da CFM-IN aos 20 min. .	64
Figura 4.7 – Curvas de fluxo de calor (a) e de calor acumulado (b) das pastas com CFM-IN e de referência, relativas à massa de material cimentício.	65
Figura 4.8 – Curvas de fluxo de calor (a) e de calor acumulado (b) das pastas com CFM-LIX e de referência, relativas à massa de material cimentício.....	66
Figura 4.9 – Curvas de fluxo de calor (a) e de calor acumulado (b) das pastas com CCA-IN e de referência, relativas à massa de material cimentício.....	67
Figura 4.10 – Resistência à compressão das argamassas produzidas CFM-IN e da argamassa de referência aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura.....	71
Figura 4.11 – Resistência à compressão das argamassas produzidas CFM-LIX e da argamassa de referência aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura.....	72

Figura 4.12 – Resistência à compressão das argamassas produzidas CCA-IN e da argamassa de referência aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura.....	72
Figura 4.13 – Resistência à compressão das diferentes argamassa produzidas.....	74
Figura 4.14 – Curvas de variação de massa obtidas a partir do ensaio de ataque ácido das diferentes argamassa produzidas.	75
Figura 4.15 – Detalhe da camada de sulfato de cálcio sobre os corpos de prova de argamassa.....	76
Figura 4.16 – Valores percentuais de variação de massa das misturas de argamassa aos 28 dias de ataque ácido.....	76
Figura 4.17 – Aspecto físico das argamassas A-REF (a; e), A-CFM-IN10% (b; f), A-CFM-IN20% (c; d), A-CFM-IN30% (d; h) antes e após o ataque ácido.	77
Figura 4.18 – Aspecto físico das argamassas A-REF (a; e), A-CFM-LIX10% (b; f), A-CFM-LIX20% (c; d), A-CFM-LIX30% (d; h) antes e após o ataque ácido.	78
Figura 4.19 – Aspecto físico das argamassas A-REF (a; e), A-CCA-IN10% (b; f), A-CCA-IN20% (c; d), A-CCA-IN30% (d; h) antes e após o ataque ácido.	78
Figura 4.20 – Valores percentuais de absorção de água das diferentes argamassas produzidas, antes e após o ataque ácido.....	79
Figura 4.21 – Índices de vazios das diferentes argamassas produzidas, antes e após o ataque ácido.....	79
Figura 4.22 – Percentual de variação da absorção de água total e do índices de vazios das diferentes argamassas produzidas, após o ataque ácido.....	81
Figura 4.23 – Resistência à compressão das diferentes argamassas produzidas após 28 dias de ataque ácido em comparação com as argamassas curadas até 56 dias.....	82
Figura 4.24 – Percentual de perda de resistência à compressão das diferentes argamassas produzidas após o ataque ácido.	83

Figura A.1 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 3 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).....	101
Figura A.2 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 7 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).....	102
Figura A.3 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 28 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).....	102
Figura A.4 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 56 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).....	103
Figura A.5 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com 10% de substituição de cinza e da referência (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).	104
Figura A.6 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com 20% de substituição de cinza e da referência (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).	104
Figura A.7 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com 30% de substituição de cinza e da referência (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).	105
Figura A.8 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de absorção de água (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).	106
Figura A.9 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de índice de vazios (a) e teste de médias de Tukey ($p > 0,05$) (b)	106
Figura A.10 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de perda de massa aos 28 dias de ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).	107
Figura A.11 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de absorção de água após o ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).	108
Figura A.12 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de índice de vazios após o ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).....	108

Figura A.13 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de perda de resistência à compressão após o ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).....109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Limites usuais da composição química e mineralógica do clínquer de cimento Portland (ABNT NBR 16967, 2018).....	7
Tabela 2.2 – Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 16697, 2018). .	10
Tabela 2.3 – Classificação dos materiais pozolânicos, quanto à sua origem (ABNT NBR 12653, 2014).....	11
Tabela 2.4 – Exigências físicas e químicas para os materiais pozolânicos (ABNT NBR 12653, 2014).....	12
Tabela 2.5 – Composição química, em termos de óxidos, de cinzas do sabugo de milho (CSM) (adaptado de ADESANYA e RAHEEM, 2009a).....	17
Tabela 2.6 – Caracterização física e química do cimento e da cinza da folha do milho (ÁGUILA e SOSA, 2005).....	21
Tabela 2.7 – Valores de espalhamento obtidos do ensaio de consistência (ÁGUILA e SOSA, 2005).....	23
Tabela 2.8 – Resultados do ensaio de resistência à compressão (ÁGUILA e SOSA, 2005).....	24
Tabela 3.1 – Composição de óxidos e perda ao fogo do CPP classe G.	33
Tabela 3.2 – Referências das diferentes estruturas de fase utilizadas para análise de Rietveld dos materiais pozolânicos.	37
Tabela 3.3 – Classificação dos materiais com base na variação da condutividade elétrica (LÚXAN <i>et al.</i> , 1989).....	41

Tabela 3.4 – Teor de superplastificante das pastas (em %, com relação à massa de material cimentício).	44
Tabela 3.5 – Teor de superplastificante das argamassas (em %, com relação à massa de material cimentício).....	46
Tabela 4.1 – Composição de óxidos e perda ao fogo das diferentes cinzas produzidas.....	57
Tabela 4.2 – Resultados da quantificação mineralógica (%) de todas as cinzas por análise de Rietveld.	58
Tabela 4.3 – Fração solúvel das cinzas.	59
Tabela 4.4 – Principais características físicas das diferentes cinzas produzidas.....	62
Tabela 4.5 – Variação de condutividade elétrica das diferentes cinzas produzidas até 2 min.	64
Tabela 4.6 – Dados do fluxo de calor e calor acumulado das diferentes misturas, relativo à massa de material cimentício.	70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

% – Porcentagem

° – Graus

°C – Grau Celsius

°C/min – Grau Celsius por minuto

°/min – Grau por minuto

A – Al_2O_3

A_t – Absorção de água por imersão

ABIB – Associação Brasileira de Indústria da Biomassa

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

a/c – Relação água/cimento

a/mc – Relação água-material cimentício

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

A-REF – Argamassa de referência

A-CFM-IN10% – Argamassa confeccionada com 10% de CFM-IN

A-CFM-IN20% – Argamassa confeccionada com 20% de CFM-IN

A-CFM-IN30% – Argamassa confeccionada com 30% de CFM-IN

A-CFM-LIX10% – Argamassa confeccionada com 10% de CFM-LIX

A-CFM-LIX20% – Argamassa confeccionada com 20% de CFM-LIX

A-CFM-LIX30% – Argamassa confeccionada com 30% de CFM-LIX

A-CCA-IN10% – Argamassa confeccionada com 10% de CCA-IN

A-CCA-IN20% – Argamassa confeccionada com 20% de CCA-IN

A-CCA-IN30% – Argamassa confeccionada com 30% de CCA-IN

BET – Braunauer, Emmet e Teller

C – CaO

CaO – Óxido de cálcio

CBCA – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar

CCA – Cinza da casca do arroz

cm – Centímetro

CFM – Cinza da folha de milho

CIF – Crystallographic information files

COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

CSM – Cinza do sabugo de milho

CCA-IN – Cinza da casca do arroz *in natura*

CP I-S – Cimento Portland comum com adição

CP II-E – Cimento Portland composto com escória

CP II-Z – Cimento Portland composto com pozolana

CP II-F – Cimento Portland composto com fíler

C-A-H – Aluminato de cálcio hidratado

C-A-S-H – Alumino-silicato de cálcio hidratado

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CFM-IN – Cinza da folha de milho *in natura*

CFM-LIX – Cinza da folha de milho lixiviada

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CŠH₂ – Sulfato de cálcio

CO₂ – Dióxido de carbono

Ca⁺² – Íon cálcio

C₂S – Silicato dicálcico (belita)

C₃A – Aluminato tricálcico

C₃S – Silicato tricálcico (alita)

C₃S₂H₃ – Silicato de cálcio hidratado

C₄AF – Ferroaluminato tetracálcico

C₆H₈O₇ – Ácido cítrico anidro

CPB – Cimento Portland branco

CPP – Cimento para poços petrolíferos

CP I – Cimento Portland comum

CP III – Cimento Portland de alto forno

CP IV – Cimento Portland pozolânico

CP V – Cimento Portland de alta resistência inicial

DRX – Difração de raios X

DTA – Análises térmicas

F – Fe₂O₃

Fe₂O₃ – Óxido de ferro

g – grama

g/cm³ – Gramas por centímetros cúbicos
GJ/tonelada – Giga Joule por tonelada
GoF – *Goodness of fit*
h – Hora
H – H₂O
HCl – Ácido clorídrico
H₂O – Fórmula química da água
H₂SO₄ – Ácido sulfúrico
ICCD – International Centre for Diffraction Data
ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
I_v – Índice de vazios do corpo de prova
J/g – Joule por grama
KAl₂(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂ – Fórmula química da Muscovita
KCl – Cloreto de potássio
kg – Quilograma
kg/m³ – Quilograma por metro cúbico
kN – Quilo Newton
KOH – Hidróxido de potássio
kV – Quilo Volt
K₂O – Óxido de potássio
LABEST – Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ
LECIV – Laboratório de Engenharia Civil
LiF – Fluoreto de lítio
m – Metro
M – Molar
mA – Miliampère
mg – Miligrama
MgO – Óxido de magnésio
min – Minuto
ml – Mililitro
mm – Milímetro
MnO – Óxido de manganês
MPa – Mega Pascal
mW/g – Miliwatt por grama

mm/min – Milímetro por minuto
mS/cm – Mili Siemens por centímetros
m²/g – Metro quadrado por grama
m²/kg – Metro quadrado por quilograma
m₁₁₀ – Massa da amostra seca a 110°C ± 10°C
m₉₅₀ – Massa da amostra seca a 950°C ± 500°C
m_i – Massa do corpo de prova saturado
m_p – Massa do picnômetro com água
m_{ps} – Massa a do picnômetro com o material analisado e água
m_s – Massa seca
m_{sss} – Massa saturada superfície seca
m_{sss,i} – Massa saturada superfície seca inicial
m_{sss,t} – Massa saturada superfície seca determinada no tempo t
NaOH – Hidróxido de sódio
N₂ – Nitrogênio
Na₂SO₄ – Sulfato de sódio
Na₂O – Óxido de sódio
NEXMAT – Núcleo de Excelência em Materiais Cimentícios
(OH)⁻ – Íon hidroxila
PF – Perda ao fogo
pH – Potencial Hidrogeniônico
P₂O₅ – Pentóxido de difósforo
P-REF – Pasta de referência
P-CFM-IN10% – Pasta cimentícia confeccionada com 10% de CFM-IN
P-CFM-IN20% – Pasta cimentícia confeccionada com 20% de CFM-IN
P-CFM-IN30% – Pasta cimentícia confeccionada com 30% de CFM-IN
P-CFM-LIX10% – Pasta cimentícia confeccionada com 10% de CFM-LIX
P-CFM-LIX20% – Pasta cimentícia confeccionada com 20% de CFM-LIX
P-CFM-LIX30% – Pasta cimentícia confeccionada com 30% de CFM-LIX
P-CCA-IN10% – Pasta cimentícia confeccionada com 10% de CCA-IN
P-CCA-IN20% – Pasta cimentícia confeccionada com 20% de CCA-IN
P-CCA-IN30% – Pasta cimentícia confeccionada com 30% de CCA-IN
rpm – Rotações por minuto
s – Segundo

S – SiO₂

SP – Aditivo superplastificante

Š – SO₃

SiO₂ – Dióxido de silício

SO₃ – Óxido sulfúrico

TG – Termogravimetria

TiO₂ – Dióxido de titânio

UENF – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

ZnO – Óxido de zinco

ΔC – Variação da condutividade elétrica

ΔM_t – Variação de massa no tempo t

ρ – Massa específica

θ – Ângulo de Bragg

μm – Micrômetro

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A construção civil, setor que abrange a construção de barragens, rodovias, edificações e instalações industriais, constitui um dos principais projetos de progresso e desenvolvimento que vem sendo experimentado pela humanidade ao longo do tempo. Até princípios da década 1970, a postura desse modelo de desenvolvimento era pautada apenas na relação econômica de benefício/custo (FAIRBAIRN *et al.*, 2010). Isso contribuiu para o surgimento ou agravamento de impactos ambientais, uma vez que tal atividade econômica é responsável pelo consumo de aproximadamente 40% dos recursos naturais extraídos no planeta (GHAVAMI, 2009).

Além disso, um dos principais problemas atuais no mundo consiste na emissão de gases intensificadores de efeito estufa, e a construção civil tem um importante papel, pois grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) são geradas anualmente em operações associadas a essa atividade. Estudos indicam, que cerca de 7% de todo CO₂ antrópico emitido estão associados à produção de cimento Portland, que é a principal matéria-prima da construção civil (MALHOTRA, 2002; MEHTA e MONTEIRO, 2014). Outra questão importante é a elevada demanda energética necessária para a produção do cimento que, segundo Mehta e Monteiro (2014), é de aproximadamente 4 GJ/tonelada de cimento.

Neste escopo, é evidente a necessidade de um consumo racional dos recursos naturais e da redução na emissão de gases intensificadores de efeito estufa. Mehta (2001) descreve três estratégias para garantir a sustentabilidade da indústria do cimento, a saber:

- consumo de menos concreto, por meio do desenvolvimento de projetos estruturais inovadores;
- consumo de menos cimento em mistura de concreto usando superplastificante, o que permite a obtenção de valores muito baixos de relação água-cimento e, conseqüentemente, de elevadas resistência mecânica e durabilidade, além de garantir trabalhabilidade adequada às atividades de concretagem;

- consumo de menos clínquer por meio de substituição parcial do cimento por materiais cimentícios suplementares de menor impacto ambiental.

Hosseini *et al.* (2011) destacam que, além dessas, outras medidas também podem ser tomadas para a mitigação dos problemas ambientais relacionadas à produção do cimento, como o aumento da eficiência energética nos processos produtivos e o uso de fontes de energia menos poluentes. De acordo com Sales (2012), a maneira mais simples da construção civil contribuir para a redução da emissão de gases intensificadores de efeito estufa seria por meio da diminuição da produção de cimento. Entretanto, este artifício mostra-se inviável, uma vez que nas últimas décadas houve um grande aumento na demanda por cimento em escala mundial, impulsionado principalmente por países que carecem de obras de infraestrutura como China, Índia e Brasil (CEMBUREAU, 2016).

Não obstante, os progressos alcançados no conhecimento da ciência do concreto, o uso de técnicas modernas de pesquisa envolvendo a química e microestrutura deste material, assim como do desenvolvimento da indústria dos aditivos químicos, contribuíram para abrir novas perspectivas para o uso do concreto como um material de construção moderno. Esses resultados revelaram novos caminhos para o desenvolvimento de concretos de alta resistência e maior durabilidade, com menor proporção de cimento.

Neste contexto, a substituição parcial do cimento por adições pozolânicas e outros subprodutos combinados com aditivos de alto poder dispersante, são uma boa alternativa para reduzir as emissões produzidas na fabricação do cimento Portland. Inúmeras pesquisas apresentaram resultados bastante satisfatórios, principalmente em relação a melhorias na durabilidade, no comportamento mecânico e na reologia proporcionados pela incorporação desses materiais em produtos cimentícios (PAYÁ *et al.*, 2002; LAGIER e KURTIS, 2007, CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Esses materiais geralmente são resíduos provenientes de processos industriais ou agroindustriais, dentre os quais se destacam tradicionalmente: cinza volante, sílica ativa, metacaulim e cinza da casca de arroz (MALHOTRA e MEHTA, 1996; AÏTCIN, 1998; CORDEIRO, 2006).

Os resíduos agroindustriais como produto para a indústria cimenteira merecem destaque no cenário brasileiro, uma vez que grandes montantes dos mesmos são gerados anualmente (CORDEIRO, 2006). Essas cinzas residuais

geralmente são oriundas da queima do produto agrícola utilizado como biomassa, que tem por objetivo a busca por matrizes energéticas mais equilibradas em substituição aos combustíveis fósseis. É importante destacar que esta é uma prática cada vez mais presente no Brasil, que possui como principais matérias-primas o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de milho e a palha e a casca do arroz (SOUZA *et al.*, 2002; MANOCHIO *et al.*, 2017). As cinzas obtidas pela queima desses resíduos podem ser ricas em sílica na forma amorfa e, conseqüentemente, conferir ao material características pozolânicas (NEVILLE, 2015). Dessa maneira, o uso dessas cinzas como material cimentício suplementar mostra-se uma opção interessante para redução de custos, além dos benefícios tecnológico e ambiental, pois sua produção somente representaria custo adicional em relação ao transporte, moagem e calcinação em temperaturas moderadas (em geral abaixo de 800 °C) em alguns casos (SALES, 2012).

Uma das principais culturas agrícolas do Brasil é o milho, que possui raízes muito importantes tanto cultural como gastronômica. Segundo a USDA (2017), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, com produção inferior a dos Estados Unidos e China. O estímulo à fabricação e uso de bioetanol como fonte energética gerou um aumento na produção desse grão (ECKERT, 2016). Entretanto, isso contribuiu também para o uso crescente de plantas transgênicas que, em alguns casos, nem se quer podem ser usadas como silagem para gado após as extrações dos grãos e do açúcar (ROCHA *et al.*, 2017). Neste contexto, pode-se justificar a necessidade do uso de tais resíduos como biomassa. Porém, este processo gera cinza residual, que muitas das vezes são depositadas indevidamente na natureza, causando problemas ambientais (CORDEIRO, 2006; CACURO e WALDMAN, 2015).

Diante da busca por estratégias que visam à harmonização entre o desenvolvimento tecnológico e a preservação do meio ambiente, principalmente no que se refere aos impactos ambientais associados ao cimento Portland, este trabalho estudou a obtenção e a viabilidade de uso de cinzas da folha de milho com vistas à sua utilização como pozolana. Pretende-se com isso obter produtos cimentícios de melhor resistência mecânica e maior durabilidade, além de promover um destino ambientalmente amigável a tais cinzas residuais, e uma alternativa para reduzir o emprego de matérias-primas naturais, o elevado consumo de energia e as emissões produzidas na fabricação do cimento Portland.

1.2 – OBJETIVOS

Tendo em vista a grande oferta de cinzas de biomassa no cenário nacional, em especial as cinzas provenientes de resíduos de milho, o objetivo principal deste trabalho foi investigar as características pozolânicas de cinzas da folha de milho, bem como estudar a influência desses materiais na hidratação de pastas cimentícias e na resistência à compressão e na durabilidade de argamassas. Para o alcance do objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- produção, em laboratório, e caracterização física e química de duas cinzas da folha de milho a partir de diferentes processos de beneficiamento. Dentre estes, buscou-se a obtenção de uma cinza de elevada reatividade, isto é, composta com alto teor de sílica amorfa, baixo teor de carbono e elevada superfície específica, via processos controlados de lixiviação ácida, queima conjugada e moagem ultrafina. Uma outra cinza da folha de milho foi produzida de maneira análoga à primeira, porém sem passar pela etapa de lixiviação ácida, e serviu como controle para avaliar a influência de tal beneficiamento químico sobre a reatividade do material. Além disso, o caráter pozolânico de tais cinzas foi comparado ao de uma cinza da casca de arroz obtida a partir de processos de produção semelhantes aos utilizados para a cinza de folha de milho sem lixiviação;
- estudo da hidratação de pastas cimentícias contendo as diferentes cinzas por meio de ensaios de calorimetria isotérmica e avaliação da influência do teor de substituição de cimento por cinza sobre o calor de hidratação dessas pastas;
- estudo da influência da adição de cinzas da folha de milho em argamassas estruturais de cimento Portland comparadas com duas argamassas de controle, uma confeccionada sem adição pozolânica e outra contendo cinza da casca de arroz. Nesta etapa, as argamassas foram avaliadas por meio de ensaios de resistência à compressão e de durabilidade (absorção de água e ataque ácido). Além disso, foi avaliada a influência do o teor de substituição de cinza sobre tais propriedades das argamassas.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado em 5 capítulos. O presente capítulo apresenta uma breve introdução de forma a situar o leitor quanto à motivação do projeto e seus objetivos. O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica com a descrição do cimento Portland e seu processo de fabricação, bem como sua composição e química de hidratação. Em seguida, apresentam-se as adições minerais, os efeitos físicos e químicos proporcionados por sua aplicação em sistemas cimentícios, a definição de pozolanas, os principais tipos de pozolana e a forma como estas reagem com os materiais cimentícios (reações pozolânicas). Por fim, ainda no segundo capítulo, disserta-se sobre o milho e seus resíduos, com ênfase nas cinzas pozolânicas do sabugo (maior número de trabalhos na literatura) e da folha de milho (objeto deste estudo). A descrição de todos os materiais que foram utilizados na pesquisa e todos os métodos de ensaio utilizados na caracterização do cimento e das cinzas é apresentada no terceiro capítulo, bem como os experimentos utilizados para avaliar a hidratação das pastas cimentícias, a resistência mecânica e a durabilidade das argamassas. Além disso, neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados na preparação das pastas e argamassas e o método estatístico adotado para a análise de alguns resultados. O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos dos distintos métodos experimentais apresentados anteriormente e as discussões geradas a partir desses resultados. No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, são apresentados nos anexos os resultados da análise estatística dos ensaios de resistência à compressão, ataque ácido e absorção de água.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O concreto é conhecido como um material de construção constituído basicamente por agregados (grãos e miúdos), que cumprem com certas condições quanto às suas características mecânicas, químicas e granulométricas e que se encontram unidos por uma pasta formada por um aglomerante (cimento) e água. A este material básico podem ser adicionados outros materiais no intuito de melhorar algumas características determinadas, como trabalhabilidade, resistência mecânica e durabilidade.

O cimento Portland é um material inorgânico, finamente moído que quando misturado com água forma uma pasta fluida, com propriedades aglomerantes, que endurece por meio de um conjunto de reações de hidratação. A fabricação do cimento Portland se processa basicamente por meio da calcinação de uma mistura de calcário e argila, a uma temperatura de aproximadamente 1450°C, que provoca a fusão parcial do material (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2015). O produto que sai do forno se denomina clínquer, que é constituído principalmente por silicatos tricálcicos e bicálcicos (C_3S^1 e C_2S , respectivamente), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Antes de sua moagem, adiciona-se sulfato de cálcio ($C\check{S}H_2$) para controlar a velocidade de hidratação dos aluminatos e, assim, regular o tempo de pega. Os limites usuais da composição química e mineralógica do clínquer de cimento Portland são apresentados na Tabela 2.1 (NEVILLE, 2015).

A hidratação do cimento Portland está associada a uma sequência de reações químicas entre as fases do clínquer, o sulfato de cálcio e a água, que geram um material que inicialmente se comporta como um fluido viscoso (fase trabalhável) e posteriormente endurece, tornando-se um sólido rígido com propriedades semelhantes às de uma rocha.

¹ Em química do cimento C é o símbolo para CaO, S para SiO₂, A para Al₂O₃, F para Fe₂O₃, H para H₂O e Š para SO₃ (TAYLOR, 1997).

Tabela 2.1 – Limites usuais da composição química e mineralógica do clínquer de cimento Portland (ABNT NBR 16967, 2018).

Composição química		Composição mineralógica	
Óxido	Teor (%)	Fase	Teor (%)
CaO	60-67	Alita (C ₃ S)	50-60
SiO ₂	17-25	Belita (C ₂ S)	20-25
Al ₂ O ₃	3-8	C ₃ A	5-10
Fe ₂ O ₃	0,5-6,0	C ₄ AF	3-10
MgO	0,5-4,0	Sulfato de cálcio	1-4
Álcalis (como Na ₂ O)	0,3-1,2		
SO ₃	2,0-3,5		

É importante destacar que tais reações de hidratação se processam, com relação ao tempo, sob mecanismos distintos. De um ponto de vista químico, a hidratação do cimento Portland, nos estágios iniciais, é caracterizada como um processo complexo de dissolução-precipitação onde a dissolução das fases anidras conduzem à formação de compostos de menores solubilidades do que a dos minerais anidros do clínquer, produzindo a precipitação de hidratos coloidais e cristalinos. Em estágios mais avançados, isto é, após a consolidação da pasta, a mobilidade iônica se torna restrita, fazendo-se com que a hidratação da fração residual do cimento, ainda anidra, seja alcançada por meio da difusão da água pela camada dos hidratos. Dessa forma, os produtos formados nessas reações topoquímicas ocupam o espaço ocupado anteriormente pelos reagentes originais (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2014). A velocidade com a qual as distintas fases do cimento Portland reagem com a água é diferente. A Figura 2.1 apresenta as velocidades de hidratação desses compostos.

Os aluminatos reagem primeiro, e são os principais responsáveis pelo processo de solidificação da pasta de cimento (pega). A hidratação do C₃A e do C₄AF, em presença de gesso, dá lugar principalmente aos sulfoaluminatos hidratados de cálcio. O endurecimento da pasta de cimento, ou melhor, o desenvolvimento da resistência que segue à solidificação é governado pela hidratação dos silicatos. A hidratação do C₃S e do C₂S resulta na formação de silicato de cálcio hidratado, caracterizado como um gel rígido conhecido como C-S-H. Esse composto é formado por partículas extremamente pequenas, com formas bastante difíceis de definir (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Contudo, o tipo de

estrutura mais utilizado para caracterizar o C-S-H é o de partículas lamelares, possivelmente sólidas e porosas, e de grande área superficial (100-700 m²/g). Essa estrutura do C-S-H, descrita pelo modelo de Feldman e Sereda (1970), é apresentada na Figura 2.2.

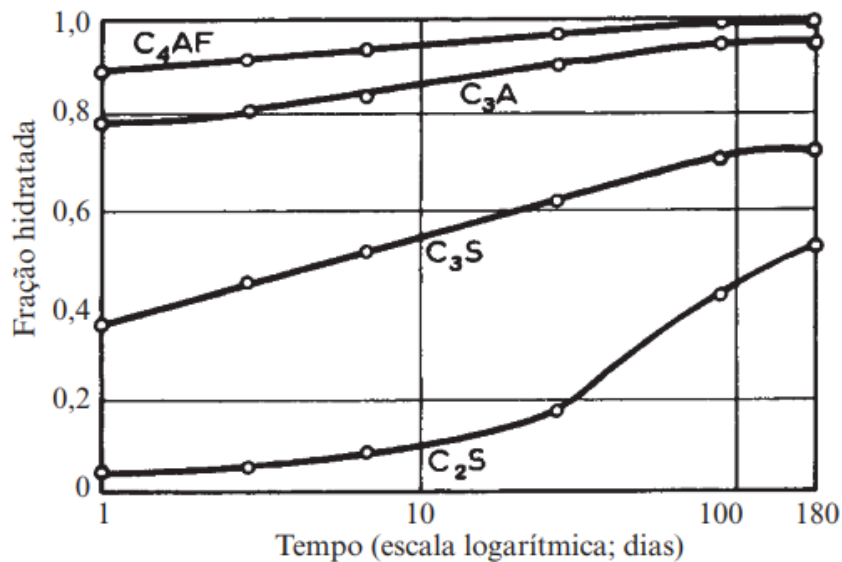


Figura 2.1 – Evolução da hidratação dos compostos do cimento Portland, em estado puro (NEVILLE, 2015).

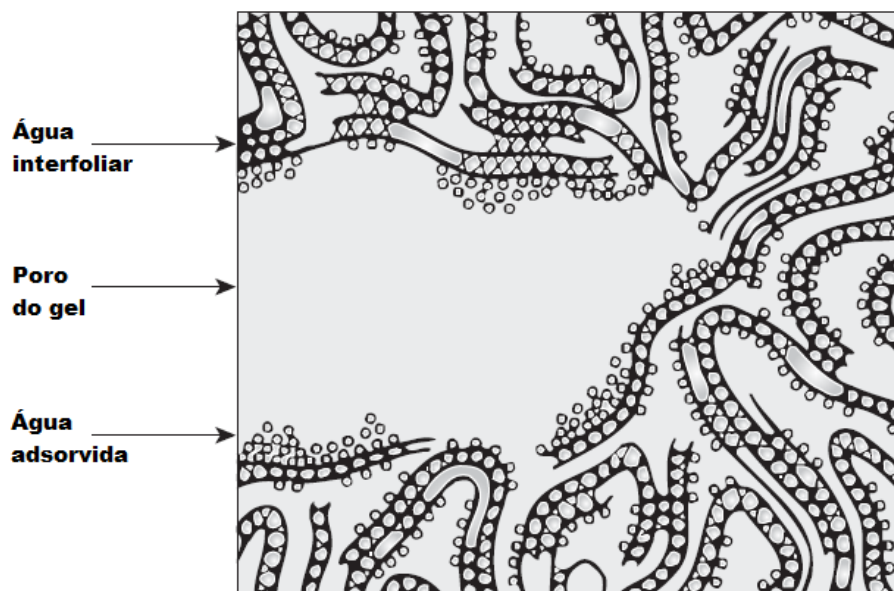
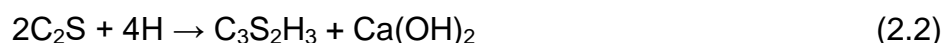
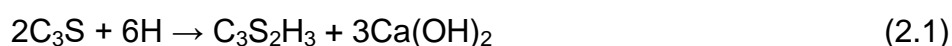


Figura 2.2 – Modelo Feldman-Sereda para C-S-H (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Devido à grande área superficial, o C-S-H pode conferir uma resistência considerável à pasta de cimento. Sua composição química não está bem definida uma vez que a relação entre os óxidos de silício e de cálcio pode variar segundo o

grau de hidratação, a relação água-cimento e a temperatura. O C-S-H representa aproximadamente 50-60% do volume da pasta de cimento completamente hidratada (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Nas reações de hidratação dos silicatos tricálcico e bicálcico também se produzem cristais hexagonais de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$, portlandita). Segundo as reações químicas de hidratação dos silicatos, apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2, para cada mol de C_3S são produzidos três mol de portlandita, enquanto que para cada dois mol de C_2S se produz um único mol de portlandita (TAYLOR, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2015).



De acordo com Mehta e Monteiro (2014), os cristais hexagonais de portlandita geralmente têm dimensões da ordem de alguns micrômetros e ocupam cerca de 20-25% do volume de sólidos. Eles contribuem pouco para a resistência da pasta de cimento. Entretanto, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, assim como o NaOH e o KOH que estão presentes em pequenas quantidades, é muito importante para conferir proteção às armaduras de aço, no caso de concreto armado, pois possuem pH alcalino de até 13,5 na distribuição dos poros presentes na matriz endurecida.

É importante destacar, ainda, que as propriedades dos produtos cimentícios são fortemente influenciadas pelos constituintes do cimento, que estão relacionados ao tipo de cimento utilizado. De maneira geral, pode-se dizer que os tipos de cimento variam de acordo com os materiais empregados durante o seu processo de fabricação (clínquer, gesso e/ou adições), em proporções e finuras determinadas. A Tabela 2.2 apresenta a classificação dos principais cimentos comercializados no Brasil segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), de acordo com os seus componentes e propriedades. Dessa forma, a escolha do tipo de cimento depende principalmente das propriedades que se deseja obter com o uso do produto cimentício, levando em consideração sua disponibilidade de mercado e a situação específica de cada projeto, para que o cimento escolhido possa garantir a vida útil da estrutura (CORDEIRO, 2006).

Tabela 2.2 – Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 16697, 2018).

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

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

2.2 – ADITIVOS MINERAIS, POZOLANAS E REAÇÕES POZOLÂNICAS

Os aditivos minerais são materiais suplementares ao cimento Portland, que quando utilizados de maneira adequada podem proporcionar um melhor desempenho tecnológico ao sistema cimentício, como melhorias na trabalhabilidade, na durabilidade e na resistência mecânica. De maneira geral, tais mudanças são viabilizadas por meio de efeitos físicos e químicos. Os efeitos físicos podem ser divididos em:

- **diluição:** efeito resultante da substituição parcial do cimento Portland pelo aditivo mineral. O uso de menores teores de cimento faz com que menores quantidades de produtos hidratados sejam produzidas pelo sistema, que pode resultar em produtos cimentícios de menor desempenho mecânico, comparados a um outro de referência (ROCHA *et al.*, 2013). Portanto, trata-se de um efeito negativo, quando analisado isoladamente (CYR *et al.*, 2005);
- **efeito fíler:** resultante do aumento de compacidade gerada pelo preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento por partículas finas e

ultrafinas de aditivos minerais, fazendo com que haja alteração na porosidade inicial da mistura. Este efeito tende a ser positivo ao sistema, uma vez que reduzindo-se a porosidade pode-se obter um produto cimentício de maior resistência mecânica. O efeito filer depende de alguns fatores, tais como a distribuição granulométrica, a forma e a textura dos grãos, bem como o teor de substituição de cimento (CYR *et al.*, 2005; ROCHA *et al.*, 2013);

- **nucleação heterogênea:** efeito causado pelo aumento da superfície específica efetiva de contato dos grãos de cimento ao meio aquoso, viabilizado pelo alojamento das partículas extremamente pequenas dos aditivos minerais nos interstícios dos cristais de clínquer. Dessa maneira, a atividade cinética dos constituintes do clínquer é ativada de maneira mais eficiente, resultando conseqüentemente, na aceleração da hidratação do cimento (CORDEIRO, 2006; ROCHA *et al.*, 2013).

Os efeitos químicos são provenientes das reações pozolânicas, isto é, eles ocorrem quando o aditivo mineral é uma pozolana. Neste contexto, Malhotra e Mehta (1996) classificam os aditivos minerais como materiais pozolânicos ou cimentícios. Os materiais pozolânicos são compostos minerais silicosos ou sílicoaluminosos, de origem natural ou artificial, que reagem com a portlandita produzida pelas reações de hidratação do cimento, em presença de umidade, formando compostos similares aos produtos de hidratação do cimento Portland. A ABNT NBR 12653 (2014) classifica os materiais pozolânicos, quanto à sua natureza, conforme apresenta a Tabela 2.3. A Tabela 2.4 indica algumas exigências físicas e químicas, impostas pela mesma norma para que os materiais em análise sejam caracterizados como pozolânicos.

Tabela 2.3 – Classificação dos materiais pozolânicos, quanto à sua origem (ABNT NBR 12653, 2014).

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

Tabela 2.4 – Exigências físicas e químicas para os materiais pozolânicos (ABNT NBR 12653, 2014).

Exigências físicas	Classe de material		
	N	C	E
Material retido na peneira de 45 µm (% , máxima)	20	20	20
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle (% , mínima)	90	90	90
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias (MPa, mínima)	6,0	6,0	6,0
Exigências químicas			
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% , mínima)	70	70	50
SiO ₃ (% , máxima)	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade (% , máxima)	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo (% , máxima)	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis, em Na ₂ O (% , máxima)	1,5	1,5	1,5

De acordo com Malhotra e Mehta (1996), as reações pozolânicas ocorrem devido, principalmente, à sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) na forma reativa (amorfa), presentes na composição química das pozolanas. Os principais produtos formados nessas reações são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) (Equações 2.3 e 2.4). Além desses, também pode ser formado alumino-silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), quando há presença de alumina (Equação 2.5) – Taylor (1997).



Massazza (1998) destaca que a atividade pozolânica depende de dois parâmetros principais: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana e a cinética da reação. Além disso, estes parâmetros dependem do tipo de pozolana, ou mais precisamente, do teor de sílica e/ou alumina amorfos presentes em sua composição (MASSAZZA, 1998; CORDEIRO, 2006).

De acordo com Neville (2015), o uso dos materiais pozolânicos pela indústria cimenteira foi intensificado a partir da década de 1970, e teve como motivação original a necessidade de materiais economicamente viáveis. Isso ocorreu devido ao abrupto aumento do custo da energia sofrido nesta época, uma vez que esta representa a maior proporção dos custos de produção do cimento. Desde então, as

principais pozolanas utilizadas por esse setor são provenientes de depósitos naturais, como argilas calcinadas, ou de resíduos de processos industriais, como a cinza volante, obtida a partir dos gases de combustão de usinas termoelétricas a carvão mineral, e a sílica ativa, que é oriunda do processo de produção do silício ou de ligas de ferrosilício.

Neville (2015) destaca ainda, que o uso desses materiais suplementares também é estimulado por preocupações ambientais e por meio do benefício tecnológico proporcionado pelos efeitos físicos e químicos, conforme abordado anteriormente. Isso contribuiu para a busca de outros resíduos que também podem ser incorporados ao cimento, conduzindo aos benefícios supracitados. Neste contexto, inúmeras pesquisas foram realizadas a respeito desse tema, especialmente envolvendo resíduos de origem agroindustrial, tais como as cinzas da casca de arroz, do bagaço da cana-de-açúcar e do capim elefante (CORDEIRO *et al.*, 2012; PÁDUA, 2012; CORDEIRO e SALES, 2015) que possuem grande representatividade, principalmente em países de franco crescimento influenciado pelo setor agrícola.

2.3 – CINZAS POZOLÂNICAS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DO MILHO

O milho (*Zea mays L.*) pertence à família Poaceae (Gramíneas) e é uma planta de ciclo de vida curto e crescimento rápido, cuja fertilização ocorre por meio de polinização cruzada. Esta planta possui dimensões variáveis, podendo alcançar até 3,5 m de altura (BARBOSA, 1983). A Figura 2.3 apresenta os principais componentes da planta do milho. De acordo com Magalhães *et al.* (2013), a planta do milho é composta por um colmo (caule) cheio, que é dividido por nós; possui folhas lanceoladas de aproximadamente 1 m de comprimento e de até 10 cm de largura, ásperas ao tato e com bordas levemente onduladas; geralmente possui de uma a três espigas (inflorescência feminina), que surgem das axilas das folhas; na extremidade do colmo encontra-se a flecha (inflorescência masculina em forma de espiga composta).

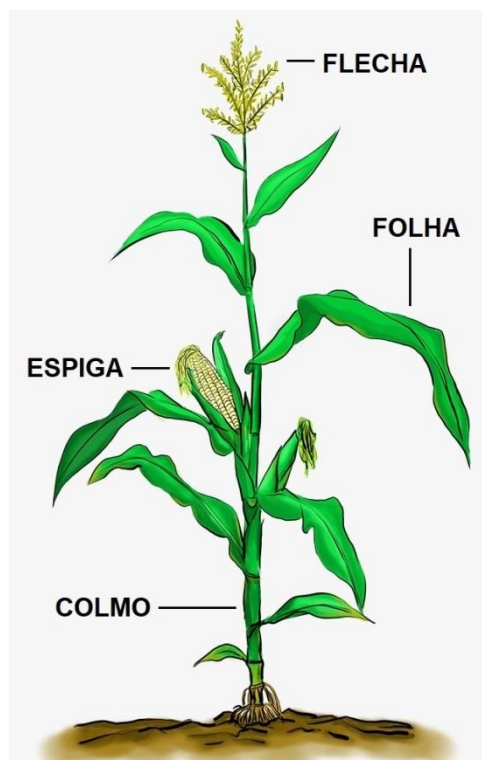


Figura 2.3 – Detalhe esquemático da planta do milho (https://pt.pngtree.com/freepng/cartoon-corn_768064.html).

A planta do milho é originária da América Central, cuja cultura é típica de regiões de clima tropical e é facilmente adaptável a diversos tipos de solos, porém necessita de calor e umidade para o seu cultivo (MAGALHÃES *et al.*, 2013). Esta planta é uma das mais cultivadas no mundo, visto que sua importância econômica é caracterizada por suas diversas formas de utilização, que vão desde o seu emprego *in natura* até a indústria de alta tecnologia. Entretanto, o uso do milho em grão, destinado à alimentação humana e animal, representa a maior parte dos recursos que podem ser aproveitados da planta (ROMÃO, 2015).

No Brasil, a cultura do milho encontra-se amplamente disseminada devido à tradição de cultivo desse cereal pelos agricultores e à sua multiplicidade de uso nas propriedades rurais (ROMÃO, 2015). Peixoto (2014) destaca que, na atual conjuntura, o Brasil é um país estratégico no que diz respeito ao desenvolvimento da economia a partir dessa cultura, pois é o terceiro maior produtor e o segundo maior exportador mundial de milho. Segundo o IBGE (2018), a estimativa de produção para o ano de 2018 foi de 82,9 milhões de toneladas de milho, em uma área cultivada de aproximadamente 16 milhões de hectares.

Apesar da planta do milho ter um potencial de aproveitamento integral, ainda são geradas grandes quantidades de resíduos após a extração dos grãos (GUIMARÃES, 2007). Estes resíduos podem ser divididos em sabugo, folha, colmo (caule) e palha (cobertura da espiga). Guimarães (2007) destaca que as folhas e os colmos da colheita do milho maduro são normalmente deixados no solo para a ciclagem de nutrientes, prática essa, que é conhecida como palhada. Entretanto, ainda assim, os resíduos do processamento do milho totalizam um fator residual de aproximadamente 58%, segundo a Associação Brasileira de Indústria da Biomassa (2011). Um estudo realizado por Koopmans e Koppejan (1997) indica que a geração de resíduo da cultura do milho é da ordem de 2,3 vezes a massa de grãos colhidos, com 15% de teor de umidade.

Dessa forma, uma boa alternativa para o aproveitamento desses resíduos consiste na sua utilização como biomassa para a geração de energia. De acordo com Andrade (1995), a planta do milho é considerada como uma das mais eficientes na conversão de energia radiante e, conseqüentemente, na produção de biomassa. Este autor destaca, ainda, que uma semente de massa igual a 260 mg produz, em um período próximo a 140 dias, de 0,8 a 1,2 kg de biomassa.

A biomassa proveniente da agroindústria entrou no cenário energético como uma alternativa para a diversificação da matriz mundial, contribuindo para a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis. Isso se deve principalmente ao uso de sistemas de cogeração de energia, responsáveis pelo suprimento de energia térmica e eletromecânica de fábricas e usinas (RAMOS *et al.*, 2003; ROCHA *et al.*, 2017).

Impulsionada pelas usinas de cana-de-açúcar, a cogeração de energia é uma prática bastante difundida há alguns anos no Brasil. O que tem mudado é a eficiência com que os seus resíduos vêm sendo utilizados (RAMOS *et al.*, 2003). Todavia, a queima de tais materiais gera cinzas, que se não forem manuseadas corretamente, podem gerar graves danos ambientais.

Nas últimas décadas, o uso de cinzas residuais como aditivo mineral vem ganhando grandes projeções na indústria da construção civil. Conforme citado anteriormente, são inúmeras as pesquisas que visam melhorias nas propriedades de sistemas cimentícios por meio do uso de tais cinzas em substituição parcial ao cimento Portland. Neste contexto, destacam-se como principais pozolanas

agroindustriais as cinzas da casca do arroz (CCA) e do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA), materiais que apresentam a sílica como seu principal constituinte.

Recentemente, outros resíduos de origem agrícola também vêm sendo estudados, com vistas à sua aplicação como pozolana. Dentre estes, podem-se destacar as cinzas da folha e do sabugo de milho, que possuem grande representatividade em muitos países que utilizam os resíduos do milho como biomassa (APRIANTI *et al.*, 2015; MO *et al.*, 2016; APRIANTI, 2017). Entretanto, ainda são bastante incipientes e escassos os estudos relacionados a este tema envolvendo tais materiais, principalmente na literatura nacional.

2.3.1 – CINZA DO SABUGO DE MILHO (CSM)

O sabugo é a parte interna e mais densa da espiga de milho, que é obtido após o milho ser debulhado. De acordo com Ziglio *et al.* (2007), ele corresponde ao principal produto residual da planta do milho, por não possuir um emprego direto. Diante disso, uma boa alternativa para converter o sabugo de milho em um material útil consiste em empregar sua cinza na indústria da construção civil, como aditivo mineral (ADESANYA e RAHEEM, 2009a).

A CSM é constituída principalmente por sílica, que geralmente ultrapassa a quantidade de 60% em massa. De acordo com Aprianti *et al.* (2015) e Adesanya e Raheem (2009a), essa composição varia entre 60 e 70%, para valores de perda ao fogo abaixo de 2%. Por meio da análise dos resultados do ensaio de fluorescência de raios X (Tabela 2.5), Adesanya e Raheem (2009a) concluíram que a CSM é um material potencial para ser utilizado como pozolana, uma vez que satisfaz o requisito de ter em sua composição química um teor de SiO_2 e Al_2O_3 combinados superior a 70%. Contudo, é importante salientar que para um material ser considerado pozolânico, outras características também devem ser atendidas, tais como as apresentadas no item 2.2 (ABNT NBR 12653, 2014). Além das características normativas, é importante ressaltar que a presença de sílica em estado amorfo é fundamental para que um material possa apresentar atividade pozolânica.

Tabela 2.5 – Composição química, em termos de óxidos, de cinzas do sabugo de milho (CSM)
(adaptado de ADESANYA e RAHEEM, 2009a).

Constituintes químicos	Composição (%)		
	CSM 1	CSM 2	CSM 3
SiO ₂	67,33	65,39	66,41
Al ₂ O ₃	7,34	9,14	5,97
Fe ₂ O ₃	3,74	5,61	3,97
CaO	10,29	12,89	11,53
MgO	1,82	2,33	2,02
SO ₃	1,11	1,10	1,01
Na ₂ O	0,39	0,48	0,36
K ₂ O	4,20	4,92	5,64
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	74,67	74,53	72,38

Como trabalho inicial, Adesanya e Raheem (2009a) realizaram um estudo baseado na caracterização da CSM com vistas à sua utilização como pozolana para compor um cimento pozolânico. Dessa maneira, o sabugo de milho foi calcinado a 650° C por 8 h. A cinza gerada neste processo controlado foi moída juntamente com o clínquer e gesso em moinho de bolas por 1 h. A moagem foi feita em lotes de 5 kg com teores de cinza que variaram de 0 a 25% da massa de clínquer, dando origem a oito tipos de cimento compostos e um de referência, contendo somente clínquer e gesso (cimento Portland comum). As características físicas e químicas dos cimentos foram avaliadas e, a partir disso, concluiu-se que a adição da CSM na mistura de cimento fez com que aumentasse a composição de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃; e diminuísse ligeiramente a de CaO. Além disso, os cimentos misturados com CSM satisfizeram aos requisitos das normas técnicas seguidas pelos autores, especialmente para os teores mais baixos de substituição (menores que 15%).

Em um estudo posterior, Adesanya e Raheem (2009b) avaliaram a trabalhabilidade e o desempenho mecânico de concretos confeccionados com os mesmos cimentos descritos anteriormente, utilizando os mesmos teores de substituição de cinza. Para isso, foram utilizadas proporções de mistura de cimento-agregado miúdo-agregado graúdo iguais a 1 : 1,5 : 3, 1 : 2 : 4 e 1 : 3 : 6 e com relações água-cimento (a/c) iguais a 0,5, 0,6 e 0,7, respectivamente.

Para avaliar o efeito da CSM na trabalhabilidade dos concretos, foram realizados ensaios do fator de compactação e abatimento do tronco de cone. Os resultados mostraram que tanto o fator de compactação como a consistência dos

concretos diminuíram à medida que o teor de substituição de cinza aumentou, indicando que o concreto se tornou menos fluido, o que significa que é necessária mais água para tornar as misturas mais trabalháveis, devido à alta superfície específica da cinza. Essa maior demanda de água proporcionada pela presença do aditivo mineral na mistura também foi observada por outros autores, utilizando outros tipos de cinzas pozolânicas de origem agrícola (NIMITYONGSKUL *et al.*, 2003; TASHIMA, 2006; CORDEIRO, 2006; SALES, 2012).

O desempenho mecânico dos concretos foi medido por meio do ensaio de resistência à compressão de corpos de prova cúbicos (de lados iguais a 100 mm), nas idades de 3, 7, 28, 60, 120 e 180 dias de cura em câmara úmida. A resistência à compressão dos concretos de cimento misturados com CSM foi menor que a do concreto de referência nas primeiras idades, mas melhorou significativamente em idades posteriores (maiores de que 120 dias), superando a referência. De acordo com os autores, o aumento da resistência está principalmente relacionado à hidratação mais lenta do cimento no tempo e ao desenvolvimento também lento das reações pozolânicas. Resultados similares também foram observados por Cordeiro *et al.* (2012) utilizando concretos com cinzas ultrafinas da casca do arroz e do bagaço da cana-de-açúcar. Os resultados de resistência à compressão também indicaram que os concretos que apresentaram melhor desempenho mecânico foram os confeccionados com o traço de 1:1,5:3 e relação a/c igual a 0,5. Além disso, concluiu-se que o nível ótimo de substituição de CSM, sob o ponto de vista estrutural, foi de 8%, e para aproveitar o máximo benefício do ganho de resistência, o concreto precisou ser curado por um mínimo de 120 dias. Todavia, esses resultados sugeriram que a presença de cinza acima do teor de 15% não é vantajosa para melhorar a resistência à compressão do concreto. Isso pode estar relacionado à presença de sílica cristalina e/ou contaminantes no material (SALES, 2012; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Além disso, a quantidade de hidróxido de cálcio presente na matriz cimentícia deve ser suficiente para reagir com toda a sílica amorfa da pozolana (MASSAZZA, 1998).

Neste contexto, é importante salientar que a sílica cristalina possui baixa reatividade, contribuindo, de forma efetiva, apenas nos efeitos físicos resultantes da incorporação do aditivo mineral ao cimento. Dessa forma, para se garantir melhoras nas propriedades de sistemas cimentícios, um material utilizado para este fim, deve ser dosado adequadamente (quantidades suficientes) de modo a atenuar o efeito de

diluição e não reduzir o efeito de nucleação heterogênea (ROCHA *et al.*, 2013; CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Não obstante, Adesanya e Raheem (2010) também avaliaram a influência da CSM na durabilidade dos concretos supracitados por meio do estudo da permeabilidade e de ataque químico. Para o ensaio de absorção de água também foram moldados corpos de prova cúbicos de 100 mm utilizando as mesmas dosagens anteriormente apresentadas. Os resultados indicaram que o uso de cimento misturado com CSM reduziu a capacidade de absorção de água do concreto. Essa diminuição da porosidade foi atribuída, pelos autores, ao preenchimento inicial de vazios pela cinza incorporada. Esta conclusão concorda com observações anteriores feitas por Khatri e Sirivivathnanon (1997). No entanto, também foi possível concluir que para teores mais elevados de substituição, houve uma quantidade insuficiente de hidróxido de cálcio para reagir com a CSM em excesso na matriz cimentícia. Isso conseqüentemente contribuiu para a geração de poros nos produtos cimentícios, aumentando assim a absorção de água.

Para o ataque químico dos corpos de prova de concreto foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Os resultados mostraram que a incorporação de até 15% de CSM melhorou a resistência ao ataque químico. Observou-se também a existência de uma relação entre porosidade e ataque químico, uma vez que tais amostras absorveram menos água com ácido. Isso confirmou os relatos na literatura feitos por Khatri e Sirivivathnanon (1997) e Coutinho (2003). Dessa forma, pode-se concluir que o uso de aditivos minerais em sistemas cimentícios é benéfico na redução da entrada de substâncias agressivas, pois o hidróxido de cálcio, que geralmente é o produto mais vulnerável da hidratação no que diz respeito ao ataque químico, é consumido nas reações pozolânicas.

2.3.2 – CINZA DA FOLHA DE MILHO (CFM)

De acordo com Dantas (2013), dentre os resíduos gerados pela cultura do milho, a folha se destaca como biomassa, devido principalmente à sua quantidade em relação ao volume total de resíduos, além de ter uma boa produtividade energética por unidade de volume. Contudo, sua calcinação gera maior quantidade de cinzas que, assim como a maioria das cinzas residuais provenientes de processos de geração de energia, também não possuem um destino ambientalmente correto.

Em sua pesquisa, Águila e Sosa (2005) estudaram a viabilidade da cinza da folha do milho (CFM) como material pozolânico por meio da avaliação de suas características físicas e químicas, bem como a sua influência na consistência, na resistência à compressão e na durabilidade de argamassas. Para isso, foram utilizados diferentes teores de cinza, que variaram de 0 a 30% da massa do cimento, para a produção das argamassas. As cinzas foram produzidas em laboratório por meio da calcinação das folhas de milho, sob condições não controladas e tempo de queima de 40 minutos, em um forno semi-fechado improvisado. Em seguida, foi feita a moagem do material em um moinho de bolas durante 1 hora. A Tabela 2.6 apresenta os resultados da caracterização do cimento e da CFM utilizados no trabalho, no que diz respeito à densidade e superfície específica.

Da análise física dos materiais, os autores concluíram que a CFM é consideravelmente mais leve e mais fina que o cimento. Tais resultados são importantes, uma vez que se deseja alcançar um desempenho adequado do sistema cimentício a partir dos efeitos físicos e químicos, que são proporcionados pela presença da pozolana na mistura. Muitos autores destacam que a atividade pozolânica está intimamente relacionada às características físicas do material (CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017; QUDOOS *et al.*, 2018). Cinzas oriundas de biomassas normalmente apresentam uma distribuição de tamanho de partícula variável e grosseira e, portanto, necessitam de moagem ultrafina para transformar o subproduto industrial em um material pozolânico (CORDEIRO *et al.*, 2016). Além disso, a moagem ultrafina é utilizada para reduzir os efeitos adversos da presença de fases cristalinas no material e para aumentar a sua homogeneidade (CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017; QUDOOS *et al.*, 2018).

Tabela 2.6 – Caracterização física e química do cimento e da cinza da folha do milho (ÁGUILA e SOSA, 2005).

Propriedades físicas e químicas	Cimento	Cinza da folha do milho
Propriedades físicas		
Densidade específica	3,03	1,91
Superfície específica Blaine (m ² /kg)	3.604	6.328
Finura (% passante na peneira 325)	82,19	87,29
Análise química		
SiO ₂	22,44	47,62
Al ₂ O ₃	4,43	0
Fe ₂ O ₃	3,21	1,58
CaO	63,41	5,16
MgO	0,58	4,12
SO ₃	2,55	0,90
K ₂ O	0,31	9,51
Na ₂ O	0,26	0,33
TiO ₂	0,10	0
ZnO	0	0,06
MnO	0	0,28
Umidade	–	4,53
Perda ao fogo	1,75	17,67

O resultado da análise de óxidos da CFM revelou um teor de SiO₂ de 47,62%, que está consideravelmente abaixo dos teores encontrados por Adesanya e Raheem (2009a) para as cinzas do sabugo de milho. Além disso, o valor da perda ao fogo foi alto (cerca de 18%). De acordo com Cordeiro (2006), o valor elevado de perda ao fogo de um aditivo mineral pode estar associado a um processo ineficiente de calcinação, caracterizado pela forte presença de carbono na composição química do material. É importante destacar, ainda, que o carbono residual prejudica a qualidade da cinza pozzolânica, pois proporciona um aumento da demanda de água devido à sua elevada superfície específica (TASHIMA, 2006). Isso consequentemente afeta negativamente a atividade pozzolânica, uma vez que, quanto maior o teor de carbono, menor é a proporção de sílica do material. Portanto,

a atividade pozolânica é reduzida à medida que a perda ao fogo da pozolana aumenta (CORDEIRO, 2006). Contudo, a quantidade de carbono residual presente no material pode ser reduzida por meio de requeima sob condições controladas. Estratégia como esta foi utilizada por Andreão *et al.* (2019) para elevar o teor de SiO₂ de uma cinza do bagaço de cana-de-açúcar coletada em uma caldeira de uma indústria sucroalcooleira localizada no estado do Rio de Janeiro. Esta cinza, que possuía uma perda ao fogo de aproximadamente 60% foi submetida à queima conjugada como mecanismo de beneficiamento térmico. Este processo foi composto de duas etapas, sendo a primeira uma queima primária em um forno piloto para redução de volume e, posteriormente, uma segunda queima em um forno tipo mufla, sob condições controladas, para garantir a máxima redução possível de carbono residual presente no material. Não obstante, estudos anteriores, utilizando outros tipos de cinzas pozolânicas de origem agrícola, destacaram a influência das condições de queima na reatividade do material (MORALES *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2009a; BARROSO, 2011; CORDEIRO e SALES, 2016). Esses estudos indicam que temperaturas superiores a 800°C e tempos muito longos de calcinação propiciam, além da fixação de carbono, a cristalização da sílica, podendo tornar o material inerte ou parcialmente inerte.

Adesanya e Raheem (2009a) também verificaram a presença de impurezas na composição da cinza, no qual se destaca o óxido de potássio (K₂O), que apresentou um teor elevado (cerca de 10%). Este composto é de grande importância, uma vez que o potássio presente no aditivo mineral pode atuar como um fundente no processo de calcinação e, assim, acelerar a cristalização da sílica amorfa na forma de cristobalita, bem como contribuir para fixação do carbono no material (FENG *et al.*, 2004; POUHEY, 2006; VAYGHAN *et al.*, 2013). Além disso, a presença de K₂O no concreto pode gerar problemas associados à durabilidade, como reações álcali-sílica por exemplo (NEVILLE, 2015). Neste contexto, muitos autores (REAL *et al.*, 1996; FENG *et al.*, 2004; DELLA *et al.*, 2006 ; AFFANDI *et al.*, 2009; CORDEIRO e SALES, 2015; VAYGHAN *et al.*, 2013; CORDEIRO *et al.*, 2017) sugeriram a realização de tratamentos químicos da matéria-prima que dará origem ao aditivo mineral, com objetivo de atenuar as eventuais contaminações. É importante destacar que o aumento da pureza proporcionado por métodos de tratamento químico de resíduos agroindustriais é bastante difundido na literatura, principalmente no que diz respeito à lixiviação com ácido clorídrico (HCl), como

mostram os trabalhos de Real *et al.* (1996), Feng *et al.* (2004), Della *et al.* (2006), Affandi *et al.* (2009), Cordeiro e Sales (2015), Vayghan *et al.* (2013) e Cordeiro *et al.* (2017).

O comportamento mecânico das argamassas foi medido por meio do ensaio de resistência à compressão de corpos de prova cúbicos (de lados iguais a 5,08 cm), nas idades de 7 e 28 dias de cura por imersão em água. Antes do ensaio mecânico, a consistência das argamassas foi avaliada por meio de ensaio na mesa de espalhamento. Para a determinação da proporção de cada material da mistura, fixou-se uma relação água-material cimentício de 0,5 e areia-material cimentício de 2,75. A Tabela 2.7 apresenta os valores de espalhamento obtidos do ensaio de consistência.

Tabela 2.7 – Valores de espalhamento obtidos do ensaio de consistência (ÁGUILA e SOSA, 2005).

	Controle	CFM 10%	CFM 15%	CFM 20%	CFM 25%	CFM 30%
Espalhamento (mm)	106	93	82	80	68	60

Dos resultados obtidos por meio de ensaio de resistência à compressão (Tabela 2.8), foi possível concluir que o material pozolânico proporcionou bom desempenho mecânico somente para teores de até 20% de substituição. Contudo, somente os corpos de prova confeccionados com teor de 10% de cinza superaram a resistência da argamassa de referência. A influência da CFM na durabilidade de argamassas foi avaliada por meio da expansividade de corpos de prova prismáticos, com dimensões iguais a 285 mm de comprimento e base quadrada de lados iguais a 25 mm, submetidos a ataque por sulfatos (solução de Na₂SO₄). Assim como no ensaio mecânico, os resultados do ensaio de durabilidade também indicaram que para teores de até 20% de substituição, os corpos de prova apresentaram bom desempenho, isto é, apresentaram boa estabilidade química, conforme é mostrado na Figura 2.4.

Tabela 2.8 – Resultados do ensaio de resistência à compressão (ÁGUILA e SOSA, 2005).

Proporção cimento : cinza	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
100 : 0	29,52	40,50
90 : 10	25,89	41,68
85 : 15	29,22	38,93
80 : 20	24,91	39,03
75 : 25	25,30	37,36
70 : 30	24,42	35,99

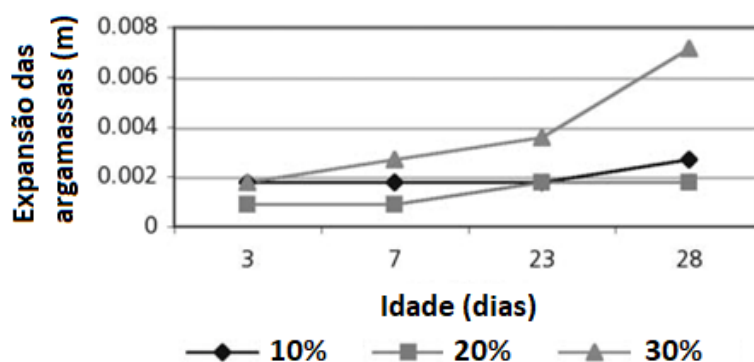


Figura 2.4 – Expansão de argamassas em solução saturada de sulfato de sódio (adaptado de ÁGUILA e SOSA, 2005).

Com base na análise dos resultados obtidos, os autores puderam concluir que a cinza da folha do milho (CFM) é uma potencial pozolana, em proporções que não superem 20% de substituição. Neste escopo, é possível notar que os resultados e conclusões tomadas no estudo de Águila e Sosa (2005) estão coerentes com outros trabalhos abordados na literatura, utilizando materiais semelhantes, como a cinza do sabugo de milho. No entanto, quanto à reatividade do material, é importante que também se conheça sua composição mineralógica no intuito de verificar se há presença de fases cristalinas que possam prejudicar o desempenho da pozolana. Além disso, outros métodos de avaliação de atividade pozolânica podem ser empregados em conjunto com a técnica utilizada, com intuito de confirmar os resultados da reatividade do material.

Com intuito de verificar o ganho de propriedades proporcionado pela adição de CFM ao sistema cimentício e a influência dos teores de substituição, é de grande importância a realização de uma avaliação mais detalhada sobre a hidratação do

sistema cimentício. O mal desempenho das argamassas com maiores proporções de cinza, em relação às demais, pode estar relacionado ao efeito de diluição que se sobressaltou sobre os efeitos de nucleação heterogênea e pozolânico, devido à baixa superfície específica e o baixo teor de sílica do material. O estabelecimento de uma consistência constante para a argamassa no estado fresco pode ser uma boa estratégia para garantir iguais condições de hidratação ao sistema cimentício. Além disso, é importante analisar tais parâmetros de desempenho também em idades mais avançadas, uma vez que a incorporação destes materiais ao sistema cimentício influencia a cinética de reação e o desenvolvimento dos produtos hidratados (MASSAZZA, 1998).

Cabe salientar que diante dos resultados da composição química do material em questão é possível denotar que houve uma carência no controle de produção da cinza da folha de milho. Dessa forma, o conteúdo de sílica amorfa poderia ser maior se houvesse um processamento mais rigoroso de obtenção da cinza (moagem e tratamentos químico e térmico), conforme apresentado nos trabalhos de Cordeiro e Sales (2015), Cordeiro e Kurtis (2017) e Cordeiro *et al.* (2017).

Diante do contexto apresentado, fica evidente que as cinzas provenientes de resíduos do milho têm grande potencial para o seu uso em substituição parcial ao cimento. Entretanto, a influência dessas cinzas em sistemas cimentícios está diretamente ligada às suas características, que por sua vez, estão condicionadas ao processo de produção empregado. Dessa forma, o presente trabalho visa desenvolver uma metodologia adequada para produção de cinzas da folha de milho em laboratório, sob condições controladas de beneficiamento (moagem e tratamentos térmico e químico), bem como propor uma metodologia experimental que permita evidenciar a viabilidade de utilização de tais cinzas como adição pozolânica. A opção pelas cinzas da folha de milho, dentre os demais resíduos de milho, se justificou, principalmente, por sua quantidade em relação ao volume total de resíduos gerados e pela carência de estudos relacionados a este tipo de material aplicado como pozolana.

CAPÍTULO 3 – PROGRAMA EXPERIMENTAL

Visando a elucidação dos objetivos propostos, este programa experimental foi organizado em quatro etapas: produção das cinzas pozolânicas, caracterização das cinzas, estudo da hidratação em pastas e avaliação da durabilidade e do desempenho mecânico em argamassas estruturais confeccionados com as diferentes cinzas produzidas. A Figura 3.1 apresenta um organograma que detalha as diferentes etapas do presente trabalho.

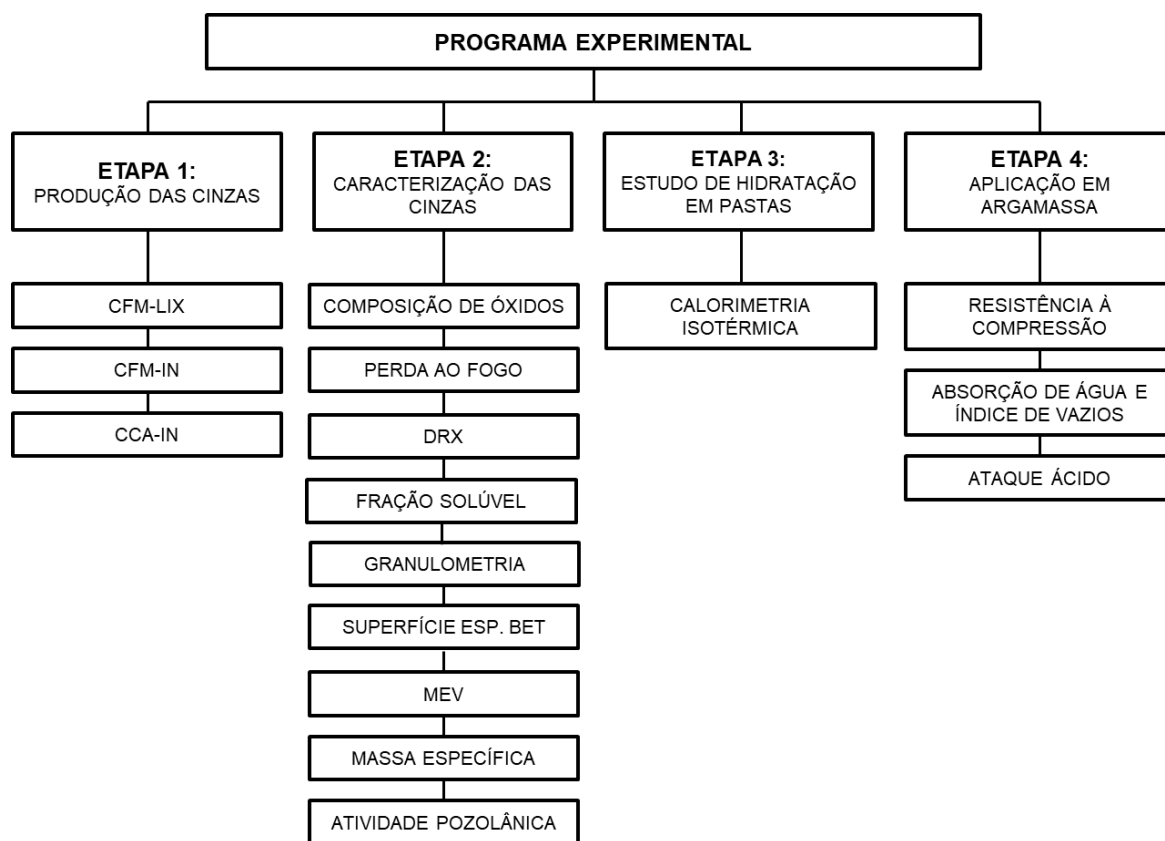


Figura 3.1 – Organograma do programa experimental utilizado.

3.1 – CINZAS DA FOLHA DE MILHO

Duas cinzas da folha de milho, oriundas da mesma matéria-prima, foram empregadas neste trabalho. A Figura 3.2 apresenta o processo de produção dessas cinzas. Por meio dessa metodologia de produção, pretendeu-se obter pozolanas com diferentes composições químicas para melhor avaliar suas influências nas

propriedades de sistemas cimentícios fazendo uso de análise comparativa de resultados, sempre que necessário.

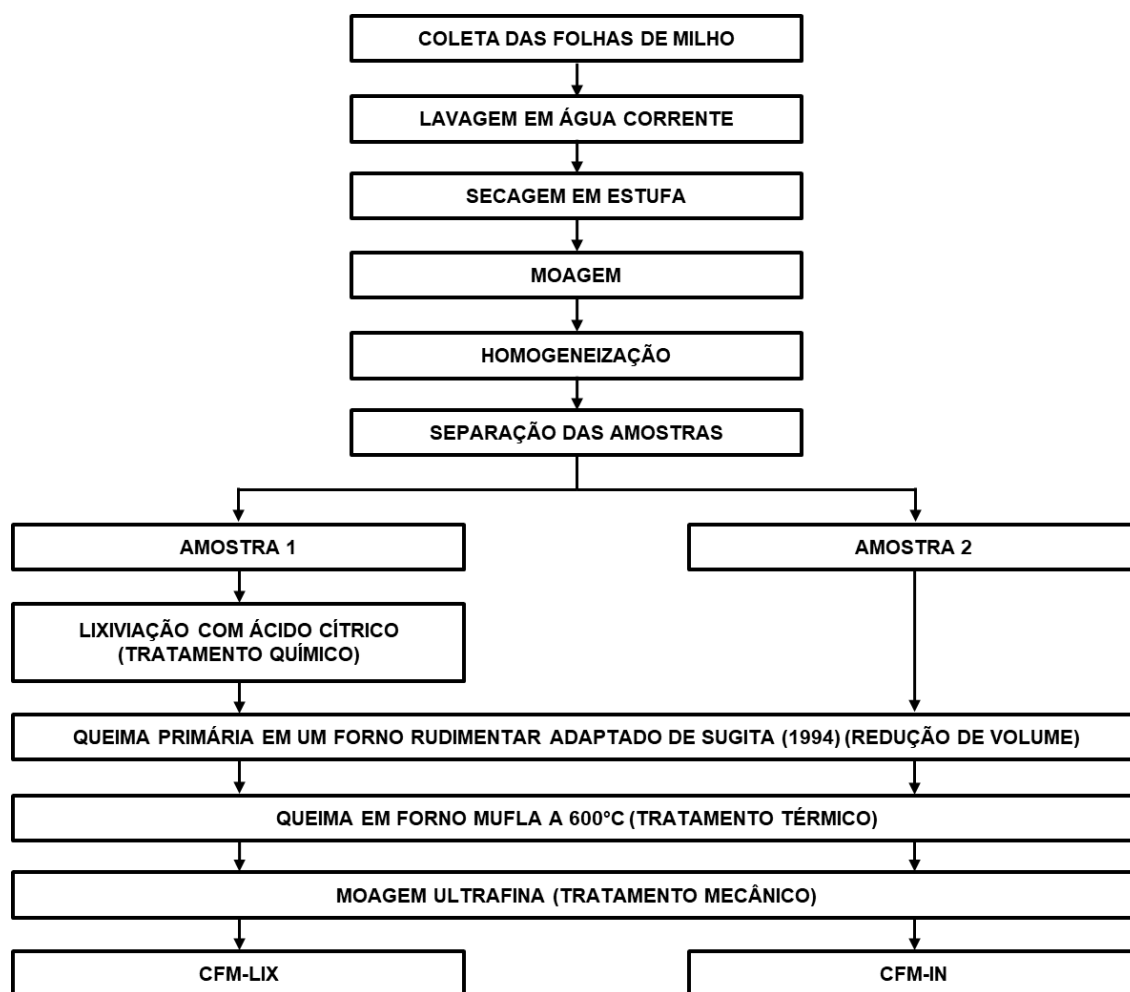


Figura 3.2 – Fluxograma da produção das cinzas da folha de milho.

As folhas de milho foram coletadas de uma mesma cultura de milho transgênico (*Bt*) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, em Campos dos Goytacazes - RJ. A Figura 3.3 mostra a lavoura onde foram realizadas tais coletas. Após coleta, as folhas de milho foram lavadas em água corrente e secas em estufa durante 24 horas à temperatura de 100°C. Em seguida, elas foram moídas em uma picadeira com objetivo de reduzir seu tamanho e assim facilitar o processo de calcinação. Posteriormente, foram separadas duas amostras de aproximadamente 10 kg do material cada. A Figura 3.4 apresenta uma amostra de folhas de milho resultante de tais processos.



Figura 3.3 – Lavoura de milho transgênico (*Bt*) da UFRRJ, em Campos dos Goytacazes.



Figura 3.4 – Amostra de folhas de milho secas e moídas.

Com o objetivo de se obter uma cinza de elevada pureza, foi realizado o tratamento químico de uma amostra de folhas de milho. Este procedimento foi baseado nos estudos desenvolvidos por Sales (2012). Porém, no presente trabalho optou-se por ácido cítrico em contraponto ao HCl utilizado na pesquisa anterior. A mudança se justifica pela maior facilidade de manipulação do ácido cítrico.

O tratamento químico consistiu da lixiviação controlada da amostra de folhas de milho, em solução de ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$) a uma concentração de 0,52 M para cada 100 g de folhas de milho, em temperatura ambiente por 48 horas. Posteriormente, realizou-se lavagem em água deionizada e filtragem em papel filtro

Whatman número 41, para a remoção de todo o ácido. Conforme mencionado anteriormente, este procedimento objetivou a remoção de óxidos metálicos contaminantes e, conseqüentemente, o aumento do percentual de sílica do material. A Figura 3.5 apresenta o detalhe da lixiviação ácida e filtragem da folha de milho.



Figura 3.5 – Lixiviação da amostra de folha de milho (a) e filtragem da amostra lixiviada (b).

Em seguida, a amostra lixiviada foi submetida à queima conjugada conforme procedimentos definidos por Andreão (2018). Esse procedimento consiste de uma queima primária, sob condições de queima e temperatura não controladas, em um forno rudimentar (Figura 3.6) adaptado de Sugita (1994). A temperatura durante essa fase, embora não controlada, foi monitorada com uso de termopares para garantir que a queima não ocorresse em temperaturas que pudessem ocasionar a cristalização do material. É importante destacar que essa queima primária tem como objetivo a economia energética do processo calcinação da biomassa devido à redução do seu volume antes do processo de beneficiamento térmico (Andreão *et al.*, 2019). Dessa forma, a cinza primária gerada foi requeimada em um forno tipo mufla (Figura 3.7) a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 3 horas. As amostras foram queimadas em recipientes de alumina e uma razão volumétrica de 0,04 foi mantida constante entre a amostra de cinza e a câmara interna do forno.

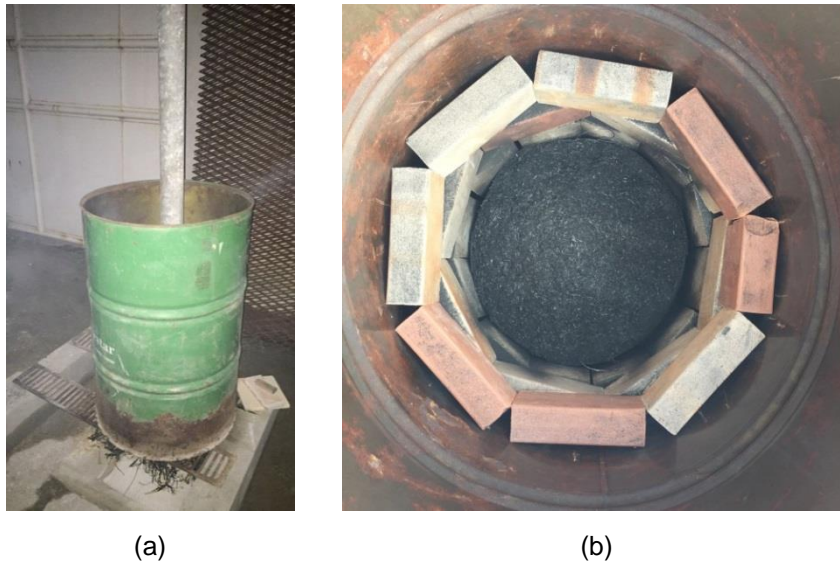


Figura 3.6 – Forno adaptado de Sugita (1994) (a) e vista da parte interna do forno (b).

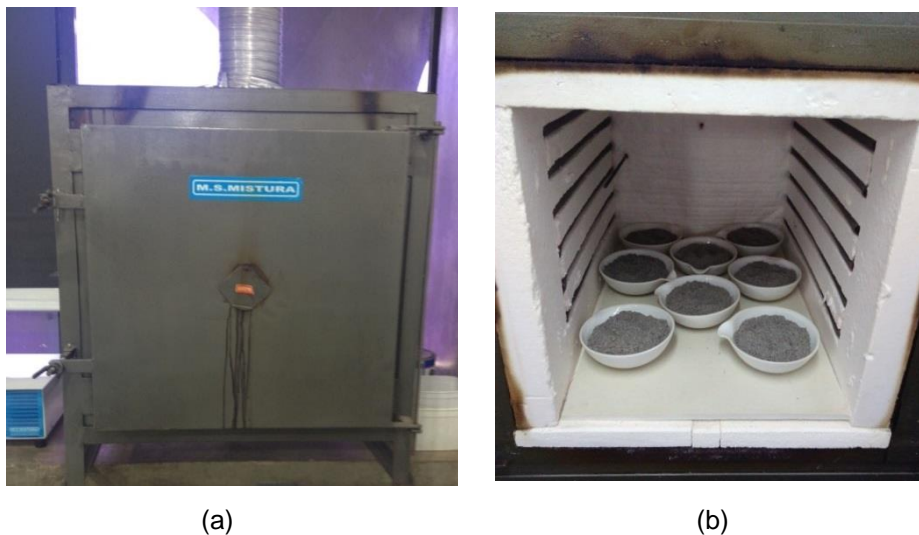


Figura 3.7 – Forno tipo mufla (a) e detalhe da disposição dos materiais no forno mufla (b).

Após a etapa de calcinação, a cinza produzida foi submetida à moagem a seco em um moinho atritor de Modelo 1-S Batch Attritor VFD da UNION PROCESS (Figura 3.8) com 2,5 kg de corpos moedores de dióxido zircônio (diâmetro de 5 mm) e alimentação de 120 g de amostra. As amostras foram moídas durante 30 minutos, com uma velocidade de rotação de 500 rpm. Esse procedimento foi realizado para garantir uma distribuição de tamanho de partículas característica de um material pozolânico, uma vez que a atividade pozolânica é fortemente influenciada por este parâmetro (CORDEIRO e KURTIS, 2017; QUDOOS *et al.*, 2018). Como parâmetro de controle foi utilizado o tamanho característico D_{50} inferior a 10 μm (CORDEIRO *et*

al., 2009b; CORDEIRO e KURTIS, 2017). A cinza final, resultante de tais processos foi denominada de CFM-LIX.



Figura 3.8 – Moinho atritor Union Process do LAMAV/UENF.

Com intuito de avaliar a influência do pré-tratamento químico na reatividade da CFM-LIX, outra cinza da folha de milho foi produzida seguindo os mesmos procedimentos supracitados, com exceção da etapa de lixiviação. A cinza gerada ao final de tais processos foi denominada de CFM-IN em referência ao processamento da folha *in natura*. A Figura 3.9 apresenta as cinzas da folha de milho geradas ao final dos processos de produção.



(a)

(b)

Figura 3.9 – CFM-LIX (a) e CFM-IN (b).

3.2 – CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

Embora este trabalho tenha como objetivo o estudo de cinzas da folha de milho como pozolana, uma cinza da casca de arroz foi utilizada para fins de comparação por se tratar de um material de origem agroindustrial; de elevada pureza, cujas características pozolânicas já são bastante difundidas na literatura.

Para a produção da cinza da casca de arroz, denominada de CCA-IN, foi utilizada uma amostra de casca coletada junto a produtores rurais do Município de Mogi das Cruzes/SP. Dessa forma, a referida cinza foi produzida de maneira análoga ao processamento definido para a CFM-IN (sem tratamento químico), apresentado no item anterior. A Figura 3.10 apresenta a CCA-IN após as etapas de produção.



Figura 3.10 – Cinza da casca de arroz (CCA-IN).

3.3 – CIMENTO PORTLAND

O aglomerante empregado neste trabalho foi um cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos, CPP Classe G Holcim (ABNT NBR 9831, 2008), de massa específica $3,17 \text{ g/cm}^3$ e superfície específica Blaine de $290 \text{ m}^2/\text{kg}$, conforme informações fornecidas pelo fabricante. A escolha por este cimento se justifica pelo fato deste tipo de cimento não possuir adições minerais, o que permitiu uma melhor avaliação dos efeitos das diferentes pozolanas produzidas na hidratação e no desempenho dos produtos cimentícios, sem outras interferências.

A análise de distribuição granulométrica das partículas de cimento foi realizada em equipamento Malvern Mastersizer 2000, com álcool isopropílico como meio dispersante. Na Figura 3.11 é mostrada a curva granulométrica do cimento,

que apresenta D_{50} igual a 14,9 μm . Os resultados da análise química por fluorescência de raios X (EDX-720 da Shimadzu), em termos de óxidos percentuais, e a perda ao fogo (ABNT NBR NM 18, 2012) são apresentados na Tabela 3.1.

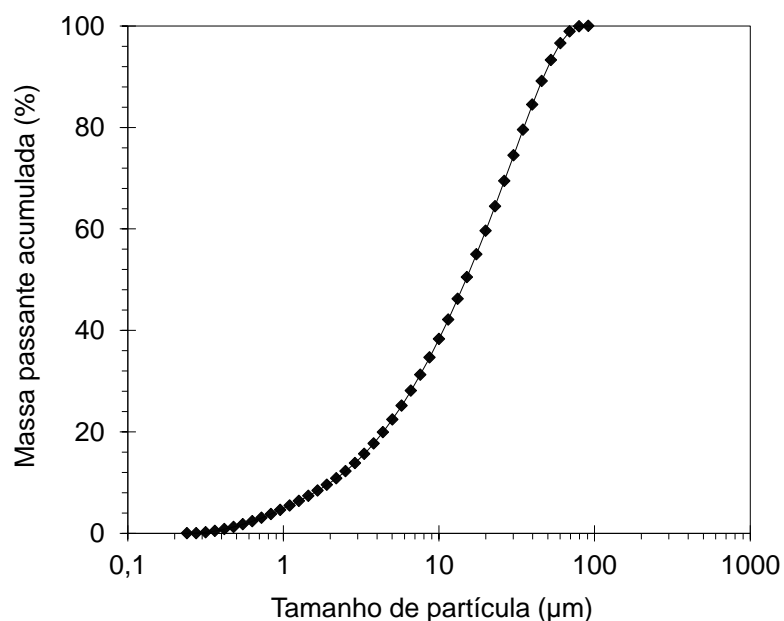


Figura 3.11 – Granulometria do cimento CPP Classe G.

Tabela 3.1 – Composição de óxidos e perda ao fogo do CPP classe G.

Composto	Composição (% em massa)
SiO ₂	21,90
Al ₂ O ₃	3,62
Fe ₂ O ₃	4,55
CaO	64,30
MgO	1,50
SO ₃	2,73
CaO _{free}	0,60
Na ₂ O	0,15
K ₂ O	0,31
Na ₂ O _{eq}	0,35
Resíduos insolúveis	0,42
Perda ao fogo	1,12

3.4 – AGREGADO MIÚDO

Para a confecção das argamassas destinadas aos ensaios de resistência à compressão e de durabilidade foi utilizada uma areia quartzosa proveniente do Rio

Paraíba do Sul, em Campos dos Goytacazes - RJ. A areia foi homogeneizada e caracterizada por ensaios de granulometria e massa específica. A distribuição granulométrica do agregado, obtida conforme as normas técnicas ABNT NBR 7211 (2009) é apresentada na Figura 3.12, que possui módulo de finura igual a 1,92. A massa específica foi determinada de acordo com a NBR NM 52 (2009) e foi igual a 2,63 g/cm³.

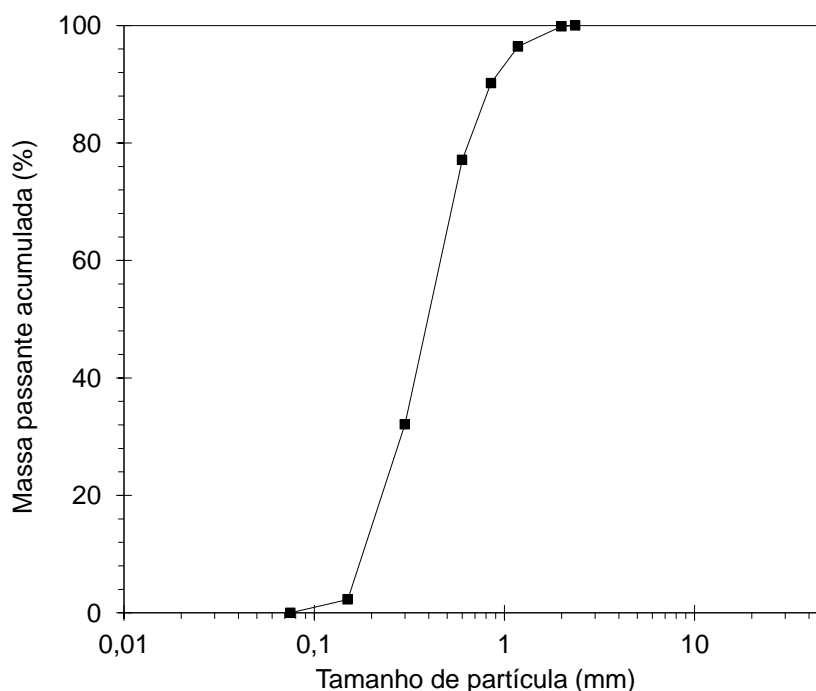


Figura 3.12 – Granulometria da areia quartzosa.

3.5 – ÁGUA

A água utilizada na confecção das pastas e argamassas foi fornecida pela rede de abastecimento do Município de Campos dos Goytacazes através da concessionária Águas do Paraíba. Antes de sua aplicação, a água passou por um processo de filtragem e deionização no NEXMAT/LECIV/UENF.

3.6 – ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

O aditivo químico empregado na confecção das pastas e argamassas foi um superplastificante a base de éter carboxílico modificado (Glenium 51, Basf), de massa específica igual a 1210 kg/m³. O teor de sólidos do aditivo, obtido por meio de procedimentos prescritos pela norma ASTM C494/C494M (2017), foi igual a 28,92% (em massa).

3.7 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POZOLÂNICOS

3.7.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PERDA AO FOGO

A composição química das cinzas, expressos em óxidos percentuais, foi determinada a partir de ensaio semi-quantitativo de espectroscopia de fluorescência de raios X, utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720 do LECIV/UENF (Figura 3.13).

A perda de massa das cinzas pozolânicas produzidas foi determinada pelo ensaio de perda ao fogo, seguindo os procedimentos descritos na ABNT NBR NM 18 (2012). Este ensaio consiste de um processo de queima controlada das amostras de material em forno tipo mufla à temperatura de $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e tempo de residência de 15 min. O valor da perda ao fogo é calculado por meio da média aritmética de dois resultados, conforme descrito pela Equação 3.1.

$$\text{PF} = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde,

PF: é a perda ao fogo, em porcentagem;

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

m_{950} : é a massa da amostra seca a $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, em gramas.



Figura 3.13 – Espectrômetro de fluorescência de raios X.

3.7.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Uma vez identificada a presença de sílica na natureza química do material pozolânico, é importante que também se identifique a forma na qual este componente se encontra, isto é, se está na forma amorfa (reativa), cristalina (inerte) ou parcialmente cristalina (SALES, 2012). Dessa maneira, as características mineralógicas dos sólidos presentes nas cinzas produzidas foram observadas por meio de análises de difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro Miniflex 600 Rigaku (Figura 3.14), do NEXMAT/LECIV/UENF. Os dados foram coletados em ângulos 2θ entre 8 e 70° , com passo angular de $0,02^\circ$ e velocidade de $5^\circ/\text{min}$, para uma tensão de 40 kV e corrente de 15 mA.

O mineral presente em cada cinza foi identificado por referência ao banco de dados de difração de pó ICCD, com uso do programa computacional PDXL v-2. Análises quantitativas foram realizadas pelo método de Rietveld (LIU e KUO, 1996; SCRIVENER *et al.*, 2004). Para essas análises foi utilizada uma velocidade de $5^\circ/\text{min}$ e porta amostra com agitação (*spinner*). As informações cristalográficas necessárias para o refinamento de Rietveld foram obtidas dos arquivos de informação cristalográfica (CIF) do banco de dados de estrutura de cristal inorgânico (ICSD), cujos códigos são mostrados na Tabela 3.2. O parâmetro GoF (*goodness of fit*) de todas as amostras analisadas foi inferior a 2,0. O teor amorfo foi determinado pelo método do padrão interno, com uma griceita (LiF) cristalina ultrafina como padrão interno (10% em massa).



Figura 3.14 – Difratômetro de raios X Miniflex 600 Rigaku.

Tabela 3.2 – Referências das diferentes estruturas de fase utilizadas para análise de Rietveld dos materiais pozolânicos.

Nome da fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Código ICSD	Referência
Quartzo	SiO ₂	Trigonal	079634	GLINNEMANN <i>et al.</i> (1992)
Silvita	KCl	Cúbico	028938	BARRETT e WALLACE (1954)
Muscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	Monoclínico	030297	ZUSSMAN (1979)
Griceita	LiF	Cúbico	041409	STREL'TSOV <i>et al.</i> (1988)

3.7.3 – FRAÇÃO SOLÚVEL

A fração solúvel das cinzas foi determinada por ensaio de solubilidade (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Essa técnica consiste da adição de 5 g de amostra em 100 ml de solução de NaOH na concentração de 10%. A mistura então é mantida por 6 h a temperatura de 90°C (Figura 3.18) e, em seguida, é filtrada em filtro quantitativo (GE 203) com cerca de 800 ml de água deionizada. Posteriormente, o material retido é calcinado em forno mufla a 800°C durante 2 horas. A fração solúvel foi expressa como o percentual de massa dissolvida em relação à massa inicial de cinza. Para todas as amostras foram realizadas réplicas. A Figura 3.15 apresenta o detalhe do ensaio de solubilidade conduzido no NEXMAT/LECIV/UENF. É importante salientar que, além da determinação da perda de massa das amostras ensaiadas e do filtro, também foi determinada a perda de massa de cada cinza utilizando as mesmas condições de queima supracitadas. Esse procedimento serviu para corrigir a solubilidade das amostras.



Figura 3.15 – Etapa de mistura da solução do ensaio de fração solúvel.

3.7.4 – GRANULOMETRIA

A análise granulométrica das partículas das cinzas moídas foi realizada no Laboratório de Estruturas e Materiais (LABEST) da COPPE/UFRJ por meio do analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 – Malvern Instruments (Figura 3.16). Este ensaio fornece o perfil de distribuição e de frequência de diâmetro do material disperso em meio líquido. Neste caso, a dispersão da cinza foi feita em água deionizada por 30 minutos, com 2 minutos de agitação ultrassônica (primeiro e último minutos).



Figura 3.16 – Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000.

3.7.5 – SUPERFÍCIE ESPECÍFICA BET

A superfície específica das cinzas produzidas foi determinada pelo método BET. Esta técnica consiste da adsorção de nitrogênio (N_2) na superfície interna dos poros abertos e interconectados da pozolana. Para este ensaio foi utilizado o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics do LABEST/COPPE/UFRJ (Figura 3.17). As amostras foram previamente tratadas a 150°C sob vácuo, durante 24 horas e a adsorção foi feita à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C).



Figura 3.17 – Equipamento ASAP 2020 da Micromeritics para a determinação da superfície específica BET.

3.7.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das partículas da CFM-LIX foi investigada por microscopia eletrônica de varredura microscópio modelo DSEM 962 Zeiss (Figura 3.18), com detecção de imagens a partir de elétrons secundários, do Laboratório de Biologia Celular e Tecidual (LBCT) do Centro de Biociências e Biotecnologia da UENF. A amostra foi aderida ao porta-amostra por adesivo condutor de carbono e recoberta com fina camada de paládio.



Figura 3.18 – Microscópio modelo DSEM 962 Zeiss do LBCT/CBB/UENF.

3.7.7 – MASSA ESPECÍFICA

A massa específica das cinzas foi determinada pelo ensaio de picnometria, seguindo as prescrições da ABNT NBR 6458 (2017). Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Caracterização do LECIV/UENF. Uma massa igual a 10 gramas de cada material, seco em estufa por 24 horas, foi colocada em picnômetros, que posteriormente foram preenchidos parcialmente com água. Os picnômetros foram aquecidos em banho-maria por 15 minutos, após fervura do banho. Depois desse processo cada picnômetro foi preenchido com água até o seu limite. Em seguida, as massas foram medidas para no mínimo quatro temperaturas. A massa específica de cada material foi determinada pela média de cada valor obtido pela Equação 3.2. A Figura 3.19 apresentam os processos de aquecimento e pesagem dos picnômetros para a determinação da massa das cinzas produzidas. Cabe destacar que, de acordo com a ABNT NBR 6458 (2017), os valores de ensaio só devem ser considerados satisfatórios quando o desvio padrão em relação à média for menor que 2%. Para todos os ensaios foram realizadas réplicas.

$$\rho = \frac{m_s}{(m_p + m_s - m_{ps})} \quad (3.2)$$

onde,

ρ : é a massa específica, em g/cm^3 ;

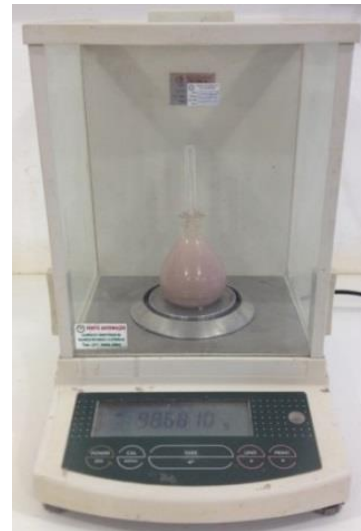
m_s : é a massa a do material analisado, em gramas;

m_p : é a massa a do picnômetro com água, em gramas;

m_{ps} : é a massa a do picnômetro com o material analisado e água, em gramas.



(a)



(b)

Figura 3.19 – Pícnômetros em processo de aquecimento (a) e detalhe da medida de massa de uma amostra (b).

3.7.8 – ATIVIDADE POZOLÂNICA

A atividade pozolânica das diferentes cinzas produzidas foi avaliada neste trabalho por meio do ensaio de condutividade elétrica. A determinação da atividade pozolânica pelo método da condutividade elétrica aperfeiçoado por Luxán *et al.* (1989) consiste em medir o decaimento da condutividade elétrica de uma solução saturada de hidróxido de cálcio, no intervalo de tempo de 2 minutos, após adição do material estudado. A atividade pozolânica é identificada quando há um decréscimo na condutividade após a adição da amostra, devido a menor quantidade de íons Ca^{+2} e hidroxilas $(\text{OH})^-$ presentes na solução. Dessa forma, quanto maior a diferença entre condutividade inicial e final (ΔC), maior é a intensidade da reação entre o hidróxido de cálcio e a pozolana, indicando conseqüentemente, uma maior reatividade do material. A Tabela 3.3 apresenta a classificação dos materiais quanto à sua pozolanicidade em relação à variação da condutividade elétrica ΔC .

Tabela 3.3 – Classificação dos materiais com base na variação da condutividade elétrica (LÚXAN *et al.*, 1989).

Classificação do material	Variação da condutividade elétrica (mS/cm)
Não pozolânico	$\Delta C < 0,4$
Média pozolanicidade	$0,4 < \Delta C < 1,2$
Boa pozolanicidade	$\Delta C > 1,2$

Para a realização dos ensaios de condutividade elétrica, no NEXMAT/LECIV/UENF, foram necessários 70 g de água deionizada e 98,7 mg de hidróxido de cálcio para a preparação da solução. Com auxílio de um agitador magnético, a solução foi estabilizada por 20 minutos e, em seguida, adicionou-se 1,75 g da amostra do material em análise. Os dados da condutividade elétrica foram coletados sucessivamente, durante 20 minutos. A Figura 3.20 apresenta o aparato utilizado no ensaio de condutividade elétrica.

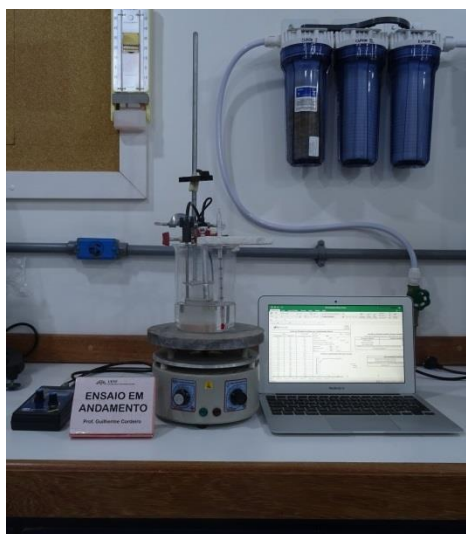


Figura 3.20 – Ensaio de condutividade elétrica proposto por LUXÁN *et al.* (1989).

Devido ao comportamento atípico de uma das cinzas (CFM-IN), realizou-se a análise da condutividade dessa cinza em água deionizada com intuito de corrigir tal comportamento. Neste caso, a variação da condutividade durante o ensaio foi decorrente exclusivamente da dissolução em água das espécies iônicas contidas na CFM-IN.

3.8 – ESTUDO DA HIDRATAÇÃO EM PASTAS

O estudo da hidratação em pastas é de fundamental importância antes da aplicação em concreto e argamassa. Isso se deve à menor quantidade de elementos presentes no sistema cimentício, o que facilita a investigação sobre a interação entre o material pozolânico e o cimento Portland em comparação com uma análise obtida a partir de um sistema mais complexo, composto também por agregados por exemplo.

Neste contexto, a influência da adição das diferentes pozolanas produzidas e dos teores de substituição empregados, sobre a hidratação de pastas cimentícias, foi investigada por meio de calorimetria isotérmica. A incorporação de tais cinzas foi realizada substituindo 0%, 10%, 20% e 30% da massa de cimento, sendo que, o teor de substituição de 0% serviu como controle. Para facilitar a apresentação dos resultados e discussões, a pasta de referência, confeccionada sem o uso de adição pozolânica, foi denominada P-REF, e as demais pastas seguiram a seguinte nomenclatura: P-XY%, onde X corresponde ao tipo da pozolana utilizada, de acordo com a nomenclatura estabelecida nos itens 3.1.1 e 3.1.2; e Y está associado ao teor de substituição empregado.

Todas as pastas foram confeccionadas com uma relação mássica de água-material cimentício (a/mc) igual a 0,40. Devido ao baixo valor da relação a/mc , aditivo superplastificante (SP) foi ajustado para manter uma consistência constante entre as pastas. Cabe salientar que a quantidade de SP necessária está diretamente relacionada com a demanda de água do sistema cimentício, que, por sua vez, é influenciada pela superfície específica dos materiais que compõem a mistura e suas respectivas quantidades (MSINJILI *et al.*, 2017). Dessa forma, o teor de superplastificante necessário em cada mistura foi determinado pelo ensaio de miniabatimento do tronco de cone (Figura 2.21), proposto por Kantro (1980), para um espalhamento de 120 ± 10 mm.

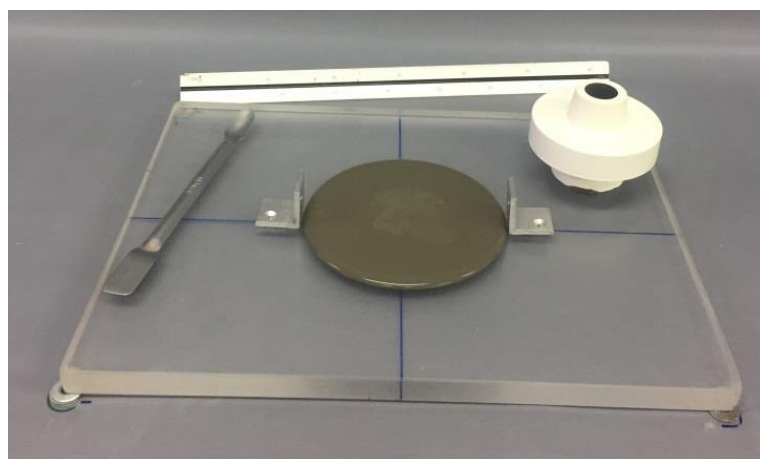


Figura 3.21 – Ensaio de miniabatimento do tronco de cone.

Este experimento consiste do preenchimento do pequeno molde, em forma de tronco de cone, com pasta. A moldagem foi realizada com a base maior do tronco de cone apoiada sobre a superfície do tabuleiro de espalhamento. Em seguida

removeu-se o molde verticalmente. O tronco de cone utilizado neste experimento possui as seguintes dimensões: 60 mm de altura e diâmetros internos das bases menor e maior iguais a 20 mm e 40 mm, respectivamente. A Tabela 3.4 apresenta os teores de superplastificante usados na confecção das pastas, expressos em porcentagem com relação à massa de material cimentício. As pastas foram produzidas conforme os procedimentos estabelecidos por Cordeiro e Kurtis (2017), que consistem de mistura manual com espátula durante 30 segundos, seguida por uma segunda mistura utilizando um misturador manual Hamilton Beach em velocidade 1 durante 30 segundos e velocidade 3 por 1 minuto.

Tabela 3.4 – Teor de superplastificante das pastas (em %, com relação à massa de material cimentício).

Material	Teor de superplastificante (%)
P-REF	0,03
P-CFM-IN10%	0,07
P-CFM-IN20%	0,13
P-CFM-IN30%	0,21
P-CFM-LIX10%	0,13
P-CFM-LIX20%	0,34
P-CFM-LIX30%	0,57
P-CCA-IN10%	0,07
P-CCA-IN20%	0,13
P-CCA-IN30%	0,20

Apesar da diferença entre as superfícies específicas da CFM-IN e da CCA-IN, o teor de SP das misturas contendo a mesma proporção de cada uma dessas cinzas foi semelhante. A elevada superfície específica da CFM-LIX proporcionou expressivo aumento do teor de SP à medida que se aumentou a proporção de cinza na mistura. Como esperado, a dosagem mais alta de SP foi observada em P-CFM-LIX30% (aproximadamente 95% maior que a P-REF). Por outro lado, o menor teor de SP para os limites de consistência estabelecida foi observado na P-REF (0,03%).

O ensaio de calorimetria isotérmica monitora o desenvolvimento das reações de hidratação das pastas cimentícias por meio da quantidade de calor liberado no tempo, uma vez que essas reações químicas são exotérmicas. A taxa de calor liberado por uma pequena amostra é medida por um sensor de fluxo de calor e a diferença entre o sinal da amostra e o sinal da referência gera a curva calorimétrica

da amostra (SCRIVENER *et al.*, 2016). Os ensaios de calorimetria isotérmica foram conduzidos no NEXMAT/LECIV/UENF em calorímetro Calmetrix I-CAL 2000 com dois canais (Figura 3.22). Para tal, as amostras duplicadas contendo aproximadamente 50 g de cada mistura foram monitoradas por 72 h, com temperatura mantida em $25^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Antes da mistura, todos os materiais necessários para a confecção das pastas foram mantidos em um ambiente com temperatura de 25° durante 24 h. Houve um intervalo de tempo de aproximadamente 5 min entre o início da mistura e posicionamento da amostra no calorímetro. O fluxo de calor específico registrado e o calor liberado foram normalizados pela massa de material cimentício.



Figura 3.22 – Calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000 (a) e detalhe dos canais do calorímetro (b).

3.9 – APLICAÇÃO EM ARGAMASSA

A influência da substituição parcial de cimento pelas diferentes cinzas produzidas, para teores de substituição iguais a 10, 20 e 30% (em massa), também foi investigada a partir de sua aplicação em uma argamassa de alta resistência. Dessa forma, ensaios foram conduzidos para avaliar o desempenho mecânico (resistência à compressão) e a durabilidade (absorção de água e ataque ácido) de corpos de prova cúbicos (lados iguais a 2,54 cm) confeccionados a partir de tais argamassas. Além disso, uma argamassa confeccionada sem adição pozolânica serviu como controle e foi denominada de A-REF. As demais argamassas seguiram a seguinte nomenclatura: A-XY%, onde X corresponde ao tipo da pozolana utilizada, de acordo com a nomenclatura estabelecida nos itens 3.1.1 e 3.1.2, e Y está associado ao teor de substituição empregado.

De maneira análoga à dosagem estabelecida para as pastas, todas as argamassas tiveram relação água-material cimentício iguais a 0,4. A relação areia-material cimentício foi igual a 3. O teor de superplastificante foi especificado para se obter um espalhamento igual a 300 ± 20 mm para todas as misturas, em ensaio de consistência na mesa de espalhamento (Figura 3.23). Essa consistência foi importante para facilitar o processo de adensamento da argamassa nos moldes. Na Tabela 3.5 são apresentados os teores de superplastificante utilizados nas argamassas, com base nos resultados de consistência obtidos. É importante salientar que tal dosagem foi estabelecida em função da massa de cada material que compõe as misturas cimentícias.



Figura 3.23 – Mesa de espalhamento utilizada nos ensaios de consistência.

Tabela 3.5 – Teor de superplastificante das argamassas (em %, com relação à massa de material cimentício).

Material	Teor de superplastificante (%)
A-REF	0,12
A-CFM-IN10%	0,28
A-CFM-IN20%	0,52
A-CFM-IN30%	0,84
A-CFM-LIX10%	0,52
A-CFM-LIX20%	1,36
A-CFM-LIX30%	2,28
A-CCA-IN10%	0,28
A-CCA-IN20%	0,52
A-CCA-IN30%	0,80

Como observado na Tabela 3.5, a adição da areia à mistura cimentícia fez com que a dosagem de superplastificante aumentasse. Entretanto a proporção de areia foi igual em todas as argamassas, sendo o teor de cinza o principal agente responsável pelo aumento do teor de SP nas misturas de mesmo tipo, conforme observado na dosagem das pastas (item 3.3). Dessa forma, a dosagem mais alta de SP foi a da A-CFM-LIX30% (aproximadamente 95% maior que a A-REF); e o menor teor de SP foi o da A-REF (0,12).

A metodologia de mistura para confecção dos corpos de prova foi baseada nos procedimentos estabelecidos na ABNT NBR 7215 (2019). Dessa maneira, as argamassas foram produzidas utilizando um misturador de bancada (Figura 3.24) e os procedimentos de mistura obedeceram às seguintes etapas:

- (i) mistura do superplastificante com a água deionizada na cuba do misturador;
- (ii) adição dos materiais cimentícios na cuba e mistura manual por 30 s;
- (iii) mistura mecânica da pasta cimentícia, em velocidade baixa, por 30 s;
- (iv) adição de areia com o misturador ainda ligado na velocidade baixa, por 30 min;
- (v) mistura mecânica da argamassa, em velocidade alta, por 1 min;
- (vi) raspagem das bordas da cuba utilizando uma espátula e repouso da argamassa, por 1 min 30 s. Esse tempo de repouso é importante para que o superplastificante atue sobre a hidratação dos materiais cimentícios. Durante esse tempo, a cuba deve ser coberta com pano umedecido a fim de evitar perda de água do sistema para o ambiente;
- (vii) mistura mecânica por mais 1 min em velocidade alta.



Figura 3.24 – Misturador de bancada utilizado na produção das argamassas.

A moldagem dos corpos de prova foi feita em duas camadas de igual espessura, aproximadamente. Cada camada foi adensada efetuando-se 25 golpes com auxílio de uma haste plástica de diâmetro igual a 1 cm. Esse adensamento foi importante para acomodar de maneira adequada a mistura no molde e para eliminar eventuais bolhas de ar formadas durante o processo de moldagem.

Para todas as misturas, os corpos de prova foram curados por 24 h em um ambiente com umidade relativa igual a 95%. Depois de desmoldados, os corpos de prova foram mantidos em cura submersa em solução saturada de cal até os tempos de ensaio. Ambos os processos de cura foram realizados em condições laboratoriais. A Figura 3.25 apresenta os corpos de prova no estado endurecido.



Figura 3.25 – Corpos de prova de argamassa.

3.9.1 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A caracterização mecânica das argamassas foi feita por meio de ensaios de resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 56 dias em corpos de prova cúbicos com 2,54 mm de aresta (4 corpos de prova para cada idade de mistura). Esse ensaio foi conduzido no LECIV/UENF utilizando uma máquina universal de ensaios Shimadzu UHI-500kNI com taxa de deslocamento de 0,5 mm/min. A Figura 3.26 apresenta o equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão e o detalhe da disposição do corpo de prova na prensa.

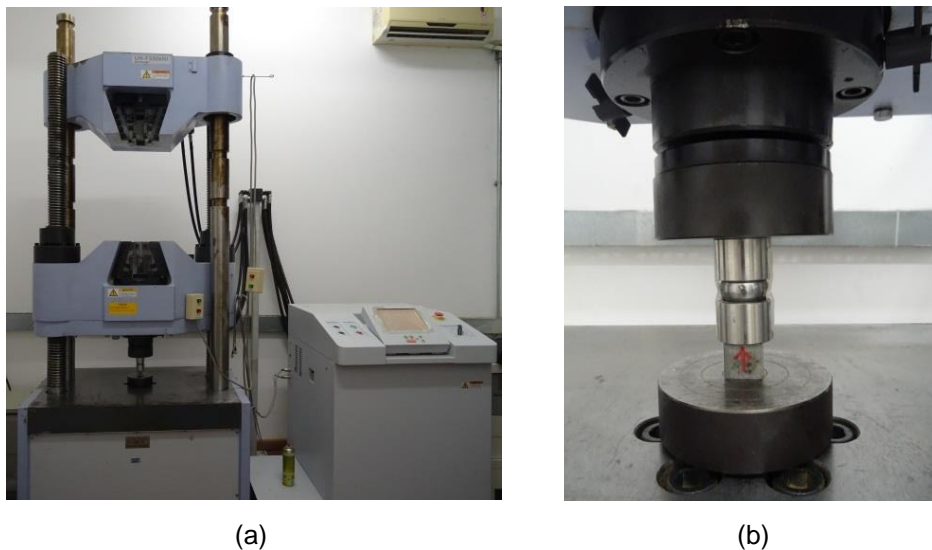


Figura 3.26 – Máquina universal de ensaios Shimadzu UHI-500kN (a) e detalhe da disposição do corpo de prova na prensa (b).

3.9.2 – ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICES DE VAZIOS

No intuito de avaliar a durabilidade das diferentes argamassas, ensaios de absorção de água por imersão total foram realizados após 28 dias de cura com base nas prescrições da ABNT NBR 9778 (2009). Este ensaio é de grande importância, pois avalia a resistência à penetração de água pelos poros acessíveis do produto cimentício. A água, neste experimento, é utilizada para simular uma substância que possa ser agressiva ou que possa carregar agentes que comprometam a durabilidade do material. A absorção de água das amostras foi calculada conforme a Equação 3.3:

$$A_t = \frac{m_{SSS} - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde,

A_t : é a absorção de água por imersão;

m_{SSS} : é a massa saturada superfície seca;

m_s : é a massa seca.

A partir dos resultados de absorção foi possível determinar o índice de vazios de cada amostra (equação 3.4), que indica o volume de poros acessíveis à água sob contato direto e sem gradiente de pressão, dando uma estimativa da porosidade do material.

$$I_v = \frac{m_{SSS} - m_s}{m_{SSS} - m_i} \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde,

I_v : é o índice de vazios do corpo de prova;

m_i : é a massa do corpo de prova saturado, imerso em água.

Dessa forma, após 28 dias de cura, 3 corpos de prova de cada argamassa produzida foram coletados e lavados em água corrente para remoção dos resíduos de cal proveniente da solução utilizada na cura. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de absorção de água por imersão total. Até o momento das medições de massa, na condição saturada, as amostras foram mantidas submersas em água (Figura 3.27). Medidas de massa nas condições saturada com a superfície seca, submersa e seca (secagem em estufa a 50°C por 5 dias) foram realizadas. Para as medidas de massa saturada com a superfície seca (Figura 3.28-a), as amostras tiveram suas superfícies secas com um pano ligeiramente úmido. A massa dos corpos de prova saturados, imersos em água, foi determinada por meio de um aparato adaptado à balança utilizada nas demais medições (Figura 3.28-b).



Figura 3.27 – Corpos de prova das argamassas imersos em água.



(a)



(b)

Figura 3.28 – Medição da massa saturada superfície seca (a) e medição da massa saturada imersa em água (b).

3.9.3 – ATAQUE ÁCIDO

Conforme mencionado anteriormente, a utilização de materiais pozolânicos melhora, em geral, a durabilidade de produtos cimentícios devido, principalmente, aos efeitos fíler e pozolânico (PAIVA, 2016; SENHADJI *et al.*, 2014). O efeito fíler proporciona uma matriz cimentícia menos porosa, dificultando a penetração de agentes agressivos. Já o efeito pozolânico proporciona uma melhora na durabilidade de sistemas cimentícios por meio da redução da concentração de Ca(OH)_2 e geração de novos produtos cimentícios estáveis na matriz devido ao desenvolvimento das reações pozolânicas. Isso melhora a zona de transição entre a

pasta e o agregado, reduzindo a possibilidade de microfissuração (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

No presente trabalho, a durabilidade das argamassas estruturais confeccionadas com as distintas cinzas produzidas e a de referência foi avaliada por meio da análise da perda de massa provocada por ataque químico com ácido sulfúrico (99% de pureza), baseado no estudo de Senhadji *et al.* (2014). A taxa de degradação das amostras na condição saturada com a superfície seca foi calculada conforme a equação 3.5 (ASTM C 267, 2012):

$$\Delta M_t = \frac{m_{\text{sss},t} + m_{\text{sss},i}}{m_{\text{sss},i}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde,

ΔM_t : é a variação de massa no tempo t ;

$m_{\text{sss},t}$: é a massa saturada superfície seca determinada no tempo t ;

$m_{\text{sss},i}$: é a massa saturada superfície seca inicial.

Após 28 dias de cura, 7 corpos de prova de cada argamassa foram lavados em água corrente e, em seguida, imersos em solução ácida com uma concentração de H_2SO_4 igual a 5% da massa de água (deionizada). O pH da solução foi monitorado a cada ensaio com fitas pH-fix (Macherey Nagel) escala de 0-14 e graduação de 1 pH, de modo a garantir o pH da solução igual a 1. Para o ensaio foi utilizado um recipiente plástico com volume útil de aproximadamente 15 litros. O volume de solução adotado foi $4 \pm 0,5$ vezes o volume das amostras para garantir que todas as superfícies das amostras estivessem em contato com a solução e que a liberação de álcalis pelas argamassas não alterasse significativamente o pH em curto espaço de tempo. Além disso, foi utilizada uma grade plástica no fundo do recipiente com intuito de garantir o contato da face inferior dos corpos de prova com a solução. O ensaio foi conduzido em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A Figura 3.29 apresenta o recipiente utilizado no ensaio e o detalhe das amostras de argamassas imersas na solução ácida.



(a)

(b)

Figura 3.29 – Recipiente utilizado no ensaio de ataque ácido (a) e detalhe dos corpos de prova imersos na solução ácida (b).

As medidas de massa dos corpos de prova, na condição saturada superfície seca, foram realizadas nas idades de 1, 2, 3, 4, 8, 12, 16, 20, 24 e 28 dias de ataque ácido. Antes disso, para cada idade de ensaio, foi feita a lavagem das amostras em água corrente para remoção dos resíduos provenientes do processo de degradação, e em seguida, elas tiveram suas superfícies secas com um pano ligeiramente úmido. Para as medidas de massa foi utilizada uma balança de precisão com 4 casas decimais (Figura 3.30).



Figura 3.30 – Detalhe da medição da massa saturada superfície seca de uma amostra de argamassa submetida a ataque ácido.

Cabe destacar que, apesar da perda de massa ser um indicativo da resistência química de produtos cimentícios frente ao ataque ácido, é de

fundamental importância a realização de outras técnicas experimentais, de modo a complementar as avaliações a respeito desse parâmetro. Assim, uma análise mais confiável sobre a durabilidade de tais produtos cimentícios é fornecida, uma vez que, além da perda de massa, o ataque ácido pode causar a lixiviação de íons Ca^{2+} , disponíveis na matriz cimentícia, bem como a descalcificação do C-S-H, o que gera perda de resistência mecânica do produto (LABBACI *et al.*, 2017).

Dessa forma, após 28 dias de ataque ácido, os corpos de prova de cada argamassa foram conduzidos ao ensaio de absorção de água por imersão total e resistência à compressão. Antes da realização de cada ensaio complementar, os corpos de prova foram devidamente lavados em água corrente para remoção do ácido e dos resíduos oriundos do processo de degradação e, em seguida, imersos em água até o momento dos ensaios. Para o ensaio de absorção de água, conduzido conforme os procedimentos descritos no item 3.4.1, foram utilizadas 3 amostras de cada mistura. O comportamento mecânico dos corpos de prova submetidos ao ataque ácido (após 28 dias de ensaio) também foi avaliado conforme a metodologia apresentada no item 3.4.2. No entanto, antes da ruptura, as amostras foram capeadas com gesso de modo a retificar as imperfeições causadas pelo ataque ácido, garantindo que as duas superfícies capeadas sejam planas e paralelas entre si, conforme apresentado na Figura 2.31. Para este ensaio foram utilizadas 4 amostras de cada mistura. Cabe destacar que, devido à irregularidade superficial causada pelo ataque ácido, tomou-se como base, para o cálculo da resistência, as dimensões centrais de cada corpo de prova, que foram medidas com um paquímetro.



Figura 3.31 – Detalhe do capeamento dos corpos de prova degradados.

3.10 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados de resistência à compressão e dos parâmetros de durabilidade analisados (ataque ácido e absorção de água) foram tratados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade, seguido pelo teste de médias de Tukey. Essas análises foram realizadas com o auxílio do programa Statistica 10. Todos os resultados, processados no programa, são apresentados na íntegra nos Anexos.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

4.1.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PERDA AO FOGO

A Tabela 4.1 apresenta a composição de óxidos e os valores de perda ao fogo das cinzas produzidas. Elevados teores de SiO_2 foram identificados na CFM-LIX e na CCA-IN (94,3% e 91,4%, respectivamente), enquanto a CFM-IN apresentou apenas 62,5%. Consideráveis quantidades de K_2O (17,3%) e CaO (8,7%) também foram identificadas na CFM-IN. A composição química da CFM-IN foi similar aos valores apresentados por Mo *et al.* (2016) para cinzas do sabugo de milho, que também apresentaram K_2O e CaO , como contaminantes. A alta concentração de SiO_2 presente na CCA-IN é comum para este tipo de material (HOPPE FILHO *et al.*, 2017a; APRIANTI *et al.*, 2017; KANG *et al.*, 2019).

Todas as cinzas apresentaram valores de perda ao fogo abaixo de 5%, indicando que os procedimentos de queima foram apropriados para produzir as pozolanas no que diz respeito ao teor de carbono (CORDEIRO *et al.*, 2009a; CORDEIRO e SALES, 2016). A partir da composição química foi possível notar a eficiência da lixiviação ácida para o aumento da pureza da CFM por meio da redução da concentração desses óxidos metálicos, como já foi observado em estudos prévios com cinzas pozolânicas de biomassa (REAL *et al.*, 1996; AFFANDI *et al.*, 2009; VAYGHAN *et al.*, 2013; CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2017).

Os resultados também mostraram que, somente a CFM-IN não atendeu às exigências químicas estabelecidas para pozolanas (classe E) pela NBR 12653 (2014). A norma indica que o valor do “equivalente alcalino” ($\text{Na}_2\text{O} + 0,685 \text{K}_2\text{O}$) deve ser igual ou inferior a 1,5%; a soma dos percentuais de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 deve ser igual ou superior à 50%; e os valores máximos do teor de SO_3 e perda ao fogo correspondem a 5,0 e 6,0%, respectivamente. No caso da CFM-IN, o valor do “equivalente alcalino” foi de 11,8%, que é um valor cerca de 8 vezes superior ao limite estipulado pela norma. Esse valor é proibitivo, levando em consideração a

possibilidade de reações do tipo álcali-sílica. Os demais parâmetros químicos exigidos pela NBR 12653 (2014) foram atendidos para todas as cinzas.

Tabela 4.1 – Composição de óxidos e perda ao fogo das diferentes cinzas produzidas.

	CFM-IN	CFM-LIX	CCA-IN
SiO ₂	62,5	94,2	91,4
Fe ₂ O ₃	0,9	0,2	0,1
CaO	8,7	0,4	1,3
MnO	0,5	–	0,3
K ₂ O	17,2	0,3	1,8
SO ₃	2,6	1,6	1,9
P ₂ O ₅	3,0	0,9	–
TiO ₂	0,5	0,1	–
Perda ao fogo	4,0	2,3	3,3

4.1.2 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X das cinzas são apresentados na Figura 4.1. Como esperado, todas as cinzas apresentaram um halo característico da presença de sílica amorfa em ângulos entre 13 e 38°. A CFM-IN apresentou picos de baixa intensidade indicativos da presença de quartzo (2,2%), silvita (3,7%) e muscovita (2,8%), que são minerais comuns em cinzas agroindustriais devido à contaminação com solo (CORDEIRO e SALES, 2015; ROSELLÓ *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2018). Uma pequena fração de quartzo também foi identificada CCA-IN, que quantitativamente correspondeu apenas 0,3%, conforme apresentada na Tabela 4.2.

A lixiviação promoveu uma significativa perda de cristalinidade na CFM, como pode ser observado no difratograma da CFM-LIX e em sua composição exclusiva de fases amorfas (Tabela 4.2). Os procedimentos de lavagem e filtragem da folha de milho auxiliaram na eliminação das fases cristalinas.

A CFM tem características de composição similares às observadas para a cinzas da cana de açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2009a; CORDEIRO *et al.*, 2017), com presença de sílica amorfa associada à contaminação por inúmeros minerais, especialmente o quartzo. É interessante notar, neste ponto, que a composição mineralógica das amostras corrobora com os resultados de composição química.

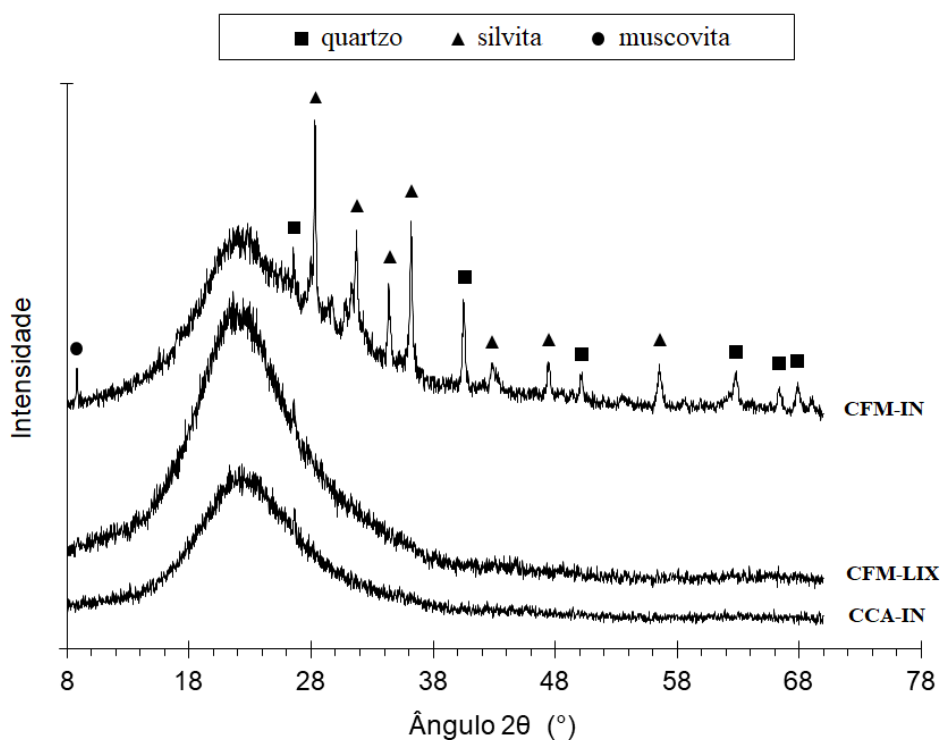


Figura 4.1 – Difratoigramas de raios X de todas as cinzas produzidas.

Tabela 4.2 – Resultados da quantificação mineralógica (%) de todas as cinzas por análise de Rietveld.

Fase	CFM-IN	CFM-LIX	CCA-IN
Quartzo	2,2	-	0,3
Silvita	3,7	-	-
Muscovita	2,8	-	-
Amorfos	91,4	100,0	99,7

4.1.3 – FRAÇÃO SOLÚVEL

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de solubilidade das cinzas produzidas em solução de hidróxido de sódio. Os valores de fração solúvel da CFM-LIX e da CCA-IN foram similares (91,68% e 93,57%, respectivamente), enquanto a da CFM-IN foi igual a 66,37%. Isso confirma a presença de quantidades consideráveis de compostos amorfos presente na composição química das cinzas. Além disso, é possível observar que os valores de fração solúvel determinados pelo ensaio são compatíveis com os teores de SiO₂ identificados em cada uma das cinzas. Descontada à fração correspondente à contaminação por quartzo (sílica cristalina) e a perda ao fogo, apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente, a Figura 4.2

apresenta a relação entre tais parâmetros, onde é possível notar que quanto maior a fração solúvel maior é a quantidade de sílica amorfa da cinza.

Ao comparar os valores de fração solúvel das amostras de CFM-LIX e CCA-IN da presente pesquisa com os valores apresentados por Barbosa (2018), para uma cinza da casca de arroz de elevada reatividade (93,5%), nota-se que houve uma similaridade entre esses resultados. O valor de fração solúvel da CFM-IN foi compatível com os valores apresentados por duas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (53,1 e 73,1% para a CBCA3 e CBCA4, respectivamente), que também foram objetos do estudo de Barbosa (2018) e apresentaram boas características pozolânicas.

Tabela 4.3 – Fração solúvel das cinzas.

Material	Fração solúvel (%)
CFM-IN	66,37 ($\pm 1,52$)
CFM-LIX	91,68 ($\pm 0,13$)
CCA-IN	93,57 ($\pm 0,18$)

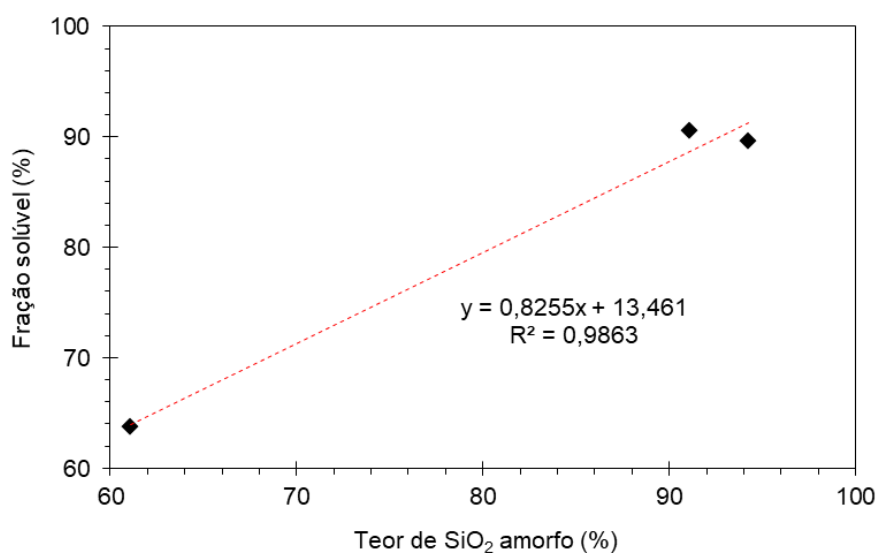


Figura 4.2 – Relação entre fração solúvel e teor de SiO₂ amorfo (descontadas a P.F. e o SiO₂ cristalino) das cinzas.

4.1.4 – CARACTERÍSTICAS DAS PARTÍCULAS DAS CINZAS

A distribuição do tamanho de partícula das cinzas é apresentada na Figura 4.3 e na Tabela 4.4 são mostrados os tamanhos característicos D_{10} , D_{50} e D_{90} das cinzas estudadas. É possível observar que as cinzas apresentaram curvas

granulométricas similares entre si e que todas apresentaram valores de D_{50} menores que 10 μm . Cabe ressaltar que o comportamento similar das curvas granulométricas é de fundamental importância para minimizar eventuais diferenças de efeitos físicos em sistemas cimentícios quando cinzas diferentes são comparadas (CORDEIRO *et al.*, 2009b).

Ao analisar o D_{10} e o D_{50} , percebe-se uma uniformidade nos tamanhos mínimos e médios de partícula, respectivamente, muito próximos para todos os materiais. O D_{90} revelou que as partículas maiores da CFM-IN e da CCA-IN foram semelhantes entre si (49,97 e 41,44 μm , respectivamente), porém superiores às da CFM-LIX (27,53 μm).

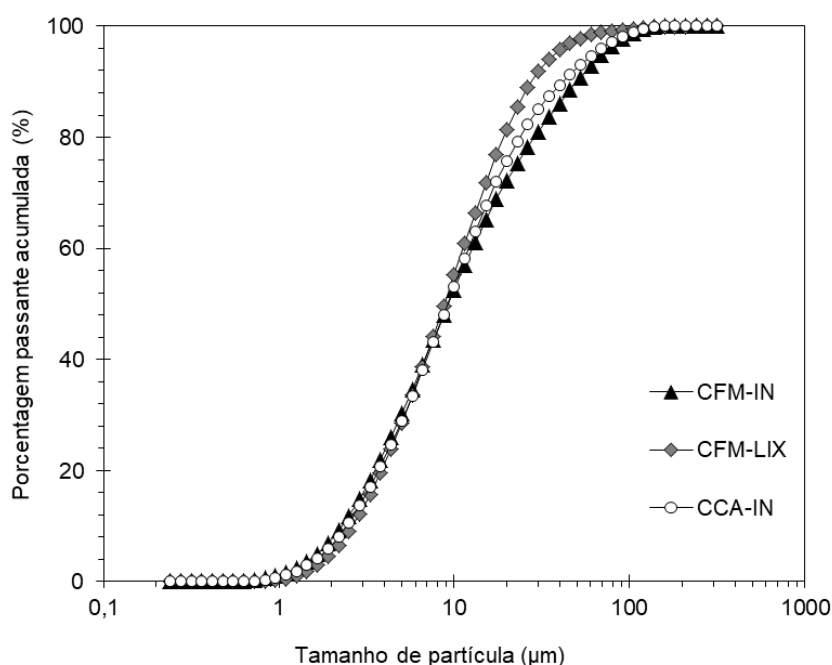


Figura 4.3 – Curvas de distribuição do tamanho de partícula das diferentes cinzas produzidas.

Além dos tamanhos característicos de partículas, a Tabela 4.4 apresenta também os valores de superfície específica BET e massa específica das cinzas produzidas. Como esperado, o valor da área de superfície específica BET foi expressivamente aumentado com o pré-tratamento da folha de milho antes da queima (de 13,32 m^2/g da CFM-IN para 171,69 m^2/g da CFM-LIX). De acordo com Vayghan *et al.* (2013), o aumento da superfície específica está associado à remoção do K_2O pela lixiviação ácida, que reduz a fusão superficial da cinza durante a etapa de calcinação, preservando a estrutura dos poros. A CCA-IN apresentou superfície específica intermediária entre as duas CFM avaliadas (31,00 m^2/g), que foi

semelhante ao valor encontrado por Cordeiro e Kurtis (2017) para o mesmo tipo de material.

A elevada superfície específica da CFM-LIX está associada às características de suas partículas altamente porosas. De fato, a lixiviação ácida promove um aumento considerável da microporosidade de cinzas de origem agroindustrial (DELLA, 2001; CORDEIRO *et al.*, 2017). A Figura 4.4 apresenta fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da estrutura silicosa da CFM-LIX após a queima. A Figura 4.4-a apresenta a estrutura da epiderme interna da folha, cuja porosidade pode ser vista na Figura 4.4-b. A Figura 4.4-c, por sua vez, mostra a epiderme externa corrugada da folha com detalhe de uma célula silificada na forma de espinho (Figura 4.4-d), que é típica de folhas ásperas como as de milho, cana de açúcar e capim elefante, por exemplo.

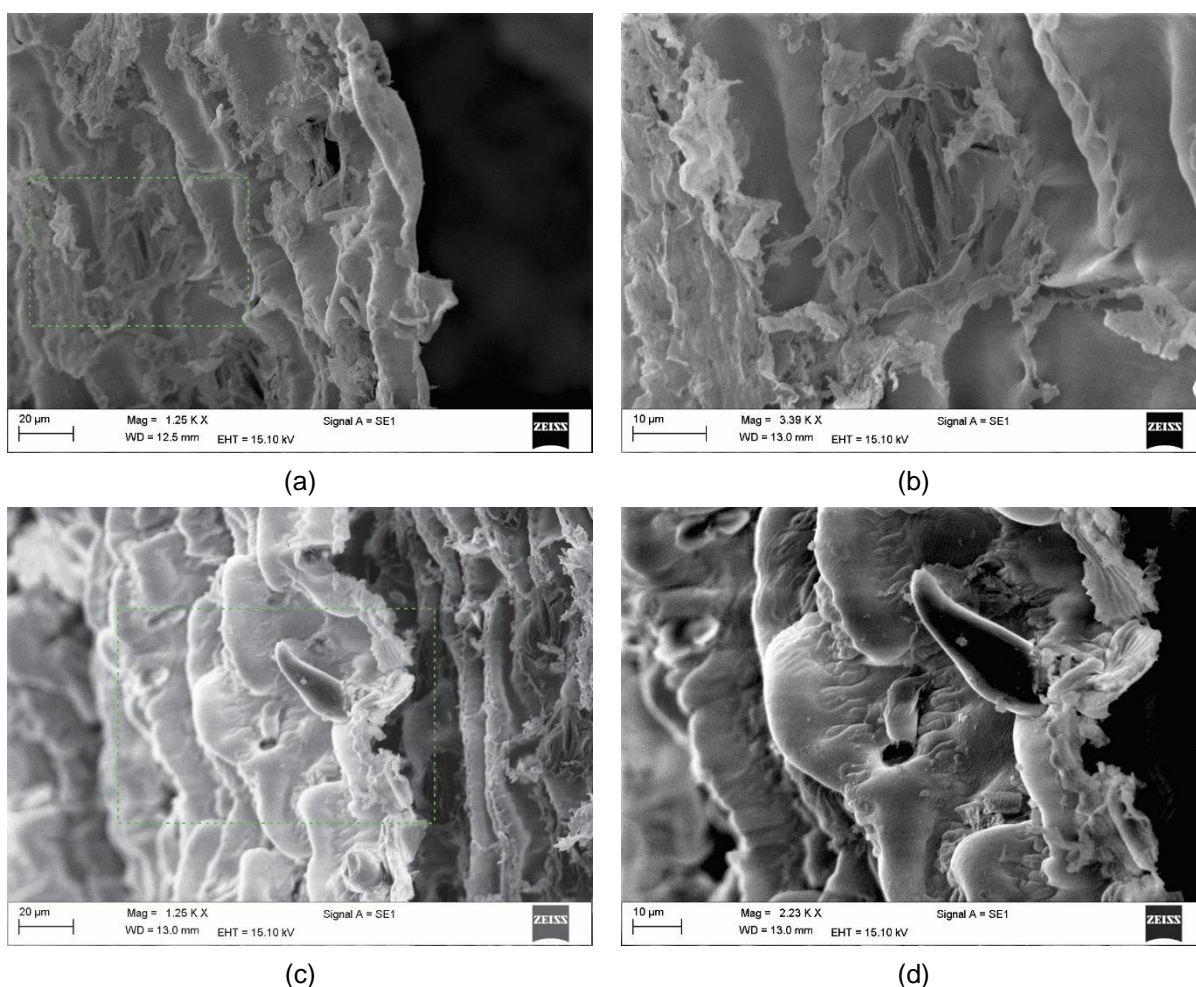


Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das epidermes interna (a e b) e externa (c e d) da CFM-LIX (as figuras b e d são ampliações das regiões marcadas em verde nas figuras a e c).

O valor de massa específica da CFM-LIX (2,08 g/cm³) foi ligeiramente menor que os valores da CFM-IN e da CCA-IN (2,36 g/cm³ e 2,17 g/cm³, respectivamente), conforme indicado na Tabela 4.4. Isso demonstra que a remoção de óxidos metálicos, proporcionada pela lixiviação, deixou a CFM menos densa. Este efeito também foi observado no estudo de Cordeiro e Sales (2015) para uma cinza do capim elefante submetida a um pré-tratamento com HCl.

Tabela 4.4 – Principais características físicas das diferentes cinzas produzidas.

Características	CFM-IN	CFM-LIX	CCA-IN
D_{10} (μm)	2,29	2,62	2,42
D_{50} (μm)	9,23	8,78	9,17
D_{90} (μm)	49,97	27,53	41,44
Superfície específica BET (m ² /g)	13,32	171,69	31,00
Massa específica (g/cm ³)	2,36 (± 0,04)	2,08 (± 0,01)	2,17 (± 0,02)

4.1.5 – ATIVIDADE POZOLÂNICA

A Figura 4.5 mostra os resultados de condutividade elétrica das diferentes cinzas em solução de hidróxido de cálcio. A CFM-LIX e a CCA-IN apresentaram expressiva queda de condutividade antes do primeiro minuto de ensaio. Essa queda está associada diretamente com a formação de produtos insolúveis e ao consumo do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas (RODRIGUES, 2008). A CFM-LIX e a CCA-IN foram classificadas como materiais de boa pozolanicidade segundo os critérios de Luxán *et al.* (1989) apresentados na Tabela 3.3 do item 3.7.8, pois apresentaram variação da condutividade elétrica aos 2 min iguais a 5,83 e 3,31 mS/cm (Tabela 4.5), respectivamente. Após esse tempo, é possível observar que a condutividade elétrica da CFM-LIX é praticamente constante (igual a 0,66 mS/cm, aos 20 min de ensaio). Ao final do ensaio, a CCA-IN apresentou condutividade elétrica igual a 1,81 mS/cm.

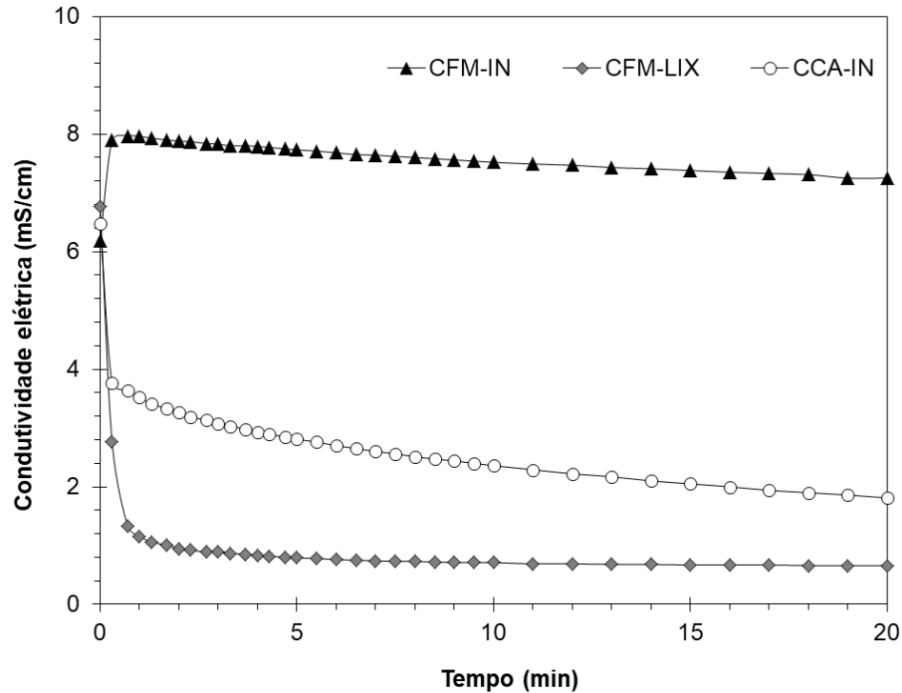


Figura 4.5 – Curvas de variação de condutividade elétrica das cinzas aos 20 min.

A CFM-IN, por outro lado, apresentou um aumento na condutividade até o primeiro minuto, aproximadamente, seguido de um leve decréscimo. Como pode ser observado na Tabela 4.5, a variação da condutividade elétrica da CFM-IN até 2 min foi negativa (-1,69 mS/cm), o que indica que este método não é adequado para avaliar a reatividade de tal cinza. Contudo, a Figura 4.6 apresenta as curvas de condutividade elétrica da CFM-IN, em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e em água deionizada, bem como uma curva corrigida que foi obtida pela subtração das duas. O aumento de condutividade observado para a CFM-IN está associado à presença de K_2O e CaO em sua composição química. Neste caso, o composto alcalino aumenta a condutividade por si só (comportamento observado em ensaio de condutividade da CFM-IN em água deionizada). O valor da condutividade elétrica da CFM-IN é corrigido e nota-se que o comportamento da curva corrigida é semelhante ao comportamento desenvolvido pelas curvas de condutividade das demais cinzas do presente trabalho e as de outras cinzas de biomassa apresentadas na literatura (SALES, 2012; CORDEIRO *et al.* 2017; ANDREÃO, 2018; BARBOSA, 2018). Com isso, a variação da condutividade elétrica pode ser determinada (igual a 1,27 mS/cm), sendo a CFM-IN classificada como material de boa pozolanicidade, conforme os critérios de Luxán *et al.* (1989).

Portanto, a atividade pozolânica de materiais com elevado teor de óxidos metálicos contaminantes somente pode ser avaliada pelo ensaio de condutividade elétrica de Luxán *et al.* (1989), de maneira adequada, se for realizado o processo de correção da curva de condutividade supracitado.

Tabela 4.5 – Variação de condutividade elétrica das diferentes cinzas produzidas até 2 min.

Características	CFM-IN	CFM-LIX	CCA-IN
Variação de condutividade (mS/cm)	-1,69 (\pm 0,01)	5,83 (\pm 0,01)	3,31 (\pm 0,06)
Variação de condutividade corrigida (mS/cm)	1,27 (\pm 0,06)	–	–

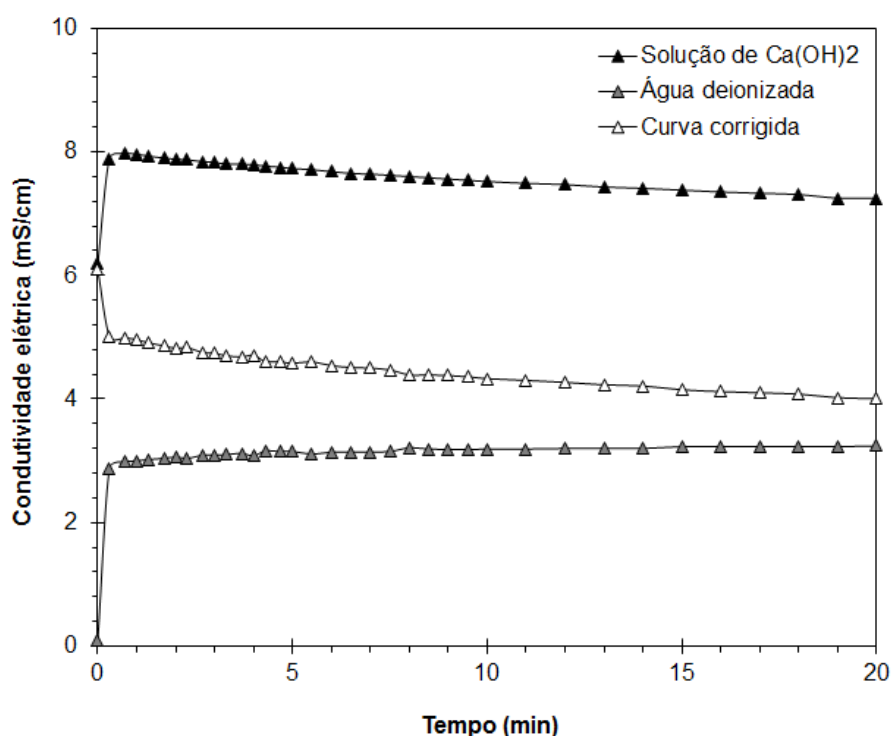


Figura 4.6 – Curvas de variação de condutividade elétrica da CFM-IN aos 20 min.

Diante das características pozolânicas apresentadas pela CFM-LIX, identificadas a partir dos distintos ensaios de caracterização, e fazendo-se uma análise comparativa com as características de outras cinzas da literatura tratadas quimicamente, pode-se concluir que a lixiviação com ácido cítrico proporcionou resultados tão eficientes quanto aos apresentados por outros tratamentos utilizando diferentes tipos de compostos químicos, como o ácido clorídrico (HCl) por exemplo, que é o principal produto utilizado para esse fim (REAL *et al.*, 1996; AFFANDI *et al.*, 2009; VAYGHAN *et al.*, 2013; CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2017). É importante ressaltar que a grande vantagem da utilização do ácido cítrico, para tal

aplicação, consiste na sua maior segurança de manipulação devido à sua baixa agressividade química, comparado a outros produtos químicos.

4.2 – ESTUDO DA HIDRATAÇÃO EM PASTAS

As Figuras 4.7-4.9 apresentam as curvas de fluxo de calor e o calor acumulado das pastas produzidas com a substituição parcial de 10, 20 e 30% (em massa) de cimento por CFM-IN, CFM-LIX e CCA-IN, respectivamente, em comparação com a pasta de referência. Com o intuito de melhor visualizar o efeito das cinzas na cinética de hidratação das pastas, as curvas foram calculadas com base na massa de materiais cimentícios.

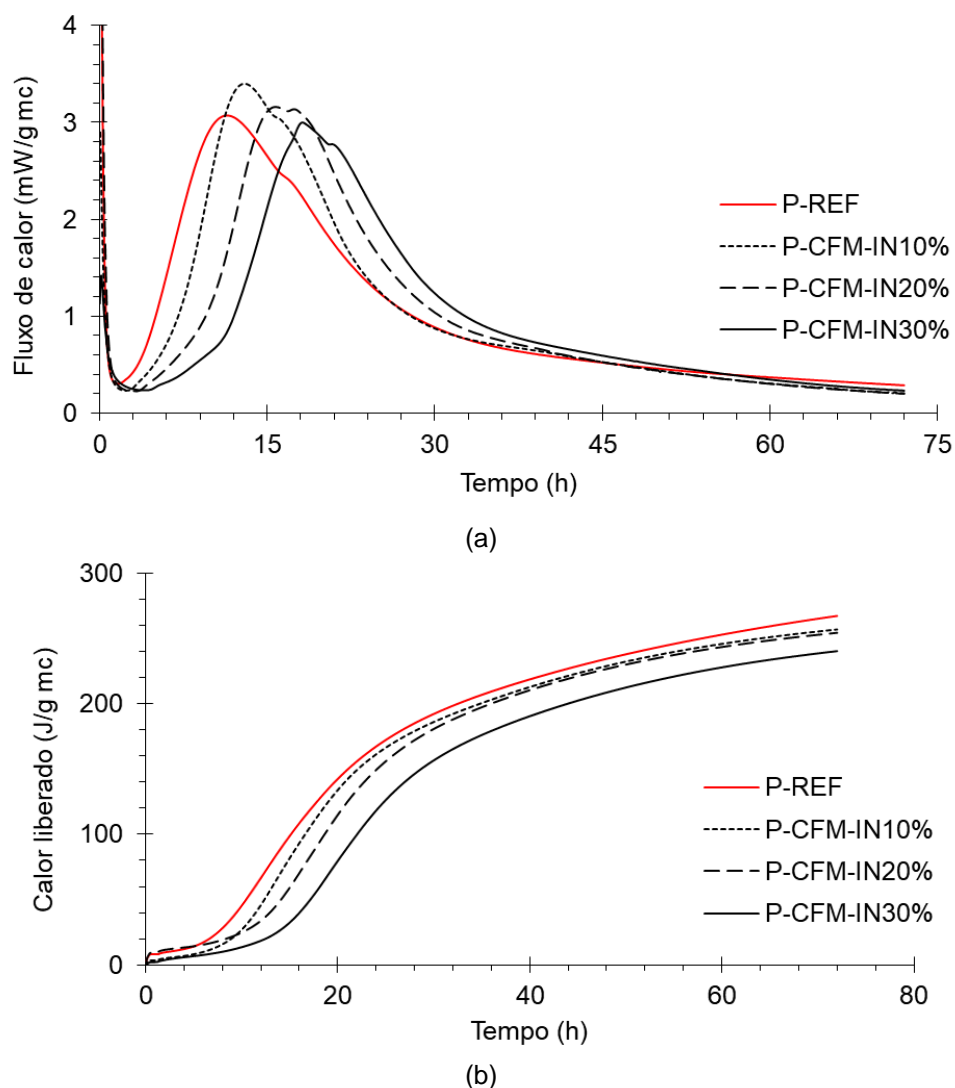


Figura 4.7 – Curvas de fluxo de calor (a) e de calor acumulado (b) das pastas com CFM-IN e de referência, relativas à massa de material cimentício.

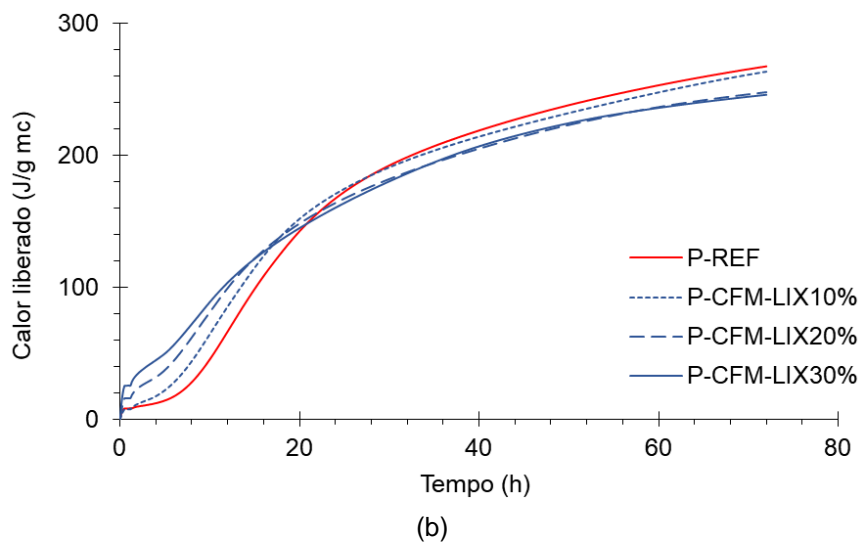
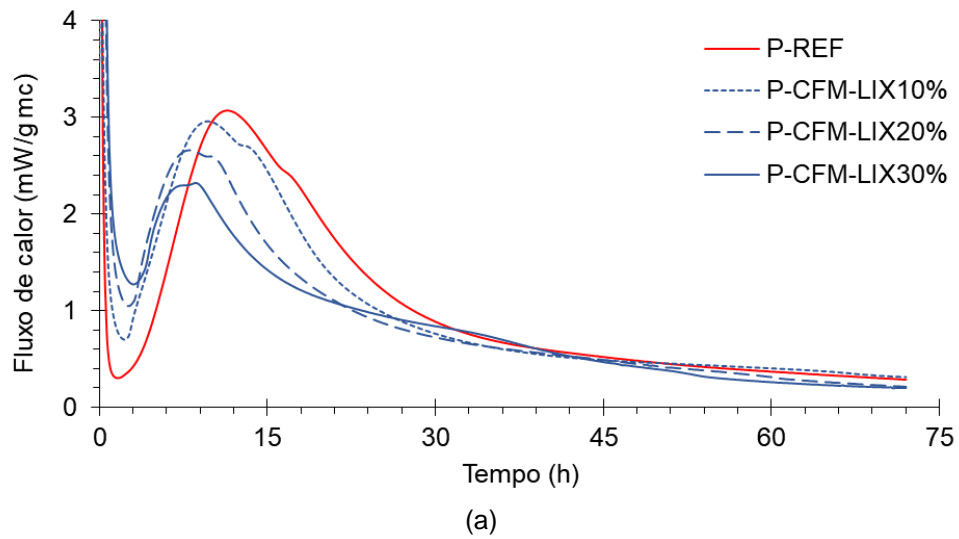


Figura 4.8 – Curvas de fluxo de calor (a) e de calor acumulado (b) das pastas com CFM-LIX e de referência, relativas à massa de material cimentício.

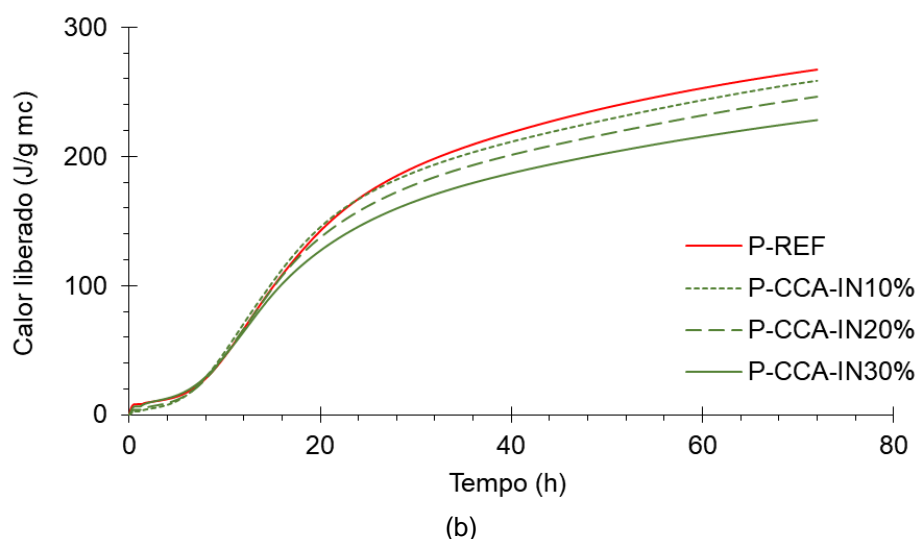
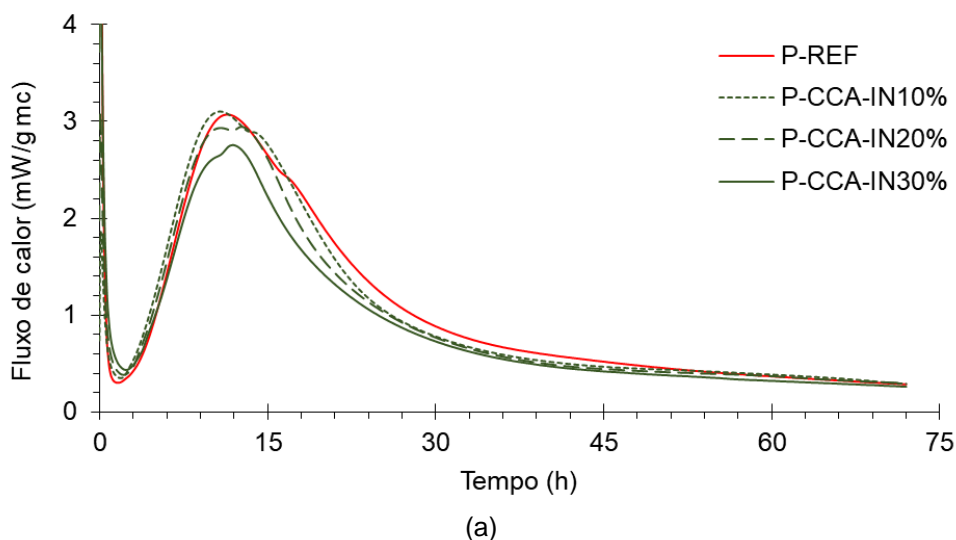


Figura 4.9 – Curvas de fluxo de calor (a) e de calor acumulado (b) das pastas com CCA-IN e de referência, relativas à massa de material cimentício.

De maneira geral, nota-se que todas as curvas de fluxo de calor, mostradas nas Figuras 4.7a-4.9a, apresentam três picos de evolução de calor. Um pico inicial, que está associado ao período de pré-indução das reações, que ocorre imediatamente após a mistura da água com o cimento, gerando uma rápida liberação do calor durante a dissolução de espécies iônicas e formação inicial de fase de etringita (LAGIER e KURTIS, 2007). Neste trabalho, o primeiro pico de hidratação não é discutido uma vez que a mistura entre os materiais cimentícios e água foi feita fora do calorímetro. Após o primeiro pico de fluxo de calor, a hidratação das pastas é caracterizada pelo período de dormência (ou período de indução, como também é conhecido), no qual a velocidade de hidratação é bastante baixa. É importante destacar, que a dormência possui duração variável e é influenciada pelos tipos de materiais empregados na mistura e a temperatura (MEHTA e MONTEIRO,

2014). Após o período de dormência, a liberação de calor e, conseqüentemente, a velocidade de reação aumentam e os produtos de hidratação dos grãos individuais entram em contato entre si, ocorrendo a pega (NEVILLE, 2015). Esse estágio é conhecido como período de aceleração. A taxa de liberação de calor alcança um segundo pico, que ocorre em uma determinada idade de hidratação de acordo com os materiais utilizados na mistura. Este pico corresponde tipicamente à hidratação do C_3S , que forma primeiro o C-S-H e portlandita (NEVILLE, 2015; BULLARD *et al.*, 2011). Após este pico, a velocidade de hidratação diminui por um longo período, sendo a difusão através dos poros dos produtos hidratados o fator de controle. Neste período pós-aceleração, ocorre uma retomada da velocidade de hidratação, resultando em um terceiro pico, que é tipicamente associado com a hidratação de C_3A , e à formação continuada de etringita (LAGIER e KURTIS, 2007).

Em todas as curvas de fluxo de calor das pastas de mesmo tipo (confeccionadas com CFM-IN, CFM-LIX ou CCA-IN), é possível notar uma queda do pico de aceleração à medida que se aumenta a proporção de cinza na mistura. Isso se deve ao efeito de diluição, pois a menor quantidade de cimento na mistura resulta na formação de menos produtos de hidratação nas idades iniciais (LAWRENCE *et al.*, 2003). Nessas curvas também é possível observar que o aumento do teor de substituição de cimento por cinza faz com que o terceiro pico de hidratação seja mais pronunciado, indicando que uma maior proporção de cinza na mistura cimentícia proporciona uma melhor hidratação do C_3A . Comportamento como este também é apresentado no estudo de Lagier e Kurtis (2007) utilizando pastas cimentícias produzidas com metacaulim.

Analisando as curvas de calor acumulado de todas as pastas produzidas, nota-se que o calor acumulado total das misturas de mesmo tipo é inversamente proporcional ao teor de substituição de cimento por cinza, o que permite confirmar, de acordo com estudos prévios, que a utilização de pozolanas reduz o calor liberado pelo sistema cimentício durante seu processo de hidratação (LAGIER e KURTIS, 2007; FREITAS, 2013; BARBOSA, 2018; ANDREÃO *et al.*, 2019). Isso se deve à velocidade mais lenta das reações pozolânicas comparada à das reações de hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014), porém, é também influenciado pelo efeito de diluição (BARBOSA, 2018).

Fazendo-se uma análise comparativa entre as curvas da Figura 4.7a, é possível observar que a duração do período de dormência consiste na principal

diferença entre elas. O período de dormência cresce expressivamente com o aumento do teor de substituição de cimento por CFM-IN. Este estágio da hidratação é finalizado com um tempo total de 3 h e 18 min para a P-REF; e 6 h, 8h 24 min e 10 h 18 min para as pastas confeccionadas com 10, 20 e 30% de cinza, respectivamente (Tabela 4.6). A diferença da duração desse estágio de hidratação, entre as pastas P-REF e P-CFM-IN30%, foi de aproximadamente 7 h. Isso influencia diretamente a idade de ocorrência do pico de aceleração, uma vez que esses parâmetros estão relacionados entre si. O pico de aceleração é identificado na P-REF na idade de 11 h 30 min, sendo somente alcançado na P-CFM-IN30% na idade de 18 h. De acordo com Barbosa (2018) e Andreão (2018), comportamento como esse pode estar associado à presença de óxidos metálicos contaminantes, tais como o K_2O e CaO ; alto teor de carbono; e baixa área de superfície específica do aditivo mineral empregado. Embora as pastas com CFM-IN tenham apresentado valor de fluxo de calor máximo semelhante ao da pasta de referência (3,1 mW/g), o calor acumulado total foi reduzido com o aumento do teor de cinza na mistura (267,3 J/g para a P-REF e 256,9, 254,4 e 240,3 J/g para as pastas com 10, 20 e 30% de CFM-IN, respectivamente), o que revela a ação do efeito de diluição nas pastas com cinza, que é mais pronunciado na P-CFM-IN30%.

Na Figura 4.8a observa-se que, ao contrário das curvas de fluxo de calor das misturas produzidas com CFM-IN, todas as pastas com CFM-LIX apresentaram fim do período de dormência (ou início do período de aceleração) mais precocemente que a referência (2 h 30 min para a P-CFM-LIX10%, 3 h para a P-CFM-LIX20% e 3 h 54 min para a P-CFM-LIX30%). Os picos de aceleração das misturas com 10, 20 e 30% de substituição de cimento por CFM-LIX ocorreram nas idades de 10, 8, e 7 h, respectivamente (Tabela 4.6), indicando que este tempo foi reduzido com o aumento da proporção de cinza na mistura. Com isso, tem-se que o pico de aceleração correspondente à curva calorimétrica da P-CFM-LIX30% foi adiantado de 4 h 30 min em relação ao da referência. De acordo com Scrivener *et al.* (2015), este tipo de comportamento está associado à elevada superfície específica do aditivo mineral, que auxilia no desenvolvimento das reações de hidratação, devido ao seu maior potencial para precipitação de hidratos (maior efeito de nucleação heterogênea). Este comportamento também pode ser observado nas curvas de calor acumulado total da Figura 4.8b, que indicou que até aproximadamente 20 h de hidratação as pastas com CFM-LIX apresentaram maior calor acumulado que a P-REF. É

importante destacar, ainda, que o fluxo de calor máximo das pastas produzidas com substituição de 10, 20 e 30% de CFM-LIX diminuiu consideravelmente com o aumento do teor de cinza (3,0, 2,7 e 2,3 mW/g, respectivamente), destacando o efeito de diluição. O calor acumulado total da P-CFM-LIX10% (263,275 J/g) foi próximo ao da referência (267,3 J/g) e consideravelmente maior que o das pastas confeccionadas com 20 e 30% de CFM-LIX (247,7 e 245,7 J/g, respectivamente), sendo estes valores próximos entre si. Portanto, as diferenças na cinética de hidratação das pastas confeccionadas com essas cinzas foram mais expressivas na P-CFM-LIX20% e na P-CFM-LIX30%, em relação à referência.

Das curvas de fluxo de calor da Figura 4.9a denota-se que os períodos de dormência das pastas produzidas com CCA-IN foram aproximadamente iguais ao da pasta de referência. Entretanto, essas misturas apresentaram tempos de ocorrência do pico de aceleração menores que os da P-REF, evidenciando a reatividade da CCA-IN, que foi mais pronunciada na P-CCA-IN30%, pois apresentou menor idade de ocorrência de tal pico, em relação às demais misturas. O efeito da adição de CCA-IN pode ser verificado pela análise do calor acumulado total (258,7, 246,3 e 228,2 J/g para as pastas produzidas com 10, 20 e 30% de CCA-IN, respectivamente), que foi expressivamente reduzido à medida que se aumentou o teor de cinza na mistura.

Tabela 4.6 – Dados do fluxo de calor e calor acumulado das diferentes misturas, relativo à massa de material cimentício.

Mistura	Fim do período de dormência (h:min)	Tempo do segundo pico (h:min)	Tempo do terceiro pico (h:min)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	Calor acumulado total até 72 h (J/g)
P-REF	03:18	11:30	17:00	3,1	267,3
P-CFM-IN10%	06:00	13:00	16:00	3,4	256,9
P-CFM-IN20%	08:24	16:00	18:00	3,2	254,4
P-CFM-IN30%	10:18	18:00	21:00	3,0	240,3
P-CFM-LIX10%	02:30	10:00	13:30	3,0	263,3
P-CFM-LIX20%	03:00	08:00	10:00	2,7	247,7
P-CFM-LIX30%	03:54	07:00	8:30	2,3	245,7
P-CCA-IN10%	03:06	10:30	14:00	3,1	258,7
P-CCA-IN20%	03:06	10:30	13:00	2,9	246,3
P-CCA-IN30%	03:30	10:00	12:00	2,8	228,2

Portanto, esses resultados de hidratação confirmam o caráter pozolânico das diferentes cinzas produzidas, destacando a elevada pozolanicidade da CFM-LIX, determinada previamente pelos ensaios de caracterização.

4.3 – APLICAÇÃO EM ARGAMASSAS

4.3.1 – DESENVOLVIMENTO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

As Figuras 4.10-4.12 apresentam as curvas de desenvolvimento da resistência à compressão no tempo (3, 7, 28 e 56 dias de cura) das argamassas produzidas com a substituição parcial de 10, 20 e 30% (em massa) de cimento por CFM-IN, CFM-LIX e CCA-IN, respectivamente, em comparação com a argamassa de referência.

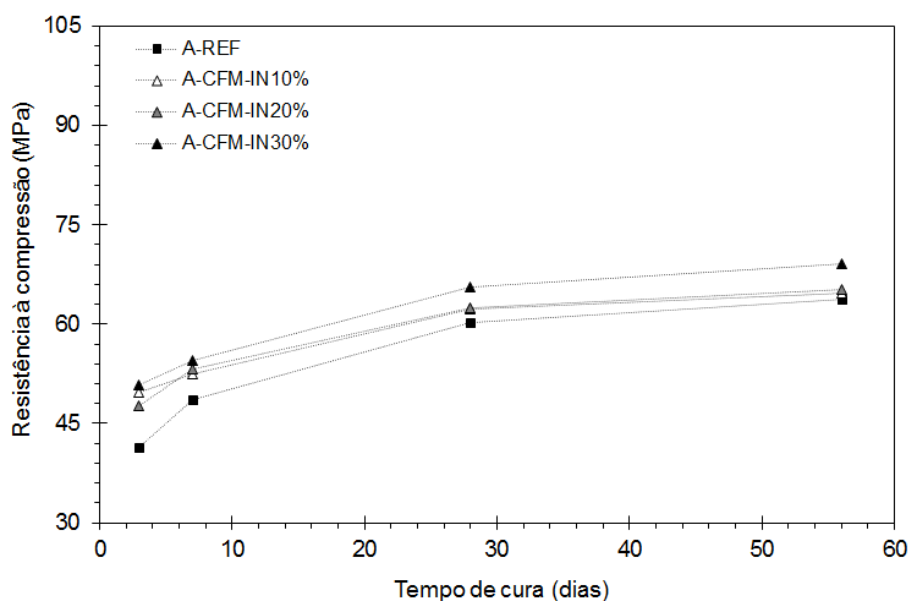


Figura 4.10 – Resistência à compressão das argamassas produzidas CFM-IN e da argamassa de referência aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura.

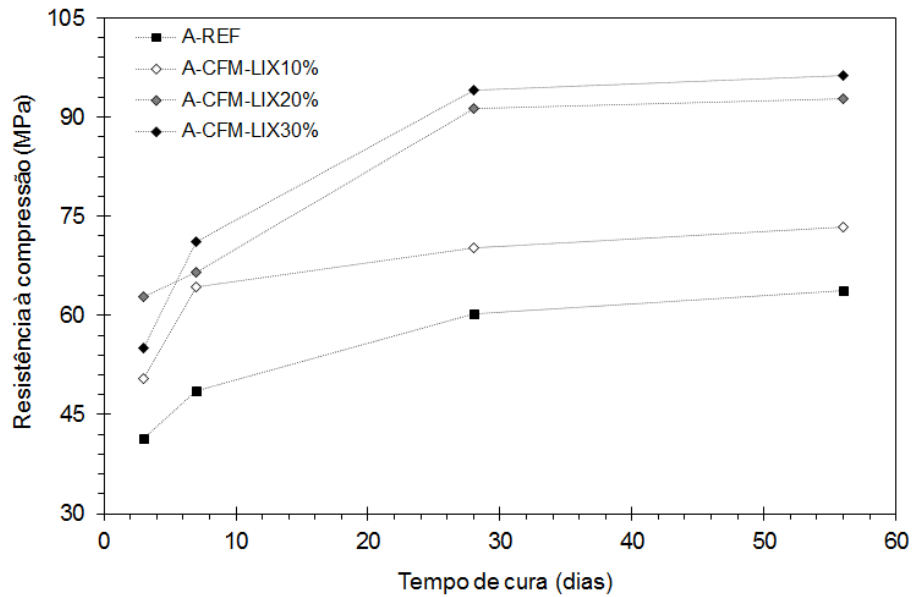


Figura 4.11 – Resistência à compressão das argamassas produzidas CFM-LIX e da argamassa de referência aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura.

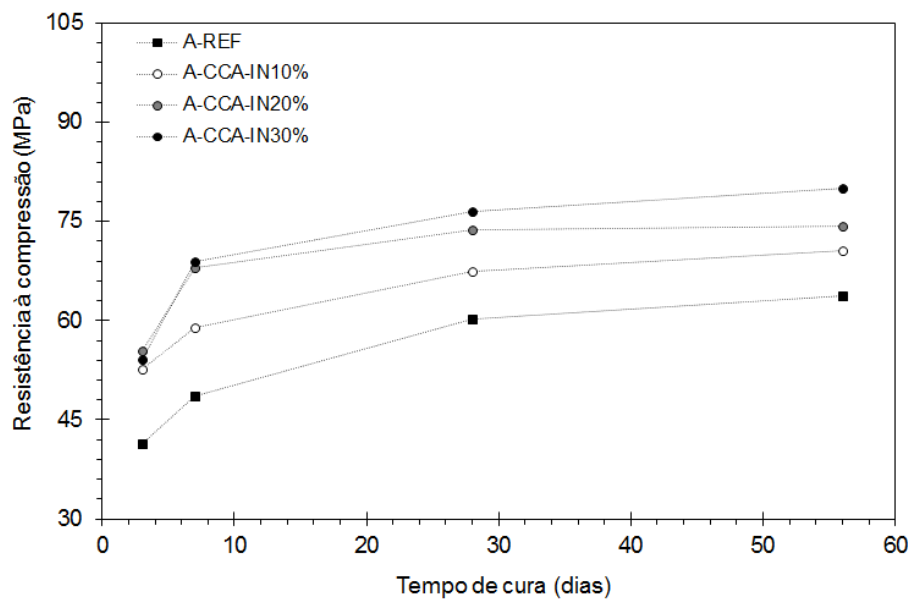


Figura 4.12 – Resistência à compressão das argamassas produzidas CCA-IN e da argamassa de referência aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura.

A análise de variância, juntamente com o teste de médias de Tukey revelou que todas as argamassas apresentaram um aumento contínuo de resistência à compressão com o tempo de cura, conforme esperado. Inicialmente, aos 3 dias de cura, somente a resistência da A-CFM-IN20% não apresentou diferença significativa em relação à referência que, por sua vez, teve valor de resistência inferior ao das demais argamassas, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). A alta resistência de tais produtos cimentícios, já nas idades iniciais, pode estar associada à

reatividade das cinzas pozolânicas empregadas, em combinação aos efeitos físicos proporcionados por suas características físicas, viabilizando assim, uma melhor hidratação da matriz cimentícia. De maneira geral, também foi possível observar que não houve diferença significativa na resistência à compressão de todas as amostras de argamassa curadas aos 28 e aos 56 dias.

Observa-se na Figura 4.10, que após 7 dias de cura, as diferenças entre a resistência mecânica das amostras confeccionadas com CFM-IN não foram significativas entre si e em comparação com a da argamassa de referência, para a mesma idade de cura, de acordo com a ANOVA. Isso revelou que os teores de substituição empregados não influenciaram na manutenção de tal propriedade. Estes resultados concordaram com as características pozolânicas da CFM-IN, indicando que é possível a substituição do cimento pela CFM-IN mantendo-se o comportamento mecânico. É muito provável que as reações entre as fases ativas dessa cinza com a portlandita sejam as principais responsáveis por manter o comportamento mecânico das argamassas o mesmo da referência. Esses efeitos, portanto, sobrepujaram-se ao efeito de diluição.

O ganho de resistência mecânica proporcionado pela substituição de cimento por CFM-LIX nas misturas de argamassa é evidente na Figura 4.11, em relação à referência, em todas as idades de cura. Essa característica é expressivamente melhorada à medida que se aumenta a proporção de cinza na mistura. O alto desempenho mecânico de tais misturas verifica a elevada atividade pozolânica dessa cinza. Além disso, é possível notar que a resistência à compressão da A-CFM-LIX30% é ligeiramente inferior à da A-CFM-LIX20% (cerca de 12%) e ligeiramente superior à da A-CFM-LIX10% (cerca de 9%) aos 3 dias de cura. A partir de 7 dias a A-CFM-LIX30% apresentou maior ganho de resistência no tempo que as demais argamassas. Entretanto, os resultados aos 28 e 56 dias indicaram que as argamassas A-CFM-LIX20% e A-CFM-LIX30% não foram significativamente diferente entre si, de acordo com as análises estatísticas ($p < 0,05$). O valor de resistência dessas misturas, aos 28 dias, foi de aproximadamente 25% e 35% superior ao das argamassas A-CFM-LIX10% e A-REF, respectivamente.

Na Figura 4.12 é possível observar que, assim como as argamassas com CFM-LIX, as argamassas com CCA-IN apresentaram maior resistência mecânica que a referência, para todas as idades de cura. Até 3 dias de cura, a resistência das misturas produzidas com CCA-IN não foi significativamente diferente entre si. Até 28

dias de cura, a diferença entre as resistências das argamassas A-CCA-IN20% e A-CCA-IN30% continuaram não sendo significativas entre si. Dessa forma, o desempenho mecânico da A-CCA-IN30% foi da ordem de 21 e 12% maior que o das argamassas P-REF e A-CCA-IN10%, respectivamente. Este comportamento se manteve nas amostras curadas até 56 dias. Dessa forma, o bom desempenho mecânico das amostras com CCA-IN confirmam estudos prévios a esse respeito (KANG *et al.*, 2019; RIGH *et al.*, 2014; CORDEIRO *et al.*, 2012).

A Figura 4.13 mostra os valores médios de resistência à compressão de todas as argamassas produzidas aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura. Observa-se que as argamassas produzidas com CFM-IN apresentaram menor valor de resistência à compressão do que a das demais misturas produzidas com CFM-LIX e CCA-IN, de acordo com o teste de Tukey. Nota-se também o elevado desempenho mecânico das argamassas com 20 e 30% de CFM-LIX em comparação com as demais argamassas. O valor médio da resistência de dessas misturas foi cerca de 35%, 30% e 18% maior que o da A-REF, da A-CFM-IN30% e da A-CCA-IN30%, respectivamente. A alta pozolanicidade da CFM-LIX, previamente identificada a partir dos ensaios de caracterização, proporcionou uma melhor hidratação da pasta, conforme observado nas análises calorimétricas; e viabilizou produtos cimentícios com menor quantidade de poros, que resultou em aumento de resistência mecânica.

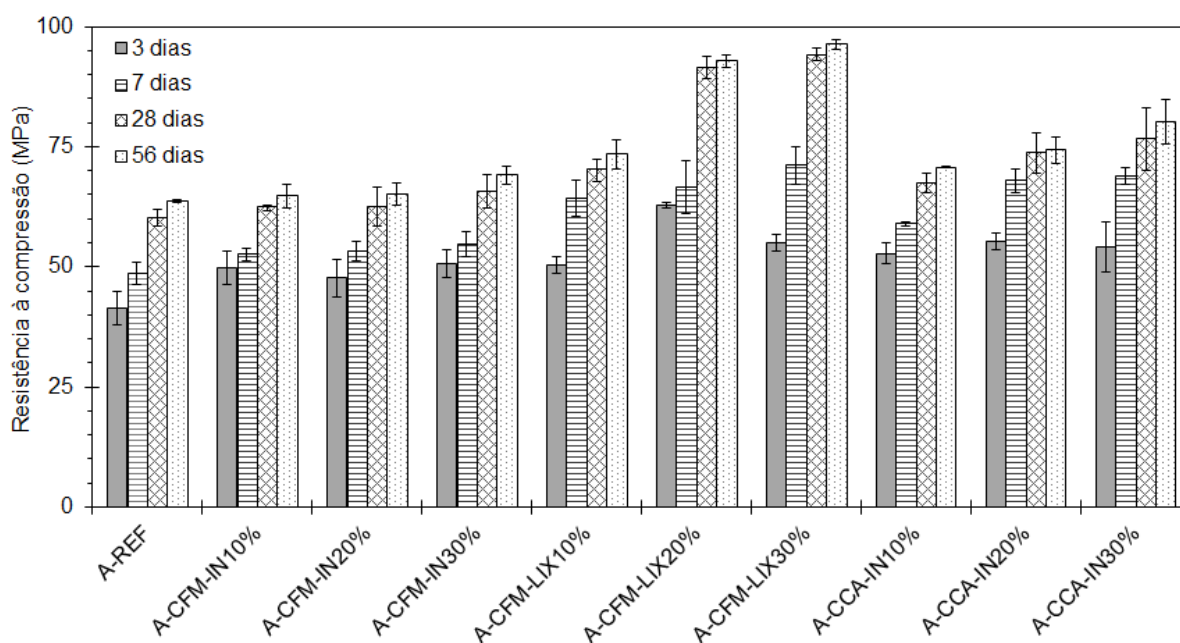


Figura 4.13 – Resistência à compressão das diferentes argamassa produzidas.

4.3.2 – DURABILIDADE FRENTE AO ATAQUE POR ÁCIDO SULFÚRICO

A Figura 4.14 apresenta as curvas de variação de massa em função do tempo de exposição ao ataque ácido. É possível observar que todas as argamassas imersas na solução de H_2SO_4 (5% em volume) apresentaram perda de massa contínua em função do período de imersão, e que já no primeiro dia de ataque foi identificado considerável nível de degradação. Conforme mencionado anteriormente, esse tipo de ataque aos produtos cimentícios está, de maneira geral, associado à reação com o hidróxido de cálcio proveniente das reações de hidratação do cimento, gerando sulfato de cálcio (vulgarmente denominado gesso). Essas reações se processam nas camadas mais externas do corpo de prova devido ao contato direto com o agente agressivo, onde uma camada espessa do gesso formado fica depositada (Figura 4.15). Enquanto o ataque químico continua, a camada de gesso precipitada é facilmente lixiviada, resultando em uma considerável perda de massa.

Na Figura 4.14, é possível notar que até os primeiros 4 dias de ataque todas as amostras de argamassa apresentaram aproximadamente o mesmo nível de degradação. Após essa idade, a A-CFM-LIX30% apresentou menor perda de massa, em relação às demais argamassas produzidas. Observa-se também que o valor da perda de massa da A-CCA-IN20% foi maior do que a das demais argamassas, após 12 dias de exposição.

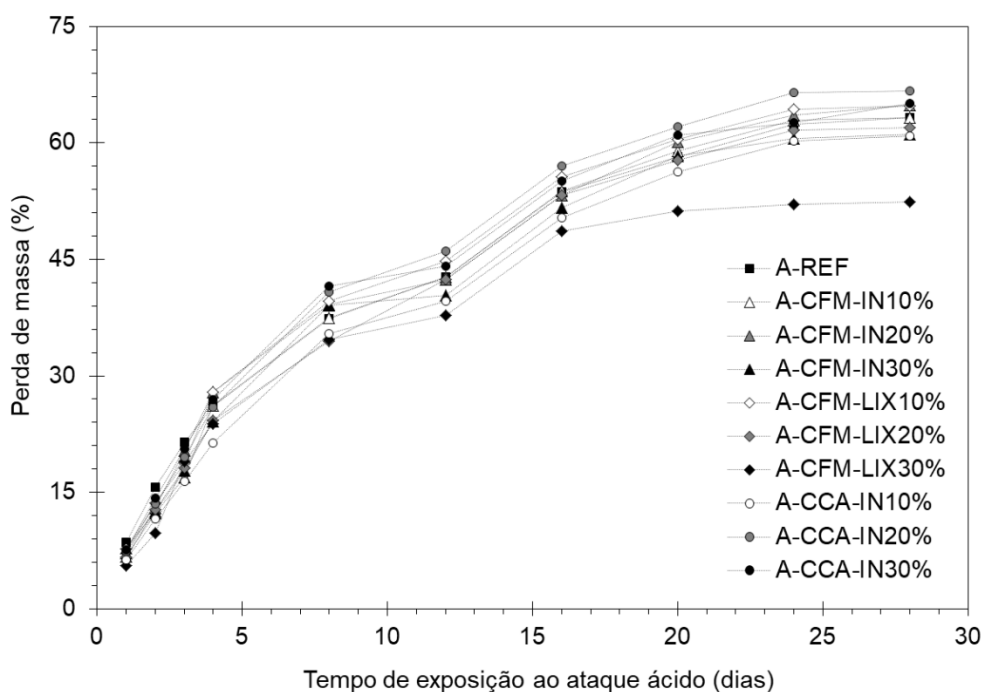


Figura 4.14 – Curvas de variação de massa obtidas a partir do ensaio de ataque ácido das diferentes argamassa produzidas.



Figura 4.15 – Detalhe da camada de sulfato de cálcio sobre os corpos de prova de argamassa

A Figura 4.16 mostra o valor percentual médio da perda de massa das argamassas submetidas aos 28 dias de ataque com H_2SO_4 . Nota-se que a perda de massa total da A-REF foi aproximadamente 17% maior que a da A-CFM-LIX30% e 5% menor que a da A-CCA-IN20%. As amostras de A-CFM-LIX10% e as argamassas com CFM-IN (todos os teores) e com 10 e 30% de CCA-IN não apresentaram diferenças significativas de perda de massa em relação à referência.

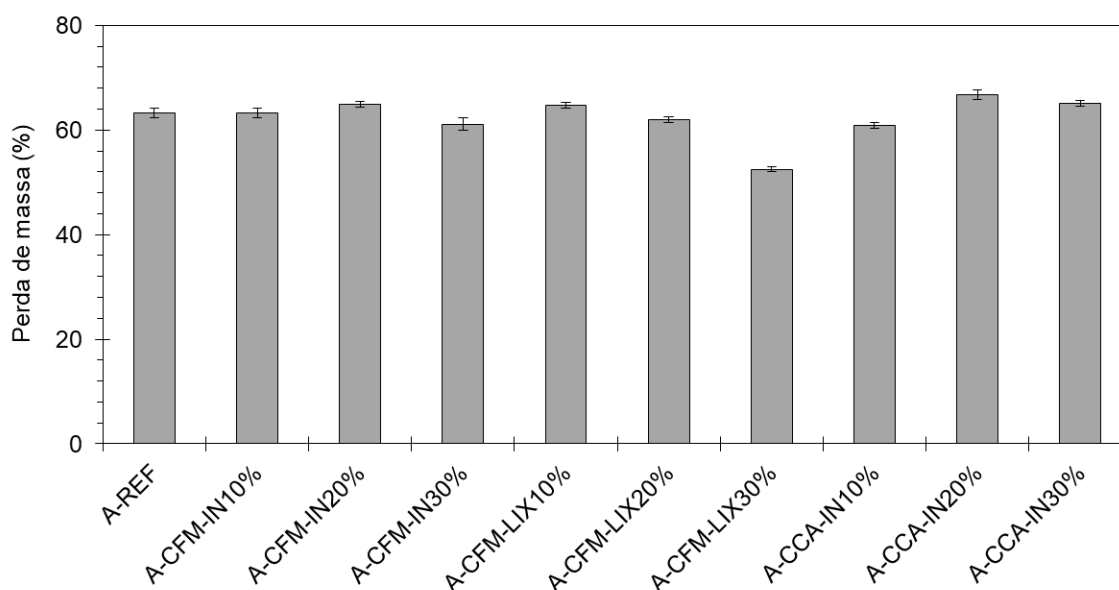


Figura 4.16 – Valores percentuais de variação de massa das misturas de argamassa aos 28 dias de ataque ácido.

Em relação às amostras de mesmo tipo, foi possível concluir que a A-CFM-IN30% perdeu menos massa do que as argamassas com 10 e 20% de substituição de CFM-IN. Esse comportamento também foi observado nas argamassas com CFM-

LIX. Entretanto, nas amostras com CCA-IN, observou-se que a A-CCA-IN10% foi mais resistente ao ataque ácido do que as demais argamassas deste tipo e, conseqüentemente, foi a que apresentou menor perda de massa.

A Figura 4.17 apresenta o aspecto físico da argamassa de referência e das argamassas com CFM-IN antes e após o ataque ácido. Nota-se que as dimensões dos corpos de prova das argamassas confeccionadas com cinza foram idênticas às da referência; e que à medida que se aumentou o teor de cinza na mistura maior foi a perda da forma original.

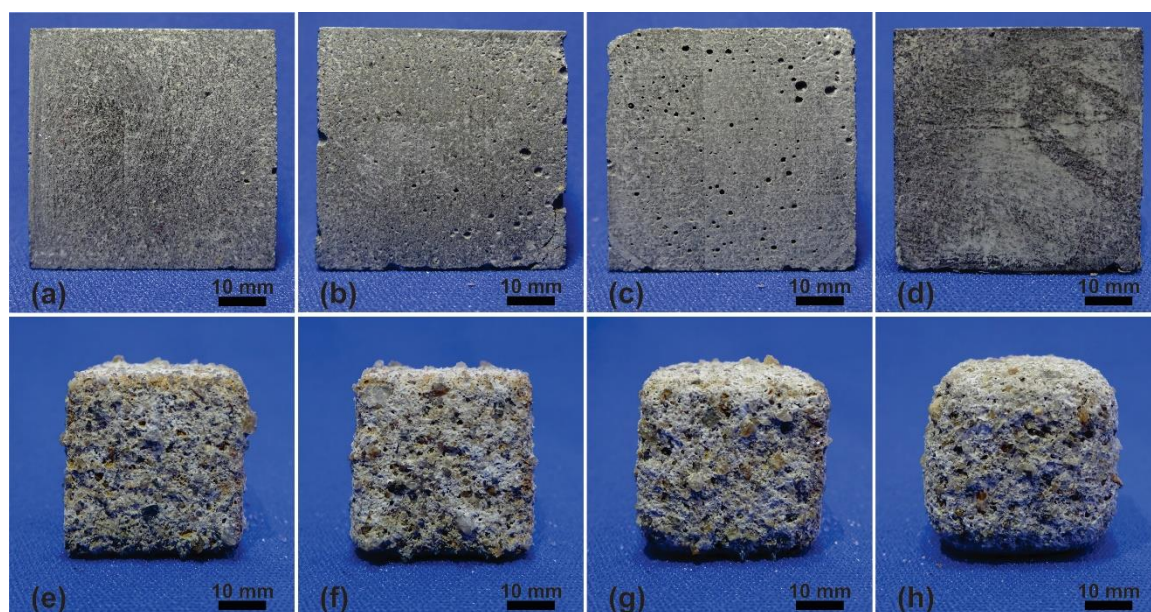


Figura 4.17 – Aspecto físico das argamassas A-REF (a; e), A-CFM-IN10% (b; f), A-CFM-IN20% (c; d), A-CFM-IN30% (d; h) antes e após o ataque ácido.

Na Figura 4.18 são mostrados os corpos de prova da argamassa de referência e das argamassas com CFM-LIX antes e após o ataque ácido. Neste caso, é evidente que a degradação por ataque ácido foi menos intensa na A-CFM-LIX30%, uma vez que a diferença entre as dimensões do corpo de prova, antes e após o ataque ácido, foi menor nessa argamassa, em comparação com as demais.

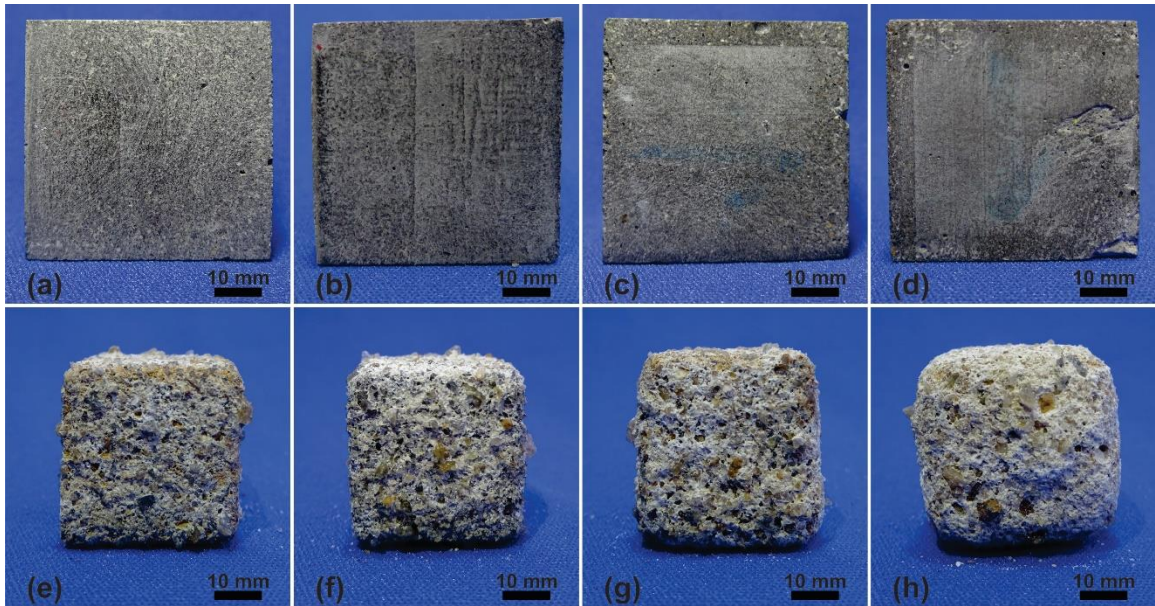


Figura 4.18 – Aspecto físico das argamassas A-REF (a; e), A-CFM-LIX10% (b; f), A-CFM-LIX20% (c; d), A-CFM-LIX30% (d; h) antes e após o ataque ácido.

A Figura 4.19 mostra o aspecto físico dos corpos de prova da referência e das argamassas com CCA-IN antes e após o ataque ácido. Nota-se que a variação das dimensões das argamassas produzidas com CCA-IN, após o ataque ácido, foi similar à da argamassa de referência.

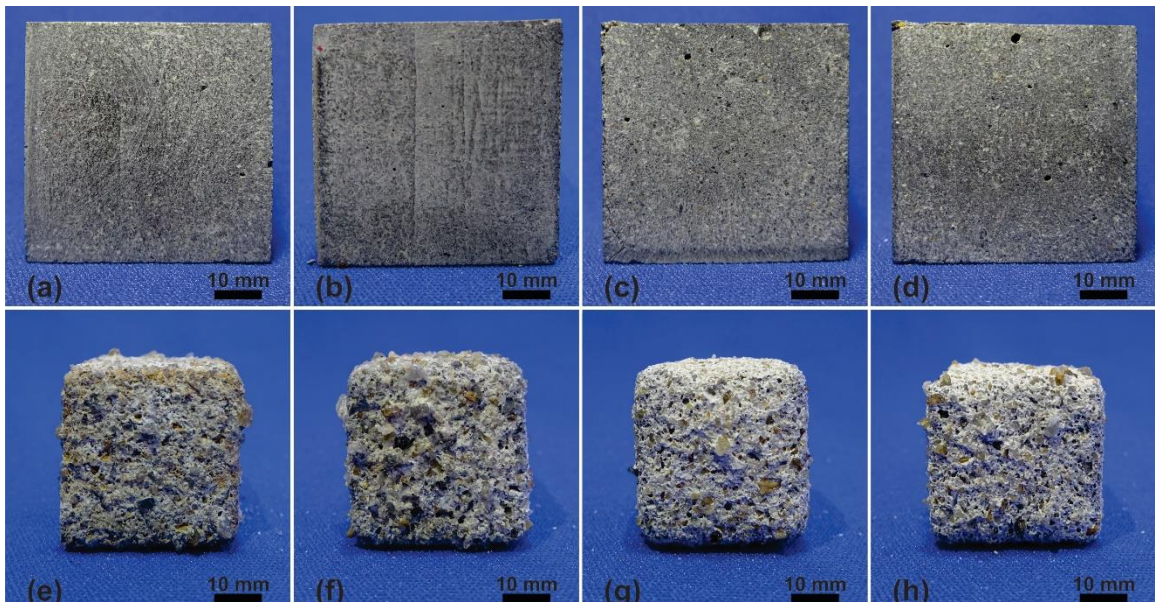


Figura 4.19 – Aspecto físico das argamassas A-REF (a; e), A-CCA-IN10% (b; f), A-CCA-IN20% (c; d), A-CCA-IN30% (d; h) antes e após o ataque ácido.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam, respectivamente, a absorção de água total e o índice de vazios das diferentes argamassas produzidas, antes e após o ataque ácido. Em relação aos resultados obtidos antes do ataque, foi possível observar que, de maneira geral, todos os corpos de prova das argamassas com cinza absorveram menos água que a referência. Isso confirma as conclusões tomadas em estudos anteriores a respeito de uma matriz cimentícia com menos poros, o que dificulta a entrada de água e o transporte de íons alcalinos e hidroxílicos e de agentes agressivos (ADESANYA e RAHEEM, 2010; BOROSNYÓI, 2016).

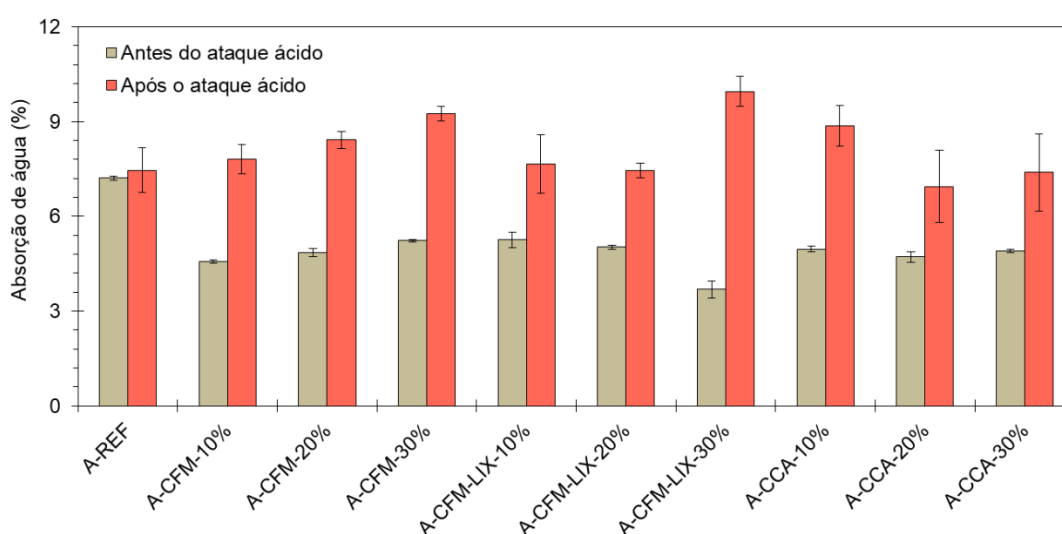


Figura 4.20 – Valores percentuais de absorção de água das diferentes argamassas produzidas, antes e após o ataque ácido.

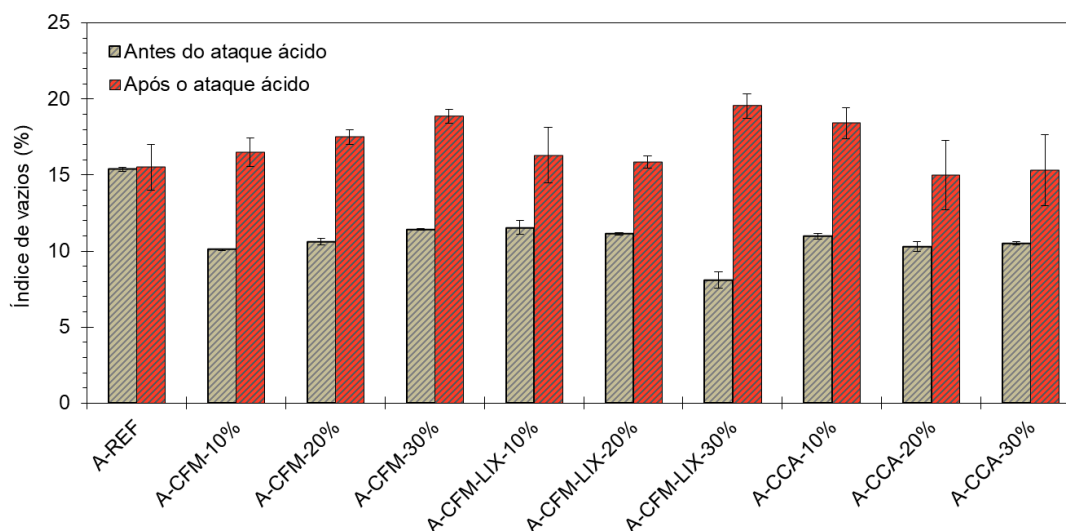


Figura 4.21 – Índices de vazios das diferentes argamassas produzidas, antes e após o ataque ácido.

Em relação às misturas com CFM-IN, a análise estatística revelou que somente houve diferenças significativas entre os valores de absorção de água das argamassas A-CFM-IN10% e A-CFM-IN30%, indicando que esta foi ligeiramente maior que aquela. A absorção média da A-CFM-IN10% foi cerca de 37% menor que a da A-REF. A absorção das argamassas produzidas com CCA-IN não foi estatisticamente alterada com o aumento da proporção de cinza na mistura. Neste caso, essas argamassas apresentaram valor de absorção em torno de 32% superior ao da argamassa de referência. Além disso, o teste de médias de Tukey indicou que a A-CFM-LIX30% foi a mistura que apresentou menor absorção de água (ou menor porosidade) em relação às demais, ao nível de 5% de probabilidade. O valor de absorção de água dessa mistura foi, portanto, cerca de 27 e 50% menor que os valores encontrados para as amostras produzidas com 10 e 20% de CFM-LIX e para a A-REF, respectivamente. Tais comportamentos também podem ser observados, tomando-se como base os resultados de índice de vazios.

Após o ataque ácido, nota-se que o valor médio de absorção da A-REF permaneceu praticamente constante, enquanto o das argamassas misturadas com cinza apresentou considerável aumento da absorção de água. Levando-se em consideração o índice de vazios, pode-se dizer que a quantidade de poros presente na A-REF permaneceu constante, após o ataque, e aumentou nas demais argamassas. Contudo, a partir da análise de variância em conjunto com o teste de Tukey ($p < 0,05$) é possível concluir que apenas a argamassa A-CFM-LIX30% apresentou diferenças significativas em relação à referência. O valor médio da absorção de água (pós-ataque) da A-CFM-LIX30% foi igual a 33% superior ao da P-REF, aproximadamente.

Na Figura 4.22 é indicado o percentual da variação da absorção de água e do índice de vazios após o ataque ácido. Observa-se que a P-REF e a A-CFM-LIX30% foram as argamassas que apresentaram o menor e o maior valor correspondentes a tais parâmetros, em relação às demais misturas de argamassa. O valor percentual da variação da absorção de água e do índice de vazios após o ataque ácido foi abaixo de 50% para as argamassas A-CFM-LIX10%, A-CFM-LIX20%, A-CCA-IN20% e A-CCA-IN30%, além da P-REF.

Pode-se dizer, portanto, que a diferença entre o comportamento desempenhado pela A-REF e o das demais argamassas com cinza pode estar associada ao tipo de reação de degradação ocorrido. Supõe-se que na A-REF

houve grande concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que serviu como produto principal para as reações de degradação, e que o seu consumo não resultou no crescimento da quantidade de poros. Contudo, nas argamassas com cinza, em especial, na A-CFM-LIX30%, supõe-se que a concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi consideravelmente menor devido ao processamento das reações pozolânicas, tornando o C-S-H, que é o principal componente da matriz, o produto principal para as reações de degradação. Neste caso, o ataque ácido atua na descalcificação do C-S-H, gerando maiores quantidade de poros, conforme abordado anteriormente.

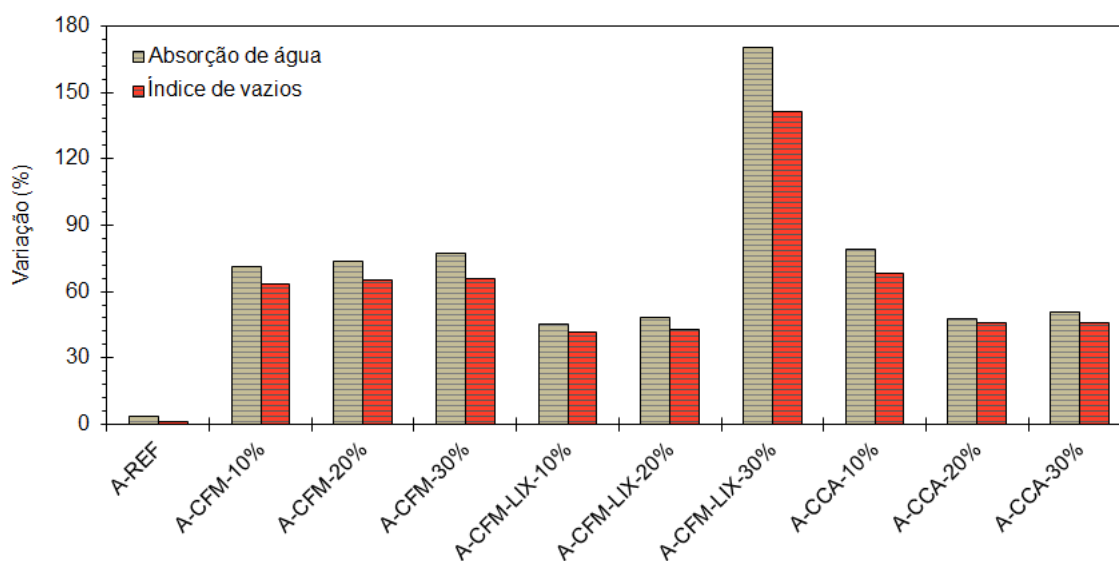


Figura 4.22 – Percentual de variação da absorção de água total e do índices de vazios das diferentes argamassas produzidas, após o ataque ácido.

Na Figura 4.23 são apresentados os resultados de resistência à compressão de todas as misturas de argamassa submetidas ao ataque ácido em comparação com as argamassas curadas até 56 dias e na Figura 4.24 são indicados os percentuais de perda de resistência após o ataque.

Por meio da análise estatística dos resultados de resistência à compressão pós-ataque, pode-se verificar que apenas a resistência das argamassas A-CFM-IN30% e A-CFM-LIX30% foi menor do que a da referência. Entretanto, não houve diferenças significativas entre esta e as demais argamassas submetidas ao ataque ácido, ao nível de 5% de probabilidade.

Na Figura 4.24 é possível notar que a A-CFM-LIX30% e a A-CFM-IN30% foram as argamassas que apresentaram maior perda de resistência (cerca de 70 e 79% de perda, respectivamente). Isso está de acordo com os resultados de

absorção de água e índice de vazios apresentados anteriormente, no qual indicou uma maior proporção de poros nessas misturas, provocadas pelo ataque ácido, gerando produtos cimentícios mais frágeis. Esses resultados revelaram também que a A-REF, a A-CFM-IN10%, a A-CFM-LIX10% e a A-CCA-IN20% foram as argamassas que apresentaram menor perda de resistência pós-ataque (menor de 50%).

Observa-se também que o comportamento de perda de resistência das argamassas submetidas ao ataque ácido varia de acordo com o tipo da cinza empregada, uma vez que, para CFM não são indicados teores de substituição maiores que 10%, enquanto que para CCA, teores de substituição maiores que 10% (até 30% de substituição) podem ser mais vantajosos em termos do ganho de desempenho mecânico.

Portanto, pode-se concluir que o uso de pozolanas de elevada reatividade nem sempre garante melhora na durabilidade dos produtos cimentícios, devido ao consumo dos álcalis e do Ca(OH)_2 presente na matriz cimentícia, que servem como agentes passivadores do processo de degradação química.

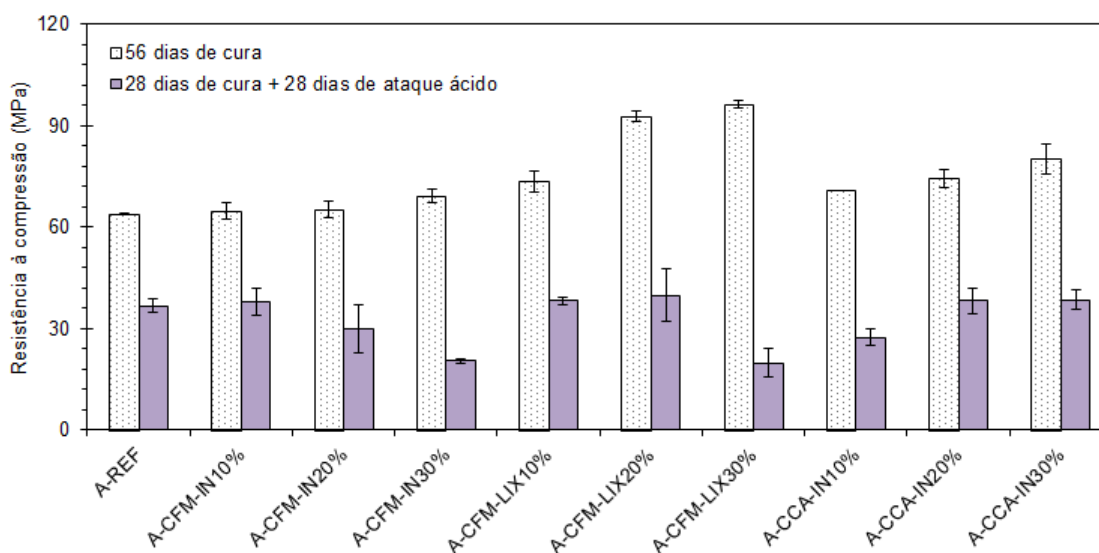


Figura 4.23 – Resistência à compressão das diferentes argamassas produzidas após 28 dias de ataque ácido em comparação com as argamassas curadas até 56 dias.

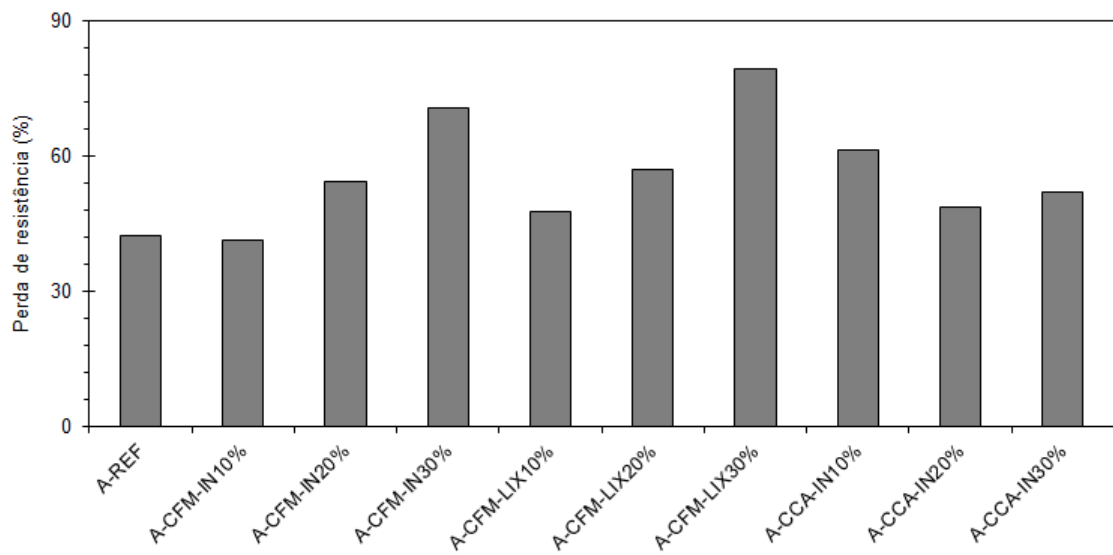


Figura 4.24 – Percentual de perda de resistência à compressão das diferentes argamassas produzidas após o ataque ácido.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais do presente trabalho é possível tomar as seguintes conclusões:

- De maneira geral, as cinzas da folha de milho e da casca de arroz, obtidas por meio dos distintos métodos de beneficiamento empregados, apresentaram desempenho adequado à sua aplicação como pozolana. Em função do tipo de material e do processo de produção, particularidades foram observadas na caracterização de cada material e nos estudos conduzidos em pastas e argamassas, no que diz respeito à substituição parcial de cimento Portland por essas cinzas.
- O pré-tratamento das folhas de milho antes da etapa de calcinação proporcionou à CFM expressivo aumento do teor de SiO_2 , redução da concentração de óxidos metálicos contaminantes, redução da perda ao fogo, remoção de contaminantes cristalinos provenientes do solo. Além disso, em comparação com as demais cinzas, a CFM-LIX apresentou maior área superficial específica, maior fração solúvel e maior atividade pozolânica por condutividade elétrica.
- Por meio dos ensaios de calorimetria isotérmica foi possível observar que o uso das diferentes cinzas produzidas nas pastas cimentícias resultou em mudanças na cinética de hidratação e liberação de calor. Devido ao elevado teor de K_2O e CaO , maior perda ao fogo e menor superfície específica, a CFM-IN prolongou o período de dormência das pastas à medida que se aumentou o teor de cinza na mistura. No caso das misturas com cinzas de maior reatividade (CFM-LIX e CCA-IN), houve um aceleração da cinética de hidratação como consequência também dos efeitos de nucleação heterogênea e reações pozolânicas. Tanto nas pastas com CFM-LIX como nas pastas com CCA-IN houve um adiantamento do pico de aceleração das curvas de fluxo de calor, que foi intensificado com o aumento da proporção de cinza na mistura.

- Todas as amostras de argamassa produzidas com cinza apresentaram menor absorção de água que a referência, indicando, de maneira geral, um refinamento da estrutura de poros de tais produtos cimentícios. Entretanto, aos 28 dias de cura, a resistência à compressão das argamassas produzidas com CFM-IN não apresentou diferenças significativas, ao nível de 5% de probabilidade, em relação à referência, independentemente do teor de substituição de cinza empregado. Isso pode estar principalmente relacionado com a baixa superfície específica e o menor teor de SiO₂ amorfo da CFM-IN em relação as demais cinzas produzidas. Todas as misturas produzidas com CFM-LIX e CCA-IN tiveram valores de resistência (aos 28 dias de cura) superiores ao da referência o que ressalta a viabilidade de uso de tais cinzas como pozolana, para teores de substituição até 30%.
- Dentre as amostras de argamassa submetidas ao ataque por H₂SO₄, foi possível notar que as argamassas A-CFM-LIX30% e A-CCA-IN20% foram as que apresentaram menor e maior perda de massa, respectivamente. A perda de massa das demais argamassas não foi significativamente diferente em relação à referência, ao nível de 5% de probabilidade. Após o ataque ácido, o valor médio de absorção da argamassa de referência permaneceu praticamente constante, enquanto o das argamassas misturadas com cinza indicou considerável aumento da absorção de água. Desses resultados, pode-se concluir que a A-CFM-LIX30% apresentou maior quantidade de poros do que a referência que, conseqüentemente, resultou em maior perda de resistência mecânica. Comparando-se os resultados de resistência à compressão aos 56 dias de cura e após o ataque ácido (28 dias de cura mais 28 dias de ataque ácido) é possível observar que todas as argamassas apresentaram considerável perda de resistência mecânica. No entanto, maior perda de resistência foi identificada nas misturas A-CFM-LIX30% e A-CFM-IN30% (cerca de 70 e 79% de perda, respectivamente). Portanto, o uso da CFM resultou na redução da durabilidade das argamassas frente ao ataque ácido, principalmente para teores de substituição acima de 20% da massa de cimento. A adição de CCA-IN nas misturas cimentícias também gerou produtos de baixa durabilidade. Neste caso, as amostras de argamassa com 10% de CCA-IN apresentaram menor resistência mecânica pós-ataque ácido.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As cinzas da folha de milho foram adequadas ao uso como pozolana, porém, conforme abordado anteriormente, os estudos a esse respeito ainda são bastante incipientes na literatura. Dessa forma, os seguintes estudos são sugeridos para pesquisas futuras:

- avaliar a concentração ótima de ácido cítrico necessário para o tratamento das folhas de milho de modo a aumentar a eficiência de tal etapa de produção da cinza pozolânica;
- avaliar o procedimento de queima em fornos em escala industrial com o aproveitamento total da folha como biomassa;
- investigar a natureza das fases formadas nas reações de hidratação em pastas por meio de difratometria de raios X, análises térmicas e ressonância magnética nuclear;
- estudar a influência das cinzas da folha de milho nas propriedades do concreto, tanto no estado fresco como no endurecido;
- estudar a influência das cinzas da folha de milho nas propriedades reológicas de pastas, argamassas e concretos;
- avaliar a resistência química dos sistemas cimentícios utilizando uma menor concentração de H_2SO_4 e maior tempo de exposição;
- avaliar outros parâmetros de durabilidade dos sistemas cimentícios, tais como resistência ao ataque por sulfatos, carbonatação acelerada e reações álcali-sílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ADESANYA, D. A.; RAHEEM, A. A., Development of corn cob ash blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 347-352, 2009a.

ADESANYA, D. A.; RAHEEM, A. A., A study of the workability and compressive strength characteristics of corn cob ash blended cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 311-317, 2009b.

ADESANYA, D. A.; RAHEEM, A. A., A study of the permeability and acid attack of corn cob ash blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 403-409, 2010.

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, p. 468-472, 2009.

ÁGUILA, A. I.; SOSA, M. G., Evaluación de la hoja del maíz como posible fuente de material puzolánico. **Tecnología y Construcción**, v. 21, n. 3, p.9-17, ISSN 0798-9601, 2005.

AÏTCIN, P.-C., 1998, **High performance concrete**, London: E&F Spon, 591 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for chemical admixtures for concrete**: ASTM C494 / C494M-17. 2017.

ANDRADE, G. Efeito da forma e do tamanho da semente no desempenho no campo de dois genótipos de milho londrina. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 19, n. 1, p. 62-65, 1995.

ANDREÃO, P. V., **Hidratação de sistemas cimentícios com cinza do bagaço da cana-de-açúcar produzida em queima conjugada e moagem de alta energia**.

126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2018.

ANDREÃO, P. V.; SULEIMAN, A. R.; CORDEIRO, G. C.; NEHDI, M. L., Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement-based materials. **Green Materials**, p. 1-10, 2019.

APRIANTI, E., A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production e a review part II. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 4178-4194, 2017.

APRIANTI, E.; SHAFIGH, P.; BAHRI, S.; FARAHANI, J. N., Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 176-187, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DA BIOMASSA. **Inventário residual Brasil**. 2011. Disponível em: <<http://pt.calameo.com/accounts/200968>>. Acesso em 19/01/2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente**: NBR NM 52. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados para concreto**: NBR 7211. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecido – determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**: NBR 9778. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Análise química -Determinação de perda ao fogo**: NBR NM 18. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio:** NBR 9831. Rio de Janeiro, 2008.

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 - Requisitos:** NBR 16697. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água:** NBR 6458. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos:** NBR 12653, Rio de Janeiro, 2014.

BARBOSA, F. L., **Avaliação da hidratação e da retração autógena de sistemas cimentícios com diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

BARBOSA, J. V. A., **Fisiologia do milho.** In: Empresa Brasileira de Assistência Técnica e Extensão Rural. Cultura do milho. Brasília: EMBRATER, 1983.

BARRETT, W. T.; WALLACE, W. E., Studies of NaCl-KCl Solid Solutions. I. Heats of Formation, Lattice Spacings, Densities, Schottky Defects and Mutual Solubilities¹, 2. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 2, p. 366-369, 1954.

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.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil),

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2011.

BOROSNYÓI, A., Long term durability performance and mechanical properties of high performance concretes with combined use of supplementary cementing materials. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 307-324, 2016.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVINER, K. L.; THOMAS, J. J., Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.41, pp. 1208-1223, 2011.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R., Cinzas da queima de biomassa: aplicações e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2154-2165, 2015.

CEMBUREAU - European Cement Association, **Activity Report 2016**, Brussels, 2017. Disponível em: <<http://cembureau.eu/media/1635/activity-report-2016.pdf>>. Acesso em 19/01/2018.

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

CORDEIRO, G. C.; VIEIRA, A. P.; LOPES, E. S., Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 264-269, 2017.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E., Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41-49, 2017.

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, p. 3301-3303, 2009a.

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, p. 110-115, 2009b.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R., Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 641-646, 2012.

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

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

COUTINHO, J. S., The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 51-59, 2003.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E., Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 719-730, 2005.

DANTAS, V. F. S., **Potencial energético dos resíduos da cultura do milho (*Zea mays L.*) e do epicarpo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2013.

DELLA, V. D., **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.

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, p. 1175-1179, 2006.

ECKERT, C. T., **Avaliação da produção de etanol a partir de distintos híbridos de milho na região oeste do Paraná**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2016.

FAIRBAIRN, E. M. R.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; DE PAULA, T. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; SILVOSO, M. M., Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v.91, n 9, p. 1864-1871, 2010.

FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J., A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. **Engineering Journal**, v. 53, n. 8-9, p. 53-59, 1970.

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, p. 521-526, 2004.

FREITAS, J. R., **Influência da substituição parcial de cimento Portland por cinzas do bagaço de cana-de-açúcar nos tempos de início e fim de pega e no calor de hidratação de produtos cimentícios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2013.

GHAVAMI, K., Non-conventional material and technologies: applications and future tendencies. **Proceeding of the 11th International Conference on Non-conventional materials technologies (NOCMAT 2009)**, Bath, UK, 2009.

GLINNEMANN, J; KING JR, H. E.; SCHULZ, H.; HAHN, T.; LA PLACA, S. J.; DACOL, F., Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 198, n. 1-4, p. 177-212, 1992.

GUIMARÃES, P. S., **Desempenho de híbridos simples de milho (*Zea mays L.*) e correlação entre heterose e divergência genética entre as linhagens parentais.** Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical Subtropical), Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, SP, 2007.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V. A.; MEDEIROS, M. H. F., Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Materia**, v. 22, p. e11872, 2017a.

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, p. 351-362, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), Em julho, IBGE prevê safra 5,7% menor que a de 2017. Editoria: Estatísticas Econômicas, 2018. **Disponível em:** <<http://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/22113-em-julho-ibge-preve-safra-5-7-menor-que-a-de-2017>>. Acesso em 05/01/2019.

KANG, S. H.; HONG, S. G.; MOON, J., The use of rice husk ash as reactive filler in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 389-400, 2019.

KANTRO, D. L., Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test. **Cement and Concrete Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-108, 1980.

KHATRI R. P.; SIRIVIVATHNANON V., Role of permeability in sulphate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 8, p. 1179–1189, 1997.

KOOPMANS, A.; KOPPEJAN, J., Agricultural and forest residues: generation, utilization and availability. In: **Regional Consultation on Modern Applications of Biomass Energy**. FAO: Kuala Lumpur - Malásia, 1997.

LABBACI, Y.; ABDELAZIZ, Y.; MEKKAOUI, A.; ALOUANI, A.; LABBACI, B., The use of the volcanic powders as supplementary cementitious materials for environmental-friendly durable concrete. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 468-481, 2017.

LAGIER, F.; KURTIS, K. E., Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1411-1417, 2007.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E., Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947, 2003.

LIU, H.; KUO, C., Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy. **Materials Letters**, v. 26, n. 3, p. 171-175, 1996.

LU, G.; ZHANG, K.; CHENG, F., The fusion characteristics of ashes from anthracite and biomass blends. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 5, p. 797-804, 2018.

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

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; GOMIDE, R. L., **Fisiologia do milho**. EMBRAPA-CNPMS, Sete Lagoas, MG, 2013.

MALHOTRA, V. M., “Introduction: sustainable development and concrete technology”, **Concrete International**, v. 24, n. 7, p. 22, 2002.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K., **Pozzolanic and cementitious materials**, 1 ed, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.

MANOCHIO, C.; ANDRADE, B. R.; RODRIGUEZ, R. P.; MORAES, B. S., Ethanol from biomass: A comparative overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 743-755, 2017.

MASSAZZA, F., **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, p. 471-631, 1998.

MEHTA, P. K., Reducing the environmental impact of concrete. **Concrete International**, v. 23, n. 10, p. 61-66, 2001.

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

MO, K. H.; ALENGARAM, U. J.; JUMAAT, M. Z.; YAP, S. P.; LEE, S. C., Green concrete partially comprised of farming waste residues: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 117, p. 122-138, 2016.

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, p. 22-28, 2009.

MSINJILI, N. S.; SCHMIDT, W.; ROGGE, A.; KÜHNE, H. C., Performance of rice husk ash blended cementitious systems with added superplasticizers. **Cement and Concrete Composites**, v. 100, n. 83, p. 202-208, 2017.

NEVILLE, A. M., **Propriedades do concreto**, 5 ed, Editora Bookman, São Paulo, 2015.

NIMITYONGSKUL, P.; PANICHNAVA, S.; HENGSADEEKUL, T. Use of vetiver grass ash as cement replacement materials. **ICV-3 Held**, v. 1, p. 6-9, 2003.

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**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

PAIVA, O. A., **Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado) – PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

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, p. 321-325, 2002.

PEIXOTO, C. M., O milho no Brasil, sua importância e evolução. DuPont Pioneer, 2014. Disponível em: <<http://www.pioneersementes.com.br/media-center/artigos/165/o-milho-no-brasil-sua-importancia-e-evolucao>>. Acesso em 19/01/2018.

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.

QUDOOS, A.; KIM, H. G.; RYOU, J. S., Effect of mechanical processing on the pozzolanic efficiency and the microstructure development of wheat straw ash blended cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 193, p. 481-490, 2018.

RAMOS, R. A. V.; MAIA, C. R. M.; GASCHÉ, J. L.; UCHÔA, T. B.; BRANCO, F. P.; FIOMARI, M. C.; TAKAKI, A. T., Análise energética e exérgica de uma usina sucroalcooleira com sistema de cogeração de energia em extensão. In: **V Congresso Latino-Americano de Geração e Transmissão de Energia Elétrica**, São Pedro, SP, 2003.

REAL, C., ALCALÁ, M. D., CRIADO, J. M., Preparation of silica from rice husks. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 2012-2016, 1996.

RIGH, D. P.; NAKANISHI, E. Y.; KIRCHHOF, L. D.; MOHAMAD, G.; GARCEZ, M. R., Mortar Effect of Rice Husk Ash Burning on Fluidized Flow and Sliding Grid. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 2015. p. 256-265.

ROCHA, C. A. A., CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D. Influência de resíduos de corte de rochas e de blocos cerâmicos moídos na hidratação e no empacotamento de pastas cimentícias. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 6, n. 4, p. 661-680, 2013.

ROCHA, M. S. R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; CRUZ, A. J. G., Avaliação do potencial energético de resíduos agroindustriais provenientes de diferentes regiões brasileiras. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 217-235, 2017.

RODRIGUES, M. S., **Caracterização de cinza residual da queima de casca de arroz para a produção de argamassa**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Campinas, São Paulo, 2008.

ROMÃO, D. R., **Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (*zea mays L.*) para produção de celulose**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Florestal), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2015.

ROSELLÓ, J.; SORIANO, L.; SANTAMARINA, M. P.; AKASAKI, J. L.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J., Rice straw ash: A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 39-50, 2017.

SALES, C. P., **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2012.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M., Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, pp. 38-56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; FÜLLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E., Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pp. 1541–1547, 2004.

SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B., **A practical guide to microstructure analysis of cementitious materials**. Taylor & Francis Group, 2016.

SUGITA, S., Method of producing active rice husk ash, **United States Patent**, US 5329867 A, 1994.

SENHADJI, Y. I.; ESCADEILLAS, G.; MOULI, M.; KHELAFI, H., Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. **Powder technology**, v. 254, p. 314-323, 2014.

SOUZA, S. N. M.; SORDI, A.; OLIVA, C. A., Potencial de energia primária de resíduos vegetais no Paraná. **4º Encontro de Energia no Meio Rural - AGRENER 2002**, Campinas, SP, 2002.

STRELTSOV, V. A.; TSIRELSON, V. G.; OZEROV, R. P.; GOLOVANOV, O. A., Electronic and thermal parameters of ions in CaF_2 as a result of application of the regularized least-squares method. **Kristallografiya**, v. 33, n. 1, p. 90-97, 1988.

TASHIMA, M. M., **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. Dissertação, Universidade do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

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

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA, Production, Supply and Distribution (PSD) on line. USDA, 2017. **Disponível em:** <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/advQuery>. Acesso em 16/04/2018.

VAYGHAN, A. G.; KHALOO, A. R.; RAJABIPOUR, F., The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 131-140, 2013.

ZIGLIO, B.R.; BEZERRA, J.R.M.V.; BRANCO, I.G.; BASTOS, R.; RIGO, M. Elaborações de pães com sabugo de milho. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, V. 9, p. 117-128, 2007.

ZUSSMAN, J., The crystal chemistry of the micas. **Bulletin de Mineralogie**, v. 102, n. 1, p. 5-13, 1979.

ANEXOS – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Nos anexos são apresentados os resultados gerados pelo programa Statistica 10 (StatSoft. Inc.) durante a análise de variância e teste de médias de Tukey para um nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). É importante salientar que a análise de variância permite a comparação simultânea de vários grupos de dados (tratamentos), utilizando variáveis contínuas. Dessa análise é verificada a existência de diferença significativa entre os tratamentos. Porém, esses resultados não indicam quais os tratamentos são diferidos uns dos outros, caso exista diferença. Com isso, foi necessária a utilização do teste de médias de Tukey para detectar as diferenças entre as distintas médias amostrais dos resultados dos ensaios de absorção de água, resistência à compressão e ataque ácido.

Para as análises estatísticas, foram utilizadas como tratamentos (ou variáveis categóricas) as diferentes argamassas produzidas e como variáveis dependentes as distintas características analisadas em cada procedimento experimental. De maneira geral, para cada análise foram apresentadas duas matrizes, uma com os resultados da ANOVA e outra com os resultados do teste de Tukey. Nessas análises, os valores médios da característica avaliada de cada argamassa foram comparados dois a dois (*One-way ANOVA*). Os resultados destacados em vermelho na primeira matriz indicam que há diferenças significativas entre os tratamentos, para o nível de probabilidade estabelecido. Já os resultados destacados em vermelho na segunda matriz indicam que o tratamento da linha *i* difere significativamente do tratamento da coluna *j*.

A – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A partir dos resultados de resistência à compressão das argamassas, foram realizadas duas análises estatísticas distintas utilizando análise de variância e teste de médias de Tukey. A primeira análise tem por objetivo avaliar as diferenças significativas entre os valores médios de resistência à compressão de todas as argamassas produzidas (*One-way ANOVA*), em uma idade de cura determinada, o que conseqüentemente permite a avaliação da influência do teor de substituição de cimento por cinza em cada tipo de mistura. Por meio da segunda análise estatística,

buscou-se principalmente verificar se houve diferenças significativas entre os valores de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com proporção determinada de cinza e da argamassa de referência, ao longo do tempo de hidratação. Para essas análises foram realizadas três repetições para as argamassas mantidas em cura por 56 dias e quatro repetições para as demais amostras de argamassa.

A.1 – Avaliação da resistência à compressão média das argamassas em uma idade de cura determinada (3, 7, 28 ou 56 dias)

Os resultados da análise de variância para as resistências à compressão (em MPa) das argamassas, aos 3, 7, 28 e 56 dias de cura, e a indicação dos valores diferidos significativamente, segundo o teste de Tukey, são apresentados nas Figuras A.1-A.4, respectivamente.

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	108122,5	1	108122,5	12630,92	0,000000
Argamassa	1130,1	9	125,6	14,67	0,000000
Error	256,8	30	8,6		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Resistência (MPa)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = 8,5601, df = 30,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	M-REF		0,010800	0,108237	0,002893	0,004224	0,000163	0,000169	0,000351	0,000166	0,000187
2	M-CFM-IN10%	0,010800		0,991201	0,999946	0,999997	0,000178	0,281332	0,900174	0,205749	0,528344
3	M-CFM-IN20%	0,108237	0,991201		0,882823	0,932957	0,000163	0,037219	0,342160	0,024311	0,098879
4	M-CFM-IN30%	0,002893	0,999946	0,882823		1,000000	0,000238	0,579143	0,993725	0,466581	0,835116
5	M-CFM-LIX10%	0,004224	0,999997	0,932957	1,000000		0,000211	0,485304	0,982656	0,379263	0,757211
6	M-CFM-LIX20%	0,000163	0,000178	0,000163	0,000238	0,000211		0,021992	0,001341	0,033766	0,007372
7	M-CFM-LIX30%	0,000169	0,281332	0,037219	0,579143	0,485304	0,021992		0,980506	1,000000	0,999987
8	M-CCA-IN10%	0,000351	0,900174	0,342160	0,993725	0,982656	0,001341	0,980506		0,950276	0,999536
9	M-CCA-IN20%	0,000166	0,205749	0,024311	0,466581	0,379263	0,033766	1,000000	0,950276		0,999770
10	M-CCA-IN30%	0,000187	0,528344	0,098879	0,835116	0,757211	0,007372	0,999987	0,999536	0,999770	

(b)

Figura A.1 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 3 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	147739,3	1	147739,3	21536,67	0,000000
Argamassa	2307,8	9	256,4	37,38	0,000000
Error	205,8	30	6,9		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Resistência (MPa)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = 6,8599, df = 30,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	M-REF	48,676	52,540	53,316	54,580	64,252	66,558	71,137	60,002	67,699	68,979
2	M-CFM-IN10%	0,550210		0,305682	0,082491	0,000163	0,000163	0,000163	0,000191	0,000163	0,000163
3	M-CFM-IN20%	0,305682	0,999991		0,999455	0,000217	0,000164	0,000163	0,031412	0,000163	0,000163
4	M-CFM-IN30%	0,082491	0,980791	0,999455		0,000586	0,000172	0,000163	0,141919	0,000164	0,000163
5	M-CFM-LIX10%	0,000163	0,000177	0,000217	0,000586		0,958332	0,024249	0,420591	0,693266	0,283060
6	M-CFM-LIX20%	0,000163	0,000163	0,000164	0,000172	0,958332		0,322145	0,037113	0,999760	0,944178
7	M-CFM-LIX30%	0,000163	0,000163	0,000163	0,000163	0,024249	0,322145		0,000202	0,696131	0,972325
8	M-CCA-IN10%	0,000191	0,011181	0,031412	0,141919	0,420591	0,037113	0,000202		0,008097	0,001389
9	M-CCA-IN20%	0,000163	0,000163	0,000163	0,000164	0,693266	0,999760	0,696131	0,008097		0,999398
10	M-CCA-IN30%	0,000163	0,000163	0,000163	0,000163	0,283060	0,944178	0,972325	0,001389	0,999398	

(b)

Figura A.2 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 7 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	209878,0	1	209878,0	23458,67	0,00
Argamassa	5094,6	9	566,1	63,27	0,00
Error	268,4	30	8,9		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Resistência (MPa)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = 8,9467, df = 30,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	M-REF	60,247	62,363	62,558	65,595	70,204	91,365	94,183	67,532	73,707	76,605
2	M-CFM-IN10%	0,990009		0,981762	0,294135	0,001969	0,000163	0,000163	0,046378	0,000176	0,000163
3	M-CFM-IN20%	0,981762	1,000000		0,870181	0,024871	0,000163	0,000163	0,337252	0,000441	0,000167
4	M-CFM-IN30%	0,294135	0,870181	0,905778		0,031055	0,000163	0,000163	0,387831	0,000531	0,000168
5	M-CFM-LIX10%	0,001969	0,024871	0,031055	0,491505		0,000163	0,000163	0,994705	0,018179	0,000607
6	M-CFM-LIX20%	0,000163	0,000163	0,000163	0,000163	0,000163		0,937751	0,000163	0,000163	0,000164
7	M-CFM-LIX30%	0,000163	0,000163	0,000163	0,000163	0,000163	0,937751		0,000163	0,000163	0,000163
8	M-CCA-IN10%	0,046378	0,337252	0,387831	0,994705	0,954435	0,000163	0,000163		0,144221	0,005752
9	M-CCA-IN20%	0,000176	0,000441	0,000531	0,018179	0,810071	0,000163	0,000163	0,144221		0,927020
10	M-CCA-IN30%	0,000163	0,000167	0,000168	0,000607	0,116081	0,000164	0,000163	0,005752	0,927020	

(b)

Figura A.3 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 28 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	168944,0	1	168944,0	32364,41	0,000000
Argamassa	3552,6	9	394,7	75,62	0,000000
Error	104,4	20	5,2		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Resistência (MPa)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = 5,2201, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	M-REF	63,709	64,691	65,194	69,152	73,420	92,792	96,359	70,702	74,319	80,093
2	M-CFM-IN10%	0,999921	0,999921	0,997859	0,164487	0,001508	0,000179	0,000179	0,032712	0,000620	0,000179
3	M-CFM-IN20%	0,997859	1,000000	1,000000	0,379839	0,004509	0,000179	0,000179	0,093940	0,001648	0,000186
4	M-CFM-IN30%	0,164487	0,379839	0,534266	0,534266	0,008035	0,000179	0,000179	0,154687	0,002874	0,000187
5	M-CFM-LIX10%	0,001508	0,004509	0,008035	0,436338	0,436338	0,000179	0,000179	0,893628	0,999962	0,046545
6	M-CFM-LIX20%	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,662223	0,662223	0,000179	0,000179	0,000214
7	M-CFM-LIX30%	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,662223	0,662223	0,000179	0,000179	0,000179
8	M-CCA-IN10%	0,032712	0,093940	0,154687	0,997051	0,893628	0,000179	0,000179	0,645732	0,645732	0,002139
9	M-CCA-IN20%	0,000620	0,001648	0,002874	0,212141	0,999962	0,000179	0,000179	0,645732	0,645732	0,119328
10	M-CCA-IN30%	0,000179	0,000186	0,000187	0,000472	0,046545	0,000214	0,000179	0,002139	0,119328	

(b)

Figura A.4 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 56 dias (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

A.2 – Avaliação da resistência à compressão média das argamassas confeccionadas com uma determinada proporção de cinza (10, 20 ou 30% da massa de cimento) e da argamassa de referência, para todas as idades de cura.

As Figuras A5-A7 apresentam os resultados da análise de variância e teste de Tukey para os valores médios de resistência à compressão (em MPa) das argamassas confeccionadas com substituição de 10, 20 e 30% de cinza, respectivamente, em comparação com os valores de resistência da argamassa de referência, em todas as idades de cura (3, 7, 28 e 56 dias).

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	208596,8	1	208596,8	40899,38	0,00
Argamassa	4792,0	15	319,5	62,64	0,00
Error	224,4	44	5,1		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test: variable Resistência (MPa)																	
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests																	
Error: Between MS = 5,1002, df = 44,000																	
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}	{14}	{15}	{16}
1	M-REF-3d	41,345															
2	M-REF-7d		0,003405	0,000144	0,000144	0,000551	0,000144	0,000144	0,000227	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144
3	M-REF-28d			0,000144	0,000144	0,999999	0,544130	0,000144	0,000144	0,998724	0,000144	0,000144	0,000144	0,471588	0,000144	0,000144	0,000144
4	M-REF-56d				0,808426	0,000147	0,001701	0,992596	0,439157	0,000160	0,484076	0,000155	0,000144	0,002332	1,000000	0,003708	0,000165
5	M-CFM-IN-3d					0,000144	0,000148	0,999984	1,000000	0,000144	1,000000	0,035271	0,000150	0,000150	0,724948	0,681685	0,032844
6	M-CFM-IN-7d						0,913013	0,000144	0,000144	1,000000	0,000144	0,000144	0,000144	0,870716	0,000149	0,000144	0,000144
7	M-CFM-IN-28d							0,913013	0,000159	0,000144	0,994004	0,000144	0,000144	0,000144	1,000000	0,002670	0,000144
8	M-CFM-IN-56d								0,991174	0,000144	1,000000	0,140090	0,002228	0,000145	0,351922	0,949641	0,121663
9	M-CFM-LIX-3d									0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,987052	0,000173	0,000144	0,000144
10	M-CFM-LIX-7d										0,039021	0,000459	0,000144	0,385830	0,782604	0,037781	
11	M-CFM-LIX-28d											0,877652	0,000144	0,000150	0,943105	1,000000	
12	M-CFM-LIX-56d												0,877652	0,000144	0,000144	0,085267	0,980015
13	M-CCA-IN-3d													0,003676	0,000144	0,000144	
14	M-CCA-IN-7d														0,003676	0,000156	
15	M-CCA-IN-28d															0,002353	0,000156
16	M-CCA-IN-56d																0,888755

(b)

Figura A.5 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com 10% de substituição de cinza e da referência (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	242337,5	1	242337,5	36174,36	0,00
Argamassa	11135,8	15	742,4	110,82	0,00
Error	294,8	44	6,7		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test: variable Resistência (MPa)																	
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests																	
Error: Between MS = 6,6991, df = 44,000																	
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}	{14}	{15}	{16}
1	M-REF-3d	41,345															
2	M-REF-7d		0,018422	0,000144	0,000144	0,076482	0,000147	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144
3	M-REF-28d			0,000152	0,000144	1,000000	0,466334	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,047052	0,000144	0,000144	0,000144
4	M-REF-56d				0,920203	0,000145	0,033336	0,995433	0,487839	0,989174	0,078521	0,000144	0,000144	0,382130	0,015328	0,000144	0,000144
5	M-CFM-IN-3d					0,000144	0,000144	0,000525	1,000000	0,999996	1,000000	0,983696	0,000144	0,000144	0,010033	0,802360	0,000886
6	M-CFM-IN-7d						0,178535	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,998761	0,000144	0,000144
7	M-CFM-IN-28d							0,000905	0,000905	0,000169	0,000664	0,000144	0,000144	0,000144	0,998761	0,000144	0,000144
8	M-CFM-IN-56d								0,992151	1,000000	0,701975	0,000144	0,000144	0,022641	0,301629	0,000162	0,000176
9	M-CFM-LIX-3d									0,996645	0,996645	0,999997	0,000144	0,000144	0,001119	0,995283	0,007845
10	M-CFM-LIX-7d										0,773343	0,000144	0,000144	0,000161	0,999999	0,024206	0,022922
11	M-CFM-LIX-28d											0,999994	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144
12	M-CFM-LIX-56d												0,999994	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144
13	M-CCA-IN-3d													0,000145	0,000144	0,000144	
14	M-CCA-IN-7d														0,115580	0,099292	
15	M-CCA-IN-28d															1,000000	
16	M-CCA-IN-56d																1,000000

(b)

Figura A.6 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com 20% de substituição de cinza e da referência (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa) Sigma-restricted parameterization Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	252563,3	1	252563,3	25206,22	0,00
Argamassa	13364,1	15	890,9	88,92	0,00
Error	440,9	44	10,0		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Resistência (MPa) (Spreadsheet19) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 10,020, df = 44,000																	
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}	{14}	{15}	{16}
1	M-REF-3d	41,345	48,676	60,247	63,709	50,774	54,580	65,595	69,152	54,996	71,137	94,183	96,359	54,096	68,979	76,605	80,093
2	M-REF-7d	0,117413	0,117413	0,000144	0,000144	0,010289	0,000180	0,000144	0,000144	0,000162	0,000144	0,000144	0,000144	0,000232	0,000144	0,000144	0,000144
3	M-REF-28d	0,000144	0,000653	0,000653	0,000155	0,999841	0,400595	0,000144	0,000144	0,293906	0,000144	0,000144	0,000144	0,542938	0,000144	0,000144	0,000144
4	M-REF-56d	0,000144	0,000155	0,984583	0,009722	0,009722	0,000424	0,000424	0,034293	0,999984	0,751660	0,053474	0,182062	0,000144	0,000144	0,019987	0,705447
5	M-CFM-IN-3d	0,010289	0,999841	0,009722	0,000424	0,935643	0,000146	0,000144	0,868119	0,000144	0,868119	0,000144	0,000144	0,978764	0,000144	0,000144	0,000144
6	M-CFM-IN-7d	0,000180	0,400595	0,468713	0,034293	0,935643	0,001293	0,00168	1,000000	0,000144	0,000144	0,000144	1,000000	0,000149	0,000144	0,000144	0,000144
7	M-CFM-IN-28d	0,000144	0,000144	0,564508	0,999984	0,000146	0,001293	0,980375	0,002217	0,505888	0,000144	0,000144	0,000713	0,975080	0,001303	0,000170	0,000170
8	M-CFM-IN-56d	0,000144	0,000144	0,043648	0,751660	0,000144	0,000168	0,980375	0,000189	0,999969	0,000144	0,000144	0,000155	1,000000	0,178270	0,009698	0,009698
9	M-CFM-LIX-3d	0,000162	0,293906	0,594537	0,053474	0,868119	1,000000	0,002217	0,000189	0,000144	0,000144	0,000144	1,000000	0,000154	0,000144	0,000144	0,000144
10	M-CFM-LIX-7d	0,000144	0,000144	0,001517	0,182062	0,000144	0,000144	0,505888	0,999969	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,999776	0,528287	0,041358	0,041358
11	M-CFM-LIX-28d	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,999903	0,000144	0,000144	0,000144	0,000193
12	M-CFM-LIX-56d	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,000144	0,999903	0,000144	0,000144	0,000144	0,000153	0,000153
13	M-CCA-IN-3d	0,000232	0,542938	0,335004	0,019987	0,978764	1,000000	0,000713	0,000155	1,000000	0,000144	0,000144	0,000144	0,000146	0,000144	0,000144	0,000144
14	M-CCA-IN-7d	0,000144	0,000144	0,024530	0,705447	0,000144	0,000149	0,975080	1,000000	0,000154	0,999776	0,000144	0,000144	0,000146	0,086634	0,003346	0,003346
15	M-CCA-IN-28d	0,000144	0,000144	0,000144	0,000440	0,000144	0,000144	0,001303	0,178270	0,000144	0,528287	0,000144	0,000144	0,000144	0,086634	0,983510	0,983510
16	M-CCA-IN-56d	0,000144	0,000144	0,000144	0,000151	0,000144	0,000144	0,000170	0,009698	0,000144	0,041358	0,000193	0,000153	0,000144	0,003346	0,983510	0,983510

(b)

Figura A.7 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das argamassas confeccionadas com 30% de substituição de cinza e da referência (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

B – ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE VAZIOS

Os resultados da análise de variância e teste de Tukey dos valores percentuais médios de absorção de água e índice de vazios das argamassas são apresentados nas Figuras A.8 e A.9, respectivamente. Para essas análises foram realizadas três repetições para cada tipo de argamassa submetida ao ensaio de absorção de água.

Univariate Tests of Significance for Absorção de água (%)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	762,5743	1	762,5743	37526,86	0,000000
Argamassa	21,0330	9	2,3370	115,01	0,000000
Error	0,4064	20	0,0203		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Absorção de água (%) (absorção de água)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = ,02032, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	A-REF-AA	7,2094	4,5719	4,8478	5,2289	5,2629	5,0214	3,6856	4,9664	4,7147	4,9084
2	A-CFM-IN10%-AA	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179
3	A-CFM-IN20%-AA	0,000179	0,390943	0,390943	0,084955	0,047553	0,880304	0,000179	0,987382	0,973257	0,999928
4	A-CFM-IN30%-AA	0,000179	0,000666	0,084955		1,000000	0,738191	0,000179	0,454733	0,007898	0,218019
5	A-CFM-LIX10%-AA	0,000179	0,000428	0,047553	1,000000		0,562842	0,000179	0,302482	0,004227	0,130710
6	A-CFM-LIX20%-AA	0,000179	0,025803	0,880304	0,738191	0,562842		0,000179	0,999968	0,264231	0,990903
7	A-CFM-LIX30%-AA	0,000179	0,000189	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000179	0,000179	0,000179
8	A-CCA-IN10%-AA	0,000179	0,067880	0,987382	0,454733	0,302482	0,999968	0,000179		0,510016	0,999951
9	A-CCA-IN20%-AA	0,000179	0,958728	0,973257	0,007898	0,004227	0,264231	0,000179	0,510016		0,802116
10	A-CCA-IN30%-AA	0,000179	0,172394	0,999928	0,218019	0,130710	0,990903	0,000179	0,999951	0,802116	

(b)

Figura A.8 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de absorção de água (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Índice de vazios (%)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3632,753	1	3632,753	51230,43	0,000000
Argamassa	88,954	9	9,884	139,38	0,000000
Error	1,418	20	0,071		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Índice de vazios (%) (índice de vazios)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = ,07091, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	A-REF-AA	15,366	10,106	10,601	11,407	11,545	11,141	8,1003	10,964	10,289	10,522
2	A-CFM-IN10%-AA	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179
3	A-CFM-IN20%-AA	0,000179	0,443169	0,443169	0,000403	0,000232	0,003791	0,000179	0,021552	0,996775	0,659493
4	A-CFM-IN30%-AA	0,000179	0,000403	0,035658		0,999618	0,959797	0,000179	0,587048	0,001716	0,016750
5	A-CFM-LIX10%-AA	0,000179	0,000232	0,009217	0,999618		0,692936	0,000179	0,248443	0,000535	0,004267
6	A-CFM-LIX20%-AA	0,000179	0,003791	0,332194	0,959797	0,692936		0,000179	0,997489	0,022839	0,186866
7	A-CFM-LIX30%-AA	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000179	0,000179	0,000179
8	A-CCA-IN10%-AA	0,000179	0,021552	0,798030	0,587048	0,248443	0,997489	0,000179		0,116683	0,589204
9	A-CCA-IN20%-AA	0,000179	0,996775	0,901539	0,001716	0,000535	0,022839	0,000179	0,116683		0,981898
10	A-CCA-IN30%-AA	0,000179	0,659493	0,999997	0,016750	0,004267	0,186866	0,000179	0,589204	0,981898	

(b)

Figura A.9 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de índice de vazios (a) e teste de médias de Tukey ($p > 0,05$) (b)

C – ATAQUE ÁCIDO

Os resultados da análise de variância dos valores percentuais médios de perda de massa das argamassas degradadas quimicamente, e a indicação dos valores diferidos significativamente, segundo o teste de Tukey, são apresentados na Figura A.10.

Univariate Tests of Significance for Variação de massa aos 28 dias (%)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	116656,7	1	116656,7	173548,9	0,000000
Argamassa	431,3	9	47,9	71,3	0,000000
Error	13,4	20	0,7		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Variação de massa aos 28 dias (%)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = ,67218, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	A-REF		1,000000	0,379082	0,089541	0,503318	0,089541	0,000179	0,054993	0,001773	0,204866
2	A-CFM-IN10%	1,000000		0,398057	0,083604	0,524637	0,083604	0,000179	0,051192	0,001906	0,217438
3	A-CFM-IN20%	0,379082	0,398057		0,000671	1,000000	0,000671	0,000179	0,000458	0,225540	0,999993
4	A-CFM-IN30%	0,089541	0,083604	0,000671		0,000995	1,000000	0,000179	1,000000	0,000186	0,000376
5	A-CFM-LIX10%	0,503318	0,524637	1,000000	0,000995		0,000995	0,000179	0,000641	0,154613	0,999708
6	A-CFM-LIX20%	0,089541	0,083604	0,000671	1,000000	0,000995		0,000179	1,000000	0,000186	0,000376
7	A-CFM-LIX30%	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000179	0,000179	0,000179
8	A-CCA-IN10%	0,054993	0,051192	0,000458	1,000000	0,000641	1,000000	0,000179		0,000179	0,000291
9	A-CCA-IN20%	0,001773	0,001906	0,225540	0,000186	0,154613	0,000186	0,000179	0,000179		0,410089
10	A-CCA-IN30%	0,204866	0,217438	0,999993	0,000376	0,999708	0,000376	0,000179	0,000291	0,410089	

(b)

Figura A.10 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de perda de massa aos 28 dias de ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

D – ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE VAZIOS APÓS O ATAQUE ÁCIDO

Os resultados da análise de variância e do teste de Tukey dos valores de absorção de água e índice de vazios das argamassas expostas à solução ácida, por 28 dias, são apresentados nas Figuras A.11 e A.12, respectivamente. Para essas análises foram realizadas três repetições para cada tipo de argamassa.

Univariate Tests of Significance for Absorção de água (%)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1977,544	1	1977,544	3826,580	0,000000
Argamassa	25,276	9	2,808	5,434	0,000798
Error	10,336	20	0,517		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Absorção de água (%) (absorção de água)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = ,51679, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	A-REF-PA	7,4625	0,999812	0,817406	0,130753	0,999999	1,000000	0,011483	0,371481	0,995648	1,000000
2	A-CFM-IN10%-PA	0,999812		0,984712	0,344366	1,000000	0,999679	0,039431	0,715399	0,892343	0,999090
3	A-CFM-IN20%-PA	0,817406	0,984712		0,909493	0,937534	0,797313	0,274942	0,998275	0,320739	0,750086
4	A-CFM-IN30%-PA	0,130753	0,344366	0,909493		0,226440	0,121484	0,964335	0,999620	0,022808	0,103057
5	A-CFM-LIX10%-PA	0,999999	1,000000	0,937534	0,226440		0,999997	0,022456	0,551981	0,965648	0,999982
6	A-CFM-LIX20%-PA	1,000000	0,999679	0,797313	0,121484	0,999997		0,010541	0,351016	0,996918	1,000000
7	A-CFM-LIX30%-PA	0,011483	0,039431	0,274942	0,964335	0,022456	0,010541		0,707353	0,001799	0,008725
8	A-CCA-IN10%-PA	0,371481	0,715399	0,998275	0,999620	0,551981	0,351016	0,707353		0,083598	0,308448
9	A-CCA-IN20%-PA	0,995648	0,892343	0,320739	0,022808	0,965648	0,996918	0,001799	0,083598		0,998685
10	A-CCA-IN30%-PA	1,000000	0,999090	0,750086	0,103057	0,999982	1,000000	0,008725	0,308448	0,998685	

(b)

Figura A.11 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de absorção de água após o ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

Univariate Tests of Significance for Índice de vazios (%)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	8543,028	1	8543,028	4385,231	0,000000
Argamassa	69,620	9	7,736	3,971	0,004905
Error	38,963	20	1,948		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Índice de vazios (%) (absorção de água após o ataque)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = 1,9481, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	A-REF-PA	15,506	16,490	17,493	18,861	16,294	15,856	19,546	18,404	14,985	15,315
2	A-CFM-IN10%-PA	0,996070	0,996070	0,760011	0,156908	0,999282	0,999999	0,049633	0,304687	0,999976	1,000000
3	A-CFM-IN20%-PA	0,760011	0,995496		0,559125	1,000000	0,999875	0,245256	0,794273	0,936881	0,986280
4	A-CFM-IN30%-PA	0,156908	0,559125	0,963747		0,984377	0,901134	0,727066	0,997790	0,486901	0,662611
5	A-CFM-LIX10%-PA	0,999282	1,000000	0,984377	0,456420		0,999995	0,183979	0,698330	0,972386	0,996210
6	A-CFM-LIX20%-PA	0,999999	0,999875	0,901134	0,263288	0,999995		0,091073	0,466335	0,998442	0,999967
7	A-CFM-LIX30%-PA	0,049633	0,245256	0,727066	0,999766	0,183979	0,091073		0,988688	0,019182	0,035208
8	A-CCA-IN10%-PA	0,304687	0,794273	0,997790	0,999992	0,698330	0,466335	0,988688		0,141938	0,233942
9	A-CCA-IN20%-PA	0,999976	0,936881	0,486901	0,066204	0,972386	0,998442	0,019182	0,141938		1,000000
10	A-CCA-IN30%-PA	1,000000	0,986280	0,662611	0,115595	0,996210	0,999967	0,035208	0,233942	1,000000	

(b)

Figura A.12 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de índice de vazios após o ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).

E – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO APÓS O ATAQUE ÁCIDO

A Figura E.1 apresenta os resultados da análise de variância e do teste de Tukey dos valores de resistência à compressão das argamassas submetidas aos 28 dias de ataque ácido. Para essas análises foram realizadas três repetições para cada tipo de argamassa.

Univariate Tests of Significance for Resistência (MPa)					
Sigma-restricted parameterization					
Type I decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	31988,57	1	31988,57	1827,573	0,000000
Argamassa	1638,29	9	182,03	10,400	0,000009
Error	350,07	20	17,50		

Nota: SS = soma de quadrados; Degr. of freedom = graus de liberdade; MS = quadrados médios; F = valor calculado de F; p = valor da probabilidade.

(a)

Tukey HSD test; variable Resistência (MPa)											
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = 17,503, df = 20,000											
Cell No.	Argamassa	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	A-REF	36,729	37,949	29,801	20,319	38,286	39,752	19,782	27,270	38,169	38,482
2	A-CFM-IN10%	0,999997	0,999997	0,591201	0,003463	0,999977	0,995303	0,002486	0,212399	0,999988	0,999936
3	A-CFM-IN20%	0,591201	0,382904	0,382904	0,001648	1,000000	0,999920	0,001207	0,112572	1,000000	1,000000
4	A-CFM-IN30%	0,003463	0,001648	0,210059	0,001356	0,001356	0,000619	1,000000	0,587147	0,001450	0,001209
5	A-CFM-LIX10%	0,999977	1,000000	0,332810	0,001356	0,999986	0,999986	0,001001	0,093451	1,000000	1,000000
6	A-CFM-LIX20%	0,995303	0,999920	0,165847	0,000619	0,999986	0,999986	0,000485	0,039772	0,999973	0,999996
7	A-CFM-LIX30%	0,002486	0,001207	0,160113	1,000000	0,001001	0,000485	0,000485	0,492023	0,001067	0,000901
8	A-CCA-IN10%	0,212399	0,112572	0,998773	0,587147	0,093451	0,039772	0,492023	0,492023	0,099727	0,083653
9	A-CCA-IN20%	0,999988	1,000000	0,349701	0,001450	1,000000	0,999973	0,001067	0,099727	0,099727	1,000000
10	A-CCA-IN30%	0,999936	1,000000	0,305499	0,001209	1,000000	0,999996	0,000901	0,083653	1,000000	1,000000

(b)

Figura A.13 – Análise de variância (One-way ANOVA) dos resultados de perda de resistência à compressão após o ataque ácido (a) e teste de médias de Tukey ($p < 0,05$) (b).