


unesp  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

MARIA JÚLIA BASSAN DE MORAES

**ESTUDO DO POTENCIAL DA CINZA DE FOLHA DE BAMBU PARA
SUA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL POZOLÂNICO E
SUSTENTÁVEL EM MATRIZES CIMENTANTES**

Ilha Solteira

2019

**ESTUDO DO POTENCIAL DA CINZA DE FOLHA DE BAMBU PARA
SUA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL POZOLÂNICO E
SUSTENTÁVEL EM MATRIZES CIMENTANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, da Universidade Estadual Paulista – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de conhecimento: Estruturas

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M827e Moraes, Maria Júlia Bassan de.
Estudo do potencial da cinza de folha de bambu para sua utilização como material pozolânico e sustentável em matrizes cimentantes / Maria Júlia Bassan de Moraes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
90 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2019

Orientador: Jorge Luís Akasaki
Inclui bibliografia

1. Cinza de folha de Bambu. 2. Material pozolânico. 3. Sustentabilidade. 4. Caracterização. 5. Reatividade. 6. Durabilidade.


Raiane da Silva Santos



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo do potencial da cinza de folha de bambu para sua utilização como material pozolânico e sustentável em matrizes cimentantes

AUTORA: MARIA JÚLIA BASSAN DE MORAES

ORIENTADOR: JORGE LUIS AKASAKI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA CIVIL,
área: Estruturas pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. JORGE JUÁN PAYÁ BERNABEU
ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón / Universitat Politècnica de Valencia


Profa. Dra. LOURDES SORIANO MARTINEZ
ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón / Universitat Politècnica de Valencia

Ilha Solteira, 18 de fevereiro de 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelas oportunidades que tive e por me iluminar nos momentos que precisei.

Aos meus pais, Cássia e João, por não pouparem esforços para me proporcionar o melhor, estarem sempre presentes e seu amor incondicional. Tudo que conquistei devo a eles.

Ao meu irmão, João Cláudio, por ter me recebido em Ilha Solteira, pelos conselhos e direção durante a faculdade e mestrado.

A minha tia Cláudia, pela sua amizade sincera e companheirismo, sempre me apoiando.

Ao meu orientar Prof. Dr. Jorge L. Akasaki, por ter me aceitado no grupo MAC e ter me auxiliado desde a graduação até a conclusão dessa pesquisa.

Aos professores Prof. Dr. Mauro M. Tashima e Prof. Dr. José Luiz P. Melges, por compartilharem seus conhecimentos.

Prof. Dr. Jordi Payá Bernabeu, por toda sua ajuda e contribuição em meu trabalho e por compartilhar seus conhecimentos.

A todos os membros do grupo de pesquisa MAC, especialmente aos integrantes: João Pedro, Adriana, João Victor, Danilo e Alan.

A todos os membros do grupo GIQUIMA, especialmente a Lourdes, Vick, Alba, Ana, Pepe, Samantha, Jeffry, Ariel, Manolo e Javi, por terem me recebido tão bem na Espanha e por toda ajuda nesse trabalho. A todos os pesquisadores e funcionários do ICITECH.

As minhas grandes amigas: Júlia, Tatiane, Karoline, Adriana e Elisa por todo o suporte nos momentos difíceis e momentos de diversão.

Agradeço a FAPESP pelo financiamento da pesquisa.

Agradeço aos técnicos do Laboratório Central de Engenharia Civil da FEIS/UNESP, Flávio, Gilson, Osias e Natália.

A todos que ajudaram direta ou indiretamente nessa pesquisa.

RESUMO

O contexto mundial de preocupação em relação ao meio-ambiente, seu uso desenfreado e a emissão dos gases estufa, principalmente a emissão de dióxido de carbono destacou a importância da pesquisa para se buscar novas alternativas sustentáveis nos meios de produção, dentre eles se encaixa a indústria do cimento Portland. A proposta deste estudo é uma nova alternativa sustentável para a construção civil, estudando a cinza de folha de bambu (CFB) como material pozolânico para ser utilizado como substituição parcial do cimento Portland. A cinza de folha de bambu foi produzida através de um processo de autocombustão sem temperatura controlada, e foi caracterizada física e quimicamente através dos ensaios de Fluorescência de Raio – X (FRX), determinação do teor de sílica amorfa, Difractometria de Raio – X (DRX), Granulometria a Laser, Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Sua reatividade foi analisada através dos ensaios de condutividade elétrica e pH, ensaio de Frattini e pastas de Cal/CFB e Cimento/CFB, as quais foram submetidas aos ensaios de FTIR, TGA e FESEM. Para avaliar sua influência na argamassa no estado fresco e endurecido, foram realizados os ensaios de índice de consistência e o ensaio de resistência à compressão, comparando-se as argamassas com substituição parcial do cimento à uma argamassa controle, sem adição mineral. Já a influência da cinza na durabilidade foi analisada através da porosimetria por intrusão de mercúrio e da capacidade de neutralização ácida. Através dos resultados obtidos, concluiu-se que a CFB estudada é formada principalmente por sílica (74,23%, %), sendo que 92,33% desse óxido se trata da sílica amorfa. O tempo de moagem ótimo da cinza é de 50 minutos. A fluidez da matriz cimentícia é prejudicada com a adição da cinza, porém continua aceitável. A CFB foi classificada como altamente reativa, o que refletiu na sua influência no comportamento mecânico e na durabilidade das matrizes cimentantes. Todas as argamassas com substituição parcial apresentaram resistência à compressão similar a argamassa controle com apenas 3 dias de cura e para as seguintes idades. Na análise de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), pastas com substituições com teores de 20% e 30% de CFB apresentaram maior tortuosidade ou menos poros conectados do que a pasta de controle. Dessa forma, o método de autocombustão provou ser bem-sucedido e a CFB trata-se de uma alternativa adequada e sustentável para ser utilizada como substituição parcial do cimento Portland em matrizes cimentantes.

Palavras-chave: Cinza de folha de bambu. Material pozolânico. Sustentabilidade. Caracterização. Reatividade. Durabilidade. Comportamento mecânico.

ABSTRACT

The global context of concern for the environment, its unrestrained use and emission of greenhouse gases, especially the emission of carbon dioxide, highlighted the importance of research to find new sustainable alternatives in the means of production, among them, the Portland cement industry. The proposal of this study is a new sustainable alternative for civil construction, studying bamboo leaf ash (BLA) as pozzolanic material to be used as partial replacement of Portland cement. The bamboo leaf ash was produced by a process of autocombustion without temperature control, and was characterized physically and chemically by means of X - Ray Fluorescence (FRX), determination of the amorphous silica content, X - Ray Diffractometry (XRD), Laser Granulometry, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The reactivity analysis was carried out by means of electrical conductivity and pH measurements, Frattini analysis and calcium hydroxide / CFB and Cement / CFB pastes, which were assessed by FTIR, TGA and FESEM analysis. In order to evaluate its influence on the mortar in the fresh and hardened states, the tests of consistency index and compressive strength were carried out, comparing mortars with cement partial replacement with a control mortar, without mineral addition. The influence of the ash on durability was analyzed by means of mercury intrusion porosimetry analysis (MIP) and acid neutralization capacity. The results obtained showed that the studied CFB is mainly composed of silica (74,23%), 92,33% of which are amorphous silica. The optimal milling time of the ash is 50 minutes. The fluidity of the cementitious matrix is impaired with the addition of ash but remains acceptable. The CFB was classified as highly reactive, which reflected in its influence on the mechanical behavior and durability of the cementitious matrices. All the mortars containing CFB presented very similar compressive strength to a control mortar after only 3 days of curing and at the following tested curing ages: 7, 28 and 90 days. In the mercury intrusion porosimetry analysis, the pastes with 20 and 30% CFB content presented higher tortuosity or fewer connected pores than the control paste. Thus, the auto-combustion method proved to be successful and CFB is a suitable and sustainable alternative for OPC partial replacement in cementitious matrices.

Keywords: Bamboo leaf ash. Pozzolanic material. Sustainability. Characterization. Reactivity. Durability. Mechanical behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Figura representativa da fabricação do cimento Portland.....	16
Figura 2 - Hidratação do cimento (C = CaO), (S = SiO ₂), (A = Al ₂ O ₃), (H = H ₂ O).....	17
Figura 3 - Resultados do ensaio de análise termogravimétrica (curvas DTG) para as pastas de cal/pozolana	19
Figura 4 - Morfologia da cinza da folha de bambu	24
Figura 5 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo.....	27
Figura 6 - Curva variação da temperatura em relação ao tempo na combustão da CFB	29
Figura 7 - Peças que compõem o moinho.....	30
Figura 8 - Produção da radiação característica.....	31
Figura 9 - Mistura de CFB + 75 mL de HCl 3M na placa aquecedora	32
Figura 10 - Sistema para a ebulição do resíduo insolúvel com 100 ml de KOH 4M	33
Figura 11 - Geometria da Lei de Bragg	34
Figura 12 - Amostras do ensaio de pH e condutividade elétrica no banho térmico	37
Figura 13 – Modelo de classificação da reatividade da pozolana estudada	38
Figura 14 - Amostras do ensaio de Frattini	39
Figura 15 - Diagrama para se avaliar a pozolanicidade no ensaio de Frattini.....	40
Figura 16 - Ordem de mistura das argamassas	42
Figura 17 - Representação do ensaio de índice de consistência.....	43
Figura 18 - Corpo de prova posicionado para o ensaio de resistência à flexão.....	43
Figura 19 - Corpo de prova posicionado para o ensaio de resistência à compressão.....	44
Figura 20 - Ensaio de ANC em andamento	46
Figura 21 - Organograma para a caracterização da CFB, estudo de reatividade e análise da influência da CFB em argamassas no estado fresco e endurecido	48
Figura 22 - Difratoograma de Raio - X da CFB	51
Figura 23 - Espectrograma do FTIR da cinza de folha de bambu (CFB).....	52
Figura 24 - Análise termogravimétrica da CFB Curvas DTG e SDTA.....	53
Figura 25 - Distribuição granulométrica acumulada da CFB para diferentes tempos de moagem	54
Figura 26 - Distribuição granulométrica em volume da CFB para diferentes tempos de moagem	55
Figura 27 - Distribuição granulométrica da CFB moída por 50 minutos, em volume e acumulada.....	56
Figura 28 - FESEM da CFB: a-) cinza sem moer b-) cinza moída por 50 minutos	56
Figura 29 - Fitólito presente na CFB antes de moer.....	57
Figura 30 - Estudos de reatividade em suspensões a 60°C: a) Perda de condutividade elétrica, Lc (%), das suspensões; e b) valores de pH.....	58
Figura 31 - Estudos de reatividade em suspensões a 50°C: a) Perda de condutividade elétrica, Lc (%), das suspensões; e b) valores de pH.....	59

Figura 32 - Estudos de reatividade em suspensões a 50°C: a) Perda de condutividade elétrica, Lc (%), das suspensões; e b) valores de pH.....	60
Figura 33 - Modelo preenchido indicando quais proporções em que Lc atingiu valores superiores a 30%, a diferentes temperaturas	61
Figura 34 – Resultados do ensaio de Frattini: a) 8 dias; e b) 15 dias	62
Figura 35 – Espectrograma do FTIR para as pastas de proporção CH:CFB a-) 3:7; b-) 5:5; e c-) 7:3. As curvas de FTIR da CFB pura e do hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂) também estão representadas	63
Figura 36 - Análise Termogravimétrica (curvas DTG) para pastas de cal/pozolana. Sendo “a-), “b-),” e “c-),” referentes as proporções de cal/CFB de 3:7, 5:5 e 7:3, respectivamente	65
Figura 37 - FESEM da pasta de cal/CFB 5:5 aos 28 dias.....	69
Figura 38 - Espectrograma do FTIR para as pastas de cimento/pozolana.....	70
Figura 39 - Análise Termogravimétrica (curvas DTG) para pastas de cimento/pozolana	71
Figura 40 - FESEM da pasta de cimento/CFB 100/0 aos 28 dias	74
Figura 41 - FESEM da pasta de cimento/CFB 85/15 aos 28 dias	75
Figura 42 - Resultado do ensaio de Índice de consistência. Diâmetro de abertura (cm) x teor de substituição	77
Figura 43 – Ganho de resistência (GR) das argamassas com substituição após 3, 7, 28 e 90 dias de cura	79
Figura 44 - Gráficos das curvas de ANC para as pastas a-) Controle; b-) 15% CFB; c-) 30% CFB	81
Figura 45 – Gráficos das curvas de ANC com pH combinado para as pastas a-) Controle; b-) 15% CFB; c-) 30% CFB	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do cimento CPV - ARI (%)	26
Tabela 2 - Caracterização química da cinza de folha de bambu (%).....	49
Tabela 3 - Parâmetros obtidos através da granulometria a laser	54
Tabela 4 - Perda de massa total ($P_T\%$) e perda de massas devido a desidratação do hidróxido de cálcio ($P_H\%$) para as pastas de cal/CFB	66
Tabela 5 - Valores de cal fixada para as pastas de cal/CFB	67
Tabela 6 - Perda de água (%) relativa a desidratação dos produtos hidratados da reação pozolânica para as pastas de cal/CFB	68
Tabela 7 - Perda de massa total ($P_T\%$) e perda de massas devido a desidratação do hidróxido de cálcio ($P_H\%$) para as pastas de cimento/CFB	72
Tabela 8 - Valores de cal fixada para as pastas de cimento/CFB	72
Tabela 9 - Perda de água (%) relativa a desidratação dos produtos hidratados da reação pozolânica para as pastas de cimento/CFB.....	73
Tabela 10 – Resultados da MIP para as pastas de CEM/CFB após 90 dias de cura.	76
Tabela 11 - Evolução da resistência à compressão das argamassas após 3, 7, 28 e 90 dias de cura a 25°C.....	78
Tabela 12 - Resultados obtidos referente a capacidade de neutralização ácida (ANC) da CFB.....	80
Tabela 13 - Resultados da análise de TG para as pastas de cimento Portland/CFB antes e depois do ataque ácido.....	80
Tabela 14 - Variação entre o método de pH separado e o novo método de pH combinado (%)	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA	12
1.2	ESTRUTURA DO ESTUDO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	CIMENTO PORTLAND	16
3.1.1	A produção do cimento portland e o meio-ambiente	16
3.1.2	Hidratação do cimento Portland	17
3.2	MATERIAIS POZOLÂNICOS	18
3.2.1	Histórico e classificação	18
3.2.2	Materiais Pozolânicos segundo a ABNT e ASTM	19
3.2.3	Reação Pozolânica	20
3.3	USO DE SUB-PRODUTOS DA AGROINDÚSTRIA COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND - UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL	21
3.4	CINZA DA FOLHA DE BAMBU	23
4	METODOLOGIA	26
4.1	MATERIAIS	26
4.1.1	Cimento Portland	26
4.1.2	Agregado miúdo	26
4.1.3	Água de amassamento	27
4.1.4	Hidróxido de cálcio	27
4.1.5	Cinza da folha de bambu	27
4.1.6	Outros materiais	28
4.2	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.2.1	Caracterização físico-química da cinza	28
4.2.1.1	<i>PRODUÇÃO DA CINZA DA FOLHA DE BAMBU</i>	28
4.2.1.2	<i>FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X (FRX)</i>	30
4.2.1.3	<i>DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA</i>	31
4.2.1.4	<i>DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DRX)</i>	34
4.2.1.5	<i>GRANULOMETRIA A LASER</i>	35
4.2.1.6	<i>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	35
4.2.1.7	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	35
4.2.1.8	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)</i>	36
4.2.2	Estudo da reatividade da CFB	36
4.2.2.1	<i>CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E pH EM SUSPENSÕES AQUOSAS DE CH:CFB</i>	36
4.2.2.2	<i>ENSAIO DE FRATTINI</i>	38
4.2.2.3	<i>PRODUÇÃO DAS PASTAS DE CAL/CFB E CIMENTO/CFB</i>	40
4.2.2.4	<i>ESTUDO REALIZADOS PARA A ANÁLISE DAS PASTAS</i>	40
4.2.3	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	41
4.2.4	Influência da cinza no estado fresco e endurecido em argamassas	41
4.2.4.1	<i>PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS</i>	41

4.2.4.2	<i>ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA</i>	42
4.2.4.3	<i>RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO</i>	43
4.2.5	Capacidade de Neutralização Ácida (ANC)	46
4.3	ORGANOGRAMA DOS ENSAIOS CONSTITUINTES DO ESTUDO	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE FOLHA DE BAMBU	49
5.1.1	Fluorescência de Raio – X (FRX)	49
5.1.2	Determinação do Teor de Sílica Amorfa	49
5.1.3	Difratometria de Raio – X (DRX)	49
5.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	50
5.1.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	50
5.1.6	Granulometria a Laser	51
5.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)	56
5.2	REATIVIDADE DA CFB	57
5.2.1	Condutividade Elétrica E pH em Suspensões Aquosas de CH:CFB	57
5.2.2	Ensaio de Frattini	61
5.2.3	Estudo da reatividade da CFB através de pastas CH/Pozolana	62
5.2.3.1	<i>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	62
5.2.3.2	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</i>	63
5.2.3.3	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)</i>	69
5.2.4	Estudo da reatividade da CFB através de pastas cimento/pozolana	69
5.2.4.1	<i>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	69
5.2.4.2	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</i>	70
5.2.4.3	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)</i>	73
5.3	POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO (PIM)	75
5.4	INFLUÊNCIA DA CINZA NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO EM ARGAMASSAS	76
5.4.1	Índice de consistência	76
5.4.2	Resistência à compressão	78
5.5	CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (ANC)	79
6	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - (FAPESP), através da bolsa de mestrado, processo nº 2016/16403-5, e da bolsa BEPE, processo nº2017/21563-4.

A proposta deste estudo é uma nova alternativa sustentável para a construção civil, estudando a cinza de folha de bambu (CFB) como material pozolânico para ser utilizado como substituição parcial do cimento Portland e é resultante da parceria entre o grupo de pesquisa Materiais Alternativos de Construção – MAC (Unesp – Ilha Solteira) e o grupo de pesquisa Química de los Materiales (GIQUIMA) da Universidad Politécnica de Valencia (UPV) – Espanha.

Com a finalidade de se estudar a cinza de folha de bambu produzida através de um processo de autocombustão, procedeu-se à caracterização deste material física e quimicamente através dos ensaios de Fluorescência de Raio – X (FRX), Determinação do Teor de Sílica Amorfa, Difractometria de Raio – X (DRX), Granulometria a Laser, Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Sua reatividade foi analisada através dos ensaios de condutividade elétrica e pH, ensaio de Frattini e pastas de Cal/CFB e Cimento/CFB, as quais foram submetidas aos ensaios de FTIR, TGA e FESEM. Para avaliar sua influência na argamassa no estado fresco e endurecido, foram realizados os ensaios de índice de consistência e ensaio de resistência à compressão, comparando-se as argamassas com substituição parcial do cimento à uma argamassa referência, sem adição mineral. Já a durabilidade foi analisada através da porosimetria por intrusão de mercúrio e da capacidade de neutralização ácida.

O material proposto ainda não possui um campo de pesquisa aprofundado, a análise da CFB como material pozolânico para construção civil foi iniciada por Dwivedi et al. (2006) e Singh et al. (2007). Atualmente, foi citado em cinco artigos em revistas de grande impacto, sendo eles o de Villar-Cociña et al. (2011), Frías et al. (2012), Roselló et al. (2015), Villar-Cociña et al. (2018) e Villar-Cociña et al. (2019). Os artigos tratam de cinzas produzidas em fornos com temperatura controlada, porém, esta pesquisa se diferencia por analisar uma cinza produzida através de um processo de autocombustão, sem controle de temperatura,

aproximando-se do modo de queima em termoelétricas, este método de produção produz uma cinza mais realista do que aquelas obtidas através de forno elétrico com controle de temperatura.

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

A Conferência de Estocolmo, em 1972, foi um marco na história uma vez que se trata da primeira vez em que cientistas e líderes mundiais se reuniram com o intuito de discutir e achar soluções para problemas ambientais, como, por exemplo, a poluição do ar. Desde então o meio-ambiente e a preocupação com sua deterioração passaram a ser uma preocupação mundial crescente. Em 1987, a Comissão Mundial sobre o Meio-Ambiente e Desenvolvimento, pertencente à Organização das Nações Unidas (ONU), popularizou o termo “crescimento sustentável” (SEYFANG, 2003). Crescimento sustentável foi definido então como “[...]desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras em atender às suas próprias necessidades” (BRUNDTLAND et al., 1987).

Em 1988, foi criado o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), cujo papel principal era:

Avaliar de forma compreensiva, aberta e transparente, as informações científicas, técnicas e socioeconômicas relevantes para o entendimento do princípio científico sobre o risco de mudanças climáticas induzidas pelo homem, seu potenciais e opções para adaptação e mitigação (PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS - IPCC,2013)

Dessa forma, o efeito estufa passou a ser uma preocupação global e tema de várias conferências internacionais. O principal foco dessas conferências era criar medidas para diminuir a emissão dos gases causadores do efeito estufa, sendo um dos principais o dióxido de carbono (CO₂). Em 1997, foi criado o Protocolo de Kyoto, que diferentemente das conferências promovidas pela ONU que apenas encorajava países emergentes a estabilizar suas emissões dos gases do efeito estufa, o protocolo os obriga a isso. (GALLO; FACCILONGO; LA SALA, 2017).

Esse contexto de preocupação mundial em relação ao meio-ambiente, seu uso desenfreado e a emissão dos gases estufa destacou a importância da pesquisa para se buscar novas alternativas sustentáveis nos meios de produção, dentre eles se encaixa a indústria do cimento Portland.

O cimento Portland é um produto com altos índices de emissão de dióxido de carbono, a produção de uma tonelada do mesmo gera em torno de 0,9 toneladas de CO₂ (HABERT et.

al, 2010). Além disso, a produção do cimento consome elevadas taxas de energia para atingir as altas temperaturas requeridas durante o processo e tem como matérias primas o calcário e a argila, materiais de caráter não renovável, ou seja, podem se tornar escassas algum dia.

Em adição a isso, o bambu se destaca por ser uma planta com diversas finalidades e por sua facilidade de crescimento em lugares degradados, mas também por seu alto sequestro de dióxido de carbono, um estudo feito por Soheli et al. (2015) destaca o potencial do bambu nesse campo, muito mais promissor que várias espécies de árvores.

Entretanto, do seu cultivo gera-se o resíduo da folha de bambu, a qual é queimada em aterros, gerando impactos negativos no meio ambiente.

Sendo assim, a substituição de parte do cimento Portland por cinza de folha de bambu (CFB), proposta da pesquisa, serve como alternativa sustentável para o mitigar os problemas mencionados: diminuir a produção de dióxido de carbono gerado pela indústria do cimento e sua produção utilizando materiais não renováveis, o que também fará com que os resíduos do cultivo do bambu tenham uma finalidade apropriada, diminuindo seu impacto no ambiente, o uso da folha como biomassa para ser usada em termoeletricas também mitigará o alto consumo de energia pela indústria do cimento, além de promover o cultivo do bambu, planta com grande potencial de sequestro de dióxido de carbono como mencionado.

Dessa forma, o material proposto por esse estudo, trata-se de uma alternativa sustentável para a construção civil com caráter inovador, uma vez que a cinza de folha de bambu ainda não apresenta um campo de pesquisa aprofundado.

1.2 ESTRUTURA DO ESTUDO

A partir da Introdução e Importância do tema, a dissertação foi organizada em seis capítulos, apresentados da seguinte forma:

O capítulo **II** consta os objetivos gerais e específicos da dissertação.

O capítulo **III** apresenta a revisão bibliográfica, descrevendo a produção do cimento e seu impacto no meio ambiente; histórico, classificação e reação dos materiais pozolânicos; além de uma abordagem sobre o que já foi estudado da cinza da folha de bambu.

No capítulo **IV**, são mostrados os materiais utilizados para a realização da parte experimental, assim como a descrição sobre a metodologia empregada.

O capítulo **V** expõe os resultados dos ensaios executados, bem como as análises e discussões do mesmo.

O capítulo **VI** apresenta as conclusões do trabalho.

Finalmente, no Capítulo **VII**, estão as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o potencial da cinza da folha de bambu como nova alternativa sustentável para a substituição parcial do cimento Portland em matrizes cimentantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir a cinza da folha de bambu, caracterizando-a física e quimicamente e avaliar seu caráter pozolânico.
- Estudar a reatividade pozolânica da cinza da folha de bambu através de ensaios específicos.
- Produzir argamassas com diferentes porcentagens de substituição da cinza para se determinar qual o melhor teor de substituição, relacionando os resultados microestruturais e mecânicos.
- Estudar a influência da cinza na durabilidade de matrizes cimentantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

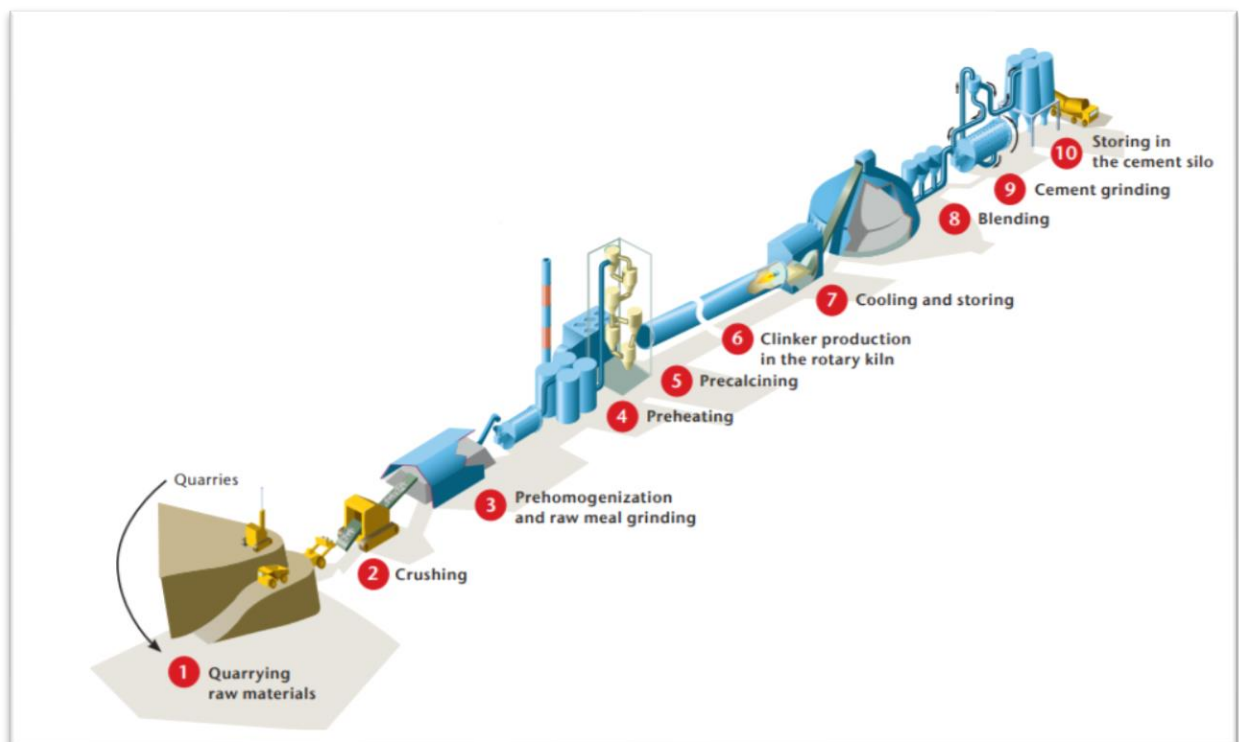
3.1 CIMENTO PORTLAND

3.1.1 A produção do cimento portland e o meio-ambiente

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico, inorgânico, finamente dividido e quando misturado com água forma uma pasta que endurece devido a seus produtos hidratados, depois de endurecida a pasta mantém sua resistência e estabilidade mesmo sob o efeito d'água.

O cimento tem como matérias primas a argila e o calcário. Esses materiais não-renováveis são extraídos de jazidas, moídos até atingirem uma granulometria bem fina e misturados em proporções pré-determinadas dependendo das características que se deseja obter. Depois de moídos, o material é calcinado em temperaturas de aproximadamente 1450°C, em que sofrem reações químicas e o clínquer é produzido. Depois de resfriar o clínquer, são acrescentados a gipsita (sulfato de cálcio) e outras adições, então o material é moído novamente até virar um pó fino, o cimento Portland (NEVILLE, 2010). A Figura 1 mostra uma ilustração representando a fabricação do cimento Portland.

Figura 1 - Figura representativa da fabricação do cimento Portland



Fonte: Internacional Energy Agency – IAE (2009)

Além de se usar matérias primas que podem se tornar escassas futuramente, a produção de cimento libera grandes quantidades de dióxido de carbono. Sua produção mundial é responsável por cerca de 5% das emissões antropogênicas de CO_2 (IEA, 2009).

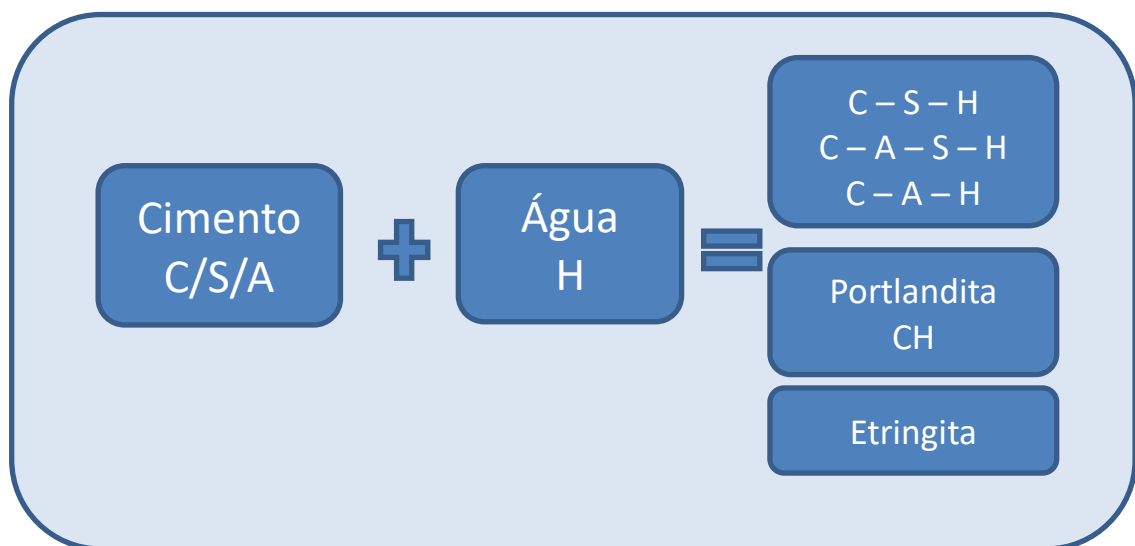
A emissão do dióxido de carbono se dá de duas formas durante a sua produção: através da calcinação do calcário, a descarbonatação, e por causa da combustão de combustíveis fósseis (MOHAMMED, 2017). Além disso, a produção de cimento Portland consome altos índices de energia, sendo responsável pelo consumo de 2% da energia primária global e 5% do consumo mundial de energia por indústrias (WORRELL et al., 2001).

3.1.2 Hidratação do cimento Portland

Os principais constituintes do cimento são silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico. Esses compostos são comumente abreviados para C_3S (alita), C_2S (belita), C_3A e C_4AF (NEVILLE, 2010).

Esses materiais quando reagem com a água formam os produtos hidratados como é demonstrada pela Figura 2.

Figura 2 - Hidratação do cimento (C = CaO), (S = SiO_2), (A = Al_2O_3), (H = H_2O)



Fonte: Próprio autor.

Os silicatos e aluminatos cálcico hidratados são responsáveis pelo endurecimento e resistência do cimento endurecido, a portlandita ou hidróxido de cálcio, dá alcalinidade à matriz cimentícia e a etringita atrasa o tempo de pega.

3.2 MATERIAIS POZOLÂNICOS

3.2.1 Histórico e classificação

O termo “pozolana” é derivado da região de Pozzuoli, uma vez que as cinzas derivadas dessa região eram as mais famosas utilizadas nas construções do Império Romano. A pozolana era misturada com a cal para gerar um material com propriedades cimentícias. Exemplos de construção utilizando-se a pozolana é o Pantheon em Roma (Séc II a.C) e a Pont du Gard na França (Séc. I a.C.) (SEGUI et al., 2013).

Atualmente as pozolanas têm sua origem de forma mais vasta do que somente de origem vulcânica. Sendo assim, elas são classificadas de duas formas, as pozolanas naturais e as pozolanas artificiais (MASSAZZA, 1993).

As pozolanas naturais têm sua origem em rochas ou minerais vulcânicos, são materiais que quando encontrados na natureza já possuem propriedade pozolânica, não estão atreladas a atividades antropogênicas de produção, tendo apenas que passar por processos de britagem e moagem, porém possuem impurezas que podem influenciar negativamente sua reatividade, o que faz com que a maioria das pozolanas naturais tenham que passar por um processo de ativação térmica. São exemplos de pozolanas naturais os tufos vulcânicos e rochas sedimentares (terras diatomáceas) (TASHIMA, 2006; MASSAZZA, 1998).

Sua utilização como substituição parcial do cimento pode amenizar as emissões de dióxido de carbono, porém não é considerada uma alternativa sustentável uma vez que são materiais que têm que ser extraídos para sua utilização, ou seja, causam impacto ambiental e não são renováveis.

As pozolanas artificiais têm como maior característica a sua origem em atividades antropogênicas, são derivadas de materiais que a princípio possuem pouca ou nenhuma atividade pozolânica, mas quando passam por processos que modificam sua estrutura física e/ou química adquirem reatividade (MASSAZZA, 1998).

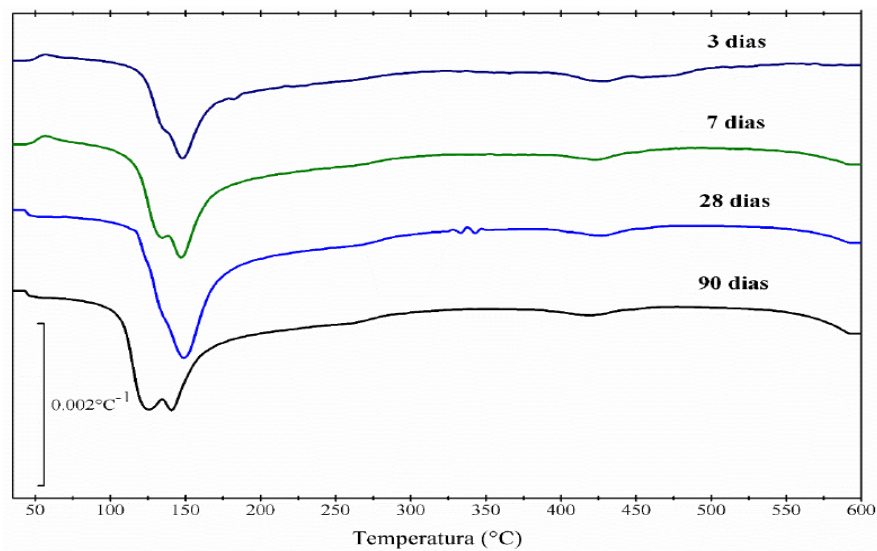
Atualmente são associadas a subprodutos ou resíduos de indústrias ou agroindústrias. Alguns exemplos de pozolanas artificiais são: cinza volante, escória de alto forno, sílica ativa, cinza de casca de arroz, cinza do bagaço de cana de açúcar, cinza da folha de cana de açúcar e a própria CFB.

3.2.2 Materiais Pozolânicos segundo a ABNT e ASTM

A ABNT (2014) e a American Society for Testing and Material – ASTM (2015) definem materiais pozolânicos como sendo materiais “silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades aglomerantes” e fazem especificações como, por exemplo, para ser um material pozolânico a soma dos óxidos de silício, alumínio e ferro deve ser maior que 70%.

A cinza de folha de cana-de-açúcar estudada por Moraes (2015) apresentou uma soma dos óxidos mencionados de 42,7%, o que não está de acordo com a norma, porém ao ser estudada a reatividade da cinza com pastas de cal/pozolana, com proporção de 3:7, a pasta apresentou alta reatividade ao consumir 100% da cal com apenas 3 dias de cura, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Resultados do ensaio de análise termogravimétrica (curvas DTG) para as pastas de cal/pozolana



Fonte: Moraes (2015)

Dessa forma, faz-se uma crítica às normas, uma vez que estabelecem padrões que não têm fundamentação a serem seguidos, não mencionando nada sobre a importância de os óxidos serem amorfos. Sendo assim, destaca-se a importância da análise profunda e de ensaios diferentes para se averiguar a pozolanicidade de determinados materiais, uma vez que os resultados dos ensaios se completam, e a importância da busca de pesquisadores para

desenvolver novos ensaios agregando conhecimento para o estudo científico de materiais pozolânicos.

3.2.3 Reação Pozolânica

Embora os materiais pozolânicos sejam investigados há anos, é difícil enquadrá-los em uma regra específica a ser seguida, pois se tratam de um grupo de materiais heterogêneos, o que se pode afirmar é que são materiais que reagem com o hidróxido de cálcio, adquirindo propriedades aglomerantes.

Os materiais pozolânicos possuem algumas características que auxiliam na sua reação com o hidróxido de cálcio, são elas: a presença de sílica ou sílica-aluminas amorfas, são materiais finos e com alta superfície específica.

Quando misturados em argamassa ou concretos como uma adição ou substituição parcial do cimento, as pozolanas agem física e quimicamente nas matrizes cimentícias. (APRIANTI et al, 2015).

Quimicamente, as sílicas (S) e aluminas (A) amorfas presentes na pozolana reagem com a portlandita (C-H) formada na hidratação do cimento, como visto no item 3.1.2, produzindo mais silicatos e aluminatos cálcico hidratados (C-S-H, C-A-H, C-S-A-H), aumentando a resistência da matriz (SENHADJI et al, 2014).

Para ocorrer a reação pozolânica, é imprescindível que os óxidos possuem uma configuração amorfa, uma vez que materiais cristalinos possuem uma estrutura geométrica ordenada, dessa forma se tornam materiais inertes.

Os materiais amorfos, em busca dessa estabilidade, se tornam materiais reativos. Por isso, a fase de queima para a produção da cinza é de fundamental importância. Elevadas temperaturas, longos períodos de queima, assim como o modo de queima podem levar a uma cristalização das partículas da cinza.

Um dos maiores desafios da utilização de biomassas para substituição parcial do cimento, é o fato das termoelétricas utilizarem altas temperaturas e períodos prolongados de queima, sem um controle adequado, o que faz com que as cinzas derivadas dessa combustão comumente obtenham uma ordenação cristalina.

Fisicamente, a pozolana tem dois efeitos: o efeito filler e o de nucleação. O efeito filler é devido às partículas pequenas da pozolana que preenchem os espaços vazios da matriz, tornando o material mais coeso, dificultando sua ruptura. Já a nucleação permite uma maior reação da partícula de cimento, aumentando os produtos hidratados, responsáveis pela resistência mecânica. Ambos estão relacionados com a distribuição granulométrica da partícula.

Em um estudo realizado por al-Swaidani, Aliyan e Adarnaly (2016), eles analisaram o comportamento da mesma escória vulcânica com quatro finuras de Blaine diferentes em argamassas com substituição parcial do cimento, em massa, de 25%, 30% e 35%. A pesquisa mostra que a finura, associada a um menor diâmetro, influencia diretamente a hidratação do cimento, principalmente nas primeiras idades, uma vez que a resistência mecânica das argamassas aumentou substancialmente com o aumento da finura.

A pesquisa de Cordeiro et al. (2009), em seu estudo da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, também mostra a influência e importância da granulometria para a reatividade da cinza.

3.3 USO DE SUB-PRODUTOS DA AGROINDÚSTRIA COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO PORTLAND - UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL

O uso da sílica ativa, escória de alto forno e cinza volante já está amplamente difundido na construção civil, eles têm em comum sua origem nas indústrias. Os materiais pozolânicos derivados de subprodutos da agroindústria, muito associada a indústria alimentícia, estão sendo amplamente estudados, porém ainda não ganharam muito espaço na construção civil, o que é um fator negativo pois também apresentam bons resultados e, principalmente em países emergentes, a quantidade de subprodutos com origem agroindustrial superam os produzidos em outras indústrias.

Moraes et al. (2015) realizou um estudo sobre a cinza da folha de cana-de-açúcar (CF), pesquisa atrelada ao MAC em parceria com os pesquisadores da ICITECH. Ensaios semelhantes aos propostos desse estudo mostraram que a CF possui reatividade pozolânica e quando usado como adição mineral em argamassas, com teores de substituição em massa do cimento Portland de 15, 20, 25 e 30%, apresentou resistência à compressão muito próximo ou superior à argamassa sem nenhuma substituição, o que torna o material, do ponto de vista sustentável, excelente.

Outro exemplo é o estudo de Kanning et al. (2014) sobre cinza da folha de banana (CFBA) obtida através de queima com temperatura controlada em um forno a 900°C, na qual foi possível, através de ensaios como Espectroscopia de Energia Dispersiva, Fluorescência de Raio – X, Difractometria de Raios – X, entre outros; observar a atividade pozolânica do material. Essa atividade foi comprovada nos ensaios macroestruturais nos quais todas as matrizes com adição mineral apresentaram maior resistência mecânica, em todas as idades, em comparação a uma dosagem sem adição.

Outro material pozolânico que ainda não é comercial é a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC). Em seu estudo sobre a CBC, Cordeiro et al. (2012) observou que a cinza vinda da limpeza da caldeira de uma fábrica de açúcar-álcool quando usada como adição mineral com porcentagem de substituição de 20% em massa do cimento, apresentou resistência à compressão muito próximo a dosagem sem nenhuma adição.

Nesse mesmo estudo, foram feitas dosagens ternárias com CBC e cinza de casa de arroz (CCA), a qual já é uma adição mineral comercial. As dosagens com as duas cinzas atingiram um teor de substituição alto, 40%, sem precisar de altas quantidades de aditivo. Quando submetido a ensaios de resistência à compressão, as dosagens ternárias apresentaram resistências próximas ou superiores às dosagens sem nenhuma adição.

Roselló et al. (2017) estudou a cinza de três partes diferentes derivadas da palha de arroz: cinza da folha de arroz, cinza do caule do arroz e cinza da bainha do arroz. Cada parte apresentou uma composição química diferente. Nesse mesmo trabalho, fez uma análise da reatividade da palha de arroz calcinada em três temperaturas diferentes: 450°C, 550°C e 650°C. Apresentando uma natureza amorfa, mas com presença de alguns cristais, a cinza apresentou boa reatividade nas análises termogravimétricas em pastas com cal/pozolana. Sua influência em argamassas também foi promissora, uma vez que atingiu resistências maior e semelhante comparado a argamassa controle com 28 dias de cura para argamassas com 10% e 25% de substituição em massa do cimento, respectivamente.

Memon e Khan (2018) estudaram a cinza de espiga de milho, produzida através de um processo de queima a céu aberto, obtendo uma perda ao fogo de 12,2%. Depois do processo de calcinação, a cinza foi peneirada e dividida em três amostras com diferentes tamanhos de partículas retidas, cada amostra passou por um processo de aperfeiçoamento diferente, incluindo processos de re-calcinação e peneiramento, e após esse tratamento, foram misturadas

novamente, recebendo a nomenclatura de cinza misturada (CA). A CA foi submetida a tempos diferentes de moagem para se estudar a influência da finura e superfície específica na atividade pozolânica. Concluindo que o aumento do tempo de moagem ocasionou em um aumento de reatividade, analisa através do ensaio de Chapelle. As amostras com tempo de moagem igual ou superior a 60 minutos atingiram a resistência mecânica mínima requerida por norma para atividade pozolânica.

Hossain et al. (2016) fez uma revisão sobre os efeitos na durabilidade (carbonatação, penetração de cloreto, ataque de ácido, absorção de água, etc.) de concretos e argamassas com pozolanas como substituição parcial do cimento. Concluiu que as pozolanas trazem benefícios quanto à durabilidade, ressaltando outras vantagens da utilização das pozolanas, como por exemplo, a redução de custos dos materiais de construção e a minimização do seu problema de descarte.

Em sua pesquisa sobre concreto verde, Turk et al. (2015) utilizou o método de Avaliação do Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment*), o qual tem como objetivo avaliar os encargos ambientais de um produto ou processo e serve para comparar dois produtos entre si em relação aos encargos ambientais, para comparar concretos feitos com materiais alternativos (areia de fundição, escória de aço e cinza volante) e concretos convencionais. A pesquisa mostrou que concretos feitos com materiais alternativos reduzem de forma muito significativa os impactos ambientais, em diferentes esferas, como por exemplo, a diminuição de emissão de dióxido de carbono.

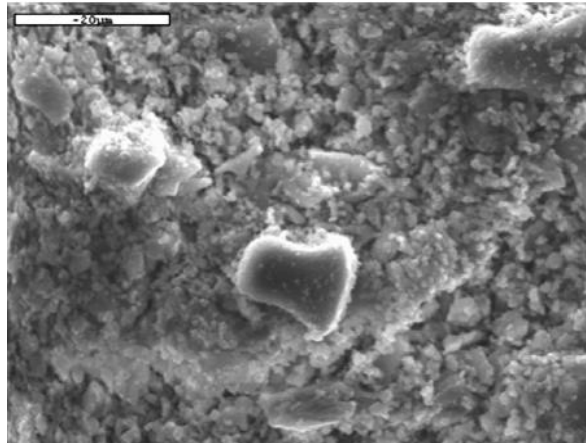
3.4 CINZA DA FOLHA DE BAMBU

O bambu possuiu crescimento rápido, se desenvolve em ambientes considerados degradados e é um recurso natural com variadas finalidades, desde alimentícia até arquitetônica. Porém, seu cultivo gera um subproduto: a folha de bambu, a qual é queimada em aterros, gerando a cinza de folha de bambu que não possui uma finalidade adequada, se tornando uma fonte de poluição (SCURLOCK; DAYTON; HAMES, 2000)

Entretanto, algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas para tornar esse resíduo uma alternativa sustentável. Villar-Cociña et al. (2011) efetuou a caracterização da cinza da folha de bambu, obtida através de queima com temperatura controlada de 600°C em forno elétrico por 2 horas e sua reatividade pozolânica.

A cinza apresentou alto valor de sílica (80,4%) e uma grande natureza amorfa. A Figura 4 apresenta a imagem gerada pelo microscópio eletrônico de varredura, em que é possível observar a morfologia da cinza. É possível observar uma morfologia regular.

Figura 4 - Morfologia da cinza da folha de bambu



Fonte: Villar - Cociña et al (2011)

A atividade pozolânica de cinzas caracterizado por meio do método de condutividade elétrica mostra uma alta atividade em idades precoces. Aplicando-se modelos matemáticos para a determinação dos parâmetros cinéticos, os valores de constante de velocidade de reação e a energia livre de ativação, mostram que a cinza estudada possui uma alta reatividade pozolânica.

Frías et al. (2012) realizou, além de estudos da microestrutura, estudos da macroestrutura da cinza de folha de bambu como adição em argamassas. A cinza foi obtida através de queima controlada em forno elétrico a 600°C. A cinza produzida também apresentou alto valor de SiO₂ (78,7%) e uma natureza amorfa. Quando colocada em uma solução saturada com cal a 40°C, a cinza consumiu 50% da cal em apenas 6 horas e 90% com 3 dias, se estabilizando após esse período, mostrando uma alta reatividade nas primeiras 24 horas, comparável a sílica ativa e outras pozolanas altamente reativas. A influência da cinza usada como adição mineral para substituir porcentagens de 10 e 20% em massa de cimento Portland, mostrou que as dosagens com substituição apresentam valores praticamente iguais à dosagem controle a partir da idade de 28 dias.

Roselló et al. (2015) estabeleceu uma relação com o teor de sílica na folha de bambu antes e após a queima. Observou-se que a folha de bambu estudada apresentava fitólitos (células de sílica) com alto teor de sílica e o spodograma para CFB manteve-se após a calcinação a

850°C. Esses dois fatores refletiram na composição química CFB, sendo a sílica é o composto principal.

Villar-Cociña et al. (2018) avaliou a influência da temperatura de calcinação nas propriedades pozolanicas da cinza da folha de bambu. As cinzas foram obtidas utilizando um forno elétrico a uma temperatura de 500°C, 600°C e 700°C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10 ° C / min. As cinzas foram avaliadas por meio de condutividade elétrica e a aplicação de modelos matemáticos para a determinação de parâmetros cinéticos. A cinza calcinada a 500°C apresentou maior reatividade, seguido da cinza calcinada a 600°C e 700°C.

Villar-Cociña et al. (2019) realizou um estudo comparando qualitativamente e quantitativamente a reatividade da sílica ativa, pozolana comercial conhecida por sua alta reatividade, e de uma cinza de folha de bambu produzida através de folhas de bambu brasileiras calcinadas em um forno elétrico primeiramente a 400°C por 1 hora e depois a 600°C por mais 1 hora. A comparação foi feita através de um ensaio de condutividade elétrica e a aplicação de modelos matemáticos para a determinação de parâmetros cinéticos. A sílica ativa apresentou uma reatividade levemente mais alta que a cinza de folha de bambu, porém a cinza não comercial apresentou uma alta reatividade, se tratando de excelente material pozolânico, comparável a sílica ativa.

Rodier et al. (2017) fez um estudo sobre a cinza da haste do bambu, obtida através de queima com temperatura controlada (600°C) durante três horas em um forno. A cinza apresentou a sílica como principal componente (68,74%) e natureza amorfa. Porém apresentou menor consumo de cal que a cinza do bagaço de cana (CBC) e menor resistência à compressão (10% de substituição do cimento em massa) tanto em comparação a argamassa sem substituição, como com 10% de substituição por (CBC).

4 METODOLOGIA

Nesse capítulo o primeiro tópico é a descrição dos materiais utilizados. O segundo tópico apresenta como a pesquisa foi sendo executada, seus procedimentos, desde a produção da cinza, sua caracterização até os ensaios mecânicos realizados na argamassa, explicando os equipamentos e princípios dos ensaios realizados durante o procedimento experimental. Por fim, o último tópico exhibe um organograma de cada ensaio realizado para analisar a cinza, as pastas e argamassas (estado fresco e endurecido).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado foi o CPV- ARI, o mesmo possui mais de 95% de clínquer, sendo um cimento puro, ou seja, evita ao máximo a interferência de outras adições minerais na atividade pozolânica da CFB. A Tabela 1 mostra a composição química do cimento utilizado.

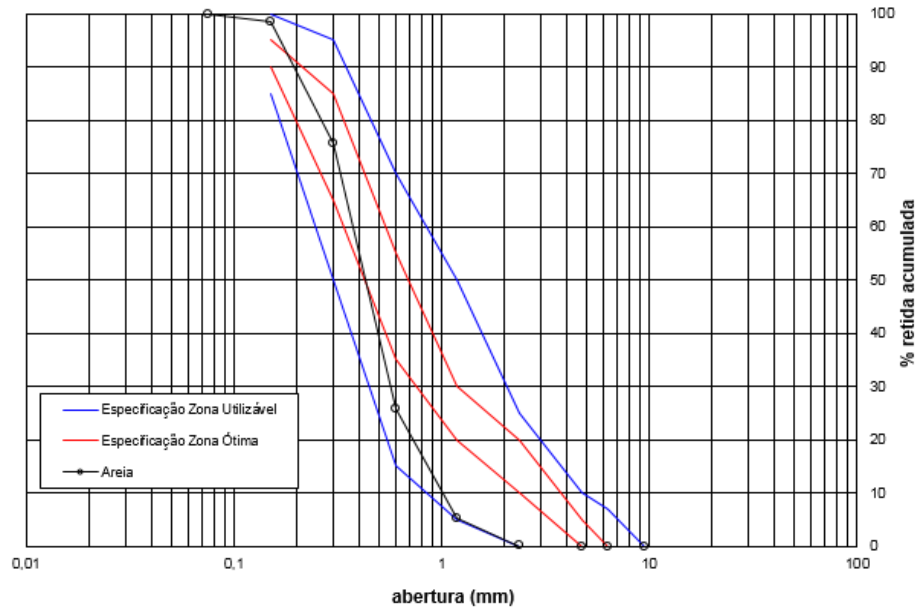
Tabela 1 - Composição química do cimento CPV - ARI (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO
18,16	7,01	2,57	62,95	0,18	0,77	3,11	0,7

Fonte: Próprio autor

4.1.2 Agregado miúdo

Para compor os traços de argamassa, a areia natural foi utilizada como agregado miúdo, a qual foi caracterizada pelos seguintes ensaios da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): NBRNM 30, NBRNM 52 e NBRNM 248, referentes à determinação da absorção de água, massa específica seca e da composição granulométrica. Dessa forma o agregado miúdo utilizado apresenta massa específica seca de 2,58 g/cm³, com absorção de 0,34% e módulo de finura igual a 2,12. Sua distribuição granulométrica é mostrada através da Figura 5, sendo assim, classificada como areia média. O agregado miúdo ainda passou por peneiramento para descartar impurezas.

Figura 5 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo

Fonte: Próprio autor

4.1.3 Água de amassamento

A água de amassamento provém do abastecimento público da cidade de Ilha Solteira – São Paulo.

4.1.4 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio utilizado para a produção das pastas, as quais foram necessárias para a avaliação da atividade pozolânica da cinza, possui aproximadamente 95% de pureza.

4.1.5 Cinza da folha de bambu

Cinza produzida pelo grupo de pesquisa MAC – Materiais Alternativos de Construção através de um processo de queima da folha de bambu por autocombustão. A cinza da folha foi caracterizada física e quimicamente através dos ensaios técnicos de Fluorescência de Raios-X, Difratomia de Raio-X, Granulometria a Laser, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura. Sua reatividade será estudada através dos ensaios de Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura efetuados nas pastas de cal/CFB e cimento/CFB. Já o comportamento macroestrutural será estudado através do ensaio mecânicos de resistência à flexão e à compressão de argamassas com diferentes teores de substituição do cimento em massa pela cinza da folha de bambu.

4.1.6 Outros materiais

Abaixo estão listados outros reagentes químicos utilizados nesse estudo:

- Hidróxido de sódio (98% de pureza)
- Ácido nítrico (69% de pureza)
- Hidróxido de potássio (85%)
- Ácido clorídrico (37% de pureza)
- EDTA (99,995% de pureza)
- Ácido sulfúrico (96% de pureza)
- Ácido fluorídrico (40% de pureza)
- Nitrato de prata
- Laranja de Metila
- Calcon
- Fenolftaleína

4.2 EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

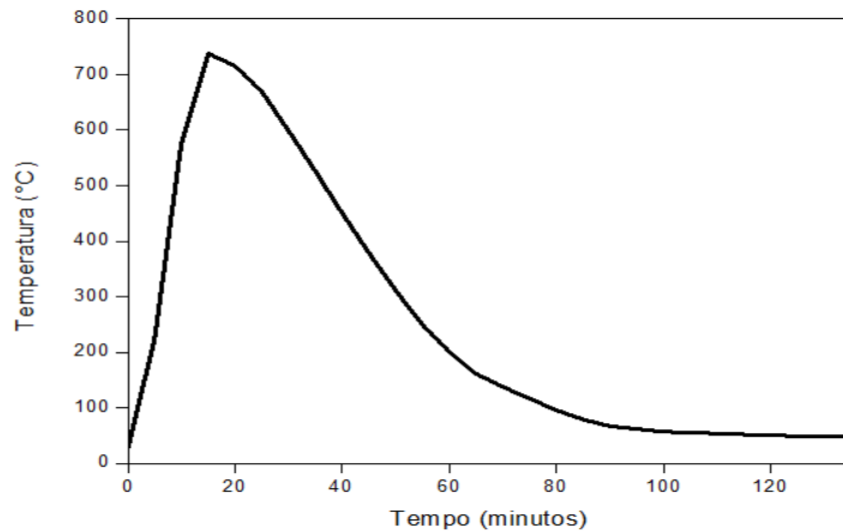
4.2.1 Caracterização físico-química da cinza

4.2.1.1 *PRODUÇÃO DA CINZA DA FOLHA DE BAMBU*

A folha de bambu utilizada para dar início a essa pesquisa foi coletada numa fazenda aos arredores de Ilha Solteira – São Paulo. As folhas foram coletadas do chão e ensacadas, dando-se início ao processo de produção da CFB.

Em seguida, as folhas foram calcinadas utilizando-se o forno desenvolvido por Tashima (2006) atrelado ao grupo de pesquisa MAC – Materiais Alternativos de Construção. A queima da folha de bambu se deu por autocombustão, em que a temperatura de queima não é controlada, apenas monitorada através de sensores de temperatura (termopares). A curva da variação de temperatura em relação ao tempo é apresentada através da Figura 6.

Figura 6 - Curva variação da temperatura em relação ao tempo na combustão da CFB



Fonte: Próprio autor

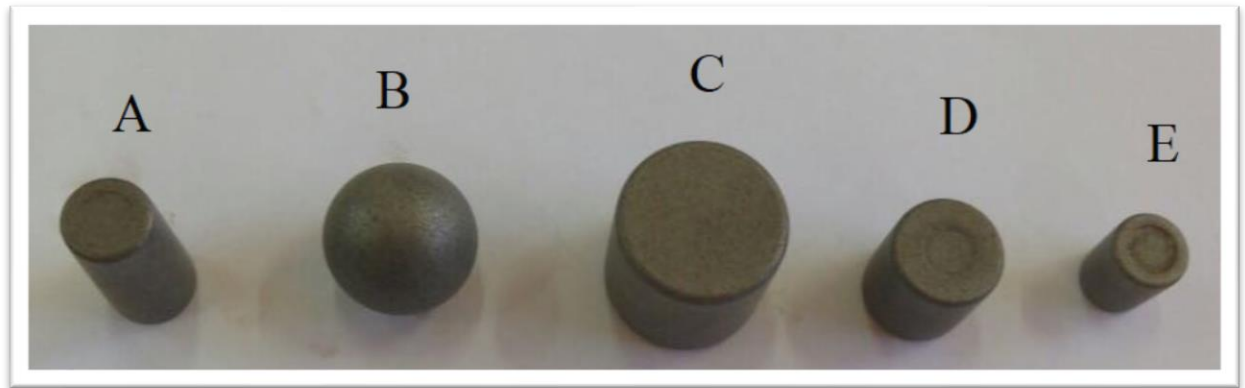
É possível observar que a temperatura máxima de 738°C é alcançada com apenas 15 minutos de queima e a temperatura chega ao seu mínimo e estabiliza com aproximadamente 100 minutos.

A fase de calcinação para a produção da cinza é de suma importância uma vez que está intimamente ligada a reatividade da cinza, influenciando na morfologia do material através da amorficidade da sílica, sendo mais reativa ou a possível cristalização das partículas, o que não é desejável para o material.

Após sua calcinação a cinza produzida foi peneirada para se retirar impurezas e partes não-queimadas da folha. A cinza foi colocada na peneira ASTM #50 (0,3mm) e vibrada por 7 minutos.

Depois de peneirada, a cinza foi moída em um moinho de bolas para diminuir seu diâmetro e aumentar sua superfície específica. O moinho é composto pelas peças mostradas na Figura 7, contendo 19 peças do tipo A (3,8 kg), 255 do tipo B (17,9 kg), 260 do tipo C (18,1kg), 115 do tipo D (3,0kg) e 405 do tipo E (23,7kg), totalizando-se 1054 peças e 66,5 kg.

Figura 7 - Peças que compõem o moinho



Fonte: Próprio autor

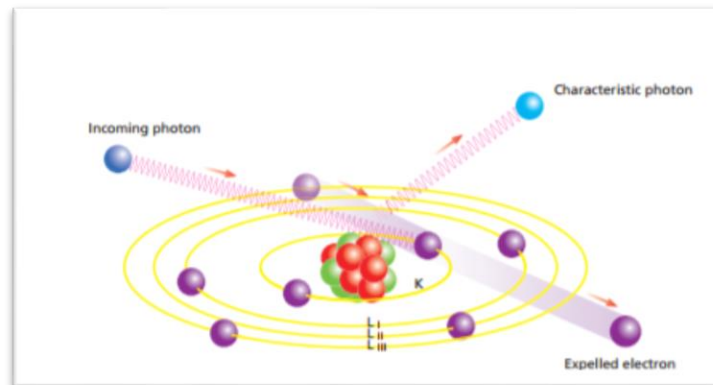
Para se descobrir o tempo ótimo de moagem, o qual possibilita um menor diâmetro, maior superfície específica e, conseqüentemente uma maior reatividade, foi realizado um estudo com granulometria a laser, explicado e detalhado nos itens 4.2.1.5 e 5.1.6. Dessa forma, colocou-se 15 kg de cinza e ela foi moída por 50 minutos.

As etapas de produção da cinza se deram por: coleta, queima, peneiramento e moagem.

4.2.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica não destrutiva que será utilizada nessa pesquisa para se determinar a composição química da cinza da folha de bambu de forma quantitativa. O princípio de funcionamento do FRX é a indução de uma radiação altamente energética na amostra, o raio-X, o que faz com que os elétrons de camadas interiores sejam expulsos, dessa forma o átomo entra num estado de excitação instável, para restabelecer a configuração inicial elétrons dos níveis mais externos preenchem esse lugar como ilustrado na Figura 8. Essa transição gera uma perda de energia para o elétron, se dissipando em forma de fóton, os quais são radiações fluorescentes características para cada átomo. O conjunto das energias emitidas pelos átomos se torna a impressão digital de cada elemento. O equipamento que será utilizado é o XRF Philips Magix Pro.

Figura 8 - Produção da radiação característica



Fonte: Brouwer (2010)

4.2.1.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÍLICA AMORFA

Essa análise consiste na avaliação da quantidade sílica amorfa presente na cinza de folha de bambu. Segundo a norma espanhola UNE 80225 (1993), o teor de sílica amorfa é a diferença entre a sílica total e a sílica insolúvel restante de um ataque ácido de ácido clorídrico e de uma solução em ebulição de hidróxido de potássio por quatro horas. Entretanto, tanto a sílica amorfa quanto a cristalina se dissolvem no hidróxido de potássio em ebulição após três minutos, como demonstrado em um estudo desenvolvido por Payá et al. (2001)

Dessa forma, a determinação do teor de sílica amorfa na CFB será analisada baseada na UNE 80225 (1993), mas com o seu devido aprimoramento de desenvolvido e proposto por Payá et al. (2001). O procedimento é feito em três passos:

1º Determinação do resíduo insolúvel em HCl.

Um grama do material é atacado com 75 mL de HCl 3M, a mistura é colocada sobre uma placa aquecedora a 250°C e, depois que começa a ebulir, o recipiente permanece lá por 15 minutos (Figura 9).

Figura 9 - Mistura de CFB + 75 mL de HCl 3M na placa aquecedora



Fonte: Próprio autor

Após a mistura esfriar a temperatura ambiente, ela é filtrada com água deionizada aquecida até estar isenta de cloretos. A verificação da presença de cloretos é feita colocando-se nitrato de prata na solução, se a solução permanecer transparente ou com uma pequena opalescência, significa que está sem cloretos. O filtro e o material remanescente são calcinados. Depois, o recipiente e o material remanescente são colocados em mufla, onde foram calcinados a 950°C por 1 hora. Então, o material remanescente é pesado, o valor resultante é o resíduo insolúvel (RI).

2º Determinação do teor de sílica e alumina

Água deionizada e ácido sulfúrico concentrado são adicionados ao RI. A mistura é atacada com 5 mL de HF concentrado e colocada novamente na placa aquecedora até que não sobre nenhum líquido. Após isso, o recipiente é colocado em uma mufla a 950°C por 1 hora. A sílica é eliminada nesse processo e o material remanescente é chamado de “precipitado de HCl e HF” ($P_{\text{HCl} + \text{HF}}$). Portanto, a sílica total (ST) = $\text{RI} - P_{\text{HCl} + \text{HF}}$.

3º Determinação do teor de sílica amorfa

O mesmo tratamento realizado com HCl 3M em “1º Determinação do resíduo insolúvel em HCl” é feito com 1g do material. Porém, antes da calcinação, o RI é colocado em um matraz com 100 mL de KOH 4M (Figura 10). O sistema é aquecido e permanece em ebulição por 3 minutos. Após ser resfriado a temperatura ambiente, o conteúdo dentro do matraz é posto para ser filtrado e em seguida é lavado com 100 mL de HCl 1:9, depois é repetido o processo de lavagem com água deionizada pré-aquecida até que se isente de cloretos. O material é calcinado e colocado em uma mufla a 950°C por 1 hora. Após essa etapa, o mesmo tratamento com HF (2º Determinação do teor de sílica e alumina) é feito.

Esse procedimento determina o teor de sílica cristalina no material. O teor de sílica amorfa é a diferença entre a sílica total e a sílica cristalina.

Figura 10 - Sistema para a ebulição do resíduo insolúvel com 100 ml de KOH 4M

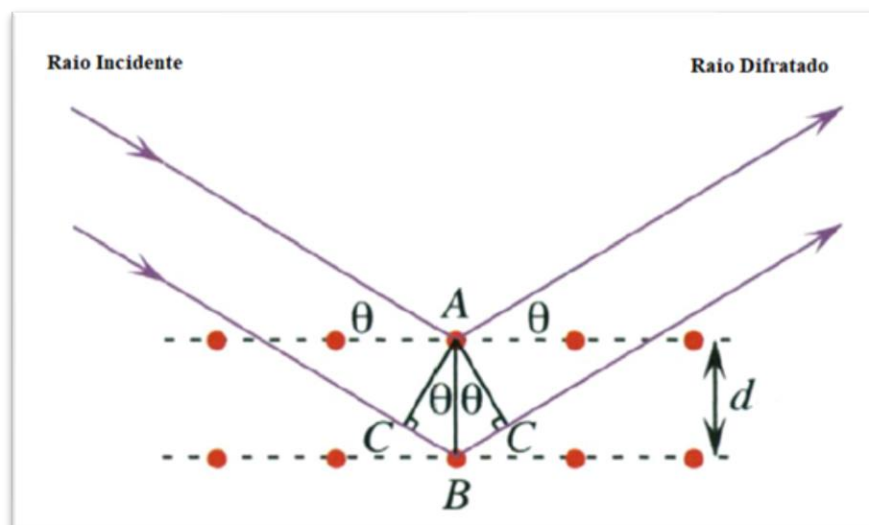


Fonte: Próprio autor.

4.2.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A Difractometria de Raios-X é realizada para se determinar a mineralogia do material. O modelo que será utilizado é o RX Diffractometer Seifert TT 3003. Em materiais cristalinos os átomos se arranjam de forma sistemática, ao se incidir um feixe de raio X no mesmo, ele interage com os átomos presentes, o que gera a difração. Essa difração é regida pela Lei de Bragg mostrada pela Figura 11 e Equação 1, sendo que a intensidade difratada é diferente para planos cristalinos distintos. Dessa forma, é possível se determinar se o material apresenta uma estrutura amorfa ou uma estrutura cristalina e quais são as estruturas cristalinas presentes, através do padrão de difração característico.

Figura 11 - Geometria da Lei de Bragg



Fonte: Adaptado de Rhodes (2006)

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (1)$$

Onde:

n: número inteiro;

λ : comprimento de onda do Raio-X;

d: distância entre planos do cristal;

Θ : ângulo entre o feixe incidente e o refratado

Serão empregadas as radiações $K\alpha$ de Cu e um monocromador secundário (filtro de Níquel) que elimina a radiação $K\beta$ de Cu. A intensidade e a voltagem do gerador de Raios-X será de 20 mA e 40 kV, respectivamente. As amostras serão ensaiadas em um suporte de vidro, com registros de difractogramas para o intervalo de 2θ entre 5° e 70° , com passo de 0,02 e tempo acumulado de 2 segundos.

4.2.1.5 GRANULOMETRIA A LASER

Para se descobrir o tempo ótimo de moagem, a cinza foi moída por 50 min, e uma amostra foi retirada para análise nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 minutos para se estudar sua distribuição granulométrica e diâmetro médio através da granulometria a laser.

O equipamento utilizado foi o Mastersizer 2000 da Malvern Instruments. Este equipamento permite a medição de partículas entre 0,02 μm e 2000 μm , desde que estejam úmidos, sendo necessário o uso de água destilada.

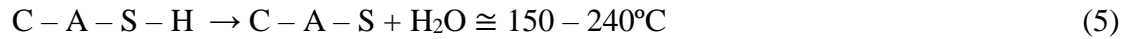
4.2.1.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Esse ensaio é realizado para se caracterizar qualitativamente as pozolanas e determinar os materiais formados nas reações das pastas de cal/CFB e cimento/CFB. A radiação infravermelha provoca mudanças nos estados vibracionais e rotacionais nas moléculas da pozolana, parte da radiação é absorvida e parte da reação é transmitida, gerando o espectro de infravermelho da amostra. Cada estrutura molecular gera um espectro de infravermelho diferente, semelhante a uma impressão digital, o que possibilita a identificação dos materiais componentes da cinza e formados nas pastas.

O equipamento utilizado foi o Bruker TENSOR 27, em que a região do espectro de infravermelho abrange uma frequência entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4.2.1.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Também é um ensaio para se caracterizar qualitativamente as pozolanas e determinar os materiais formados nas reações das pastas de cal/CFB e cimento/CFB, assim como a reatividade da cinza, verificando-se o consumo da cal nas pastas. O equipamento utilizado neste trabalho foi o módulo TGA 850 Mettler-Toledo, que mede simultaneamente a curva TG, a curva de derivada termogravimétrica (DTG) e a curva de análise térmica diferencial simultânea (SDTA). Na curva TG, se avalia a variação de massa em função da temperatura e do tempo. Já sua derivada, a curva DTG, mostra informações sobre a velocidade da variação da massa em função da temperatura e do tempo, essa curva aliada as Equações 2, 3, 4 e 5 (TASHIMA, 2012), as quais mostram os processos de desidratação sofridos e a temperatura em que ocorrem, torna-se possível identificar os elementos formados nas reações.



Sendo:

C-S-H: Silicato Cálcico Hidratado

C-A-H: Aluminato Cálcico Hidratado

C-A-S-H: Silicoaluminato Cálcico Hidratado

A curva SDTA mostra se as variações de massa foram exotérmicas ou endotérmicas. As amostras de cinza foram ensaiadas em um crisol de alumina, aquecidas a uma temperatura de 35 a 1000°C, com velocidade de aquecimento de 10°C /min, em uma atmosfera de N₂ com fluxo contínuo de gás de 75 ml.min⁻¹ e pressão ambiente.

4.2.1.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)

Esse ensaio cria imagens onde se pode observar a morfologia da cinza antes e depois de moída, e os produtos formados devido às reações nas pastas. O equipamento que utilizado foi o ZEISS ULTRA 55.

4.2.2 Estudo da reatividade da CFB

4.2.2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E pH EM SUSPENSÕES AQUOSAS DE CH:CFB

O uso de medidas de condutividade elétrica e pH é um método rápido e simples para estudar e classificar a reatividade pozolânica. O método que esse estudo seguiu foi desenvolvido e proposto por Tashima et al. (2014).

Essa análise consiste em monitorar suspensões aquosas de CH:CFB saturadas com excesso de hidróxido de cálcio em estado sólido, o que permite uma preparação fácil do ensaio e uma análise do consume do hidróxido de cálcio. Primeiro, fracos de Erlenmeyer são preenchidos com 50 mL de água deionizada, os fracos são selados e colocados em um banho térmico, permanecendo cerca de 30 minutos para que se atinja a temperatura de trabalho correspondente (40°C, 50°C or 60°).

Após essa estabilização, o hidróxido de cálcio é adicionado ao frasco para saturar a suspensão. Depois de 15 minutos, a condutividade elétrica (C_o) e o pH (pH_0) das suspensões são medidos. Logo após essa etapa, a pozolana (CFB) foi adicionada e a suspensão foi monitorada por sete dias, com medidas sendo feitas após 4, 8, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 horas. A Figura 12 demonstra o sistema desse ensaio.

Figura 12 - Amostras do ensaio de pH e condutividade elétrica no banho térmico



Fonte: Próprio autor.

Quando o sistema se torna insaturado, ou seja, quando ocorre a total dissolução do CH em estado sólido, é possível observar a redução do valor de pH e condutividade elétrica, devido ao fato de que os íons Ca^{+2} e OH^- dissolveram para se formar produtos estáveis e insolúveis (TASHIMA et al., 2014).

Essa análise foi realizada com seis diferentes proporções de CH:pozolana (2:8; 2,5:7,5; 3:7; 3,5:6,5; 4:6; 4,5:5,5) e três temperaturas de trabalho (40, 50 e 60°C), utilizando-se um banho térmico agitador JULABO - SW22, trabalhando com alcance de temperatura de 20 – 99.9°C para controle de temperatura, um pHmeter Crison micro PH2001 e um medidor de condutividade elétrica Crison micro CM2201 para as medidas de pH e condutividade elétrica, respectivamente.

Os resultados da condutividade elétrica são representados em termos de perda de condutividade (L_c (%)), calculado como mostrado nas Equações 6 e 7 (TASHIMA et al., 2014).

$$L_c(\%)_t = \frac{C_o - C_{t,c}}{C_{t,c}} * 100 \quad (6)$$

$$C_{t,c} = C_t - C_{t,poz} \quad (7)$$

Sendo:

C_0 = condutividade elétrica da suspensão do hidróxido de cálcio antes da adição da pozolana;

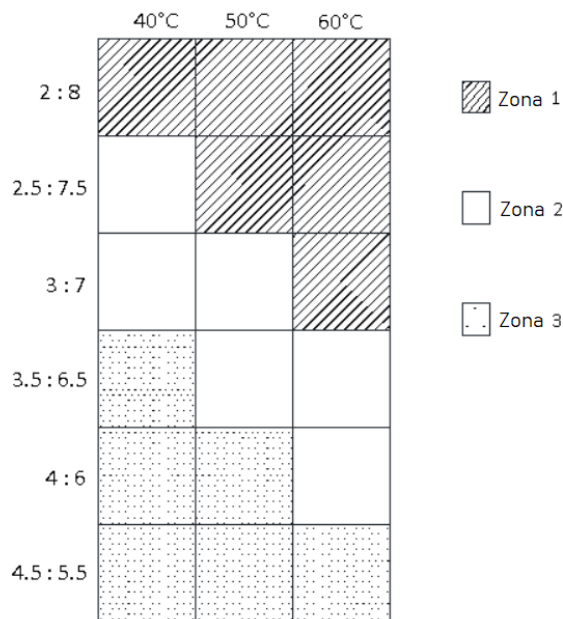
C_t = condutividade elétrica medida após t horas;

$C_{t,poz}$ = condutividade elétrica da suspensão só com pozolana após t horas;

$C_{t,c}$ = condutividade elétrica corrigida após t horas.

Nesse método, a reatividade pozolânica é classificada de três formas diferentes: baixa, média e alta. Após sete dias, quando a perda de condutividade (L_c em %) para uma determinada proporção de CH:CFB atinge um valor superior que 30%, coloca-se uma marcação no modelo proposto (Figura 13) na correspondente proporção e temperatura. Quando a marcação é colocada na Zona 3, mostra que a pozolana é altamente reativa, enquanto que a Zona 2 e 1 representam média e baixa reatividade, respectivamente.

Figura 13 – Modelo de classificação da reatividade da pozolana estudada



Fonte: modificado de Tashima et al. (2014)

4.2.2.2 ENSAIO DE FRATTINI

O ensaio de Frattini analisa a atividade pozolânica e foi realizado seguindo os procedimentos especificados na norma europeia EN 196-5 (2011). Inicialmente, 100 mL de água recém aquecida é colocada in um recipiente de polietileno, o qual é selado e colocado em um banho térmico a 40°C. Depois que o equilíbrio térmico é atingido, 20g da amostra contendo cimento Portland CEM-I e CFB é preparada e misturada com a água. As seguintes porcentagens de cimento Portland/CFB foram estudadas: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 e 70/30. Depois da

preparação do ensaio, as amostras são mantidas por 8 e 15 dias no recipiente fechado a 40°C (Figura 14).

Figura 14 - Amostras do ensaio de Frattini



Fonte: Próprio autor.

Após esses períodos, as amostras foram filtradas a vácuo, seladas e o líquido filtrado foi resfriado a temperatura ambiente. Depois, o líquido filtrado foi analisado para $[\text{OH}^-]$ por titulação contra HCl diluído $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com indicador laranja de metila. Esse procedimento tem início adicionando-se 50 mL do líquido filtrado em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL, em seguida mistura-se 5 gotas de laranja de metila. A avaliação ocorre com o HCl diluído $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até a solução mudar sua cor de amarelo para laranja. A concentração de OH é então calculada seguindo a Equação 8.

$$[\text{OH}^-] = \frac{1000 \times 0,1 \times V_3 \times f_2}{50} \quad (8)$$

Sendo:

V_3 : Volume de HCl obtido (mL)

f_2 : fator da concentração do ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Utilizando-se a mesma solução, o pH é ajustado para 12,50 através da adição da dissolução de hidróxido de sódio. Logo em seguida, o líquido é analisado para $[\text{Ca}^{+2}]$ por titulação com solução de EDTA $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ com o mesmo procedimento acima, mas usando o indicador calcon. A concentração de Ca^{+2} é calculada de acordo com a Equação 9.

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{1000 \times 0,3 \times V_4 \times f_1}{50} \quad (9)$$

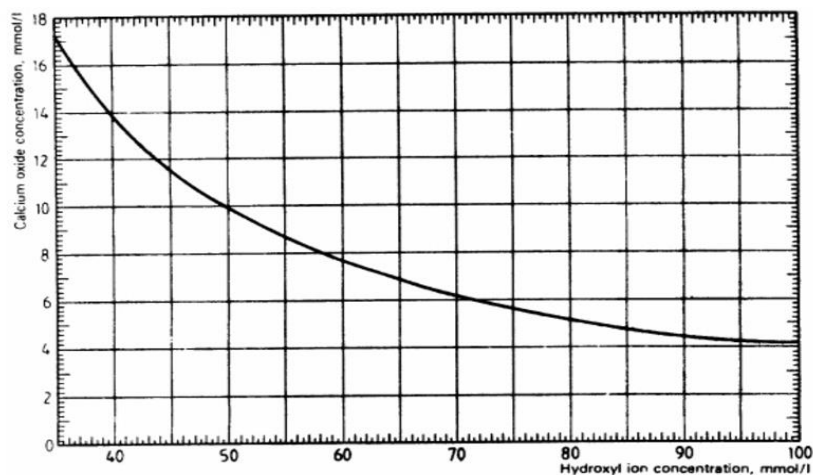
Sendo:

V₄: Volume de EDTA obtido (mL)
 f₂: fator de concentração de EDTA

Os fatores f₁ e f₂ foram determinados seguindo os procedimentos descritos na norma espanhola EN 196-5 (2011).

Os resultados desse ensaio são mostrados em um gráfico, resultando em uma curva de [Ca²⁺], expressa como CaO (mmol⁻¹) equivalente x [OH⁻], em mmol⁻¹. Os valores que se posicionarem abaixo da curva de concentração de saturação do óxido de cálcio (Figura 15) indica a remoção de Ca²⁺ da amostra, atribuída à atividade pozolânica, os resultados situados na linha ou acima da linha indicam que não há atividade pozolânica.

Figura 15 - Diagrama para se avaliar a pozolanicidade no ensaio de Frattini



Fonte: EN 196-5 (2011)

4.2.2.3 PRODUÇÃO DAS PASTAS DE CAL/CFB E CIMENTO/CFB

As pastas de cal/CFB foram produzidas nas proporções de 3:7, 5:5 e 7:3 (cal: pozolana), com uma relação água/aglomerante de 0,80 e curadas a uma temperatura aproximada de 25°C.

Para o estudo das pastas de cimento/CFB foi produzida uma pasta controle, sem nenhuma adição mineral e uma pasta com 15% de substituição do cimento Portland, em massa, por cinza da folha de bambu, com relação água/aglomerante de 0,5 e curadas a uma temperatura aproximada de 25°C.

4.2.2.4 ESTUDO REALIZADOS PARA A ANÁLISE DAS PASTAS

As pastas de cimento e cal foram submetidas a ensaios de TGA e FTIR após 3, 7, 28 e 90 dias de cura a ~25°C. Já o FESEM foi realizado com 28 dias de cura.

Para se obter as amostras de FTIR e TGA, as pastas foram moídas e, para que o processo de hidratação seja interrompido, foi colocada acetona (99,5% pura). As amostras são filtradas e colocadas em uma estufa por 30 minutos a uma temperatura de aproximadamente 60°C. Depois de meia hora, são retiradas e passam pela peneira de abertura 75µm (#200), o material passante será analisado então pelos ensaios de TGA e FTIR. As amostras de pasta analisadas pelo FTIR são preparadas de forma semelhante as da cinza (item 4.2.1.6), já as amostras de TGA são ensaiadas em um crisol de alumínio e sofre uma alteração no intervalo de temperatura, indo de 35°C a 600°C.

As amostras de FESEM são preparadas após 28 dias de cura, são retirados fragmentos das pastas endurecidas, colocados em imersão na acetona por uma hora, depois a acetona foi retirada e a amostra ficou na estufa por meia hora com temperatura de aproximadamente 60°C.

4.2.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

MIP é um método quantitativo que permite avaliar a porosidade total e a distribuição de poros em um sólido, uma vez que a durabilidade das matrizes cimentantes está diretamente relacionada com a sua porosidade. A análise foi realizada em pastas de cimento Portland com proporções de cimento Portland/CFB de 100/0, 90/10, 80/10 e 70/10 após 90 dias de cura a 25°C, o equipamento utilizado foi o porosímetro AutoPore IV 9500 da Micrometrics Instrument Corporation com faixa de pressão de 13782Pa a 227.4MPa. As amostras foram ensaiadas a uma pressão de até 0,21 MPa no porto de baixa pressão e 227,4 MPa no porto de alta pressão. Este teste foi realizado na Universidad de Alicante.

4.2.4 Influência da cinza no estado fresco e endurecido em argamassas

4.2.4.1 PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS

Para a produção de argamassas, estabeleceu-se uma relação água/aglomerante de 0,5 e uma proporção aglomerante/areia de 1:2,50. Foram produzidas argamassas com as seguintes porcentagens de substituições em massa do cimento Portland por CFB: 0% (controle), 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%.

Os materiais foram pesados e colocados na argamassadeira, na ordem de mistura apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Ordem de mistura das argamassas



Fonte: Próprio autor

Logo depois de realizada a mistura, foi feito o ensaio de índice de consistência descrito no item 4.2.4.2.

A argamassa foi moldada em moldes com medidas de 40 mm x 40 mm x 160 mm, utilizando-se a mesa vibratória. Depois foram levados a câmara úmida, depois de 24 horas foram desmoldados e os corpos de prova foram curados imersos em água saturada com cal hidratada para se atingir a hidratação máxima do cimento, a uma temperatura de aproximadamente 25°C. As rupturas foram realizadas nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias, para que seja estudada o comportamento mecânico das argamassas.

4.2.4.2 ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

Para a determinação do nível de consistência foi utilizado o método prescrito pela norma NBR 13276/2016. O ensaio é realizado na flow table, onde um molde tronco-cônico é colocado na mesma e deve ser preenchido com a argamassa em três camadas sucessivas, com alturas aproximadamente iguais, e aplicar em cada uma delas o seguinte número de golpes com um soquete:

- Primeira camada: 15 golpes
- Segunda camada: 10 golpes
- Terceira camada: 5 golpes

O molde tronco-cônico é removido e em seguida são aplicados os golpes através de uma manivela, de forma que ela suba e caia 30 vezes em 30 s uniformes. Então, mede-se três vezes em lugares distintos o diâmetro da amostra na mesa, uma média e seu desvio padrão são realizados, correspondendo ao índice de consistência da argamassa (Figura 17).

Figura 17 - Representação do ensaio de índice de consistência

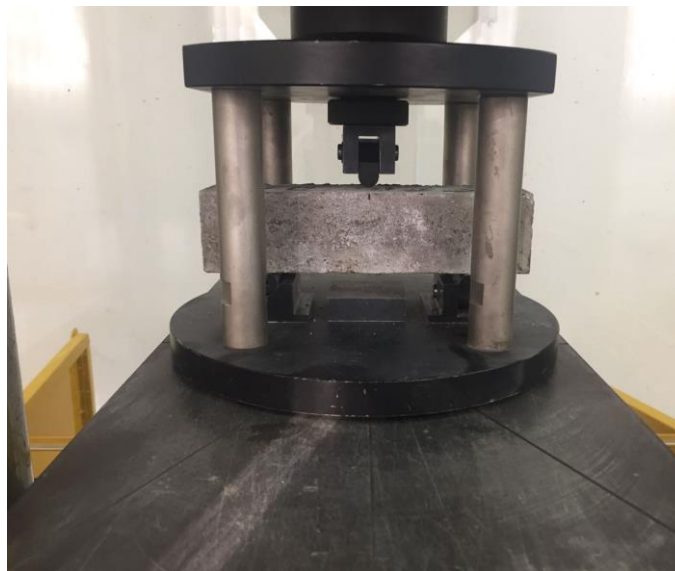


Fonte: Próprio autor.

4.2.4.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os corpos de prova foram ensaiados à resistência à compressão nas idades de cura de 3, 7, 28 e 90 dias. Foram ensaiados três corpos de provas à flexão, os quais foram partidos ao meio (Figura 18) e deram origem a seis corpos de prova que foram ensaiados a compressão (Figura 19).

Figura 18 - Corpo de prova posicionado para o ensaio de resistência à flexão



Fonte: Próprio autor.

O ensaio foi realizado e analisado conforme a NBR 13279/2005, norma específica para ensaios mecânicos para corpos de prova de dimensões 40 mm x 40 mm x 160 mm. O equipamento utilizado é EMIC Máquina Universal com limite de carga de 2000 kN.

Figura 19 - Corpo de prova posicionado para o ensaio de resistência à compressão



Fonte: Próprio autor.

4.2.5 Capacidade de Neutralização Ácida (ANC)

A ANC é um método baseado na norma EA NEN 7371:2004, a qual determina a quantidade de prótons (ácido) que um material é capaz de neutralizar (em unidades de massa), ou seja, esse método permite avaliar a resistência à acidificação dos materiais.

O ácido utilizado nessa análise é o HNO_3 , um dos ácidos presentes na chuva ácida, por isso a importância dessa pesquisa: observar a capacidade de matrizes cimentantes, com substituição de cimento Portland por CFB, de manter seu pH durante uma chuva ácida e comparar os resultados com um controle (nenhuma substituição). Os pH selecionados para esta avaliação foram: 7, 4 e 2.

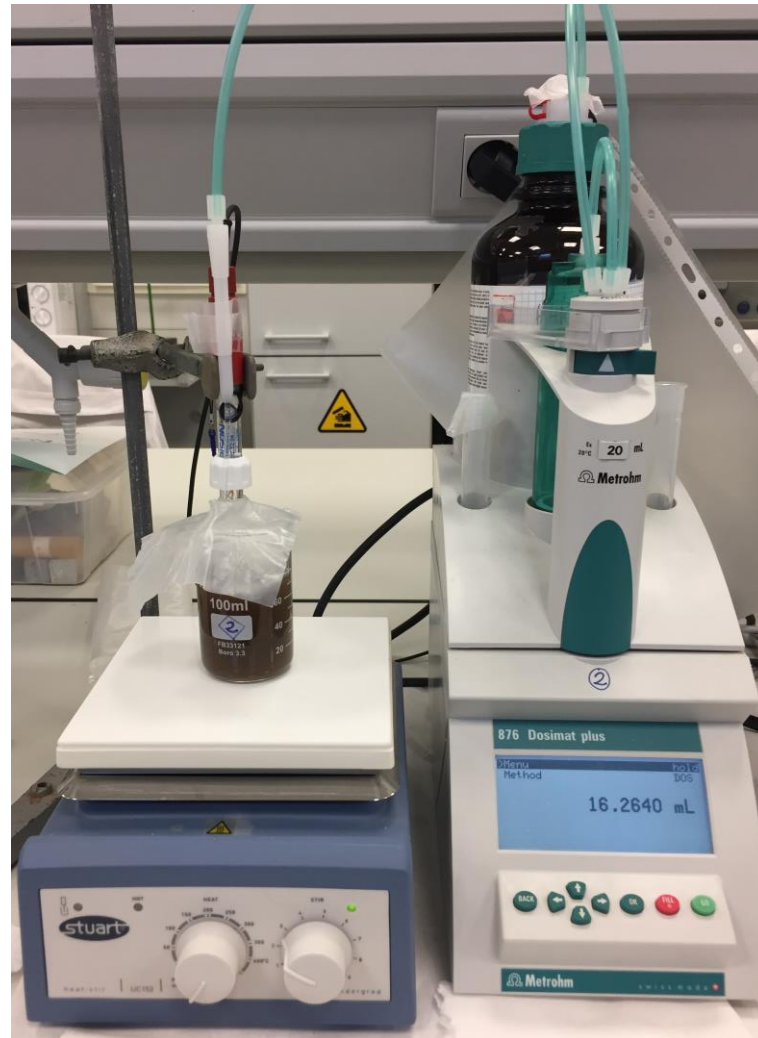
As pastas foram preparadas com relação água/aglomerante de 0,4 com proporções de cimento Portland/CFB de 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 e 70/30, adensadas em moldes com medidas de 1 cm x 1 cm x 6 cm, os quais foram envoltos com plástico filme por 24 horas para se evitar a carbonatação, depois desse período as pastas foram desmoldadas e curadas por mais de 90 dias a 25°C.

As amostras foram secadas em uma estufa por 30 minutos a 60°C, depois foram moídas primeiramente em um almofariz e depois em um micromoinho até que o tamanho da partícula seja menor que 125 µm. Após esse procedimento, as amostras moídas são colocadas para secar novamente em uma estufa só que por 24 horas a 60°C e depois mantidas em um dissecador até seu uso.

Em um béquer, coloca-se 1g da amostra moída e 50 mL de água deionizada, então a amostra é agitada magneticamente (girando a 300 rotações por minuto) e após 10 min, o HNO₃ (1M) foi adicionado até o pH de trabalho, a uma taxa de fluxo de 4 mL/min.

Durante o ensaio, as dosagens de ácido nítrico necessárias para atingir o pH desejado e o tempo em que elas ocorrem foram registrados. O ensaio acaba quando o pH de trabalho permanecer constante por mais de 10 minutos. O equipamento utilizado é um sistema de titulação automática Dosimat Plus 805 (Metrohm) acoplado a um transmissor de pH Delta-DO9765T (LabProcess). A Figura 20 mostra o a esquematização do ensaio.

Figura 20 - Ensaio de ANC em andamento



Fonte: Próprio autor.

A ANC (mmol H⁺/g) foi calculada seguindo-se a Equação 10 (EA NEN 7371, 2004).

$$ANC = \frac{V_{HNO_3} \times C_{HNO_3} \times f}{m} \quad (10)$$

Sendo:

V_{HNO_3} = Volume adicionado de HNO₃ (mL)

C_{HNO_3} = Concentração de HNO₃ (mol/L)

f = fator de concentração do HNO₃

m = peso da amostra (g)

O fator f foi determinado seguindo os procedimentos da norma espanhola EN 196-5 (2011), a norma é direcionada para o ácido clorídrico, entretanto pode ser utilizado para o ácido nítrico já que ambos se dissociam totalmente em meios aquosos.

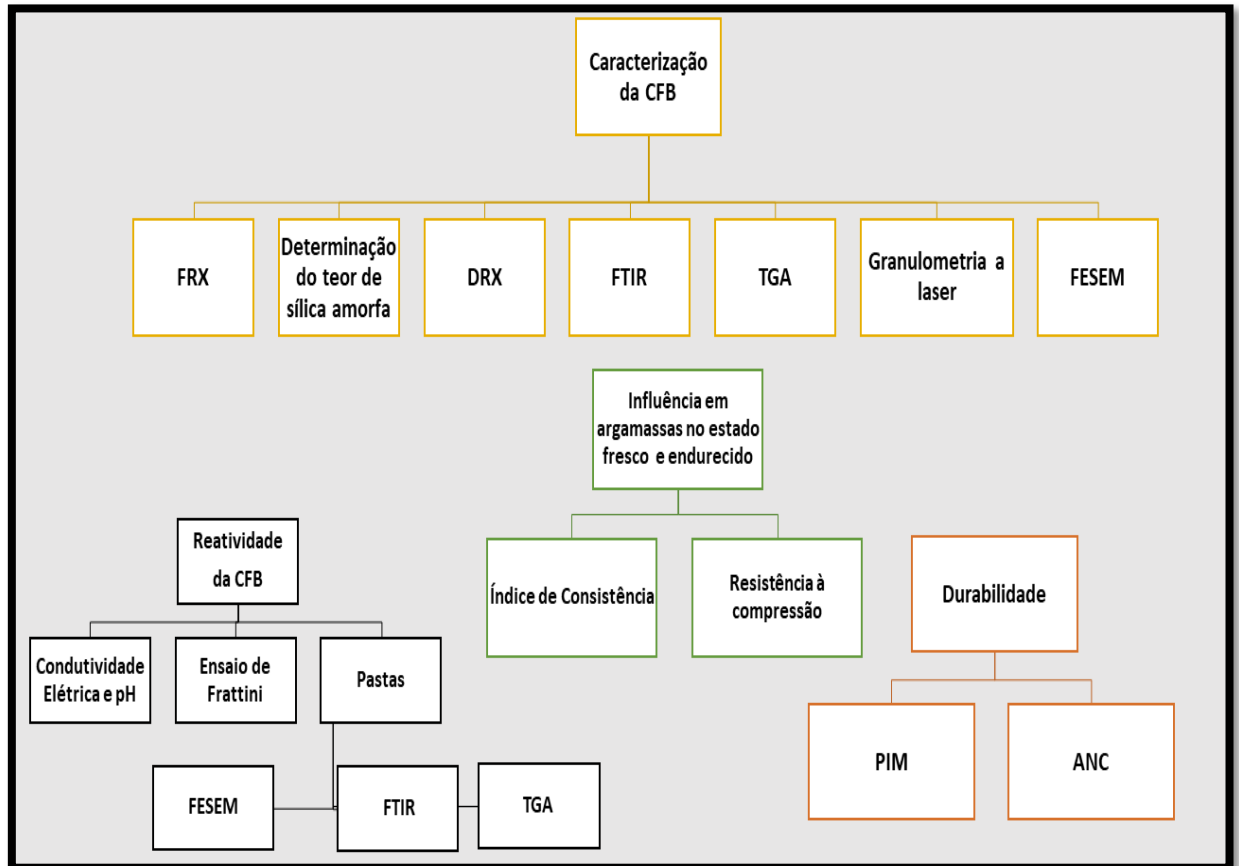
Todas as amostras foram submetidas a análises de TG antes e depois do ataque ácido para cada pH de trabalho. Com procedimento semelhante dados as pastas do item 4.2.2.4, utilizando-se o mesmo equipamento.

O ensaio de pH combinado desenvolvido e proposto por Mellado et al. (2017) também foi realizado para as pastas com proporções de cimento Portland/CFB de 100/0, 85/15 e 70/30. O procedimento é semelhante ao descrito anteriormente para se determinar a ANC de pH de trabalho separados, porém nesse novo ensaio a amostra não é removida do béquer após a estabilização do pH por 10 minutos, ao invés disso, mais ácido é adicionado para se alcançar o próximo pH de trabalho, fazendo com que esse novo método proposto seja mais rápido e prático, se comparado com o proposto pela norma. Os resultados do método de pH separado e do novo método de pH combinado foram comparados.

4.3 ORGANOGRAMA DOS ENSAIOS CONSTITUINTES DO ESTUDO

A Figura 21 descreve os procedimentos da pesquisa relativos a análise e caracterização da CFB, estudo de sua reatividade através dos ensaios de pH e condutividade, Frattini e do estudo de pastas de cal/pozolana e cimento/ pozolana, sua influência em argamassas no estado fresco e endurecido, assim como sua influência na durabilidade.

Figura 21 - Organograma para a caracterização da CFB, estudo de reatividade e análise da influência da CFB em argamassas no estado fresco e endurecido



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos referentes aos estudos de caracterização do material, estudo da sua reatividade, assim como a sua influência na durabilidade e em argamassas (estado fresco e endurecido).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE FOLHA DE BAMBU

5.1.1 Fluorescência de Raio – X (FRX)

A caracterização química da cinza de folha de bambu foi obtida através da Fluorescência de Raio – X (FRX) e é apresentada na Tabela 2. É possível observar que a cinza possui uma natureza silicosa, uma vez que é composta majoritariamente pela sílica (74,23%) e possui baixos valores de Al_2O_3 (2,27%), caso os óxidos sejam amorfos e ocorra a reação pozolânica, os produtos resultantes serão principalmente silicatos de cálcio hidratado (C-S-H). A CFB também apresentou alto valor de perda ao fogo, isso se deve ao teor de matéria orgânica, carbono e carbonatos presentes no material, o que sugere que o método de calcinação não eliminou totalmente a matéria orgânica das folhas.

Tabela 2 - Caracterização química da cinza de folha de bambu (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	TiO ₂	MnO	Outros	PF*
74,23	2,27	2,34	3,30	1,46	2,11	0,84	1,02	0,39	0,46	0,15	0,09	11,34

Nota: *Perda ao fogo

Fonte: Próprio autor.

As cinzas de folha de bambu estudadas por Frías et al. (2012) e Villar-Cociña et al. (2011) também apresentaram a sílica como componente principal, (78,71% e 80,4%, respectivamente), um valor menor de Al_2O_3 (1,01% e 1,22%, respectivamente) e possuem menor perda ao fogo, sendo no valor de 3,83% e 8,04%, respectivamente. Ambas são derivadas de bambus brasileiros, apresentam uma composição química semelhante, porém com algumas diferenças que podem ser devido ao tipo e composição do solo e do clima da região.

A cinza cubana estudada por Villar-Cociña et al. (2018), calcinada à 700°C, apresentou uma composição química na qual a sílica também se apresenta como componente principal (74,70%). Porém, os demais componentes apresentam porcentagens mais distintas do que as cinzas obtidas de bambus brasileiros. A perda ao fogo obtida foi de 3,98%.

Apesar da cinza estudada ter atingido temperaturas mais elevadas que as demais cinzas, apresentou uma maior perda ao fogo, isso pode ser explicado pelo fato de que apesar da cinza ter atingido tais temperaturas, o período de calcinação em altas temperaturas foi menor.

5.1.2 Determinação do Teor de Sílica Amorfa

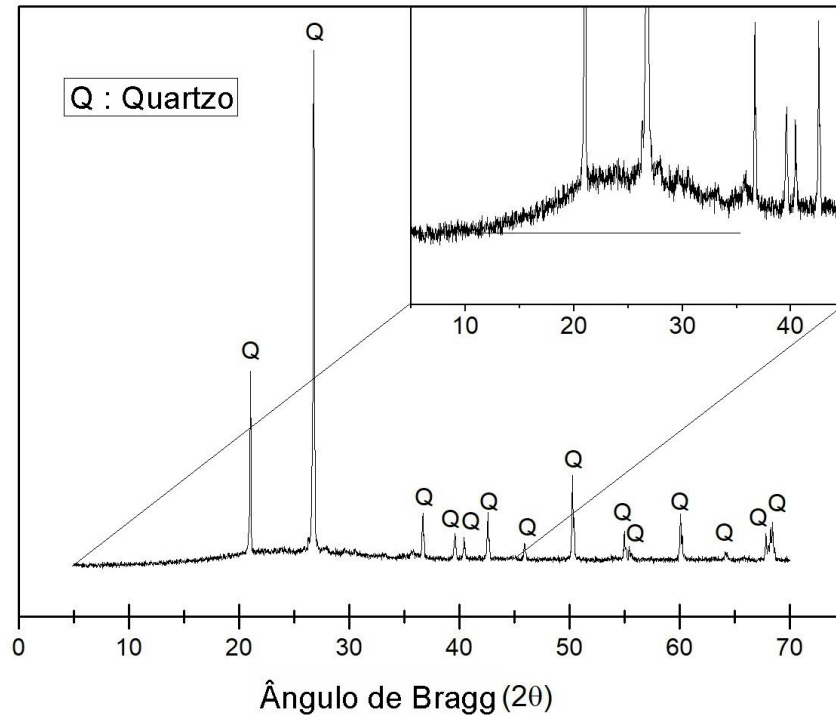
A determinação do teor de sílica amorfa presente na CFB estudada foi realizada seguindo a norma espanhola UNE 80225 (1993), porém com o aperfeiçoamento desenvolvido por Payá et al. (2001).

Através dos procedimentos indicados foi possível determinar o teor total de sílica em porcentagem (69,85%), próximo ao apresentado pelo FRX (74,23%), mostrando a confiabilidade do método. A porcentagem da quantidade total de sílica amorfa apresentada foi de 64,50%, o que significa que 92,33% da sílica total apresentada pela CFB está no estado amorfo. Dessa forma, a cinza estudada apresenta uma porcentagem acima de 90% de sílica reativa, isso significa que a reatividade potencial pozolânica da CFB é alta.

5.1.3 Difractometria de Raio – X (DRX)

O ensaio de Difractometria de Raio – X permite determinar qualitativamente a mineralogia da cinza, ou seja, permite verificar se a cinza possui fases cristalinas, representadas por picos característicos no difratograma e se possui amorficidade, caracterizada por um desvio da linha base entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$.

O difratograma da CFB está representado na Figura 22, através dele é possível observar que a folha possui característica amorfa, pois apresenta o desvio na linha base. Entretanto, o material também apresenta picos identificados como sendo Quartzo (SiO_2 , PDF Card #0000789), a presença desse mineral pode ser devido a contaminação do solo no material, uma vez que as folhas são coletadas do chão.

Figura 22 - Difratoograma de Raio - X da CFB

Fonte: Próprio autor.

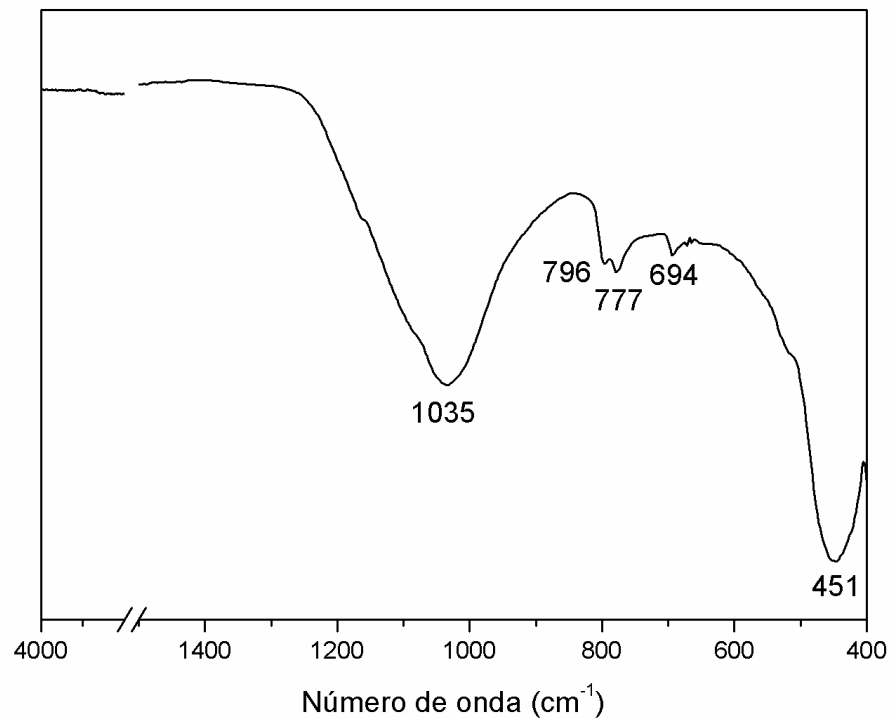
Os resultados apresentados pelo DRX estão de acordo com o ensaio de determinação da sílica amorfa, uma vez que a CFB apresentou alto teor de sílica amorfa, resultando no desvio da linha base. Já os picos atribuídos ao Quartzo representam a porcentagem de 7,67% de sílica cristalina em relação a sílica total.

Frías et al. (2012) também constatou o desvio característico de amorficidade e a presença de fases cristalinas pertencentes a cristobalita, calcita e sulfato de cálcio. A cinza estudada por Villar-Cociña et al. (2011) apresentou natureza amorfa sem a presença de fases cristalinas.

5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise do espectrograma gerado pela cinza de folha de bambu foi baseada nos estudos de Tashima (2012), Frías et al. (2012) e Moraes (2015). Pela Figura 23, é possível observar duas bandas características de materiais silicoaluminosos: 1035 cm^{-1} e 451 cm^{-1} . A banda de 1035 cm^{-1} está associada a vibrações de estiramento assimétrico de Si – O – Si e Si – O – Al, já a segunda banda (451 cm^{-1}) está associada a deformação angular de Si – O – Si. As bandas 776 cm^{-1} e 694 cm^{-1} estão relacionadas a tensões simétricas de Si – O – Si. O espectro de FTIR confirma o caráter silicoso do material determinado pelo FRX e pelo ensaio de determinação do teor de sílica amorfa.

Figura 23 - Espectrograma do FTIR da cinza de folha de bambu (CFB)

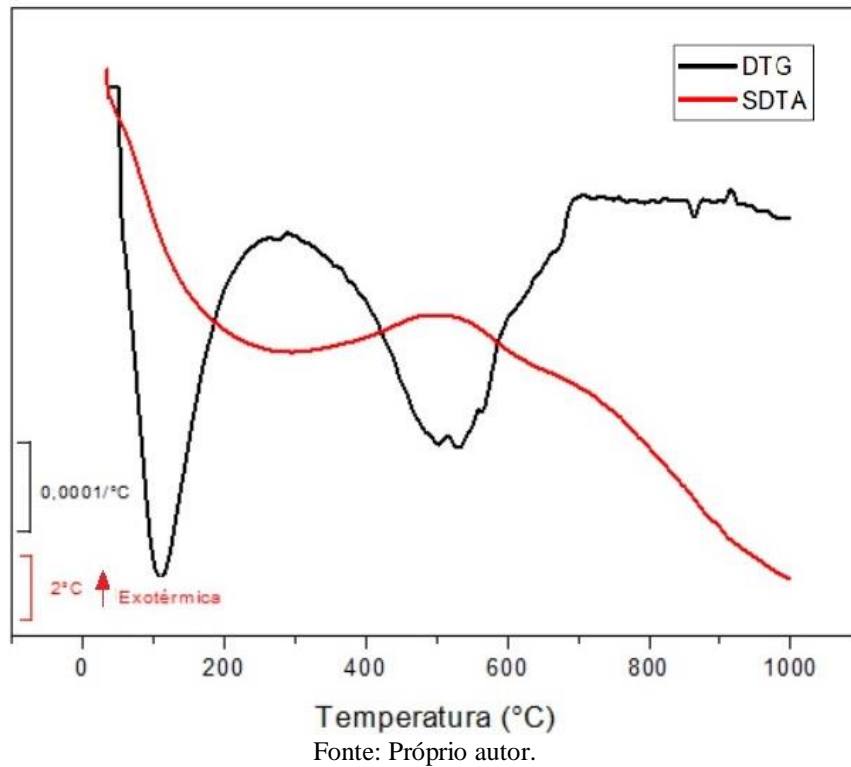


Fonte: Próprio autor.

5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O resultado obtido através da análise termogravimétrica pode ser observado na Figura 24, na qual está ilustrada a curva DTG (preta), curva que mostra informações sobre a velocidade da variação da massa em função da temperatura e do tempo, e SDTA (vermelha), mostrando se as variações de massa foram exotérmicas ou endotérmicas.

Figura 24 - Análise termogravimétrica da CFB Curvas DTG e SDTA



A cinza sofreu uma perda de massa de 11,34% entre as temperaturas de 35°C a 1000°C, registrando um caráter exotérmico entre 400 e 600°C, provavelmente devido a matéria orgânica presente no material.

5.1.6 Granulometria a Laser

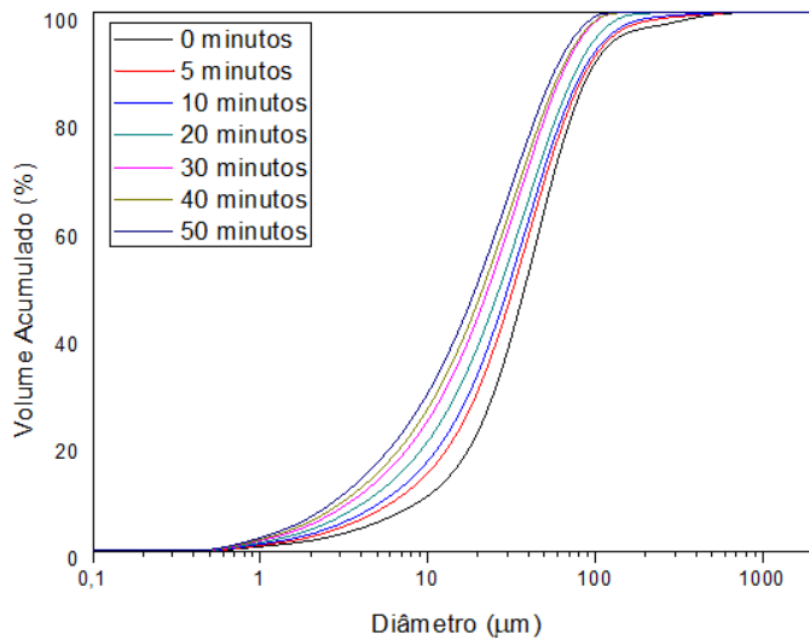
Para se determinar o tempo ótimo de moagem da CFB, um estudo com granulometria a laser foi realizado, a cinza foi moída por 50 minutos e uma amostra foi retirada para análise nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 minutos. A Tabela 3 apresenta o diâmetro médio ($d_{\text{méd}}$) e a porcentagem das partículas que apresentam diâmetros menores que os especificados, $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos através da granulometria a laser

Tempo de Moagem	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	dméd
0 minutos	9,16	36,32	95,10	51,90
5 minutos	6,86	33,35	91,22	45,48
10 minutos	5,85	31,02	87,40	42,01
20 minutos	4,66	27,72	79,11	36,05
30 minutos	3,81	23,84	66,38	30,22
40 minutos	3,41	22,13	64,14	28,71
50 minutos	3,00	20,04	59,11	26,21

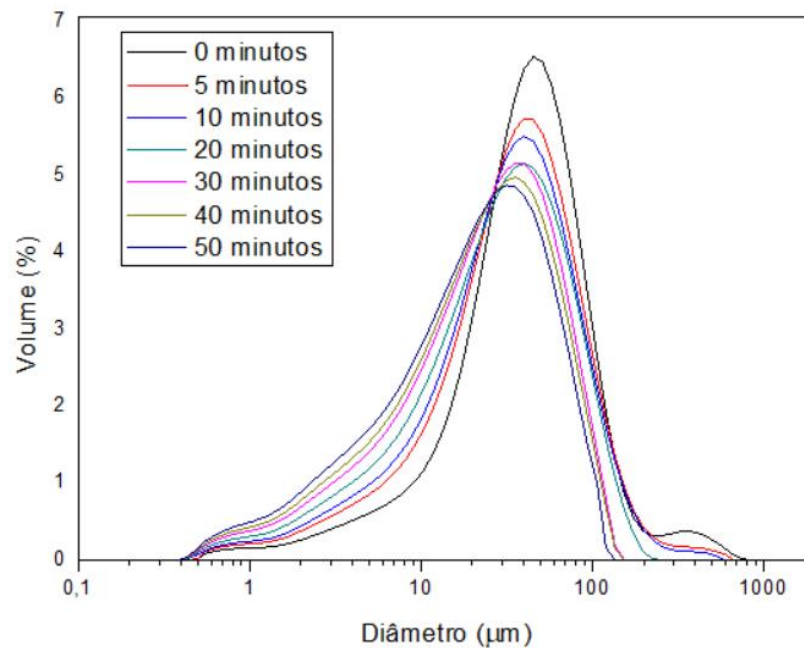
Fonte: Próprio autor.

É possível observar que quanto maior o tempo de moagem, menor o diâmetro médio ($d_{méd}$) da cinza. As Figura 25 e 26 mostram a distribuição granulométrica acumulada e distribuição granulométrica em volume, respectivamente, para os tempos de moagem estudados.

Figura 25 - Distribuição granulométrica acumulada da CFB para diferentes tempos de moagem

Fonte: Próprio autor.

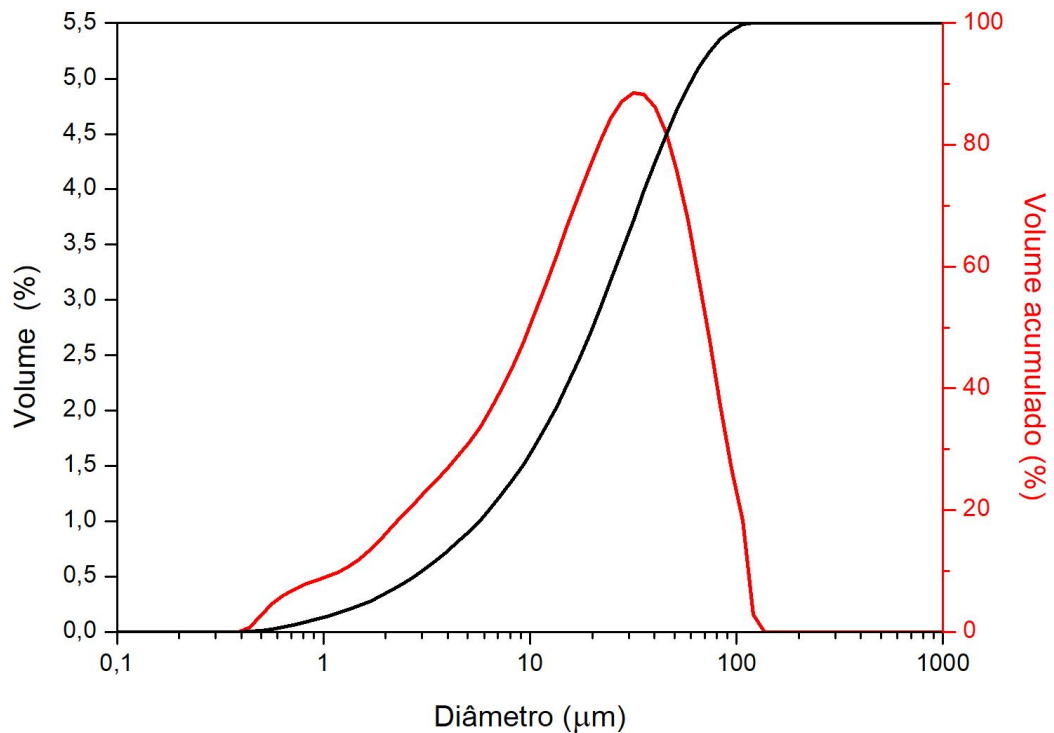
Figura 26 - Distribuição granulométrica em volume da CFB para diferentes tempos de moagem



A Figura 25 mostra a diminuição do diâmetro conforme se aumenta o tempo de moagem, confirmando o que foi observado na Tabela 3. Através da Figura 26 é possível observar que para os menores diâmetros, as linhas representando os tempos mais longos de moagem obtém valores de Volume (%) maiores, o que significa que tempos de moagem mais prolongados possibilitam uma porcentagem maior, em volume, de menores diâmetros, o que também é observado na Tabela 3.

Analisando o que foi apresentado no item 4.2.3 sobre a importância da finura para a reatividade da cinza e os dados contidos na Tabela 3 e nas Figuras 25 e 26, foi determinado que o tempo ótimo de moagem, por apresentar o menor diâmetro, é de 50 minutos. A Figura 27 mostra a distribuição granulométrica em volume e acumulada da CFB moída por 50 minutos, a qual apresenta um diâmetro médio ($d_{méd}$) de $26,21\mu m$, sendo que 10% está abaixo de $3\mu m$, 50% abaixo de $20,04\mu m$ e 90% abaixo de $59,11\mu m$, apresentando uma distribuição um pouco irregular.

Figura 27 - Distribuição granulométrica da CFB moída por 50 minutos, em volume e acumulada

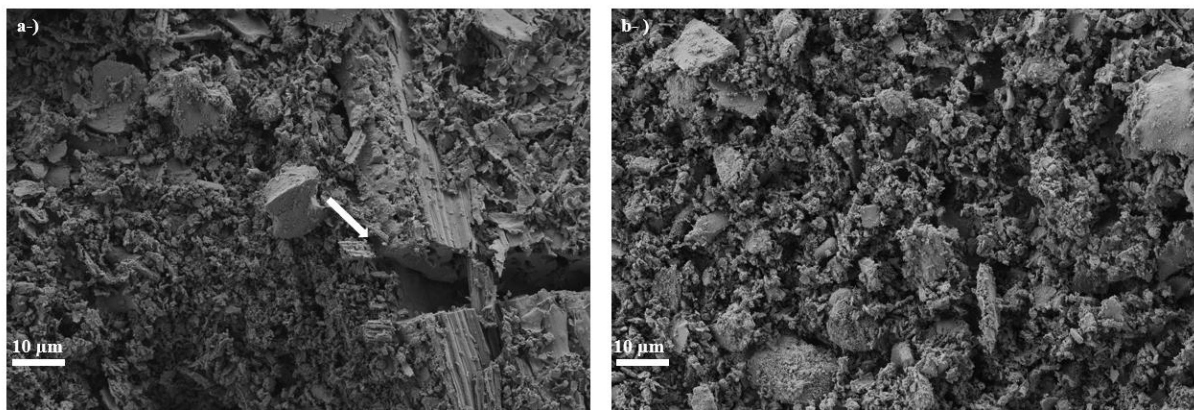


Fonte: Próprio autor.

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

A Figura 28 mostra as microscopias da cinza antes de moer (Figura 28a) e depois que foi moída por 50 minutos (Figura 28b). É possível observar a presença de macroestruturas na imagem que apresenta a cinza sem moer, enquanto que na cinza moída essas estruturas não estão mais presentes e a cinza apresenta uma formação irregular e rugosa.

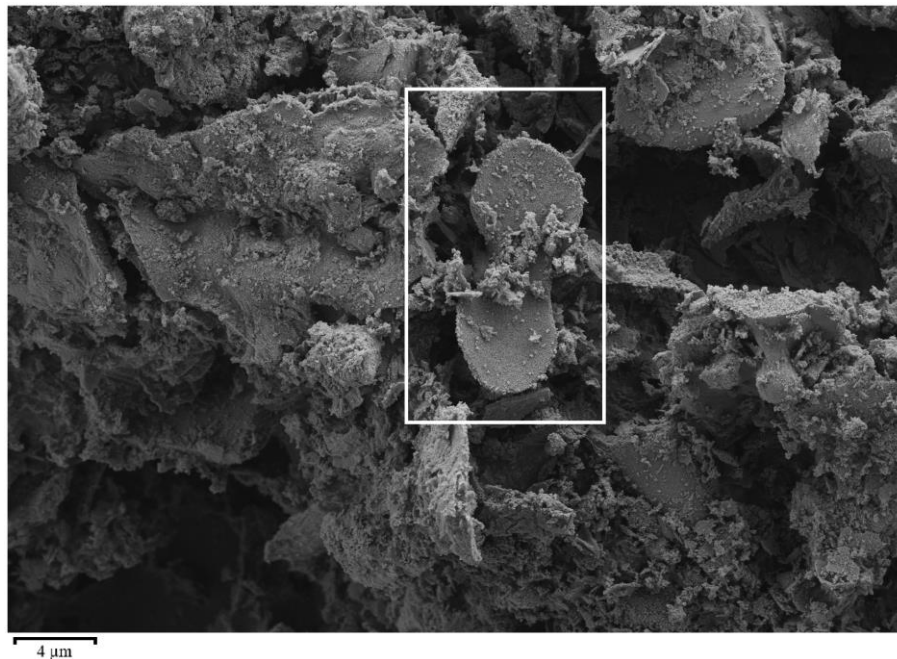
Figura 28 - FESEM da CFB: a-) cinza sem moer b-) cinza moída por 50 minutos



Fonte: Próprio autor.

Através do ensaio de FESEM também foi possível observar a presença de fitólitos (células de sílica) na cinza de folha de bambu antes de moer como mostra a Figura 29.

Figura 29 - Fitólito presente na CFB antes de moer



Fonte: Próprio autor.

Roselló et al. (2015) também observou a presença de fitólitos em cinzas de folha de bambu calcinadas em altas temperaturas e as relacionou com o alto teor de sílica da cinza, uma vez que nas cinzas de folha de cana-de-açúcar analisadas não foi possível detectar essas células após a calcinação e as cinzas possuíam baixo teor de sílica.

Sendo assim, o alto teor de sílica da CFB mostrado pelos ensaios de FRX e determinação da sílica amorfa podem ser relacionados com os fitólitos observados no ensaio de FESEM.

5.2 REATIVIDADE DA CFB

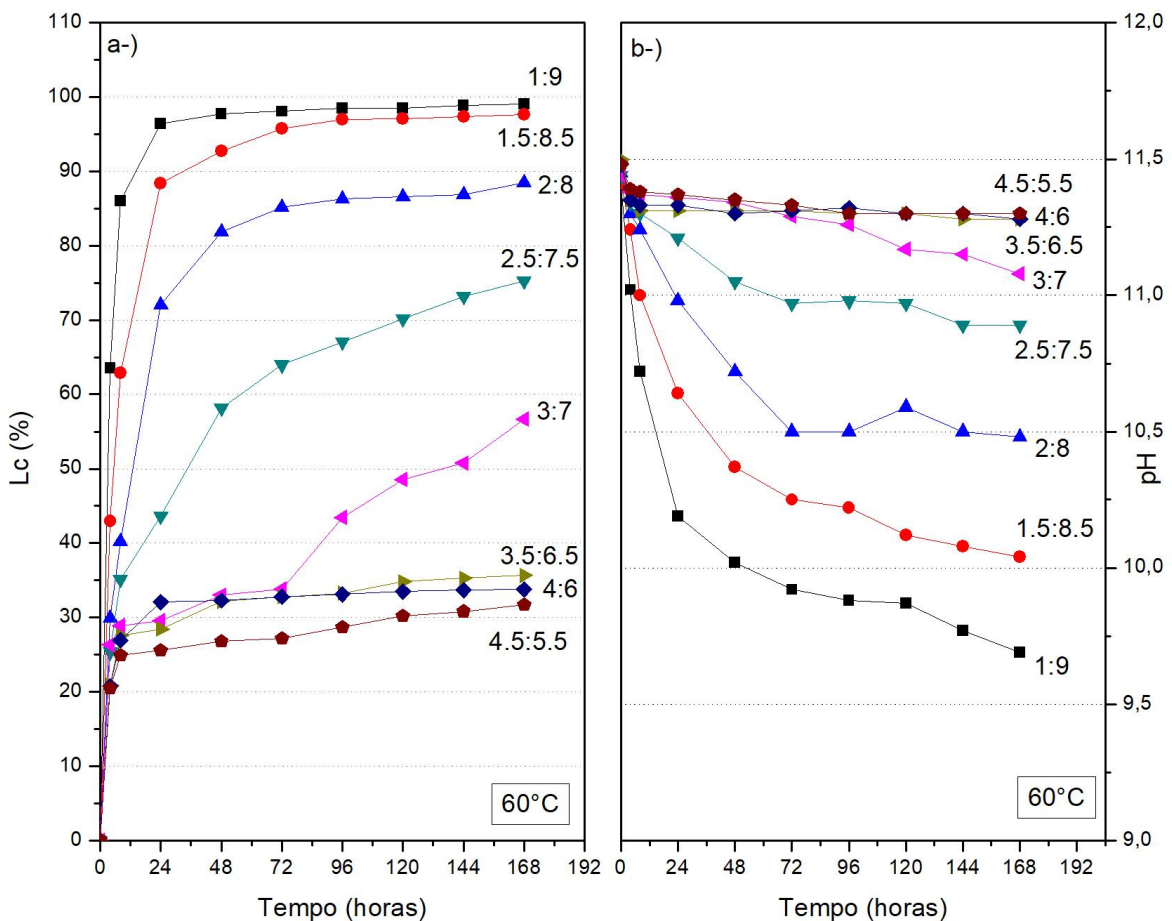
5.2.1 Condutividade Elétrica E pH em Suspensões Aquosas de CH:CFB

Este método consiste em preparar uma suspensão saturada de hidróxido de cálcio com um excesso de CH sólido e a essa suspensão aquosa se adiciona a pozolana. Dessa forma, o consumo do hidróxido de cálcio pela pozolana atingiria uma insaturação em relação ao CH, causando uma redução no pH e na condutividade elétrica da suspensão. Oito proporções de CH:CFB foram avaliadas em três diferentes temperaturas (40°C, 50°C e 60°C). Como esperado, o aumento da temperatura causou um aumento no consumo de cal para quase todas as proporções

da amostra. Outro evento esperado foi que as amostras com maior porcentagem de CH nas proporções obtiveram valores menores de Lc (%) ao final do ensaio.

A Figura 30 mostra os resultados de Lc (%) e pH em função do tempo para as amostras avaliadas a temperatura de 60°C. Após sete dias de reação a 60°C, as proporções de 1:9 e 4,5:5,5 alcançaram uma perda de condutividade (Lc) de 99,08 e 31,73%, respectivamente. A partir da Figura 30, destaca-se que, em geral, as curvas apresentaram uma configuração inversa, o que significa que quanto maior o Lc (%) alcançado por cada proporção, menor o pH final. Essa configuração também se repete para temperaturas de 50°C e 40°C, como visto nas Figuras 31 e 32.

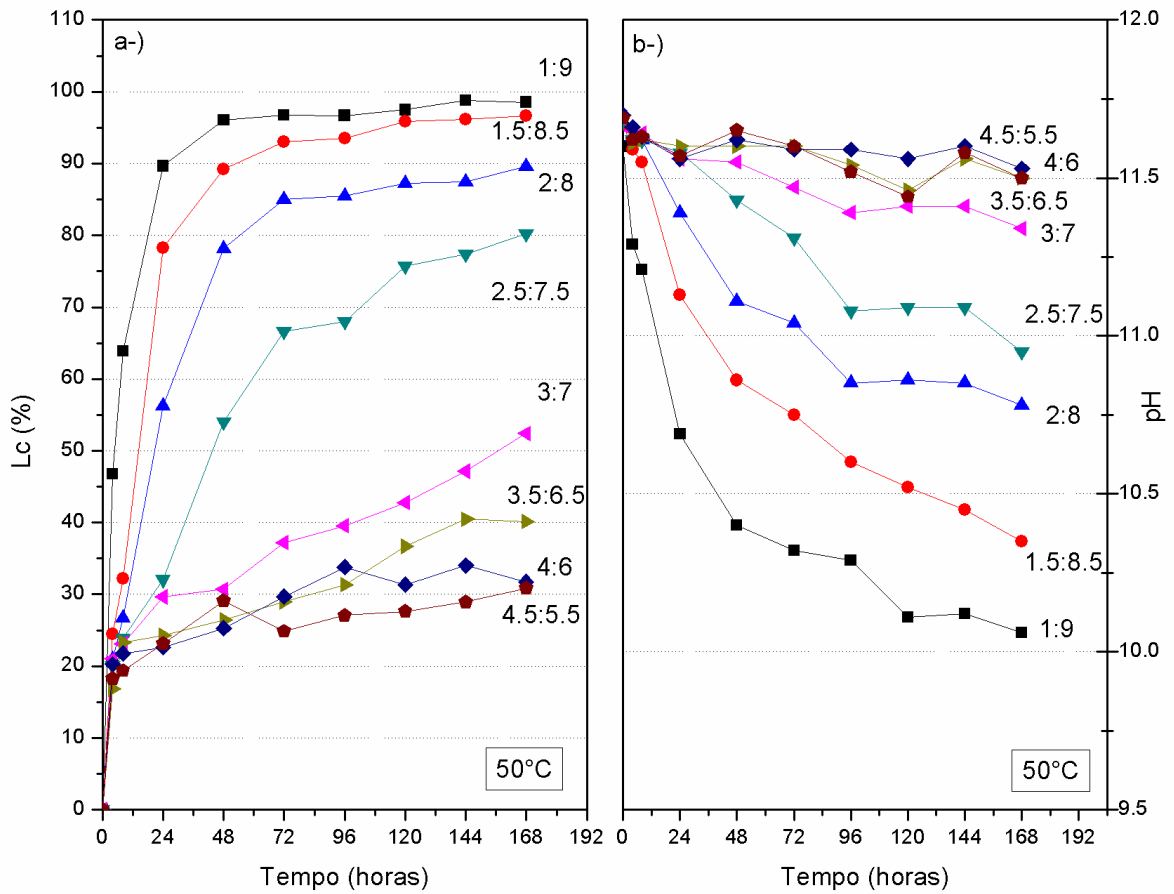
Figura 30 - Estudos de reatividade em suspensões a 60°C: a) Perda de condutividade elétrica, Lc (%), das suspensões; e b) valores de pH



Fonte: Próprio autor.

A Figura 31 mostra os resultados de Lc (%) e pH em função do tempo para as amostras ensaiadas a 50°C. As proporções de 1:9 e 4,5:5,5 geraram valores de 98,54% e 30,87% de Lc (%), respectivamente.

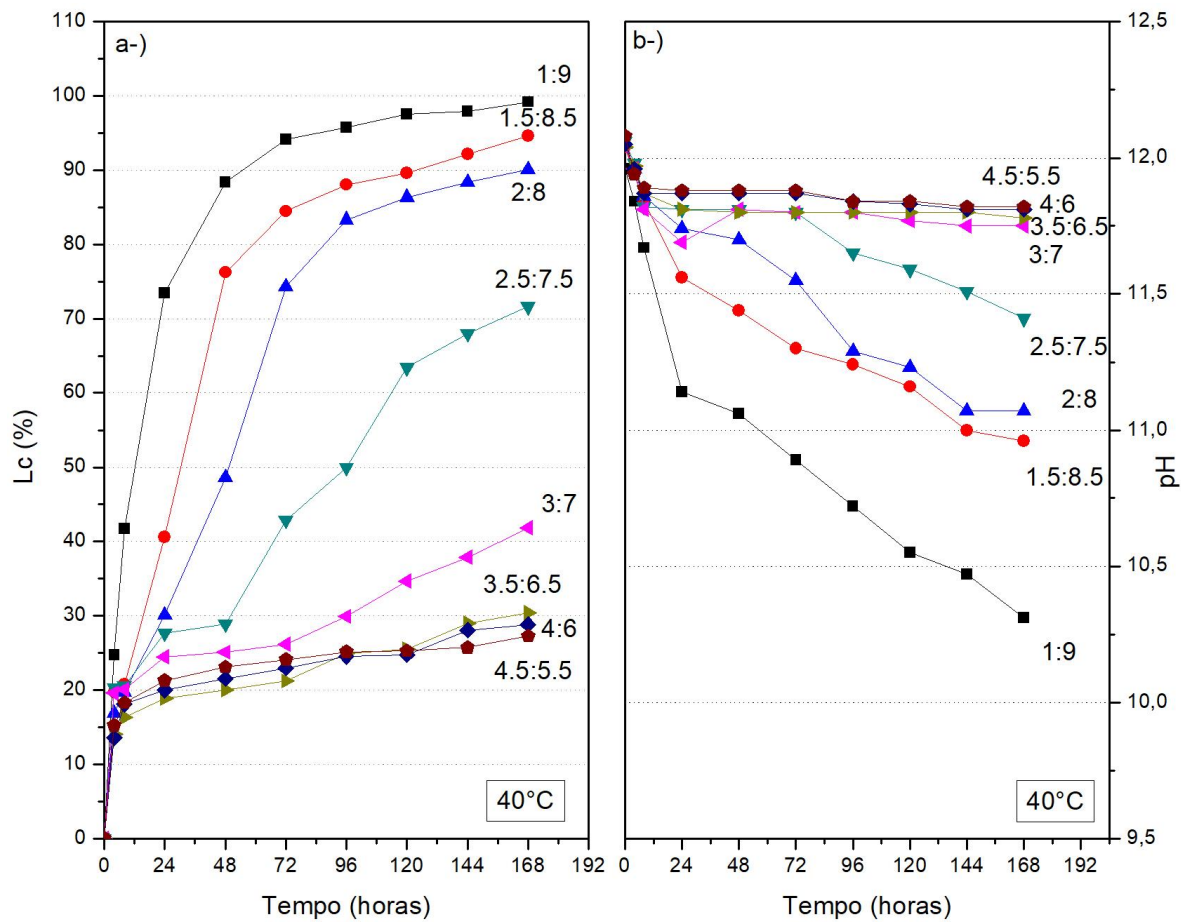
Figura 31 - Estudos de reatividade em suspensões a 50°C: a) Perda de condutividade elétrica, Lc (%), das suspensões; e b) valores de pH.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 32 mostra os resultados para as amostras a 40°C. O Lc (%) para as proporções com mais e menos porcentagem de CH foi de 99,21% e 27,29%, respectivamente.

Figura 32 - Estudos de reatividade em suspensões a 50°C: a) Perda de condutividade elétrica, Lc (%), das suspensões; e b) valores de pH.

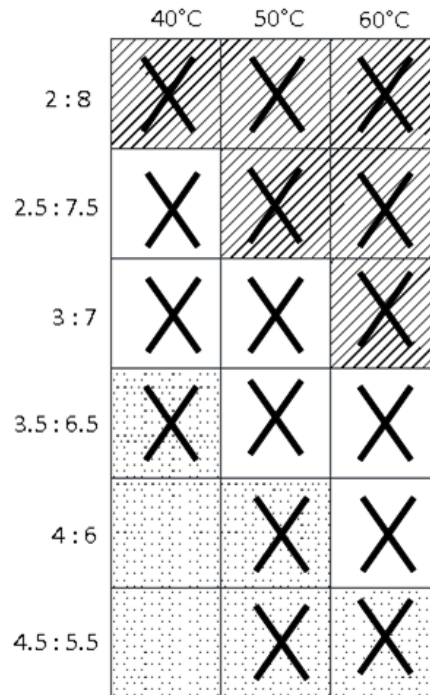


Fonte: Próprio autor

Este método de análise também permite classificar a pozolana quanto à sua reatividade (baixa, média ou alta). Após sete dias, quando a perda de condutividade (Lc) atinge um valor superior a 30%, é colocada uma marca para a proporção e temperatura correspondentes no modelo proposto (Figura 13). A Figura 33 mostra as marcas colocadas para as proporções de CH:CFB que atingiram a perda de condutividade necessária para as três temperaturas diferentes. De acordo com a Figura 33, a CFB se localiza na Zona 3, o que significa que o material é classificado como de alta reatividade.

Villar-Cociña et al. (2019) também confirmou em seu estudo a alta reatividade da cinza de folha de bambu, sendo comparável a sílica ativa, sendo mais reativa que outras pozolanas derivadas da agroindústria tais como a cinza da folha da cana-de-açúcar, cinza da casca do arroz e a cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

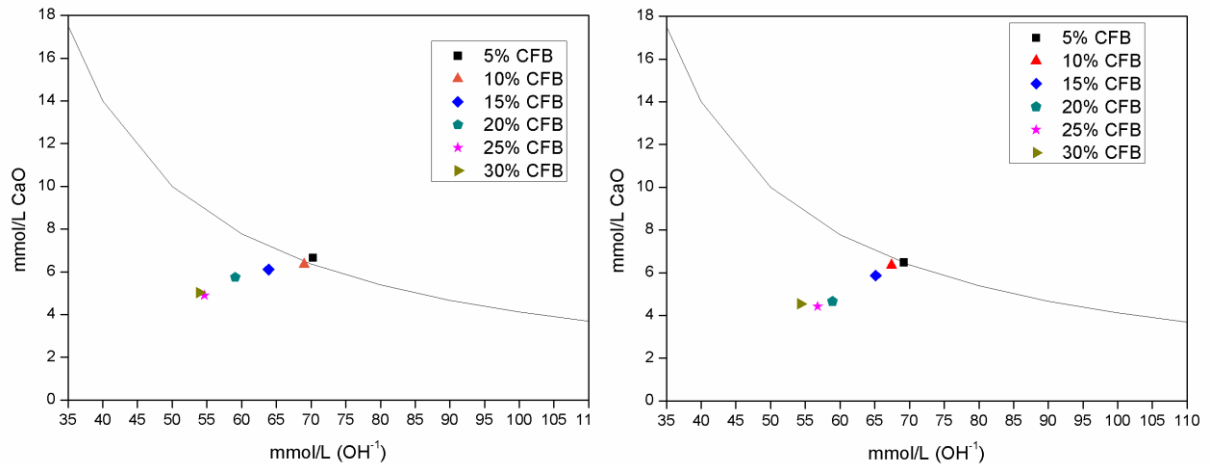
Figura 33 - Modelo preenchido indicando quais proporções em que Lc atingiu valores superiores a 30%, a diferentes temperaturas



Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Ensaio de Frattini

A Figura 34 mostra os resultados obtidos através da realização do ensaio de Frattini. Os gráficos (para 8 e 15 dias de tempo de teste) apresentam, para cada porcentagem de substituição de cimento Portland por CFB (em massa), a concentração remanescente de íons cálcio, expressa como óxido de cálcio, versus a concentração remanescente de íons hidroxila na dissolução das amostras mantidas no recipiente vedado a 40°C. Esses valores são comparados com uma curva que representa uma dissolução saturada com os íons mencionados. É importante ressaltar que todos os percentuais de substituição, exceto o de 5%, apresentaram pontos sob a curva com apenas 8 dias, o que indicou uma alta reatividade pozolânica para as cinzas. Além disso, destaca-se que, em geral, o aumento do percentual de substituição diminui a concentração dos íons, o que indica maior consumo dos íons.

Figura 34 – Resultados do ensaio de Frattini: a) 8 dias; e b) 15 dias

Fonte: Próprio autor.

5.2.3 Estudo da reatividade da CFB através de pastas CH/Pozolana

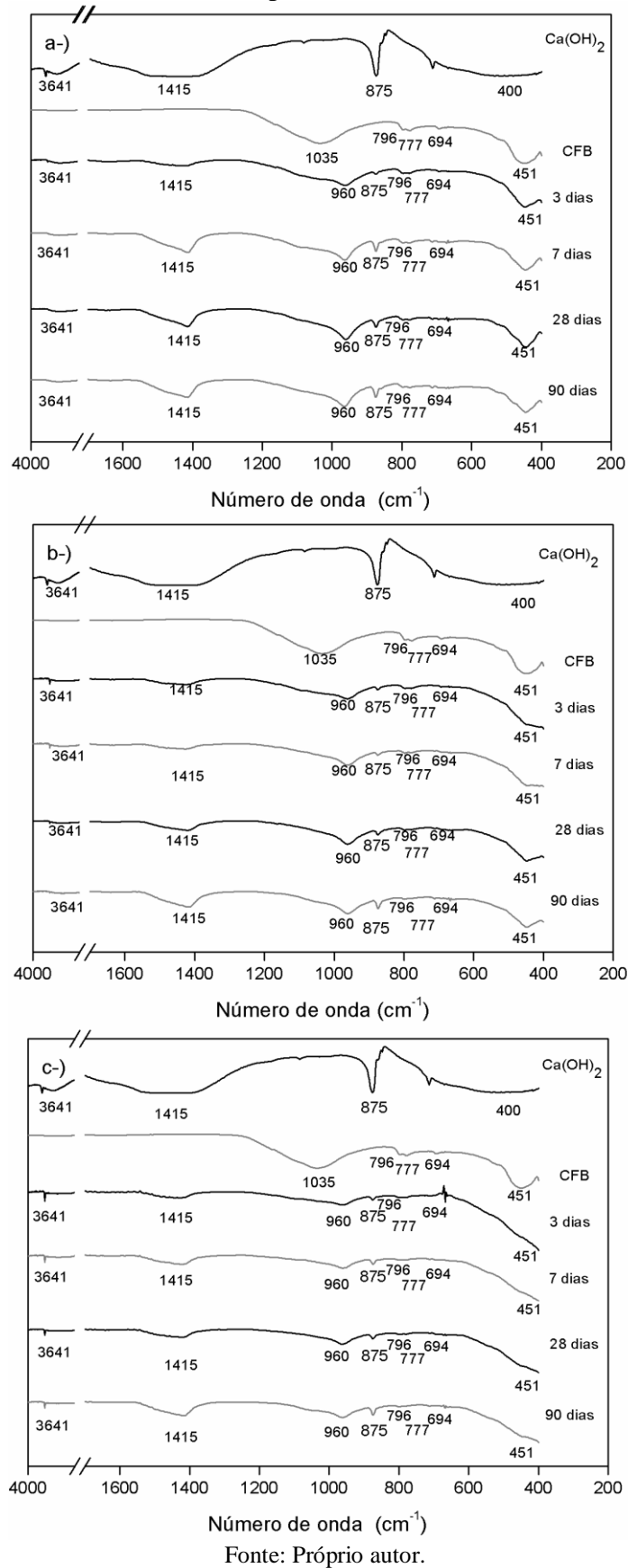
5.2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As pastas foram analisadas com 3, 7, 28 e 90 dias de cura (25°C). A Figura 35 apresenta os resultados de FTIR para todas as proporções de CH:CFB estudadas.

A banda 3641 cm⁻¹ presente no hidróxido de cálcio está relacionada a suas ligações OH, é possível observar o desaparecimento dessa banda para as pastas com proporção de 3:7 (Figura 35a), o que indica o consumo total do hidróxido de cálcio. Para as demais proporções (Figura 35b e Figura 35c), essa banda apenas diminui com o tempo de cura, mas não é totalmente consumida mesmo após 90 dias. Outra confirmação de que ocorreu a reação pozolânica em todas as pastas estudadas foi a diminuição da banda 1035 cm⁻¹ presente na cinza pura, associada ao estiramento assimétrico de Si – O – Si e Si – O – Al. Assim como o aparecimento de uma nova banda (960 cm⁻¹), atribuída aos silicatos cálcicos hidratados resultantes da reação pozolânica (Moraes et al., 2015).

As bandas 1415 cm⁻¹ e 875 cm⁻¹ estão relacionadas as ligações assimétricas O – C – O dos grupos CO₃⁻², os carbonatos, provavelmente o carbonato de cálcio (Roselló et al., 2017). As bandas 796 cm⁻¹, 777 cm⁻¹, 694 cm⁻¹ e 451 cm⁻¹ representam a ligação Si – O – Si do quartzo, uma vez que não sofrem alterações ao se comparar as bandas da cinza e das pastas. Os resultados obtidos também confirmam a presença da sílica amorfa e cristalina estudadas na caracterização da CFB.

Figura 35 – Espectrograma do FTIR para as pastas de proporção CH:CFB a-) 3:7; b-) 5:5; e c-) 7:3. As curvas de FTIR da CFB pura e do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) também estão representadas



5.2.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

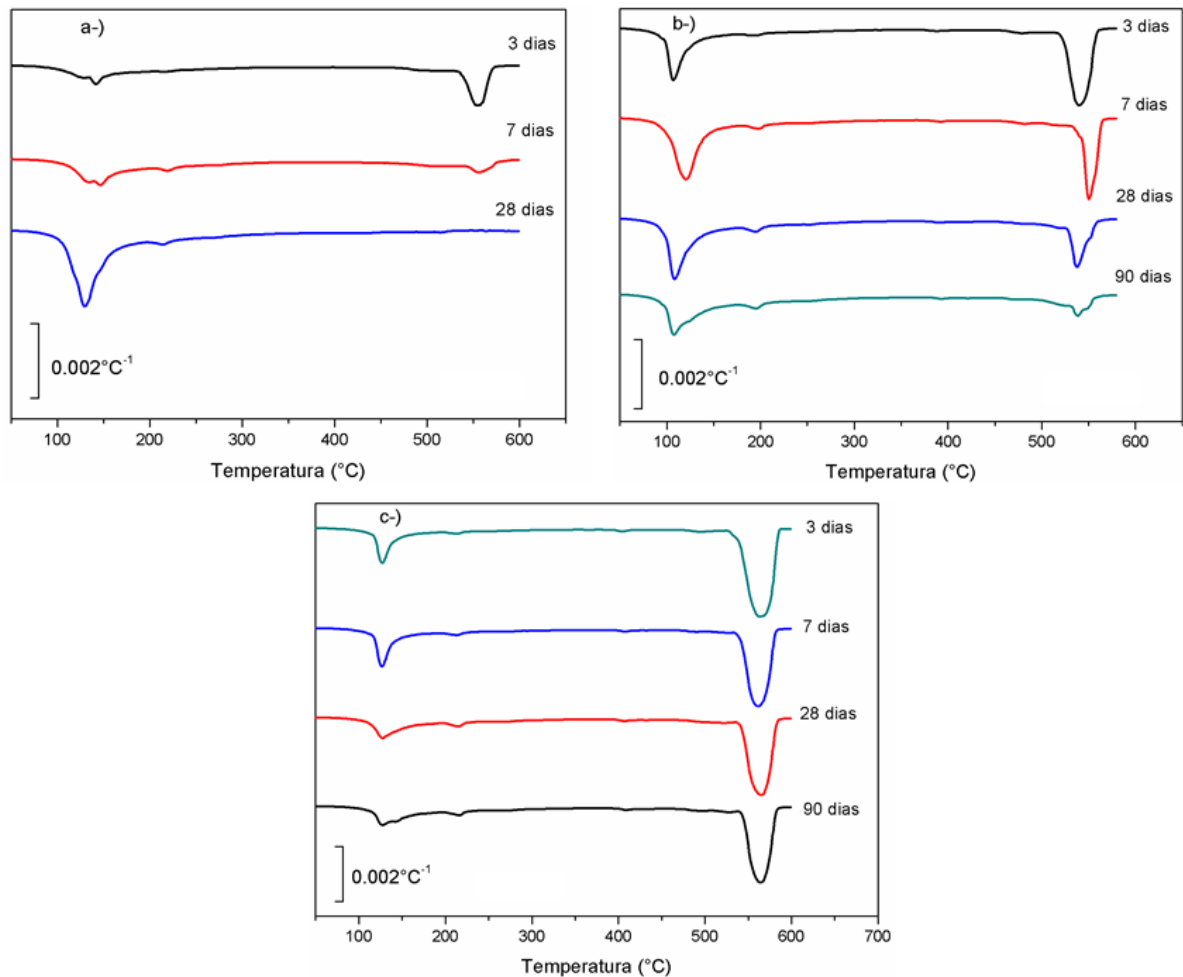
As pastas das três proporções confeccionadas de cal/CFB foram analisadas com 3, 7, 28 e 90 dias de cura (25°C). A Figura 36 mostra as curvas DTG para as três proporções nas três idades de cura, sendo “a-), “b-),” e “c-),” referentes as proporções de cal/CFB de 3:7, 5:5 e 7:3, respectivamente.

Houve um grande consumo do hidróxido de cálcio dos 3 para 7 dias de cura para pastas com proporção de CH: BLA de 3:7, uma vez que o pico perto de 550°C diminuiu significativamente até consumo completo dos 7 para 28 dias de cura, tornando desnecessária uma análise a 90 dias de cura. Os picos relacionados aos produtos hidratados para esta proporção aumentaram com a idade de cura; para idades iniciais os picos estão concentrados perto de 120 - 130°C, o que é atribuído à desidratação do gel C-S-H. Após 7 dias de cura, os géis se espalharam na faixa de temperatura entre 120 e 250°C, característica da desidratação dos géis C - S - H, C - A - S - H e C - A - H.

As curvas DTG para as pastas com proporção de 5: 5 mostram que não houve o consumo total do hidróxido de cálcio, uma vez que os picos próximos a 550°C permaneceram até os 90 dias de cura, mas a intensidade do pico diminuiu conforme o aumento da idade de cura. Essas curvas DTG também apresentaram picos relacionados à formação de silicatos de cálcio hidratado e cálcio aluminatos. Nas idades iniciais, os picos também se concentram perto das temperaturas associada à desidratação do gel C-S-H. Após 28 dias de cura, os géis se rearranjaram e apresentaram picos de desidratação com um alcance de 120 - 250°C.

Devido à elevada quantidade de hidróxido de cálcio em comparação com a pozolana, as pastas com relação de CH:CFB de 7: 3 apresentaram grandes picos próximos a 550°C para todas as idades de cura estudadas. É possível observar a presença de picos próximos a 120 - 130°C e 215°C, indicando a formação de silicatos e aluminatos cálcico hidratados e seu rearranjo conforme a idade de cura.

Figura 36 - Análise Termogravimétrica (curvas DTG) para pastas de cal/pozolana. Sendo “a-)”, “b-)” e “c-)” referentes as proporções de cal/CFB de 3:7, 5:5 e 7:3, respectivamente



Fonte: Próprio autor.

Utilizando-se as informações obtidas na análise das pastas de cal pelo TGA e a Equação 11, é possível se determinar o hidróxido de cálcio que ficou sem reagir e a partir disso, calcular a taxa de cal fixada.



A cal fixada é um valor dado em porcentagem que representa o quanto de cal que reagiu em determinada idade de cura, ou seja, quanto de cal foi consumida pela pozolana. A cal fixada é calculada relacionando a cal inicial da pasta e a quantidade de cal ainda presente na pasta em determinado tempo de cura, relação mostrada na Equação 12 (TASHIMA, 2012).

$$\text{Cal Fixada (\%)} = \frac{\text{CH}_0 - \text{CH}_t}{\text{CH}_0} \times 100 \quad (12)$$

Sendo:

CH₀: Quantidade de cal inicial

CH_t: Quantidade de cal sem reagir na pasta em um tempo de cura determinado

O cálculo do valor de CH_t parte da relação estequiométrica da reação mostrada pela Equação 11, uma vez que a análise termogravimétrica informa a porcentagem de água perdida na reação (Equação 13).

$$CH_t = P_{CH} \times \frac{PM_{CH}}{PM_H} \quad (13)$$

Sendo:

P_{CH}: Quantidade perdida de água do hidróxido de cálcio a partir do gráfico TG;

PM_{CH}: Peso molecular do hidróxido de cálcio;

PM_H: Peso molecular da água.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos pelo TGA de perda de massa total da amostra (P_T%) e perda relacionada a desidratação do hidróxido de cálcio (P_{CH}%).

Tabela 4 - Perda de massa total (P_T%) e perda de massas devido a desidratação do hidróxido de cálcio (P_{CH}%) para as pastas de cal/CFB

Amostra	Idade (dias)	P _T (%)	P _{CH} (%)
Cal-CFB 3:7	3	8,01	2,76
	7	9,56	0,68
	28	13,33	0,00
Cal-CFB 5:5	3	13,91	5,12
	7	15,03	3,98
	28	14,28	2,78
	90	12,50	1,74
Cal-CFB 7:3	3	17,24	10,11
	7	15,71	7,74
	28	16,05	7,70
	90	15,78	7,04

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5 apresenta os valores de cal fixada para todas as pastas de cal/CFB com idades de cura de 3,7, e 28 dias.

Tabela 5 - Valores de cal fixada para as pastas de cal/CFB

Amostra	Idade (dias)	Cal Fixada (%)
Cal-CFB 3:7	3	62,14
	7	90,70
	28	100
Cal-CFB 5:5	3	57,90
	7	67,28
	28	77,18
	90	85,70
Cal-CFB 7:3	3	40,62
	7	54,54
	28	54,78
	90	58,64

Fonte: Próprio autor.

A pasta passou por dois processos de desidratação, um relativo a desidratação do hidróxido de cálcio não-consumido (P_H) e a o segundo é a desidratação dos produtos resistentes formados na reação pozolânica (P_R). Sendo assim, através da relação mostrada na Equação 14, é possível se calcular a perde de água atrelado a desidratação de silicatos e aluminatos cálcio hidratados e fazer uma análise da formação dos mesmos (TASHIMA, 2012).

$$P_R = P_T - P_{CH} \quad (14)$$

P_R : Quantidade perdida de água relativa aos produtos hidratados

P_T : Quantidade total perdida de água durante a análise termogravimétrica

P_{CH} : Quantidade perdida de água do hidróxido de cálcio a partir do gráfico TG

A Tabela 6 mostra os valores de P_R para todas as pastas de cal/CFB. Os resultados apresentados confirmam a formação de produtos hidratados logo nas primeiras idades como foi observado no ensaio de FTIR.

Tabela 6 - Perda de água (%) relativa a desidratação dos produtos hidratados da reação pozolânica para as pastas de cal/CFB

Amostra	Idade (dias)	P _R (%)
Cal-CFB 3:7	3	5,25
	7	8,88
	28	13,33
Cal-CFB 5:5	3	8,79
	7	11,05
	28	11,51
	90	10,76
Cal-CFB 7:3	3	7,13
	7	7,97
	28	8,35
	90	8,73

Fonte: Próprio autor.

Assim como visto nas análises de FTIR, ocorreu um alto consumo de hidróxido de cálcio para pastas com proporção de 3:7 nas primeiras idades até sua fixação completa após 28 dias de cura, confirmando mais uma vez a rápida reação pozolana.

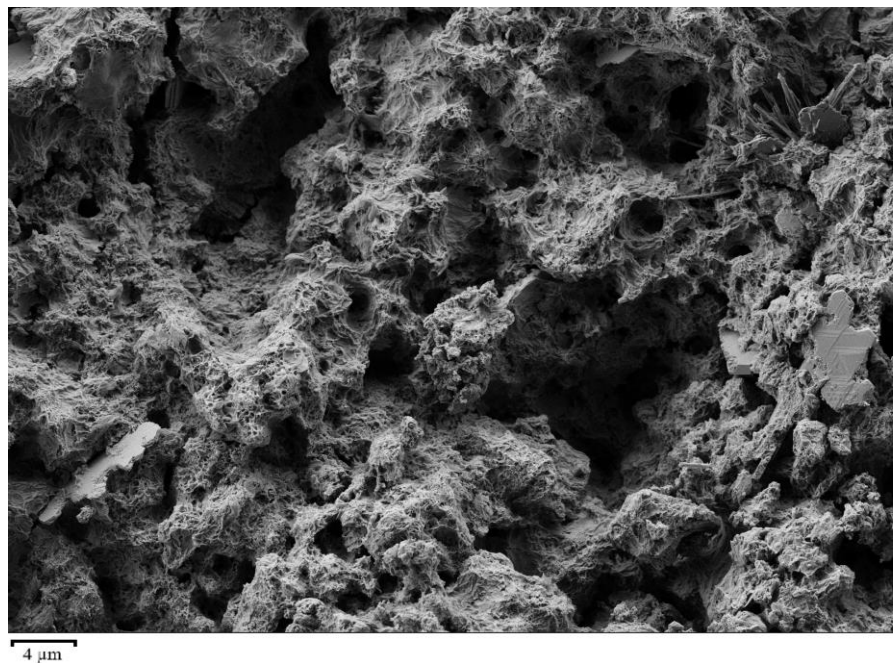
Nas pastas com a mesma quantidade de CH e CFB (5:5), a pozolana consumiu mais de 50% do hidróxido de cálcio em apenas três dias, nos resultados obtidos pelo FTIR também foi possível observar um grande decréscimo da banda de 3641 cm⁻¹ atribuída ao CH aos 3 dias de cura. A reação pozolânica também ocorreu nas primeiras idades, assim como visto no FTIR, e a formação dos produtos hidratados cresceu conforme a idade de cura, exceto aos 90 dias, o que provavelmente pode ter sido devido ao rearranjo dos produtos hidratados, visto nas curvas DTG, ou devido a uma pequena carbonatação, como visto no ensaio de FTIR. A cal fixada aumentou de 57,90% (3 dias) para 85,31% (90 dias), indicando que a reação pozolânica foi rápida e se manteve durante o período de ensaio devido a presença de CH no meio.

Entretanto, para a pasta de proporção 7:3, a porcentagem de cal fixada foi alta aos 3 dias de cura (40,62%), mas não teve um aumento significativo dos 7 dias (54,54%) para os 90 dias (58,64%), esse comportamento sugere que a maior parte da sílica amorfa presente na CFB já reagiu nas primeiras idades do período de cura.

5.2.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)

A Figura 37 mostra o FESEM realizado na pasta de cal/CFB 5:5, é possível ver nitidamente os géis amorfos correspondentes aos silicatos e aluminatos cálcico hidratados, reforçando os resultados obtidos através dos ensaios de FTIR e TGA.

Figura 37 - FESEM da pasta de cal/CFB 5:5 aos 28 dias



Fonte: Próprio autor.

5.2.4 Estudo da reatividade da CFB através de pastas cimento/pozolana

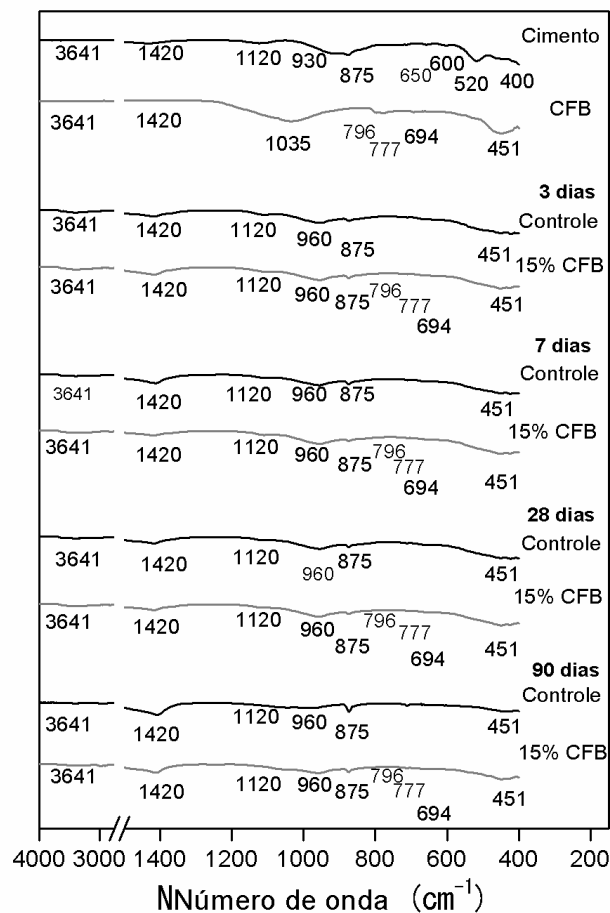
5.2.4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As pastas com proporções de cimento Portland/CFB de 100/0 e 85/15 foram analisadas com 3, 7, 28 e 90 dias de cura (25°C). A Figura 38 apresenta os resultados dessas proporções, em que o controle representa a pasta com 100% de cimento e 15% CFB representa a pasta com proporção cimento Portland/CFB de 85/15.

As bandas 1420 cm^{-1} e 875 cm^{-1} estão relacionadas as ligações assimétricas O – C – O dos grupos CO_3^{2-} , os carbonatos, provavelmente o carbonato de cálcio. As bandas 1120 cm^{-1} , 650 cm^{-1} e 600 cm^{-1} presentes no cimento estão relacionada ao gesso presente (sulfato de cálcio)

e a banda 1120 cm^{-1} presente nas pastas pode ser devido a formação de etringita, conforme ocorre a hidratação do cimento, essa banda vai desaparecendo (VELÁZQUEZ, 2002). Não há nenhuma banda relacionada a sílica amorfa (1035 cm^{-1}) nas pastas que possuem 15% de CFB, confirmando que uma grande parte cinza reagiu aos 3 dias. Todas as pastas apresentam a formação de silicatos cálcicos hidratados (960 cm^{-1}). Embora de difícil visualização por causa de sobreposições, as bandas 785 cm^{-1} e 694 cm^{-1} , pertencentes ao quartzo presente na cinza, permanecem constantes. A banda 451 cm^{-1} está presente nas amostras controles, dessa forma não se pode afirmar que é devido ao quartzo presente na cinza.

Figura 38 - Espectrograma do FTIR para as pastas de cimento/pozolana



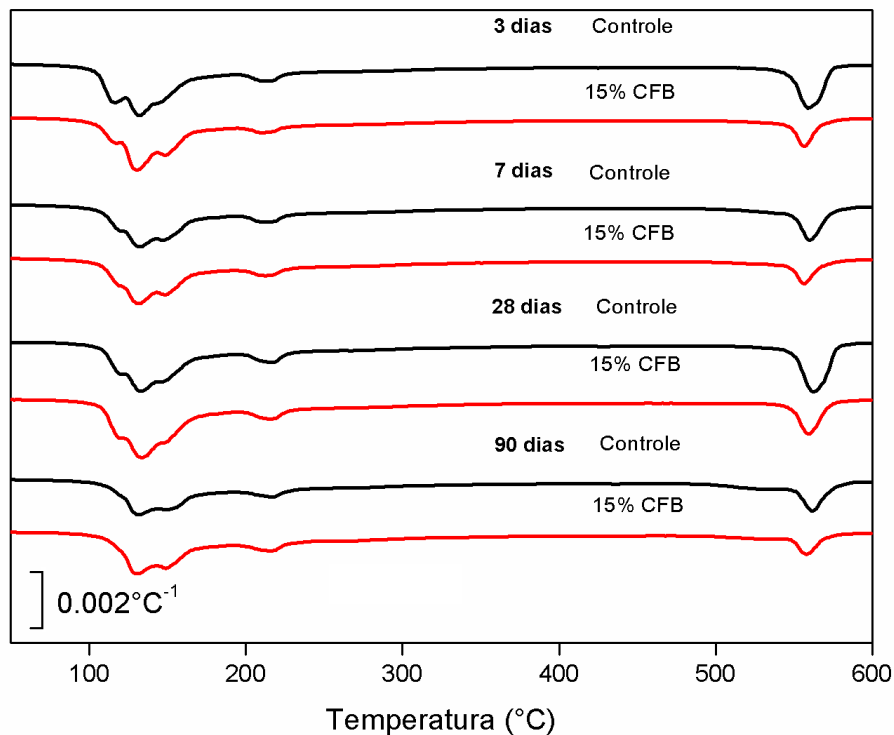
Fonte: Próprio autor.

5.2.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As pastas de cimento e CFB foram analisadas com 3,7, 28 e 90 dias de cura (25°C). A Figura 39 mostra as curvas DTG para as pastas com proporção de cimento/CFB de 100/0 (Controle) e 85/15 (CFB 15).

Todas as pastas apresentam picos entre 120°C e 150°C, o que significa que foram formados produtos de hidratação C-S-H e etringita (AFt), já os picos próximos a 220°C indicam a formação de produtos de hidratação derivados de aluminatos (C-A-H, AFm). Após 90 dias de cura, a distribuição dos picos atribuídos aos produtos hidratados mudou, o que pode indicar um pequeno rearranjo dos géis.

Figura 39 - Análise Termogravimétrica (curvas DTG) para pastas de cimento/pozolana



Fonte: Próprio autor.

Também é possível determinar a cal fixada das pastas de cimento/CFB, o cálculo efetuado está representado pela Equação 15 (TASHIMA,2012)

$$\text{Cal Fixada (\%)} = \frac{(\text{CH}_c \times \text{C}) - \text{CH}_t}{(\text{CH}_c \times \text{C})} \times 100 \quad (15)$$

Sendo:

CH_c: Quantidade de hidróxido de cálcio da pasta controle
 CH_t: quantidade de cal em um determinado tempo de cura na pasta com substituição de cimento por cinza na mesma idade do controle
 C: proporção de cimento na pasta com pozolana

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos pelo TGA de perda de massa total da amostra ($P_T\%$) e perda relacionada a desidratação do hidróxido de cálcio ($P_{CH}\%$).

Tabela 7 - Perda de massa total ($P_T\%$) e perda de massas devido a desidratação do hidróxido de cálcio ($P_{CH}\%$) para as pastas de cimento/CFB

Amostra	Idade (dias)	$P_T(\%)$	$P_{CH}(\%)$
Controle	3	18,66	2,91
	7	17,41	2,54
	28	20,80	3,37
	90	17,55	2,65
CFB 15	3	16,26	1,59
	7	16,60	1,58
	28	19,99	1,95
	90	17,23	1,66

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 8 apresenta os valores de cal fixada para todas as pastas de cimento/CFB com idades de cura de 3, 7, 28 e 90 dias. A cinza apresenta alto consumo de cal logo nos primeiros três dias, mostrando elevada reatividade a curtas idades também em matrizes cimentícias.

Tabela 8 - Valores de cal fixada para as pastas de cimento/CFB

Amostra	Idade (dias)	Cal Fixada (%)
CFB 15	3	35,72
	7	26,82
	28	31,92
	90	32,95

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 9 mostra os valores relativos a desidratação dos produtos resistentes formados na reação pozolânica (P_R) para todas as pastas de cimento/CFB.

Tabela 9 - Perda de água (%) relativa a desidratação dos produtos hidratados da reação pozolânica para as pastas de cimento/CFB

Amostra	Idade (dias)	P _R (%)
Controle	3	15,75
	7	14,87
	28	17,43
	90	14,90
CFB 15	3	14,67
	7	15,02
	28	18,04
	90	15,56

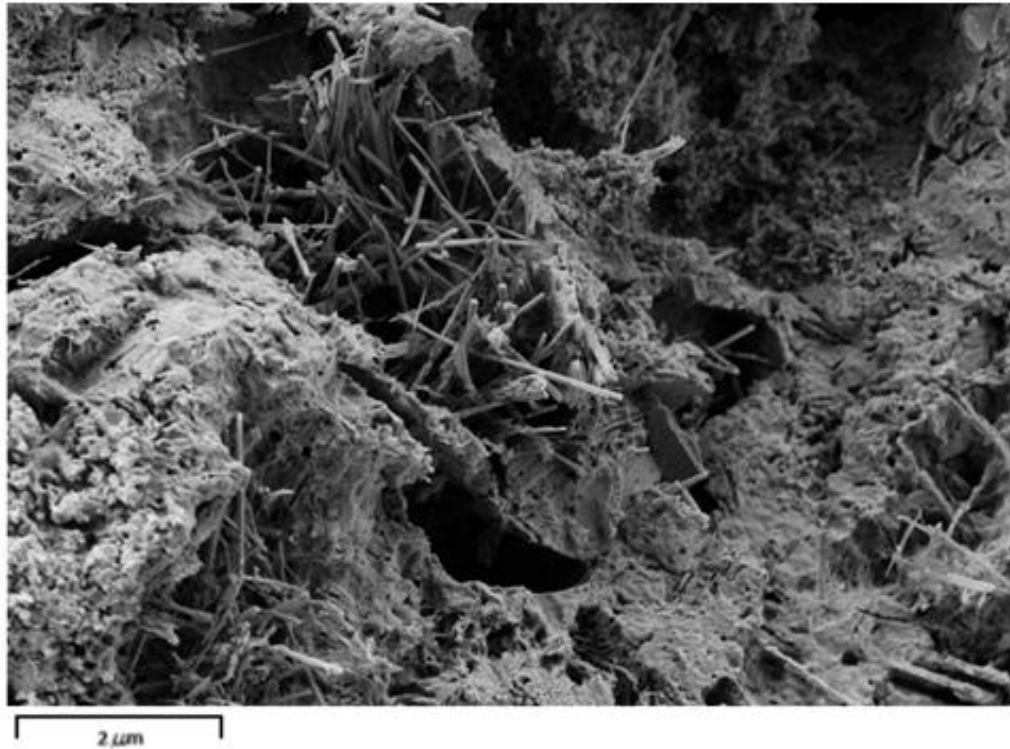
Fonte: Próprio autor.

Após 3 dias de cura, a pasta controle apresentou maior quantidade de produtos hidratados, mas aos 7 dias a pasta com CFB excedeu a pasta controle e manteve a maior quantidade de produto hidratado até 90 dias. A diminuição da porcentagem referente aos géis hidratados com 90 dias de cura pode ser devido ao rearranjo dos produtos hidratados, como visto na Figura 39, e também a uma ligeira carbonatação dos produtos. Os valores de P_{CH} são menores para amostras contendo CFB em todas as idades de cura, o que pode ser resultante de dois fatores: devido à reação pozolânica (contribuição pozolânica) e à diminuição da quantidade de cimento (contribuição de diluição), o que provoca menor produção de portlandita. A fixação da cal indicou uma alta reatividade da CFB, mesmo para curtas idades de cura.

5.2.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)

As Figuras 40 e 41 apresentam o FESEM para as pastas de cimento/CFB de proporções 100/0 e 85/100, respectivamente. A Figura 40 confirma o que foi observado no FTIR para as pastas com 100% de cimento, uma vez que a imagem mostra os géis amorfos dos silicatos e aluminatos cálcicos hidratados e a presença da etringita, que são as estruturas em formato de agulha presentes na Figura 40.

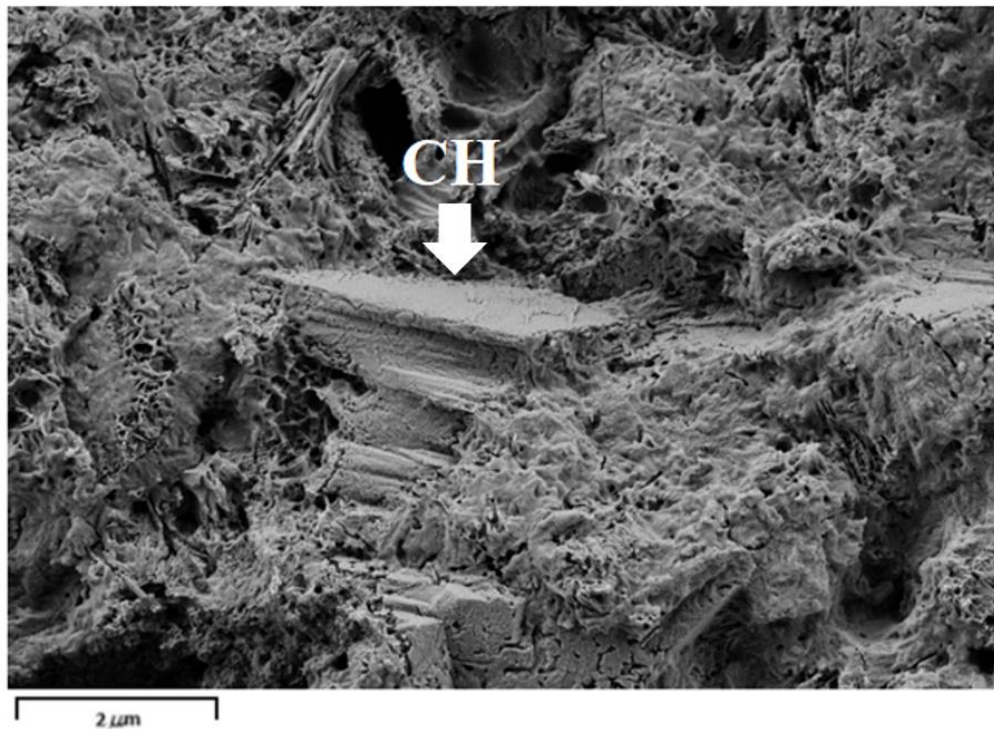
Figura 40 - FESEEM da pasta de cimento/CFB 100/0 aos 28 dias



Fonte: Próprio autor.

A Figura 41 também mostra os géis amorfos dos produtos hidratados e parte de uma portlandita que não foi totalmente consumida, esse ensaio também comprova o aparecimento das bandas de silicatos cálcico hidratados no ensaio de FTIR e a não fixação 100% da cal no ensaio de TGA.

Figura 41 - FESEM da pasta de cimento/CFB 85/15 aos 28 dias



Fonte: Próprio autor.

Os ensaios das pastas de hidróxido de cálcio e cimento Portland contendo a CFB e a análise de Frattini corroboram com a classificação da CFB como pozolana altamente reativa, obtida por meio da análise de pH e condutividade elétrica, fato que indica que a autocombustão é um método de produção bem sucedido, mesmo sem temperatura controlada.

5.3 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO (PIM)

A Tabela 10 mostra os resultados de PIM para as pastas com relações de cimento Portland e CFB (CEM/CFB) de 100/0, 90/10, 80/10 e 70/10 após 90 dias de cura. Os resultados mostram que a pasta com 20% de substituição de cimento Portland pela CFB apresentou a menor porosidade total seguida do controle e das pastas com 30% de CFB e 10% de CFB.

Tabela 10 – Resultados da MIP para as pastas de CEM/CFB após 90 dias de cura.

Pastas	Porosidade Total (%)	Volume Total Retido depois da extrusão (%)	Distribuição dos poros (mL de Hg/ g da pasta e a porcentagem)			
			< 10 nm	10 nm - 50 nm	50 nm - 1µm	>1µm
Controle	27,64	46,78	0,0209 (11,64%)	0,0532 (29,64%)	0,0993 (55,32%)	0,0061 (3,40%)
10% CFB	29,50	44,56	0,0402 (20,03%)	0,0591 (29,45%)	0,0983 (48,98%)	0,0031 (1,54%)
20% CFB	26,14	55,70	0,0388 (21,26%)	0,0541 (29,64%)	0,0831 (45,53%)	0,0065 (3,56%)
30% CFB	28,90	55,55	0,0526 (24,61%)	0,0655 (30,65%)	0,0811 (37,95%)	0,0145 (6,79%)

Fonte: Próprio autor.

A distribuição dos poros mostrada na Tabela dividiu o volume de intrusão em faixas de diâmetros classificados como: poros atribuídos a géis (< 10 nm), capilares médios (10nm – 50 nm), capilares grandes (50 nm - 1 µm) e vazios de ar (> 1 µm). A pasta controle apresentou menos porcentagem de poros atribuídos a géis, o que está de acordo com o estudo de reatividade, o qual classifica a CFB como de alta de reatividade.

Em relação a durabilidade, a substituição parcial do cimento Portland pela CFB resultou em melhorias, uma vez que o volume total retido (Tabela 10) para as pastas com 20 e 30% de substituição apresentaram porcentagens maiores, o que sugere que essas pastas possuem menos poros conectados, levando a uma maior tortuosidade e conseqüentemente dificultando a penetração de agentes externos nas matrizes.

De forma geral, esse ensaio mostrou como a reação pozolânica, o efeito filler e a nucleação produzidos pela CFB trazem melhorias para as matrizes cimentantes.

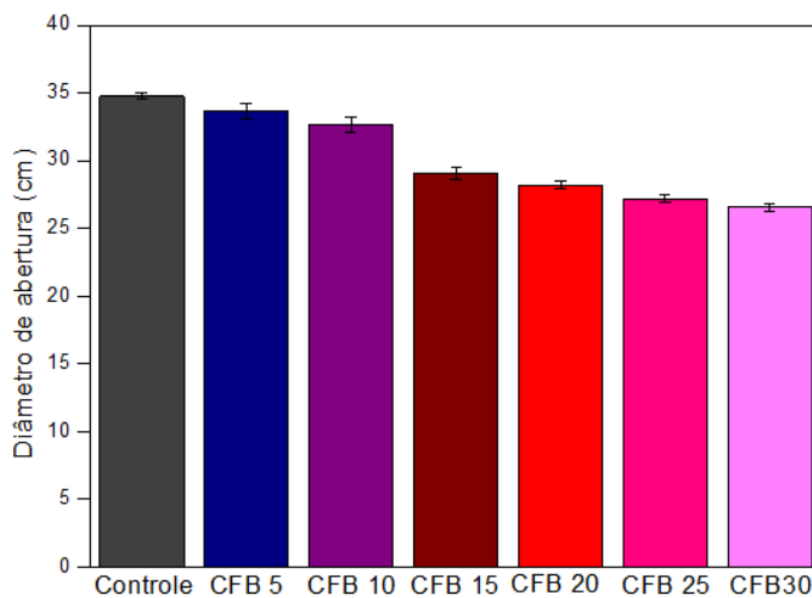
5.4 INFLUÊNCIA DA CINZA NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO EM ARGAMASSAS

5.4.1 Índice de consistência

A Figura 42 mostra o resultado obtido através do ensaio de índice de consistência, as médias obtidas e seus respectivos erros. A cinza faz com que a argamassa perca fluidez, a

abertura da curva varia de $34,8 \pm 0,25$ cm (Controle) até $26,6 \pm 0,31$ cm (CFB 30), as argamassas com substituição 5% e 10% tiveram uma perda de fluidez média de 1,05 a cada 5% de CFB acrescentada, porém com 15% de substituição houve uma perda mais acentuada como pode ser observado na Figura 42, para as substituições de 20%, 25% e 30% perde-se 0,83cm do diâmetro de abertura para cada 5% de substituição acrescentada. Provavelmente essa perda de fluidez pode ser devido à finura da cinza, rugosidade da partícula ou pela presença de matéria orgânica, carbono e carbonatos presentes como foi constatado pelos ensaios de TGA e FRX.

Figura 42 - Resultado do ensaio de Índice de consistência. Diâmetro de abertura (cm) x teor de substituição



Fonte: Próprio autor.

5.4.2 Resistência à compressão

A influência da CFB no comportamento mecânico das matrizes cimentantes foi estudado através do ensaio de resistência à compressão de argamassas com substituição parcial do cimento Portland, em massa, por CFB nas porcentagens de 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos (MPa) após 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

A argamassa controle apresentou resistência a compressão muito similar as argamassas com CFB para todas as idades de cura, até mesmo para os sistemas com substituições de 25 e 30%, confirmando a alta reatividade da CFB vista nas análises de reatividade.

Tabela 11 - Evolução da resistência à compressão das argamassas após 3, 7, 28 e 90 dias de cura a 25°C

Dosagem/Idade de cura	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
Controle	32,8 ± 0,3	35,5 ± 1,6	43,5 ± 1,1	46,7 ± 1,8
5% CFB	32,3 ± 1,4	35,0 ± 1,5	47,3 ± 2,4	48,4 ± 0,3
10% CFB	30,1 ± 1,1	36,0 ± 1,0	46,7 ± 1,9	48,3 ± 1,1
15% CFB	33,0 ± 0,8	38,2 ± 1,4	45,6 ± 1,3	52,6 ± 2,0
20% CFB	32,2 ± 1,1	39,2 ± 1,7	46,8 ± 1,7	53,2 ± 2,3
25% CFB	29,7 ± 0,6	37,6 ± 1,4	49,2 ± 1,9	54,1 ± 1,9
30% CFB	26,7 ± 0,8	34,5 ± 1,2	43,8 ± 2,1	51,0 ± 2,6

Fonte: Próprio autor.

As argamassas com substituições de 10 e 20% do cimento Portland por CFB estudadas por Frías et al. (2012) apresentaram resistência à compressão menor, mas muito similar a argamassa controle após 28 e 90 dias de cura. As argamassas foram moldadas em corpos de prova de 4 cm x 4 cm x 16 cm, com relação água/aglomerante de 0,5 e areia/aglomerante de 3/1.

Os resultados de resistência à compressão estão de acordo com os resultados de PIM. A porosidade total da pasta controle e das pastas com CFB são similares a 90 dias de cura. Além disso, a pasta controle apresentou uma porcentagem menor de poros atribuídos a géis se comparado com as pastas com substituição parcial pela CFB. A combinação desses dois fatores, pode explicar a similaridade nos resultados de resistência à compressão;

A melhoria do desempenho mecânico das matrizes com a substituição parcial do cimento Portland pela CFB é mais notável quando calculado o Ganho de Resistência (GR). A Equação 16 mostra o cálculo realizado para se determinar o GR, parâmetro que compara a resistência mecânica da argamassa controle, com uma correção baseada na porcentagem de substituição, com as argamassas com substituição por cimento Portland.

$$GR = \frac{R_i - \left(R_o \times \frac{m_c}{m_c + m_p} \right)}{\left(R_o \times \frac{m_c}{m_c + m_p} \right)} \times 100 \quad (16)$$

Sendo:

R_i = Resistência à compressão da argamassa com substituição em uma determinada idade de cura (MPa);

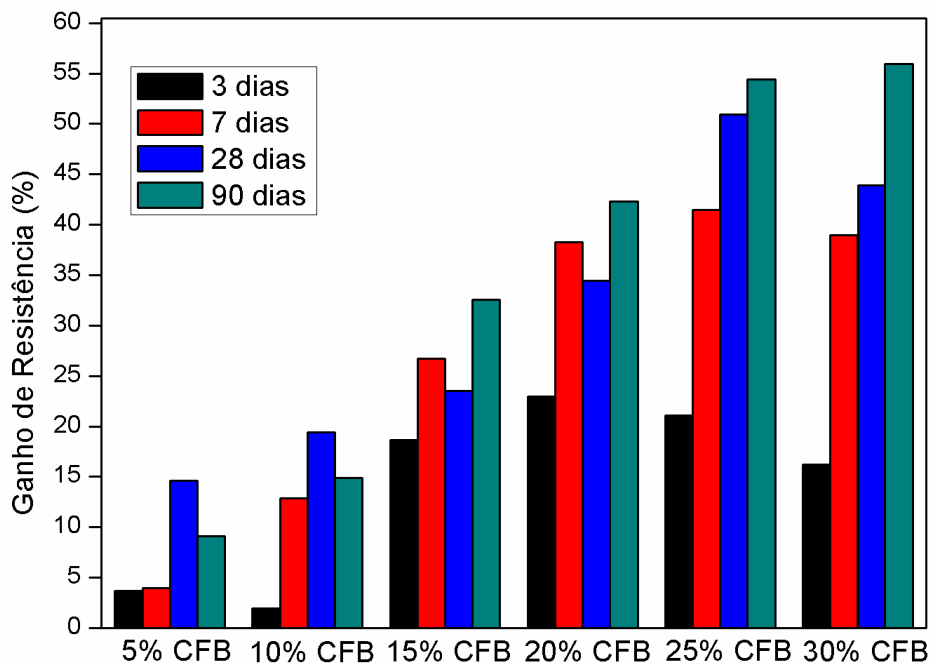
R_o = Resistência à compressão da argamassa controle (MPa);

m_c = Massa de cimento utilizado na argamassa com substituição (g)

m_p = Massa de CFB utilizada na argamassa com substituição (g)

A Figura 43 mostra os resultados de GR para as argamassas estudadas. O GR é positivo para todas as proporções em todas as idades de cura, ou seja, a resistência à compressão permanece a mesma ou aumenta mesmo com menos cimento Portland, fato que pode ser explicado devido à alta reatividade da CFB. O GR é menor após 3 dias de cura e maior após 90 dias de cura para todas as argamassas com substituição estudadas. Após 90 dias de cura, a argamassa com maior GR é a com substituição de 30%, com um valor calculado de 56%, o que mostra que a CFB além de melhorar o comportamento mecânico, ainda é uma opção sustentável, uma vez que a substituição de 30% de cimento Portland resultaria em uma grande redução nos impactos ambientais derivados dessa indústria.

Figura 43 – Ganho de resistência (GR) das argamassas com substituição após 3, 7, 28 e 90 dias de cura



Fonte: Próprio autor.

5.5 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA (ANC)

As pastas foram preparadas com sete proporções de cimento Portland/CFB (100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 e 70/30) e foram ensaiadas com três pH de trabalho (7, 4 e 2). A Tabela 12 mostra os resultados obtidos através desse método, nela consta, para cada porcentagem de substituição do cimento Portland, o volume adicionado do HNO₃ (mL), o tempo necessário para a estabilização (minutos) e o valor calculado de ANC (Equação 10).

Tabela 12 - Resultados obtidos referente a capacidade de neutralização ácida (ANC) da CFB

	Volume Adicionado (mL)			Tempo para estabilizar (minutos)			ANC (mmol H ⁺ /g)		
	pH 7	pH 4	pH 2	pH 7	pH 4	pH 2	pH 7	pH 4	pH 2
Controle	14,35	17,65	20,93	123,2	88,72	30,08	14,73	18,12	21,50
5% CFB	13,8	16,96	19,93	108,13	90,53	30,13	14,70	17,41	20,46
10% CFB	13,12	16,06	18,78	143,68	110,28	34,83	13,48	16,50	19,28
15% CFB	12,35	15,52	18,01	132,02	77,07	32,43	12,68	15,94	18,58
20% CFB	12,10	14,57	17,20	145,10	107,23	30,53	12,43	14,97	17,67
25% CFB	11,02	13,87	16,20	156,53	106,28	33,95	11,31	14,24	17,23
30% CFB	9,81	12,85	15,50	104,80	80,03	27,23	10,08	13,20	15,42

Fonte: Próprio autor.

A ANC obtida para cada pasta está relacionada com os compostos de cálcio presentes no material. Foi realizada uma análise termogravimétrica para cada proporção antes e depois do ataque ácido, ilustrando a reação do HNO₃ com os compostos cálcicos perfeitamente. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos, assim como perda relacionada a desidratação do hidróxido de cálcio (P_H%) para cada amostra antes e depois do ataque.

Tabela 13 - Resultados da análise de TG para as pastas de cimento Portland/CFB antes e depois do ataque ácido

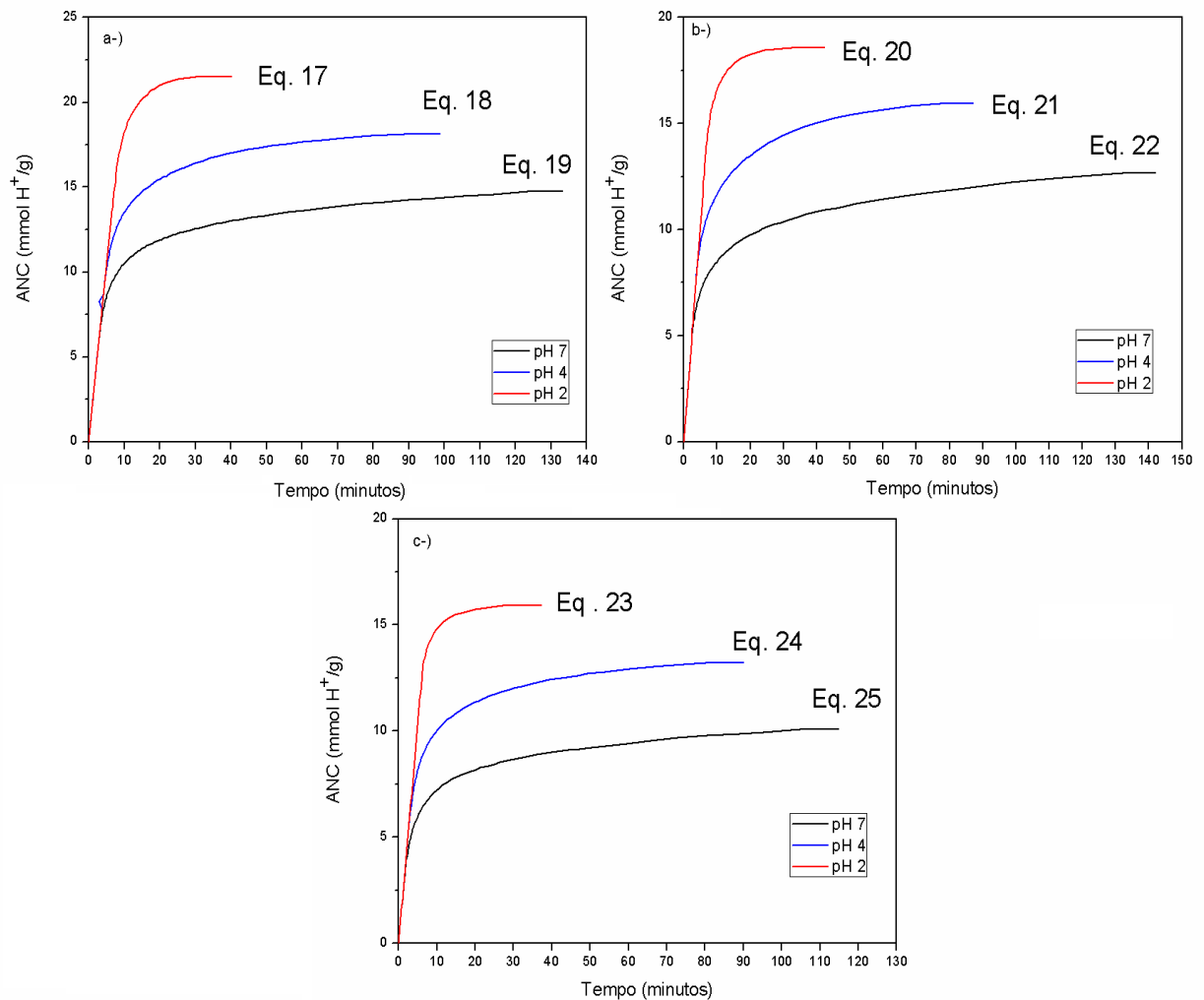
	P _H (%)			
	Antes do ataque ácido	pH 7	pH 4	pH 2
Controle	2,46	0	0	0
5% CFB	2,27	0	0	0
10% CFB	1,88	0	0	0
15% CFB	1,73	0	0	0
20% CFB	1,23	0	0	0
25% CFB	1,06	0	0	0
30% CFB	0,77	0	0	0

Fonte: Próprio autor.

Através da análise de TG é possível observar que já no ataque ácido de pH ocorre a total reação do hidróxido de cálcio para todas as amostras. As amostras com maior teor de hidróxido de cálcio, apresentaram um maior volume de HNO₃ adicionado e conseqüentemente um maior valor de ANC, o que explica o alto valor obtido pela amostra controle (100% cimento Portland), amostra que contém o maior teor de hidróxido de cálcio.

A Figura 44 mostra os resultados das curvas ANC (mmol H⁺/g) por tempo (minutos) para as pastas controle e com 15 e 30% de substituição parcial do cimento Portland pela CFB. As curvas com as substituições de 5, 10, 20 e 25% apresentaram uma configuração similar.

Figura 44 - Gráficos das curvas de ANC para as pastas a-) Controle; b-) 15% CFB; c-) 30% CFB



Fonte: Próprio autor.

As Equações de 17 a 25 são as equações de tendência de cada curva indicada na Figura 44.

$$y = -8,21132e^{(-x/6,72956)} - 8,21132e^{(-x/6,72956)} - 8,21132e^{(-x/6,72958)} + 22,86947 \quad (17)$$

$$y = -7,61333e^{(-x/4,37719)} - 7,6073e^{(-x/4,37988)} - 4,77235e^{(-x/48,87658)} + 18,98154 \quad (18)$$

$$y = -8507,02591e^{(-x/1,29395E6)} - 3,85789e^{(-x/35,83469)} - 10,7656e^{(-x/3,27746)} + 8521,00841 \quad (19)$$

$$y = -7,08061e^{(-x/5,61529)} - 7,08061e^{(-x/5,61532)} - 7,08061e^{(-x/5,61532)} + 19,58465 \quad (20)$$

$$y = -5,89106e^{(-x/3,40845)} - 5,8819e^{(-x/3,408)} - 5,55639e^{(-x/30,48123)} + 16,44806 \quad (21)$$

$$y = -3,13997e^{(-x/17,1054)} - 4,27402e^{(-x/150,91058)} - 7,44296e^{(-x/2,36274)} + 14,42591 \quad (22)$$

$$y = -6,06863e^{(-x/4,78185)} - 6,06863e^{(-x/4,78185)} - 6,06863e^{(-x/4,78185)} + 16,77961 \quad (23)$$

$$y = -4,85476e^{(-x/3,09166)} - 5,00226e^{(-x/3,09167)} - 4,16805e^{(-x/29,33298)} + 13,46798 \quad (24)$$

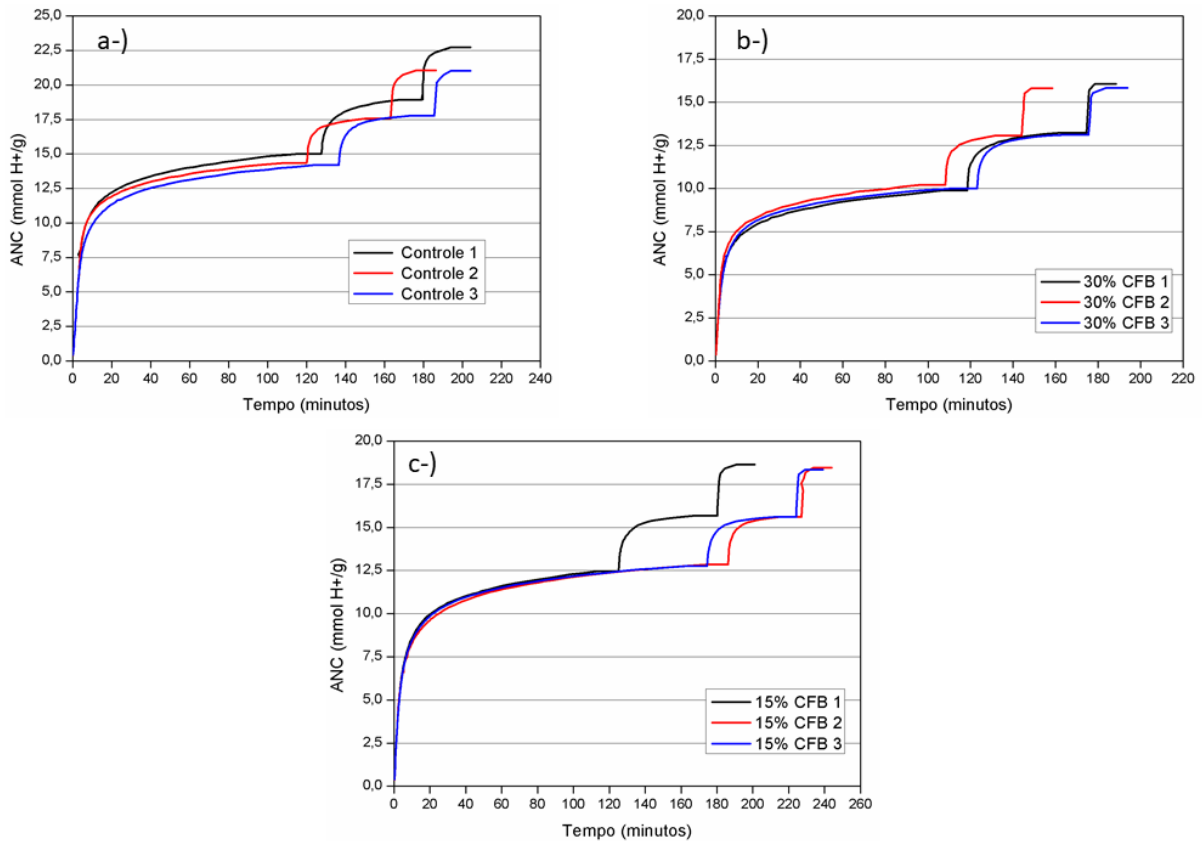
$$y = -5,68047e^{(-x/2,0704)} - 2,50294e^{(-x/10,81058)} - 2,97957e^{(-x/85,90626)} + 10,91994 \quad (25)$$

O novo método proposto por Mellado et al. (2017), o ensaio de pH combinado, possui o mesmo procedimento do método ANC com “pH separado”, a diferença é que a amostra não é removida do béquer depois da estabilização do pH por 10 minutos, ao invés disso, mais ácido é adicionado para se atingir o próximo pH, mais baixo.

A Figura 45 mostra as curvas de ANC (mmol H⁺/g) por tempo (minutos) obtidas através do método de pH combinado para as pastas controle e com 15 e 30% de substituição parcial do cimento Portland pela CFB. Cada proporção de cimento Portland/CFB foi ensaiada três vezes por se tratar de um método novo para comparação.

As curvas apresentam uma configuração similar: uma curva inicial relativa ao pH 7, estabilização desse pH; outra curva, porém relativa ao pH 4, estabilização desse pH e a curva relativa ao pH 2 e sua estabilização.

Figura 45 – Gráficos das curvas de ANC com pH combinado para as pastas a-) Controle; b-) 15% CFB; c-) 30% CFB



Fonte: Próprio autor

A Tabela 14 mostra a variação entre o método de pH separado e o novo método de pH combinado para cada proporção de substituição e pH de trabalho.

Tabela 14 - Variação entre o método de pH separado e o novo método de pH combinado (%)

	pH 7	pH 4	pH 2
Controle	1,45	0,24	0,48
15% CFB	0,56	0,48	2,98
30% CFB	0,16	1,98	0,5

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtiveram pequena variação entre os dois métodos, o que significa que o novo método proposto por Mellado et. al (2017) se trata de um ensaio mais simples e rápido e tão efetivo quanto o método baseado na norma EA NEN 7371:2004.

6 CONCLUSÃO

A cinza de folha de bambu foi produzida através de um processo de autocombustão em um forno sem temperatura controlada desenvolvido pelo grupo de pesquisa MAC – Materiais Alternativos de Construção. A cinza foi química e fisicamente caracterizada pelos através dos ensaios de FRX, determinação do teor de sílica amorfa, DRX, granulometria a laser, FESEM, FTIR e TGA. A partir dos resultados dessas análises, foi possível concluir que a CFB possui um alto teor de sílica (74,23%), dos quais 92,33% desse óxido se trata da sílica amorfa, e obteve 11,34% de perda ao fogo, atribuído a matéria orgânica. O ensaio de DRX confirmou a natureza amorfa da CFB, uma vez que apresentou um desvio na linha base entre $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, o ensaio também indicou a presença de quartzo. O tempo de moagem ótimo da cinza é de 50 minutos.

O estudo da reatividade do material foi realizado através dos ensaios de condutividade elétrica e pH em suspensão aquosa de CH:CFB, ensaio de Frattini, e estudo de pastas com diferentes proporções de CH:CFB e cimento Portland/CFB através das análises de FTIR, TG e FESEM. A CFB foi classificada como altamente reativa, o que significa que o método de autocombustão, apesar de tratar de um método mais simples, foi bem-sucedido.

O ensaio de índice de consistência mostrou que ao se adicionar a cinza, a argamassa apresenta um menor diâmetro de abertura, ou seja, sua fluidez é alterada negativamente, principalmente com substituições acima de 15%, porém apesar dessa piora a argamassa ainda apresenta fluidez aceitável para teores de substituição considerados altos (30%).

A alta reatividade do material estudado contribuiu para melhorar o comportamento mecânico e durabilidade das matrizes cimentantes com substituição parcial do cimento Portland pela CFB. As pastas com substituições de 20% e 30% pela CFB apresentaram menor volume total retido (%) do que a pasta controle na análise do PIM. As argamassas com substituição apresentaram resistência à compressão muito similaridades a argamassa controle para todas as idades de cura; a argamassa com 30% de CFB apresentou ganho de resistência (GR) de 56% aos 90 dias de cura.

A análise da ANC, complementada pela análise de TG das pastas antes e depois do ataque ácido, mostraram que os resultados obtidos estão relacionados os teores de compostos de cálcio presentes no material.

Dessa forma, conclui-se que a cinza de folha de bambu é um material adequado e sustentável para a substituição parcial do cimento Portland em matrizes cimentantes.

REFERÊNCIA

- AL-SWAIDANI, A. M.; ALIYAN, S. D.; ADARNALY, N. Mechanical strength development of mortars containing volcanic scoria-based binders with different fineness. **Engineering Science and Technology an International Journal**, Amsterdam, v. 19, p. 970–979, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM: **ASTM C 618**: standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. [S. l.], 2015.
- APRIANTI, E.; SHAFIGH, P.; BAHRI, S.; FARAHANI, J.N.; Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes: a review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 74, p. 176 -187, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13276**: argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos: preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de redes e tetos: determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 30**: agregado miúdo: determinação da absorção de água. Rio de Janeiro, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 52**: agregado miúdo: determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 248**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento: especificação. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12653**: materiais pozolânicos: requisitos. Rio de Janeiro, 2014.
- BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3 Ed. PANalytical B.V. [S. l.: s. n.], 2010.
- BRUNDTLAND, G.; KHALID, M.; AGNELLI, S.; AL-ATHEL, S.A.; CHIDZERO, B.; FADIKA, L. M. **Our common future**: the world commission on environment and development. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- 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 concrete. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 39, p. 110-115, 2009.

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**, Amsterdam, v. 29, p. 641-646, 2012.

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

ENVIRONMENT AGENCY - EA NEN 7371:2004: Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching. 'The maximum availability leaching test'. [S. l.], 2005.

EUROPEAN STANDARD – EN: EN 196: Methods of testing cement. Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement. [S. l.], 2011.

FRÍAS, M.; SAVASTANO JR., H.; VILLAR, E.; SANTOS, S.; ROJAS, M. I. S. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 34, p. 1019-1023, 2012.

GALLO, C.; NICOLA FACCILONGO, N; LA SALA, P. Clustering analysis of environmental missions: A study on Kyoto Protocol's impact on member countries. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, p. 1-19, 2017.

HABERT, G.; BILLARD, C.; ROSSI, P.; CHEN, C.; ROUSSEL, N. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 40, p.820-826, 2010.

HOSSAIN, M.M.; KARIM, M.R.; HASAN, M.; HOSSAIN, M.K.; ZAIN, M.F.M. Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 116, p.128-140, 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IAE. **Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050**. [S. l.], 2009. Disponível online em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>.

KANNING, R. C.; PORTELLA, K. F.; BRAGANCA, M.O.G.P.; BONATO, M.M.; SANTOS, J.C.M. Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 54, p. 460-465, 2014.

MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 15, p.185-214, 1993.

MASSAZZA, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4. ed. London: LSEVIER, 1998.

MELLADO, A.; PÉREZ-RAMOS, M.I.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. Resistance to acid attack of alkali-activated binders: Simple new techniques to measure susceptibility. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 150, p. 355-366, 2017.

MEMON, S. A.; KHAN, M. K. Ash blended cement composites: Eco-friendly and sustainable option for utilization of corncob ash. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 175, p.442-455, 2018.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v.140, p. 10-19, 2017.

MORAES, J. C. B., **Utilização da cinza de folha de cana-de-açúcar como material pozzolânico em matrizes cimentantes**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2015.

MORAES, J.C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J.L.P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M.M. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 94, p.670-677, 2015.

NEVILLE, A. M. **Tecnologia do concreto**. 2. ed. Bookman Editora Ltda, 2010.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS - IPCC. **Principles governing IPCC work. Approved at the Fourteenth Session, updated at the Thirty-Seventh session**. [S. 1.], 2013.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L.M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 31, p.227-231, 2001.

RHODES, G. **Crystallography Made Crystal Clear**. 3 ed. London: Academic Press, 2006.

RODIER, L.; BILBA, K.; ONE´SIPPE, C.; ARSE`NE M.-A. Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for use as partial replacement of cement. **Materials and Structures**, Dordrecht, p. 50-87, 2017.

ROSELLÓ, J.; SORIANO, L.; SANTAMARINA, M. P.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; PAYÁ J. Microscopy Characterization of Silica-Rich Agrowastes to be used in Cement Binders: Bamboo and Sugarcane Leaves. **Microscopy and Microanalysis**, New York, v. 21 p.1314-1326, 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**, Amsterdam, v. 103, p. 39-50, 2017.

SCURLOCK, J.M.O; DAYTON D.C.; HAMES B. Bamboo: an overlooked biomass resource?. **Biomass and Bioenergy**, Kidlington, v. 19 p. 229-244, 2000.

SEGUI, P.; AUBERT, J. E.; HUSSON, B.; MEASSON, M. Utilization of a natural pozzolan as the main component of hydraulic road binder. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 40, p. 217-223, 2013.

- SENHADJI, Y.; ESCADEILLAS, G.; MOULI, M.; KHELAFI, H.; BENOSMAN. Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 254, p. 314-323, 2014.
- SEYFANG, G. Environmental mega: conferences: from Stockholm to Johannesburg and beyond. **Global Environmental Change**, Oxford, v. 13, p. 223-228, 2003.
- SINGH, N.B.; DAS, S. S.; SINGH, N. P.; DWIVEDI, V. N. Hydration of bamboo leaf ash blended Portland cement. **Indian Journal of Engineering and Materials Science**, New York, v. 14, p. 69-76, 2007.
- SOHEL, M. S. I.; ALAMGIR, M.; AKHTER, S.; RAHMAN, M. Carbon storage in a bamboo (*Bambusa vulgaris*) plantation in the degraded tropical forests: Implications for policy development. **Land Use Policy**, Kidlington, v. 49, p.142-151, 2015.
- TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico química e comportamento em matrizes de cimento portland**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Ilha Solteira, 2006.
- TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)**. 2012. 454 f. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de Valencia, Valencia, 2012.
- TASHIMA, M.M.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; AKASAKI, J. L.; PAYÁ, J. New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime: pozzolan suspensions. **Materiales de Construcción**, Madrid, v. 64, p.1-12, 2014.
- TURK, J.; COTIĆ, Z.; MLADENOVIC, A.; ŠAJNA, A. Environmental evaluation of green concretes versus conventional concrete by means of LCA. **Waste Management**, Kidlington, v. 45, p. 194-205, 2015.
- UNA NORMA ESPAÑOLA – UNE: **80225**: Métodos de ensayo de cementos. Análisis Químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes. [S. l.], 1993.
- VELÁZQUEZ, S. R. **Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas**. 2002. 550 f. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de Valencia, Valencia, 2002.
- VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES, E. V.; SANTOS, S.V.; SAVASTANO JR., H.; FRÍAS, M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement & Concrete Composites**, Kidlington, v. 33, p. 69-73, 2011.
- VILLAR-COCIÑA, E.; SAVASTANO JR., H.; RODIER, L.; LEFRAN, M.; FRÍAS, M. Pozzolanic Characterization of Cuban Bamboo Leaf Ash: Calcining Temperature and Kinetic Parameters. **Waste Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 9, p. 691-699, 2018.

VILLAR-COCIÑA, E.; RODIER, L.; SAVASTANO JR., H.; LEFRAN, M.; FRÍAS, M. A Comparative Study on the Pozzolanic Activity Between Bamboo Leaves Ash and Silica Fume: Kinetic Parameters. **Waste Biomass Valorization**, Dordrecht, p. 1-8, 2019.

WORRELL, E.; PRICE L.; MARTIN, N.; HENDRIKS, C.; MEIDA, L.O. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual Review of Energy and the Environment**, Palo Alto, v. 26, p. 303-329, 2001.