



Investigação do Aproveitamento das Cinzas de Casca de Arroz como Material Cimentício Suplementar para o Cimento Portland Tipo II

Jorge Menezes da Cunha

Projeto Final de Curso

Orientador

Professor Marcelo Mendes Viana, D.Eng..

Co-orientadora

Mariana Santos Lemos, M.Sc.

Agosto de 2018

INVESTIGAÇÃO DO APROVEITAMENTO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND TIPO II

Jorge Menezes da Cunha

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Bernardo Dias Ribeiro, D.Sc.

Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Orientado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Eng.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Agosto de 2018

Cunha, Jorge Menezes.

Investigação do Aproveitamento das Cinzas de Casca de Arroz como Material Cimentício Suplementar para o Cimento Portland Tipo II/Jorge Menezes da Cunha. Rio de Janeiro: UFRJ|EQ, 2018.

xii, 78 p.

Projeto Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro|UFRJ, Escola de Química, 2018.

Orientador: Marcelo Mendes Viana.

1. Cimento Portland 2. Cinzas de casca de arroz 3. Análise térmica 4. Projeto Final de Curso de Engenharia Química UFRJ|EQ. 5. Marcelo Mendes Viana

I. Investigação do Aproveitamento das Cinzas de Casca de Arroz como Material Cimentício Suplementar para o Cimento Portland Tipo II

“Of all things in the world, people are the most precious. It is the people that propel social progress, create social wealth, develop science and technology and, through their hard work, continuously transform the human environment. Along with social progress and the advance of production, science and technology, the capability of man to improve the environment increases with each passing day” – **Declaration of the United Nations Conference on the Human Environment, Stockholm Conference (1972)**

“Meça o que é mensurável e torna mensurável o que não o é” – **Galileo Galilei**

AGRADECIMENTOS

Reconhecer que o desenvolvimento de um trabalho é uma atividade coletiva e os resultados alcançados são consequentes da dinâmica entre as iniciativas individuais e as finalidades comuns à cada membro desta coletividade me impele a agradecer as pessoas que participaram direta ou indiretamente da elaboração deste projeto de final de curso.

Gostaria de agradecer ao apoio dos meus pais, Jorge e Josette, pelo estímulo à busca pelo conhecimento e ao amadurecimento de valores sociais que busco manifestar em minhas atitudes. Agradecer ao meu irmão Julio pela parceria e confiança demonstradas através do amor fraterno que compartilhamos. Aos amigos, Cícero Ricarte Junior, Douglas Oliveira, Gabriel Calheiros, Mailton Aguiar, Leonardo Avelar e Raphael Torres.

Agradeço à Ana Clara Maia por somar à minha história e participar das minhas superações e conquistas, buscando me motivar sempre. Aos seus pais, sua irmã e sua tia pelo apoio. À memória de meu avô materno e avô paterno que contribuíram para a formação dos meus pais, contribuindo indiretamente na minha formação. Aos meus familiares.

À Escola de Química e aos docentes que participaram da minha trajetória, motivando admiração e respeito. Em particular, ao D.Eng. Marcelo Mendes Viana e à M.Sc. Mariana Santos Lemos por acompanharem a orientação deste projeto. À equipe do Laboratório de Análises Térmicas (LabAT) e ao D.Eng. Jo Dweck. Ao D.Sc. Estevão Freire por acompanhar minha trajetória acadêmica.

Aos docentes do Instituto de Química, em particular os Professores João Cajaíba, Luiza Cristina e Marco Antônio Barreto Leite que acompanharam o início das minhas atividades acadêmicas na UFRJ, bem como os Professores Sérgio Machado, Thiago Cardozo e Victor de Oliveira Rodrigues que estimularam o meu interesse pela Química ao longo do ciclo básico de formação.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

INVESTIGAÇÃO DO APROVEITAMENTO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND TIPO II

Jorge Menezes da Cunha
Agosto, 2018

Orientador: Professor Marcelo Mendes Viana, D.Eng.

A divulgação dos esforços humanos direcionados à convergência dos interesses de diversos agentes político-sociais e o papel da tecnologia para o alcance de tal intento motivaram a discussão sobre a tendência ao desenvolvimento sustentável e considerações sobre a Química Verde para a abertura deste trabalho. Em seguida, organizou-se uma revisão sobre o processo de produção do cimento *Portland* e de hidratação dos componentes do *clinker*, contemplando também a notação do químico do cimento e a concepção do cimento como material aglomerante através de registros históricos e transcrições originais de relatos dos protagonistas que contribuíram para a sua evolução. Considerações sobre os aspectos mercadológicos da produção do arroz no Brasil, o resíduo oriundo da produção de arroz com casca e a pozolanicidade atribuída às suas cinzas são revisadas. A avaliação das curvas TG, DTG e DTA da casca de arroz (CA) permitiu a identificação de água livre, material volátil, carbono fixo e cinzas e a deconvolução da curva DTG auxiliou na definição das temperaturas de operação para a combustão da CA e obtenção de suas cinzas. A caracterização das cinzas obtidas nas diferentes temperaturas de operação por FRX revelou o progressivo enriquecimento em sílica, à medida que a temperatura de operação era maior, enquanto a análise imediata indicou progressiva redução do teor de carbono fixo nas mesmas condições. O DRX da CA e de suas cinzas indicou a presença de sílica amorfa; reativa para todas as amostras analisadas. A hidratação do cimento (CPII-F32) foi investigada para diferentes percentuais de substituição por cinzas de casca de arroz (CCA) através de NCDTA e calorimetria isotérmica. Por fim, a pozolanicidade foi verificada para as CCA com maiores valores percentuais de substituição e obtidas às temperaturas de 450°C e 600°C.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. TENDÊNCIA AO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	3
3.1.1. EVIDÊNCIAS DA TRANSIÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	3
3.1.2. PROGRESSO TECNOLÓGICO E A QUÍMICA VERDE	5
3.1.3. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E PADRÕES DE PRODUÇÃO	8
3.2. QUÍMICA VERDE	12
3.2.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	12
3.2.2. MÉTRICAS - ECONOMIA DE ÁTOMOS E O <i>E-FACTOR</i>	13
3.2.3. Os PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE	14
3.2.4. PERSPECTIVAS FUTURAS	18
3.3. PRODUÇÃO DE CIMENTO	19
3.3.1. ASPECTOS GERAIS	19
3.3.2. EVOLUÇÃO HISTÓRICA	20
3.3.3. DEFINIÇÕES E CLASSIFICAÇÕES DOS SISTEMAS CIMENTÍCIOS	24
3.3.4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO <i>PORTLAND</i>	25
3.3.5. PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	30
3.4. CASCA DE ARROZ	33
3.4.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	33
3.4.2. CASCA DE ARROZ E SUAS CINZAS	35
3.4.3. POZOLANICIDADE	36
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.5.1. ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X	38
3.5.2. ANÁLISE TÉRMICA	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
	vi

4.1. MATERIAIS	50
4.1.1. CIMENTO	50
4.2. MÉTODOS	50
4.2.1 ANÁLISE PRELIMINAR	50
4.2.1.1. PREPARO DA CASCA DE ARROZ	50
4.2.1.2. INVESTIGAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE COMBUSTÃO	50
4.2.2. COMBUSTÃO DA CASCA DE ARROZ PARA OBTENÇÃO DAS CINZAS	51
4.2.3. CARACTERIZAÇÃO	52
4.2.3.1. FRX	52
4.2.3.2. ANÁLISE IMEDIATA	52
4.2.3.3. DRX	52
4.2.3.4. ANÁLISE TÉRMICA – TG/DTG/DTA	53
4.2.4. APROVEITAMENTO DE CCA EM CII-F32	54
4.2.4.2. CALORIMETRIA ISOTÉRMICA	54
4.2.5. VERIFICAÇÃO DA POZOLANICIDADE	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. ANÁLISE PRELIMINAR - INVESTIGAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE COMBUSTÃO	56
5.2. COMBUSTÃO DA CASCA DE ARROZ E OBTENÇÃO DAS CINZAS	57
5.3. CARACTERIZAÇÃO	58
5.3.1. FRX	58
5.3.2. ANÁLISE IMEDIATA	59
5.3.3. DRX	61
5.3.4. ANÁLISE TÉRMICA EM BASE CALCINADA	62
5.4. APROVEITAMENTO DE CCA EM CII-F32	63
5.4.1. NCDTA	63
5.4.2. CALORIMETRIA ISOTÉRMICA	66
5.5. VERIFICAÇÃO DA POZOLANICIDADE	70
6. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da produção científica sobre o tema Sustentabilidade na Química e Engenharia Química. Fonte: Scopus - busca por (Sustainability OR environmentally friendly) AND (chemistry OR chemical engineering). O número de artigos publicados em 2018 é referente à prospecção até a primeira quinzena do mês de junho deste ano.	3
Figura 2. Interesse científico sobre o assunto Sustentabilidade. Fonte: Scopus - busca por (Sustainability OR environmentally friendly) AND (chemistry OR chemical engineering).	4
Figura 3. Propostas de valor atribuídas às empresas da Química Verde. Fonte: (MACKINNON LAWRENCE, 2011)	5
Figura 4. Evolução de publicações sobre os assuntos Sustentabilidade, Cimento e Casca de Arroz. Fonte: Scopus – (Sustainability OR "Environmentally friendly") AND (cement OR "portland cement") AND ("rice husk" OR "rice husk ash" OR "rice husk ashes"). O número de artigos publicados em 2018 é referente à prospecção até a primeira quinzena do mês de junho deste ano.	7
Figura 5. Evolução de publicações sobre os assuntos Cimento, Cimento Portland, Casca de Arroz e Cinzas de Casca de Arroz. Fonte: Scopus - (cement OR portland AND cement) AND ("rice husk" OR "rice husk ash" OR "rice husk ashes"). O número de artigos publicados em 2018 é referente à prospecção até a primeira quinzena do mês de junho deste ano.	7
Figura 6. Evolução da formalização da proposta de prevenção à poluição nos Estados Unidos da América. Fonte: Elaboração própria.	9
Figura 7. Linha do tempo representativa da consolidação do conceito sustentável a partir da proposta da associação de indústrias químicas, o <i>Responsible Care</i> ®, pelo <i>American Chemistry Council</i> (ACC), em celebração aos seus 25 anos de fundação. Fonte: <i>American Chemistry Council</i> , 2013.	12
Figura 8. A reação superior é uma reação de compostos de Grignard, enquanto a inferior é uma reação de cicloadição de Diels Alder. Fonte: modificado de <i>Chemical Society Reviews</i> , 2010.	13
Figura 9. Reações de produção de óxido de etileno, (a) a partir da formação de intermediário organoclorado e (b) através de oxigênio molecular como reagente. Fonte: modificado de <i>Chemical Society Reviews</i> , 2010.	14
Figura 10. Divulgação dos 12 Princípios da Química Verde pela American Chemical Society (ACS). Fonte: <i>American Chemical Society</i> , 2014.	15
Figura 11. Acrônimo mnemônico PRODUCTIVELY proposto por Tang <i>et al</i> para simplificar a internalização dos 12 Princípios da Química Verde. Fonte (TANG, <i>et al.</i> , 2005).	18

Figura 12. À esquerda: <i>Pont Du Gard</i> , situada na atual Nîmes, no sul da França. À direita: as Termas de Caracalla, dentre os mais belos e luxuosos complexos de banhos públicos de Roma. Fonte: © Zechal; Pixers®, 2018 / Tour in the city group: <i>Rome Travel Agency</i> , 2017.....	20
Figura 13. Memorial construído em homenagem ao engenheiro inglês John Smeaton. Fonte: Expedia, 2018.	23
Figura 14. Diagrama ilustrativo do processo de produção do Cimento Portland. Fonte: <i>Encyclopædia Britannica</i> , 2007.....	26
Figura 15. Diagrama de blocos representando o processo de produção do cimento Portland por via seca. Fonte: (NEVILLE, 1997).	27
Figura 16. (a) Processo de homogeneização e moagem por via seca e (b) por via úmida. Fonte: Elaboração própria.	28
Figura 17. Corte transversal com vistas frontal e lateral de uma ilustração de um moinho de bolas. Fonte: (MEADE, 1926).....	29
Figura 18. Diferentes configurações de moinhos. À esquerda, um moinho tubular. À direita superior, um moinho de bolas tubular, enquanto à direita inferior, um moinho de bolas cônico. Fonte: (MEADE, 1926)	29
Figura 19. Planta de produção de cimento da Ohorongo Mining, na África.	30
Figura 20. Comparação entre as contribuições das regiões brasileiras para as safras de arroz de 2014 e 2016 em toneladas. Fonte: IBGE, 2018.	34
Figura 21. A casca de arroz é fusiforme, dura e com pontas perfurantes. Fonte: <i>Myanmar Insider</i> , 2018.	35
Figura 22. Wilhelm Conrad Röntgen (27/03/1845 - 10/02/1923). Fonte: <i>Britannica Academic</i> , 2018.	38
Figura 23. Padrão de DRX de <i>clinker</i> moído e rutilo (TiO ₂). A – alita; B – belita; F – fase ferrita. Fonte: (BYE, 2011).....	39
Figura 24. Padrão de DRX de CCA. (MBOYA <i>et al</i> , 2017)	40
Figura 25. A análise térmica é um conjunto de técnicas de análise. Fonte: (SANTANA, 2009)	42
Figura 26. Representação do comportamento das curvas TG e DTG. Fonte: (WAGNER, 2018).....	43
Figura 27. Curvas TG e DTG da análise térmica do cimento Portland de elevada resistência inicial. Fonte: (NEVES JUNIOR <i>et al</i> , 2012).....	44
Figura 28. Representação do aparato experimental para o registro adequado da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. Fonte: (BROWN, 2004).....	45
Figura 29. Curva DTA típica representando a ocorrência de um evento endotérmico. Fonte: (BROWN, 2004).....	45
Figura 30. Comportamento típico da curva NCDTA para a hidratação de cimento. Fonte: Elaboração própria.	47
Figura 31. Calorímetro isotérmico com monitoramento computacional. ..	49

Figura 32. (a) Casca de arroz in natura sem processamento e (b) casca de arroz processada.	50
Figura 33. Forno mufla com controlador e balança acoplados.	51
Figura 34. Curvas TG, DTG e DTA obtidas da análise térmica de CA. ...	56
Figura 35. Deconvolução dos picos observados na curva DTG referente à combustão de CA.	57
Figura 36. Alteração na cor das cinzas de casca de arroz quando produzidas a partir de diferentes condições de temperatura.	58
Figura 37. Análise imediata da CA.	60
Figura 38. Perfil do DRX de amostras de CA e CCA obtidas a partir de diferentes temperaturas de operação.	61
Figura 39. Curvas TG obtidas para CA, CCA300, CCA450, CCA600 e CCA900 na base em massa calcinada de CA.	62
Figura 40. Curvas NCDTA referentes ao CPII-F32, CCA450 e CCA600.	63
Figura 41. Efeito <i>filler</i> observado na substituição de CPII-F32 por MCS. Fonte: (SCRIVENER, <i>et al.</i> , 2015)	64
Figura 42. Energia acumulada nas reações de hidratação das amostras de CCA obtidas a 450°C e 600°C.	65
Figura 43. Resultado da calorimetria isotérmica para o CPII-F32.	66
Figura 44. Resultado da calorimetria isotérmica para 10%CCA300.	67
Figura 45. Evolução da energia acumulada para 10%CCA300.	67
Figura 46. Resultado da calorimetria isotérmica para 10%, 20% e 30% de CCA450.	68
Figura 47. Evolução da energia acumulada para 10%, 20% e 30% de CCA450.	68
Figura 48. Resultado da calorimetria isotérmica para 10%, 20% e 30% de CCA600.	69
Figura 49. Evolução da energia acumulada para 10%, 20% e 30% de CCA600.	69
Figura 50. Comparação das curvas de evolução de energia acumulada para CPII-F32, 10%CCA300, 30%CCA450 e 30%CCA600.	70
Figura 51. Ampliação da curva DTG obtida na análise termogravimétrica das pastas de CPII-F32 com 4h e 24h de hidratação.	71
Figura 52. Avaliação da atividade pozolânica da amostra 30%CCA600 nas primeiras 4h de hidratação.	71
Figura 53. Avaliação da atividade pozolânica da amostra 30%CCA600 nas primeiras 24h de hidratação.	71
Figura 54. Resultados do consumo de hidróxido de cálcio para diferentes percentuais de CCA450.	72
Figura 55. Resultados do consumo de hidróxido de cálcio para diferentes percentuais de CCA600.	72

Figura 56. Consumo de hidróxido de cálcio para diferentes percentuais de substituição de CCA450 e CCA600.	73
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos 12 Princípios da Química Verde. Fonte: modificado de (ANASTAS, <i>et al.</i> , 2009; LENARDÃO, <i>et al.</i> , 2003).....	17
Tabela 2. Produtores mundiais de cimento classificados segundo os resultados do exercício de 2012. Fonte: Cembureau / SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento / The Global Cement Report 10th edition	20
Tabela 3. Identificação do cimento <i>Portland</i> composto. Fonte:ABCP, 2002.	25
Tabela 4. Notação dos químicos do cimento para os óxidos. Fonte: (BYE, 2011).....	31
Tabela 5. Comparação entre as notações de compostos químicos pela notação da IUPAC e do químico do cimento. Fonte: Elaboração própria.	31
Tabela 6. Participação mundial dos produtores de arroz (safra mundial em 2016 foi igual a 952 milhões de toneladas). Os valores abaixo foram truncados e aproximados na segunda casa decimal. Fonte: <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> , 2016.	33
Tabela 7. Quantidade produzida de culturas na safra brasileira de 2016. Fonte: IBGE, 2018.	34
Tabela 8. Valor da produção agrícola referente a safra brasileira de 2016. Fonte: IBGE, 2018.	34
Tabela 9. Composição média de CA em base seca. Fonte: (CHANDRASEKHAR <i>et al.</i> , 2003).....	37
Tabela 10. Composição química da casca de arroz obtida nos EUA e na Índia. Fonte: (CHANDRASEKHAR <i>et al.</i> , 2003)	37
Tabela 11. Identificação das cinzas da casca de arroz (CCA) de acordo com a temperatura de combustão.....	51
Tabela 12. Percentuais relativos à água livre, ao material volátil, carbono fixo e cinzas resultantes da análise imediata de CA e CCA em diferentes temperaturas de operação.	60
Tabela 13. Composição da CA e da CCA revelada pela caracterização por FRX.	58

1. INTRODUÇÃO

Observa-se uma tendência mundial em torno do desenvolvimento de atividades sustentáveis. Os impactos sócio-ambientais consequentes da lógica de produção e consumo atuais contribuíram para a organização de um debate entre o Governo, a Indústria e a Academia Científica sobre alternativas que os previnam ou reduzam ^[1-3]. As propostas originadas desta discussão resultaram em ações sobre a estrutura da indústria química (MACKINNON LAWRENCE, 2011).

A introdução do coprocessamento de resíduos como modificação do processo de produção do cimento *Portland* é uma evidência de iniciativa de desenvolvimento sustentável com base em conceitos da Química Verde. Verifica-se o benefício de prevenir a destinação de resíduos para aterros sanitários, aumentando seu tempo de vida útil, bem como permitindo o seu aproveitamento como insumo energético, reduzindo assim os níveis de emissão de gases do efeito estufa, e como material cimentício suplementar (MCS), atribuindo ao cimento propriedades de hidraulicidade, pozolanicidade ou ambas.

O aproveitamento da casca de arroz como insumo energético e MCS na produção de cimento ilustra a convergência dos interesses sociais, econômicos, políticos e legislativos, tendo em vista que este resíduo representa 20% da produção de arroz com casca, um cereal de grande participação na dieta do brasileiro e uma das cinco culturas de grãos mais produzidas pelo país, cuja destinação ambientalmente adequada é o aterro sanitário. A possibilidade do aproveitamento permite o fechamento do ciclo da industrialização do arroz, a redução do desperdício e a substituição de combustíveis fósseis por alternativas ecológicas.

A compreensão dos fenômenos físicos e químicos que envolvem as reações de hidratação do cimento e a contribuição das cinzas da casca de arroz através da sua atividade pozolânica podem ser elucidadas por técnicas de análise térmica e caracterização. Em particular, a termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) permitem obter informações sobre variações da massa de uma amostra em relação à temperatura ou ao tempo e a análise térmica diferencial (DTA) revela os eventos térmicos predominantes. A espectroscopia por Raios-X auxilia na investigação sobre a composição química da amostra analisada através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) e a sua cristalinidade através da Difração de Raios-X (DRX).

Técnicas não convencionais podem ser alternativas mais rápidas e satisfatórias, de modo que na avaliação dos estágios de hidratação de pastas de cimento é comum a utilização da análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) quando não se dispõe de equipamentos para análises convencionais, tal como a calorimetria isotérmica. Contudo, a normalização das curvas resultantes das análises deve ser realizada para fins de comparação entre os resultados obtidos por estes métodos.

Dessa forma, a tendência da indústria química em incorporar conceitos do desenvolvimento sustentável permite a acumulação de benefícios sócio-ambientais e político-econômicos, enaltecendo sua razão social e fomentando investimentos em tecnologia e na divulgação da responsabilidade compartilhada para consolidar a sustentabilidade.

2. OBJETIVOS

Os objetivos consistiram na elaboração de uma revisão consistente sobre a tendência ao desenvolvimento sustentável e o papel da tecnologia na afirmação desta tendência, na compreensão do processo tradicional de produção de cimento *Portland* e dos mecanismos envolvidos nas reações de hidratação, no entendimento sobre a geração de resíduos oriundos de atividade agrícola e a propriedade de pozolanicidade exibida pelas cinzas da casca de arroz e a avaliação dos resultados oriundos de métodos de análise térmica e caracterização que auxiliam na investigação sobre os eventos decorrentes do processo de hidratação do cimento, permitindo a verificação da pozolanicidade atribuída às cinzas da casca de arroz para avaliar seu desempenho como material cimentício suplementar na produção do cimento *Portland* tipo II, em particular o CPII-F32. Para isto, foram realizados os seguintes procedimentos, acompanhados das técnicas utilizadas.

1. Avaliação das temperaturas de combustão adequadas para a produção das cinzas de casca de arroz através da avaliação das curvas TG, DTG e DTA da casca de arroz;
2. Caracterização das amostras de casca de arroz e cinzas da casca de arroz através das técnicas de FRX, análise imediata e DRX;
3. Investigação do processo de hidratação das pastas de cimento e comparação dos resultados gerados pelas técnicas de NCDTA e calorimetria isotérmica;
4. Verificação da pozolanicidade das cinzas da casca de arroz produzidas sob diferentes temperaturas de operação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tendência ao desenvolvimento sustentável

3.1.1. Evidências da transição para o desenvolvimento sustentável

O relatório do analista sênior Mackinnon Lawrance, da Pike Research – companhia americana de consultoria e pesquisa de mercado –, sugere a valorização da oportunidade de mercado da indústria química sustentável de US\$2.8 bilhões em 2011 para US\$98.5 bilhões até 2020, acompanhando a previsão de expansão da indústria química mundial, de US\$ 4 trilhões em 2011 para US\$ 5.3 trilhões em 2020 (MACKINNON LAWRENCE, 2011).

Esta evolução é também percebida na produção científica sobre o assunto Sustentabilidade na Química e na Engenharia Química, tendo em vista o crescimento significativo observado nesta primeira década do século XXI (Figura 1), sustentado pelo interesse de diversas áreas do conhecimento, destacando a Ciência do Meio Ambiente, a Química e as Engenharias, como indicado pela Figura 2.

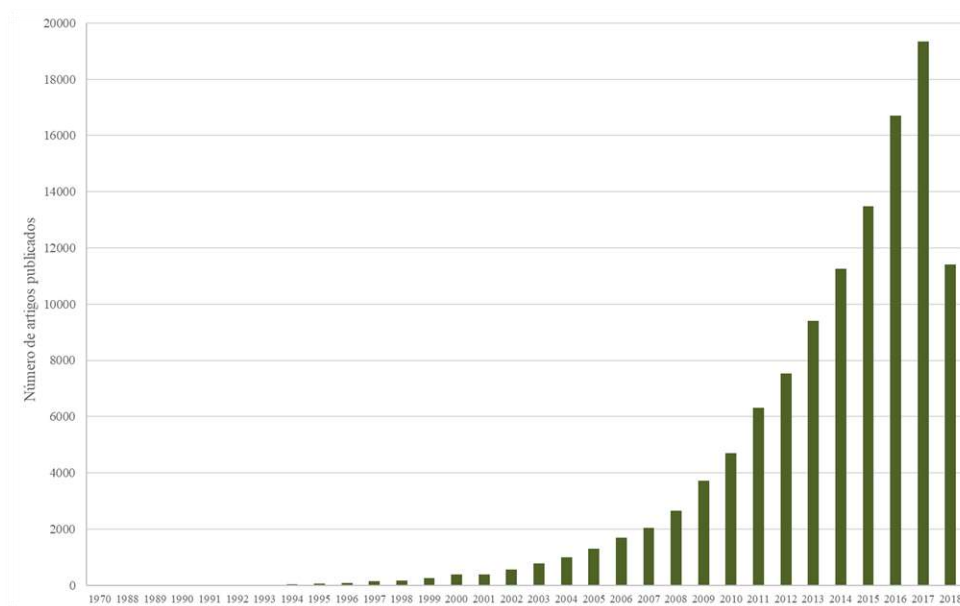


Figura 1. Evolução da produção científica sobre o tema Sustentabilidade na Química e Engenharia Química. **Fonte:** Scopus - busca por (Sustainability OR environmentally friendly) AND (chemistry OR chemical engineering). O número de artigos publicados em 2018 é referente à prospecção até a primeira quinzena do mês de junho deste ano.

Além disso, a definição de planos de gerenciamento de resíduos, organizados por iniciativa governamental, é outra indicação da tendência de introdução de conceitos sustentáveis na sociedade, permitindo uma transição entre os modelos de produção e de consumo tradicionais para modelos de desenvolvimento sustentável.

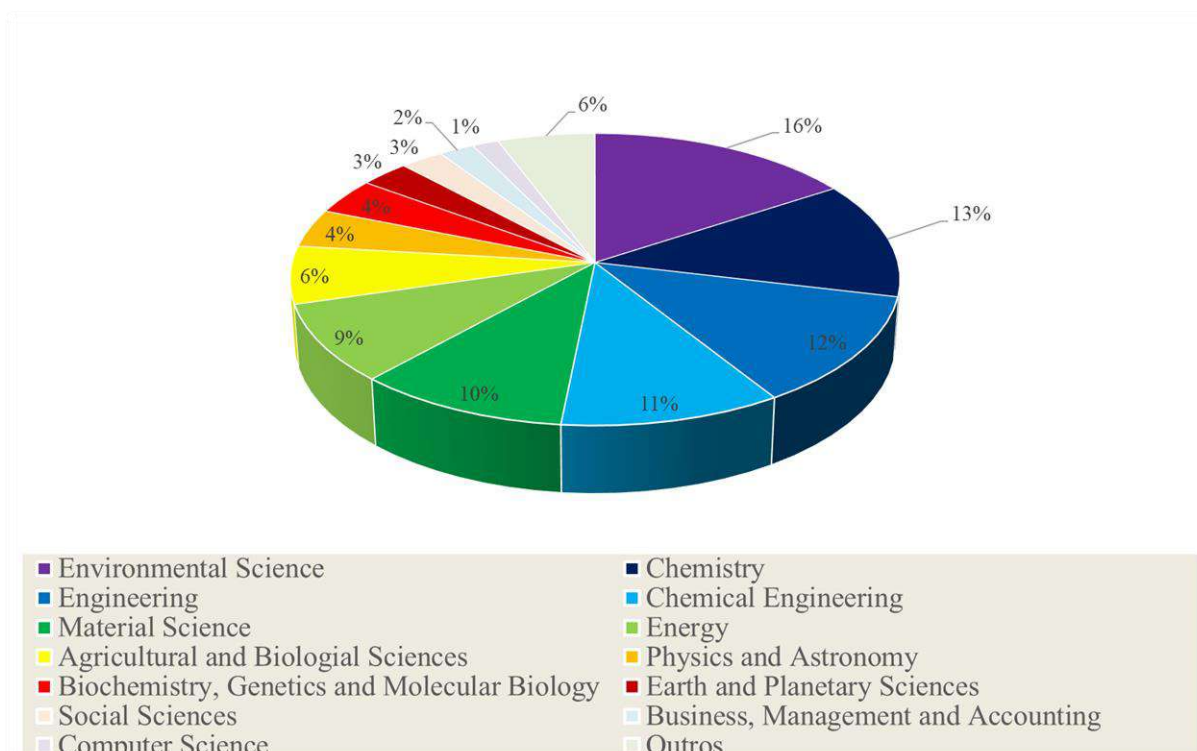


Figura 2. Interesse científico sobre o assunto Sustentabilidade. **Fonte:** Scopus - busca por (Sustainability OR environmentally friendly) AND (chemistry OR chemical engineering).

O incentivo à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos, por exemplo, motivando a prática da pirâmide invertida (não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final) nas atividades industriais e cotidianas; a segregação na origem; a elaboração de um inventário de resíduos, acompanhada de uma declaração anual para implementação de um monitoramento sobre os resíduos gerados, e a logística reversa, desenvolvida a partir de acordos setoriais e mecanismos de minimização, direcionam esta transição.

Em particular, a Lei 12305/2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil (PNRS), estabelecendo definições importantes, como a diferença entre resíduos sólidos e rejeitos, objetivos e instrumentos para efetivação do gerenciamento destes resíduos e atribuindo importância à responsabilidade compartilhada.

Estes elementos sugerem a existência de uma tendência à incorporação de novos conceitos à indústria química, cuja velocidade de consolidação é função do avanço tecnológico, da legislação sobre os processos industriais e as substâncias tóxicas e da mudança de hábitos de consumo a partir de alterações nos padrões de produção, principalmente, desenhando a proposta de valor representada na Figura 3, que atribui às empresas da indústria química a classificação de indústrias da Química Verde ou Sustentável (MACKINNON LAWRENCE, 2011).

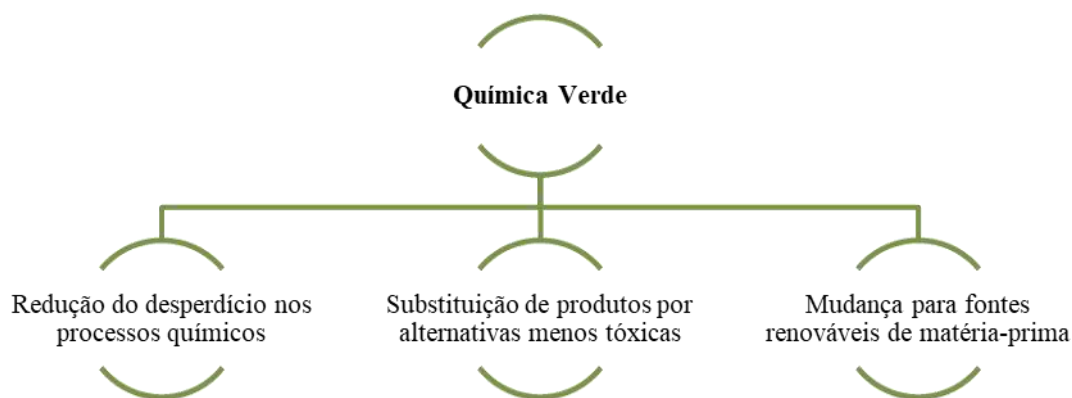


Figura 3. Propostas de valor atribuídas às empresas da Química Verde. **Fonte:** (MACKINNON LAWRENCE, 2011)

3.1.2. Progresso tecnológico e a Química Verde

O progresso alcançado pela Química Verde é parcialmente atribuído ao avanço tecnológico (Sanderson, 2011), o qual permite a superação às barreiras de aplicações práticas; realizáveis, através da compreensão dos fenômenos naturais, da modelagem fenomenológica ou empírica e do desenvolvimento de técnicas que permitem modificar a natureza de acordo com os interesses do ser humano.

Duas inovações tecnológicas despontam no protagonismo desse progresso, por exemplo, no contexto do sucesso da aplicação dos conceitos da Química Verde à realidade científico-industrial: os fluidos supercríticos (FSC) e os líquidos iônicos (LI) (ANASTAS, *et al.*, 2009; ANASTAS, 2012; AMDE, *et al.*, 2015; LENARDÃO, *et al.*, 2003; MUNSHI, *et al.*, 2009; POLIAKOFF, *et al.*, 2015).

Os fluidos supercríticos (FSC) – também chamados de SCF, do inglês *supercritical fluids* – são definidos como um estado físico da matéria no qual as fases líquida e vapor são indistinguíveis – definição clássica do Barão Charles Cagniard de la Tour (1822). Em geral, uma vez atingido o estado supercrítico, a pressão e a temperatura podem ser elevadas sem comprometer a fase consolidada, isto é, sem ocorrência de transição de fase.

Os FSC – como o scCO_2 (*supercritical carbon dioxide*) – apresentam propriedades físicas e físico-químicas de importância crítica: densidade, viscosidade e difusão. De modo que, tensão superficial desprezível, baixa viscosidade e difusibilidade de solutos elevada confere-lhes propriedades de transporte, como massa e calor, características de solventes em potencial para reações químicas – tendo em vista a solubilidade dos reagentes (MUNSHI, *et al.*, 2009).

Os líquidos iônicos (LI) – também chamados de IL, do inglês *Ionic Liquids* –, por sua vez, são sais de cátions e ânions em sua maioria orgânicos com temperatura de fusão próxima à temperatura ambiente – portanto, líquidos nestas condições – e pressão de vapor desprezível, de modo que suportam tempos prolongados quando submetidos a vácuo (Poliakoff, *et al.*, 2015). Além disso, apresentam propriedades que permitem sua aplicação em processos de extração e absorção (AMDE, *et al.*, 2015).

Com base nestas características, os FSC e LI são apontados como possíveis alternativas menos tóxicas aos solventes tradicionais – normalmente, compostos orgânicos voláteis (COV) –, atendendo ao 5º Princípio dos 12 Princípios da Química Verde, elaborados por Anastas e Warner (Anastas, *et al.*, 2009; Poliakoff, *et al.*, 2015) e apresentados na seção 3.2.

Outra importante e particular contribuição da tecnologia, alinhada à proposta de valor da Química Verde, é a modificação do padrão de produção na indústria de cimento. Esta é responsável pela emissão de 5-7% do total de emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO₂) (Ruan, *et al.*, 2016; Abdul-Wahab, *et al.*, 2016; Dweck, *et al.*, 2017), gás do efeito estufa (GEE), somente para a produção de cimento *Portland* (CP), devido ao consumo de grande quantidade de matéria-prima e energia no seu processo produtivo.

Além de CO₂, substâncias nocivas ao Meio Ambiente e à saúde pública são lançadas na atmosfera durante a produção do cimento, tais como óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), cinzas de fornos de cimento (*Cement Kiln Dust* – CKD), material particulado e monóxido de carbono (CO) (ABDUL-WAHAB, *et al.*, 2016; RUAN, *et al.*, 2016).

A introdução de biomassa à produção de cimento *Portland* como insumo energético e material cimentício suplementar (MCS) permitiu a alteração da fonte emissora de CO₂ e a incorporação de suas cinzas residuais ao cimento, melhorando propriedades mecânicas do material.

Desta forma, a compreensão dos fenômenos físicos, químicos e físico-químicos, além dos aspectos socioeconômicos, sobre a produção de CP permitiu o desenvolvimento de alternativas ao padrão de produção estabelecido, alinhando-as aos conceitos do desenvolvimento sustentável. Dentre estas alternativas, destaca-se o aproveitamento de cinzas da casca de arroz (CCA) na produção de cimento.

Uma evidência do interesse científico sobre o aproveitamento de CCA na produção de CP pode ser elucidada nas Figuras 4 e 5, que indicam, respectivamente, a

evolução deste interesse no que diz respeito às publicações sobre sustentabilidade, cimento e casca de arroz (CA) e publicações sobre cimento, CP, CA e CCA.

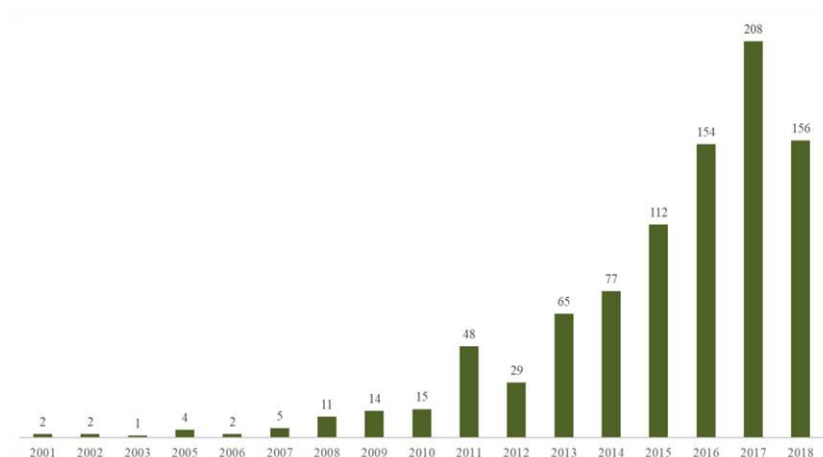


Figura 4. Evolução de publicações sobre os assuntos Sustentabilidade, Cimento e Casca de Arroz. **Fonte:** Scopus – (Sustainability OR "Environmentally friendly") AND (cement OR "portland cement") AND ("rice husk" OR "rice husk ash" OR "rice husk ashes"). O número de artigos publicados em 2018 é referente à prospecção até a primeira quinzena do mês de junho deste ano.

Este interesse é motivado pela conclusão, sustentada nas técnicas de caracterização e no aprofundamento do conhecimento científico sobre as reações de hidratação de pastas de cimento – isto é, na tecnologia –, de que a adição de CCA em material cimentício provoca efeitos pozolânicos à mistura, contribuindo para a resistência mecânica do produto – em destaque, a resistência à compressão.

Desta forma, ressalta-se a colaboração do progresso tecnológico para a redução das dificuldades à implementação das boas práticas de produção, alinhando os interesses produtivos industriais às exigências populares e legislativas através da concepção e execução do avanço científico.

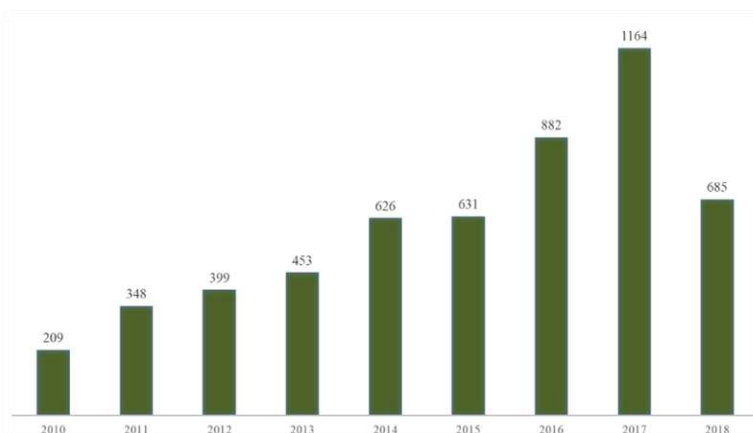


Figura 5. Evolução de publicações sobre os assuntos Cimento, Cimento Portland, Casca de Arroz e Cinzas de Casca de Arroz. **Fonte:** Scopus - (cement OR portland AND cement) AND ("rice husk" OR "rice husk ash" OR "rice husk ashes"). O número de artigos publicados em 2018 é referente à prospecção até a primeira quinzena do mês de junho deste ano.

3.1.3. Legislação ambiental e padrões de produção

A legislação tem papel regulatório sobre os processos industriais, acompanhando o progresso tecnológico, mas atuando para formalizar paulatinamente a incorporação do progresso científico-industrial à sociedade, amortecendo os efeitos bruscos da mudança da tecnologia de produção e processos.

A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, reunida no período de 5 a 16 de junho de 1972 em Estocolmo, na Suécia, reuniu líderes mundiais para discutir as perspectivas e os princípios comuns à população mundial sobre a preservação do Meio Ambiente, atribuindo diferentes causas para os problemas ambientais entre os países desenvolvidos e subdesenvolvidos e sugerindo um plano de ação estruturado em três pontos (UNITED NATIONS, 1972).

1. Programa global de avaliação ambiental (*Earthwatch*);
2. Atividades de gestão ambiental;
3. Medidas internacionais que suportem ações nacionais e internacionais de avaliação e gestão.

Sendo assim, 113 países comprometeram-se a cumprir a agenda discutida na conferência, simbolizando um marco à conscientização mundial à preservação e a cooperação ambiental. A partir desta conferência, iniciativas legais passaram a ser temas recorrentes na agenda dos governos participantes (ANASTAS, *et al.*, 2009; BAYRAKAL, 2006; LENARDÃO, *et al.*, 2003).

Neste contexto, a proposta de prevenção da poluição na fonte foi formalizada na lei americana de prevenção da poluição de 1990 – *Pollution Prevention Act* (referido por P2) –, como um possível desdobramento de um relatório da agência norte-americana de proteção ambiental – US Environmental Protection Agency (US EPA) (BAYRAKAL, 2006).

Esta lei substituiu o NEPA (*National Environmental Policy Act*), de 1970, o qual indicava a prevenção de maneira indireta, no entanto atribuía foco aos métodos tradicionais de controle de poluição de fim de linha, como o tratamento e a disposição ambientalmente adequada dos resíduos. A evolução da política ambiental americana é exibida na Figura 6. Os seguintes pontos foram levantados pelo P2, a fim de indicar críticas ao NEPA e uma nova diretriz à política ambiental americana (BAYRAKAL, 2006).

1. Produção de milhões de toneladas de poluentes anualmente, exigindo bilhões de dólares investidos no controle da poluição;

2. A indústria apresenta oportunidades em termos de custo-benefício para prevenir a poluição;
3. O foco no tratamento e na disposição do resíduo implica em barreira regulamentar à prevenção da poluição;
4. Apesar do desinteresse histórico à prevenção, esta é preferível ao controle da poluição;
5. Atribui-se papel executivo à US EPA como primeiro passo para prevenção da poluição.



Figura 6. Evolução da formalização da proposta de prevenção à poluição nos Estados Unidos da América. **Fonte:** Elaboração própria.

Vinte anos depois da reunião em Estocolmo, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento ganhou nova edição, conhecida como ECO-92 – ou Rio 92 –, realizada nos dias 3-14 de junho de 1992 no Rio de Janeiro, Brasil. Dentre os principais documentos resultantes desta conferência, destacam-se a Agenda 21 (Keating, 1992), a Declaração do Rio sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (Keating, 1992) e a Declaração de Princípios sobre Florestas (UNITED NATIONS, 1992).

Esta reunião contou com a participação de 108 Chefes de Estado e destacou-se em tamanho e amplitude, sem precedentes para uma Conferência das Nações Unidas, destacando a erradicação da pobreza como forma de reduzir as diferenças sociais e exigência indispensável para alcançar o desenvolvimento sustentável (KEATING, 1992).

É possível identificar nos princípios da Declaração do Rio sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento – em particular, os princípios 3 e 4 – alusões à definição de desenvolvimento sustentável concebida pela norueguesa Gro Harlem Brundtland, que em seu relatório o definiu como “o qual satisfaz as necessidades do presente sem

comprometer a habilidade das futuras gerações em satisfazer suas próprias necessidades” (BRUNDTLAND, 1987).

Proposta por ocasião da ECO-92, a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima – *United Nations Framework Convention for Climate Change* (UNFCCC) –, assinada em 9 de maio de 1992 em Nova York, E.U.A, incentivou o combate às mudanças climáticas e a adaptação dos países a seus efeitos, a partir da realização de rodadas internacionais periódicas – as Conferências das Partes (COP).

Na COP-21, a vigésima-primeira Conferência das Partes, foi celebrado o Acordo de Paris – que entrou em vigor em 04 de novembro de 2016 –, buscando fortalecer a resposta global às mudanças climáticas e desenvolver a capacidade dos países frente aos impactos ambientais, definindo os seguintes objetivos.

1. Manutenção da temperatura média global abaixo de 2°C sobre o nível pré-industrial, empenhando esforços para limitar este valor a 1,5°C sobre o nível pré-industrial – artigo 2 (a);
2. Aumentar a habilidade de adaptação aos impactos adversos da mudança climática, fomentando a resiliência climática, e reduzindo a emissão de GEE, de modo a não ameaçar a produção de alimentos – artigo 2 (b);
3. Tornar o fluxo financeiro consistente com o caminho através do qual se reduza a emissão de GEE e desenvolva resiliência climática – artigo 2 (c).

Neste encontro entre Chefes de Estado, que contou com a posterior ratificação do acordo por 175 Partes (ou Nações) dos 193 países membros das Nações Unidas, discutiu-se a responsabilidade comum, mas diferenciada, e respectivas capacidades dos países ao cumprimento da contribuição nacionalmente determinada (*Nationally Determined Contribution* – NDC), a qual é submetida à análise a cada 5 anos, a fim de assessorar o progresso para alcançar os objetivos do acordo.

Em fase anterior à consolidação da NDC, os governos apresentaram pretensões à contribuição de redução de emissão de GEE, de acordo com o que se admitiu viável a partir do cenário social e econômico nacional – elaborando o iNDC (*Intended Nationally Determined Contribution*).

Em 12 de setembro de 2016, o Congresso Nacional do Brasil aprovou a ratificação do Acordo de Paris. Com isto, as contribuições brasileiras deixaram de ser pretendidas (iNDC) e tornam-se compromissos (NDC). O país se comprometeu às seguintes metas de redução.

1. Redução das emissões de GEE em 37% abaixo dos níveis de 2005 até o ano de 2025;

2. Redução das emissões de GEE em 43% abaixo dos níveis de 2005 até o ano de 2030.

A fim de garantir o cumprimento destas metas, as seguintes ações foram admitidas.

1. Aumento da participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para cerca de 18% até 2030;
2. Restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares (1 hectare = 10^4 m²);
3. Alcançar uma participação estimada de 45% da energia renovável na composição da matriz energética até 2030.

Estas metas motivam a indústria nacional à prática de alternativas sustentáveis em seus processos. A indústria de produção de cimento, por exemplo, dispõe de oportunidades para colaborar com estas expectativas do Governo Brasileiro, tendo em vista que adota o coprocessamento na produção do *clinker*, produto da calcinação das matérias-primas moídas e homogeneizadas que constituem o cimento, cuja regulamentação data do final da década de 90 do século XX.

A resolução nº 264 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA –, datada de 26 de agosto de 1999, regulamenta o licenciamento de fornos rotativos de produção do *clinker* para atividades de coprocessamento de resíduos, definindo os seguintes critérios básicos para a utilização de resíduos.

1. O resíduo pode ser utilizado como substituto de matéria-prima desde que apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção do *clinker*, incluindo, neste caso, os materiais mineralizadores e/ou fundentes;
2. O resíduo pode ser utilizado como substituto de combustível, para fins de reaproveitamento de energia, desde que o ganho de energia seja comprovado.

Dados da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) sustentam que 62% do parque industrial brasileiro de produção de cimento estão licenciados para o coprocessamento de resíduos, representando a eliminação de um passivo ambiental de cerca de 1 milhão de toneladas, em 2014.

Desta forma, verificam-se iniciativas nacionais e internacionais no sentido de alcançar mudanças nos padrões de produção para atender o modelo de desenvolvimento sustentável proposto nas Conferências das Partes, organizadas pelas Nações Unidas, indicando tendência à consolidação de uma sociedade sustentável e atribuindo importância à Química Verde.

3.2. Química Verde

3.2.1. Considerações preliminares

Conceitos são consolidados ao longo do tempo a partir da percepção, da concepção, do empirismo em escalas sucessivamente crescentes e concomitante à avaliação dos resultados obtidos para implementação de uma proposta, de estudos sobre a possibilidade de otimização e do reconhecimento de seus efeitos.

O conceito abstrato inerente ao adjetivo "verde" acompanhou estas etapas de consolidação para emergir com o significado de sustentabilidade, adquirindo maturidade e robustez ao longo do processo e tornando-se comum ao interesse e à prática das Ciências, das atividades industriais, de políticas sócio-ambientais, da divulgação por veículos de comunicação e, inclusive, da rotina diária dos cidadãos conscientes da responsabilidade compartilhada.

A iniciativa de organizar uma sociedade com interesses sustentáveis foi observada em diferentes momentos e por diferentes agentes, tais como o lançamento da proposta de associação de indústrias químicas pelo *American Chemistry Council* (ACC) – o *Responsible Care*[®] (Figura 7) –, o relatório de *Brundtland*, o *Pollution Prevention Act* (P2), aprovado pelo Congresso norte-americano, e os 12 Princípios da Química Verde, propostos por Anastas e Warner, à época, funcionário do US EPA e diretor da Polaroid Corporation, respectivamente (SANDERSON, 2011).

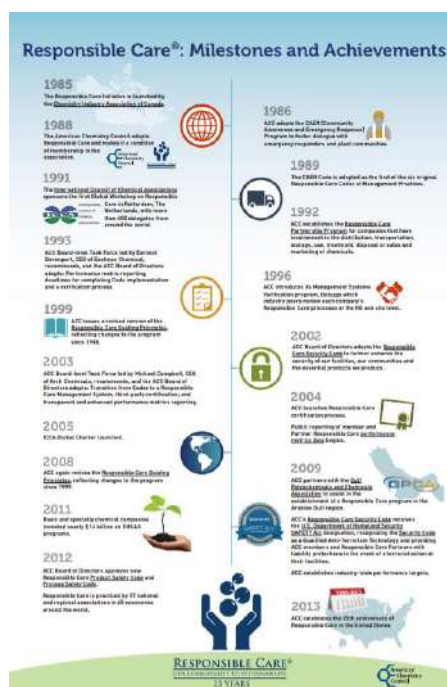


Figura 7. Linha do tempo representativa da consolidação do conceito sustentável a partir da proposta da associação de indústrias químicas, o *Responsible Care*[®], pelo *American Chemistry Council* (ACC), em celebração aos seus 25 anos de fundação. **Fonte:** *American Chemistry Council*, 2013.

3.2.2. Métricas - Economia de átomos e o *E-Factor*

Um processo de prevenção de poluição na fonte deve garantir a maximização da conversão de insumos em produto, ou seja, maximizar o número de átomos no produto oriundos dos reagentes, de modo que em uma reação ideal converteria todos os átomos dos reagentes em átomos do produto. Em 1990, Barry Trost propôs tal métrica: a economia de átomos - também chamada de eficiência de átomos (ANASTAS, *et al.*, 2009).

$$EA = \frac{\text{Massa Molecular do Produto}}{\sum_i^N M_i} \quad (3.1)$$

Desta forma, mede-se a razão entre a massa molecular do produto de interesse e a massa molecular total dos reagentes utilizados na reação, permitindo verificar a sua eficiência. O $\sum M_i$ do denominador na razão indicada pela 3.1 é o somatório das massas moleculares de todos os reagentes da reação.

A reação de Grignard é normalmente uma reação com baixo rendimento em economia de átomos, diferentemente de uma reação de cicloadição, como a de Diels-Alder. Esta última reação permite a conversão de todos os átomos dos reagentes em átomos do produto (Figura 8) (ANASTAS, *et al.*, 2009).

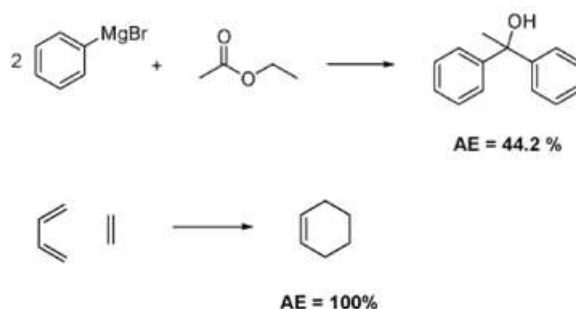


Figura 8. A reação superior é uma reação de compostos de Grignard, enquanto a inferior é uma reação de cicloadição de Diels Alder. **Fonte:** modificado de *Chemical Society Reviews*, 2010.

Em 1992, Roger Sheldon introduziu o conceito do Fator de Impacto Ambiental, o *E-Factor* – métrica que permite quantificar a quantidade gerada de resíduo por quilograma de produto, servindo de ferramenta de gestão às indústrias químicas (ANASTAS, *et al.*, 2009; SANDERSON, 2011).

Um exemplo recorrente é a síntese de óxido de etileno através da formação de um composto organoclorado como intermediário (Figura 9). Este processo apresenta *E-*

Factor = 5, ou seja, para cada quilograma de produto, 5 kg de resíduo são gerados, sem levar em conta a água residual contaminada com subprodutos clorados. A fim de eliminar o composto organoclorado do processo, uma nova rota foi proposta, utilizando oxigênio molecular. O *E-Factor* deste processo caiu para 0,3, representando uma redução significativa na geração de resíduo, bem como a eliminação da água residual do processo (ANASTAS, *et al.*, 2009).

A literatura aponta casos de sucesso na implementação de processos sustentáveis, onde o *E-Factor* pode apresentar-se como parâmetro de desempenho. De modo que, empresas como a Pfizer, BASF, Dow AgroSciences, Merck e BMS (Anastas, *et al.*, 2009; Sanderson, 2011) introduziram rotas sintéticas sustentáveis e obtiveram resultados importantes, como redução na geração de subprodutos, economia energética e aumento de eficiência.

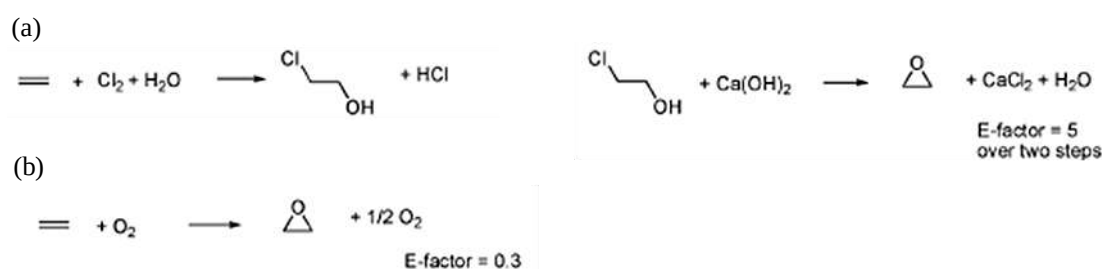


Figura 9. Reações de produção de óxido de etileno, (a) a partir da formação de intermediário organoclorado e (b) através de oxigênio molecular como reagente. **Fonte:** modificado de *Chemical Society Reviews*, 2010.

As empresas do setor de química fina e farmacêutica são comumente descritas como as maiores geradoras de resíduo, com *E-Factor* entre 5-50 e 25-100, respectivamente^[10]. Sendo assim, o *E-Factor* é uma métrica importante para avaliar o desenvolvimento de novas rotas sintéticas, principalmente, nestes segmentos da indústria química, alinhado-os aos conceitos e benefícios da prática da Química Verde.

3.2.3. Os Princípios da Química Verde

A introdução do termo Química Verde (ou Química Sustentável) é atribuída à Paul Anastas^[9], à época colaborador da US EPA no lançamento do programa *Alternative Synthetic Pathways for Pollution Prevention*. Em 1998, Paul Anastas e John Warner propuseram um guia de práticas sustentáveis reunido no livro *Green Chemistry: Theory and Practice* e que ficou conhecido como os 12 Princípios da Química Verde. A Figura 10 representa a divulgação destes princípios pela *American Chemical Society* e

cada princípio acompanhado de sua descrição (Anastas, *et al.*, 2009; Lenardão, *et al.*, 2003) foi reunido na Tabela 1.

A fim de enaltecer a motivação científico-industrial e os efeitos positivos da compreensão e execução dos princípios, seus fundadores fizeram as seguintes afirmações divulgadas pela Revista Nature, em 2011 ^[9].

“It’s more effective, it’s more efficient, it’s more elegant, it’s simply better chemistry” – Paul Anastas

“Identifying green chemistry as a field of Science differentiated it from a political and social movement” – John Warner



Figura 10. Divulgação dos 12 Princípios da Química Verde pela American Chemical Society (ACS). **Fonte:** American Chemical Society, 2014.

Os 12 Princípios da Química Verde

Princípio	Descrição
1. Prevenção	Prevenção da poluição na fonte.
2. Economia de átomos	Maximização da conversão de todos os reagentes da rota sintética no produto de interesse.
3. Síntese de produtos menos perigosos	O dimensionamento de uma rota sintética deve admitir o uso e a geração de substâncias que não impactem à saúde ou o Meio Ambiente.
4. Dimensionamento de produtos seguros	O dimensionamento deve ser avaliado em termos de funcionalidade e baixa toxicidade.
5. Solventes e auxiliares seguros	Deve-se evitar o uso de solventes e agentes químicos sempre quando necessário, preferindo agentes inócuos quando indispensável o uso.
6. Eficiência energética	Minimização do desperdício de energia, a fim de reconhecer seus impactos ambientais e econômicos, de modo a conduzir reações à pressão e temperatura ambientes.
7. Fontes renováveis de matérias-primas	Uso de matéria-prima renovável quando viável técnica e economicamente.
8. Redução de derivados	Minimização do uso de agentes ou grupos modificadores temporários de moléculas, tendo em vista a necessidade de reagentes adicionais e possível geração de resíduos.
9. Catálise	Reações catalisadas são seletivas e permitem ocasionalmente o uso de reagentes em quantidade inferior à quantidade estequiométrica.
10. Dimensionamento para decomposição	Proposta de compostos passíveis de

	decomposição em substâncias simples e inócuas que apresentem reduzido impacto ambiental.
11. Análise em tempo real para prevenção da poluição	Monitoramento e controle simultâneos à reação com a finalidade de prevenir ou reduzir a geração de substâncias perigosas.
12. Química intrinsecamente segura para prevenir acidentes	Seleção de substâncias ou estados físicos que diminuam o potencial a possíveis riscos ou acidentes de processo.

Tabela 1. Descrição dos 12 Princípios da Química Verde. **Fonte:** modificado de (ANASTAS, *et al.*, 2009; LENARDÃO, *et al.*, 2003).

Em 2009, Paul Anastas e Nicolas Eghbali publicaram uma revisão intitulada *Green Chemistry: Principles and Practices*, motivando o alcance da sustentabilidade através do nível molecular e apontando a estrutura da Química Verde através de três pontos principais.

1. Dimensionamento de todos os estágios do ciclo de vida do produto químico;
2. Dimensionamento da natureza intrínseca das substâncias e dos processos químicos, a fim de reduzir a periculosidade inerente a eles;
3. Desenvolvimento de um sistema de princípios coesivos ou critério de dimensionamento.

Após o trabalho desenvolvido por Anastas e Warner, esforços foram empenhados à elaboração de material didático ao ensino e à divulgação acadêmica da Química Verde, a qual contou com a participação da Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente (US EPA), por exemplo, na produção do livro *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes* em 2001 (Shonnard, *et al.*, 2003), bem como no desenvolvimento de termos e conceitos que colaboram na internalização da proposta, como o acrônimo mnemônico PRODUCTIVELY (Tang, *et al.*, 2005), publicado pela revista *Green Chemistry* de 2005 e que busca resumir os 12 Princípios da Química Verde em uma única palavra (Figura 11).

Condensed Principles of Green Chemistry

- P - Prevent wastes
- R - Renewable materials
- O - Omit derivatization steps
- D - Degradable chemical products
- U - Use safe synthetic methods
- C - Catalytic reagents
- T - Temperature, Pressure ambient
- I - In-Process Monitoring
- V - Very few auxiliary substances
- E - E-factor, maximise feed in product
- L - Low toxicity of chemical products
- Y - Yes, it is safe

Figura 11. Acrônimo mnemônico PRODUCTIVELY proposto por Tang *et al* para simplificar a internalização dos 12 Princípios da Química Verde. **Fonte** (TANG, *et al.*, 2005).

3.2.4. Perspectivas Futuras

A nível de mercado, a Indústria do “Verde” reúne empresas em vários estágios de comercialização e níveis de capitalização, destacando empresas de bioprocessos (Mackinnon Lawrence, 2011) motivadas pelas propostas de valor da Química Verde, como o uso de fontes renováveis de matérias-primas em substituição aos insumos petroquímicos e a minimização na geração de resíduos.

Os benefícios advindos do uso da biomassa em substituição aos derivados petroquímicos incluem a redução da emissão de GEE, toxicidade reduzida e baixos custos (Mackinnon Lawrence, 2011). O Brasil, por exemplo, se comprometeu a aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para cerca de 18% até 2030, o que permite a mobilização de setores empresariais a avaliarem oportunidades de negócios frente às metas estabelecidas.

A conscientização sobre a responsabilidade compartilhada e, com isso, a modificação nos padrões de consumo criam um novo mercado consumidor, atraente às propostas sustentáveis e que, em alguns casos, está disposto a pagar mais por produtos com selo verde (Mackinnon Lawrence, 2011), fornecendo motivação para um estudo de viabilidade técnica e econômica sobre os padrões de produção industrial.

Alterações na disponibilidade de matérias-primas e em seu preço devem ser um desafio para a manutenção da indústria química tradicional, bem como as pressões ambientais (Mackinnon Lawrence, 2011), principalmente sobre a geração de resíduos e

o seu gerenciamento, e a recorrente divulgação de incidentes industriais através dos veículos de mídia (SANDERSON, 2011).

As empresas consolidadas do setor químico são apontadas como *key players* no processo de afirmação da Química Verde. Em 1991, por exemplo, foram gerados cerca de 278 milhões de toneladas de resíduos perigosos nos Estados Unidos, segundo a US EPA. Pouco mais de 10% deste valor foram gerados por apenas uma Companhia (SANDERSON, 2011).

Incidentes industriais colocam em risco a saúde pública, principalmente das comunidades próximas às unidades industriais, e o Meio Ambiente, tendo em vista os acontecimentos no Love Canal (Estados Unidos, 1978), em Bhopal (Índia, 1984), Chernobyl (Ucrânia, 1986), Goiânia (Brasil, 1987) e Mariana (Brasil, 2015), que expuseram os riscos das operações tradicionais da indústria química e os efeitos da geração de resíduo em processos industriais.

A oportunidade de reduzir os custos com o gerenciamento dos resíduos gerados nos processos químicos e prevenir a ocorrência de incidentes industriais e os custos sobre suas consequências geram dividendos industriais que atraem investimentos. Desta forma, a consolidação da Química Verde deverá ocorrer alinhada à incorporação de seus conceitos nos processos industriais tradicionais, a fim de obter métricas sustentáveis favoráveis à minimização dos custos e à maximização da produtividade.

3.3. Produção de cimento

3.3.1. Aspectos gerais

Cimento é um material que une corpos sólidos inertes – agregados – por endurecimento a partir de um estado plástico (Bye, 2011). De maneira geral, o cimento é produzido a partir da rocha calcária e argila em um processo via seca que produz pelotas, conhecidas como *clinker*.

É matéria-prima para produção de argamassa e concreto, compósitos aplicados à Construção e Engenharia Civil, que diferem entre si pela granulometria e natureza dos agregados utilizados na mistura cimentícia (Bye, 2011; ASTM C125, 2018; ASTM C219, 2014). Os maiores produtores mundiais de cimento incluem China, Índia, Estados Unidos e Brasil, como indicado na Tabela 2.

A adição de água ao cimento provoca uma reação química – hidratação –, culminando na formação de uma pasta que abriga diferentes mecanismos reacionais,

fundamentais para atribuir ao cimento a funcionalidade pretendida, como elevada resistência mecânica ou aumento de sua porosidade.

Tabela 2. Produtores mundiais de cimento classificados segundo os resultados do exercício de 2012.

Fonte: Cembureau / SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento / The Global Cement Report 10th edition

Produtores mundiais de cimento (em milhões de toneladas)

Países	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1. China	1253,5	1379,0	1401,2	1651,1	1888,3	2065,0	2137,0
2. Índia	163,0	172,5	187,8	208,1	222,9	251,3	270,0
3. EUA	98,2	95,5	86,5	64,0	66,4	67,9	74,2
4. Brasil	42,4	47,2	52,3	52,1	59,2	64,1	68,8
5. Turquia	49,0	50,8	53,4	57,6	65,5	67,8	63,8
6. Irã	35,3	40,0	44,4	48,8	61,5	66,4	70,0
7. Japão	76,5	75,0	72,2	64,2	61,5	61,3	63,6
8. Rússia	55,2	60,1	53,6	45,7	52,3	57,1	61,5
9. Vietnã	31,3	35,6	36,7	48,0	56,4	52,0	60,0
10. Indonésia	38,1	39,9	41,8	39,7	41,6	46,2	53,5
Produção Mundial	2615,2	2811,5	2842,7	3028,2	3330,2	3528,8	3831,0

3.3.2. Evolução histórica

Há citações do uso da cal, produzida a partir do calcário e aglomerante na composição da argamassa, que antecedem a escrita, atribuindo sua presença entre as pedras de ruínas dos antigos templos da Ilha de Chipre (Meade, 1926) e nas construções romanas – o *Pantheon*, as Termas de Caracallas e o aqueduto *Pont Du Gard* (na atual Nîmes, no sul da França) – Figura 12, onde a cal era misturado às cinzas oriundas de atividades vulcânicas (BYE, 2011; MEADE, 1926; CORDEIRO, 2006).



Figura 12. À esquerda: *Pont Du Gard*, situada na atual Nîmes, no sul da França. À direita: as Termas de Caracalla, dentre os mais belos e luxuosos complexos de banhos públicos de Roma.

Fonte: © Zechal; Pixers®, 2018 / Tour in the city group: Rome Travel Agency, 2017.

Há referências também do uso de gipsita, ou gesso de Paris, parcialmente calcinado, no lugar da cal como aglomerante na composição da argamassa utilizada pelos egípcios na edificação das pirâmides (CORDEIRO, 2006; MEADE, 1926).

Porém, na Idade Média, os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento de materiais cimentícios foram subtraídos por conta do sigilo imposto pela cultura greco-romana sobre as proporções de seus constituintes (Cordeiro, 2006), de modo que a argamassa utilizada nesse período era inferior e endurecia pela carbonatação da cal (Bye, 2011).

No final do século XVII, buscava-se uma solução para prevenir os naufrágios de embarcações próximos à costa de Plymouth, na Inglaterra, devido à presença de uma distribuição de rochas no mar – conhecidas como *Eddystone*.

Henley Winstanley foi o responsável pela construção do farol proposto como alternativa – o primeiro farol offshore do qual se tem registro –, com fundação em pedra e estrutura, basicamente, em madeira. A sua construção começou em 1696 e foi finalizada em 1699.

A confiança de Winstanley em sua obra era tamanha que certa vez comentou: “Eu gostaria de estar no farol em circunstâncias que testassem a sua resistência ao máximo”. Infelizmente, seu desejo não tardou em tornar-se realidade. Em 26 de novembro de 1703, a Grã-Bretanha presenciaria a maior tempestade até então observada, a qual entrou para a História como a *Great Storm* de 1703.

Neste evento climático que devastou a ilha da Grã-Bretanha e custou a vida de milhares de pessoas, a resistência do farol foi testada ao máximo, o qual acabou cedendo, contudo, à violenta tempestade, que não satisfeita levou a vida de seu construtor – Henley Winstanley – e as vidas de cinco trabalhadores que estavam todos no interior da construção (ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2018).

A iluminação sobre o problema surgiu a partir dos estudos empíricos do engenheiro inglês John Smeaton, que realizava ensaios químicos com diferentes rochas calcárias, oriundas de diversas regiões inglesas.

No livro “*The Science and Art of the Manufacture of Portland Cement*”, Henry Reid cita trechos de obras que fazem referência ao engenheiro inglês e descreve as observações de Smeaton, retirando inclusive trechos de registros experimentais do engenheiro inglês. A seguir, dois trechos foram transcritos, um referente à obra “*Hydraulic & Mortars*”, atribuída a Dr. Michaelis, e outra referente ao Prefácio da primeira obra de Pasley, datada de 17 de setembro de 1838 (REID, 1877).

“A century has elapsed since the celebrated Smeaton completed the building of the Eddystone Lighthouse. Not only for sailors, but to the whole human race is the lighthouse a token of useful work, a light in a dark night. In a scientific point of view, it has illuminated the darkness of almost two thousand years.

(...) The Eddystone Lighthouse is the foundation upon which our knowledge of hydraulic mortars has been erected, and it is the chief pillar of modern architecture. Smeaton freed us from the fetters of tradition by showing us that the purest and hardest limestone is not the best, at least for hydraulic purposes, and that the cause of hydraulicity must be sought for in the argillaceous admixture.” – Dr. Michaelis.

“Of all the authors who have investigated the properties of calcareous mortars and cements, from time immemorial to the present day, our countryman, Smeaton, appears to me to have the greatest merit; for although he found out no new cement himself, he was the first who discovered, in or soon after the year 1756, that the real cause of water-acting properties of limes and cements consisted in a combination of clay with the carbonate lime; in consequence of having ascertained by a very simple sort of chemical analysis that there was a proportion of the former ingredient in all the natural limestones, which, on being calcined, developed that highly important quality, without which walls exposed to water go to pieces, and those exposed to air and weather only are comparatively of inferior strength.” – Pasley.

Smeaton realizou ensaios com ácido nítrico (*aqua fortis*) em rochas calcárias, observando o seu comportamento, de modo que as rochas que resultassem em completa dissolução não eram selecionadas – calcário puro –, fazendo uso das que resultassem em uma massa residual dura e tenaz – calcário com impurezas –, a qual era modelada esfericamente e levada ao forno, conforme seu registro a seguir (REID, 1877).

“I took about the quantity of five pennyweights (or a guinea’s weight) of the limestone to be tried, bruised to a coarse powder; upon which I poured common *aqua fortis*, but not so much at a time as to occasion the effervescence to overtop the glass vessel in which the limestone was put; and added fresh *aqua fortis* after the effervescence of the former quantity had ceased, till no further ebullition appeared by any addition of the acid.

This done, and the whole being left to settle, the liquor will generally acquire a tinge of some transparent colour; and if from the solution little or no sediment drops, it may be accounted a pure limestone (which is generally the case with white chalks and several others), as containing no uncalcareous matter; but if from the solution a quantity of matter is deposited in the form of mud, this indicates a quantity of uncalcareous matter in its composition.

When this is well settled pour off the water, and repeatedly add water in the same way, stirring it and letting it settle till it becomes tasteless. After this let the mud be well stirred into the water, and, without giving it time to settle, pour off the muddy water into another vessel; and if there is any sand or gritty matter left behind (as will frequently be the case) this collected by itself will ascertain the quantity and species of fabulous matter that entered into the texture of the limestone.

Letting now the muddy liquor settle and pouring off the water till no more can be got without an admixture of mud, leave the rest to dry; which, when it comes to the consistence of clay, or paste, make it into a ball and dry it for further examination.” – Smeaton.

A argamassa de Smeaton apresentaria, ainda, em sua composição, material fino de origem vulcânica, o qual chegou à sua ciência através do trabalho “*Hydraulic Architecture*”, de Belidor. Este material era encontrado em Pozzuoli, na Itália, porém estava disponível com um mercador que esperava vender grande quantidade para construtores da Westminster Bridge, mas amargava o prejuízo da importação (Reid, 1877). Abaixo, segue o relato de Smeaton, o qual permite inferir sobre a conversão do calcário em argamassa hidráulica, bem como fortes indícios da origem do termo *Portland* para descrever o cimento – visto sua semelhança com as pedras de *Portland*.

“With respect to these balls that were constantly kept under water, they did not seem inclined to undergo any change in form, only to acquire hardness gradually, in so much that I did not doubt but to make a cement that would equal the best *merchantable Portland stone* in solidity and durability” – Smeaton.

A fim de resolver os desafios enfrentados pelos intentos de construção do farol em Eddystone, Smeaton adotou um layout inspirado nas árvores de Carvalho e uma estrutura suficientemente flexível, a fim de suavizar os efeitos do vento, empregando em sua construção, em 1759, cimento hidráulico.

A construção do engenheiro inglês manteve-se por cerca de 120 anos até a ocorrência de rachaduras, contundo, no rochedo que lhe servia de suporte e não no farol, sugerindo que a construção era mais dura do que a pedra que lhe servia de base, demonstrando o sucesso do trabalho de John Smeaton. Em homenagem ao seu criador, a população de Plymouth pagou para que o farol fosse reconstruído onshore, servindo de memorial ao engenheiro inglês (Figura 13).



Figura 13. Memorial construído em homenagem ao engenheiro inglês John Smeaton. **Fonte:** Expedia, 2018.

Em 1796, Joseph Parker obteve a patente sobre a produção do cimento hidráulico natural, a partir da calcinação de material argilocalcário e moagem, obtendo os chamados nódulos (ou pelotas) *septoria*. Parker chamou esse material de cimento Romano. A partir de então, patentes foram obtidas e a indústria do cimento encontrou espaço para o seu desenvolvimento e sua consolidação – com Vicat, na França, e James Frost, na Inglaterra, por exemplo (MEADE, 1926; CORDEIRO, 2006).

3.3.3. Definições e classificações dos sistemas cimentícios

As definições técnico-padrão sobre terminologias de sistemas cimentícios são fornecidas pelas normas ASTM C125 – 18, terminologia padrão relativa ao concreto e agregados do concreto, e C219 - 14a, terminologia relativa ao cimento hidráulico, atribuindo inicialmente a classificação de materiais cimentícios aos materiais ou misturas inorgânicas que endurecem e desenvolvem resistência por reação química com a água pela formação de hidratos e capazes de fazê-los submersos.

O cimento hidráulico é um material que endurece por reação química com a água - reação de hidratação - formando novos compostos que contribuem com propriedades de resistência mecânica. Uma vez calcinado a valores de temperatura inferiores ao ponto de sinterização e moído até granulometrias finas, o calcário argiloso de ocorrência natural, ainda que seja um cimento hidráulico, apresenta nomenclatura particular, sendo chamado de cimento natural.

Outro cimento hidráulico particular é o cimento *Portland*, produzido pela moagem do *clinker* – pelota parcialmente fundida por piroprocessamento e de constituição predominante de silicatos de cálcio hidráulicos cristalinos (silicatos tri e dicálcicos) -, contendo um ou mais dos seguintes componentes: água, sulfato de cálcio, calcário e aditivos.

Segundo Cunha, A.C. (2012), há diferentes tipos de cimentos no Brasil e sua classificação é regulada pelas normas brasileiras (NBR), tais como cimento *Portland* comum (NBR 5732), cimento *Portland* composto (NBR 11578), cimento *Portland* de alto forno (NBR 5735), cimento *Portland* pozolânico (NBR 5736), cimento *Portland* de alta resistência inicial (NBR 5733) e cimento *Portland* resistente a sulfatos (NBR 5737), por exemplo.

O cimento *Portland* é classificado ainda quanto ao tipo e à classe de resistência à compressão. De modo que, o cimento *Portland* tipo I é classificado como comum ou de uso comum, enquanto os tipos II e II são, respectivamente, de moderada resistência a

sulfatos ou moderado calor de hidratação e de alta resistência inicial. Por fim, os tipos IV e V são de baixo calor de hidratação e de alta resistência a sulfatos, respectivamente. Cimentos *Portland* são de baixa resistência (<20 MPa), resistência moderada (entre 20 e 40 MPa) ou alta resistência (>40 MPa), medidas após decorridos 28 dias de hidratação.

Tabela 3. Identificação do cimento *Portland* composto. **Fonte:** ABCP, 2002.

Tipo de Cimento	Sigla	Composição				Classe de Resistência	Identificação
		Clinker + Gesso	E	Z	F		
Composto	CPII-E	94-56	6-34	-	0-10	25	CPII-E25
						32	CPII-E32
						40	CPII-E40
	CPII-Z	94-76	-	6-14	0-10	25	CPII-Z25
						32	CPII-Z32
						40	CPII-Z40
	CPII-F	94-90	-	-	6-10	25	CPII-F25
						32	CPII-F32
						40	CPII-F40

Para o cimento *Portland* composto, o mais usual no Brasil, a composição de *clinker* e gesso, adição de escória (E), material pozzolânico (Z) e *filler* carbonático (F) contribuem para a obtenção de classes de resistência, compondo produtos distintos, de acordo com a Tabela 3 (ABCP, 2002).

3.3.4. Processo de produção do cimento *Portland*

O cimento *Portland* foi patenteado por Joseph Aspdin em 1824, em Leeds, na Inglaterra, obtendo o cimento a partir da combustão de calcário e argila finamente moídos e misturados em forno sob elevada temperatura. As pelotas resultantes deste processamento são chamadas de *clinker* (BYE, 2011; CORDEIRO, 2006).

Atualmente, implementos foram realizados sobre o processo de produção do cimento *Portland*, como (a) a adição de gipsita (ou gesso) durante a moagem do *clinker*, a fim de retardar o endurecimento da pasta, (b) a introdução do forno rotativo em lugar do forno vertical e (c) o moinho de bolas para moer o *clinker* e o gesso até granulometria inferior a 75 µm (BYE, 2011; CORDEIRO, 2006).

Uma simplificação do processo de produção do cimento *Portland* é indicada no diagrama ilustrativo da Figura 14 e no diagrama de blocos da Figura 15, exibindo as principais matérias-primas e aditivos utilizados, bem como a lavra e o processamento.

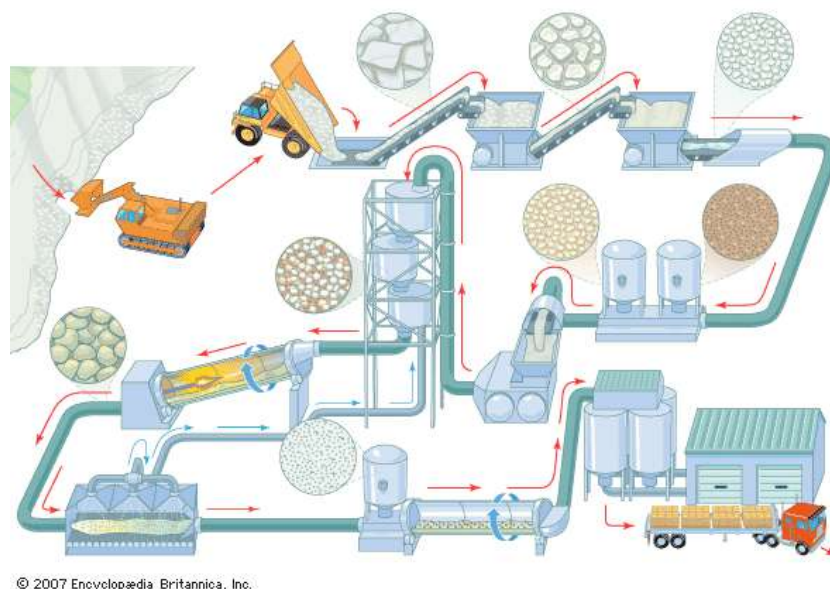


Figura 14. Diagrama ilustrativo do processo de produção do Cimento Portland. **Fonte:** *Encyclopædia Britannica*, 2007.

As matérias-primas são obtidas da lavra ou desmonte, via extração direta do calcário em pedreiras, recorrendo ao auxílio de explosivos, e escavações de jazidas para obtenção de argila (Cordeiro, 2006). Em seguida, os fragmentos de rocha são britados, utilizando britadores de mandíbula, giratórios, de rolos, martelo, impacto ou cônicos, com o objetivo de obter um material de granulometria menor e transportados através de correias ou calhas.

Os britadores de mandíbula, rolos e giratórios são, normalmente, britadores primários, enquanto os de martelo, impacto ou cônicos são britadores secundários ou terciários. Os critérios para a seleção de britadores envolvem a capacidade de processamento por hora, a granulometria do material a ser processado, a granulometria desejada e a natureza da carga.

A etapa seguinte consiste na pré-homogeneização das matérias-primas. Nesta etapa, ocorre a mistura proporcional de calcário e argila britados, bem como de aditivos para a correção ou ajuste da proporção destes constituintes, como areia, minérios de ferro e quartzo.

Existem duas vias de homogeneização possíveis na produção do cimento *Portland*, por via úmida ou seca. No entanto, a primeira via tornou-se obsoleta, tendo

em vista o elevado custo para eliminar água, ainda que permitisse a contenção das perdas de particulados finos e a formação de uma lama argilosa ("slurry"), com cerca de 35-40%_{p/p} de água, que facilitava o escoamento da massa para calcinação. Atualmente, o processo por via seca é o mais usual. A Figura 16 exibe os processos por via úmida e por via seca (MEADE, 1926; CORDEIRO, 2006; GUSANO, *et al.*, 2015).

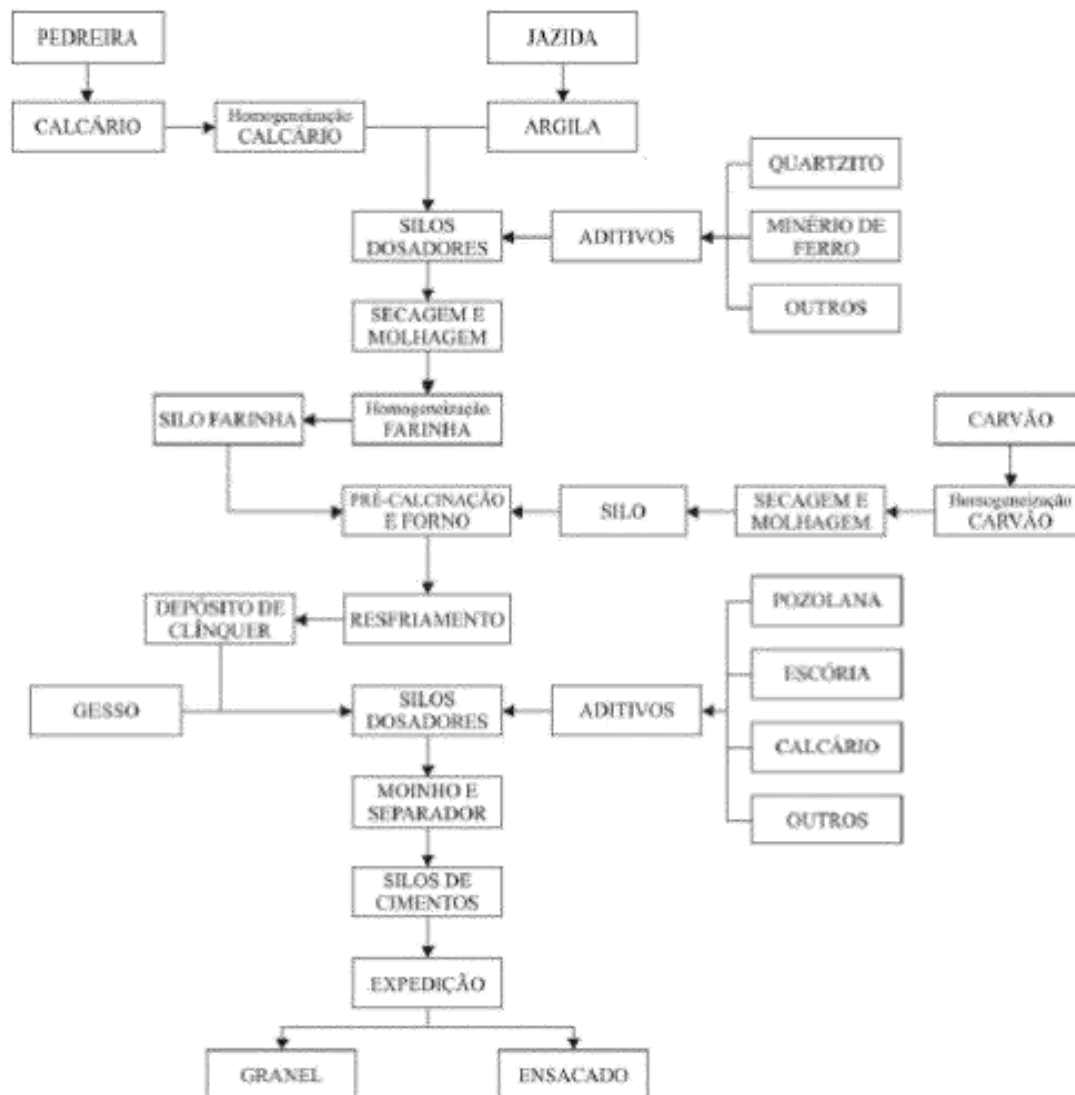


Figura 15. Diagrama de blocos representando o processo de produção do cimento Portland por via seca.
Fonte: (NEVILLE, 1997).

O material segue para a etapa de moagem, onde se adotam moinhos verticais, dotados de rolos cônicos, ou horizontais, dotados de esferas de aço, que realizam a cominuição da carga à granulometria especificada. A secagem é realizada em pré-aquecedores, a partir do calor gerado no forno rotativo, garantindo aproveitamento

energético. O uso de moinhos verticais nesta etapa representa uma economia de energia em torno de 30% quando comparados aos moinhos horizontais de bola.

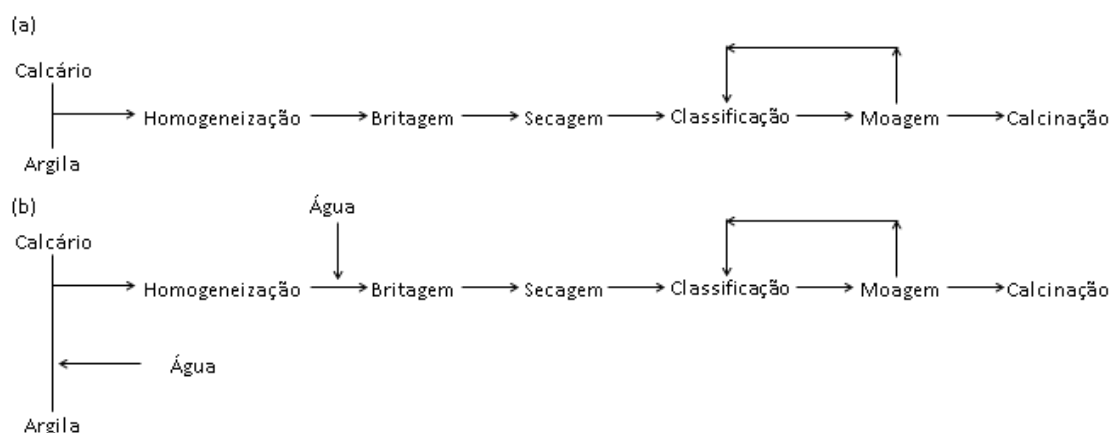


Figura 16. (a) Processo de homogeneização e moagem por via seca e (b) por via úmida. **Fonte:** Elaboração própria.

Há referência sobre a realização de britagem e secagem separadamente para o calcário e a argila, culminando em posterior homogeneização – esquema ilustrado na Figura 14 –, bem como a realização do processamento por britagem, secagem, classificação e moagem separadamente para calcário e argila para, em seguida, proceder à homogeneização (Meade, 1926). Um empecilho destes métodos citados acima é a necessidade de uma seção de processamento para cada etapa e para cada matéria-prima, exigindo maiores custos na aquisição de equipamentos e operação.

Após o processamento térmico nos pré-aquecedores, a carga atinge a etapa de calcinação no forno rotativo, onde há a formação do *clinker* à temperatura na faixa de 1400°C a 1600°C. O forno rotativo apresenta leve inclinação com a finalidade de permitir o escoamento do produto calcinado.

O *clinker* produzido deve ser rapidamente resfriado a cerca de 150°C-200°C usando um *quenching* de ar, evitando a ocorrência da conversão de silicato tricálcico em silicato dicálcico, comum em resfriamentos realizados lentamente. Esta reação reversível diminui a resistência mecânica, tendo em vista a produção de fases hidratadas com maior contribuição do silicato tricálcico. O *clinker* é armazenado em silos para posterior adição de agregados.

Ao *clinker* deve ser adicionado um agente retardante - sulfato de cálcio dihidratado - e de acordo com o tipo de cimento: pozolanas, escória e calcário, a partir dos silos de dosagem. A mistura segue para a moagem.

A moagem é realizada preferencialmente com moinhos de bolas, um equipamento constituído de um tambor com bolas de aço em seu interior, o qual é revestido por placas de aço sobrepostas, formando degraus ao longo de toda sua circunferência, de modo que, à medida que o tambor se movimenta, as bolas de aço são deslocadas entre os degraus e impactam o material a ser moído.

O material parcialmente moído atravessa os orifícios de telas de aço perfuradas, que permitem a passagem de partículas de tamanhos grosseiros, retornando-as ao interior do tambor, onde são novamente impactadas até alcançarem granulometria adequada, enquanto as partículas finamente divididas atravessam uma segunda tela, que retém as partículas maiores (Meade, 1926). Esta configuração é exibida na Figura 17, a partir das vistas frontal e lateral de cortes transversais do equipamento.

Há outras configurações de moinhos de bolas disponíveis e mais usuais de acordo com a capacidade de produção da fábrica (Figura 18), no entanto acompanham os princípios aqui descritos, como o moinho tubular, o moinho tubular de bolas e o moinho cônico de bolas (MEADE, 1926).

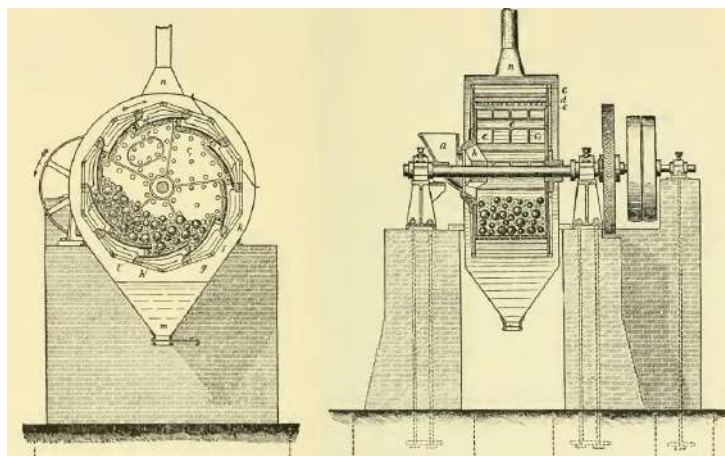


Figura 18. Corte transversal com vistas frontal e lateral de uma ilustração de um moinho de bolas. **Fonte:** (MEADE, 1926)

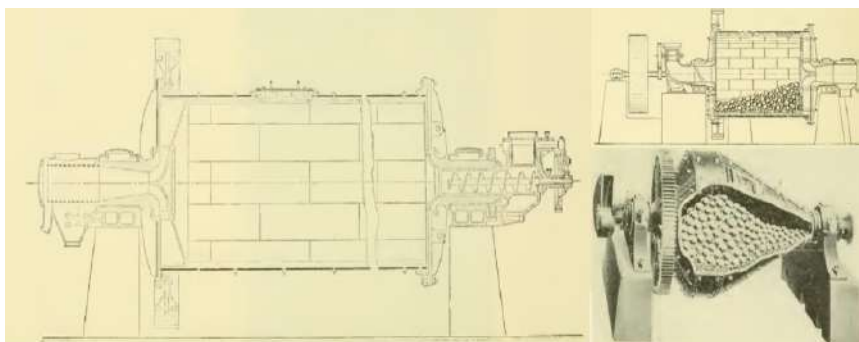


Figura 17. Diferentes configurações de moinhos. À esquerda, um moinho tubular. À direita superior, um moinho de bolas tubular, enquanto à direita inferior, um moinho de bolas cônico. **Fonte:** (MEADE, 1926)

Por fim, o cimento é embalado e segue para contagem por equipamento robotizado, que empilha os produtos embalados em *pallets*, onde são envolvidos com filme plástico, ou transportados *in natura* por malha rodoviária ou ferroviária. A Figura 19 corresponde a uma planta de produção de cimento da Ohorongo Mining (Pty) Ltd na Namíbia, subsidiária da companhia alemã Schwenk Zement KG, fundada em 1847 e com base em Ulm, na Alemanha.



Figura 19. Planta de produção de cimento da Ohorongo Mining, na África.

3.3.5. Processo de hidratação do cimento

As reações químicas decorrentes da adição de água ao cimento *Portland* ocorrem por mecanismos distintos ao longo do tempo, sendo possível identificar 4 estágios, descritos brevemente a seguir, nos quais ora há predominância de hidratação por dissolução-precipitação – hipótese defendida por Le Chatelier, em 1882 (Bye, 2011) –, ora predominam as reações em estado sólido, por difusão.

Os estágios são identificados como os períodos de pré-indução (estágio I), indução ou dormência (estágio II), aceleração (estágio III) e desaceleração ou pós-aceleração (estágio IV). De modo que esta sequência pode ser compreendida a partir do conhecimento das reações que envolvem os principais componentes do cimento *Portland* – silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) – alita –, silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) – belita –, aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e cálcio aluminoferrita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) (BYE, 2011; DWECK, *et al.*, 2017).

Em função da recorrência na representação de análises químicas de metais em conteúdo de óxidos, da contribuição de um número reduzido de elementos químicos à constituição química do *clinker* e da repetição de alguns compostos nas representações dos seus componentes, adotou-se uma nomenclatura particular, conhecida como *cement chemist's notation* – em tradução livre, notação dos químicos do cimento.

Desta forma, os principais componentes do cimento Portland, citados anteriormente, apresentam as fórmulas apresentadas na Tabela 4, de acordo com esta notação. Estes componentes apresentam certas particularidades, que contribuem em menor ou maior magnitude para as propriedades apresentadas pelo cimento *Portland*, as quais auxiliam no entendimento dos estágios reacionais desenvolvidos ao longo do processo de endurecimento do cimento (BYE, 2011).

Tabela 4. Notação dos químicos do cimento para os óxidos. **Fonte:** (BYE, 2011).

Óxido	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO	CO ₂
Símbolo	C	S	A	F	H	N	K	Š	M	Č

Tabela 5. Comparação entre as notações de compostos químicos pela notação da IUPAC e do químico do cimento. **Fonte:** Elaboração própria.

Componente	notação IUPAC	notação do químico do cimento
Silicato tricálcico	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S
Silicato dicálcico	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S
Aluminato tricálcico	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A
Cálcio aluminoferrita	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ e Ca ₂ Al ₂ O ₅	C ₄ AF

O C₃S corresponde a 50-80% (Scrivener, *et al.*, 2015) da composição do *clinker* e apresenta rápida hidratação, sendo sua reação com água moderadamente exotérmica, formando um gel de silicato de cálcio hidratado (CSH – notação de estequiometria não definida em função da variação das relações C:S e H:S e dependente da concentração de Ca²⁺ na fase aquosa, temperatura, presença de aditivos e grau de hidratação) e hidróxido de cálcio – Ca(OH)₂. O C₃S é o responsável pela resistência inicial da pasta endurecida e o pelo aumento da resistência final (Cordeiro, 2006; BYE, 2011).

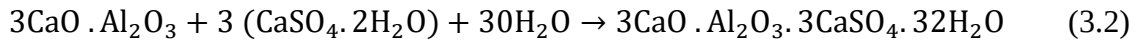
O C₂S apresenta lenta hidratação e sua reação com água é brandamente exotérmica, formando pouco CSH e Ca(OH)₂, sendo responsável pelo aumento da resistência do cimento nas idades avançadas do processo. Este componente apresenta 5 fases cristalinas, α-C₂S, α_L-C₂S, α_H-C₂S, β-C₂S e γ-C₂S –, isto é, polimorfismo. À fase

β -C₂S, apesar de metaestável, é normalmente atribuída maior importância, pois está presente no *clinker* nas condições de resfriamento dos cimentos *Portland* comercializados (BYE, 2011).

O C₃A apresenta rápida hidratação e sua reação com água é altamente exotérmica, pois os compostos hidratados formados não sofrem precipitação sobre a superfície dos grãos de *clinker*, ao contrário do que ocorre com os silicatos – C₃S e C₂S. A fim de conter a rápida hidratação deste componente, adiciona-se sulfato de cálcio dihidratado, culminando na formação de etringita – um sulfoaluminato de cálcio, C₆AŠ₃H₃₂ (BYE, 2011).

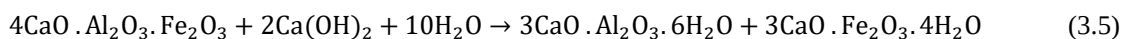
Por fim, o ferroaluminato tetracálcico apresenta rápida hidratação, contudo se atribui pouca influência deste constituinte às propriedades da pasta (Cordeiro, 2006). O C₄AF não é um composto químico, propriamente, mas um sistema binário constituído de Ca₂Al₂O₅ e Ca₂Fe₂O₅.

O período de pré-indução é caracterizado pela formação da etringita, a partir da reação entre C₃A e sulfato de cálcio dihidratado na presença de água, e início da formação da tobermorita e o hidróxido de cálcio na reação de hidratação do C₃S. As duas reações estão indicadas a seguir pelas 3.2 e 3.3 (DWECK, *et al.*, 2017).



O período seguinte é o de indução, no qual se verifica o depósito de etringita sobre a superfície das partículas de C₃A que não reagiram com água, formando uma camada de baixa permeabilidade e que impede a rápida hidratação do composto. Esta camada é rompida em tempos posteriores, permitindo o recomeço das reações.

No período de aceleração ocorre a hidratação de C₃S e a cristalização da tobermorita e do hidróxido de cálcio, segundo a 3.2 e iniciando o endurecimento da pasta. O endurecimento final é normalmente verificado antes do término deste estágio. Por fim, formam-se lentamente os produtos de hidratação no período de desaceleração (ou pós-aceleração) por difusão, característica de reações em estado sólido, indicadas nas 3.4 e 3.5 a seguir (DWECK, *et al.*, 2017).



3.4. Casca de arroz

3.4.1. Considerações preliminares

O arroz (do gênero, *Oryza*) é o primeiro cereal no mundo para comida humana, destacando-se em produção e área cultivada. (Chabannes, *et al.*, 2018). Esta cultura está presente em todos os continentes, à exceção da Antártida, no entanto o continente asiático concentra os maiores produtores mundiais (Tabela 6) (CORDEIRO, 2006).

Tabela 6. Participação mundial dos produtores de arroz (safra mundial em 2016 foi igual a 952 milhões de toneladas). Os valores abaixo foram truncados e aproximados na segunda casa decimal. **Fonte:** *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, 2016.

Posição	País	Participação na produção mundial (safra 2016)
1º	China	44,34%
2º	Índia	16,68%
3º	Indonésia	8,12%
4º	Bangladesh	5,52%
5º	Vietnã	4,56%
6º	Myanmar	2,70%
7º	Tailândia	2,65%
8º	Filipinas	1,85%
9º	Brasil	1,12%
10º	Paquistão	1,09%
11º	Estados Unidos da América	1,07%

O Brasil ocupa a 9ª posição mundial na produção de arroz e a 1ª posição dentre os países ocidentais, de modo que estas colocações refletem a importância social e econômica deste cereal para o país, representando um dos principais constituintes da dieta da população brasileira - o que indica relevância nas ações sociais e governamentais de incentivo ao seu cultivo.

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) indicam que a safra brasileira de 2016 foi equivalente à produção de 10,6 milhões de toneladas de arroz em casca, correspondendo a um valor de produção agrícola de R\$ 8,7 bilhões (Tabelas 7 e 8). A Região Sul do país é a maior produtora, como indica a Figura 20 - representando a produção referente às safras de 2014 e 2016.

Tabela 7. Quantidade produzida de culturas na safra brasileira de 2016. **Fonte:** IBGE, 2018.

Posição	Cultura	Quantidade produzida (t/ano)
1 °	Soja	96.296.714
2 °	Milho	64.143.414
3 °	Mandioca	21.082.867
4 °	Laranja	17.251.291
5 °	Arroz	10.622.189
6 °	Trigo	6.834.421

Tabela 8. Valor da produção agrícola referente a safra brasileira de 2016. **Fonte:** IBGE, 2018.

Posição	Cultura	Valor de produção agrícola (R\$ 10 ³)
1 °	Soja	104.898.732,00
2 °	Milho	37.668.722,00
3 °	Café	21.360.915,00
4 °	Mandioca	10.320.963,00
5 °	Feijão	9.740.089,00
6 °	Arroz	8.725.929,00
7 °	Laranja	8.380.099,00

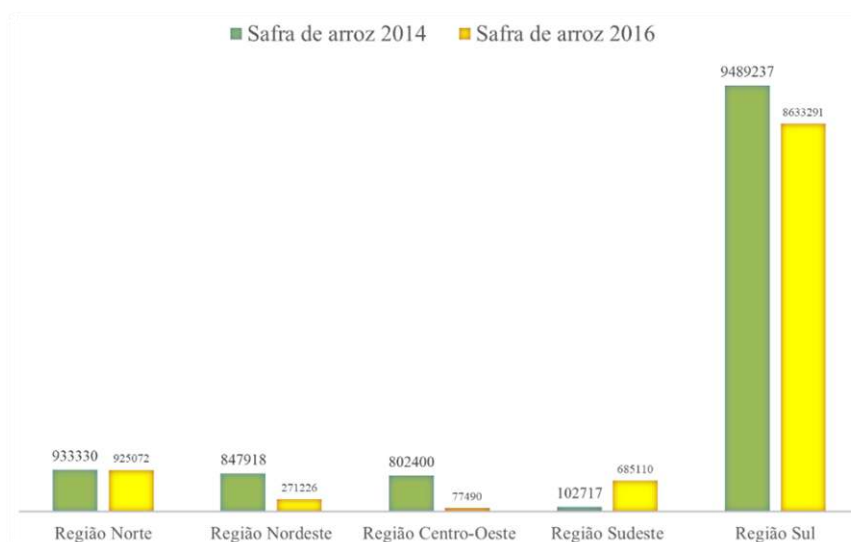


Figura 20. Comparação entre as contribuições das regiões brasileiras para as safras de arroz de 2014 e 2016 em toneladas. **Fonte:** IBGE, 2018.

3.4.2. Casca de arroz e suas cinzas

A casca de arroz (CA) – Figura 21 – é um subproduto da produção do arroz, representando cerca de 20%_{p/p} da massa produzida – isto é, a safra mundial referente ao ano de 2016 produziu o equivalente a 190,4 milhões de toneladas de CA, enquanto a safra brasileira, cerca de 2,1 milhões –, constituindo um resíduo sólido cuja destinação final ambientalmente adequada envolve a disposição em aterros sanitários. No entanto, este resíduo apresenta potencial como insumo energético, devido ao seu elevado poder calorífico, e suas cinzas podem ser utilizadas como *filler* pozolânico na produção de cimento (CHABANNES, *et al.*, 2018; CORDEIRO, 2006; JAUBERTHIE, *et al.*, 2000; VAN, *et al.*, 2014).



Figura 21. A casca de arroz é fusiforme, dura e com pontas perfurantes.
Fonte: Myanmar Insider, 2018.

O uso de CA como insumo energético é uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis, tendo em vista a necessidade de minimizar emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, de modo que o CO₂ emitido na queima de CA é compensado pela atividade fotossintetizante, a qual reinsere este GEE ao ciclo do carbono através de sua absorção e transformação na matéria orgânica vegetal, diferentemente da combustão de combustíveis fósseis (FOLETTTO, *et al.*, 2005).

No entanto, a combustão da CA gera cinzas como resíduo. Desta forma, busca-se o seu aproveitamento como material secundário em processos industriais, tais como a produção de carbetos de silício (SiC) – material semiconductor refratário –, aditivo de polímeros, suporte de catalisadores metálicos e síntese de zeólitas, e na indústria do cimento, como material cimentício suplementar (MCS), ou seja, contribuinte à mistura

cimentícia com atividade hidráulica ou pozolânica (ASTM C125, 2018), permitindo assim o fechamento do ciclo de industrialização do arroz (Chandrasekhar, *et al.*, 2006; Foletto, *et al.*, 2005) e adequando sua produção aos conceitos do desenvolvimento sustentável.

3.4.3. Pozolanicidade

A pozolanicidade é a propriedade exibida por materiais aluminossilicatos, quando finamente divididos, de reagir com hidróxido de cálcio na presença de água à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentícias (ASTM C125, 2018), aumentando a plasticidade dos compósitos do cimento e reduzindo o calor de hidratação (Chandrasekhar, *et al.*, 2006), tais como o silicato de cálcio hidratado – CSH, dotado de estrutura porosa e área superficial elevada.

As cinzas da casca de arroz (CCA) exibem propriedades pozolânicas quando o processo de combustão que as gerou é realizado em condições controladas de temperatura (Cordeiro, *et al.*, 2014; Chandrasekhar, *et al.*, 2006; Antiohos, *et al.*, 2014). Isto porque a sílica é um dos principais constituintes na composição química de CCA e exibe polimorfismo, podendo ocorrer em sua forma amorfa ou suas formas cristalinas.

A forma reativa da sílica em meio alcalino é amorfa, enquanto suas formas cristalinas (cristobalita e tridimita) não apresentam reatividade. A conversão da forma amorfa para a forma cristalina cristobalita e, em seguida, tridimita ocorre, respectivamente, em torno de 800°C e 1150°C (Chandrasekhar, *et al.*, 2003), sugerindo um limite superior para a temperatura operacional na faixa de 700°C (Antiohos, *et al.*, 2014). A caracterização das fases amorfa e cristalinas pode ser realizada por Difração de Raios-X (DRX).

A Tabela 9 reúne dados sobre a composição química média, em base seca, de amostras de CA obtidas de dados disponíveis na literatura, enquanto a Tabela 10 exibe as composições químicas de CCA obtidas nos Estados Unidos e na Índia (Chandrasekhar, *et al.*, 2003). Vale ressaltar que a composição química da casca de arroz depende da localidade, do clima e dos nutrientes presentes no solo. Uma das técnicas de caracterização que permite obter a composição química de um material é a Fluorescência de Raios-X (FRX).

A combustão de CA a valores de temperatura superiores à 600°C implica na completa degradação da matéria orgânica presente (COV, celulose, hemicelulose e lignina), enriquecendo as cinzas em SiO₂ e atribuindo propriedade pozolânica a elas,

sendo seu uso no dimensionamento de “bioconcretos” totalmente inovador (CHABANNES, *et al.*, 2018).

Tabela 9. Composição média de CA em base seca. **Fonte:** (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2003)

Componente	% _{p/p} de massa seca
Cinzas (matéria inorgânica)	20
Lignina	22
Celulose	38
Demais matéria orgânica	20

Tabela 10. Composição química da casca de arroz obtida nos EUA e na Índia. **Fonte:** (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2003)

Componente	% _{p/p} de CCA	
	EUA	Índia
SiO ₂	94.5	94.5
CaO	0.25	0.48
MgO	0.23	0.23
Al	Traço	0.21
Fe	Traço	0.54
Mn	Traço	1.09
K ₂ O	1.1	Traço
Na ₂ O	0.78	Traço
P ₂ O ₅	0.53	Traço
SO ₄	1.13	Traço

Com isto, ressalta-se o benefício do aproveitamento de CCA na produção de cimento, permitindo assim a produção de um material cimentício resistente à compressão após hidratação, além de reduzir a permeabilidade ao oxigênio (JAUBERTHIE, *et al.*, 2000).

3.5. Técnicas de caracterização

3.5.1. Espectrometria de Raios-X

No final do século XIX, uma descoberta representou uma reflexão sobre o determinismo científico: os Raios-X (ou radiação Röntgen). Descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (Figura 22), em 1895, enquanto realizava um experimento com descargas elétricas em um tubo de raios catódicos, sob atmosfera parcialmente rarefeita.



Figura 22. Wilhelm Conrad Röntgen (27/03/1845 - 10/02/1923).
Fonte: *Britannica Academic*, 2018.

Röntgen observou que, durante o seu experimento, uma tela de platinocianeto de bário, localizada nas proximidades de seu aparato experimental, apresentava uma inesperada luminosidade – fluorescência. Ao colocar sua mão entre o aparato experimental e um anteparo, o físico alemão observou seus ossos, o que representou posteriormente um avanço científico e tecnológico, inicialmente e principalmente, na Física e na Medicina (DIAS, *et al.*, 2017).

Tecnicamente, os Raios-X consistem em radiação eletromagnética de comprimento de onda (λ) curto, produzido pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica dos elétrons de orbitais internos dos átomos. Apesar de compreender o intervalo de $10^{-5} \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$, o range para os Raios-X na espectroscopia convencional é $0.1 \text{ \AA} - 25 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) (Skoog, *et al.*, 2009). De modo que, segundo Skoog *et al.*, existem 4 formas de emissão de Raios-X, indicadas a seguir.

1. Bombardeamento de um alvo com um feixe de elétrons de alta energia;
2. Exposição de um composto a um feixe primário de Raios-X, gerando um feixe secundário de fluorescência de Raios-X;
3. Uso de fonte radioativa, cujo processo de decaimento resulta na emissão de Raios-X;
4. Fonte de radiação síncroton.

O bombardeamento de um alvo material com um feixe de elétrons de alta energia provoca transição eletrônica e gera um espectro de energia discreto – os Raios-X característicos –, enquanto a desaceleração de elétrons de alta energia (efeito *Bremsstrahlung* ou radiação branca) gera um espectro de energia contínuo (DIAS, *et al.*, 2017; SKOOG, *et al.*, 2009).

3.5.1.1. Difração de Raios-X – DRX

Raios-X emitidos sobre a superfície de um material, a partir de um ângulo θ , são parcialmente absorvidos e espalhados. À medida que a fração do feixe absorvido penetra no material, sofre sucessivas absorções e espalhamentos. Ao efeito acumulativo desses centros de espalhamento regularmente espaçados dá-se o nome de difração (SKOOG, *et al.*, 2009).

Este método de caracterização é recomendado para a identificação qualitativa e quantitativa de compostos presentes em uma fase sólida, tendo em vista que cada substância cristalina possui um padrão único de difração de Raios-X (DRX) (SKOOG, *et al.*, 2009).

A identificação das fases presentes no *clinker* do cimento *Portland*, por exemplo, é possível com o uso do método de DRX - principalmente, para identificação da ocorrência de polimorfismo (Figura 23). As cinzas da casca de arroz apresentam padrões de DRX diferentes sob diferentes temperaturas de calcinação, tendo em vista que há formação de fases cristalinas da sílica a partir de cerca de 800°C - cristobalita.

Nota-se uma progressiva redução do halo e aumento da definição do pico a cerca de 22° 2 θ na Figura 24, indicando a transformação da sílica amorfa à cristobalita (Mboya, *et al.*, 2017). Quantitativamente, admite-se que a intensidade de uma reflexão é proporcional à fração volumétrica da fase que a produziu (BYE, 2011).

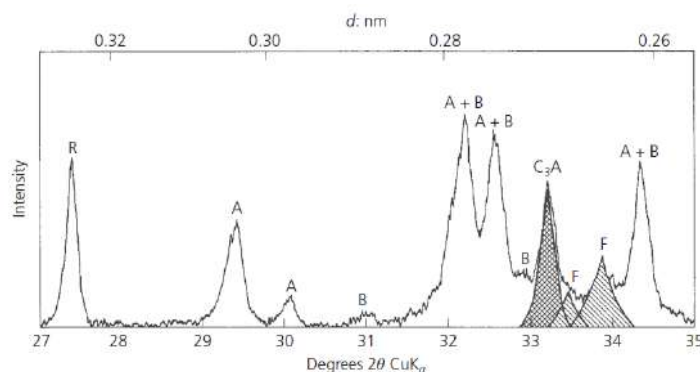


Figura 23. Padrão de DRX de *clinker* moído e rutilo (TiO₂). A – alita; B – belita; F – fase ferrita. **Fonte:** (BYE, 2011).

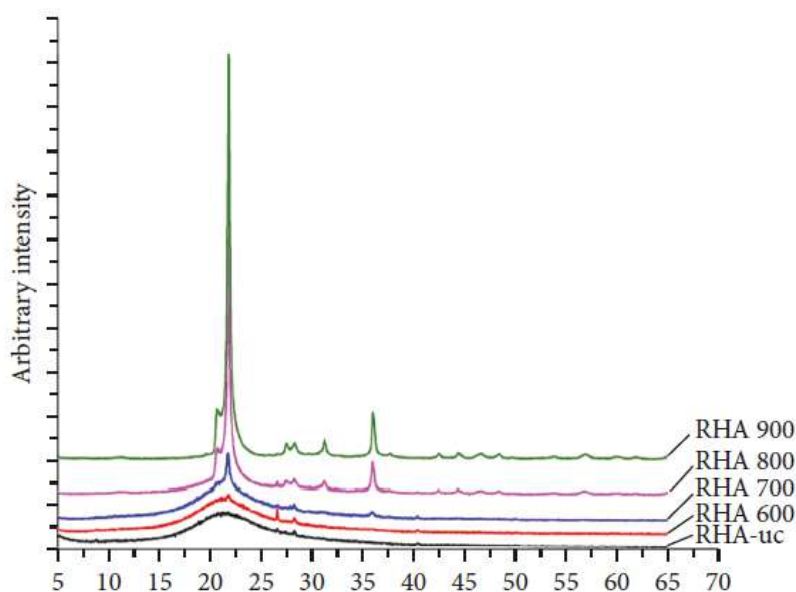


Figura 24. Padrão de DRX de CCA. (MBOYA *et al*, 2017)

3.5.1.2. Fluorescência de Raios-X – FRX

A excitação de um material por irradiação com um feixe de Raios-X provoca ionização e a emissão de fluorescência pelo material à medida que o elétron retorna por uma série de transições eletrônicas ao estado fundamental ou anterior à excitação.

Os elementos presentes no material absorvem o feixe primário de radiação e emitem suas próprias linhas características de fluorescência - não existe equivalência entre as radiações de radiofrequência emitidas por diferentes átomos da tabela periódica (Dias, *et al.*, 2017; Skoog, *et al.*, 2009), permitindo assim a identificação da espécie química envolvida na transição e a sua quantificação através do espectro gerado (Dias, *et al.*, 2017). Esta técnica não destrutiva que permite identificar e quantificar a composição química de um material recebe o nome de Fluorescência de Raios-X (FRX).

O método de FRX é inapropriado para elementos leves, de modo que as dificuldades na detecção e na quantificação tornam-se progressivamente maiores à medida que o número atômico torna-se menor que 23, sendo pouco sensível para elementos com número atômico menor que 10 (Skoog, *et al.*, 2009). Isto acontece devido à competição entre dois fenômenos: (a) a fluorescência de Raios-X e (b) a emissão de elétrons Auger.



A fluorescência de Raios-X ocorre a partir da excitação de uma espécie química(A) à uma espécie excitada com carga positiva e maior em uma unidade (A^{*+}) - conforme indicado em 3.2. A energia cinética do elétron emitido é calculada a partir da diferença entre a energia incidente ($h\nu$) e a energia potencial de ligação do elétron (E_b). Por fim, a energia liberada na forma de fluorescência permite a ocorrência da relaxação da espécie, indicada em 3.3.



A emissão de elétrons Auger ocorre a partir da formação de uma espécie iônica excitada eletronicamente (A^{*+}), de modo que o elétron incidente (e^-) é emitido com energia menor (e'^-) do que a correspondente à sua incidência e outro elétron é emitido (e_A^-) a partir de um dos orbitais internos da espécie química excitada (A) neste processo. Assim, a energia cinética do elétron Auger é calculada pela diferença entre a energia liberada na relaxação da espécie excitada e a energia necessária para remover o segundo elétron de seu orbital, como indicado em 3.4 e 3.5 (SKOOG, *et al.*, 2009).

Desta forma, espécies químicas com números atômicos elevados favorecem a ocorrência de fluorescência de Raios-X, enquanto espécies com números atômicos baixos favorecem a predominância da emissão de elétrons Auger.

Vale ressaltar que os Raios-X apresentam baixa penetração na matéria, portanto as informações resultantes da caracterização são predominantemente provenientes das camadas superficiais do material analisado (Dias, *et al.*, 2017). No entanto, efeitos de matriz podem modificar estes resultados, pois parte da radiação que atravessa o material pode sofrer absorção e espalhamento em diferentes extensões, de modo que a atenuação do feixe depende do coeficiente de absorção em massa do meio - determinado pelos coeficientes de absorção de todos os elementos que constituem o material (Skoog, *et al.*, 2009). Portanto, a intensidade do pico observado no espectro depende da concentração do elemento emissor de fluorescência e dos efeitos de matriz.

A fim de tornar os efeitos de matriz constantes para a amostra a ser analisada por FRX, adiciona-se um diluente em excesso - substância que absorve Raios-X fracamente (composta por elementos químicos de número atômico inferior a 10). Dentre os diluentes comumente utilizados, pode-se citar a água, solventes orgânicos e o ácido bórico. Este procedimento é útil na análise de minerais (SKOOG, *et al.*, 2009).

3.5.2. Análise Térmica

3.5.2.1. Considerações gerais

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas de análise que permite a medição de uma ou mais propriedades de um material através da variação controlada da temperatura (Figura 25).



Figura 25. A análise térmica é um conjunto de técnicas de análise. **Fonte:** (SANTANA, 2009)

Para o estudo sobre a hidratação do cimento, os métodos de análise térmica recorrentes são os métodos de análise termogravimétrica (TG), cujo parâmetro é a variação da massa, e a análise térmica diferencial (DTA), cujo parâmetro é a variação da temperatura. Assim como a análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) e a calorimetria isotérmica.

De acordo com a definição da ICTAC – *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* –, a análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de medição da variação de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um controle programável de temperatura.

Há transformações que ocorrem sem variação de massa, de modo que outras técnicas de análise térmica são necessárias para complementar a interpretação dos dados oriundos das curvas TG, como a análise térmica diferencial (DTA).

3.5.2.2. Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada - TG e DTG

A análise termogravimétrica é uma técnica experimental usada na avaliação e interpretação de resultados referentes à variação de massa de um material em função da temperatura ou do tempo, em condições controladas (HAINES, *et al.*, 2002).

A fim de auxiliar a interpretação dos dados referentes à curva TG, a termogravimetria derivada (DTG) apresenta-se como a derivada primeira de massa em relação ao tempo e permite identificar a presença de reações sobrepostas, identificadas a partir da presença de "ombros" ou picos duplicados na curva DTG (Haines, *et al.*, 2002) e imperceptíveis na curva TG, por exemplo.

Os resultados são apresentados na forma de degraus na curva TG, enquanto a taxa de variação de massa é exibida pela curva DTG na forma de picos, como indicado na Figura 26. Há três eventos térmicos indicados na TG, observados pela inclinação negativa da curva, disposta entre patamares, de modo que a curva DTG exibe três picos nestas regiões corroborando as observações anteriores.

A perda de massa pode ocorrer por diferentes motivos, de modo que é importante o conhecimento do conteúdo da amostra para interpretar precisamente os resultados das curvas TG e DTG. Abaixo, são enumerados alguns processos (Wagner, 2018) que ocorrem com perda de massa.

1. Reação química entre os constituintes da amostra e a atmosfera controlada do equipamento de termogravimetria;
2. Secagem, evaporação de constituintes liberação de voláteis da amostra, dessorção de gases e perda de água combinada;
3. Combustão da matéria orgânica em atmosfera oxidante ou decomposição térmica em atmosfera inerte com formação de produtos gasosos (pirólise).

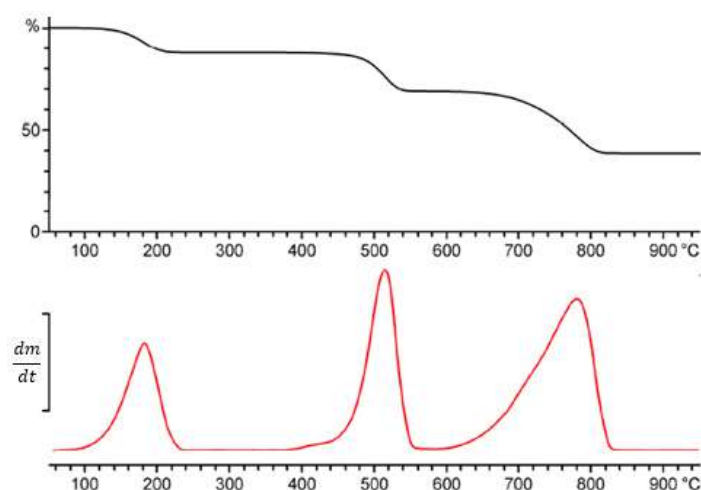


Figura 26. Representação do comportamento das curvas TG e DTG. **Fonte:** (WAGNER, 2018)

A análise da Figura 27 corresponde aos resultados obtidos por Neves Junior *et al* (2012). As curvas TG e DTG resultantes permitem inferir sobre os fenômenos decorrentes dos eventos térmicos observados na análise térmica do cimento *Portland* de elevada resistência inicial e resistente a sulfatos. Segundo o autor, próximo à temperatura de 150°C ocorre perda de massa da amostra devido à desidratação de gipsita. Adiante, a perda de massa é justificada pela desidroxilação do hidróxido de cálcio na faixa de 350°C-450°C. Por fim, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, entre 450°C-700°C (NEVES JUNIOR, *et al.*, 2012).

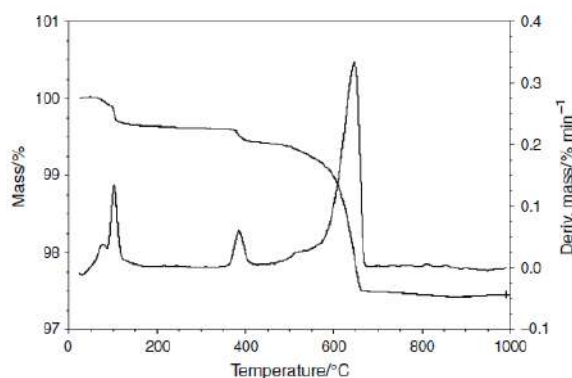


Figura 27. Curvas TG e DTG da análise térmica do cimento Portland de elevada resistência inicial.
Fonte: (NEVES JUNIOR *et al*, 2012).

Desta forma, fica evidente que as análises térmicas por TG e DTG auxiliam na compreensão do comportamento dos materiais cimentícios durante os estágios de hidratação, além de permitir a identificação e quantificação das principais fases presentes, o estudo do grau de hidratação, dos efeitos de diferentes aditivos e a análise da atividade pozolânica de aditivos minerais (NEVES JUNIOR, *et al.*, 2012).

3.5.2.3. Análise térmica diferencial - DTA

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica mais simples e recorrente da análise térmica (Haines, *et al.*, 2002). O método consiste em acompanhar a variação entre a temperatura da amostra (T_A) e a temperatura de um material de referência (T_R), registrando os valores da diferença de temperatura (ΔT) à medida que ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado.

A amostra e o material de referência são acomodados no interior de cavidades simétricas de baixa condutividade térmica, interiores a um bloco que atua como sumidouro térmico, ou no interior de cadinhos de material inerte, alinhados entre si e dispostos no centro de um forno horizontal, sistemas representados na Figura 28. A

ocorrência de um evento térmico é registrada em relação à temperatura da referência e a diferença de temperatura nesta condição será definida pela curva DTA.

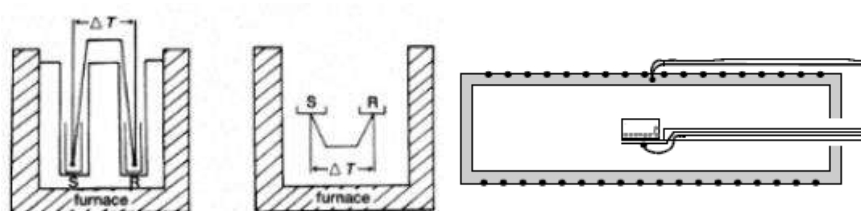


Figura 28. Representação do aparato experimental para o registro adequado da diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. **Fonte:** (BROWN, 2004).

A identificação dos eventos térmicos ocorre pelo monitoramento de ΔT em relação à T_R . Se um evento térmico é observado na amostra reduzindo sua temperatura, caracterizando um evento endotérmico, ΔT diminui em relação à temperatura do material de referência e a curva de DTA exibe uma inclinação negativa. À medida que o evento térmico cessa, a curva apresenta inversão da inclinação no sentido do equilíbrio térmico, como representado na Figura 29.

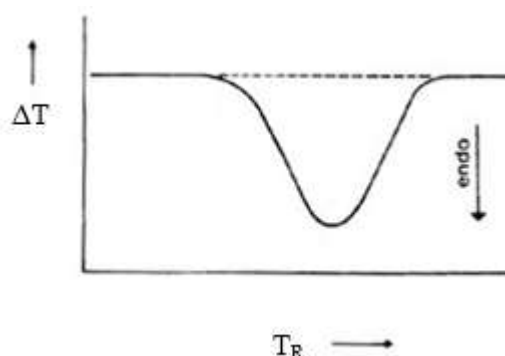


Figura 29. Curva DTA típica representando a ocorrência de um evento endotérmico. **Fonte:** (BROWN, 2004).

Como ΔT é arbitrário, deve-se indicar no diagrama se a resposta negativa (um vale) ou positiva (um pico) em relação à linha base representa um evento endotérmico (ou exotérmico). Em geral, ΔT é calculado como a diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura do material de referência, $\Delta T = T_A - T_R$.

A integral da curva (ou a área delimitada pela curva) em relação à linha base, ou linha de referência, representa o somatório dos efeitos endo e exotérmicos, exibindo um saldo líquido proporcional ao valor da diferença de entalpia inerente ao evento predominante verificado na curva DTA.

O material de referência deve atender aos seguintes critérios a fim de ser admitido na análise. Em geral, o material de referência é um inerte, como a alumina (Al_2O_3), a platina ou carvão de silício (SiC) (BROWN, 2004).

- (i) não deve sofrer nenhum evento térmico ao longo da janela operacional da análise;
- (ii) não deve reagir com o suporte ou com o cadinho (ou com o termopar, em equipamentos que viabilizam o contato entre o sensor e a amostra/referência);
- (iii) apresente capacidade térmica (C_p) e condutividade térmica similares à capacidade térmica e condutividade térmica da amostra.

Análises por DTA permitem compreender os efeitos térmicos correspondentes à formação das fases hidratadas em material cimentício, identificando os estágios referentes à hidratação do cimento, bem como o grau de hidratação.

3.5.2.4. Análise térmica diferencial não convencional - NCDTA

Na análise térmica por DTA, a amostra e o material de referência são submetidos ao aquecimento ou resfriamento mediante dispositivo externo, sendo possível mensurar a diferença de temperatura entre eles. Na análise por NCDTA, por sua vez, o dispositivo externo de aquecimento ou resfriamento é dispensado e o sistema opera semi-adiabaticamente registrando a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência por efeitos térmicos intrínsecos às reações químicas espontâneas entre os constituintes da amostra.

A análise por NCDTA permite obter informações acerca das reações de hidratação do cimento, da influência da razão entre a água e o cimento (A/C) sobre a cinética de hidratação e da atividade pozolânica pela substituição de uma fração do cimento por MCS.

Uma análise típica da hidratação do cimento por NCDTA deve indicar o comportamento da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, a fim de revelar os estágios de pré-indução, indução, aceleração e desaceleração (Figura 30).

O período de pré-indução ocorre imediatamente após o contato da água com o cimento e persiste ao longo das primeiras horas de hidratação. Caracteriza-se pela reação de hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) e sua reação concorrente com a gipsita, culminando na formação de etringita. Esta precipita sobre a superfície dos grãos de *clinker* e retarda o processo de hidratação. O estágio de pré-indução é identificado pela indicação I na curva de NCDTA da Figura 30.

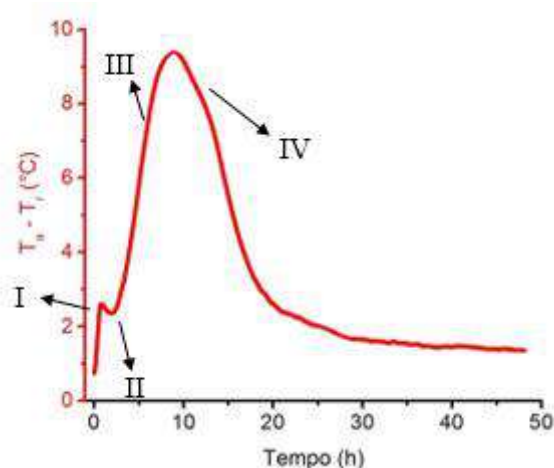


Figura 30. Comportamento típico da curva NCDTA para a hidratação de cimento.
Fonte: Elaboração própria.

A formação da etringita provoca uma redução da taxa de reação de hidratação no estágio de indução, acompanhando uma evolução lenta do calor de hidratação, sustentada pela reação dos demais componentes do *clinker*, conforme indicado em II na curva de NCDTA.

O estágio de aceleração está representado em III na curva de NCDTA. Esta etapa é caracterizada pelo aumento na taxa de hidratação acompanhada por intensa liberação de calor, consequente da hidratação dos silicatos tricálcico (C_3S), principalmente, e dicálcico (C_2S). A concentração de Ca^{2+} diminui no meio reacional e ocorre a cristalização de hidróxido de cálcio, bem como da tobermorita (C-S-H).

O estágio pós-aceleração ou de desaceleração ocorre em seguida e está indicado em IV na curva de NCDTA. Nesta etapa, a taxa de hidratação diminui gradualmente, acompanhando a redução progressiva de material que não reagiu e da diferença entre as temperaturas monitoradas.

Um parâmetro importante para a compreensão do processo de hidratação do cimento e influente sobre a cinética desta reação é a razão A/C. Segundo Neves Junior *et al* (2012), o aumento desta razão implica no aumento do tempo de indução, contudo permite a elevação do grau de hidratação – maior a energia total acumulada envolvida nas reações de hidratação até um limite prático de miscibilidade entre a água e o cimento igual a 0,66, a partir do qual há separação da mistura em duas fases, devido ao excesso de água, mas sem interferir no processo de hidratação (NEVES JUNIOR, *et al.*, 2013).

No entanto, este aumento provoca a elevação da porosidade do material cimentício, implicando em menor resistência mecânica. Portanto, a razão A/C permite obter fases hidratadas à medida que seu valor aumenta, mas deve ser avaliada para não prejudicar a resistência mecânica do material cimentício a partir da elevação de sua porosidade.

Neves Junior *et al* (2012) também observaram que os estágios de pré-indução e indução, correspondentes à formação da etringita, são maiores para a razão igual a 0,35. A formação de tobermorita e hidróxido de cálcio é mais evidente também nesta razão. No entanto, à medida que a razão aumenta, menor é o ponto máximo da diferença de temperatura entre a amostra e a referência e maior tempo no qual este máximo é verificado.

Neves Junior *et al* (2012) normalizaram as curvas NCDTA e obtiveram as curvas de energia acumulada para as razões 0,35-0,65 nas primeiras 24h de hidratação, tendo em vista que as razões superiores à 0,66 superam o limite de miscibilidade entre a água e o cimento e separam em duas fases.

Uma importante verificação é que após as primeiras 8h de hidratação, a diferença de energia acumulada entre as pastas aumenta para maiores valores da razão A/C, sustentando que o grau de hidratação é maior para as pastas preparadas para a razão próxima ao limite de miscibilidade, mas sempre inferior.

Desta forma, a cinética da reação de hidratação do cimento é regida pelos constituintes do cimento nas primeiras horas de hidratação, visto a proximidade das curvas obtidas por Neves Junior *et al* (2012) neste intervalo, e pelo consumo de água logo em seguida, tendo em vista o aumento da energia acumulada nas primeiras 24h.

3.5.2.5. Calorimetria isotérmica

A calorimetria é uma técnica convencional cujo parâmetro é a variação na taxa de aquecimento em relação ao tempo; pode quantificar, em termos de taxa, o quanto e a probabilidade de uma mudança ocorrer (Haines, *et al.*, 2002). A técnica permite calcular diretamente a variação de entalpia em um processo de transformação.

O modo de operação isotérmico implica em manter a amostra e sua vizinhança à temperatura constante e, conseqüentemente, $\Delta T=0$. Dessa forma, o gradiente de temperatura entre a amostra e a vizinhança é medido para mensurar a condução de calor e responder à esta variação a partir de uma fonte externa, garantindo a manutenção da condição isotérmica do processo

O uso do calorímetro em modo de operação isotérmica (Figura 31) permite identificar os estágios de hidratação, bem como a curva de energia acumulada – referência para a estimativa do grau de hidratação obtido, tendo em vista que as reações envolvidas são predominantemente exotérmicas.



Figura 31. Calorímetro isotérmico com monitoramento computacional.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Cimento

O cimento Portland tipo II utilizado neste trabalho foi fabricado no Brasil pela Lafarge Company e identificado como CPII-F32. A constituição deste cimento inclui, além do *clinker*, sulfato de cálcio e carbonato de cálcio como aditivos. Como este cimento está isento de material pozzolânico, a sua seleção é conveniente para estudo dos efeitos da adição de CCA à matriz cimentícia.

4.2. Métodos

4.2.1 Análise preliminar

4.2.1.1. Preparo da casca de arroz

A origem da CA processada neste trabalho é do município de Camaquã, no estado do Rio Grande do Sul, onde há grandes e médias propriedades dedicadas à pecuária e às lavouras de arroz e soja (IBGE, PREFEITURA MUNICIPAL DE CAMAQUÃ).

O processamento da amostra da CA consistiu na secagem, moagem e peneiramento. De modo que, a secagem foi realizada em estufa a 90°C até observar invariância gravimétrica, seguida da moagem em processador elétrico *Cuisinart* e peneiramento, a fim de coletar o passante da peneira ABNT200.

Após estas etapas de processamento, a amostra apresentou o perfil indicado na Figura 32 (b), seguindo para a análise térmica ou combustão.

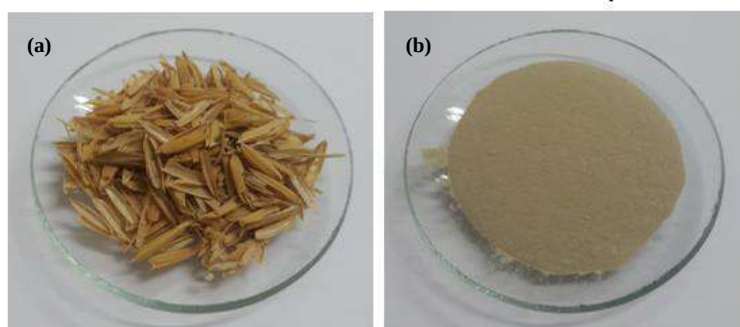


Figura 32. (a) Casca de arroz in natura sem processamento e (b) casca de arroz processada.

4.2.1.2. Investigação das temperaturas de combustão

Com o objetivo de escolher os valores de temperatura para o tratamento térmico da CA por combustão, realizou-se a análise térmica da amostra processada em aparelho

da *TA Instruments*, modelo SDT Q600, utilizando como parâmetros uma razão de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C, e vazão de 100 mL/min de ar, a fim de obter o perfil de combustão da casca de arroz.

4.2.2. Combustão da casca de arroz para obtenção das cinzas

Amostras de 5.0g da CA acomodadas em cadinho de porcelana foram levadas a um forno do tipo mufla com controlador e balança acoplados, a fim de garantir condições controladas de temperatura e gravimetria para obtenção das cinzas, como indicado na Figura 33. As CCA foram obtidas nas temperaturas de 300°C, 450°C, 600°C e 900°C, identificadas de acordo com a Tabela 11.

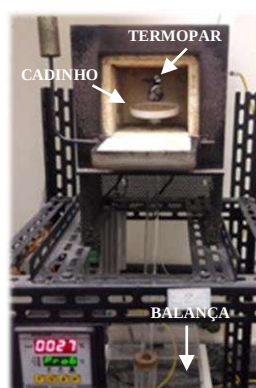


Figura 33. Forno mufla com controlador e balança acoplados.

Tabela 11. Identificação das cinzas da casca de arroz (CCA) de acordo com a temperatura de combustão.

Temperatura de operação (°C)	300	450	600	900
Identificação das cinzas da casca de arroz (CCA)	CCA300	CCA450	CCA600	CCA900

As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura de operação, utilizando razão de aquecimento igual a 10°C/min, de modo que a entrada de ar foi possível pela presença de dois orifícios localizados nas paredes inferior e traseira do forno. O processo foi monitorado computacionalmente.

Ao final da combustão, aguardou-se o resfriamento da amostra e as cinzas foram retiradas do forno. As cinzas obtidas foram homogeneizadas e armazenadas para posterior caracterização e ensaios.

4.2.3. Caracterização

4.2.3.1. FRX

As análises de FRX foram realizadas a fim de obter a composição química da CA e suas cinzas, utilizando um espectrômetro da Rigaku, modelo Primini, aplicando o método *Qualitative Analysis* com varredura completa.

Como etapa preparatória desta análise, as amostras foram misturadas com ácido bórico em uma proporção de 1:2 e em seguida foram transferidas para os porta-amostras metálicos e prensadas a cinco toneladas para posterior análise no espectrômetro.

4.2.3.2. Análise Imediata

A análise imediata foi realizada com o objetivo de avaliar o percentual de carbono fixo nas cinzas, tendo em vista que este componente atua como barreira física e química à hidratação do cimento. Com isto, amostras da CA, CCA300, CCA450, CCA600 e CCA900 foram submetidas à análise, utilizando equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600, propondo os seguintes parâmetros de análise: razão de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 600°C, em atmosfera de nitrogênio sob vazão de 100 mL/min, seguida de isoterma de 60 minutos. Em seguida, o gás de arraste foi alterado de nitrogênio para ar, sob a mesma condição de vazão, e à razão de aquecimento de 20°C/min, de 600°C até 1000°C.

Com o auxílio das curvas TG e DTG geradas, os percentuais de umidade e material volátil foram obtidos em atmosfera inerte até 600°C, enquanto os percentuais de carbono fixo e cinzas foram obtidos em atmosfera oxidante.

4.2.3.3. DRX

As análises de DRX tiveram a finalidade de avaliar a cristalinidade das amostras da CA, CCA300, CCA450, CCA600 e CCA900, caracterizando-as como amorfas ou cristalinas com base na definição dos picos e halos obtidos como resposta. As análises procederam utilizando um difratômetro da Rigaku, modelo Miniflex II, com tubo de Raios-X de cobre (Cu) e monocromador, para análise de estruturas cristalinas.

O ensaio foi realizado pelo método do pó, *Powder Diffraction*, operando nas seguintes condições: Raios-X 40 kV/20 mA; varredura de 5° a 90° 2 θ ; degrau (*step*) de 0,02°. A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada

no software MDI Jade 5, usando a base de dados PDF02 para comparação com o resultado obtido.

4.2.3.4. Análise térmica – TG/DTG/DTA

Amostras de CA e CCA obtidas por combustão no forno mufla nas respectivas temperaturas de operação foram caracterizadas por análise térmica. As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas em relação à massa inicial da amostra. Como a CA e suas respectivas cinzas possuem diferentes composições iniciais, os respectivos dados das curvas em base de suas massas iniciais não podem ser utilizados diretamente para correlacionar suas perdas de massa.

No entanto, uma vez que as composições das amostras calcinadas a 1000°C, em ar, são praticamente as mesmas, as curvas TG, DTG e DTA de cada uma delas são recalculadas em base calcinada, isto é, com base no valor da massa residual final obtida para cada amostra (Mendes, *et al.*, 2017; Cunha, 2012). A expressão que permite a obtenção de valores de massa da amostra em base calcinada é indicada na 4.1.

$$M_c = M_i \times \left(\frac{100}{M_{ci}} \right) \quad (4.1)$$

De modo que, M_i é um valor de massa qualquer da curva TG na base em massa inicial da amostra, M_{ci} é a massa residual final da amostra na base em massa inicial da amostra e M_c é a massa convertida em valor de massa na base em massa calcinada.

Contudo, esta base define valores pouco usuais para comparação de variações de massa, pois admite o valor da massa residual final de cada amostra como 100%, implicando em valores iniciais superiores a este percentual, causando estranheza e dificultando o entendimento dos fenômenos envolvidos.

Por isso, uma nova conversão é realizada, adotando a massa residual de uma das amostras como referência. Para a discussão em questão, foi adotada a massa residual de CA para tal intento. Com isto, uma nova expressão para a conversão é indicada na 4.2.

$$M_{ib} = M_c \times \left(\frac{M_{cib}}{100} \right) \quad (4.2)$$

De modo que, M_{ib} é o valor da massa de uma amostra na base em massa calcinada da referência, M_c é a massa convertida em valor de massa na base em massa calcinada da amostra e M_{cib} é a massa calcinada; residual da amostra de referência.

Estas conversões apresentam um elemento em comum, M_c , de modo que podem ser reunidas em uma única expressão de conversão, caracterizando-se como um fator de conversão, de acordo com a 4.3.

$$M_{ib}=M_i \times \left(\frac{M_{cib}}{M_{ci}} \right) \quad (4.3)$$

4.2.4. Aproveitamento de CCA em CII-F32

4.2.4.1. Análise térmica não convencional (NCDTA)

A análise por NCDTA foi proposta como alternativa a métodos convencionais, como a calorimetria isotérmica, para estudar a hidratação da pasta preparada com CII-F32, ausente de material cimentício suplementar, e de pastas constituídas de CII-F32 e CCA obtidas para as diferentes temperaturas de operação. A razão A/C escolhida foi 0,6, tendo em vista ser inferior ao limite de miscibilidade entre água e cimento (<0,66) e suficientemente elevada para obter elevado grau de hidratação. O material de referência utilizado foi a água destilada.

A preparação das pastas consistiu no acúmulo de água destilada em quantidade adequada em uma embalagem de poliestireno, seguida da adição de massa calculada de CII-F32 para obter a razão A/C=0,6. Os materiais foram misturados manualmente e, em seguida, vedados com tampa de polipropileno dotada de um orifício, através do qual se inseriu um termopar para acompanhamento de variações de temperatura. O sistema foi colocado no interior de um recipiente de isopor com tampa dotada de um orifício, para a passagem do termopar, com o objetivo de modelar um meio semi-adiabático.

O mesmo procedimento foi seguido para a preparação das pastas com adição de CII-F32 e CCA, para os quais se calculou a contribuição percentual de sólidos com o objetivo de preparar amostras de 10%, 20% e 30% de CCA em relação ao total de sólidos. O material de referência adotado foi água destilada. O processo de hidratação foi monitorado computacionalmente em tempo real e ao final do processo suas curvas foram normalizadas.

4.2.4.2. Calorimetria Isotérmica

A fim de acompanhar a hidratação das pastas de CII-F32 por um método convencional e comparar os resultados obtidos na curva de NCDTA, ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados em equipamento *Calmetrix*, modelo I-Cal 2000

HPC *Isothermal Calorimeter*, equipado com dois canais de medição, em temperatura de 26°C.

As pastas foram preparadas a partir da adição de quantidade calculada de CII-F32, à quantidade de água destilada acomodada em um frasco plástico, a fim de manter a razão $A/C=0,6$. Seguiu-se à mistura manual para obter uma massa homogeneizada. O frasco foi vedado com tampa plástica e inserido no interior do porta-amostras do calorímetro.

O mesmo procedimento foi seguido para a preparação das pastas com adição de CII-F32 e CCA, para os quais se calculou a contribuição percentual de sólidos com o objetivo de preparar amostras de 10%, 20% e 30% de CCA em relação ao total de sólidos. O processo de hidratação foi monitorado computacionalmente em tempo real.

4.2.5. Verificação da Pozolanicidade

A verificação da pozolanicidade consistiu na investigação sobre o consumo de hidróxido de cálcio por material pozolânico ao longo do processo de hidratação da pasta de cimento. Este processo foi investigado após 4h e 24h de hidratação, tendo em vista que a formação de fases hidratadas é baixa nas primeiras horas, sendo substancialmente maior após 24h de hidratação.

A preparação das pastas consistiu no acúmulo de água destilada em quantidade adequada em uma embalagem de filme polimérico dotado de *zip lock*, seguida da adição de massa calculada de CII-F32, mantendo a razão $A/C=0,6$. Realizou-se a mistura manual, a eliminação de possíveis bolhas e a vedação da embalagem. O mesmo procedimento foi realizado para a preparação das pastas com adição de CII-F32 e CCA.

Por fim, foram realizadas análises TG e DTG das pastas após 4h e 24h de preparo, utilizando equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600, utilizando ar como gás de arraste.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise preliminar - Investigação das temperaturas de combustão

A Figura 34 apresenta as curvas TG, DTG e DTA da CA. A curva TG (em verde) indica a variação da massa da amostra em termos percentuais, de modo que se pode avaliar a possível ocorrência de três eventos de perda de massa no processo de combustão da CA. Esta avaliação é corroborada pela curva DTG (em azul), revelando três picos referentes à gradientes de perda de massa. A DTA indica a ocorrência de eventos térmicos – um processo endotérmico (próximo de 90°C) e dois picos exotérmico, o primeiro entre 200°C e 450°C e o segundo entre 450°C e 600°C.

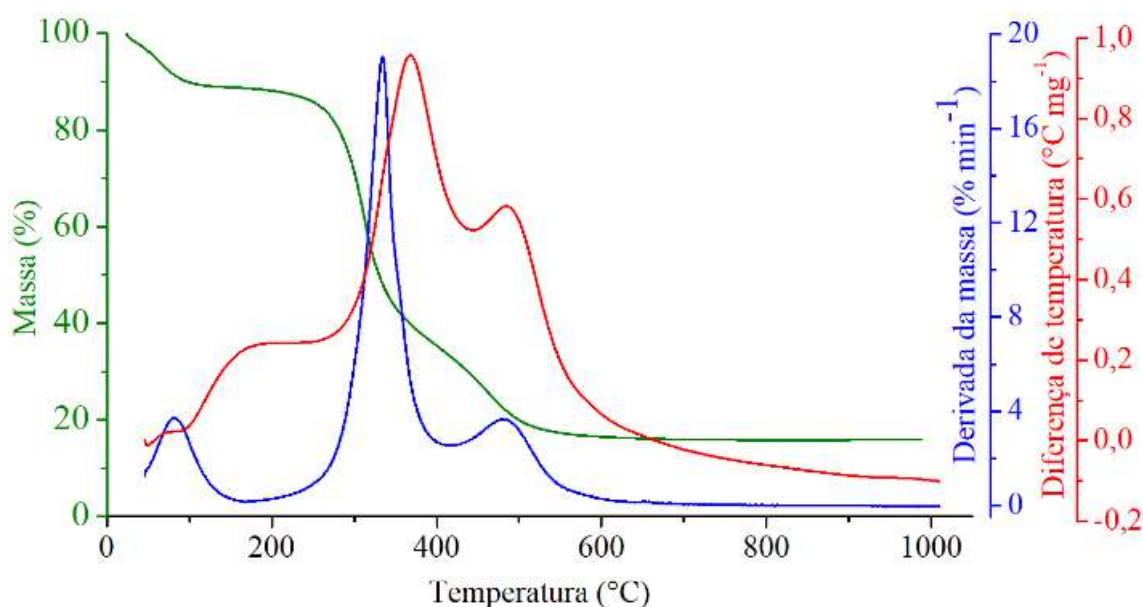


Figura 34. Curvas TG, DTG e DTA obtidas da análise térmica de CA.

Desta forma, o comportamento das curvas TG, DTG e DTA revela perda de massa no início do processo de combustão da CA, com máximo gradiente em torno de 90°C, em um processo endotérmico – com absorção de energia. Este comportamento é atribuído ao processo de evaporação de água livre.

A partir de 200°C, a TG exhibe comportamento decrescente e um pico DTG é observado, com máximo em torno de 325°C. Nesta etapa do processo de combustão, há eliminação de material volátil da CA. Contudo, o pico DTA apresenta um atraso relativo ao pico DTG observado. Isto ocorre porque a DTG registra a perda de material volátil da CA, o qual sofre combustão em seguida, registrada pela DTA.

O terceiro pico DTG ocorre próximo a 475°C e alinhado com o pico DTA, de modo que a perda de massa é consequente da reação exotérmica de combustão de carbono fixo. Verifica-se que as perdas de massa tornam-se negligenciáveis a partir de 600°C, de modo que o material residual consiste basicamente de cinzas.

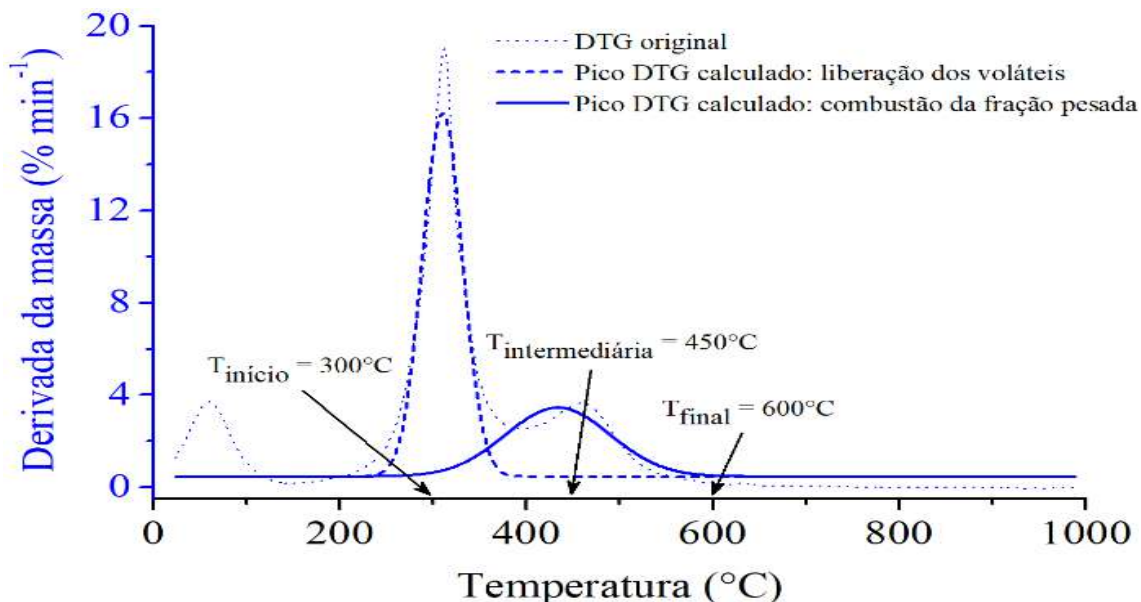


Figura 35. Deconvolução dos picos observados na curva DTG referente à combustão de CA.

A deconvolução dos picos observados na curva DTG está representada na Figura 35 e motivou a seleção dos valores de temperatura de combustão da CA, a fim de investigar os efeitos da presença de carbono fixo na CCA produzida em diferentes temperaturas de operação.

Os valores de temperatura selecionados foram iguais a 300°C, 450°C e 600°C, referentes, respectivamente, ao início, ao máximo gradiente de perda de massa e ao fim do processo de combustão de carbono fixo. Com o objetivo de verificar a presença de sílica cristalina e, portanto, não-reativa na CCA, foi também definido o valor de 900°C para a temperatura de operação.

5.2. Combustão da casca de arroz e obtenção das cinzas

As cinzas produzidas pela combustão da CA no forno mufla resultaram em amostras com cores particulares, conforme identificado na Figura 36. A CCA300 apresentou coloração escura, comum às cinzas dotadas de teores significativos de matéria orgânica. O mesmo padrão de cor foi observado na CCA450 – um indicativo da presença de carbono nestas cinzas.

A CCA600 apresentou coloração acinzentada, sugerindo menores teores de carbono; matéria orgânica em sua composição, enquanto a CCA900 exibiu coloração clara; branca, indicando teores desprezíveis de carbono.



Figura 36. Alteração na cor das cinzas de casca de arroz quando produzidas a partir de diferentes condições de temperatura.

5.3. Caracterização

5.3.1. FRX

A Tabela 13 apresenta os teores dos elementos químicos, revelados por FRX em base de óxidos, para as amostras da CA e da CCA.

Tabela 12. Composição da CA e da CCA revelada pela caracterização por FRX.

	CA	CCA300	CCA450	CCA600	CCA900
SiO ₂ (%)	13,4	22,6	46,9	80,7	91,0
Al ₂ O ₃ (%)	0,9	1,2	1,8	1,0	1,1
K ₂ O (%)	0,9	1,2	2,2	2,4	2,1
P ₂ O ₅ (%)	0,6	0,8	1,5	0,8	0,8
SO ₃ (%)	0,5	0,6	1,0	0,5	0,5
CaO (%)	0,4	0,5	0,8	1,1	1,0
Fe ₂ O ₃ (%)	0,3	0,4	0,6	0,3	0,2
MgO (%)	0,2	0,3	0,4	0,8	0,8
MnO (%)	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4
Cl (%)	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0
ZnO (%)	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Perda ao Fogo (%)	82,3	71,9	44,2	11,9	2,1
Total (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A normalização destes teores foi realizada a partir dos valores de perda ao fogo (PF) de cada amostra, considerando para fins de cálculo a seguinte expressão de conversão ^[101].

$$PF = \left(\frac{m - m_c}{m} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

De modo que, m representa a massa inicial da amostra e m_c representa a massa após calcinação, ambas obtidas da análise térmica através da verificação dos valores na curva TG, em unidades percentuais.

A análise dos valores indicados na tabela para a CA indica um percentual de matéria inorgânica igual a 17,7%, de acordo com a média global estimada, observada na literatura e discutida na seção 3.5. Além disso, a perda ao fogo expõe o percentual de perda de massa no processo de combustão, permitindo estimar a participação da matéria orgânica na composição da CA – 82,3%. Além disso, é possível observar o enriquecimento progressivo das cinzas em SiO_2 , à medida em que a temperatura de operação para produção de CCA aumenta, justificando a coloração branca apresentada pela CCA900 na seção 5.2.

5.3.2. Análise imediata

Uma vez selecionados os valores de temperatura de operação para a combustão, foram determinados os percentuais relativos à perda de massa por evaporação da água livre, liberação do material volátil e combustão do carbono fixo por técnica de análise imediata. A massa residual é referente às cinzas produzidas.

O resultado da análise imediata da CA é representado na Figura 37. A curva vermelha indica o processo de aquecimento da amostra, da temperatura ambiente à 600°C com N_2 como gás de arraste, com isoterma de 60 min nesta temperatura e, em seguida, aquecimento até 1000°C alterando o gás de arraste para ar.

As curvas TG e DTG foram indicadas com a intenção de elucidar com clareza os eventos da decomposição térmica. Sendo assim, é possível identificar perda de massa equivalente a 10,5% da massa inicial da CA nos primeiros 10 min de processo. Como discutido anteriormente, este valor corresponde à perda de água livre por evaporação.

Ao longo da rampa de aquecimento até 600°C, verifica-se perda de massa com velocidade inicial elevada e com gradiente máximo próximo a 15 min de operação e persiste com velocidades progressivamente menores até cessar próximo a 90min de

operação. Este evento representa a liberação de material volátil, equivalente a 60,5% da massa inicial da amostra.

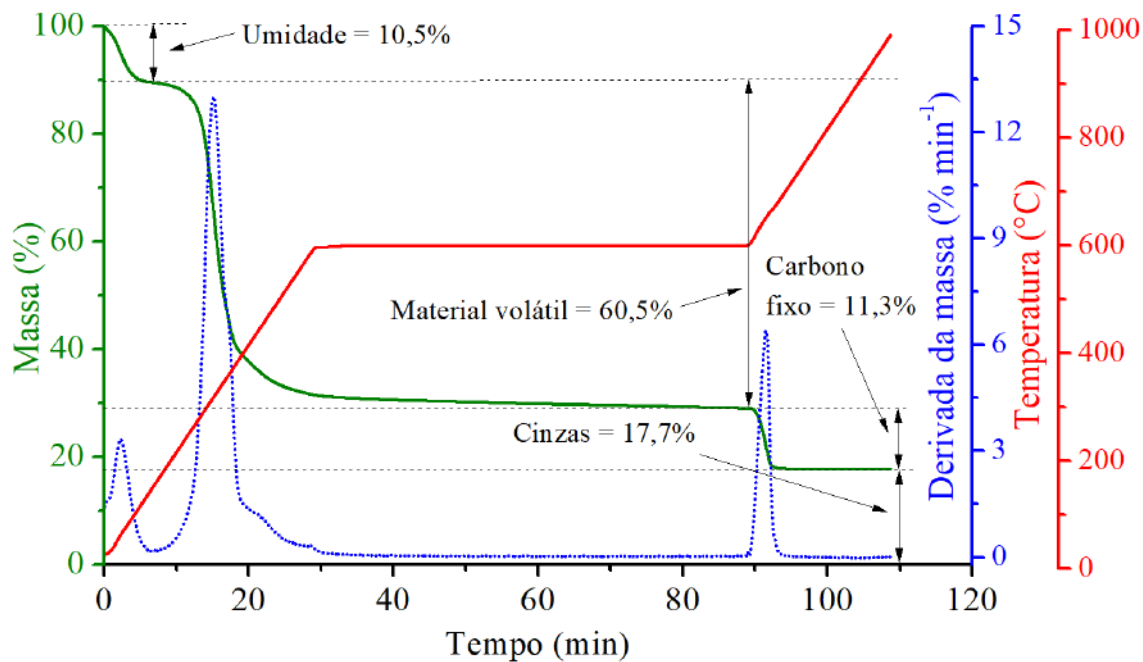


Figura 37. Análise imediata da CA.

Após 90 min de operação, a curva TG indica perda de massa, sustentada pelo pico na curva DTG. Este evento indica perda de 11,3% da massa inicial e é atribuída à fração pesada; ao carbono fixo. Por fim, a massa residual é igual a 17,7% da massa inicial, atribuindo-se este valor às cinzas; aos materiais inorgânicos presentes na CA.

A análise imediata foi repetida para as amostras submetidas ao processamento térmico nos respectivos valores de temperatura de operação. Esses valores foram reunidos na Tabela 12.

Tabela 13. Percentuais relativos à água livre, ao material volátil, carbono fixo e cinzas resultantes da análise imediata de CA e CCA em diferentes temperaturas de operação.

	CA	CCA300	CCA450	CCA600	CCA900
Umidade	10,5	7,8	11,5	7,7	1,1
Material volátil	60,5	36,1	12,6	2,9	0,6
Carbono fixo	11,3	28	20,1	1,3	0,4
Cinzas	17,7	28,1	55,8	88,1	97,9
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

5.3.3. DRX

A caracterização por DRX das amostras de CA, CCA300, CCA450, CCA600 e CCA900 exibiu o perfil representada na Figura 38.

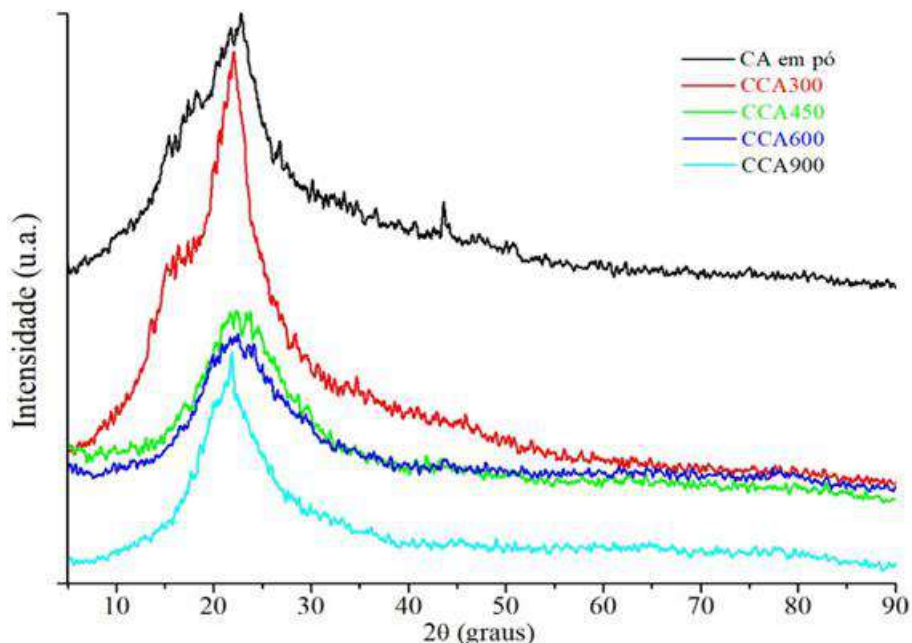


Figura 38. Perfil do DRX de amostras de CA e CCA obtidas a partir de diferentes temperaturas de operação.

Pelos espectros obtidos, fica evidente um pico característico de amostras amorfas e próximo ao valor de $22^\circ 2\theta$. O halo exibido nas curvas torna-se cada vez mais estreito à medida que a temperatura de operação torna-se maior, sugerindo uma tendência à convergência para um pico bem definido e característico de material cristalino.

As amostras de CA e CCA300 apresentaram espectros típicos de materiais amorfos, com uma saliência sutil e um perfil disperso. Apesar dos espectros das amostras de CCA450 e CCA600 também caracterizarem um perfil comum aos materiais amorfos, seus picos apresentaram certa simetria. Por fim, o espectro da CCA900 apresentou também perfil de amostras amorfas, tendo em vista a largura exibida por seu halo, contudo exibiu uma ponta na região superior do seu pico.

Desta forma, a caracterização por DRX revelou a presença de sílica amorfa e, portanto, reativa em todas as amostras de CCA. Além disso, não foi possível identificar a fase cristalina da SiO_2 , a cristobalita, cuja ocorrência é normalmente atribuída a valores de temperatura acima de 800°C .

5.3.4. Análise térmica em base calcinada

A análise térmica da CA e das respectivas amostras de CCA resultou em curvas TG, DTG e DTA para cada uma. No entanto, a comparação entre os resultados obtidos não pôde ser feita diretamente, pois foram obtidos em relação à massa inicial de cada amostra, cada qual com composições iniciais diferentes.

Com isto, efetuou-se a conversão das massas constituintes da curva TG de cada amostra para a base calcinada a 1000°C de cada uma delas, conforme discutido na seção 4.2.3.4. Ao final da conversão, obteve-se um resultado pouco usual para fins de comparação – com valores iniciais superiores a 100%, haja visto que a massa residual; calcinada de cada amostra corresponde a 100% nesta base de cálculo.

Desta forma, procedeu-se à conversão destes valores de massa em base calcinada para a massa calcinada da CA como referência. A partir destas conversões sucessivas, obteve-se o resultado indicado na Figura 39, da qual se percebe que a perda de massa durante a combustão é menor, à medida que a temperatura de operação aumenta.

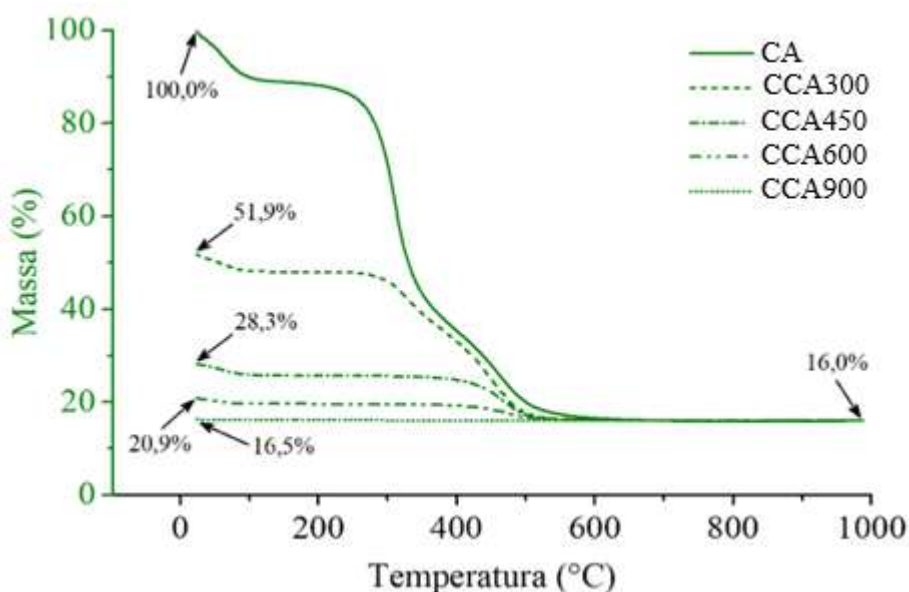


Figura 39. Curvas TG obtidas para CA, CCA300, CCA450, CCA600 e CCA900 na base em massa calcinada de CA.

5.4. Aproveitamento de CCA em CPII-F32

5.4.1. NCDTA

A análise NCDTA permitiu o monitoramento das amostras em tempo real ao longo das primeiras 24h de hidratação. As curvas de NCDTA apresentaram comportamento característico das reações de hidratação, exibindo os estágios típicos envolvidos. A Figura 40 reúne as curvas obtidas no procedimento experimental para o CPII-F32, a CCA450 e CCA600 após normalização. As amostras de CCA300 apresentaram baixa atividade pozolânica, atribuída ao teor de carbono fixo presente, enquanto as CCA900 não foram analisadas.

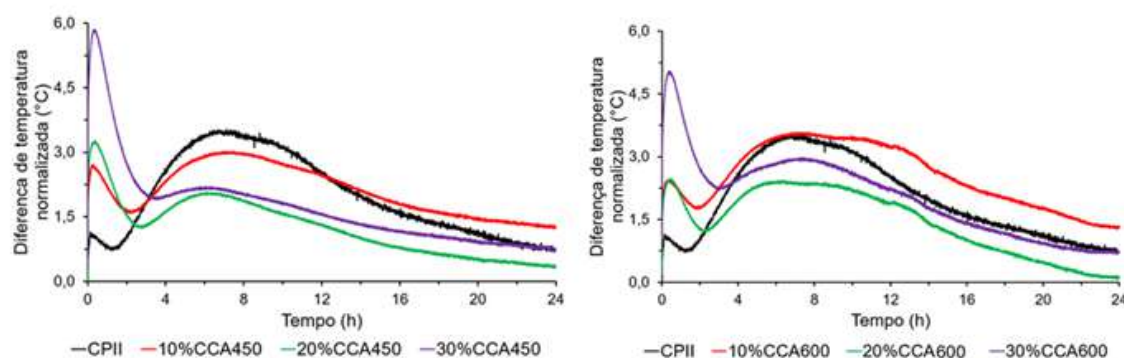


Figura 40. Curvas NCDTA referentes ao CPII-F32, CCA450 e CCA600.

O comportamento das curvas para o estágio de pré-indução permite afirmar que houve maior diferença de temperatura para as curvas relativas à mistura de CPII-F32 com CCA ao longo da primeira hora de hidratação, independentemente da temperatura de operação utilizada para obtenção das cinzas. Observa-se também o aumento da intensidade desta diferença à medida que se aumenta o percentual de substituição por CCA. Este comportamento exhibe a alta atividade pozolânica da CCA.

A cinética da reação de hidratação para este estágio ainda é intensamente discutida, contudo têm-se atribuído à interpretação destes resultados ao efeito de preenchimento (ou efeito *filler*) pela presença física do MCS (Scrivener, *et al.*, 2015), prevendo os seguintes comportamentos decorrentes da substituição do CPII-F32 por MCS, tal como CCA (SCRIVENER, *et al.*, 2015; SURANENI, *et al.*, 2017).

1. A substituição de CPII-F32 por MCS implica na disponibilidade espacial para a formação das fases hidratadas do *clinker*, culminando com a diluição dos grãos de CPII-F32 – Figura 41;

2. A superfície dos grãos de MCS age como sítios de precipitação heterogênea e crescimento de hidratos.

Estas características justificam a evolução da diferença de temperatura observada no período de pré-indução, uma vez que a formação de hidratos ocorre acompanhada de evento exotérmico.

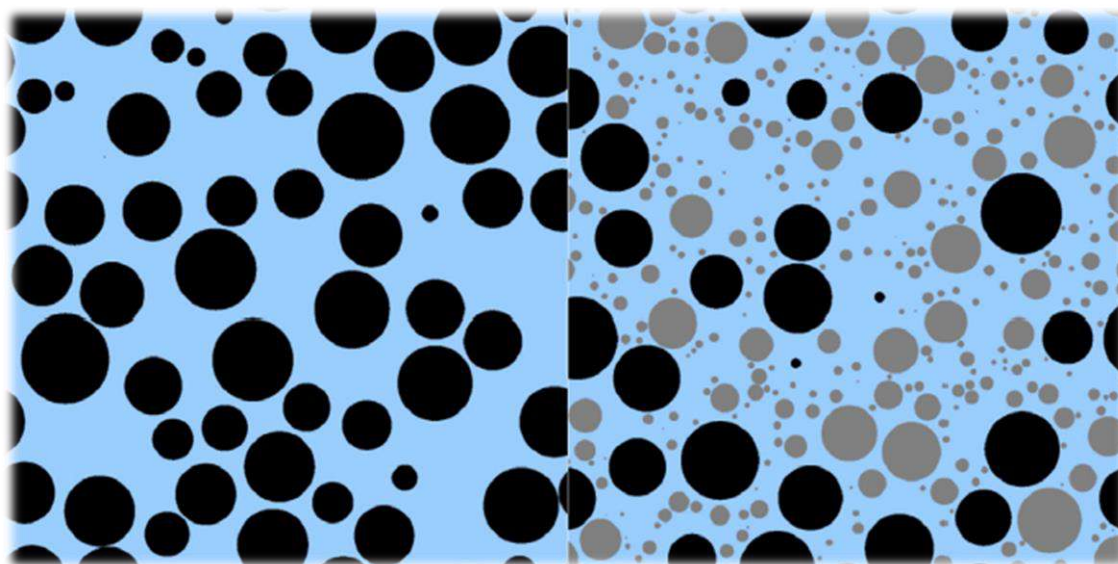


Figura 41. Efeito *filler* observado na substituição de CII-F32 por MCS. **Fonte:** (SCRIVENER, *et al.*, 2015)

Além disso, o período relativo ao estágio de indução é mais longo à medida que se aumenta o percentual de substituição por CCA, caracterizando o retardamento do processo de hidratação. Este retardamento é, normalmente, atribuído à formação de um revestimento de etringita sobre os grãos de *clinker*, reduzindo a taxa de hidratação – evidente nas curvas obtidas no intervalo entre 1h-4h de hidratação.

O fim do período de indução indica o início do período de aceleração, menos intenso nas curvas referentes à CCA, quando comparadas à curva de CII-F32. Isso pode ser atribuído à formação de etringita nas amostras contendo MSC, cujo 1 mol é responsável pelo consumo de 32 mol de água, indisponibilizando-a para os estágios de hidratação seguintes, culminando na redução da taxa de reação no período de aceleração.

A maior taxa de reação no período de aceleração para as amostras contendo CCA foi verificada para 10%CCA, tanto as produzidas a 450°C quanto a 600°C, podendo ser resultado da menor disponibilidade de MCS, o que implica em menor disponibilidade de sítios ativos para o crescimento de fases hidratadas; redução da etringita formada em

relação às demais amostras, indicando maior disponibilidade de água para a ocorrência das reações de hidratação típicas do período de aceleração.

O comportamento verificado para as curvas 20%CCA e 30%CCA, produzidas tanto a 450°C e a 600°C, pode ser justificado pela maior disponibilidade de sítios ativos para a formação das fases hidratadas à medida que se aumenta a disponibilidade de MCS, culminando na maior formação de etringita, o que implica em elevado consumo de água. A redução da disponibilidade de água resulta em menores taxas para as reações de hidratação no período de aceleração. A elevada diferença de temperatura observada nas curvas 30%CCA em relação às curvas 20%CCA pode ser atribuída à intensidade das reações de hidratação no período de pré-indução e formação de fases hidratadas, responsáveis pelo aumento da temperatura do meio reacional e persistente nos estágios seguintes.

Por fim, o período de desaceleração é observado em seguida e caracteriza-se pela redução gradual da taxa de hidratação. Em destaque, verifica-se que, após 12h de hidratação, a amostra 10%CCA450 mantém uma diferença de temperatura superior à do CPII-F32, sugerindo a continuidade das reações de hidratação, ainda que em menor intensidade do que nos estágios anteriores. A amostra 10%CCA600 manteve uma diferença de temperatura superior à da amostra CII-F32 ao longo de todo o processo de hidratação, indicando ainda um estágio intermediário no intervalo de 9h-14h do início da hidratação, no qual houve registro de elevação da diferença de temperatura.

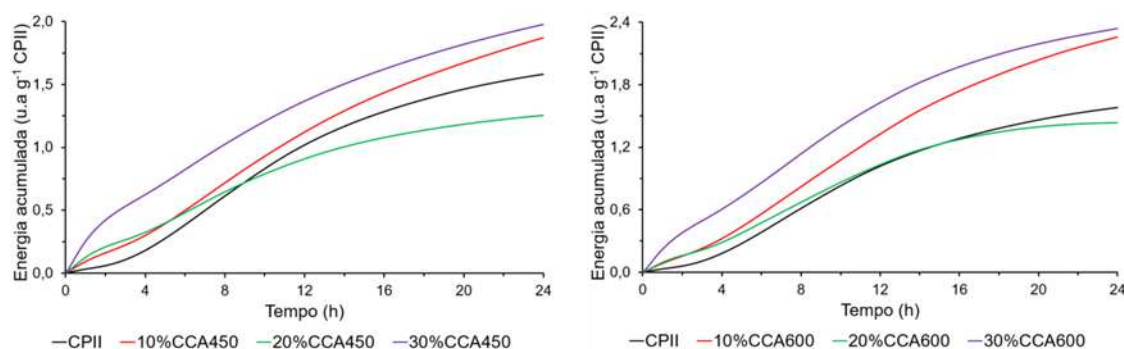


Figura 42. Energia acumulada nas reações de hidratação das amostras de CCA obtidas a 450°C e 600°C.

A Figura 42 reúne os gráficos obtidos da integração das curvas NCDTA normalizadas, proporcional à energia térmica acumulada pelas reações de hidratação. A análise do comportamento das curvas permite inferir que as amostras de 30%CCA apresentam a maior atividade pozolânica, sendo as cinzas produzidas a 600°C dotadas de maior atividade.

Vale ressaltar que o comportamento das curvas relativas às amostras de 10% e 20% de CCA sugere haver uma janela de operação para a qual o aumento do valor do percentual de CCA implica em maior formação da camada de etringita e menor disponibilidade de água para as reações de C_3S e C_2S até um limite para o qual a temperatura do meio reacional é suficientemente elevada para a ocorrência da desorganização da camada de etringita e permitir a ocorrência das reações de hidratação de C_3S e C_2S . Sendo assim, pode-se discutir a existência de um controle cinético do processo de hidratação com base no percentual de CCA, regulado ora pela disponibilidade de água e ora pela temperatura do meio reacional.

5.4.2. Calorimetria Isotérmica

A análise por calorimetria isotérmica permitiu o monitoramento das reações em tempo real mantendo o sistema e a vizinhança em temperatura constante. A técnica foi utilizada para estudar a hidratação do CII-F32, e das amostras 10%CCA300, 10%CCA450, 20%CCA450, 30%CCA450, 10%CCA600, 20%CCA600 e 30%CCA600.

A curva de hidratação do CII-F32 exibiu comportamento típico, indicando os estágios de pré-indução, indução, aceleração e desaceleração. Verificou-se o fim do período de indução após cerca de 1,6h de hidratação e o fim do período de aceleração após 8,1h. Após 24h, a energia acumulada foi igual a 162,7J/g de CII-F32, de acordo com a Figura 43.

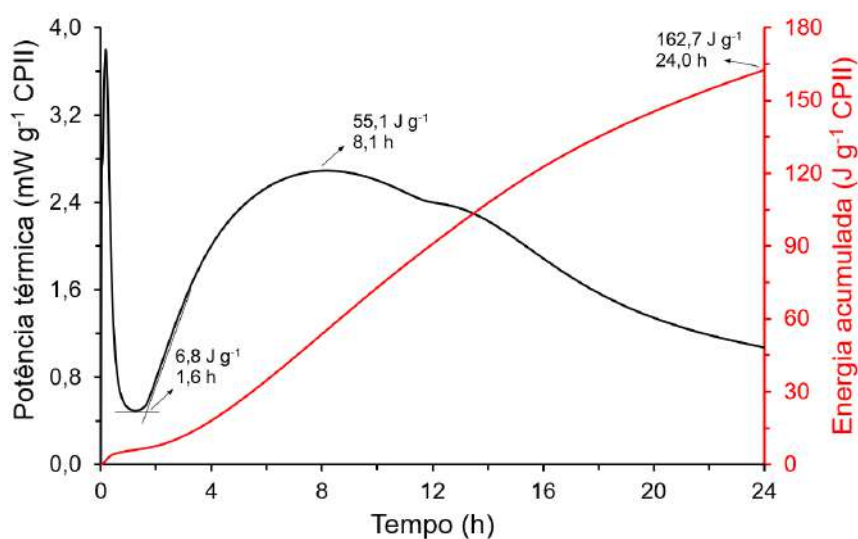


Figura 43. Resultado da calorimetria isotérmica para o CII-F32.

A curva obtida para a amostra 10%CCA300 exibiu o comportamento indicado na Figura 44, exibindo intensa taxa de energia térmica imediatamente após o contato da amostra com a água e decréscimo súbito desta taxa logo em seguida. Este resultado está em concordância com a indicação do carbono como barreira física e química ao processo de hidratação. A curva de energia acumulada para 10%CCA300 confirma a ausência de atividade pozolânica das cinzas obtidas a 300°C (Figura 45).

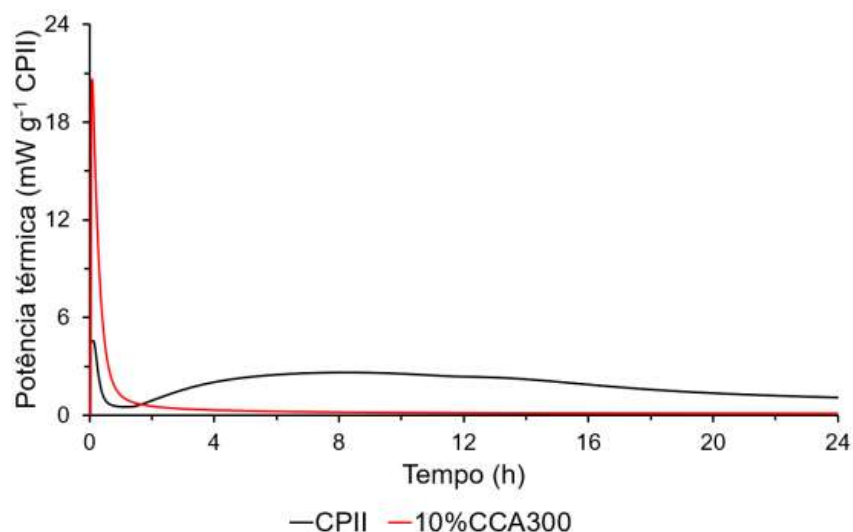


Figura 44. Resultado da calorimetria isotérmica para 10%CCA300.

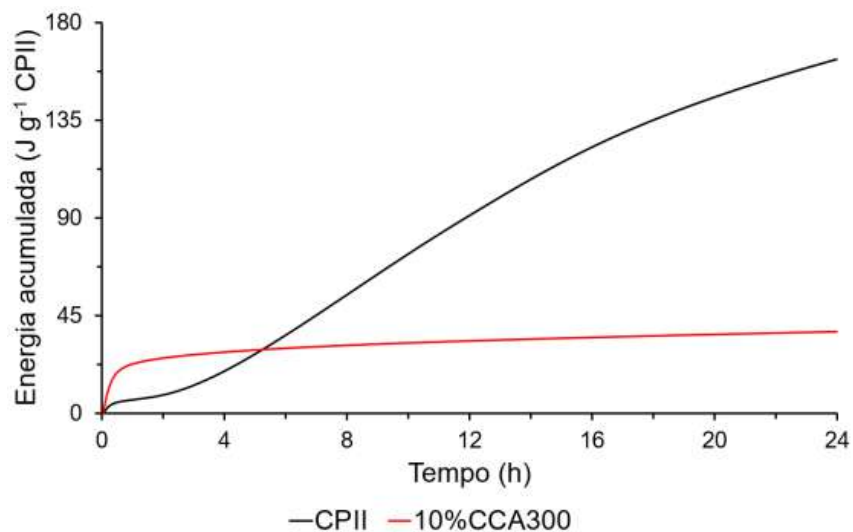


Figura 45. Evolução da energia acumulada para 10%CCA300.

A CCA450 apresentou os resultados reunidos nas Figuras 46 e 47. O aumento da taxa de energia térmica com o aumento do percentual de substituição da CCA450 fica evidente nas curvas obtidas. Portanto, a atividade pozolânica aumenta com o aumento da substituição do CPlI-F32 por CCA450 – verificação em concordância com o gráfico de energia acumulada.

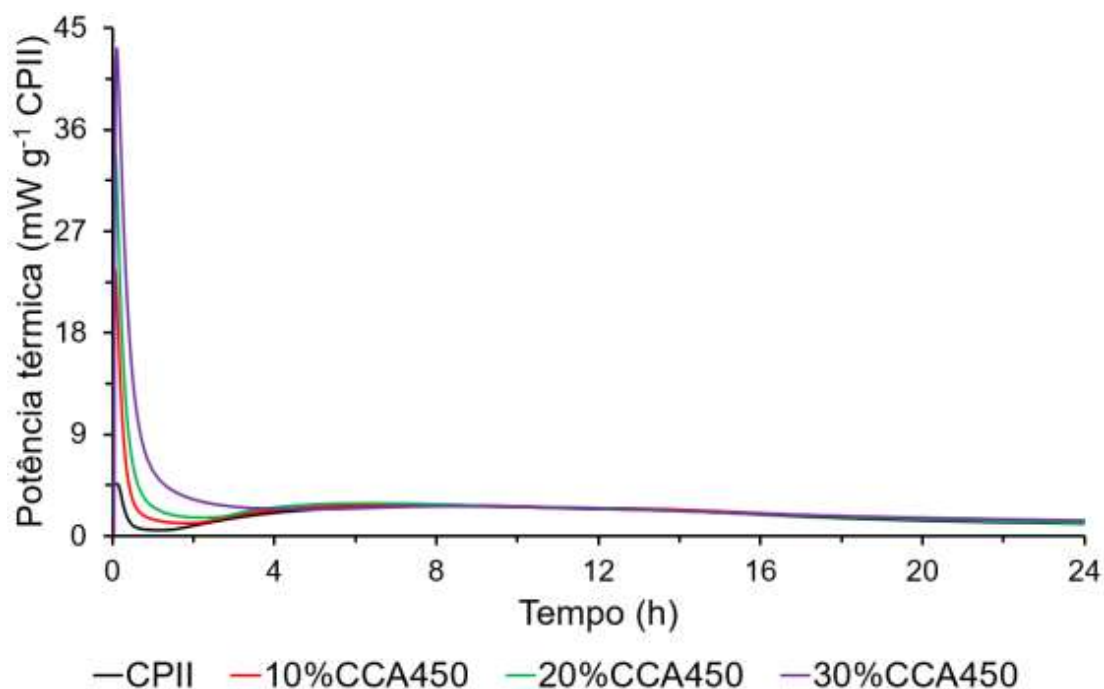


Figura 46. Resultado da calorimetria isotérmica para 10%, 20% e 30% de CCA450.

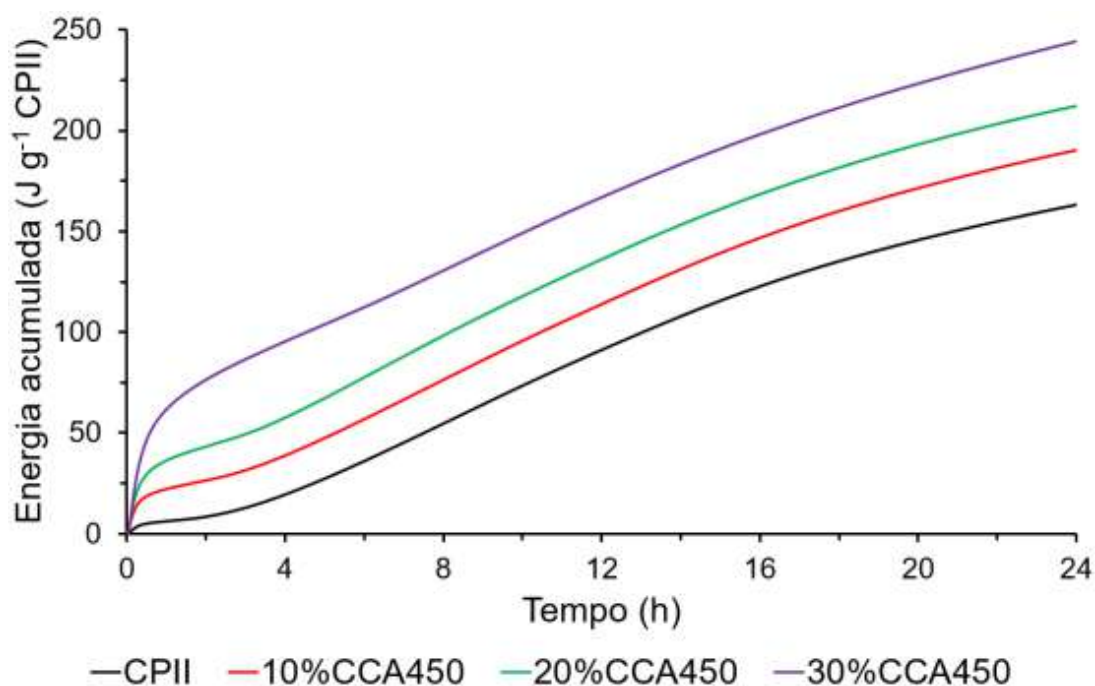


Figura 47. Evolução da energia acumulada para 10%, 20% e 30% de CCA450.

A CCA600 apresentou os resultados reunidos nas Figuras 48 e 49. Analogamente aos resultados obtidos para a CCA450, verificou-se o aumento da taxa de energia térmica com o aumento do percentual de substituição da CCA600. Dessa forma, a atividade pozolânica aumenta com o aumento da substituição do CPlI-F32 por CCA600 – verificação também em concordância com o gráfico de energia acumulada.

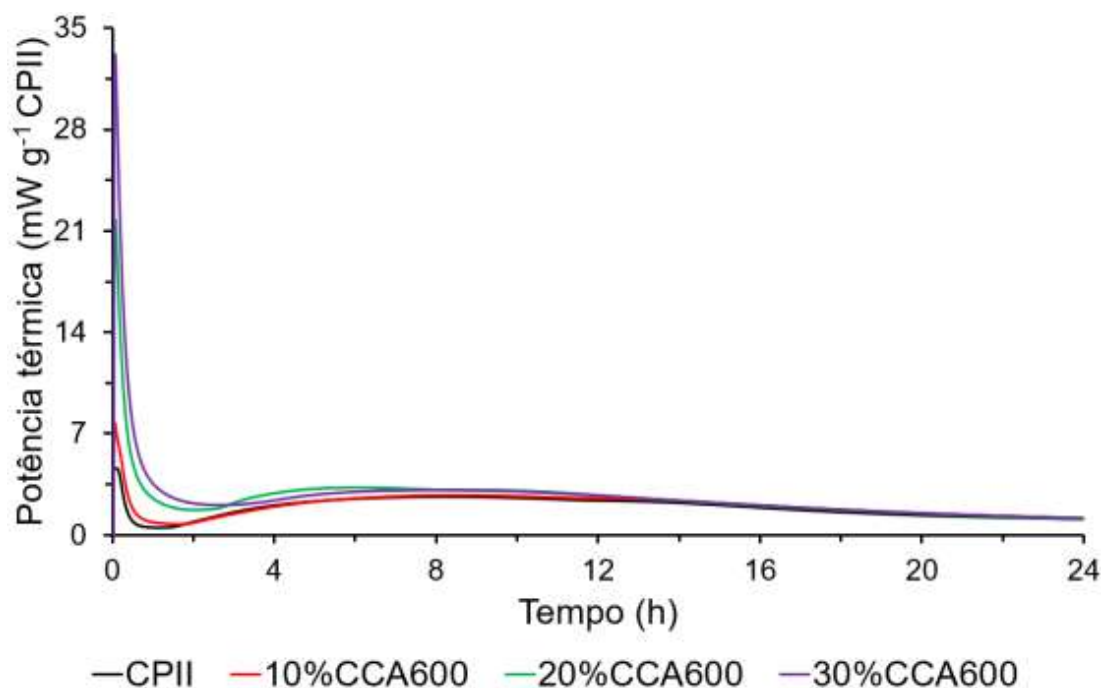


Figura 48. Resultado da calorimetria isotérmica para 10%, 20% e 30% de CCA600.

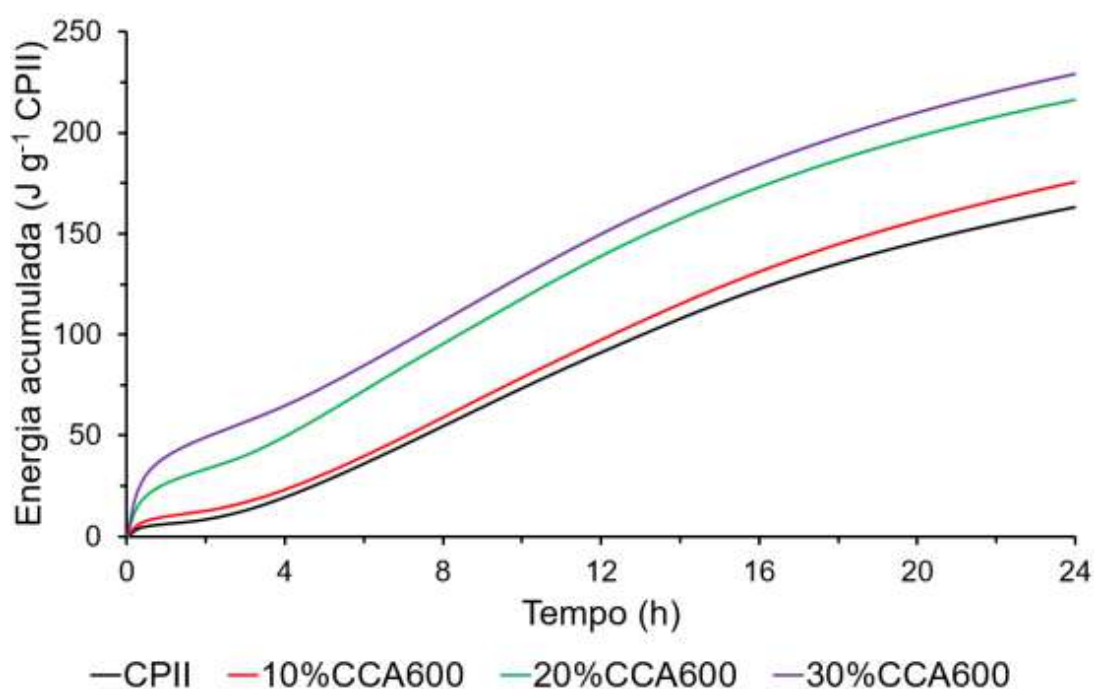


Figura 49. Evolução da energia acumulada para 10%, 20% e 30% de CCA600.

Por fim, verificou-se que a 10%CCA300 não apresentou atividade pozolânica, tendo em vista o seu teor de carbono fixo – barreira física e química ao processo de hidratação. As amostras obtidas às temperaturas de operação superiores a 300°C apresentaram elevada atividade pozolânica, com destaque para as amostras com elevados percentuais de substituição. A evolução da energia acumulada para estas amostras confirma este resultado e indica que 30%CCA450 exibiu maior atividade pozolânica (Figura 50).

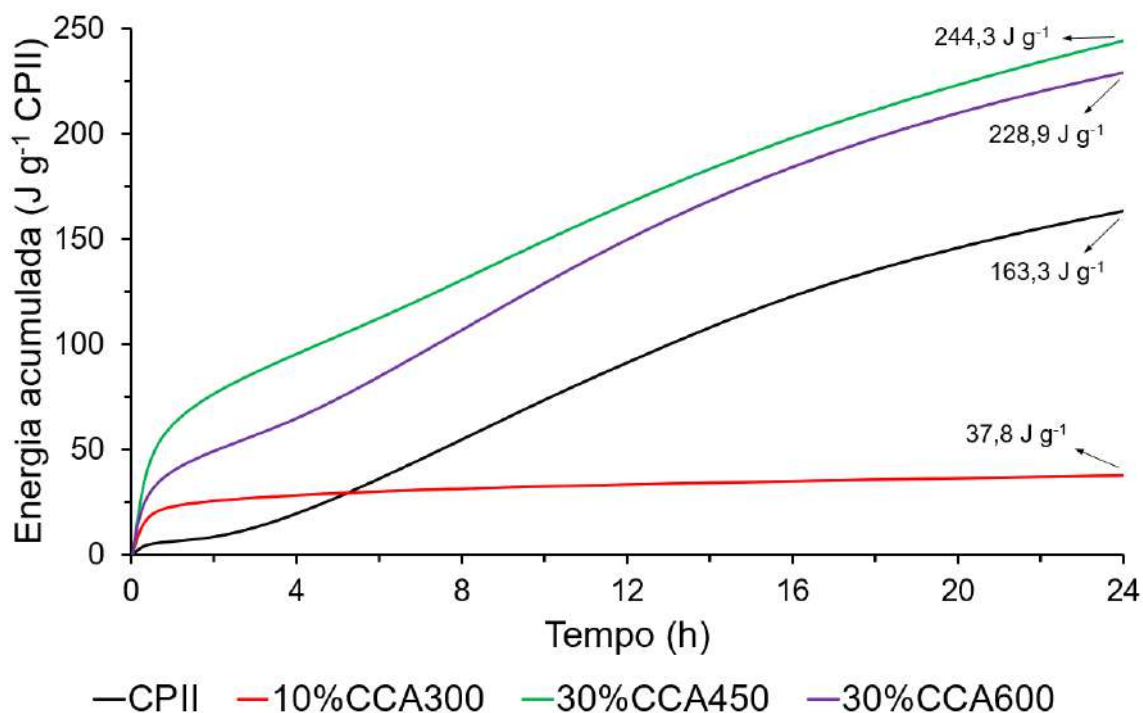


Figura 50. Comparação das curvas de evolução de energia acumulada para CII-F32, 10%CCA300, 30%CCA450 e 30%CCA600.

5.5. Verificação da Pozolanicidade

As curvas DTG resultantes da análise termogravimétrica das pastas obtidas nas primeiras 4h e 24h de hidratação do CII-F32 foram reunidas na Figura 51. A ampliação para o intervalo de 300°C-500°C foi realizado com o objetivo de observar a decomposição do hidróxido de cálcio – entre 350°C-450°C. Com base no comportamento das curvas DTG, é possível observar que houve reduzida perda de massa pela desidroxilação de Ca(OH)_2 nas primeiras 4h de hidratação e consumo elevado desta espécie química após 24h.

A comparação deste resultado com o comportamento da curva DTG da hidratação das pastas de 30%CCA600 (Figuras 52 e 53) permite avaliar que o consumo de Ca(OH)_2 ocorreu após 4h e 24h de hidratação.

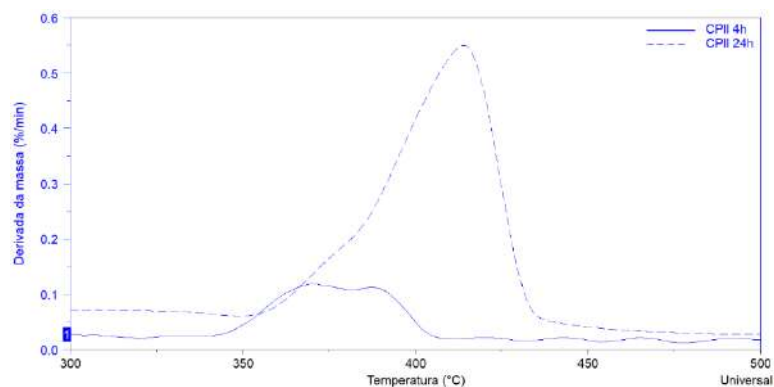


Figura 51. Ampliação da curva DTG obtida na análise termogravimétrica das pastas de CPlI-F32 com 4h e 24h de hidratação.

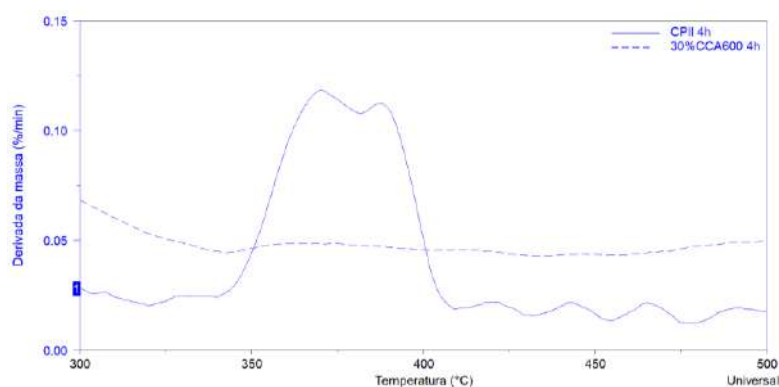


Figura 53. Avaliação da atividade pozolânica da amostra 30%CCA600 nas primeiras 4h de hidratação.

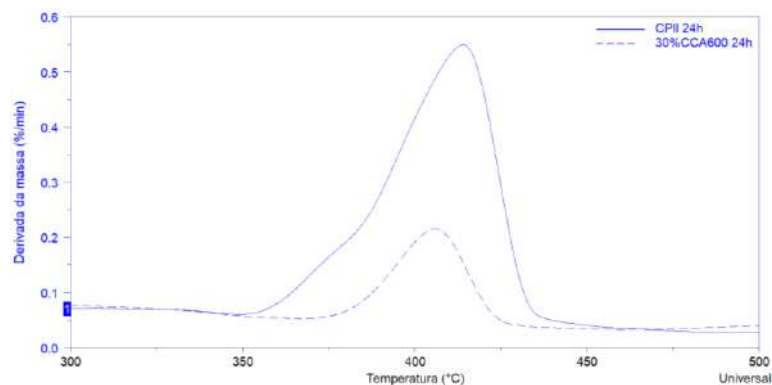


Figura 52. Avaliação da atividade pozolânica da amostra 30%CCA600 nas primeiras 24h de hidratação.

Desta forma, a comparação dos resultados obtidos para o consumo de Ca(OH)_2 para as amostras 10%CCA450, 20%CCA450 e 30%CCA450 (Figura 54) indicam que este aumenta à medida que se eleva o percentual de substituição de CPII-F32 por CCA. Além disso, este consumo é maior após 24h de hidratação. Comportamento análogo é verificado nas curvas de consumo de Ca(OH)_2 para as amostras 10%CCA600, 20%CCA600 e 30%CCA600 indicadas na Figura 55.

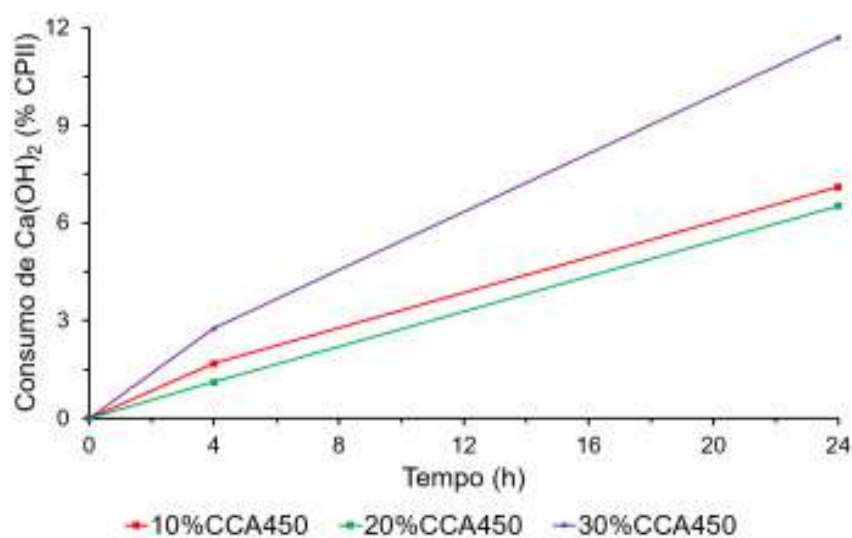


Figura 55. Resultados do consumo de hidróxido de cálcio para diferentes percentuais de CCA450.

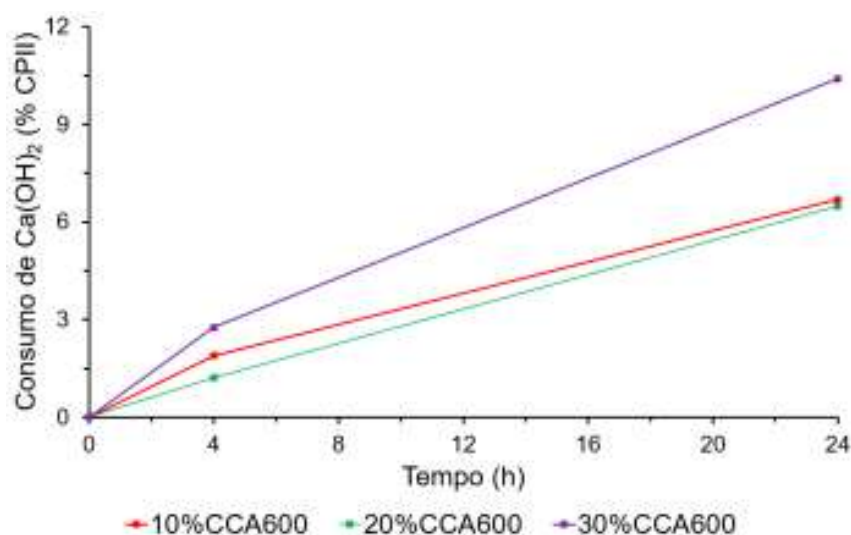


Figura 54. Resultados do consumo de hidróxido de cálcio para diferentes percentuais de CCA600.

O consumo de hidróxido de cálcio é um indício de atividade pozolânica, de modo que estes resultados verificaram a pozolanicidade das amostras de CCA obtidas por combustão da CA para as temperaturas de operação iguais a 450°C e 600°C. Esta atividade é maior para as amostras com percentual de 30% de substituição (Figura 56), que apresentaram consumo de Ca(OH)_2 maior, e menor para as amostras com percentual de 20% de substituição, que apresentaram consumo de Ca(OH)_2 menor, reforçando a discussão dos resultados obtidos por NCDTA sobre o controle cinético do processo de hidratação com base no percentual de CCA

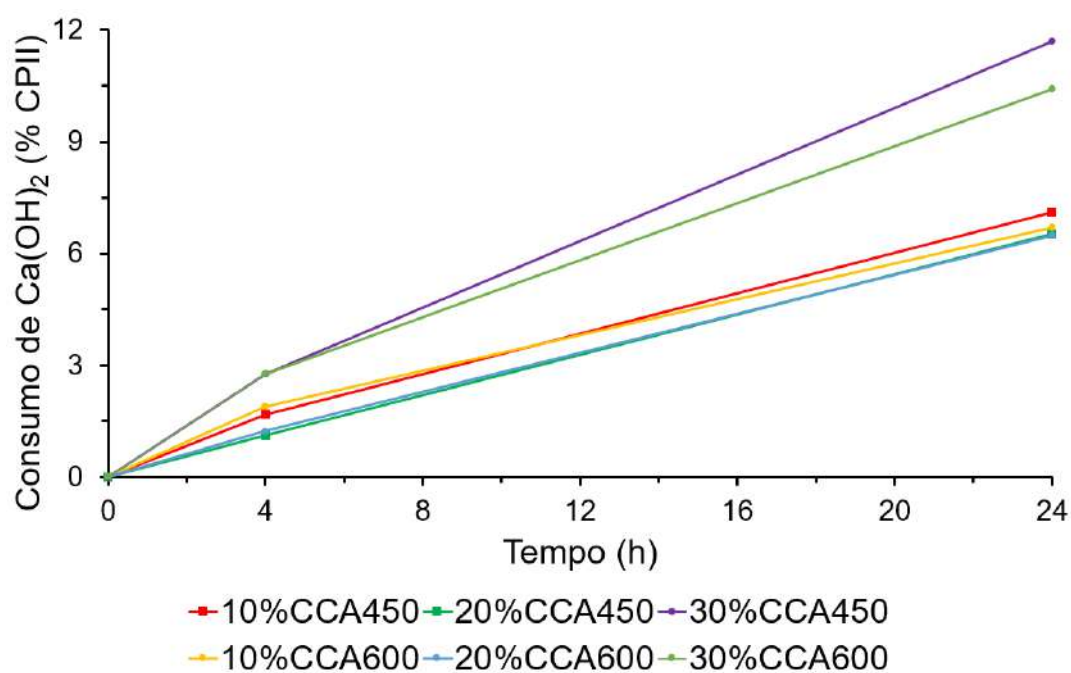


Figura 56. Consumo de hidróxido de cálcio para diferentes percentuais de substituição de CCA450 e CCA600.

6. CONCLUSÕES

A análise térmica, através das curvas TG, DTG e DTA, permitiu a identificação dos eventos existentes na queima da CA em atmosfera oxidante, de modo que foram reveladas perda de água livre, liberação de material volátil, combustão de carbono fixo, até a obtenção de cinzas residuais.

A deconvolução dos picos da DTG foi o procedimento adotado para definir as temperaturas de operação e estas foram definidas iguais a 300°C, 450°C, 600°C e 900°C, com a finalidade de estudar a influência do teor de carbono fixo na massa residual obtida da combustão da CA e a avaliação por DRX da possível formação de cristobalita; não-reativa à temperatura de operação igual a 900°C.

Os resultados obtidos da combustão da CA permitiram relacionar a cor das cinzas obtidas com o teor de carbono fixo presente, sugerindo sua progressiva redução com o aumento da temperatura de operação e o progressivo enriquecimento das cinzas em sílica.

A caracterização por FRX confirmou a observação anterior, pois revelou que o teor de SiO₂ nas cinzas aumentou, sendo igual a 17,7% na CA e 91,0% na CCA900. A progressiva diminuição do carbono fixo com o aumento da temperatura de operação também foi constatada por análise imediata. Esta verificação foi importante, pois a presença de carbono representa uma barreira física e química às reações de hidratação do CPII-F32.

Os resultados da análise por DRX revelaram que todas as amostras eram amorfas, não tendo ocorrido a formação de cristobalita à temperatura de operação igual a 900°C. No entanto, o perfil dos espectros tornou-se menos amorfo à medida que a temperatura de operação para a produção da amostra aumentou, exibindo uma tendência à convergência para um pico bem definido e típico de materiais cristalinos para valores de temperatura acima de 900°C.

A investigação sobre a hidratação do CPII-F32 dotado de CCA como MCS resultou na constatação de que as cinzas obtidas à 600°C e com percentual de substituição igual a 30% exibiram os melhores resultados de atividade pozolânica em análise por NCDTA. Esta análise indicou também resultados de atividade pozolânica melhores para 10%CCA do que 20%CCA, sugerindo a necessidade de uma avaliação mais aprofundada sobre a cinética de hidratação.

A calorimetria isotérmica confirmou a ausência de atividade pozolânica da CCA300, corroborando a afirmação de que o carbono é uma barreira física e química à hidratação. No entanto, revelou desvios dos resultados obtidos por NCDTA atribuindo maior atividade pozolânica à amostra de 30%CCA450, indicando que a atividade pozolânica é diretamente proporcional ao percentual de substituição.

A verificação da pozolanicidade pela análise por termogravimetria do consumo de Ca(OH)_2 confirmou os resultados obtidos por NCDTA, indicando maior atividade para as amostras com percentual de substituição igual a 30% e menor atividade para as amostras com percentual de substituição igual a 20%. Contudo, as amostras obtidas à 450°C apresentaram resultados melhores para 24h de hidratação do que as obtidas à 600°C.

Referências

- Abdul-Wahab S. A. [et al.]** Impact of Addition of Oil-based Mud on Carbon Dioxide Emissions in a Cement Plant // *Journal of Cleaner Production*. - 2016. - Vol. 112. - pp. 4214-4225.
- Amde M., Liu J. e Pang L.** Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review // *Environmental Science & Technology*. - 2015. - Vol. 49. - pp. 12611-12627.
- Anastas Paul e Eghbali Nicolas** Green Chemistry: Principles and Practice // *Chemical Society Review*. - 2009. - Vol. 39. - pp. 301-312.
- Anastas Paul T** Fundamental Changes to EPA's Research Enterprise // *Environmental Science & Technology*. - 2012. - Vol. 46. - pp. 580-586.
- Antiohos S. K., Papadakis V. G. e Tsimas S.** Rice Husk Ash (RHA) Effectiveness in Cement and Concrete as a Function of Reactive Silica and Fineness // *Cement and Concrete Research*. - 2014. - Vols. 61-62. - pp. 20-27.
- ASTM C125** Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates. - 2018.
- ASTM C219** Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement. - 2014.
- Bayrakal S.** The U.S. Pollution Prevention Act: A Policy Implementation Analysis // *The Social Science Journal*. - 2006. - Vol. 43. - pp. 127-145.
- Brown M. E.** Introduction to Thermal Analysis [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 2004. - 2nd.
- Brundtland G. H.** Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future - 1987.
- Bye G.** Portland Cement. - London : ICE Publishing, 2011. - 3rd.
- Bye Gerry** Portland Cement - [s.l.] : ICE Publishing, 2011. - 3ª Ed..
- Chabannes M. [et al.]** Lime Hemp and Rice Husk-based Concretes for Building Envelopes. - 2018.
- Chandrasekhar S. [et al.]** Review Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk - an Overview // *Journal of Material Science*. - 2003. - Vol. 38. - pp. 3159-3168.
- Chandrasekhar S., Pramada P. N. e Majeed J.** Effect of Calcination Temperature and Heating Rate on the Optical Properties and Reactivity of Rice Husk Ash // *Journal of Material Science*. - 2006. - Vol. 41. - pp. 7926-7933.
- Cordeiro G. C.** Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Minerais em Concreto. - Rio de Janeiro : [s.n.], Abril de 2006. - p. 445.
- Cordeiro L. N. P., Masuero A. B. e Dal Molin D. C. C.** Análise do Potencial Pozolânico da Cinza da Casca de Arroz (CCA) Através da Técnica de Refinamento de Rietveld // *Revista Matéria*. - 2014. - pp. 150-158.
- Cunha A. C.** Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade FCC como Material Pozolânico // Tese. - 2012.
- Dias B. L. N., Oliveira D. F. e Anjos M. J.** A Utilização e a Relevância Multidisciplinar da Fluorescência de Raios-X // *Revista Brasileira de Ensino de Física*. - 2017. - Vol. 39. - pp. e-43081-e-43086.
- Dweck J. [et al.]** A Comparative Study of Hydration Kinetics of Different Cements by Thermogravimetry on Calcined Mass Basis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2017. - Vol. 128. - pp. 1335-1342.
- Encyclopedia Britannica** Lighthouse. - 2018.

Foletto E. L. [et al.] Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz // Química Nova. - 2005. - Vol. 28. - pp. 1055-1060.

Gusano D. G. [et al.] Life Cycle Assessment of the Spanish Cement Industry: Implementation of Environmental-Friendly Solutions // Clean Technologies and Environmental Policy. - 2015. - Vol. 17. - pp. 59-73.

Haines P. J. [et al.] Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2002.

Jauberthie R. [et al.] Origin of the Pozzolanic Effect of Rice Husks // Construction and Building Materials. - 2000. - Vol. 14. - pp. 419-423.

Keating M. The Earth Summit's Agenda for Change - 1992.

Lenardão E. J. [et al.] "Green Chemistry" - Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa // Química Nova. - 2003. - Vol. 26. - pp. 123-129.

Mackinnon Lawrence J. D. Industry Report - Commentary // Industrial Biotechnology. - December de 2011.

Mboya H. A. [et al.] Measurement of Pozzolanic Activity Index of Scoria, Pumice, and Rice Husk Ash as Potential Supplementary Cementitious Materials for Portland Cement // Advances in Civil Engineering. - 2017.

Meade R. K. Portland Cement. It's Composition, Raw Materials, Manufacture, Testing and Analysis - [s.l.] : The Chemical Publishing Company, 1926. - 3rd.

Mendes M. V. [et al.] Caracterização e Combustão da Casca de Arroz Visando a Produção de Material Pozolânico // VIII Simpósio de Análise Térmica. - 2017.

Munshi P. e Bhaduri S. Supercritical CO₂: a twenty-first century solvent for the chemical industry // Current Science. - 2009. - Vol. 97. - pp. 63-72.

Neves Junior A. [et al.] Early Stages Hydration of High Initial Strength Portland Cement - Part I. Thermogravimetric Analysis on Calcined Mass Basis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2012. - Vol. 108. - pp. 725-731.

Neves Junior A. [et al.] Early Stages Hydration of High Initial Strength Portland Cement - Part II NCDTA and Vicat Analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2013. - Vol. 113. - pp. 659-665.

Poliakoff M. e Licence P. Supercritical fluids: green solvents for green chemistry? // Philosophical Transactions Royal Society A. - 2015. - Vol. 373.

Prefeitura Municipal de Camaquã IBGE [Online] // <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/camaqua/historico>. - 2018.

Reid H. The Science and Art of the Manufacture of Portland Cement. - London : [s.n.], 1877.

Ruan S. e Unluer C. Comparative Life Cycle Assessment of Reactive MgO and Portland Cement Production // Journal of Cleaner Production. - 2016. - Vol. 137. - pp. 258-273.

Sanderson K. It's not easy being green // Nature. - [s.l.] : Macmillan Publishers Limited, 2011. - Vol. 469.

Scrivener K. L., Juilland P. e Monteiro P. J. M. Advances in Understanding Hydration of Portland Cement // Cement and Concrete Research. - 2015.

Shonnard D. R. [et al.] US EPA/Academia Collaboration for a Green Engineering Textbook for Chemical Engineering // Clean Technologies and Environmental Policy. - 2003. - Vol. 5. - pp. 226-231.

Skoog D. A., Holler F. J. e Crouch S. R. Princípios de Análise Instrumental. - 2009. - 6ª Ed.. - 1056.

Suraneni P. e Weiss J. Examining the Pozzolanicity of Supplementary Cementitious Materials Using Isothermal Calorimetry and Thermogravimetric Analysis // Cement and Concrete Composites. - 2017.

Tang S. L. Y., Smith R. L. e Poliakoff M. Principles of Green Chemistry: PRODUCTIVELY // Green Chemistry. - 2005. - Vol. 7. - pp. 761-762.

United Nations Declaração de Princípios sobre Florestas - Rio de Janeiro : [s.n.], 1992.

United Nations <http://www.un.org/geninfo/bp/enviro.html> [Online] // United Nations. - 04 de 06 de 2018.

United Nations Report of the United Nations Conference on the Human Environment / United Nations. - 1972.

Van V. T. A. [et al.] Rice Husk Ash as Both Pozzolanitic Admixture and Internal Curing Agent in Ultra-High Performance Concrete // Cement & Concrete Composites. - 2014. - Vol. 53. - pp. 270-278.

Wagner Matthias Thermal Analysis in Practice - Fundamental Aspects - [s.l.] : Hanser, 2018.