

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Misturas Cinza Volante, Cal de Carbureto e Cloreto de Sódio:
Comportamento da Resistência à Compressão Simples, Durabilidade e
Lixiviação em Coluna

Rodrigo Beck Saldanha

Porto Alegre

2018

Rodrigo Beck Saldanha

**MISTURAS CINZA VOLANTE, CAL DE CARBURETO E
CLORETO DE SÓDIO: COMPORTAMENTO DA
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES, DURABILIDADE
E LIXIVIAÇÃO EM COLUNA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia
Orientação: Prof. Ph.D. Nilo Cesar Consoli e Prof. Dra. Cecília Gravina da Rocha.

Porto Alegre

2018

RODRIGO BECK SALDANHA

**MISTURAS CINZA VOLANTE, CAL DE CARBURETO E
CLORETO DE SÓDIO: COMPORTAMENTO DA
RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES, DURABILIDADE
E LIXIVIAÇÃO EM COLUNA**

Esta tese de doutorado foi julgada aprovada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Geotecnia e Meio-Ambiente, em sua forma final pelos professores orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

04 de Julho de 2018.

Prof. Nilo Cesar Consoli

Ph. D. Concordia University, Canadá
Orientador

Cecília Gravina da Rocha

Dra. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil
Orientadora

Prof. Nilo Cesar Consoli

Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Anand Puppala

Ph.D. University of Louisiana, USA

Prof. Nuno Cristelo

Ph.D. University of Newcastle, UK

Prof. Tiago Miranda

Dr. Universidade do Minho, Portugal

Prof. Lucas Festugato

Dr. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Dedico este trabalho à família, base de tudo que move a
minha vida e as minhas conquistas.
Minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, a primeira, aquela onde a gente nasce. Minha mãe, Letícia Saldanha, por ter deixado o seu legado vivo aqui comigo. Ao meu pai, Saldanha, que representa o esteio da nossa família. Minhas irmãs, Patrícia e Simone, que tenho muito amor, pelo incentivo, companhia para “as sempre as sextas” e pelas pessoas que vocês são.

Agradeço a minha família, minha esposa Juliana, com quem divido o fruto do nosso amor, o Fernando. Nada pode ser mais sincero do que amor entre pais e filhos, agradeço a tudo por colocar essa "criaturinha" na minha vida.

Agradeço ao Nilo Consoli por me proporcionar essa qualificação que engrandece a minha mente, mas principalmente a minha alma. Muito obrigado!

A todos os professores do PPGEC da UFRGS, que com conhecimento e dedicação me proporcionaram momentos preciosos de aprendizado. Muito obrigado!

A todos os meus queridos colegas de Doutorado e do LEGG/ENVIRONGEO. Foi lá em 2007 que tudo começou com a iniciação científica. Nesta época conheci o Lucas Festugato, amizade que cativo até hoje e outros tantos que conheci ao longo dos anos: Carina, Sergio, Isadora, Marina, Daniel, Mariana, João... Em especial ao meu bolsista e hoje mestrando HUGO que me auxiliou nesta pesquisa e na confecção de artigos.

Agradecimento especial a CIENTEC que me acolheu para a realização dos meus ensaios, principalmente o Eduardo Mallmann com quem tive uma ótima convivência e pude aprender muito sobre cinzas e reações pozolânicas, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço ao Professor Krishna Reddy que me acolheu no meu doutorado sanduíche em Chicago na University of Illinois at Chicago e com ele aprendi muito mais do que imaginava. Assim como, os amigos e colegas que fiz lá: Girish, Raksha, Archana, Jyoti, Adan e Rafael.

À CAPES e ao CNPq pelo auxílio proporcionado com a bolsa de estudos que possibilitou minha total dedicação aos estudos e ao desenvolvimento desta pesquisa.

Muito obrigado!

RESUMO

SALDANHA, RODRIGO BECK. **Misturas Cinza Volante, Cal de Carbureto e Cloreto de Sódio: Comportamento da Resistência à Compressão Simples, Durabilidade e Lixiviação em Coluna.** 2018. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A grande questão de alinhar progresso, crescimento, infraestrutura, demandas, consumo com sustentabilidade em um mundo com crescimento populacional exponencial ainda é um grande desafio para todos. Neste sentido, o desenvolvimento e utilização de novas técnicas e materiais que tenham a preocupação com a questão ambiental podem contribuir para um desenvolvimento mais sustentável nos processos construtivos. Sendo assim, o reaproveitamento de resíduos tornou-se uma alternativa eficaz para o desenvolvimento da sustentabilidade na indústria da construção. Dentre diversos resíduos gerados existem dois com grande potencial de aplicação na construção civil, sendo eles a cinza volante gerada em termelétricas e a cal de carbureto gerada na produção do gás acetileno que combinados geram ligantes. Entretanto, as reações pozolônicas responsáveis pela cimentação são notoriamente lentas o que em muitos casos inviabiliza o seu uso na construção civil. Portanto, a utilização de aceleradores que promovam um melhor comportamento mecânico em um menor período de cura deve ser avaliada. Outra importante questão se refere à possível presença de elementos-traços de metais pesados na cinza volante e na cal de carbureto que devem ser investigados quando utilizamos resíduos como matéria prima. Neste sentido, diversos ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade por molhagem e secagem e lixiviação em coluna foram conduzidos. Resultados demonstraram que a utilização de NaCl promove melhoria no comportamento mecânico nas misturas de cinza-cal em menor período de cura devido ao incremento na formação de componentes hidratados, podendo ser considerado um acelerador. As variações do teor de cal, tempo de cura, NaCl, porosidade e temperatura de cura alteraram significativamente o comportamento da RCS e durabilidade. Foi possível a aplicação de relação entre porosidade e teor de cal (ajustada) na previsão da resistência e durabilidade da cinza estabilizada com cal. Com relação aos elementos traços, a cinza volante apresentou concentrações de arsênio (As), cromo (Cr) e selênio (Se) solubilizáveis em água acima dos limites para água potável, entretanto a estabilização da cinza com a cal e adição de NaCl diminuíram a concentração de metais pesados no extrato lixiviado no ensaio em coluna.

Palavras-chave: sustentabilidade; cinza volante e cal de carbureto; relação porosidade/teor volumétrico de cal; cloreto de sódio; lixiviação.

ABSTRACT

SALDANHA, RODRIGO BECK. **Misturas Cinza Volante, Cal de Carbureto e Cloreto de Sódio: Comportamento da Resistência à Compressão Simples, Durabilidade e Lixiviação em Coluna.** 2018. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

The big issue of tackling progress, growth, infrastructure, demands, and consumption with sustainability in a world with exponential population growth is still a great challenge for everyone. In this sense, the development and use of new techniques and materials that are concerned with the environmental issue can contribute to a more sustainable development in the construction processes. In this sense, waste reuse has become an effective alternative for the development of sustainability in the construction industry. Among several residues generated there are two with great potential of application in the civil construction, fly ash generated in thermoelectric and carbide lime generated in the production of the acetylene gas that combined generate binders. Therefore, the use of accelerators to facilitate a better mechanical behavior in a shorter curing period should be evaluated. Another important issue relates to the possible presence of heavy metals, trace elements, in fly ash and carbide lime, which should be investigated when using waste as raw material. In this sense, several tests of unconfined compressive strength, durability by wetting and drying and column leaching were conducted. Results showed that the use of NaCl promotes improvement in mechanical behavior in the fly ash-carbide lime mixtures in a shorter curing period due to the higher formation of hydrated components, which could be considered an accelerator for pozzolanic reactions. The variation of lime content, curing time, sodium chloride, porosity and curing temperature significantly altered the behavior of unconfined compression strength and durability. It was possible to apply a relationship between porosity and lime content (adjusted) in the prediction of the strength and durability of lime stabilized ash. Regarding trace elements, fly ash had concentrations of arsenic (As), chromium (Cr) and selenium (Se) that can be soluble in water above the limits for drinking water, however stabilization of fly ash with carbide lime and addition of NaCl decreased concentration of heavy metals in the column leaching test.

Keywords: sustainability; fly ash and carbide lime; porosity/volumetric lime content; sodium chloride; leaching.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 PROBLEMA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA.....	20
1.2 OBJETIVOS	23
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 A CINZA DE CARVÃO MINERAL E O MEIO AMBIENTE.....	25
2.1.1 Resíduos produzidos pela queima do carvão.....	25
2.1.2 Características da cinza – elementos traços.....	27
2.1.3 A cinza como subproduto	30
2.2 EMPREGO DA CINZA E CAL.....	30
2.3 MATERIAIS ESTABILIZADOS POZOLANICAMENTE	33
2.3.1 Fatores que influenciam as reações pozolânicas	36
2.3.2 Ativadores químicos	37
2.4 DURABILIDADE	39
2.5 VARIÁVEIS DETERMINANTES DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS CINZA-CAL.....	41
2.5.1 Efeito da cal.....	41
2.5.2 Efeito da porosidade	42
2.5.3 Efeito do tempo de cura.....	43
2.5.4 Efeito da temperatura de cura.....	44
2.5.5 Efeito da relação entre porosidade e teor volumétrico de cal.....	45
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	50
3.1 MATERIAIS.....	53
3.1.1 Coleta de amostras.....	53
3.1.2 Preparação das amostras	53
3.1.3 Ensaios de Caracterização	53
3.1.4 Cinza Volante	54

3.1.5 Cal.....	57
3.1.6 Cloreto de Sódio - NaCl	59
3.2 MÉTODOS	59
3.2.1 Moldagem e cura dos corpos-de-prova	59
3.2.1.1 Molde e Câmara de Vapor.....	61
3.2.2 Resistência à compressão simples	63
3.2.3 Ensaio de durabilidade por molhagem e secagem.....	64
3.2.4 Ensaio de Lixiviação em Coluna	65
3.2.5 Programa de ensaios	66
3.2.5.1 Definição dos teores de cal.....	67
3.2.5.2 Definição da Porosidade.....	68
3.2.5.3 Definição do Tempo e Temperatura de Cura	70
3.2.5.4 Definição do Teor de Sal	70
3.2.6 Programa de Ensaio de Resistência à Compressão Simples	71
3.2.7 Programa de Ensaio de Durabilidade – Molhagem e Secagem	72
3.2.8 Programa de Ensaio de Lixiviação em Coluna	73
4. RESULTADOS e ANÁLISES	74
4.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES.....	74
4.1.1 Efeito do teor de cal.....	74
4.1.1.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl.....	74
4.1.1.2 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl.....	78
4.1.2 Efeito da Porosidade.....	81
4.1.2.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl.....	81
4.1.3 Efeito da relação porosidade/teor volumétrico de cal	87
4.1.3.1 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl.....	93
4.1.4 Efeito do tempo de cura e adição de NaCl	95
4.1.4.1 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl.....	98
4.1.5 Previsão da resistência à compressão simples através de cura acelerada.....	101

4.1.6	Análise da Variância.....	102
4.1.7	Componentes formados das reações pozolânicas com e sem NaCl	103
4.1.7.1	Efeito do tempo de cura e adição de NaCl	104
4.1.7.2	Efeito da temperatura de cura e adição de NaCl	111
4.1.8	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	115
4.2	ENSAIO DE DURABILIDADE	118
4.2.1	Perda acumulada por ciclo de molhagem-secagem.....	118
4.2.1.1	Ciclos para amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl.....	118
4.2.1.2	Ciclos para amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl.....	122
4.2.2	Efeito do teor de cal.....	124
4.2.2.1	Amostras curadas a 23°C com e sem NaCl.....	124
4.2.2.2	Amostras curadas a 40°C com e sem NaCl.....	128
4.2.3	Efeito da Porosidade.....	130
4.2.3.1	Amostras curadas a 23°C com e sem NaCl.....	130
4.2.3.2	Amostras curadas a 40°C com e sem NaCl.....	133
4.2.4	Efeito da relação porosidade/teor volumétrico de cal	135
4.2.4.1	Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl.....	136
4.2.4.2	Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl.....	140
4.2.5	Efeito do tempo de cura e adição de NaCl	142
4.2.5.1	Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl.....	142
4.2.5.2	Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl.....	145
4.2.6	Previsão da resistência à compressão simples através de cura acelerada.....	148
4.2.7	Análise da Variância.....	148
4.3	LIXIVIAÇÃO EM COLUNA	150
4.3.1	Constituintes Totais e Solúveis em Água.....	150
4.3.2	Teste de lixiviação em coluna	154

4.3.2.1 Condutividade Hidráulica, pH e Condutividade Elétrica	155
4.3.2.2 Elementos lixiviados em testes com coluna	160
4.3.2.3 Concentração média dos metais lixiviados no teste em coluna.....	166
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	172
5.1 CONCLUSÕES	172
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	177
6 REFERÊNCIAS	178

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação da adição de NaCl para um solo estabilizado com cinza volante e cal. Fonte: Matheus (1960).....	37
Figura 2– Evolução da resistência com o aumento da porcentagem de cal e tempo de cura. Fonte: Andrade, 1991.	43
Figura 3– Tendência de ganho de resistência frente à variação do período de cura. Fonte: adaptado de Dalla Rosa (2009).....	44
Figura 4 - Relação entre fator vazios/cimento e resistência à compressão simples (adaptado de Larnach, 1960).....	46
Figura 5– relação vazios/cimento expresso em termos da porosidade e do teor volumétrico de cimento. Fonte: Foppa, 2005.	47
Figura 6–Fator vazios/cal expresso em termos da porosidade e teor volumétrico da cal para amostras com 28 dias de cura. Fonte: Lopes Junior, 2007	48
Figura 7–Fator vazios/cimento expresso em termos da porosidade e do teor de cimento volumétrico para amostras com 7 dias de cura. Fonte: Lopes Junior, 2007	48
Figura 8– Cinza volante coletada – Braskem.	54
Figura 9–Curva granulométrica da cinza volante.....	55
Figura 10 - Difração de raio-X da cinza volante.	57
Figura 11– Cal de carbureto após a secagem.	57
Figura 12 - Difração de raio-X da cal de carbureto.....	59
Figura 13– Prensa e molde adaptado para confecção dos corpos-de-prova para RCS e durabilidade.	62
Figura 14 - Molde utilizado para os ensaios de Lixiviação em Coluna.	62
Figura 15– Câmara de vapor utilizada para cura dos corpos-de-prova em temperaturas de 40°C.	63
Figura 16 - Configuração do teste de coluna.....	66
Figura 17 - Determinação do teor mínimo de cal.....	68
Figura 18 - Ensaios de compactação e determinação da massa específica e umidade adotadas na pesquisa.....	69
Figura 19 - Ensaio piloto para determinação do teor de NaCl.	71
Figura 20 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	75
Figura 21 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	75
Figura 22 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 28 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	76
Figura 23 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 84 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	76
Figura 24 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 168 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	77
Figura 25 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 365 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	77
Figura 26 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 3 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	79
Figura 27 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	79
Figura 28 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	80

Figura 29- Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	81
Figura 30 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 14 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl. ...	82
Figura 31 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 28 dias de cura.	82
Figura 32 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 84 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl. ...	83
Figura 33 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 168 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl. .	83
Figura 34 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 365 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl. .	84
Figura 35 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 3 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	85
Figura 36 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	86
Figura 37 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 14 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl. ...	86
Figura 38 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl.	88
Figura 39 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl.	89
Figura 40 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 28 dias de cura com e sem NaCl.	89
Figura 41 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 84 dias de cura com e sem NaCl.	90
Figura 42 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 168 dias de cura com e sem NaCl.	90
Figura 43 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 365 dias de cura com e sem NaCl.	91
Figura 44 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 3 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.	93
Figura 45 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.	94
Figura 46 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.	94
Figura 47 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 23°C sem NaCl.	96
Figura 48 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 23°C com NaCl.	96
Figura 49 - Ajuste de curvas e equações para variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 23°C.	97
Figura 50 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 40°C sem NaCl.	98
Figura 51 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 40°C com NaCl.	99
Figura 52 - Ajuste de retas e equações para variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 23°C.	100
Figura 53 - Evolução dos componentes das reações para misturas sem NaCl - DRX.	104
Figura 54 - Evolução dos componentes das reações para misturas com NaCl - DRX.	106
Figura 55 - Comparativo de DRX para as misturas com e sem NaCl.	107
Figura 56 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 7 dias de cura - 23°C.	108

Figura 57 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 28 dias de cura - 23°C.....	109
Figura 58 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 84 dias de cura - 23°C.....	109
Figura 59 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 168 dias de cura - 23°C.....	110
Figura 60 - Evolução dos componentes das reações para misturas sem NaCl - DRX - 40°C.	111
Figura 61 - Evolução dos componentes das reações para misturas com NaCl - DRX - 40°C.	112
Figura 62 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 3 dias de cura - 40°C.....	113
Figura 63 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 7 dias de cura - 40°C.....	114
Figura 64 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 14 dias de cura - 40°C.....	114
Figura 65 - EDS para misturas sem NaCl (A) e com NaCl (B).....	116
Figura 66 - Conjunto de imagens (MEV) para amostra sem NaCl.	117
Figura 67 - Conjunto de imagens (MEV) para amostra com NaCl.	117
Figura 68 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 7 dias de cura).	119
Figura 69 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 14 dias de cura).	119
Figura 70 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 28 dias de cura).	120
Figura 71 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 84 dias de cura).	120
Figura 72 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 168 dias de cura).	121
Figura 73 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 3 dias de cura - 40°C).....	122
Figura 74 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 7 dias de cura - 40°C).....	123
Figura 75 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 14 dias de cura - 40°C).....	123
Figura 76 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	125
Figura 77 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	125
Figura 78 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 28 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	126
Figura 79 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 84 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	126
Figura 80 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 168 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	127
Figura 81 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 3 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	128
Figura 82 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	129

Figura 83 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.....	129
Figura 84 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	131
Figura 85 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 14 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	131
Figura 86 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 28 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	132
Figura 87 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 84 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	132
Figura 88 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 168 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.	133
Figura 89 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 3 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl - 40°C.	134
Figura 90 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl - 40°C.	134
Figura 91 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 4 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl - 40°C.	135
Figura 92 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl.....	136
Figura 93 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl.....	137
Figura 94 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 28 dias de cura com e sem NaCl.....	137
Figura 95 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 84 dias de cura com e sem NaCl.....	138
Figura 96 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 168 dias de cura com e sem NaCl.....	138
Figura 97 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 3 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.	140
Figura 98 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.	141
Figura 99 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.	142
Figura 100 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas sem NaCl - 23°C	143
Figura 101 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas com NaCl - 23°C	143
Figura 102 - Ajuste de curvas e equações para normalização da variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 23°C.....	144
Figura 103 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas sem NaCl - 40°C	146
Figura 104 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas com NaCl - 40°C	146
Figura 105 - Ajuste de curvas e equações para normalização da variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 40°C.....	147
Figura 106 - Condutividade hidráulica versus número de volumes de poros em testes de coluna.	156
Figura 107 - Condutividade hidráulica versus número de volumes de poros em testes de coluna - duplicata.	156

Figura 108 - pH versus número de volumes de poros em testes de coluna.	158
Figura 109 - pH versus número de volumes de poros em testes de coluna - duplicata.	158
Figura 110 - Condutividade elétrica versus número de volumes em testes de coluna.	159
Figura 111 - Condutividade elétrica versus número de volumes em testes de coluna - duplicata.	159
Figura 112 - Concentrações dos metais selecionados para o primeiro e último volume de poros.	162
Figura 113 - Quantidade de metal liberado do lixiviado para o primeiro e último volume de poros.	163
Figura 114 - Porcentagem total de metal liberado no primeiro e último volume de poros.	164
Figura 115 - Concentrações médias dos metais analisado na lixiviação em coluna.	168
Figura 116 - Concentração em massa de metais liberado no ensaio em coluna.	169
Figura 117 - Percentual total de metais liberados nos testes em coluna.	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1–Fases e Ensaio do Programa Experimental.	52
Tabela 2– Caracterização e procedimentos empregados para os materiais utilizados.	54
Tabela 3–Propriedades físicas e químicas da amostra de cinza volante.....	55
Tabela 4– Análise química da cinza volante gerada na Braskem (fluorescência de raio-X). ..	56
Tabela 5– Propriedades da cal de carbureto.	58
Tabela 6– Parâmetros gerais e variáveis estabelecidas para ensaio de RCS.	66
Tabela 7 - Parâmetros gerais e variáveis estabelecidas para ensaio de Durabilidade	67
Tabela 8 - Parâmetros gerais e variáveis estabelecidas para ensaio de Lixiviação em Coluna	67
Tabela 9–Pontos de moldagem.....	70
Tabela 10 - Definições das variáveis e níveis investigados nos ensaios de RCS.....	72
Tabela 11 - Definição das variáveis e níveis para o ensaio de molhagem e secagem.....	72
Tabela 12 - Definição das variáveis e níveis para o ensaio de lixiviação em coluna.	73
Tabela 13 - Tabela ANOVA para as variáveis independentes estudadas.....	102
Tabela 14 - Tabela ANOVA para variáveis da perda de massa.	149
Tabela 15 - Extração total de metais e limites de referência - cinza volante.	150
Tabela 16 - Extração total de metais e limites de referência - cal de carbureto.	151
Tabela 17 - Solubilização em água e limites de referência - cinza volante.....	152
Tabela 18 - Solubilização em água e limites de referência - cal de carbureto.	153
Tabela 19 - Programa de teste para ensaio em coluna.....	155
Tabela 20 - Concentrações no efluente do primeiro volume de poro e último volume de poro.	165
Tabela 21 - Concentração média dos metais para o teste de lixiviação em coluna.	171

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANOVA: Analysis of Variance

ASTM: American Society for Testing and Materials

L: teor de cal calculado em relação à massa cinza volante seca e expresso em porcentagem

L_v : teor volumétrico de cal, expresso em porcentagem do volume total

LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos

CIENTEC: Fundação de Ciência e Tecnologia - RS

C_u : coeficiente de uniformidade

D_{10} : diâmetro efetivo

e: índice de vazios

ENVIRONGEO: Laboratório de Resíduos, Novos Materiais e Geotecnia Ambiental

GLD: Graus de Liberdade

LEGG: Laboratório de Engenharia Geotécnica e Geotecnologia Ambiental

LL: limite de liquidez

LP: limite de plasticidade

MQ: Média Quadrada

NBR: Norma Brasileira

q_u : resistência à compressão simples

S_i : grau de saturação de moldagem.

S_f : grau de saturação após a imersão do corpo-de-prova por 24 horas.

SQ: Soma Quadrada

TRB: Transportation Research Board

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

USACE: United States Army Corps of Engineers

USBR: United States Bureau of Reclamation

w: teor de umidade do papel filtro

γ_d : peso específico aparente seco

γ : massa específica aparente seca

η : porosidade

ω : teor de umidade

ω_f : teor de umidade após a imersão do corpo-de-prova por 24 horas.

1. INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

A grande questão de alinhar progresso, crescimento, infraestrutura, demandas, consumo com sustentabilidade em um mundo com crescimento populacional exponencial ainda é um grande desafio para todos. A verdade é que em um futuro próximo teremos que rever toda a nossa dinâmica social, ambiental e econômica para podermos coexistir com os recursos naturais que ainda nos restam. Existe uma simples premissa estabelecida pela World Commission on Environment and Development (1987) que de forma geral define o nosso futuro através da consciência de que a sustentabilidade depende das nossas atitudes na preservação dos recursos naturais que possibilite suprir as necessidades atuais sem comprometer as gerações futuras (WCED, 1987).

Neste sentido, o desenvolvimento e utilização de novas técnicas e materiais que tenham a preocupação com a questão ambiental podem contribuir para um desenvolvimento mais sustentável nos processos construtivos (Pacheco-Torgal e Jalali, 2012). Sendo assim, o reaproveitamento de resíduos tornou-se uma alternativa eficaz para o desenvolvimento da sustentabilidade na indústria da construção. Isto possibilita a diminuição da utilização dos recursos naturais e contribui para que o resíduo utilizado não seja disposto em pontos de estocagem permanentes, aumentando a vida útil de aterros, ou em locais irregulares, evitando contaminações no ambiente.

Buscando avançar nesta discussão, a presente pesquisa procurou inserir dois resíduos gerados na região metropolitana de Porto Alegre como possibilidade de solução de Engenharia através de um estudo do seu comportamento mecânico. Dentre eles, o resíduo gerado na produção de energia elétrica, através da queima do carvão mineral, que pode ocorrer em grandes centrais termoelétricas ou em até pequenas unidades industriais. Este processo produtivo proporciona a geração de grandes quantidades de cinzas, de acordo com Heidrich *et. al.* (2013) a produção mundial de cinzas provenientes da queima de carvão foi cerca de 780 Mt em 2011, dentre elas está a cinza volante (cinza leve) com magnitude de geração na casa de milhões toneladas/ano

no Brasil. Em uma visão mais sustentável Rohde *et al.* (2006) consideram este resíduo como substituto de recurso natural e amplamente produzido no Estado do Rio Grande do Sul. Entretanto, seu aproveitamento está restrito na fabricação do cimento pozolânico, onde aproximadamente 25 a 30% da cinza volante gerada são utilizadas (Chies, 2003).

Portanto, a procura por novas aplicações deste material, abundante e disponível, se faz necessária na busca da preservação dos recursos naturais. No entanto, a camada superficial de partículas cinza volante, com apenas microns de espessura, pode possuir uma quantidade significativa de elementos facilmente lixiviáveis (Iyer, 2002). Em geral, existem elementos traços nas cinzas de carvão que necessitam de cuidados, como arsênio (As), alumínio (Al), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e selênio (Se) (Swaine, 2000), que podem promover impactos ambientais. Por exemplo, Binotto (1997) verificou, em termelétrica brasileira, que o inadequado armazenamento de cinzas provenientes da queima de carvão promoveu a contaminação da água subterrânea. Consequentemente, a sua destinação final deve ser ambientalmente correta para que os elementos-traços não sejam disponibilizados para o meio ambiente, assim evitando a contaminação do mesmo. Deste modo, um caminho mais sustentável para cinza volante é o seu aproveitamento como matéria-prima (recurso) para outros fins, assim possibilitando a sua reutilização e evitando a geração de passivos ambientais.

Outro resíduo gerado no Estado do Rio Grande do Sul (RS) é o da produção do gás acetileno, que é obtido através da reação química entre o carbureto de cálcio e a água para a obtenção do gás, o subproduto (resíduo) gerado nesta reação é o hidróxido de cálcio, também conhecido como cal de carbureto. Este resíduo (produzido mundialmente) possui potencial poluidor devido a sua alta alcalinidade, desta maneira o mesmo é destinado para aterros industriais ou comercializado podendo apresentar metais pesados tóxicos (Cu, Pb, Mn, Ni e Zn) como encontrados por Ramasamy (2002) na Malásia, Reino Unido e Estados Unidos. Entretanto, possui grande potencial de reação com a cinza volante sendo considerado como um agente imprescindível para reações de cimentação com a cinza.

Materiais semelhantes foram utilizados pela humanidade desde as antigas civilizações como ligantes dos materiais de construção. Foram os romanos, na construção da via Ápia e dos primeiros aquedutos em 312 a.C., que misturaram cal com cinzas vulcânicas obtendo uma argamassa hidráulica capaz de ligar as pedras utilizadas (Andrade, 1991). Atualmente, sabe-se que este processo ocorre devido à presença de sílica ativa na cinza que quando misturada com hidróxido de cálcio em presença de água, reagem quimicamente formando compostos

cimentantes através de reações conhecidas como pozolânicas. Mais recentemente, a mistura ou adição destes materiais vem sendo utilizadas e estudadas na área de Geotecnia Ambiental, onde Horpibulsuk *et al.* (2012) utilizaram cal de carbureto e cinza volante na estabilização de solo na Tailândia, proporcionando uma melhor capacidade de carga do solo e Kampala *et al.* (2014) verificou que a adição de cinza volante e cal de carbureto em um solo argiloso promoveu incremento significativo na durabilidade (molhagem e secagem) deste solo para uso na pavimentação. Ou na produção de tijolos/blocos para habitações, em que é possível obter bom desempenho mecânico de materiais formados pela compactação da mistura entre cinza e cal (Andrade, 1991). Assim como, para solidificação e estabilização de contaminantes, proporcionando a inertização de elementos nocivos a saúde e ao meio ambiente (como Pb, Cu e Fe) que ficam presos à matriz cimentícia gerada pelas reações pozolânicas (Manjunath, 2013).

Apesar das diversas aplicações destes resíduos, as reações pozolânicas são notoriamente lentas, necessitando de longos períodos de cura para o desenvolvimento da cimentação, característica esta, que muitas vezes impossibilita seu uso na construção civil. Neste quesito existe a possibilidade da utilização de ativadores alcalinos com uma maior capacidade de tornar o meio da mistura o mais alcalino possível, como: NaOH, Ca(OH)₂ e KOH ou a utilização de um elemento menos alcalino (ex. Ca(OH)₂) com outro composto químico, como: Na₂SO₄, NaCl e K₂CO₂ para acelerar os ganhos de resistência e assim atingir desempenho exigidos em projeto mais rapidamente.

Outra importante questão é a previsão do comportamento mecânico (resistência à compressão simples e durabilidade) que podem ser de difícil definição devido à necessidade de longos períodos de cura para a determinação de suas características. Neste caso, a variação de temperatura é uma alternativa viável para a previsão em laboratório do comportamento destes materiais, pois com o aumento da temperatura ocorre a aceleração das reações e conseqüentemente a antecipação do futuro comportamento mecânico da mistura compactada. Para isto é necessária à compreensão de diversos fatores, como: tempo de cura, temperatura, porosidade e quantidade de cal (Nardi, 1979; Mateos, 1961; Consoli *et al.* 2001, 2007)

Deste modo, a presente pesquisa visa verificar a influência da adição de um sal (NaCl) na mistura com cinza e cal na resistência à compressão simples, durabilidade e capacidade de imobilizar os elementos-traço da cinza. Assim como, verificar a possibilidade da utilização da temperatura no processo de cura na previsão do comportamento mecânico. Dentro de uma visão Geotécnica Ambiental, a estabilização da cinza volante pode ser uma alternativa de projeto mais

sustentável com aplicação na construção de base para pavimentos, na proteção de taludes e como camada de suporte para fundações superficiais.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar o comportamento da resistência à compressão simples, da durabilidade e dos elementos traços da mistura compactada de cinza volante e cal de carbureto com a adição de NaCl.

Têm-se como objetivos específicos estabelecidos nesta pesquisa:

- Quantificar a influência isolada de cada uma das variáveis (quantidade de cal, quantidade de cinza volante, porosidade, tempo de cura, temperatura de cura e adição química).
- Avaliar a adequação do parâmetro porosidade/teor volumétrico de agente cimentante na estimativa da resistência a compressão simples e durabilidade para as misturas estudadas.
- Avaliar a utilização de cura acelerada (temperatura maior do que 23°C) na previsão da resistência a compressão simples e durabilidade.
- Analisar e quantificar os possíveis elementos traços (metais pesados) lixiviáveis na cinza volante e na cal de carbureto;
- Analisar a capacidade de inertização dos elementos traços da cinza volante através da estabilização da cinza com cal e adição de NaCl; e
- Avaliar o comportamento mineralógico na formação de ligantes com e sem adição de NaCl.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

No capítulo 1 é feita uma introdução, onde são apresentados o problema e a relevância da pesquisa e são definidos os objetivos gerais e específicos a serem atingidos.

No capítulo 2 é feita uma revisão da literatura acerca de aspectos relevantes do tema abordado, proporcionando ao leitor uma visão geral sobre a técnica de materiais cimentados.

O capítulo 3 apresenta o método de pesquisa utilizado no desenvolvimento do estudo, onde serão relatadas as variáveis de interesse, o programa experimental, os métodos e materiais utilizados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na etapa experimental e uma análise acerca dos mesmos.

São apresentadas, por fim, as referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É apresentado, neste capítulo, uma revisão da literatura sobre a geração do resíduo (cinza volante), seu aspecto ambiental e seu potencial de aplicação. Uma revisão sobre os mecanismos da reação pozolânica gerada pela adição de cal na cinza volante, proporcionando a estabilização da mesma. Por fim, a identificação das variáveis determinantes do comportamento da resistência à compressão simples da mistura compactada de cinza e cal.

A estreita relação entre crescimento populacional e meio ambiente está cada vez mais presente na sociedade, com um crescimento exponencial evidenciado desde a década de 50 juntamente com a industrialização a sociedade como um todo, crescentemente, necessita extrair recursos naturais para sustentar a sua existência. Não bastasse esta grande demanda de recursos para manter 7 bilhões de habitantes no planeta (UNFPA, 2011), ainda é necessário o gerenciamento dos resíduos gerados pela sociedade e processos produtivos que muitas vezes são negligenciados, assim causando impactos ambientais irreversíveis. Um dos grandes acontecimentos referentes à incorreta disposição final de resíduos é o caso do Canal Love (Love Canal), ocorrido em 1978 próximo às cataratas do Niagara nos EUA, onde uma indústria química descartou, em um antigo canal, grandes quantidades de produtos químicos altamente tóxicos, que obrigou mais tarde a evacuação dos bairros construídos em cima do solo contaminado (Brown, 1981). Este caso é considerado pela Agencia de Proteção Ambiental (EPA) norte americana como uma das tragédias ambientais mais impactantes na história americana (EPA Journal, 1979) e tornou-se marco na questão de destinação de resíduos no mundo.

2.1 A CINZA DE CARVÃO MINERAL E O MEIO AMBIENTE

2.1.1 Resíduos produzidos pela queima do carvão

Dentre os resíduos gerados pela população mundial, a cinza resultante da combustão do carvão mineral para geração de energia elétrica e para processos produtivos torna-se importante à

medida que o carvão mineral vem sendo utilizado amplamente na matriz energética mundial. O mundo consumiu em 2010 perto de 6,5 bilhões de toneladas de carvão mineral, sendo 55% destinadas à geração elétrica. As reservas provadas de carvão mineral no mundo passam de 800 bilhões de toneladas (BEN, 2010). Silva et al. (1997) estimam que a demanda mundial de carvão, até o ano de 2020, será crescente e provavelmente duplicará.

A queima de carvão mineral nas usinas termelétricas produz resíduos classificados como (Rohde *et al.*, 2006):

- Cinza leve (cinza volante – *fly-ash*) – constituída por partículas extremamente finas (100% com dimensões inferiores a 0,15 mm), transportada pelo fluxo dos gases da combustão, coletadas nos ciclones mecânicos ou precipitadores elétricos.
- Cinza pesada (*bottom-ash*) – é mais pesada e de granulometria mais grossa que a cinza leve, caindo no fundo da fornalha e gaseificadores, sendo frequentemente retirada por um fluxo de água; e
- Escória (cinza grossa) – é a cinza originada na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis. Retirado pelo fundo da fornalha após ser resfriada com água.

No Brasil para a geração elétrica é utilizado o carvão vapor, de origem nacional, cujos estados produtores são Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. O uso do carvão para geração de eletricidade em 2010 cresceu 28,3% em relação ao ano anterior (BEN, 2010). Portanto, a intensificação do uso do carvão como matéria-prima energética tende a aumentar o problema de gestão destes resíduos gerados no Brasil.

No Rio Grande do Sul a questão dos resíduos gerados na queima do carvão se faz muito presente, pois possui 89% das reservas de carvão mineral do Brasil utilizados por termoelétricas e pequenas unidades industriais na geração de energia e processos produtivos (CME, 2005). A Associação Brasileira do Carvão Mineral calcula que as reservas conhecidas poderiam gerar hoje 17 mil megawatts (ANEL, 2008) confirmando a potencialidade das termoelétricas na diversificação da matriz energética. Dentro desta perspectiva é possível projetar a manutenção da utilização do carvão na produção de energia e a sua ampliação conforme a crescente demanda brasileira.

Conforme o Plano Nacional de Energia Elétrica 2030, a participação do carvão mineral na geração de energia elétrica irá aumentar de 1,6% para 2,7% (MME, 2007). Neste sentido

paralelamente terá o aumento na geração dos resíduos desta atividade, mais especificamente da cinza, que será pauta permanente quanto ao seu destino ambientalmente correto.

Dentre as questões de geração de cinza e o seu gerenciamento é necessário uma visualização quanto a quantidades referente à produção deste resíduo. De forma geral podemos aproximar a geração de cinza na queima do carvão do Sul do Brasil conforme esquema ilustrativo abaixo (CGTEE, 2013):

- 1kg de carvão = 500 gramas de cinza + 1 kWh de energia.
- 500 g de cinza = 400 g equivalem a cinza leve (cinza volante) e 100g a cinza pesada.

Portanto, para se manter acesa uma lâmpada de 100 W por 10 horas serão gerados 500 gramas de cinzas na termoelétrica.

No Brasil são encontradas sete usinas termoelétricas em operação que forneceram 1.905 MW de potência instalada em 2008, onde se estima a geração de 3 a 4 milhões de toneladas ao ano de cinzas, sendo a produção de cinza volante entre 65 a 85% e entre 15 a 35% para as cinzas pesadas (Levandowski e Kalkreuth, 2009).

O carvão na Região Sul é sub-betuminoso com poder calorífico variando entre 4200 a 2600 kcal/kg e teor de cinzas variando de 42 a 59% (CGTEE, 2013). Portanto, o carvão brasileiro possui moderado poder calorífico com elevada geração de cinzas.

2.1.2 Características da cinza – elementos traços

As características físicas e químicas das cinzas de carvão variam conforme as características do mineral que as originou, como o tipo de carvão, projeto e operação de caldeira, grau de beneficiamento e moagem do carvão, sistema de extração e manuseio (Adriano *et al.*, 1980). Devido às diversas variáveis que podem influenciar nos aspectos físicos e químicos da cinza, dificilmente teremos características iguais para cinzas produzidas em diferentes plantas de queima e até mesmo para cinzas de um mesmo local, elas estarão inseridas em faixas que possam melhor caracterizá-las.

As cinzas geradas no Brasil, assim como qualquer resíduo, devem ser investigadas quanto a sua capacidade de impacto ambiental. Neste sentido a NBR 10004 (ABNT, 2004) tem como objetivo classificar os resíduos para que possam ser destinados a locais (aterros sanitários, industriais, autoclavagem) corretos, assim evitando danos ambientais. Os ensaios para

determinar a sua classificação são os de lixiviação e solubilização propostos pela NBR 10005 (ABNT, 2004) e NBR 10006 (ABNT, 2004), respectivamente.

Um importante indicativo da capacidade de impacto ambiental dos resíduos é a sua composição química elementar, assim é possível verificar elementos que possam indicar potencial contaminante, por exemplo, metais pesados que possam estar presentes no resíduo analisado. De maneira geral, 26 elementos no carvão e nas cinzas são considerados de interesse ambiental, dos quais Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb) e Selênio (Se) ocasionam os maiores impactos no meio ambiente (Swaine, 2000). Por exemplo, o Alumínio (Al) possui moderada toxicidade para a maioria das plantas e pequena toxicidade para mamíferos estando associada com a doença de Alzheimer e outras patologias neurológicas, assim como o Chumbo (Pb) que é extremamente tóxico para plantas e acumulativo para os mamíferos (Huheey *et al.*, 1993)

Os elementos que se apresentam em maior quantidade na cinza, denominados de “componentes maiores” são: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e carbono (C). Entretanto, existem outros elementos denominados de “elementos-traço”, por exemplo, zinco, cobre, cromo, chumbo, mercúrio, fósforo etc., que são responsáveis pelo potencial tóxico da cinza.

Contudo, a presença de elementos-traço na cinza não é determinante na decisão da sua periculosidade, pois é necessária a realização de ensaios que possam determinar quais elementos são liberados nos processos de lixiviação e solubilização. Neste sentido, as cinzas brasileiras, em sua maioria, são classificadas como não perigosos e não inertes (Classe II – A) conforme NBR 10004, devendo, assim, serem encaminhadas para aterros sanitários quando a alternativa de reciclagem tiver sido descartada (Rohde, 1995). Portanto, os constituintes das cinzas não são considerados tóxicos, porém a solubilização de determinados componentes (como: alumínio, arsênio, cromo) podem ser disponibilizados para o meio ambiente e acarretar impactos ambientais no solo e nas águas subterrâneas e superficiais.

Na questão da metodologia de determinação de lixiviados em cinzas, existem discussões referentes à melhor representatividade de resultados com a forma de lixiviação propostos por normas. Neste sentido os ensaios de lixiviação determinados pela norma brasileira (NBR 10005), assim como o ensaio de extração (EP test) recomendado pela EPA (Environmental Protection Agency – USA), utilizam soluções ácidas como líquido de extração na amostra

pulverizada, potencializando a mobilidade dos metais presentes na amostra. Devido a estes fatores, este ensaio fornece o indicativo da pior situação que pode encontrar em campo. Egemen & Yurteri (1996) realizaram estudo na comparação do potencial de lixiviação de metais pesados de cinzas leves da Turquia para diversos métodos de ensaios de lixiviação, entre eles: EP, TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) e ensaio padronizado pela ASTM que não utiliza solução ácida na extração, sendo usado apenas água destilada. Analisaram que o ensaio EP lixiviou maior quantidade de metais, e que o pH do meio é um fator predominante na mobilidade dos metais na amostra. Os metais lixiviados conforme ASTM, com pH natural, foram muito inferiores em relação aos métodos que utilizaram o meio acidificado, assim os autores concluíram que os ensaios EPA e TCLP superestimam as quantidades de metais lixiviados e que o método que utiliza pH neutro representa melhor as condições observadas em campo.

Apesar do conhecimento dos possíveis impactos causados pelo incorreto descarte de cinzas de termelétricas, historicamente, no sul do Brasil, as cinzas eram dispostas nas cercanias das fontes geradoras (Rohde, 2006). Em estudo realizado por Binotto (1997) na região de Charqueadas/São Jerônimo na detecção de contaminação de águas subterrâneas dos locais de disposição de rejeito de carvão e cinzas, constatou que teores de solubilização/lixiviação dos elementos Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) estavam correlacionados às cinzas. Confirmaram que, apesar do menor potencial poluidor em relação aos rejeitos de carvão, estes resíduos não se configuram como inertes, afetando, ainda que em menor proporção, as águas subterrâneas. Os elementos Fe e Al também foram detectados, mas estavam em acordo com o ponto branco (*background*) estabelecido na pesquisa.

Entretanto, quando a cinza está em estado cimentado, podendo ocorrer quando é adicionada ao cimento (cimento pozolânico – CP IV) ou mesmo com adição de cal diretamente na cinza, o processo de cimentação proporciona a fixação de elementos traços na matriz cimentícia. Ubbriac & Calabrese (1998) avaliaram a estabilização de matrizes a partir de testes de lixiviação subsequente determinação das concentrações dos metais pesados Pb, Cd, Zn, Cu, Ni e Hg no lixiviado da mistura entre cimento Portland, pozolana natural italiana (*piroclasto de Vulture*) e cinza volante oriunda da incineração de resíduos sólidos. Os autores acreditam que uma baixa concentração de metais pesados na solução de extração torna possível estabelecer a eficiência da matriz cimentícia em fixar os poluentes.

A estabilização ou fixação dos metais pesados dentro de matrizes cimentícias é alcançada por meios físicos e químicos. No primeiro caso, procura-se uma matriz de baixa permeabilidade

enquanto que no segundo, procura-se garantir uma alta alcalinidade na solução intersticial, que permite a transformação de metais pesados em compostos insolúveis, do ponto de vista ambiental, garantindo que uma vez isolados na matriz cimentícia, lá permaneçam, os mecanismos físicos e químicos ocorrem conjuntamente (Mesquita, 2008).

2.1.3 A cinza como subproduto

Como já citado, o uso de carvão deverá intensificar-se na geração de energia elétrica no Brasil, portanto a questão de diminuição de geração de resíduos acaba sendo uma alternativa pouco viável na minimização do impacto ambiental. Para a redução de cinzas seria necessária uma política que privilegiasse o uso de recursos renováveis (sol, água e vento) na geração de energia elétrica o que possibilitaria a diminuição da necessidade da queima do carvão para suprir a demanda de energia crescente no Brasil e no mundo.

Para mitigar os impactos ambientais proporcionados pela produção de cinzas é necessário analisarmos o resíduo (cinzas) como subproduto/matéria-prima/recurso, assim proporcionando uma destinação mais nobre para o material gerado da queima do carvão, proporcionando benefícios ambientais e econômicos.

Em uma perspectiva estrita de geração de energia, as cinzas de carvão são consideradas resíduos, entretanto ao avaliar suas características e possibilidade de uso, estas podem ser consideradas como um recurso, ou seja, um subproduto da combustão a ser amplamente utilizadas e exploradas (Wang e Wu, 2006)

Uma das maneiras de se reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição das cinzas de carvão no meio ambiente consiste na aplicação das potencialidades de sua utilização (Fungaro *et. al.*, 2005). Portanto, no capítulo seguinte veremos algumas potenciais aplicações deste resíduo.

2.2 EMPREGO DA CINZA E CAL

A utilização de cinzas pelo mundo varia de um mínimo de 3% a um máximo de 57%, sendo que em média 16% das cinzas geradas são usadas como subproduto (Joshi *et al.*, 1997). No Rio Grande do Sul, apenas 25-30% das cinzas produzidas são comercializadas (Chies *et al.*, 2003). Neste sentido, a utilização das cinzas como subproduto deve ser intensificada para que um maior volume deste material possa ser utilizado como matéria prima em técnicas e produtos

desenvolvidos, evitando que este resíduo seja disposto em aterros a um custo significativo para a empresa que o produz em locais inadequados que possam causar danos ambientais.

Desta forma algumas propriedades das cinzas quando combinadas com cal tornam este resíduo em um importante recurso mineral produzido no Rio Grande do Sul, tendo em vista que: (Rohde *et al.*, 2006)

- As cinzas, principalmente a cinza volante, possuem propriedades físico-químicas e mineralógicas pouco encontradas em outros materiais, caracterizadas por uma alta capacidade de reação com aglomerantes do tipo cal;
- As cinzas, na área da construção civil, quando empregadas na forma estabilizada com cal podem ser empregadas na pavimentação, estabilização de maciços, estabilização de solos, produção de peças rígidas como: tijolos, blocos e placas que possibilitam a imobilizar dos elementos tóxicos contidos nas cinzas;
- As cinzas estão disponíveis logo após a sua formação, não necessitando de beneficiamentos para o seu uso, apenas em alguns casos é necessária a secagem quando há presença de excesso de umidade;
- A cinza é um dos recursos minerais mais produzidos no Rio Grande do Sul.

Diversos estudos comprovaram os efeitos da adição de cal e cinza volante nas propriedades de um solo residual, concluindo que é possível a utilização desta técnica em bases de pavimento (Ceratti 1979; Silva, 1981; Pinto et al, 1983; Dias, 1995). Ceratti (1979) *apud* Thomé (1994) em estudo com solo residual com adição de cal e cinza volante na verificação dos efeitos causados desta mistura, concluiu que é possível a utilização deste tipo composição em bases de pavimentos, onde foram encontrados valores superiores de compressão simples em relação aos recomendados pela norma, tornando viável utilização de refugo industrial produzido em grandes termelétricas para fins de pavimentação. No projeto CICASOL (Zwonok & Chies, 1989) comprovou-se através de pistas experimentais a viabilidade de pavimentos com base pozolânica através de solos estabilizados com cinza volante e cal.

Carraro (1997) estudou a utilização de dois resíduos na estabilização de um solo: cinza volante proveniente da termelétrica de Candiota e o resíduo de cal de carbureto proveniente da produção do gás acetileno. Estes materiais tiveram capacidade de estabilizar o solo residual arenito de Botucatu para sua utilização em fundações superficiais. Thomé (1999) também utilizou os resíduos industriais de cinza pesada e cal de carbureto na estabilização de um solo, analisando

a reatividade da cinza pesada com a cal de carbureto, a influência da temperatura e do tempo de cura no desenvolvimento das reações pozolânicas. Ainda verificou a influência de diferentes teores de resíduos na resistência à compressão simples, compressão diametral e durabilidade e o impacto ambiental da mistura através de ensaios de lixiviação e solubilização, concluindo que é possível a utilização destes resíduos para a estabilização de solos.

A utilização de cinza e cal na estabilização de solos possui vasto estudo e aplicação, entretanto outros estudos foram realizados para a utilização destes materiais em outras áreas da Engenharia Civil.

Baradan (1987) realizou ensaios com cinza volante misturada com diferentes teores de cimento Portland, cal virgem e cinza de fundo para formar novos materiais como tijolos ou painéis de construção. A cura foi realizada a 60°C e 100% de umidade relativa do ar por três horas, os resultados dos ensaios de resistência à compressão e flexão foram satisfatórios, mas os de absorção foram elevados.

Andrade (1991) investigou o comportamento geral de tijolos feitos de uma mistura de cinza volante proveniente da termoelétrica de Charqueadas e cal hidratada dolomítica quanto à resistência a compressão simples, durabilidade e absorção. Os ensaios de RCS (resistência à compressão simples) dos tijolos foram superiores às exigências das normas brasileiras. Os ensaios de absorção tiveram valores muito elevados em relação ao limite máximo estabelecido em norma, entretanto o seu uso em paredes internas não apresentaria nenhuma inconveniência; com exceção dos teores de cal 5% e 10 % para período de cura de 7 dias os tijolos de cinza e cal foram aprovados nos testes de durabilidade. Portanto, concluiu-se que os tijolos são viáveis na utilização na construção de alvenarias, sendo os maiores problemas observados na questão de absorção.

CINCAL (1993) foi o nome do projeto desenvolvido pela CIENTEC na fabricação de tijolos e blocos para habitações com cinza e cal, que possui como principais características:

- flexibilidade do material: possibilita conformação nas mais diversas formas e dimensões;
- precisão dimensional: as peças moldadas mantêm-se praticamente invariáveis desde a moldagem até após a cura;
- conforto ambiental: é um bom isolante térmico;

- facilidade de manuseio e transporte: apresenta massa específica mais baixa do que outros produtos similares.

Portanto, na história antiga, assim como na história recente diversas são as possibilidades de uso para as cinzas de termoelétricas com cal, que viabilizam a diminuição da disposição destes resíduos na natureza e ao mesmo tempo possibilitam a sua utilização como matéria prima na geração de um novo produto, assim como para técnicas de melhoramento de solos.

2.3 MATERIAIS ESTABILIZADOS POZOLANICAMENTE

O conhecimento sobre as reações pozolânicas possibilita um melhor entendimento sobre a cimentação entre cal de carbureto e cinza volante que proporcionam o surgimento de resistência mecânica na mistura. Os materiais pozolânicos podem ser divididos em naturais e artificiais (NBR 12653/1992; Montanheiro *et al.*, 2002). Pozolanas naturais são aquelas cuja origem é vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO₂) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com atividade pozolânica, e podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais.

As cinzas volantes são constituídas, basicamente, de duas frações: fração vítrea (amorfa) de natureza silicosa ou sílico-aluminosa; e da fração cristalina representada por cristais de quartzo, mulita e hematita. O teor de fase vítrea bem como outros fatores intervenientes na cinética de reação da cinza volante ainda são pouco explorados.

A reação pozolânica caracteriza-se pela interação da fase amorfa do material pozolânico com o hidróxido de cálcio que na presença de umidade reagem quimicamente formando compostos com propriedades cimentantes. Podendo ser resumida da seguinte forma (Massazza, 1998)

Pozolana + Hidróxido de cálcio + água =>Compostos hidratados

Portanto, a cinza volante e o hidróxido de cálcio quando misturados com água, resultam na rápida dissipação do hidróxido de cálcio provendo íons cálcio e hidroxila para a solução (Equação 1 e 2)



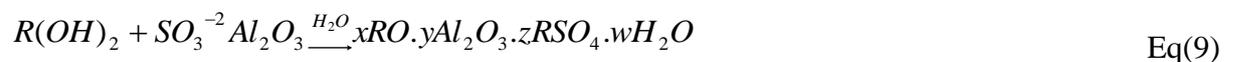
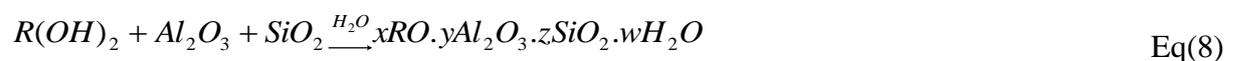
Os íons cálcio, positivos, são rapidamente adsorvidos pela superfície das partículas da cinza volante (Massazza, 1998). Este processo proporciona a floculação da cinza volante alterando a sua granulometria.

Na sequência, as hidroxilas atacam a matriz vítrea, composta por Al_2O_3 e SiO_2 , rompendo as ligações O-Al e O-Si, proporcionando uma concentração elevada de íons SiO_3^{-2} e AlO_2^- em solução (Berry *et al.*, 1994; Fuet *et al.*, 2002; Malek *et al.*, 2005). A dissolução dos principais compostos vítreos da cinza volante, em pH maior que 12, ocorre da seguinte forma (Brouwers, Van Eijk, 2003), apresentadas nas equações 3, 4 e 5:



Após a dissolução iniciam-se as reações da cal com a sílica e alumina formando géis de silicato (C-S-H) que são ainda ligantes fracos, após serão cristalizados lentamente e transformados em silicatos de cálcio hidratados bem definidos (Inglês e Metcalf, 1972). Os íons alumínio na solução irão formar aluminato de cálcio hidratado (C4AH13) que, posteriormente, irá converter-se em hidrogranada (C3AH6) e katoita (C3ASH4) (Malek *et al.*, 2005). Onde: C=CaO; S=SiO₂; A=Al₂O₃ e H=H₂O.

Alguns dos possíveis compostos oriundos das reações entre a cal e os componentes de natureza pozolânica das cinzas volantes são apresentados por Minnick (1967), conforme as expressões abaixo (Equações 6, 7, 8 e 9) :



Onde R representa, alternativamente, os íons Ca^{+2} ou Mg^{+2} , ou, ainda, uma possível combinação entre eles.

Neste mesmo estudo, bem como em outros trabalhos documentados na literatura, Minnick (1967) sugere que os principais compostos cimentantes formados em misturas contendo cal e cinza volante são, provavelmente, um membro da família da tobermorita (silicato de cálcio hidratado) No estudo realizado por Roy & Johnson apud Mallmann (1996), enumera outros grupos de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados possivelmente formados na reação química entre a cinza volante e a cal hidratada. Entre estes compostos, pode-se destacar a presença de produtos como a gyrolita, xonotlita, wallastonita e hidrogranada, que são minerais encontrados na natureza e conferem ligantes fortes no processo de cimentação.

Para que estas reações ocorram deve haver a dissolução da sílica, alumina e ferro vítreos na interface com a solução, sendo esta solubilização dependente da alcalinidade da água da mistura (Brouwers, Van Eijk, 2003). A fase vítrea da cinza volante é relativamente estável sob a ação de hidróxido de cálcio e a velocidade de solubilização da sua estrutura amorfa neste sistema é bastante lenta devido a solução saturada possuir pH igual a 12,6 a 25°C (Antihos & Tsimas, 2005; Fuet *al.*, 2002; Glasser, 2003), pois para uma expressiva solubilização é necessário um pH mínimo de 13,3 (Fraay et al, 1989). Em estudo realizado por Alexander *et al.* (1954 apud Mallmann, 1996) sobre a solubilidade da sílica amorfa, verificaram que a mesma ocorre a valores de pH maiores que 11. Não só a sílica, mas também a alumina, tem sua solubilidade aumentada em valores altos de pH (TRB, 1987)

Mateos (1961), acrescenta que, uma vez que a maioria das pozolanas contém certas quantidades de outros materiais, além de sílica, outros compostos envolvendo ferro, alumina e alguns álcalis provavelmente também são possíveis de serem formados.

A cal também pode reagir com o dióxido de carbono existente nas fases ar e água destas misturas. Esta reação é conhecida como carbonatação e forma o carbonato de cálcio (TRB, 1987). Estes carbonatos são cimentos fracos e inviabilizam as reações pozolânicas, portanto não é desejável a sua ocorrência (Harty & Thompson, 1973). No caso da cal de carbureto, a carbonatação é uma questão importante, pois o material tende a ficar estocado ao ar livre na empresa geradora deste resíduo propiciando a diminuição da capacidade deste material em reagir com a cinza volante.

2.3.1 Fatores que influenciam as reações pozolânicas

Múltiplos são os fatores que influenciam o desenvolvimento das reações de natureza pozolânica entre as misturas contendo cal e cinza volante. Esquemáticamente, estes fatores podem ser subdivididos em dois grupos. O primeiro, relacionado aos materiais empregados, compreende aspectos como: propriedades físicas, químicas e físico-químicas; quantidade de aditivos em relação ao total da mistura e relação cal/cinza volante. O segundo diz respeito aos processos utilizados, dentre os quais se podem destacar, em relação à mistura: o modo de execução, o tempo decorrido até a compactação, a energia de compactação, tempo de cura e temperatura de cura (Cru *et al*, 1955 *apud* Dalla Rosa, 2009; Foppa, 2005; Lopes Junior, 2007).

Portanto, a questão das características do material utilizado merece atenção especial, pois representam a capacidade básica do desenvolvimento das reações. Sendo assim, a cal hidratada pode ter seu desempenho relacionado a fatores como: tipo de cal, natureza do processo de produção, quantidade e finura de material reativo presente (*e.g.* Rocha Neto *et al*, 1991; Minnick, 1967). Para a cinza volante existem fatores como: tipo de cinza, superfície específica ou finura, quantidade de sílica, alumina, álcalis e carbono presentes, frequência, morfologia e mineralogia das partículas (*e.g.* ABCP, 1992; Vincent *et al.*, Watt *et al.*, Minnick *et al.*, citados por TRB, 1976).

Em estudo realizado por Kihara (1983 *apud* Andrade, 1991) verificou-se que em curto prazo a atividade pozolânica está relacionada fundamentalmente à superfície específica, em longo prazo a atividade recai sobre o conteúdo de sílica e alumina reativas presentes na cinza. Portanto, cinzas com maiores teores de sílica/alumínio em estado reativo e com maior superfície específica dos grãos serão mais reativas. Mateos (1961) em seu experimento constatou que os tipos de cinzas com maior superfície específica obtiveram maiores resistências à compressão simples.

Com relação ao tipo de cal utilizada, segundo Andrade (1991), a quantidade de óxidos de cálcio representa o grau de pureza da cal, indicando, conseqüentemente, um maior número de reações possíveis entre esta e a cinza volante. A mesma autora relata que a finura da cal representa uma característica importante para as reações, portanto cales com uma maior finura possibilitam, assim como para as cinzas, uma maior área de contato para as reações químicas.

2.3.2 Ativadores químicos

A grande questão da utilização de produtos cimentados através de reações pozolânicas se dá ao fato de as mesmas serem lentas, assim necessitando longos períodos de cura para se ter uma resposta satisfatória quanto à resistência mecânica do material. Este é um dos grandes motivos para a subutilização deste material em grandes obras da engenharia civil, pois, ao contrário, o cimento Portland não necessita de períodos longos de cura.

Portanto, com o intuito de encontrar uma forma de acelerar o ganho de resistência para solos estabilizados com cinza e cal e assim diminuir o tempo de cura para um desejado comportamento mecânico, na década de cinquenta foram adicionadas pequenas porcentagens de 47 produtos químicos na estabilização de um solo arenoso com cinza e cal (Matheus, 1958). Nesta referida pesquisa os produtos químicos com maior possibilidade de uso, foram: carbonato de sódio, hidróxidos de sódio e de potássio, carbonato de lítio, permanganatos potássio e de sódio, carbonato de potássio, cloreto de sódio, cloreto de alumínio, bicarbonatos de potássio e de sódio, sulfito de sódio e o tetrafosfato de sódio. Interessante nesta pesquisa está na utilização de pequena porcentagem de cloreto de sódio, pertinente a esta pesquisa, como adição na mistura solo cinza e cal que obteve resultados interessantes, principalmente na questão de ser um composto químico universal e de baixo custo (Figura 1). Assim como para o autor citando anteriormente, Davidson *et. al.* (1960) para uma variação de 0,5 a 5% de incorporação de sal, também verificou que 1% de adição de NaCl proporcionou maior resistência à compressão simples de solo estabilizado com cinza volante, cal e sal.

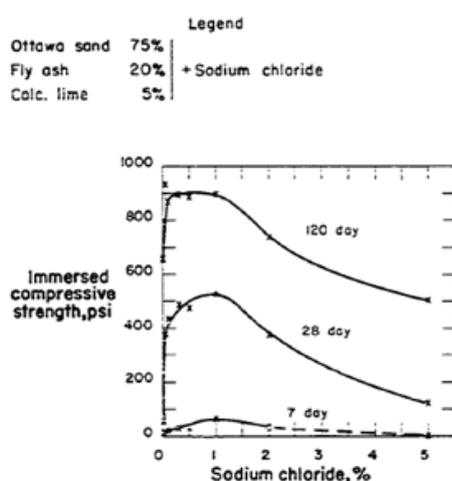


Figura 1 - Variação da adição de NaCl para um solo estabilizado com cinza volante e cal. Fonte: Matheus (1960).

Bowers (2013) estudou a possibilidade de utilização de adição de componentes químicos no incremento na resistência à compressão simples na estabilização de solos (dois tipos) com 6% de cimento curados em baixas temperaturas (2 e 10°C) por 3 e sete dias, foram utilizados o NaCl e CaCl₂ na adição. A adição de NaCl variou de 0% até 1,5% em relação ao volume total, o referido autor verificou que com 1,5% de NaCl curados por 7 dias a 10°C aumentou a resistência à compressão simples de 1748 para 2303 kPa, entretanto verificou um decréscimo para o solo mais argiloso. Portanto, a utilização de componentes químicos deve ser criteriosa na utilização de estabilização de solos.

Saldanha *et al.* (2015) realizou a estabilização de cinza volante com cal de carbureto e adição em pequena proporção de compostos químicos, que foram: Cloreto de Sódio (1%), Permanganato de Potássio (1%) e Óxido de Magnésio (1,5%), a cinza utilizada foi proveniente de empresa que utiliza a queima do carvão para produção de vapor para o processo produtivo no Rio Grande do Sul. Os resultados desta pesquisa foram promissores, na medida em que o ganho de resistência à compressão simples aumentou substancialmente com a adição dos compostos propostos para um mesmo período de cura em relação à cinza e cal sem adição química. Neste trabalho verificou-se que adição de 1% de NaCl curados por 28 dias proporcionou resistência à compressão simples semelhante em comparação com a estabilização da cinza sem adição com 117 dias de cura.

Narendra (2003) também adicionou o sal (NaCl) para a estabilização de cinza volante na Índia com cal. A variação de cal foi de 1 a 6% e fixou em 1% de NaCl na mistura com peso específico aparente seco de 15,8 kN/m³ e umidade ótima de 23%, a cura variou de 0 a 30 dias. O autor verificou que a reação pozolânica do sistema de cinzas volantes e cal é reforçada com a introdução do NaCl em comparação com a obtida sem a adição. Este aumento de reatividade é atribuído à formação do silicato de cálcio hidratado composto de sódio (N-S-C-H), que é mais volumoso e tem uma maior capacidade de retenção de água do que o hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) formado apenas com cal. Para todos os resultados de compressão simples a adição de 1% de sal proporcionou melhores resultados, sendo de até 30% de diferença na compressão simples em relação à mistura com apenas cinza e cal.

Com relação ao ganho de resistência mecânica devido a adição química de NaCl pode-se fazer uma analogia com o trabalho realizado por Fei Jin (2015) que utilizou Na₂CO₃ para a produção de pasta cimentante com escória de aciaria. O referido autor verificou através de ensaios difração de raio X, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica

de varredura a formação de produtos cimentícios com o sódio (Na) na estrutura gerada - C-(N)-A-S-H - que seria um sílico-aluminato de cálcio hidratado com sódio, este produto foi considerado pelo o autor como o responsável pelo aumento de resistência, além da formação dos C-S-H (silicato de cálcio hidratado).

Entretanto, também existem trabalhos que indicam a formação de cloro-aluminatos de cálcio hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) quando NaCl é adicionado as misturas com cimento ou cinza-cal hidratada (Cheng et al. 2017; Jiayu et al., 2015). A formação deste composto se dá pela reação da alumina (Al_2O_3) em conjunto com cálcio e cloro. Suryavanshi et al. (1996) no estudo da formação de cloro-aluminatos de cálcio hidratado (também conhecidos por Sal de Friedel) determinou a formação desse composto através da adsorção do íon Cl^- pela camada principal formada no processo de cimentação $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$. Goñi (2013) ao estudar os efeitos do NaCl em pastas de cimento com cinza volante observou a formação dos sais de Friedel através da difração de raio-X e verificou ganhos nas propriedades mecânica na formação deste composto dentro dos poros do material cimentado.

Cheng *et al.* (2017) ao estudar a estabilização de solo salino com cimento e cal hidratada verificou que além da formação de hidratados do tipo silicatos e a formação da etringita atribuídos aos ganhos na resistência mecânica do solo, indicou a formação de cloro-aluminatos de cálcio hidratados (sal de Friedel). O mesmo autor, realizou análises de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras e identificou este composto hidratado, as amostras que apresentaram a formação deste composto obtiveram maior resistência à compressão simples em relação as amostras sem a presença deste hidratado, o mesmo atribuiu o ganho na resistência devido a expansão deste composto dentro dos poros da matriz cimentícia aumentando o contato entre as partículas.

2.4 DURABILIDADE

O ensaio de molhagem e secagem de misturas cimentadas, neste caso, mais especificadamente para solos cimentados, é estabelecida através da perda de peso e/ou resistência decorrentes do processo ciclos de molhagem e secagem e/ou congelamento e degelo, que tem com intuito verificar a capacidade de um material para manter a sua integridade quando submetido às ações de agentes de intempérie de forma acelerada (Marcon, 1977; Lovato, 2004; Machado *et al.*, 2006).

Segundo Marcon (1977) a durabilidade é uma propriedade importante para materiais cimentados através de reações pozolânicas, tendo como principais fatores que influenciam esta propriedade o teor de agente cimentante, tempo de cura, granulometria do agregado e saturação.

O ensaio de molhagem e secagem está descrito na ASTM D559 (2003) que estabelece processos de ciclos (molhagem e secagem) que possibilite a determinação da perda de peso, variação de volume e a variação da umidade das misturas de solo-cimento curados por sete dias. Apesar de a norma referida especificar a utilização do cimento Portland como o cimento a ser utilizado na estabilização de solos nada impede que o agente cimentante seja substituído por outro material. Neste caso, Kampala ET. AL. (2014) utilizou cinza volante e cal de carbureto para a estabilização de um solo argiloso e verificou que a utilização conjunta destes dois resíduos possibilitou o alcance de resistência à compressão simples e durabilidade compatível com requisitos estabelecidos em normas para aplicação em pavimento.

Villalba (2015) realizou ensaios de durabilidade na estabilização em um solo dispersivo utilizando diferentes porções de cal (3, 5 e 7%) com diferentes pesos específicos e diferentes períodos de cura (7, 28 e 60 dias) verificando que a durabilidade aumenta com o tempo de cura, com o aumento da energia de compactação e com o aumento do teor de cal. Estes resultados são condizentes com cimentações através de reações pozolânicas, principalmente no que tange a questão de tempo, pois as reações lentas deste processo necessitam de um maior período de cura que, conseqüentemente, proporcionará maior cimentação gerando uma menor perda de massa do sistema.

Os resultados de perda de massa podem ser utilizados para um comparativo direto entre diferentes parâmetros de moldagem, como: porções de agente cimentante, peso específico e tempo de cura. Assim, possibilitando a verificação de qual parâmetro possui melhor resposta quanto a durabilidade do material cimentado. Assim como, os resultados podem ser comparados com recomendações normativas, no caso de solos cimentados para pavimento são recomendados, para diferentes solos, perdas de massa aceitáveis que variam de 6 a 11% em relação à massa inicial anterior ao ensaio de molhagem e secagem conforme ao tipo de solo cimentado (COE 2004). No caso de utilização de matérias em paredes monolíticas a variação é de 7 a 14% de perda de massa sendo admissível a variação de volume até 1% (NBR, 2012)

Portanto, para materiais compactados utilizados na geotecnia, a durabilidade pode ser avaliada através da perda de massa do material exposto ao processo acelerado de degradação, assim como pode ser avaliada a resistência mecânica do material estabilizado após a mesma exposição

aos ciclos do processo de aceleração. Na avaliação da resposta mecânica do material após o processo de molhagem e secagem, estudos realizados por Thomé (1999) e Rojas (2008) realizaram a avaliação da resistência a compressão simples de matérias cimentados utilizando o método de Iowa proposto por Hooveret *et al.* (1958). Os corpos de prova foram submetidos a ciclos de molhagem e secagem, entretanto no final de 12 ciclos os mesmos eram submetidos ao ensaio de resistência à compressão simples, os resultados obtidos eram correlacionados com amostras que não foram submetidas ao ensaio de molhagem e secagem. Neste caso, se a relação de resistência à compressão simples entre os corpos-de-prova submetidos ao ciclo de molhagem e secagem e os corpos de prova que estavam em cura normal for superior a 80%, pode-se considerar que o material apresenta boas características quanto à durabilidade.

2.5 VARIÁVEIS DETERMINANTES DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS CINZA-CAL

Nos itens subsequentes serão detalhados os efeitos de variáveis consideradas de grande valia na determinação e modificação da resistência da mistura cinza-cal e que tem relação com as variáveis de estudo escolhidas nesta pesquisa. Além de possibilitar uma visão do comportamento da resistência, a alteração destas variáveis também possibilita a criação de relações entre elas (porosidade/teor volumétrico de cal) que permitirá a geração de curva e equação de dosagem na estimativa da resistência à compressão simples.

2.5.1 Efeito da cal

As misturas de cinza volante e cal tornam-se resistentes a partir do desenvolvimento de reações entre os silicatos e aluminatos da cinza volante. Como a cinza volante entra em proporção muito maior na mistura existe carência do hidróxido de cálcio e qualquer aumento do mesmo provocará ocorrências de novas reações, conduzindo a maiores resistências (Andrade, 1991)

Estudo realizado por Dalla Rosa (2009) no controle da resistência de misturas solo-cinza-cal para o solo tratado por diferentes proporções de cal dolomítica e cinza volante de Charqueadas verificou que a resistência aumenta com o aumento da porcentagem de cinza volante adicionada, demonstrando que os produtos das reações entre a cinza volante e a cal são os principais responsáveis pelo aumento da resistência. Para uma mesma proporção de cinza volante com adição de cal (3 a 9%) foi observado ganhos lineares na resistência a compressão simples do solo tratado, assim quanto maior a porcentagem de cal adicionada à mistura maior será a resistência obtida.

Entretanto, o ganho proporcionado pela adição de cal possui um limite no incremento da resistência à compressão simples. Estudo desenvolvido por Horpibulsuk *et al.* (2012) verificaram na estabilização de um solo argiloso com cinza volante e cal de carbureto que existem zonas que determinam o comportamento de ganho de resistência através da adição de cal, definindo a existência de três zonas: zona ativa, zona inerte e zona de deterioração que explicam o comportamento de ganho de resistência. Quando adicionada a cinza volante à mistura foi verificado o incremento da resistência à compressão simples proporcionada pela maior disponibilidade de material pozolânico para as reações com a cal de carbureto. Com relação à cal de carbureto (utilizada nesta pesquisa), esta é obtida a partir da reação entre carbureto de cálcio (CaC_2) e água (H_2O), conforme a seguinte expressão (Thomé, 1999)



Portanto, desta reação é possível a obtenção do gás acetileno (C_2H_2) que é utilizado para o alcance de altas temperaturas através da sua queima, sendo utilizado nos processos de solda, corte de metais e processos produtivos que necessitem de altas temperaturas.

Além da produção do gás acetileno existe a geração do resíduo de composição básica o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) na forma líquida que é levado para tanques de decantação e, após, para o redutor de umidade.

2.5.2 Efeito da porosidade

Com efeito similar à quantidade de cal, a massa específica aparente seca da mistura afeta diretamente a sua resistência, portanto a energia de compactação possui correlação com a proximidade das partículas que em uma mistura com cinza e cal proporcionam uma maior capacidade de cimentação. Mallmann (1996) concluiu que os resultados da resistência à compressão simples mostraram que o aumento de energia de moldagem desenvolveu um significativo acréscimo na resistência juntamente com a variável tempo de cura através da análise de variância. Em média os acréscimos de resistência foram de 20 a 40% para os períodos de cura estudados.

Rushad *et al.* (2011) que realizou estudos com blocos de solo-cinza-cal com diferentes proporções de mistura, observou que o aumento da força de compactação para misturas com apenas cinza volante e cal com proporções de 20, 30 e 40% de agente cimentante foram maiores conforme o aumento da compactação (10kN, 30kN e 50 kN), a resistência à compressão simples

para os blocos com 40% de cal compactados na força de 10Kn tiveram resultados de 1MPa que passaram a ter uma resistência de 4MPa quando moldados a 50 kN.

2.5.3 Efeito do tempo de cura

Andrade (1991) realizou estudo de blocos de cinza-cal com sete diferentes proporções de cal (5,10, 15, 20, 25, 35 e 45% de cal), assim como diferentes períodos de cura (7, 14, 28 e 60 dias) verificando o crescimento da resistência com a idade, que ocorre acentuadamente nas primeiras idades fazendo-se de forma cada vez mais lenta com o passar do tempo e com a elevação do teor de cal (Figura 2). Em análise estatística, afirmou-se que o período de cura tem influência na resistência para todas as proporções de cal.

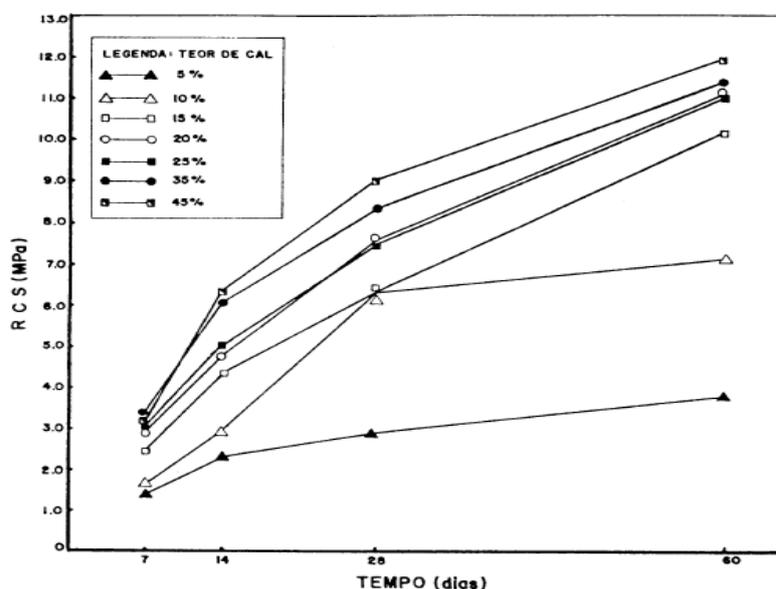


Figura 2– Evolução da resistência com o aumento da porcentagem de cal e tempo de cura. Fonte: Andrade, 1991.

Thomé (1999) realizou estudo de estabilização do solo residual arenito de Botucatu através da adição de cinza pesada de termoelétrica e cal de carbureto, ambos resíduos industriais e verificou que as RCS e RCD da mistura ótima crescem com o tempo de cura. O valor máximo de resistência foi obtido para a idade de cura de 129 dias (6 MPa), sendo que aos 28 dias foi obtido somente 28,4% do valor desta resistência. O pH da mistura reduz com o tempo de cura devido ao consumo de OH^- nas reações pozolânicas. No entanto, mesmo após 120 dias o valor do pH manteve-se alto o suficiente (aproximadamente 12) para que ocorra a solubilização da sílica.

O tempo de cura é variável importante para o desenvolvimento das reações pozolânicas, entretanto seu efeito sobre o ganho de resistência à compressão simples não será constante, fato este observado no trabalho de Dalla Rosa (2009) que utilizou cinza volante e cal na estabilização de um solo em longos períodos de cura (28, 60, 90, 180 e 360 dias). Através da Figura 3 é possível verificar que o comportamento da resistência é curvo e possui um acentuado crescimento para os períodos iniciais e uma diminuição dos ganhos que tendem a uma estabilização da resistência à compressão simples.

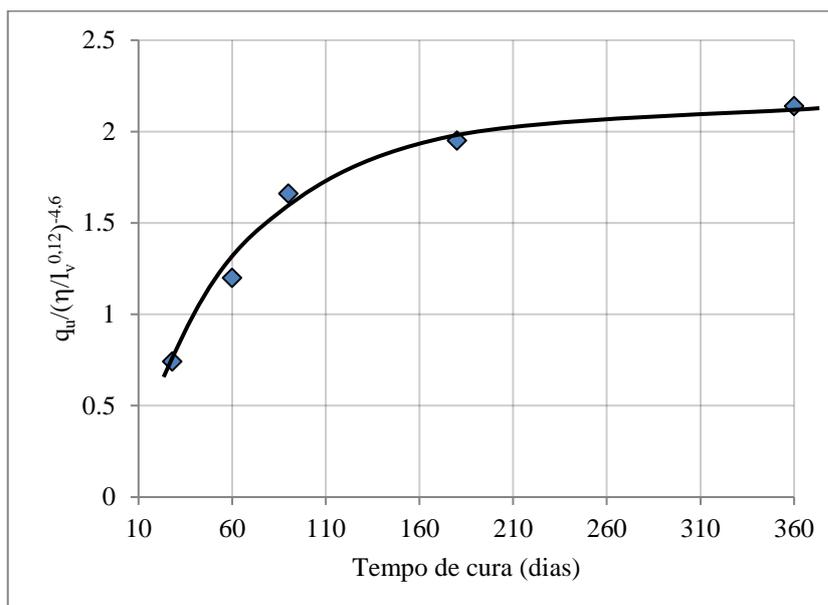


Figura 3– Tendência de ganho de resistência frente à variação do período de cura. Fonte: adaptado de Dalla Rosa (2009).

2.5.4 Efeito da temperatura de cura

Marcialis *et al.* (1983) realizaram estudo com cinza e cal curada a vapor de baixa pressão para diferentes razões de cinzas volantes para cal, compactadas a pressão 50 e 150 MPa. Com uma umidade de 10%, as pastas foram curadas durante 8 a 72h a 60°, 75° e 90°C. Para efeitos comparativos, amostras em duplicata foram tratadas durante 28 dias a 25°C, após a cura foram feitos ensaios de resistência a compressão simples. O efeito da temperatura proporciona uma maior resistência à compressão simples, sendo o efeito da temperatura de 60°C a 75°C mais pronunciada do que a produzida pelo aumento de 75°C a 90°C. Quase todas as amostras tratadas a 75° C e 90°C apresentam, mesmo após apenas 8 horas de cura, resistências mais elevadas do que os obtidos a 25°C. Portanto, temperatura mais elevada acelera a velocidade de reação

pozolânica e produz um aumento da resistência, mesmo que seja moderado como o observado ao passar de 75°C a 90°C.

Este efeito de acréscimo na velocidade das reações pozolânicas através do aumento da temperatura pode ser observado em qualquer mistura que tenha esta reação cimentante como principal fator no incremento da resistência. Isto se deve ao fato de que as reações pozolânicas são endotérmicas, portanto, a taxa de desenvolvimento da resistência será maior quanto maior a temperatura de cura.

Dalla Rosa e Thomé (2002) estudaram uma mistura de solo (argila muito plástica), cal e resíduo da rolagem de pedras preciosas curadas a temperaturas de 5°C, 20°C, 30°C e 40°C. Encontraram para todas as misturas aumento da resistência com o aumento da temperatura de cura e maiores valores para as misturas com maior proporção do resíduo utilizado.

Silvani (2012) estudou a influência da temperatura para uma mistura de areia, cinza volante e cal, para isso foram realizados ensaios de resistência à compressão simples e de tração na compressão diametral em corpos de prova com 3, 5 e 7% de cal, com peso específico aparente seco de 14, 15 e 16 kN/m³, curados a 20, 27, 35 e 50°C por 28 dias e com 25% de cinza volante. Os resultados encontrados demonstram que ambas as resistências estudadas aumentam linearmente com o aumento da quantidade de cal e exponencialmente com a redução da porosidade. Com relação à temperatura foi observado que a resistência à tração na compressão diametral aumentou 1,6 vezes quando a temperatura de cura passou de 20°C para 27°C, 1,4 vezes quando a temperatura de cura foi elevada de 27°C para 35°C, porém não houve acréscimo relevante quando a temperatura variou de 35°C para 50°C. O comportamento da resistência a compressão simples foi diferente, pois quando a temperatura de cura foi elevada de 20°C para 27°C houve um aumento de cerca de 2 vezes na resistência, a partir desta temperatura não houve grande incremento no crescimento da resistência à compressão simples com a elevação da temperatura de cura. A mesma autora conclui que a parada no aumento das resistências é provavelmente devido à extinção das reações entre a cal e a cinza volante.

2.5.5 Efeito da relação entre porosidade e teor volumétrico de cal

A dificuldade de se empregar um fator água/cimento (muito utilizado na determinação de resistência para concretos) para materiais compactados deve-se ao fato de que a compactação nunca consegue expulsar completamente o ar do sistema solo-água-ar ou solo-cimento-água-ar (Foppa, 2005). Portanto, a resistência não pode ser correlacionada com o fator água/ágente

cimentante, pois este só se aplica a materiais onde o ar foi totalmente expulso e os vazios existentes estão preenchidos por água, como no caso de argamassas e concretos tradicionais (Larnach, 1960).

Neste sentido, o mesmo autor (Larnach, 1960) propõe a utilização da relação vazios/cimento (Eq.10) após a verificação de um bom ajuste dos resultados dos ensaios de resistência à compressão simples (q_u) das amostras de solo-cimento curadas por sete dias (Figura 4).

$$\frac{V_v}{V_{ci}} = \frac{\text{Volume absoluto de vazios (ar + água)}}{\text{Volume absoluto de cimento}} \quad \text{Eq(10)}$$

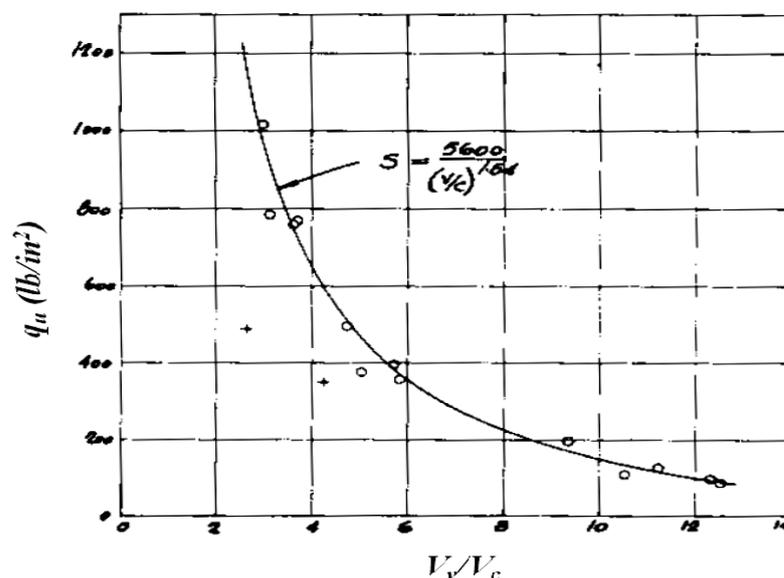


Figura 4 - Relação entre fator vazios/cimento e resistência à compressão simples (adaptado de Larnach, 1960).

Para Larnach (1960), o uso deste tipo de relação, similarmente ao que ocorre em concreto, pode ser de extrema utilidade para dosagem e controle de execução de misturas de solo-cimento em campo. Portanto, quando a resistência de materiais compactados é verificada pela relação vazios/agente-cimentante é possível a previsão da resistência que se quer atingir.

Foppa (2005) verificou a mesma tendência obtida por Larnach (1960), tratando um solo arenoso com 2%, 3%, 5%, 7%, 9% e 12% de cimento em relação ao peso de solo seco. O autor verificou que a relação vazios/Cimento, como definida por Larnach (1960), apesar de apresentar uma correlação razoável com os valores obtidos para a resistência à compressão simples, não se constitui na melhor forma de representar o fenômeno, pois assume que dada uma variação no

volume de vazios, uma variação proporcional no volume de cimento seria suficiente para contrabalancear a perda ou ganho na resistência. Portanto, para um melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido para uma relação vazios/cimento expressa em termos da porosidade da mistura compactada e do teor de cimento volumétrico ajustado por um expoente igual a 0,28 (Figura 5). Acredita-se que este expoente é uma função do tipo de material utilizado.

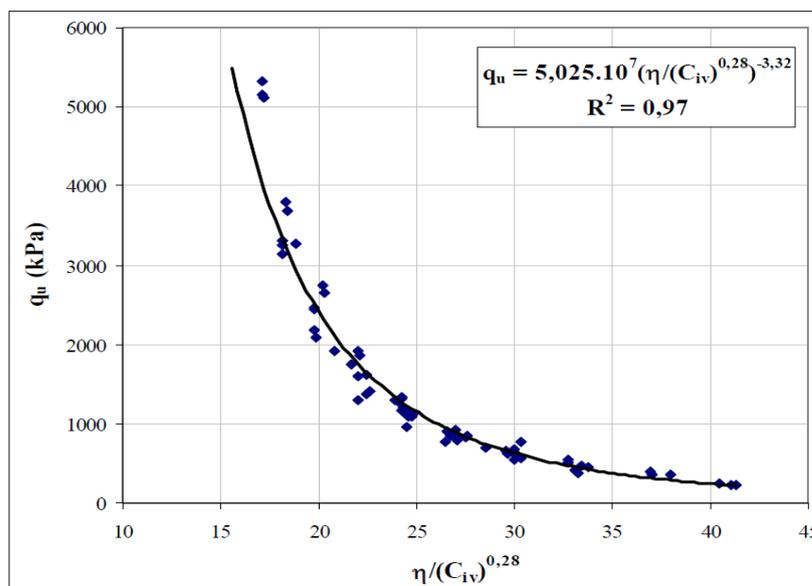


Figura 5– relação vazios/cimento expresso em termos da porosidade e do teor volumétrico de cimento. Fonte: Foppa, 2005.

Lopes Junior (2007) estudou a relação vazios/cal tratando um solo arenoso com resíduo de britagem de proporções de 3%, 5%, 7%, 9% e 11% de cimento ou de cal em relação ao peso de solo seco. Para cada porcentagem de cimento ou de cal foi feita uma série de ensaios de compressão simples, moldadas a diferentes teores de umidade e massas específicas aparente secas, ambos determinados a partir das curvas de compactação das misturas de solo, resíduo e cimento. A Figura 6 apresenta os resultados dos ensaios de compressão simples das amostras tratadas com cal e com 28 dias de cura e a Figura 7 apresenta os resultados dos ensaios de compressão simples das amostras tratadas com cimento curadas previamente por 7 dias. Verifica-se um bom ajuste dos dados à relação vazios/cal (ajustados por um fator 0,06) e vazios/cimento (ajustados por um fator 0,35).

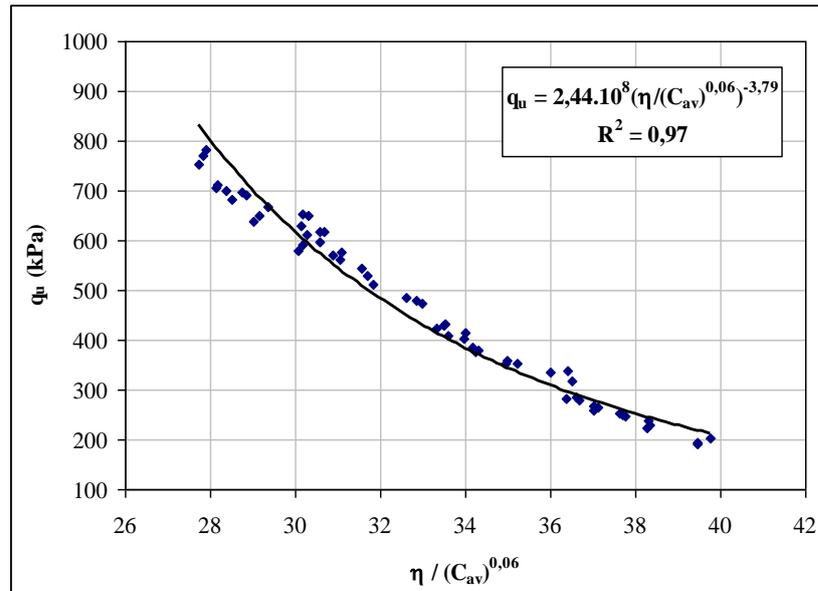


Figura 6–Fator vazios/cal expresso em termos da porosidade e teor volumétrico da cal para amostras com 28 dias de cura. Fonte: Lopes Junior, 2007

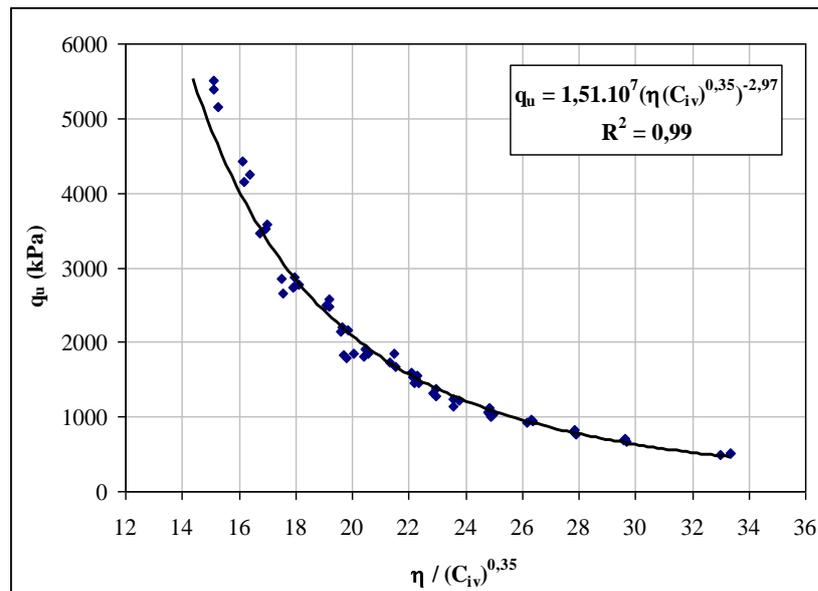


Figura 7–Fator vazios/cimento expresso em termos da porosidade e do teor de cimento volumétrico para amostras com 7 dias de cura. Fonte: Lopes Junior, 2007

Dalla Rosa (2009) estabilizou um solo residual arenito da formação Botucatu com adição de 0%,12,5% e 25% de cinza volante, 3%,5%,7% e 9% de cal e tempos de cura de 28, 60, 90 dias, onde obteve para uma relação vazios/cal expressa em termos da porosidade da mistura compactada e do teor de agente cimentante volumétrico, ajustado por um expoente igual a 0,12,

para as amostras com 0% de cinza volante e 90 dias de cura, e também para as amostras com 12,5% e 25% de cinza volante com 28, 60 e 90 dias de cura. Neste trabalho foi estabelecida uma curva potência e equações de dosagens para diferentes períodos de cura.

Para a definição da porosidade e teor volumétrico de cal são utilizadas as seguintes equações (11 e 12) apresentada pelo respectivo autor (Consoli, Dalla Rosa *et al*, 2011):

$$L_v = 100 \left\{ \frac{\left[\frac{\gamma}{1 + \frac{L}{100}} \right] \left[\frac{L}{100} \right]}{\gamma_L} \right\} \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\eta = 100 - 100 \left\{ \frac{\gamma}{1 + \left(\frac{L}{100} \right)} \left[\frac{(100 - FA)}{\gamma_s} + \frac{\left(\frac{FA}{100} \right)}{\gamma_{FA}} + \frac{\left(\frac{L}{100} \right)}{\gamma_L} \right] \right\} \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde : η =porosidade; L_v = teor volumétrico de cal; γ = Peso específico do solo seco; L = teor de cal; γ_L =peso específico real da cal; FA = teor de cinza volante; γ_{sfa} = peso específico real da cinza volante; γ_s = peso específico real do solo.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

As variáveis foram organizadas em dois grupos (variáveis independentes e variáveis dependentes) de forma a atender aos objetivos propostos para a presente pesquisa. As variáveis independentes estão relacionadas ao objetivo desta pesquisa que visa investigar a influência/efeito sobre a variável dependente.

As variáveis independentes são divididas em fatores controláveis e fatores constantes:

- Fatores controláveis:
 - *Porosidade da cinza-cal*: expressa através da porosidade (η) ou do peso específico aparente seco (γ_d) da mistura compactada;
 - *Quantidade de Cal (L)*: massa de cal dividida pela massa de cinza seca, expressa em porcentagem;
 - *Quantidade de Sal (S)*: massa de sal dividida pela massa total (cinza mais cal)
 - *Tempo de cura (d)*: tempo de permanência do corpo-de-prova na câmara com temperatura controlada após a moldagem até o seu rompimento, expresso em dias;
 - *Temperatura de cura (t)*: temperatura submetida ao corpo-de-prova, expresso em graus Celsius.

- Fatores constantes:
 - *Tipo de cinza*: cinza volante proveniente da empresa Braskem;
 - *Tipo de agente cimentante*: cal carbureto proveniente da empresa White Martins;

- *Tipo de sal*: NaCl de pureza analítica;

As variáveis dependentes são as variáveis de resposta do experimento:

- Resistência à compressão simples (q_u);
- Perda de massa após os ciclos de molhagem e secagem (PMA);
- Concentração de elementos lixiviados.

Além dos fatores controláveis e constantes existem os fatores de ruído, como: equipamentos utilizados, operadores, temperatura e umidade do ambiente que podem ser minimizados, mas dificilmente eliminados causando distorções na variável resposta. Alguns procedimentos foram adotados para minimizá-los, como: utilização de um único equipamento, climatização do local de experimento, misturas realizadas de forma única e aleatória para cada corpo-de-prova confeccionado e número de operadores restritos no processo de mistura e moldagem.

O programa experimental foi dividido em cinco fases (Tabela 1). Na primeira fase foram realizadas as etapas de coleta e preparação das amostras, o ensaio de caracterização dos materiais utilizados neste estudo e o ensaio de compactação. Assim, permitiu a determinação das características físicas e químicas da cinza volante e da cal de carbureto.

A segunda fase resultou na definição dos níveis das variáveis analisadas para determinar os teores de cal, teor de sal, a porosidade, as temperaturas e os tempos de cura utilizados na presente pesquisa.

A terceira fase constituiu na execução da moldagem e cura dos corpos-de-prova e a realização dos ensaios de compressão simples para as misturas pré-estabelecidas. O foco principal foi a determinação da alteração de uma variável controlável e a fixação das demais. Isto possibilitou a avaliação da influência dos fatores controláveis, de forma independente, bem como sua contribuição na resistência à compressão simples. Nesta etapa foram coletadas as amostras para a verificação da formação de componentes (minerais) presentes na reação entre a cinza volante e a cal de carbureto ao longo dos períodos de cura e tempo de cura, assim como para as misturas com e sem adição de NaCl.

Na quarta etapa foi realizada a moldagem dos corpos-de-prova utilizados para o ensaio de molhagem e secagem. Esta etapa foi desenvolvida para avaliar a influência isolada de cada uma das variáveis investigadas sobre a perda de peso da cinza-cal e cinza-cal e sal.

Na quinta etapa foi realizada a caracterização da cinza perante a concentração total de metais e a capacidade de liberação destes metais em água. Após foram efetuadas as moldagens dos corpos-de-prova para a realização dos ensaios de lixiviação. Esta etapa foi desenvolvida para avaliar a influência isolada de cada uma das variáveis investigadas sobre a mobilidade de elementos-traço presentes na cinza, assim como a capacidade de estabilização/solidificação dos metais pesados da cinza volante com a cal de carbureto.

Tabela 1–Fases e Ensaio do Programa Experimental.

Fases		Material	Tipo de Ensaio/Procedimento	
Primeira Fase	Métodos de Caracterização e Materiais da mistura	Cinza Volante e Cal de Carbureto	Coleta e preparação das amostras	
		Cinza Volante	Caracterização	Massa Específica Real dos Grãos
				Análise Granulométrica
				Limite de Plasticidade
				Limite de Liquidez
				Análise química
		Cal de carbureto	Caracterização	Compactação
				Massa Específica
Análise Química				
			Perda ao fogo	
			Óxido de cálcio disponível	
Segunda fase	Programa de ensaios	Mistura com cinza volante, cal de carbureto e sal	Definição do teor de cal	
			Definição do teor de sal	
			Definição da porosidade	
			Definição do tempo e temperatura de cura	
Terceira fase	Ensaio de Resistência à compressão simples & Minerais	Mistura com cinza volante, cal de carbureto e sal	Moldagem, cura e compressão simples	
			Componentes e evolução das reações pozolânicas	
Quarta fase	Ensaio de durabilidade	Mistura com cinza volante, cal de carbureto e sal	Moldagem, cura e ciclos de molhagem e secagem	
Quinta fase	Lixiviação em coluna	Cinza e cal de carbureto	Digestão ácida e solubilidade em água	
		Mistura com cinza volante, cal de carbureto e sal	Moldagem, cura e lixiviação em coluna	

3.1 MATERIAIS

Inserido na primeira fase do programa experimental, neste item serão discorridos os métodos utilizados para coleta, preparação e ensaios de caracterização da cinza volante e da cal de carbureto utilizadas na pesquisa. Assim como, as características físicas e químicas da cinza volante e cal de carburetos obtidos pelos métodos estabelecidos.

3.1.1 Coleta de amostras

O resíduo industrial cinza volante foi coletado diretamente dos reservatórios dos equipamentos da empresa Braskem, em quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios previstos. A amostra assim obtida foi armazenada e transportada em tonéis plásticos adequadamente vedados para o laboratório.

O resíduo industrial, cal de carbureto, adquirido da empresa White Martins Gases Industriais S.A., foi retirado da área de armazenamento e armazenado em tonéis plásticos vedados. A amostra retirada possibilitou quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios.

3.1.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras da cinza volante para os ensaios de caracterização e para a moldagem dos corpos-de-prova, que envolve os procedimentos (quando necessário) de secagem ao ar, destorroamento, peneiramento e determinação da umidade higroscópica estabelecidos pela NBR 6457/86.

A cal de carbureto apresentava alto teor de umidade, portanto o resíduo foi secado em estufa à temperatura de 60°C durante 48 horas. Após este período, a umidade da cal estava reduzida, possibilitando o destorroamento, peneiramento e determinação da umidade higroscópica conforme os procedimentos preconizados na NBR 6457 (ABNT, 1986A).

3.1.3 Ensaios de Caracterização

Para a caracterização da cinza volante e da cal de carbureto foram realizados os ensaios de granulometria, análise química elementar, massa específica real dos grãos, limites de liquidez e plasticidade e determinação do teor de umidade conforme procedimentos e normas da Tabela 2. Estes ensaios foram realizados nos laboratórios do LEGG/Environgeo; LACER e CIENTEC.

Tabela 2– Caracterização e procedimentos empregados para os materiais utilizados.

Caracterização	Procedimento
Determinações do teor de umidade	NBR 6457/86
Análise química elementar (cinza e cal de carbureto)	Fluorescência de raio X.
Difração de raio-X	<i>X-Pert High Score</i>
Análise Granulométrica	NBR 7181/84 (com defloculante)
Massa específica dos grãos (cinza)	NBR 6508/84
Massa específica da cal	NM 23/2001
Perda ao fogo	NBR NM 18/2004
Óxido de cálcio disponível em cal	NBR 6473/2003
Determinação dos limites de liquidez e de plasticidade (cinza)	NBR 6459/84 e NBR 7180/84, respectivamente
Ensaio de compactação	NBR 7182/86
pH	ASTM D 4972
Condutividade Elétrica	ASTM D 1125

3.1.4 Cinza Volante

A cinza volante utilizada nesta pesquisa é oriunda da Braskem, empresa fabricante de resinas termoplásticas, localizado no município de Triunfo no Estado do Rio Grande do Sul, que possui unidade de geração de vapor através de câmara de combustão de carvão mineral. O vapor gerado é utilizado para a movimentação de turbinas na geração de energia elétrica para a fábrica, e parte do vapor é utilizado para processos produtivos.

Conforme informações cedidas pela empresa, com a capacidade máxima de queima de carvão, a geração de cinza volante chega a 140.000 toneladas/ano (Figura 8).



Figura 8– Cinza volante coletada – Braskem.

A seguir são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas da cinza volante obtida através de ensaios realizados no LEGG/Envirogeo, LACER e CIENTEC. Na Figura 9 é apresentada a curva granulométrica da cinza volante.

Na Tabela 3 são apresentadas as frações granulométricas, bem como, os demais resultados obtidos dos ensaios de caracterização da cinza volante.

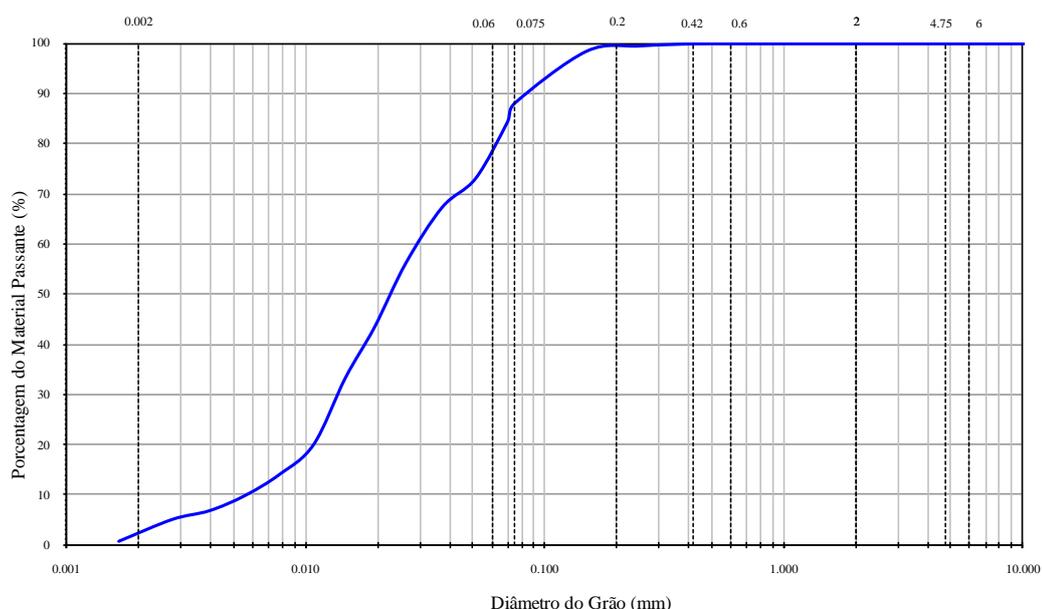


Figura 9–Curva granulométrica da cinza volante.

Tabela 3–Propriedades físicas e químicas da amostra de cinza volante

Propriedades	Valores	Norma seguida para classificação e/ou ensaio	Observações
Limite de Liquidez (LL)	-	NBR 6459/84	-
Limite de Plasticidade (LP)	-	NBR 7180/84	-
Índice de Plasticidade (IP)	Não-plástico	-	-
Massa Específica dos Grãos (G)	2,15 g/cm ³	NBR 6508/84	-
% de Areia Grossa (0,6<Ø<2,00mm)	0	NBR 6502/95	Com uso de defloculante
% de Areia Média (0,2<Ø<0,6 mm)	0,96		
% de Areia Fina (0,06<Ø<0,2 mm)	20,6		
% de Silte (0,002<Ø<0,06 mm)	76,3		
% de Argila (Ø<0,002 mm)	2,1		
Diâmetro Efetivo (D ₁₀)	0,006	NBR 6502/95	-
Coefficiente de Uniformidade (C _u)	4,5	NBR 6502/95	-

Propriedades	Valores	Norma seguida para classificação e/ou ensaio	Observações
pH	12,0	ASTM D 4972	-
Condutividade Elétrica (mS/cm)	8,4	ASTM D 1125	-

As cinzas volantes são compostas principalmente por sílica, alumina e óxido de ferro. A Tabela 4 apresenta a composição química da cinza volante gerada pela Braskem. Observa-se que a soma do óxido de silício (SiO_2), Óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) compõem mais de 90% do total dos óxidos e são considerados elementos imprescindíveis para a ocorrência das reações pozolânicas.

Tabela 4– Análise química da cinza volante gerada na Braskem (fluorescência de raio-X).

Características Químicas	Resultados (%)
SiO_2	64,83
Al_2O_3	20,41
Fe_2O_3	4,83
CaO	3,08
K_2O	2,08
TiO_2	1,94
SO_3	0,39
MgO	0,29
ZrO_2	0,062
Na_2O	0,11
P_2O_5	0,12
ZnO	0,036
SrO	0,030
Cr_2O_3	0,045
MnO	0,062
Rb_2O	0,013
Y_2O_3	0,021
CuO	0,019
NiO	0,018
CO_2	1,62

A fração vítrea da cinza volante procedente de diferentes locais da região sul do Brasil varia entre 50% e 70% (Gobbo *et al.*, 2007). A Figura 10 apresenta os resultados para a o ensaio de

difração de raio-X com os minerais identificados através do uso de software *X-Pert High Score* (PANalytical®).

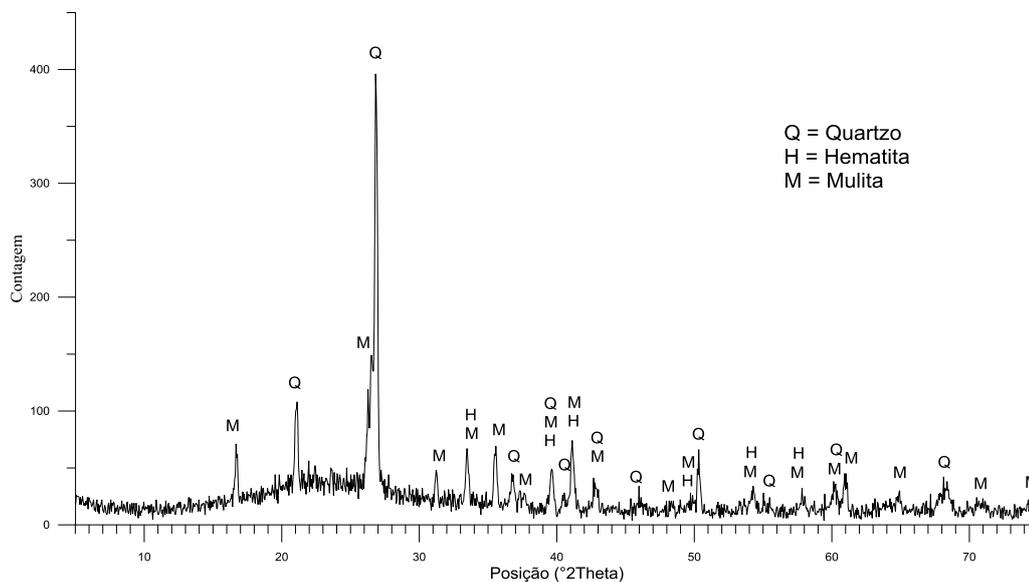


Figura 10 - Difração de raio-X da cinza volante.

3.1.5 Cal

A cal utilizada no trabalho, um resíduo do processo produtivo do gás acetileno, é chamada de cal de carbureto, proveniente da unidade da empresa White Martins Gases Industriais S.A., localizada no município de Esteio do Estado do Rio Grande do Sul. São gerados, aproximadamente, 2160 toneladas/ano de cal de carbureto (CC) pela empresa citada com umidade de 48% a 60%. Na Figura 11 é apresentado o aspecto da cal de carbureto após secagem por 48 horas a 60°C.



Figura 11– Cal de carbureto após a secagem.

Conforme a Tabela 5 é possível verificar que a cal de carbureto é formada basicamente por óxido de cálcio, portanto possui pureza de cálcio maior do que a cal dolomítica comercializada no RS (Dalla Rosa, 2009). O óxido de cálcio disponível representa a fração da cal de carbureto capaz de reagir com a cinza-volante. Os ensaios de caracterização foram realizados com o material após o processo de secagem.

Tabela 5– Propriedades da cal de carbureto.

Propriedade	Cal de carbureto	Método de determinação
Óxido de cálcio (CaO)	70,2%	
Óxido de magnésio (MgO)	0,3%	
Resíduos insolúveis	1,6%	NBR 6473 (2003)
Perda ao Fogo	25%	
Óxido de cálcio disponível	66%	
Massa Específica	2,19 g/cm ³	NBR-NM 23 (2000)
pH	12,4	ASTM D4972 (2013)
Condutividade Elétrica (mS/cm)	8,8	ASTM D1125 (2014)

Com base na análise química conforme a NBR 6473 (2003), a quantidade de óxido de cálcio na cal de carbureto usado neste estudo foi de 96%. A norma ASTM C977 (ASTM 2010) recomenda mais de 90% de óxido de cálcio em cal hidratada para uso na aplicação de estabilização do solo, assim, a CC neste estudo atende a esse requisito.

A fim de determinar minerais presentes na CC, foi realizado análise de difração de raios-X (DRX) (Figura 12). Estes resultados mostram a presença de portlandita [Ca(OH)₂], calcita (CaCO₃) e grafite (Carbono) como minerais dominantes, que também foram relatados em CC estudados por outros pesquisadores (Vichan and Rachan, 2013).

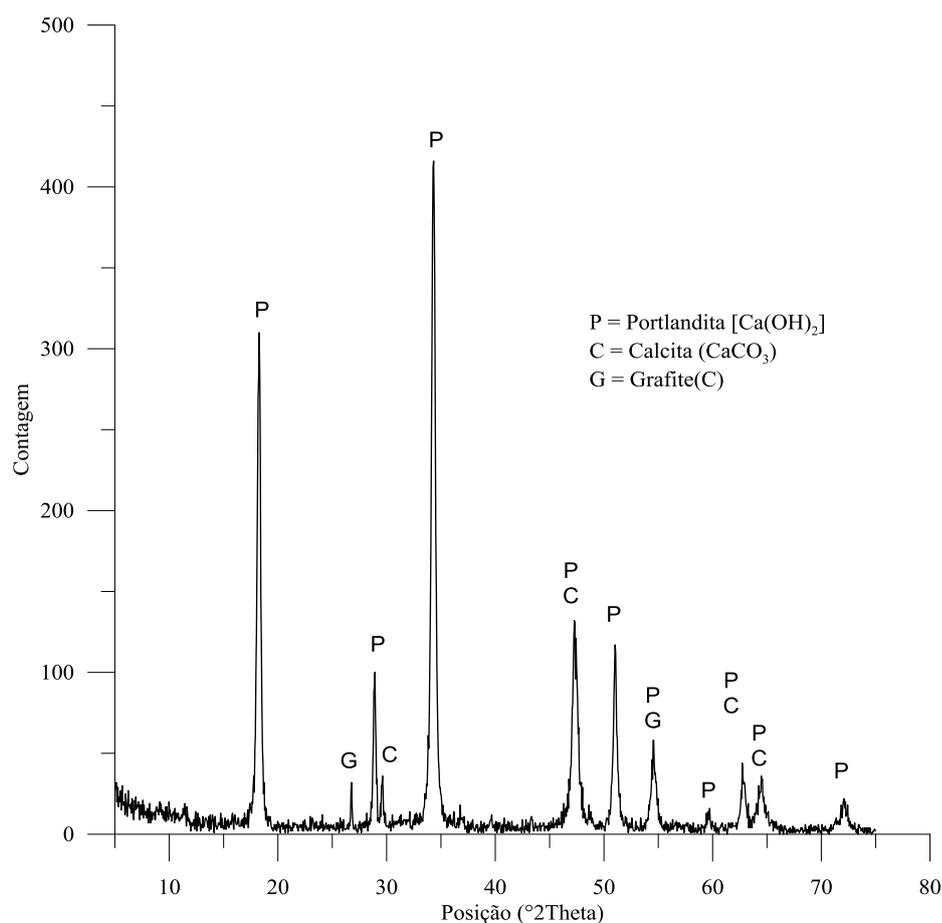


Figura 12 - Difração de raio-X da cal de carbureto.

3.1.6 Cloreto de Sódio - NaCl

O sal utilizado nesta pesquisa é proveniente da empresa Anidrol com pureza analítica de 99%, sua massa específica é de $2,17 \text{ g/cm}^3$.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Moldagem e cura dos corpos-de-prova

A confecção dos corpos-de-prova foi realizada através dos procedimentos de pesagem, mistura, compactação, desmoldagem, acondicionamento, armazenagem e cura.

Após a pesagem dos materiais (cal, cinza volante e água) com resolução de 0,01 g, a cinza volante e a cal foram misturadas com o auxílio de uma espátula metálica, até que a mistura adquirisse coloração uniforme. O sal, quando utilizado, era pesado separadamente e adicionado

na água e agitado até sua visível solubilização. Em seguida, a água foi adicionada (com ou sem sal) continuando o processo de mistura até que a homogeneidade fosse obtida, este processo foi executado por misturador mecânico por 2 minutos misturando. A água utilizada para a moldagem dos corpos-de-prova é a água potável proveniente da rede de abastecimento pública.

A quantidade de cinza volante e cal constituem a massa seca total. Assim, a quantidade de cal necessária para cada mistura foi calculada em relação à massa de cinza volante utilizada e o sal foi calculado em relação à massa total de cinza mais cal. A quantidade de água (teor de umidade) foi calculada em relação à soma das massas de cinza volante, cal e/ou sal. A quantidade total de mistura permite a moldagem de três corpos-de-prova e uma sobra para determinação do teor de umidade. Para a confecção das amostras para o ensaio de durabilidade, devido a sua maior dimensão, para cada mistura era possível confeccionar um corpo-de-prova.

Após a mistura dos materiais, a quantidade de cinza-cal necessária para confecção de um corpo-de-prova era dividida em três partes iguais, armazenadas em recipientes com tampa para evitar a perda da umidade, para posterior compactação.

Ao final deste processo, duas pequenas porções da mistura eram retiradas e colocadas em cápsulas para determinação do teor de umidade. A média dos dois teores de umidade medidos foi adotada como sendo o teor de umidade do corpo-de-prova.

A amostra era, então, compactada estaticamente em três camadas no interior de um molde de ferro fundido, devidamente lubrificado, de maneira que cada camada atingisse o peso específico aparente seco definido, tomando-se o cuidado de escarificar levemente os topos acabados da primeira e da segunda camada para aumentar a integração entre as camadas superpostas.

Concluído o processo de moldagem, o corpo-de-prova era imediatamente extraído do molde, sua massa e medidas (diâmetro e altura) devidamente anotados com resolução de 0,01g e 0,1mm respectivamente.

Os corpos-de-prova assim obtidos eram identificados e ensacados, então, armazenados e curados por um período estabelecidos, em um ambiente com temperatura de 23°C ($\pm 3^\circ\text{C}$). Para este procedimento foi utilizada a câmara da CIENTEC. Os corpos-de-prova confeccionados para cura em temperaturas de 40°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) para os períodos estabelecidos foram ensacados e colocados em câmara de vapor.

Eram considerados aptos para ensaios os corpos-de-prova que atendiam as seguintes tolerâncias:

- Peso específico aparente seco (γ_d): grau de compactação de 99% a 101%, sendo o grau de compactação definido como o valor de γ_d efetivamente obtido na moldagem dividido pelo valor de γ_d definido como meta.
- Teor de umidade (ω): valor especificado $\pm 0,5$ pontos percentuais (Exemplo: para um objetivo de $\omega=31,3\%$ são aceitos valores compreendidos entre 30,8% e 31,8%).
- Dimensões: variação de 1% no diâmetro e altura.

3.2.1.1 Molde e Câmara de Vapor

Para a confecção dos corpos-de-prova foi utilizado molde de ferro contínuo, portanto sem repartições, com uma polegada de espessura para poder resistir a maiores forças de compactação. O molde foi adaptado para ser utilizado em prensa automatizada (Figura 13) e foram utilizados para a confecção das amostras para ensaios de resistência à compressão simples e para realização do ensaio de ciclos de molhagem e secagem. Para a confecção das amostras para ensaio de lixiviação em coluna foi utilizado molde de ferro de menores dimensões (Figura 14).



Figura 13– Prensa e molde adaptado para confecção dos corpos-de-prova para RCS e durabilidade.



Figura 14 - Molde utilizado para os ensaios de Lixiviação em Coluna.

Para a cura dos corpos-de-prova em temperaturas maiores do que 23°C foi utilizado uma câmara com temperatura controlada através da aspersão de vapor de água, portanto o ambiente interno da câmara mantinha-se saturado e aquecido. A Figura 15 apresenta a câmara da CIENTEC utilizada na presente pesquisa.



Figura 15– Câmara de vapor utilizada para cura dos corpos-de-prova em temperaturas de 40°C.

3.2.2 Resistência à compressão simples

Ensaios de compressão simples têm sido utilizados na maioria dos programas experimentais relatados na literatura quando se deseja verificar a efetividade da estabilização com cal ou acessar aspectos relativos à importância de fatores influentes sobre a resistência de materiais cimentados. Uma das razões para tal é a experiência acumulada com este tipo de ensaio na área de concretos, além de ser um ensaio de simples e rápida execução, baixo custo, confiável e amplamente difundido no meio técnico.

Para estes ensaios foi utilizada uma prensa automática com capacidade máxima de 100 kN da CIENTEC. A velocidade de deformação destes ensaios era de 1,14 mm por minuto. O procedimento dos ensaios de compressão simples seguiu a norma americana ASTM D 5102/96 para corpos de prova com 5cm de diâmetro e 10cm de altura. Esta norma internacional é indicada para determinação de resistência à compressão simples de amostras compactadas e estabilizadas com cal

Os corpos-de-prova, após serem curados, foram submersos em um recipiente com água por um período de 24 horas, visando aproximar a condição de saturação. Portanto, o corpo-de-prova que era curado, por exemplo, sete dias, no sétimo dia era retirado da câmara e colocado em imersão para ser rompido apenas no oitavo dia. Este procedimento foi adotado para todos os corpos-de-prova da presente pesquisa.

A temperatura da água do tanque foi controlada e mantida em $23 \pm 3^\circ\text{C}$. Imediatamente antes do ensaio de compressão simples, os corpos-de-prova foram retirados do tanque e superficialmente secos com auxílio de um tecido absorvente.

Como critério de aceitação para o ensaio de resistência à compressão simples, estipulou-se que as resistências individuais de três corpos-de-prova não deveriam se afastar mais de 10% da resistência média desse conjunto.

3.2.3 Ensaio de durabilidade por molhagem e secagem

Para os ensaios de durabilidade através de ciclos molhagem e secagem foram realizados conforme procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 599 (2003) que estabelece o método a ser empregado na determinação da perda de massa, variação de volume e variação de umidade de corpos-de-prova de solo-cimento.

Este ensaio tem como objetivo avaliar a durabilidade através da perda de massa das amostras após 12 ciclos de secagem e molhagem. O procedimento consiste na confecção de corpos-de-prova em duplicatas com as dimensões de 10 cm de diâmetro e 12 cm de altura, através da pesagem dos materiais, mistura, compactação, desmoldagem, acondicionamento e armazenagem para cura em temperatura de 23°C . Conforme a norma, o período de cura é de 7 dias, entretanto na presente pesquisa não é utilizado cimento (Portland) como agente cimentante, sendo empregada a cal na mistura para a ativação das reações pozolânicas que são notoriamente mais lentas em relação aos processo de cimentação do cimento convencional.

O método de moldagem seguiu os mesmos preceitos estabelecidos no Item 3.2.1 e o tempo e temperatura de cura foram alterados conforme o delineamento da presente pesquisa na avaliação destas variáveis na durabilidade do material.

Após o processo de cura os corpos-de-prova eram submetidos aos ciclos que consiste na imersão por 5 horas em água, 42 horas de secagem em estufa a 71°C e 1 hora de intervalo para escovação (20 escovadas nas laterais para cobrir duas vezes a superfície e quatro escovadas no topo e base do corpo-de-prova). No processo de escovação apenas um corpo de prova era ensaiado, enquanto que o outro é utilizado para determinação de variação de volume e variação de umidade. Estes procedimentos (molhagem, secagem e escovação) representam um ciclo, foram realizados 12 ciclos.

3.2.4 Ensaio de Lixiviação em Coluna

Para determinar as concentrações totais de metais pesados na CV e CC, utilizou-se o procedimento de digestão ácida (Método USEPA 3050B) e espectrometria de massa acoplada com plasma (ICP-MS) (USEPA 1996). Um grama de amostra seca foi colocado em frasco de 250 ml para digestão. O primeiro passo foi aquecer a amostra a 95 ° C com 10 ml de 1: 1 de HNO₃ sem ferver. Após o arrefecimento, a amostra foi submetida a refluxo com adições repetidas de 5 ml de HNO₃ (concentrado) até não serem libertados fumos marrons. Em seguida, a solução foi evaporada até o volume ser reduzido para 5,0 ml, após 2,0 ml de água e 3,0 ml de H₂O₂ a 30% foram adicionados. A solução obtida foi filtrada através de um papel de filtro (Whatman N ° 41), diluída para 100 ml com água deionizada e armazenado a 4°C para análise. Este método determinou a concentração total ou máxima de elementos lixiviáveis de CV e CC.

Os metais pesados solúveis em água foram determinados usando a extração por agitação em batelada conforme ASTM D3987 (ASTM 2004). Este teste consiste em colocar o material em contato com água deionizada na proporção 20: 1 (Líquido/Sólido) e agitar por 18 horas, promovendo contato total entre o material e o líquido. Após este processo, a solução foi filtrada (Whatman No. 41) e analisada, este procedimento foi realizado para a cinza volante e a cal de carbureto. Os corpos de prova foram moldados de acordo com as exigências em moldes cilíndricos (7,11 cm x 3,33 cm) e curados. Após os períodos de cura pré-estabelecidos, as amostras foram submetidas aos testes de lixiviação em coluna de parede flexível com gradiente hidráulico de 17 sob condições de pressão constante (1.21 mca) e sob pressão de confinamento efetiva igual a 34,5 kPa (ASTM 2016). Creek et al. (1992) relatam que a lixiviação de metais a partir de cinzas volantes é independente da taxa de fluxo. Assim, acredita-se que os gradientes maiores tenham pouco impacto nos resultados do teste.

A água deionizada foi permeada pelas colunas em um modo de fluxo ascendente. Enquanto que as amostras puras de CV e CC foram moldadas e testadas imediatamente. Um diagrama esquemático da configuração do teste de coluna é mostrado na Figura 16.

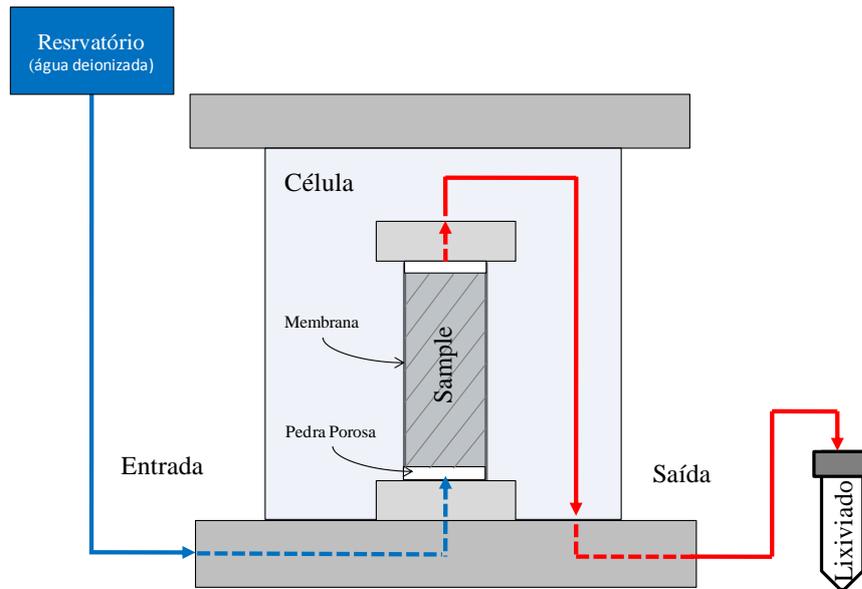


Figura 16 - Configuração do teste de coluna

Amostras do efluente após cada volume de poros foram coletadas e o pH e a condutividade elétrica foram medidos. Imediatamente após, 0,5 mL de HNO₃ concentrado foi adicionado para a preservação das amostras. As amostras foram então testadas para elementos pré-selecionados.

3.2.5 Programa de ensaios

Este item está inserido na segunda fase do programa experimental e apresenta nas Tabela 6, 7 e 8 as variáveis e os níveis estabelecidos para os diferentes ensaios: RCS, durabilidade e lixiviação. Sendo apresentados nas seções subsequentes os motivos destas definições.

Tabela 6– Parâmetros gerais e variáveis estabelecidas para ensaio de RCS.

Variáveis	Definições (níveis)	
Temperatura	40°C (câmara com vapor)	23°C (câmara sem vapor)
Peso Específico Aparente Seco	11,2 kN/m ³ - 12,2 kN/m ³ - 13,2 kN/m ³	
Teor de Cal	5% - 8% - 11%	
Teor de Sal	0% - 1%	
Tempo de Cura	3 - 7 - 14 dias	7 - 14 - 28 - 84 - 168 - 360 dias

Tabela 7 - Parâmetros gerais e variáveis estabelecidas para ensaio de Durabilidade

Variáveis	Definições (níveis)	
Temperatura	40°C (câmara com vapor)	23°C (câmara sem vapor)
Peso Específico Aparente Seco	11,2 kN/m ³ - 12,2 kN/m ³ - 13,2 kN/m ³	
Teor de Cal	5% - 8% - 11%	
Teor de Sal	0% - 1%	
Tempo de Cura	3 - 7 - 14 dias	7 - 14 - 28 - 84 - 168 dias

Tabela 8 - Parâmetros gerais e variáveis estabelecidas para ensaio de Lixiviação em Coluna

Variáveis	Definições (níveis)	
Temperatura	40°C (câmara com vapor)	23°C (câmara sem vapor)
Peso Específico Aparente Seco	11,2 kN/m ³	11,2 kN/m ³ - 12,2 kN/m ³
Teor de Cal	5%	5% e 11%
Teor de Sal	0% - 1%	
Tempo de Cura	7	7 e 28 dias

3.2.5.1 Definição dos teores de cal

As proporções de cal de carbureto foram definidas com o intuito de se proporcionar ambiente favorável para o desenvolvimento das reações pozolânicas e consequentemente a obtenção de grandes resistências. O valor estabelecido representa a porcentagem de cal de carbureto em relação a massa seca de cinza volante.

Para a determinação de um teor mínimo de cal foi utilizado o método ICL (Initial Consumption of Lime), proposto por Rogers et al. (1997). Este método consiste em adicionar cal à mistura e realizar medidas do pH da mesma. Pelo método do ICL, o teor mínimo é aquele que leva a um valor máximo e constante de pH que representa o teor de cal para satisfazer as reações iniciais (troca catiônica).

Para a cinza e cal de carbureto utilizados na presente pesquisa foi observado (Figura 17) como teor mínimo de cal o valor de 4% que representa a estabilização do valor máximo do pH para as diferentes proporções de mistura. Portanto, para uma maior segurança em se estabelecer um

ambiente favorável para as interações entre cal e cinza determinou-se 5% de teor de cal como valor mínimo para a presente pesquisa. A variação estabelecida foi de 3% em relação ao teor mínimo de cal (5%), assim como, para as dosagens subsequentes, ficando fixados os valores 5, 8 e 11% de cal na mistura.

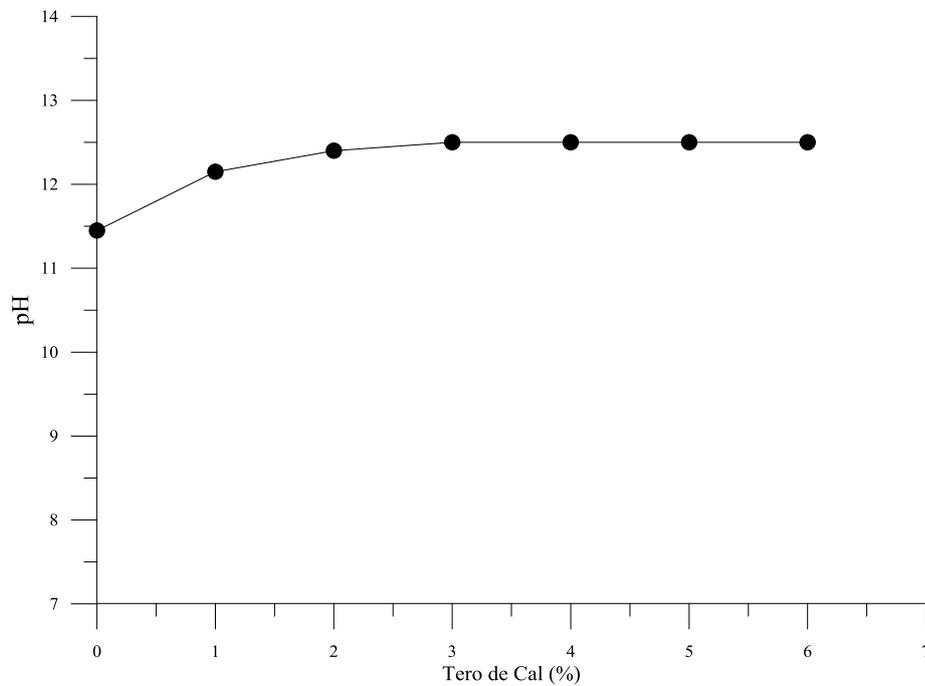


Figura 17 - Determinação do teor mínimo de cal.

3.2.5.2 Definição da Porosidade

A porosidade de compactação foi definida a partir do ensaio de compactação Proctor (NBR 7182/86). Neste ensaio foi possível a verificação da umidade ótima e o peso específico aparente seco máximo da cinza em estudo para as energias normal, intermediária e modificada. O ensaio da mistura de cinza com 8% de cal foi realizado na energia normal para a determinação da umidade ótima e pesos específico máximo.

Neste contexto foram utilizados os pontos de peso específico aparente seco máximo e sua umidade ótima, nas energias estabelecidas, para a determinação de uma reta que define, teoricamente, o comportamento do peso específico aparente seco máximo e umidade ótima em função da energia utilizada (linha dos máximos). Este processo permite determinar os parâmetros de compactação para energias não previstas na norma de compactação.

A Figura 18 mostra os resultados obtidos no ensaio de compactação, assim como, a linha das máximas gerada com os resultados e os pontos estabelecidos para a moldagem dos corpos-de-

prova. Para o ensaio de compactação os resultados do peso específico aparente seco máximo e umidade ótima para a energia normal com 8% de CC, energia normal, intermediária e modificada foram, respectivamente, 12,2 kN/m³ ($W_{ot}=25,6\%$); 12,5 kN/m³ ($W_{ot}=24,7\%$); 12,7 kN/m³ ($W_{ot}=23,6\%$); e 13,04 kN/m³ ($W_{ot}=22,5\%$). Com estes pontos foi possível definir a linha das máximas que representa a variação linear da umidade ótima em relação ao peso específico aparente seco máximo obtido no ensaio Proctor.

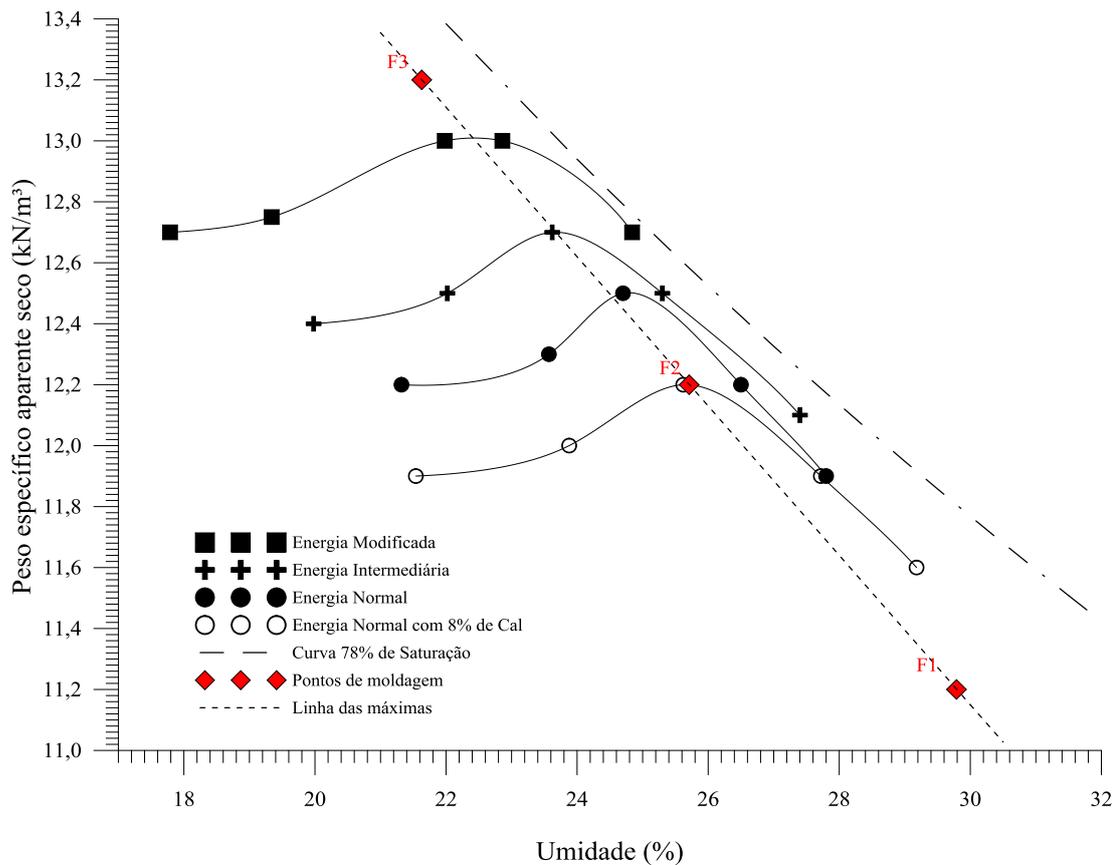


Figura 18 - Ensaio de compactação e determinação da massa específica e umidade adotadas na pesquisa.

As posições dos pontos de moldagem (F1, F2 e F3 - Tabela 9) foram estabelecidas de modo que os mesmos ficassem compreendidos próximos da linha das máximas e abrangessem todas as energias com uma diferença de 1 kN/m³.

Tabela 9–Pontos de moldagem.

Ponto	γ_d (kN/m ³)	ω (%)
F1	11,2	29,8
F2	12,2	25,7
F3	13,2	21,6

3.2.5.3 Definição do Tempo e Temperatura de Cura

O processo de cimentação através das reações pozolânicas é notoriamente lento, portanto longos períodos de cura são necessários para avaliar o desenvolvimento da cimentação da mistura. De forma geral, as normativas que existem para avaliação do comportamento mecânico estabelecem de 7 a 28 dias de cura a 23°C para a realização de ensaios, entretanto são períodos exíguos para a análise do comportamento de materiais que não utilizam o cimento convencional na sua mistura.

Neste sentido, o tempo de cura deve ser estendido para que ocorra o processo de cimentação, portanto foram estabelecidos os períodos de cura de 7, 14, 28, 84, 168, e 360 dias curados em câmara a 23°C.

Na cura acelerada temperaturas mais elevadas proporcionam um aumento da velocidade das reações pozolânicas, portanto necessitam de um menor período de cura para se obter comportamento mecânico semelhante a misturas curadas em menor temperatura. Neste sentido, para a avaliação da influência da temperatura no comportamento mecânico do material, na estabilização de contaminantes e na verificação da utilização da temperatura na previsão do comportamento das misturas está sendo proposta a variação de 3, 7 e 14 dias de cura a 40°C.

No processo de lixiviação os tempos estabelecidos foram de 7 e 28 dias devido ao tempo exíguo para a realização deste ensaio na presente pesquisa.

3.2.5.4 Definição do Teor de Sal

Para a definição do teor de sal a ser empregado na pesquisa foi realizado ensaio piloto de resistência à compressão simples com 0, 0,5, 1 e 1,5% de NaCl em relação a massa total adicionado na mistura. Portanto, foram confeccionadas amostras (triplicatas) com peso específico aparente seco de 11,6 kN/m³, umidade de 25,7%, 8% de cal e variando o teor de sal curados por 28 dias a 23°C. Os resultados são apresentados na Figura 19.

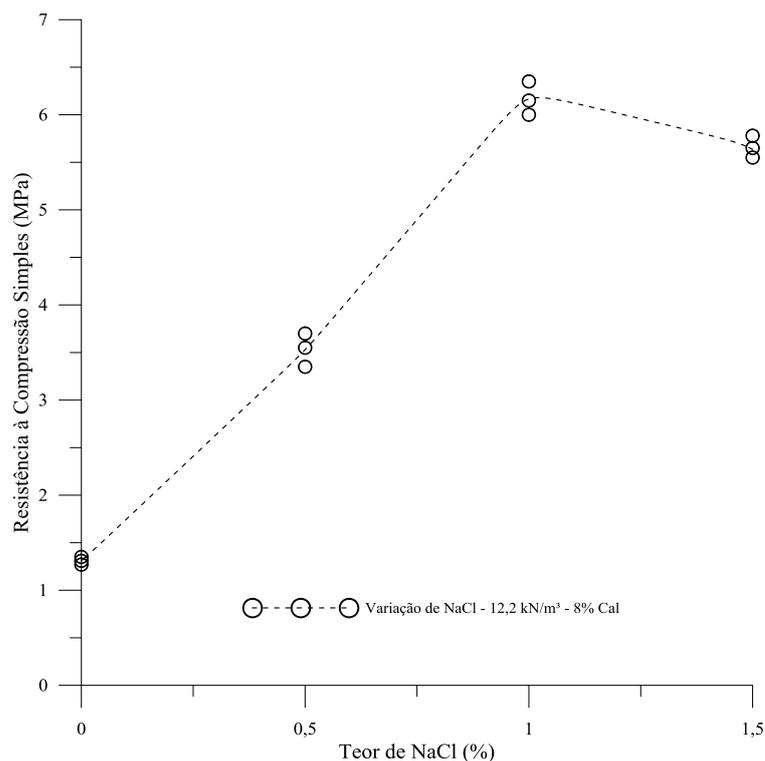


Figura 19 - Ensaio piloto para determinação do teor de NaCl.

Com ensaio piloto foi possível determinar que a adição de 1% de sal proporcionou a melhor resposta na resistência à compressão simples das misturas ensaiadas, ficando este valor estabelecido para o prosseguimento da pesquisa.

3.2.6 Programa de Ensaios de Resistência à Compressão Simples

Nesta etapa do programa experimental foram realizadas as misturas, moldagem e cura dos corpos-de-prova para posteriormente serem rompidos através do ensaio de compressão simples.

Com o intuito de verificar a influência das variáveis (teor de cal, adição de sal, temperatura de cura e porosidade) na resistência à compressão simples para alcançar os objetivos estabelecidos foi realizado.

Na avaliação das variáveis controláveis foi realizado um projeto fatorial completo onde todos os fatores foram variados e todas as combinações entre eles foram realizadas. Assim, cada ponto de diferentes pesos específicos foi moldado com diferentes níveis de cal, com diferentes níveis de temperaturas de cura, diferentes níveis de sal e diferentes níveis de tempo de cura. Foram utilizados no mínimo 3 níveis (exceto para a adição de sal e temperatura) para cada variável controlável, assim possibilitou uma melhor determinação do comportamento da resistência à

compressão simples. Neste caso 162 combinações foram estabelecidas com 3 repetições para cada, totalizado 486 amostras a serem analisadas (Tabela 10).

Tabela 10 - Definições das variáveis e níveis investigados nos ensaios de RCS.

Variáveis	Níveis	
Temperatura de cura	23°C	40°C
Peso específico aparente seco	11,2 kN/m ³ - 12,2 kN/m ³ - 13,2 kN/m ³	
Teor de cal	5%, - 8% - 11%	
Teor de sal	0% - 1%	
Tempo de cura	7 - 14 - 28 - 84 - 168 - 360	3, 7 e 14
Número de amostras (triplicatas)	324	162

3.2.7 Programa de Ensaios de Durabilidade – Molhagem e Secagem

Nesta etapa do programa experimental foram realizadas as misturas, moldagem e cura dos corpos-de-prova para posteriormente serem submetidos ao processo de molhagem e secagem estabelecida pela norma ASTM 559 (2003).

A fim de verificar a influência das variáveis investigadas na durabilidade do material cimentado, assim como para o item anterior, foi realizado um fatorial completo para a verificação do comportamento da perda de massa perante a variação da cal, da porosidade, do tempo de cura, da temperatura de cura e da adição de sal. Entretanto, devido ao extenso processo de ensaio, que consiste em 12 ciclos de molhagem e secagem, foram diminuídos os tempos de cura (23°C) para 7, 14, 28, 84, 168 dias. Neste caso 144 combinações foram estabelecidas com duplicatas para cada, totalizado 342 amostras a serem analisadas (Tabela 11).

Tabela 11 - Definição das variáveis e níveis para o ensaio de molhagem e secagem.

Variáveis	Níveis	
Temperatura de cura	23°C	40°C
Peso específico aparente seco	11,2 kN/m ³ - 12,2 kN/m ³ - 13,2 kN/m ³	
Teor de cal	5%, - 8% - 11%	
Teor de sal	0% - 1%	

Variáveis	Níveis	
Tempo de cura	7, 14, 28, 84, 168 dias	3, 7 e 14 dias
Número de amostras (duplicatas)	270	162

3.2.8 Programa de Ensaios de Lixiviação em Coluna

Nesta etapa do programa experimental foram realizadas as misturas, moldagem e cura dos corpos-de-prova para posteriormente serem submetidos ao processo de lixiviação em coluna de parede flexível.

Assim como para os ensaios apresentados anteriormente, foi realizado o cruzamento das variáveis estabelecidas para a verificação do comportamento da imobilização dos elementos-traço presentes na cinza volante. Para se ter um parâmetro quanto à eficácia da técnica de estabilização e solidificação da cinza com cal foi adicionado ao programa de ensaios de lixiviação em coluna para cinza não cimentada (sem a presença da cal), assim como para a cal de carbureto (100%).

Para que os ensaios fossem exequíveis para o tempo desta pesquisa e ao mesmo tempo possibilitassem resultados passíveis de análise para as variáveis investigadas foram estabelecidos os seguintes parâmetros demonstrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Definição das variáveis e níveis para o ensaio de lixiviação em coluna.

Variáveis	Definições (níveis)	
Temperatura	40°C (câmara com vapor)	23°C (câmara sem vapor)
Peso Específico Aparente Seco	11,2	11,2 kN/m ³ - 12,2 kN/m ³
Teor de Cal	5%	5% e 11%
Teor de Sal	0% - 1%	
Tempo de Cura	7	7 e 28 dias

4. RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo serão abordados os resultados dos ensaios de resistência à compressão simples, durabilidade e lixiviação em coluna e as suas análises pertinentes ao presente trabalho.

4.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES

A bateria de ensaio de resistência à compressão simples foi realizado para misturas com peso específico aparente secos de 11,2 kN/m³, 12,2 kN/m³ e 13,2 kN/m³; com teores de cal de 5%, 8% e 11%; com tempos de cura de 7, 14, 28, 84, 168 e 365 dias; com temperaturas de cura de 23°C e 3, 7 e 14 dias a 40°C; e com 0% e 1% de NaCl.

4.1.1 Efeito do teor de cal

4.1.1.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

Na Figura 20 a Figura 25 estão representados os resultados dos ensaios de resistência à compressão simples quanto à variação de cal para os tempos de cura de 7, 14, 28, 84, 168 e 356 dias curados a 23°C com e sem adição de 1% de NaCl. Para a observação do comportamento de ganho de resistência devido à variável cal de carbureto, foi introduzida equação linear (linha de tendência) para a análise dos resultados obtidos. Cada reta, isoladamente, possui a mesma massa específica aparente seca. **As escalas dos gráficos não foram mantidas iguais devido à ampla variação de resistência para os períodos compreendidos de 1 a 365 dias.**

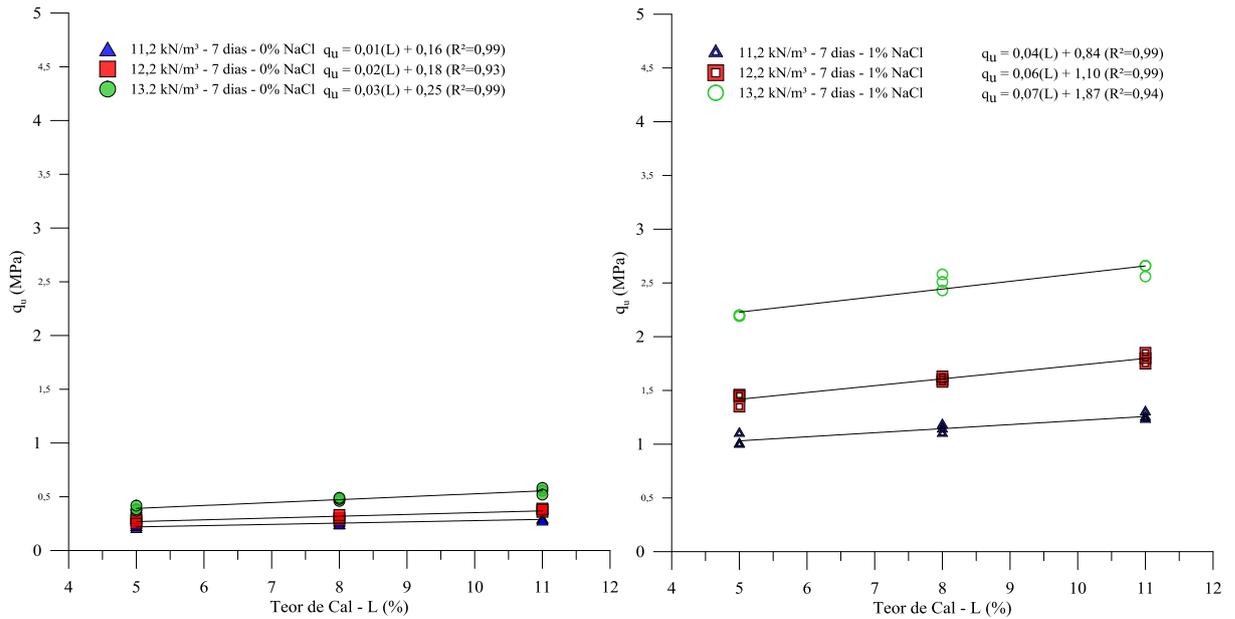


Figura 20 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

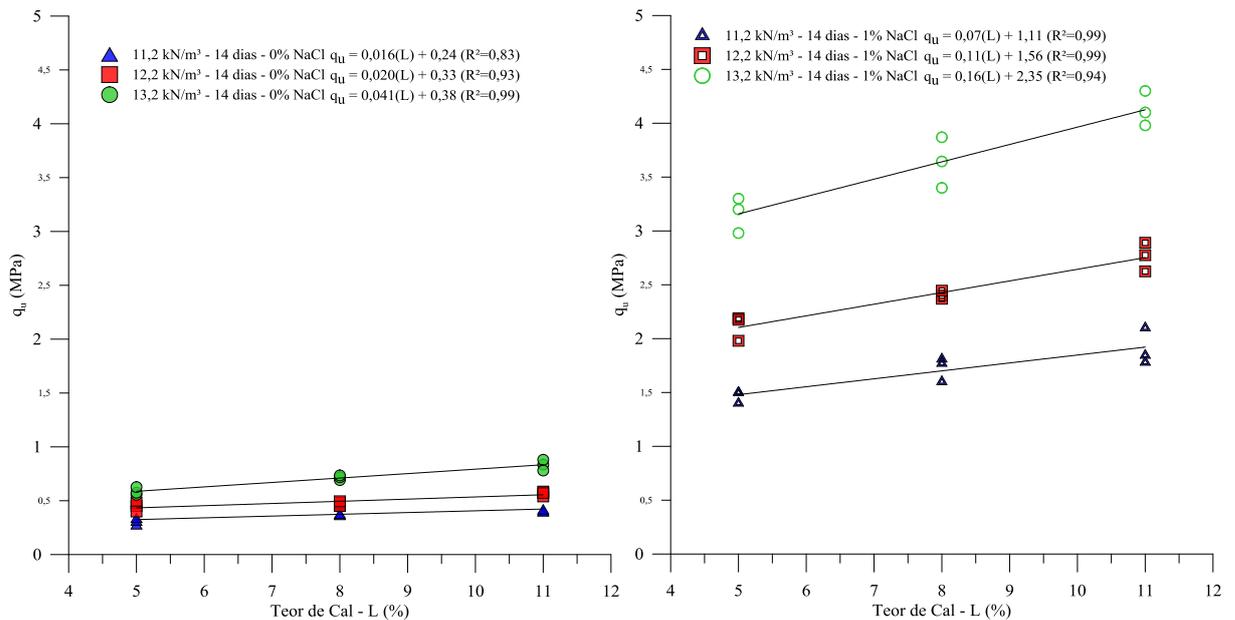


Figura 21 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

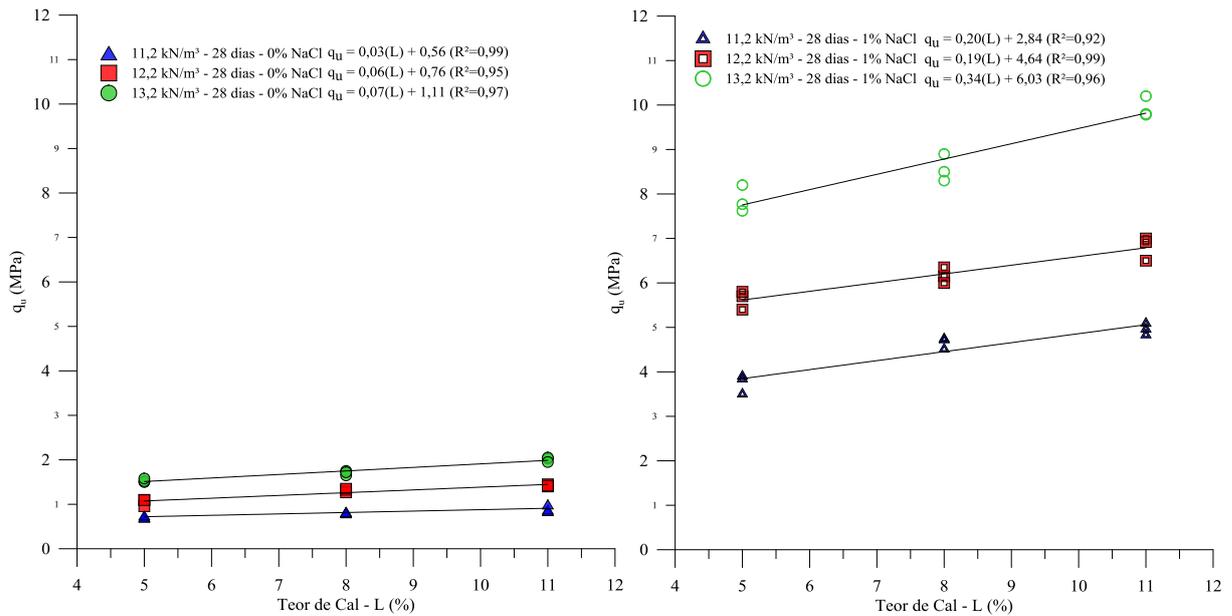


Figura 22 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 28 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

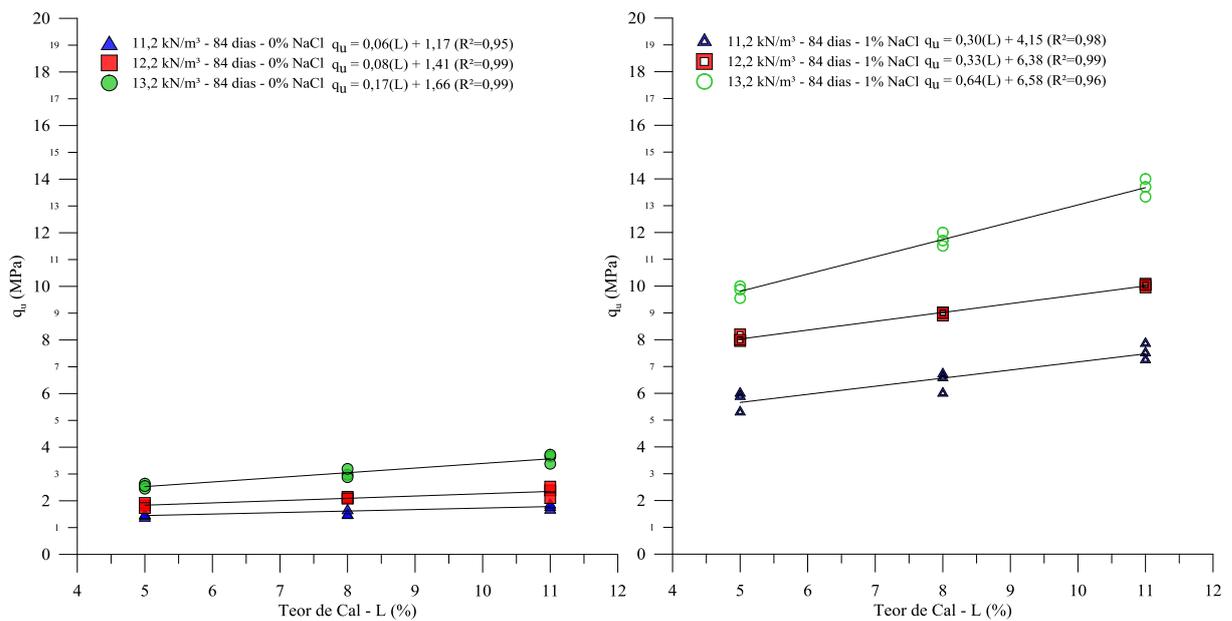


Figura 23 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 84 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

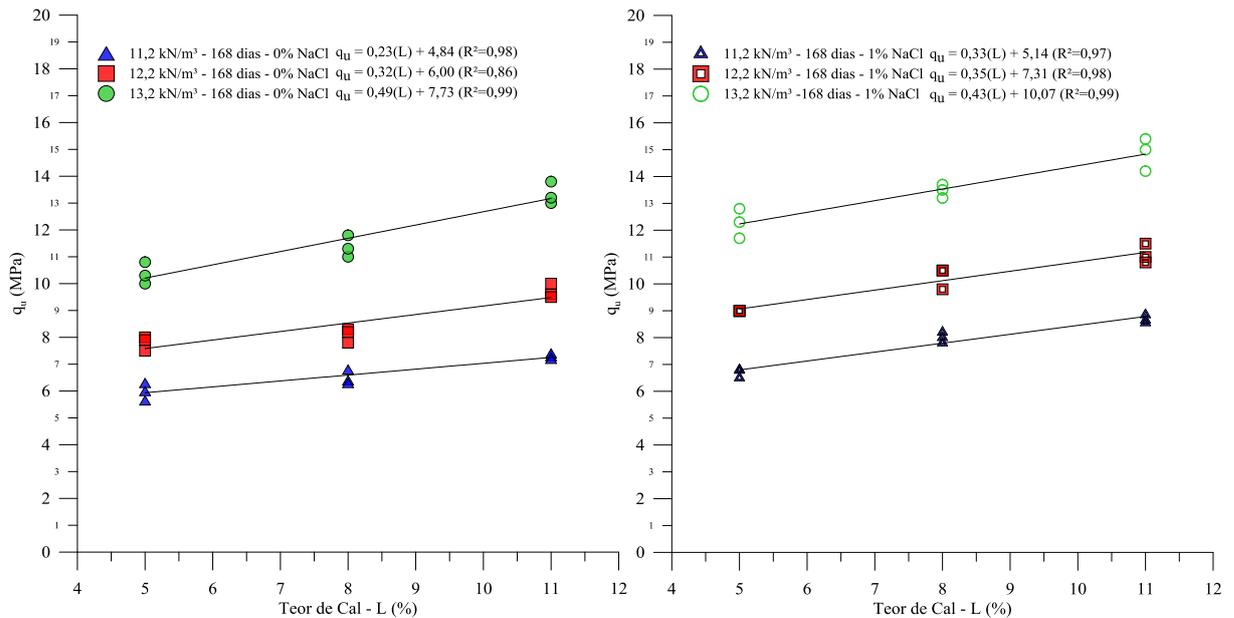


Figura 24 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 168 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

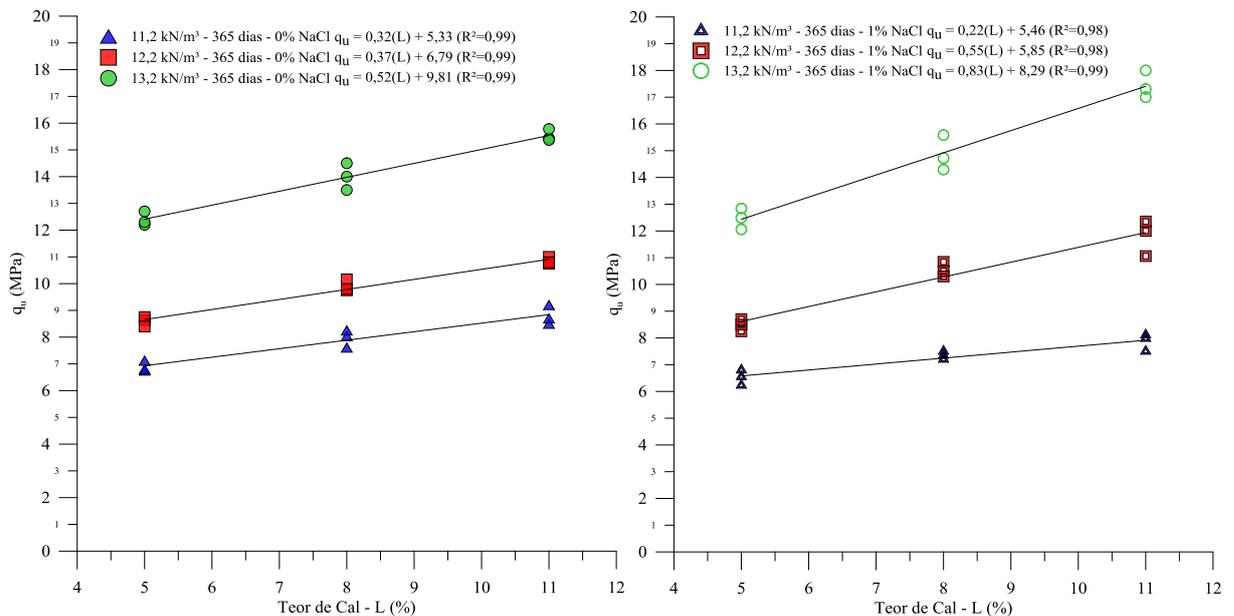


Figura 25 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 365 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

Portanto, é possível observar que tanto para as misturas com e sem NaCl a variação de cal alterou a RCS conforme o aumento do teor de cal adicionado a mistura, apresentando este fato esta correlacionado com o incremento de Ca^+ na mistura que proporciona a formação de

ligantes, por exemplo, silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminato de cálcio hidratados (C-A-H), responsáveis pelo aumento da RCS (Inglês e Metcalf, 1972; Malek *et al.*, 2005).

A reta de ajuste linear utilizada se mostrou suficiente para o delineamento do comportamento da RCS frente à variação do teor de cal, apresentando coeficientes de determinação (R^2) satisfatórios entre os resultados obtidos e o modelo (equação) gerado.

De maneira geral, através da análise das equações geradas (apresentadas nas figuras anteriores), a taxa de crescimento da resistência à compressão simples devido ao acréscimo de cal (representada pela inclinação da reta) de menor resultado foi para as amostras curadas por 7 dias, sem adição de NaCl e de menor peso específico aparente seco ($11,2 \text{ kN/m}^3$). Entretanto, a taxa mais expressiva na alteração da RCS com a adição de cal foi para as amostras curadas por 365 dias, com adição de NaCl e de maior peso específico aparente seco ($13,2 \text{ kN/m}^3$). Em um comparativo entre as misturas com e sem adição de NaCl é possível verificar que o incremento deste composto promoveu taxas de ganhos (coeficiente angular das equações) superiores aos encontrados para as misturas sem NaCl, portanto a adição de 1% de NaCl potencializou os efeitos da cal na RCS.

O mesmo, em geral, também se observa com o aumento no tempo de cura, indicando que esta variável viabiliza uma maior efetividade das reações pozolânicas potencializando a influência da variação da cal de carbureto na RCS. Este mesmo fenômeno também é notado com a variação do peso específico, onde se observam maiores taxas de crescimento da compressão em função do teor de cal para as misturas de menor porosidade (maior peso específico), evidenciando que o maior contato entre as partículas promove uma maior efetividade da cimentação (Clough *et al.*, 1981)

4.1.1.2 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

Os resultados obtidos para as amostras curadas em vapor a 40°C por 3, 7 e 14 dias estão apresentados nas Figura 26 a Figura 28 com e sem adição de NaCl. Assim como para o item anterior, foi adotado o mesmo procedimento para a verificação da influência da cal na resistência à compressão simples do material estabilizado.

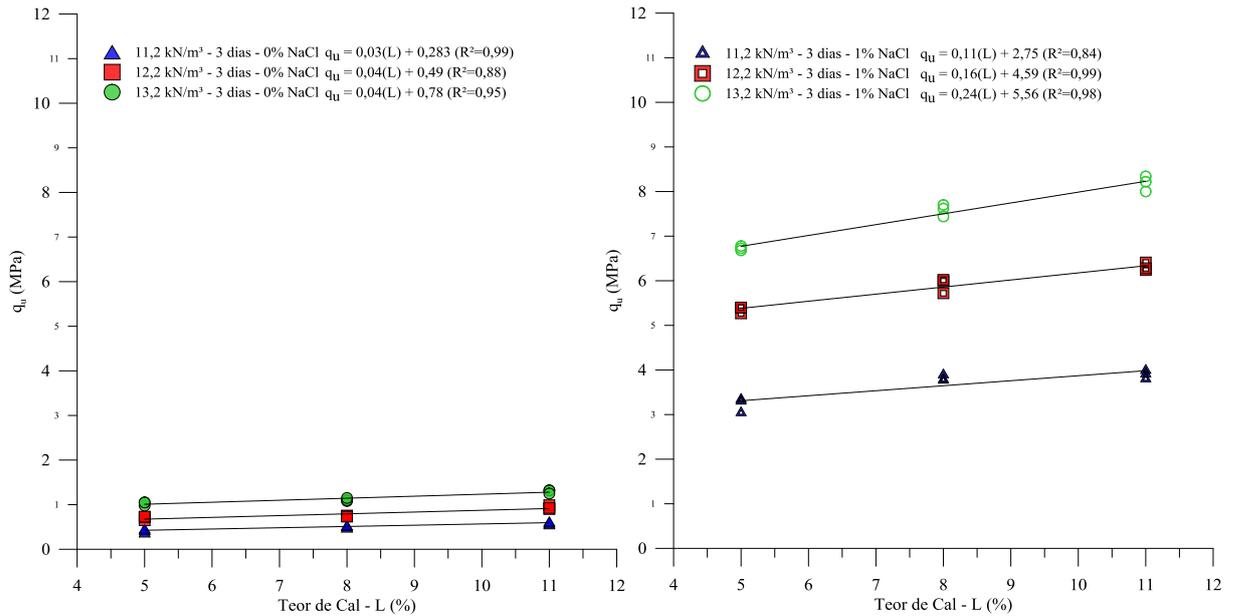


Figura 26 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 3 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

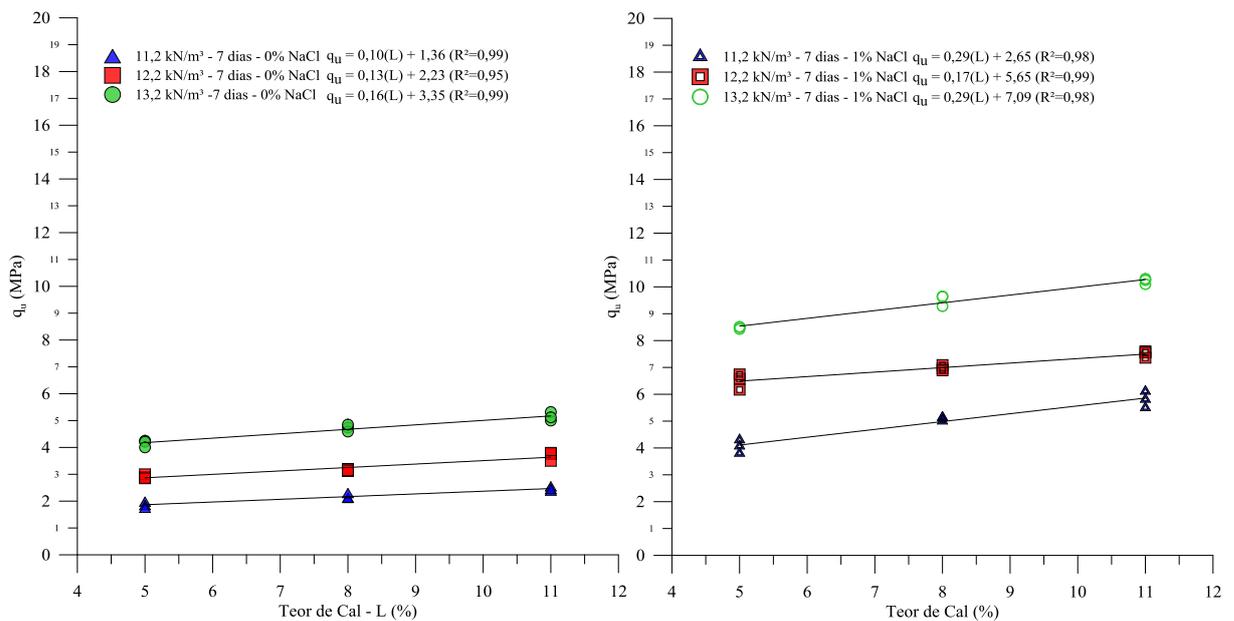


Figura 27 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

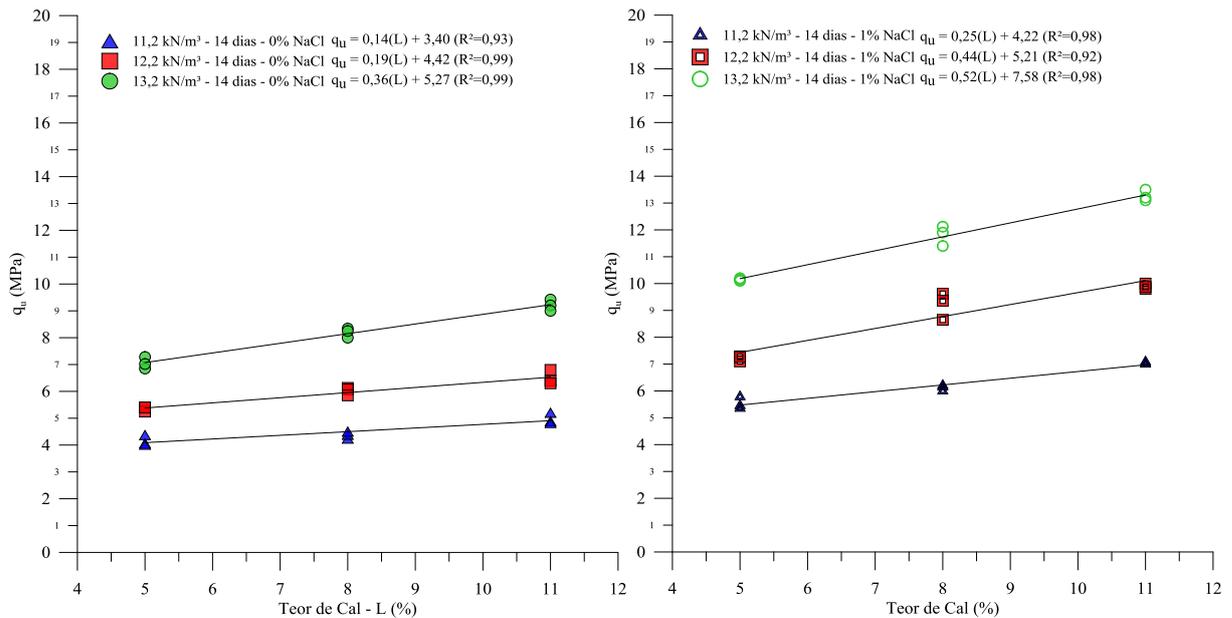


Figura 28 - Ajuste de reta na variação da resistência à compressão simples em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

Assim, como observado nos resultados de cura a 23°C, ocorreu o crescimento da resistência à compressão conforme o aumento no teor de cal de carbureto (L) para as amostras curadas a 40°C. A reta de ajuste linear utilizada, também, mostrou-se satisfatória na representação do comportamento da RCS frente à variação do teor de cal, apresentando coeficientes de determinação (R^2) aceitáveis.

De forma geral, analisando as taxas de ganho de resistência (representada pela inclinação da reta) verifica-se um maior ganho para as amostras com adição de NaCl. Portanto, o comportamento para a cura acelerada foi semelhante ao da cura em 23°C, onde a adição deste sal potencializa a variação da cal.

Traçando um comparativo entre os resultados obtidos para 7 e 14 dias de cura (com/sem NaCl) em 23°C e curados em 40°C (por exemplo, Figura 20 com Figura 28 é possível constatar uma maior taxa de crescimento para as amostras curadas a 40°C. Este resultado evidencia a capacidade da temperatura em acelerar e fomentar as reações pozolânicas. Rao e Asha (2012) verificaram através de parâmetros termodinâmicos que as reações entre cinza e cal são endotérmicas, portanto são favorecidas com aumento na temperatura de cura.

4.1.2 Efeito da Porosidade

4.1.2.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

Nas Figura 29 a Figura 34, são apresentadas as variações da resistência à compressão simples em função da porosidade (η) da cinza-cal compactada com/sem adição de NaCl para corpos-de-prova ensaiados com 3, 7, 14, 28, 84, 168 e 365 dias de cura, respectivamente. Nas referidas figuras estão apresentadas as retas de ajuste e suas equações da variação da resistência à compressão simples em função da porosidade das misturas. **As escalas dos gráficos não foram mantidas iguais devido à ampla variação de resistência para os períodos compreendidos de 1 a 365 dias.**

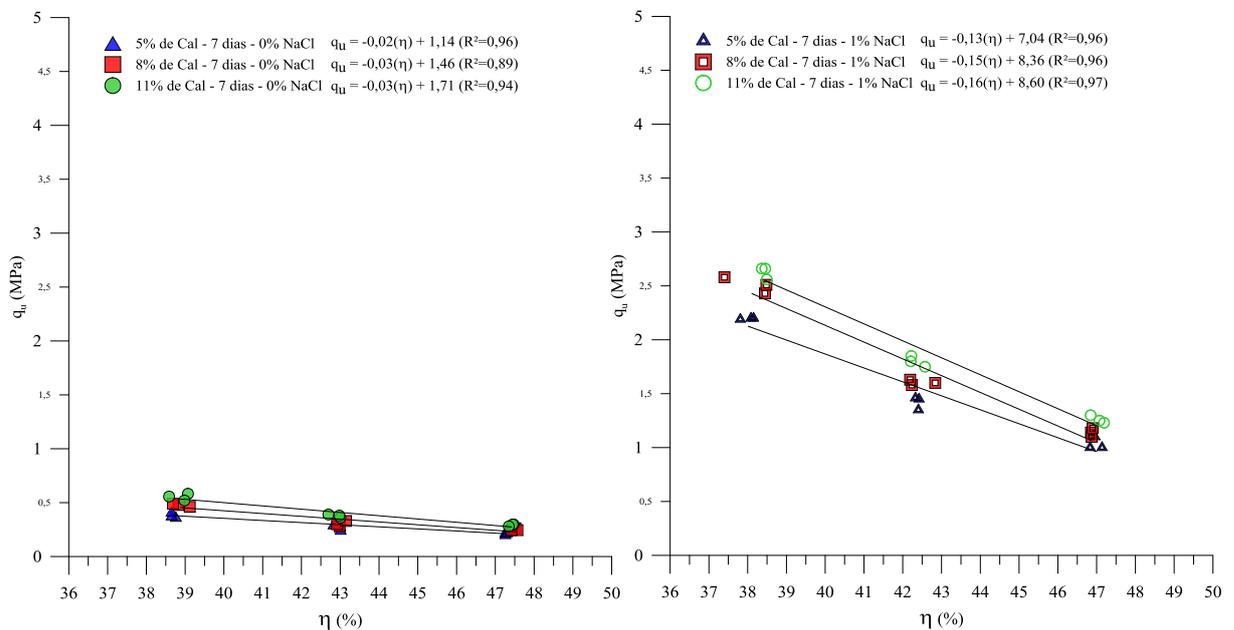


Figura 29- Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

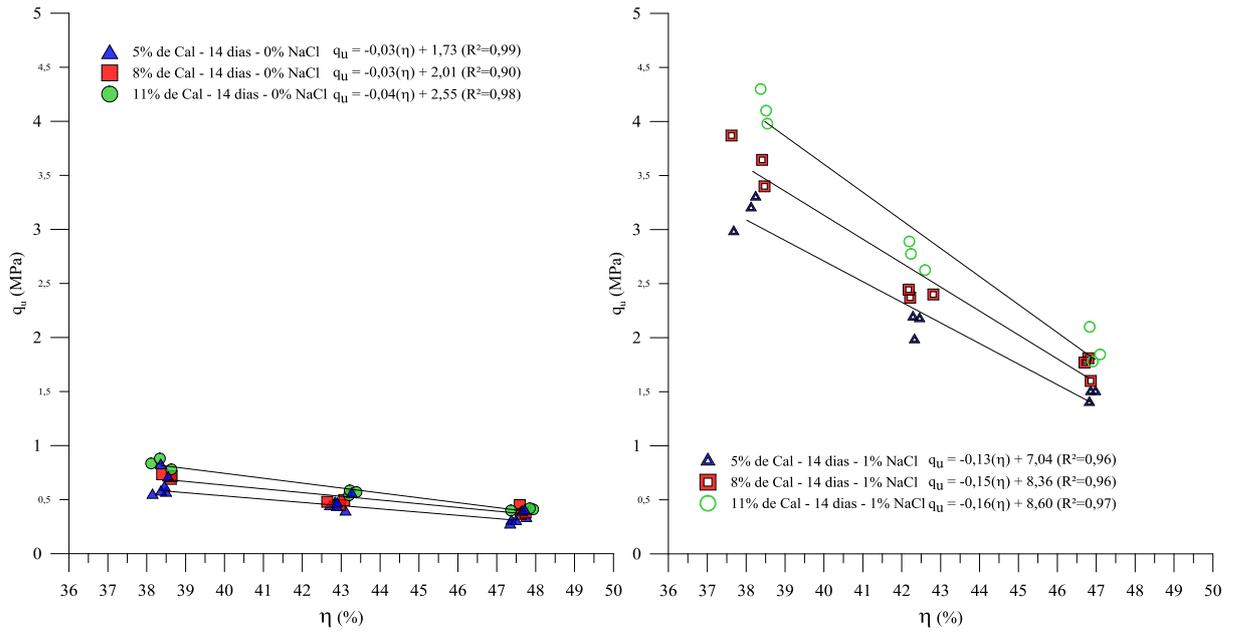


Figura 30 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 14 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

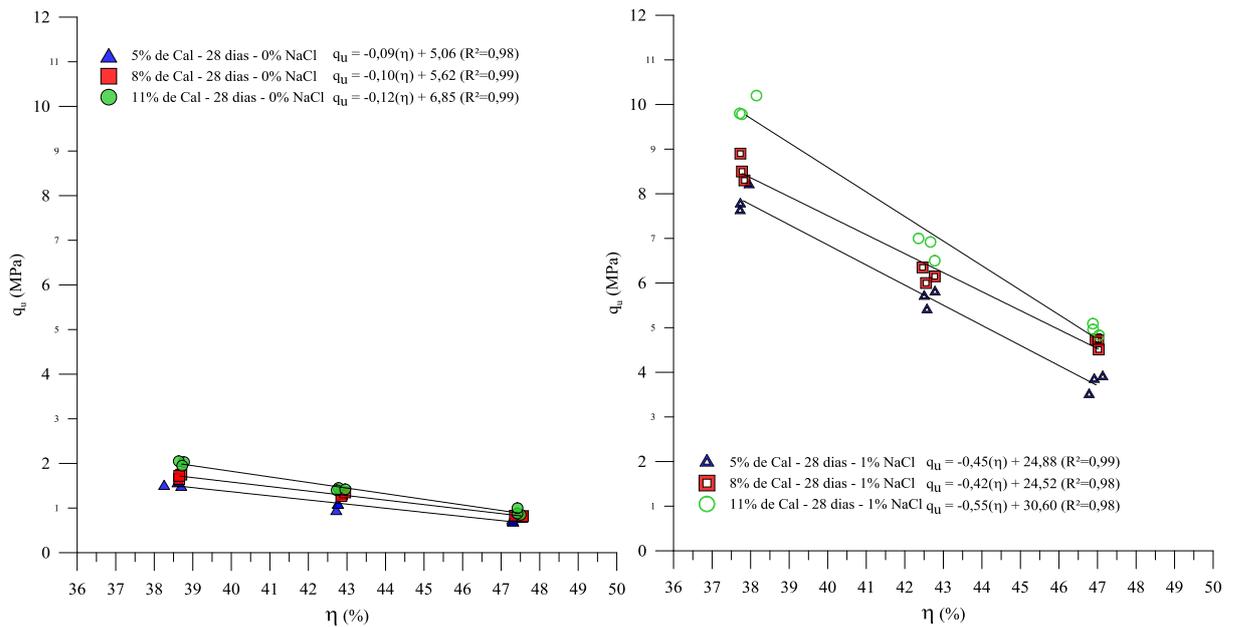


Figura 31 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 28 dias de cura.

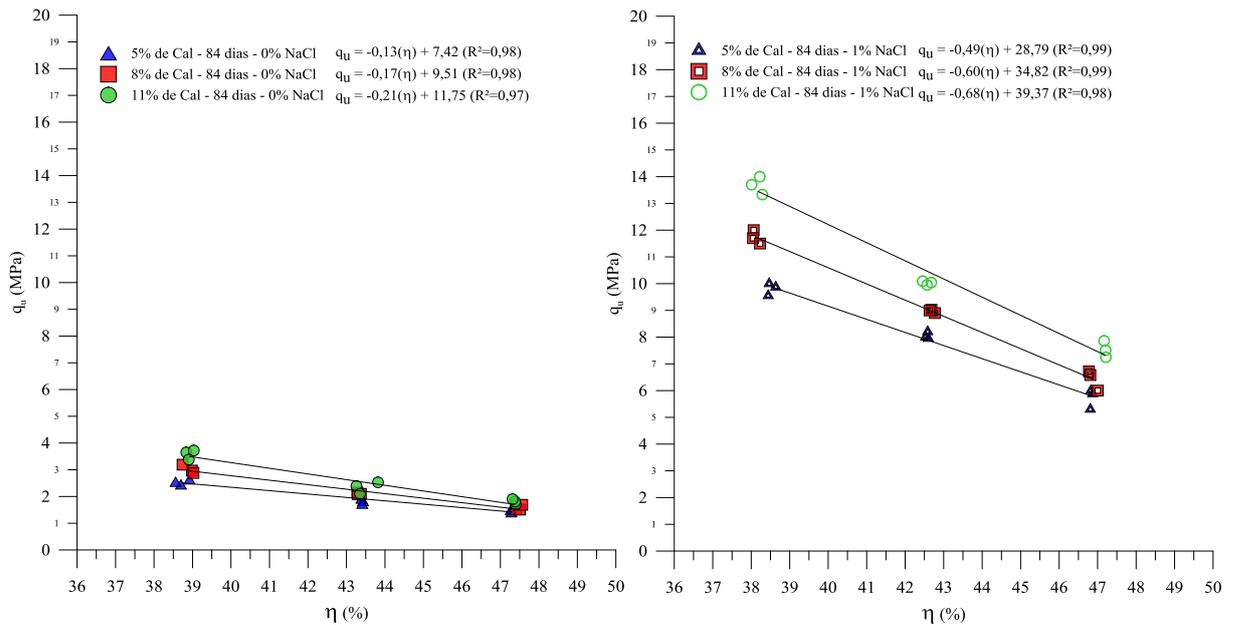


Figura 32 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 84 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

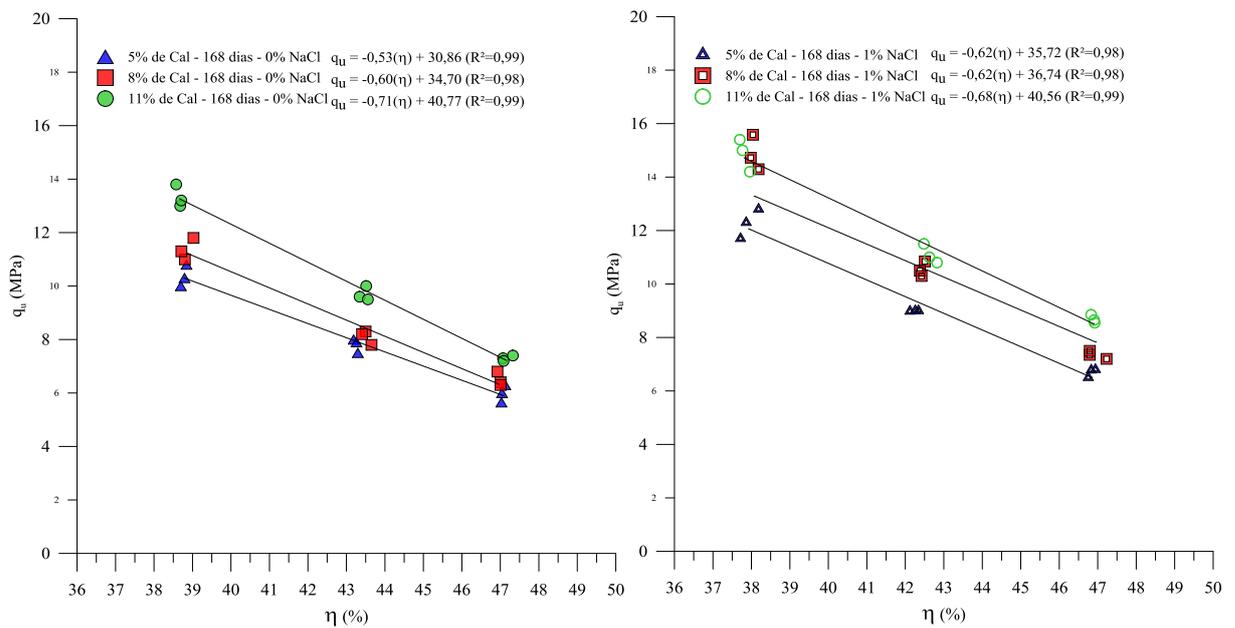


Figura 33 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 168 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

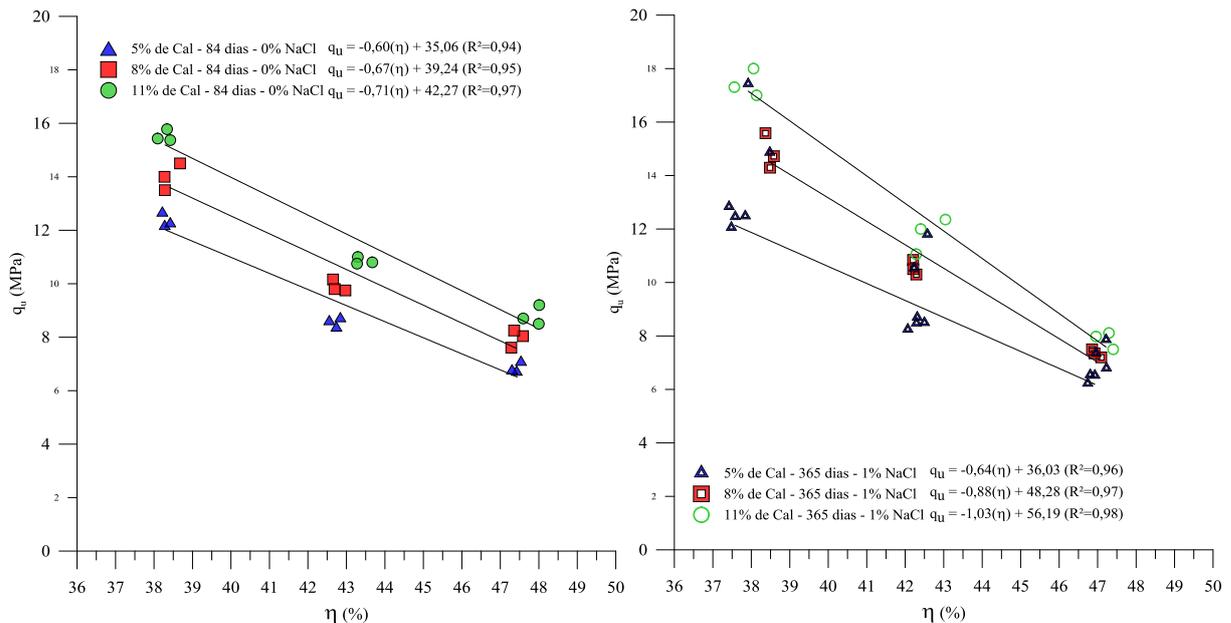


Figura 34 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 365 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

Através dos resultados apresentados é possível verificar que a resistência à compressão é alterada com a variação da porosidade para as misturas com/sem adição de 1% de NaCl. A reta de ajuste aplicada aos resultados representou de forma satisfatória o comportamento da RCS em função da porosidade para ambas as misturas, apresentando coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,89. A diminuição da porosidade proporciona incremento na resistência à compressão simples.

O efeito do ganho de RCS com a redução na porosidade ocorre devido a um maior número de contatos entre as partículas existentes, tornando a cimentação mais efetiva. Além desse aspecto, a maior capacidade de distribuição de tensões no interior da amostra, bem como a maior capacidade de mobilização de atrito nas porosidades mais baixas também contribuem para o ganho de resistência do material. Trabalho realizado por Chang e Woods (1992) para mistura de areia e cimento verificou através de microscopia eletrônica que menores porosidades proporcionavam maior efetividade nas ligações entre as partículas.

Assim como para a variação de cal, de modo geral, é possível verificar que a taxa de ganho, representada pela inclinação da reta, aumenta conforme o aumento da porcentagem de cal e tempo de cura. Com relação à adição de NaCl, também é possível verificar uma maior taxa de crescimento da RCS para as misturas com essa adição.

4.1.2.2 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

Nas Figura 35 a Figura 37, são apresentadas as variações da resistência à compressão simples em função da porosidade (η) da cinza-cal compactada com/sem adição de NaCl para corpos-de-prova ensaiados com 3, 7 e 14 dias de cura, respectivamente. Nas mesmas referidas figuras foram delineadas retas de tendência para os resultados obtidos, onde cada reta possui o mesmo teor de cal (L), em que apenas a porosidade (η) é variada.

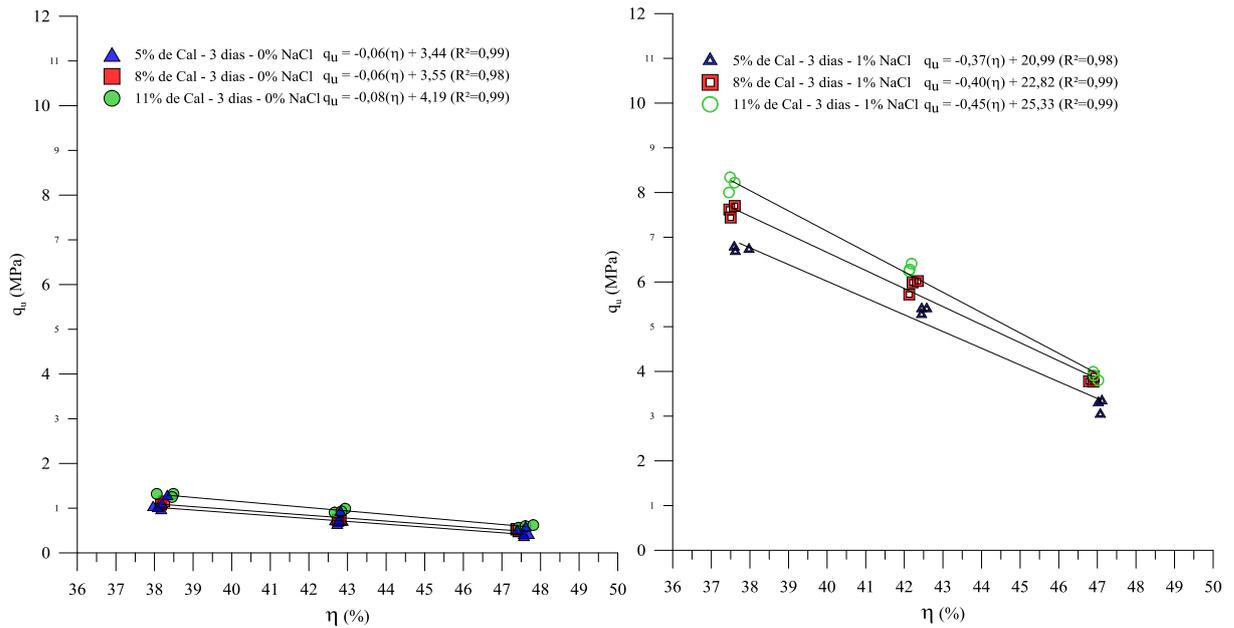


Figura 35 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 3 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

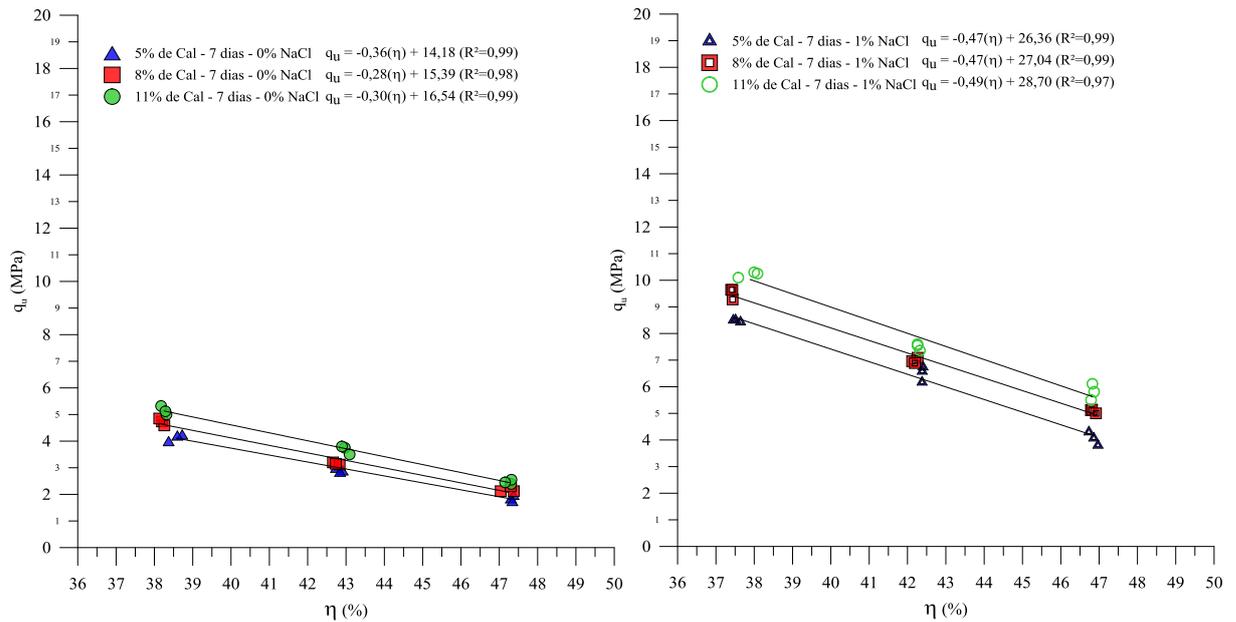


Figura 36 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

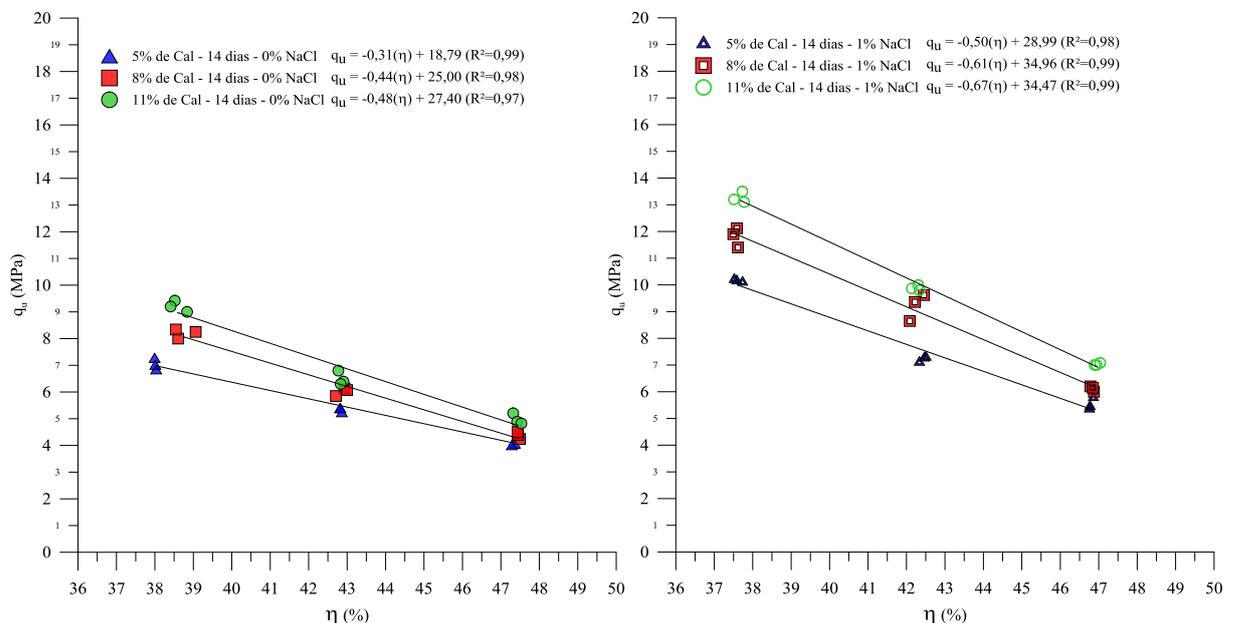


Figura 37 - Variação da resistência à compressão simples e reta de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 14 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

Assim como para o item anterior, os resultados de RCS para as amostras curadas em temperatura de 40°C apresentaram um comportamento linear de crescimento conforme a

diminuição da porosidade das misturas estudadas com ou sem adição de sal. Os coeficientes de determinação foram superiores a 0.97.

Para todos os períodos de cura observados as taxas de crescimento da RCS para as misturas com adição de NaCl foram superiores às misturas sem esta adição. Portanto, ratifica-se a interferência deste sal em potencializar a cimentação que se reflete na RCS. Em um comparativo entre resultados obtidos para amostras curadas em 23°C e 40°C com 7 e 14 dias de cura com os demais parâmetros iguais (peso específico, teor de cal e teor de NaCl) verificaram-se maiores taxas de ganho de RCS para as amostras curadas em 40°C que representam a influência da temperatura no incremento dos ligantes.

4.1.3 Efeito da relação porosidade/teor volumétrico de cal

Foppa (2005) verificou que a taxa de variação de resistência entre volume de vazios e a taxa de variação de resistência do inverso do volume de agente cimentante não possuem a mesma grandeza. Sendo assim, o mesmo autor promoveu a utilização de um expoente no volume de agente cimentante gerando uma curva ajustada que pode ser utilizada para a estimativa da resistência à compressão simples para solos artificialmente cimentados. Lopes Junior (2007) em estudo com solo residual arenito Botucatu com resíduo de britagem e cal como agente cimentante e Dalla Rosa (2009) com o mesmo solo com adição de cinza volante e cal verificaram, assim como Foppa (2005), que a forma de compatibilizar as taxas de variação das grandezas citadas é a utilização de um expoente sobre o teor volumétrico de agente cimentante. Este assunto está mais aprofundado no Item 2.4.5, onde consta o passo a passo para a utilização deste método.

Para as misturas de cinza volante-cal com/sem NaCl utilizada na presente pesquisa, o expoente de melhor ajuste foi o valor 0,11 no teor volumétrico de cal e o expoente da equação foi ajustado para -3, assim gerando equação genérica para previsão da resistência à compressão simples (Eq.14).

$$q_u(MPa) = A \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3,0} \quad (\text{Eq.14})$$

Onde A é o escalar da equação, η é a porosidade e L_v é o teor volumétrico de cal. Portanto, para todos os resultados de RCS foi utilizada a relação supracitada.

4.1.3.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

O expoente de ajuste (0.11) possibilitou a geração de gráficos (Figura 38 a Figura 43) em que são mostradas as equações das curvas geradas na relação porosidade/teor volumétrico de cal para as amostras curadas a 23°C por 7, 14, 28, 84, 168 e 365 dias com/sem 1% de NaCl. A melhor curva de ajuste que gerou melhores coeficientes de determinação R^2 foi a curva tipo potência. Para uma melhor análise do comportamento da relação porosidade/teor volumétrico foi utilizado um mesmo expoente (-3,00) para a curva potência utilizada ($[\eta/(L_v)^{0,11}]^{-3,00}$). A escala dos gráficos referente à RCS (q_u) a serem apresentados abaixo não foi mantida constante para que seja possível uma melhor apresentação e visualização da curva de ajuste com os resultados obtidos.

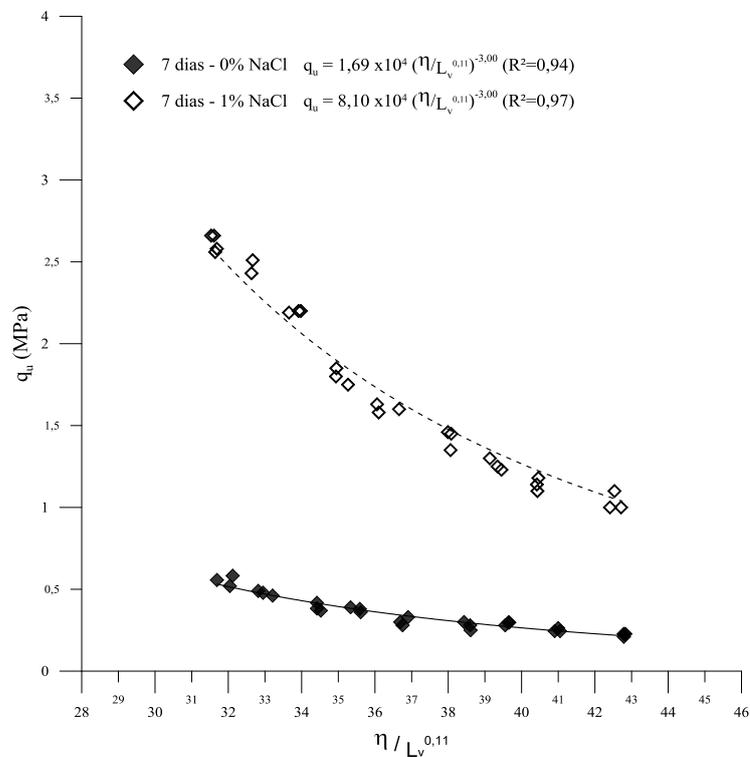


Figura 38 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl.

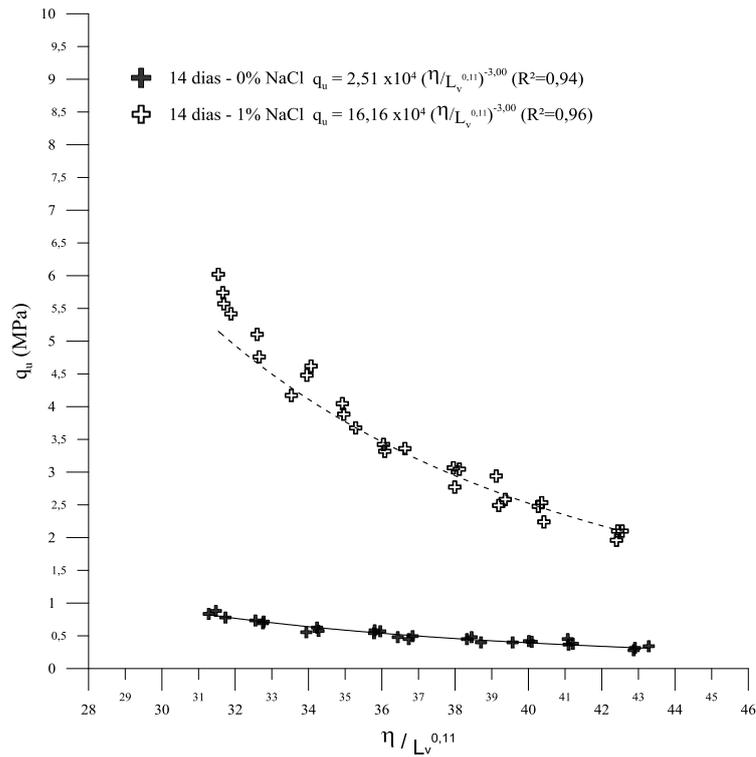


Figura 39 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl.

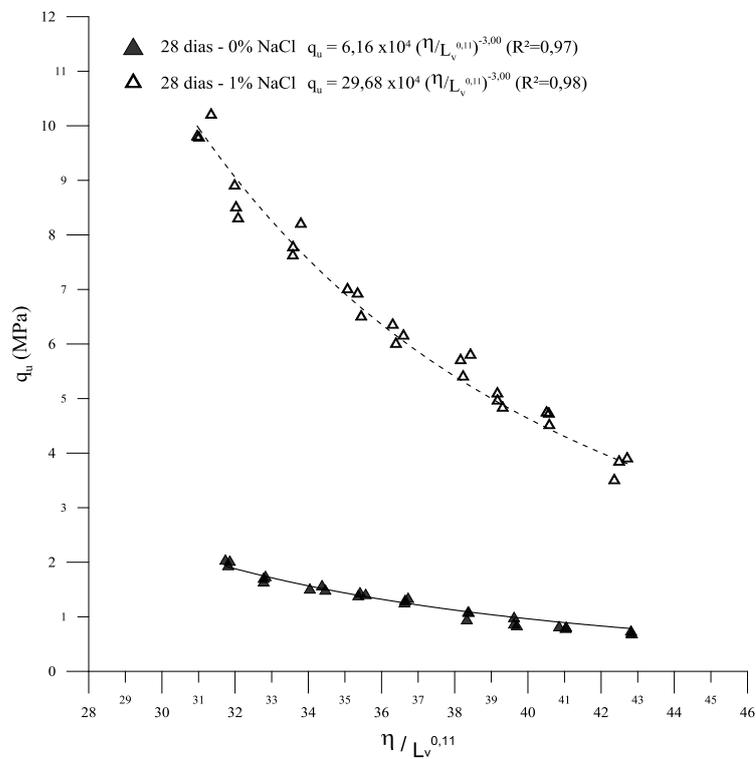


Figura 40 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 28 dias de cura com e sem NaCl.

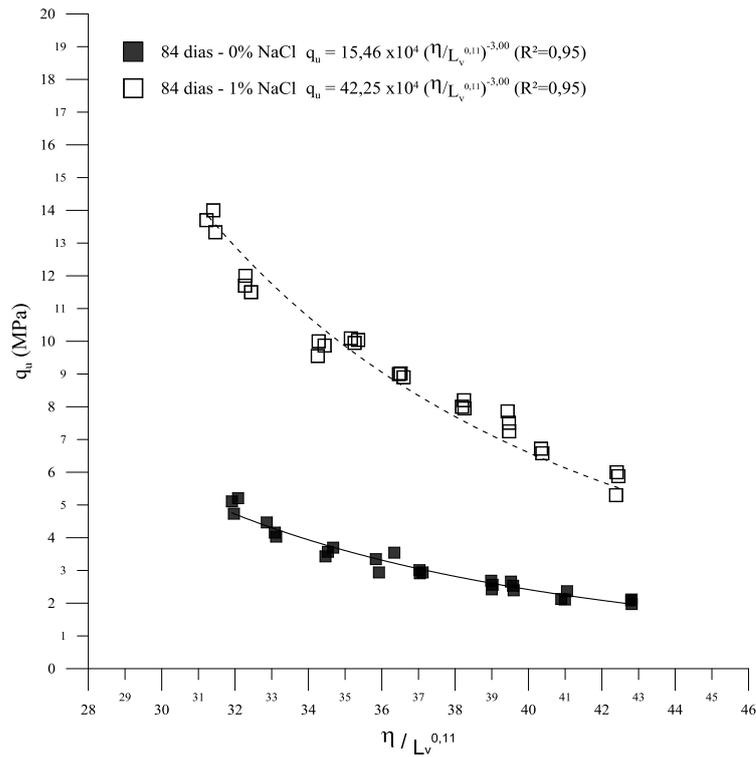


Figura 41 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 84 dias de cura com e sem NaCl.

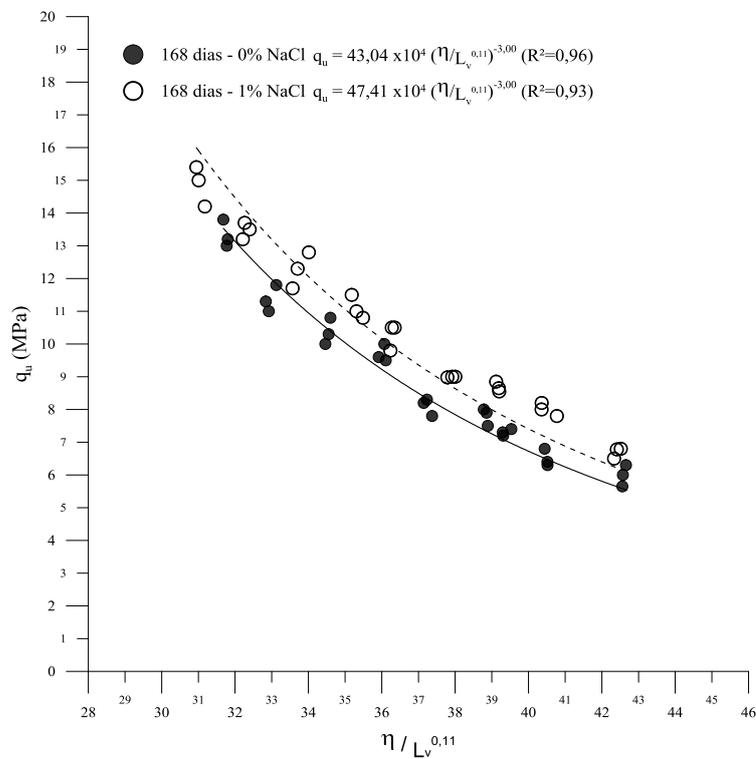


Figura 42 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 168 dias de cura com e sem NaCl.

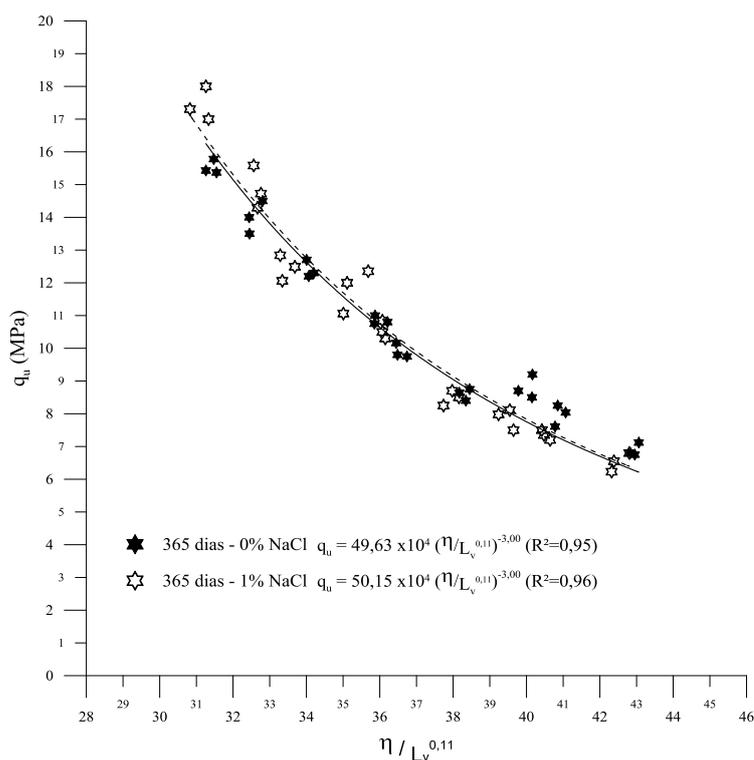


Figura 43 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 365 dias de cura com e sem NaCl.

Pode-se observar uma admissível correlação, apresentando coeficientes de determinação maiores do que 0,95, entre a porosidade/teor volumétrico de cal de carbureto ajustados $[\eta/(L_v)^{0,11}]$ e a resistência à compressão simples da mistura de cinza-cal estudada. Assim como, é possível observar que a equação proposta engloba o comportamento para as misturas com e sem adição de NaCl. Portanto, a adição de NaCl funcionou como acelerador da cimentação, mas com comportamento semelhante ao das misturas sem adição sal. Esta paridade fica evidente nos resultados obtidos com 365 dias de cura, onde verifica-se similaridade nas equações geradas entre misturas com e sem NaCl (Figura 43).

Esta relação possibilitou a geração de equação única (Eq.15 a 26) para a determinação da resistência das amostras curadas a 23°C para as misturas com ou sem NaCl, em que apenas o escalar da equação diferenciou os resultados observados para os distintos períodos de cura. Portanto, definindo uma dosagem com determinada porosidade e determinado teor de cal é possível prever a resistência à compressão para a mistura entre cinza volante, cal de carbureto e NaCl (1%) curados por 3, 7, 14, 28, 84, 168 e 365 dias.

De forma geral, com 7, 14 e 28 dias de cura a adição de NaCl promoveu ganhos médios de 4,8 vezes em relação a mistura sem adição do sal para os mesmos períodos de cura. Este ganho foi diminuindo conforme o incremento do tempo de cura (>28 dias), sendo de: 2,7 vezes para 84 dias de cura; 1,1 vezes para 168 dias de cura; e com RCS praticamente iguais (1,01 vezes) para 365 dias de cura.

As equações abaixo estão ordenadas para os períodos de cura de 7, 14, 28, 84, 168 e 365 dias com 0% de NaCl:

$$q_u = 1,69x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,94) \quad \text{Eq.(15)}$$

$$q_u = 2,51x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,94) \quad \text{Eq.(16)}$$

$$q_u = 6,16x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,97) \quad \text{Eq.(17)}$$

$$q_u = 15,47x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,95) \quad \text{Eq.(18)}$$

$$q_u = 43,04x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,96) \quad \text{Eq.(19)}$$

$$q_u = 49,64x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,95) \quad \text{Eq.(20)}$$

Equações para as misturas com adição de NaCl:

$$q_u = 8,10x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,97) \quad \text{Eq.(21)}$$

$$q_u = 16,16x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,96) \quad \text{Eq.(22)}$$

$$q_u = 29,68x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,98) \quad \text{Eq.(23)}$$

$$q_u = 42,25x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,95) \quad \text{Eq.(24)}$$

$$q_u = 47,41x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,93) \quad \text{Eq.(25)}$$

$$q_u = 50,16 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{L_v^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,96) \quad \text{Eq.(26)}$$

4.1.3.1 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

Os resultados obtidos para as amostras curadas a 40°C em câmara de vapor estão apresentados nas Figura 44 a Figura 46 através de mesma relação entre porosidade e teor de cal utilizado no Item anterior.

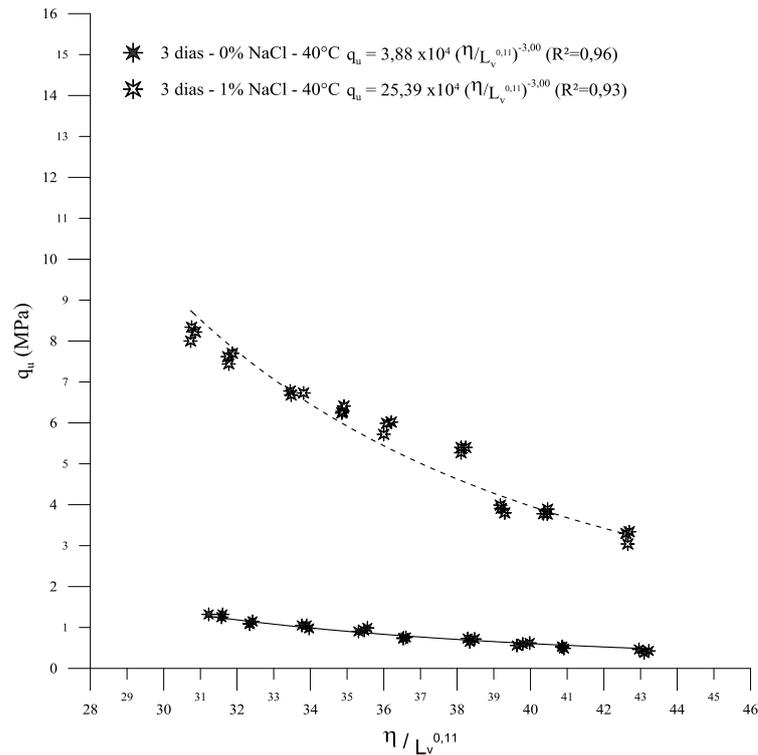


Figura 44 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 3 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.

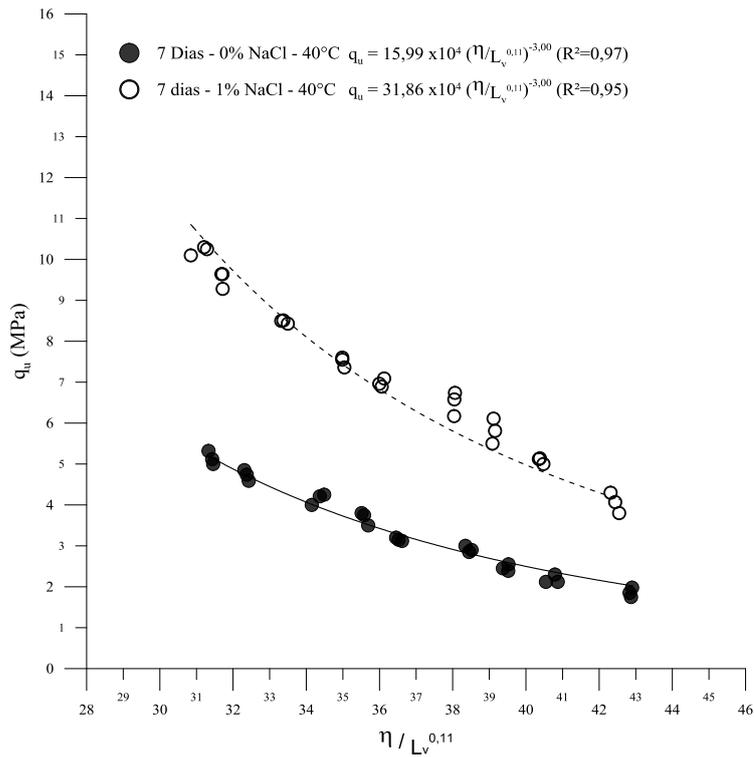


Figura 45 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.

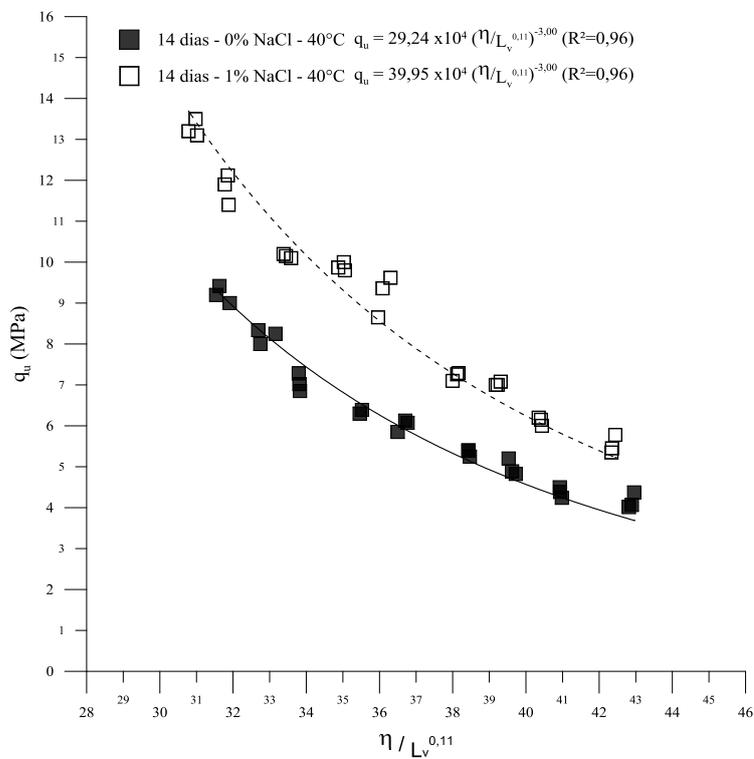


Figura 46 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.

Assim como para as amostras curadas a 23°C foi possível o ajuste de curva do tipo potência de expoente igual a -3,00 para a função entre RCS versus $\eta/L_v^{0,11}$ com coeficientes de correlação maiores do que 0,93, portanto as equações geradas explicam mais de 93% da variabilidade da RCS frente à relação $\eta/L_v^{0,11}$ para os períodos de cura estabelecidos neste trabalho. Em todos os períodos de cura experimentados, curados em 40°C, a adição de NaCl promoveu maior capacidade de resistência à compressão, portanto o período de cura não foi suficiente para igualar os resultados nas diferentes temperaturas.

As equações abaixo estão ordenadas para os períodos de cura de 3 e 7, 14 dias com 0% de NaCl:

$$q_u = 3,88x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,96) \quad \text{Eq.(27)}$$

$$q_u = 15,99x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,97) \quad \text{Eq.(28)}$$

$$q_u = 29,24x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,96) \quad \text{Eq.(29)}$$

Equações para as misturas com adição de NaCl:

$$q_u = 25,39x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,93) \quad \text{Eq.(30)}$$

$$q_u = 31,86x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,95) \quad \text{Eq.(31)}$$

$$q_u = 39,95x10^4 \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3} \quad (R^2=0,96) \quad \text{Eq.(32)}$$

4.1.4 Efeito do tempo de cura e adição de NaCl

4.1.4.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

Na Figura 47 e Figura 48 são apresentados a combinação dos resultados das relações $\eta/(L_v)^{0,11}$ pela resistência à compressão simples das amostras curadas a 23°C e com 7, 14, 28, 84, 168 e 365 dias de cura com e sem NaCl, respectivamente.

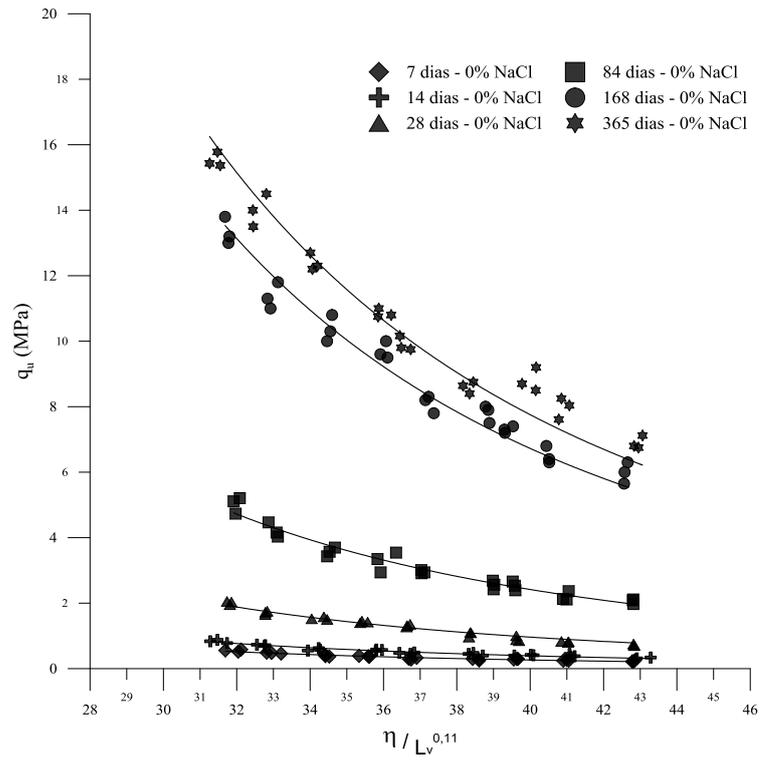


Figura 47 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 23°C sem NaCl.

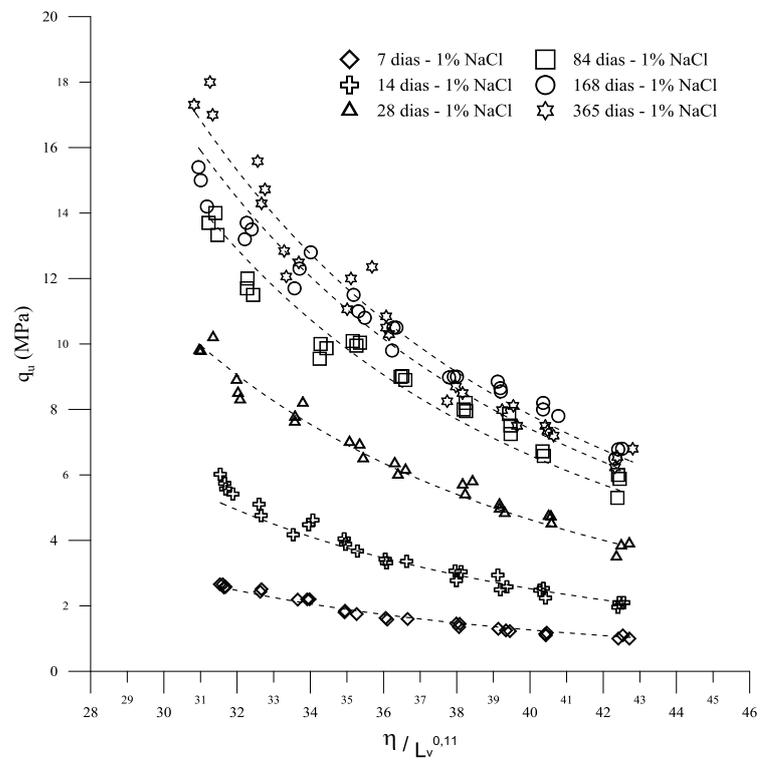


Figura 48 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 23°C com NaCl.

Assim como para as outras variáveis (porosidade e cal), já vistas anteriormente, a variável tempo de cura proporcionou o aumento da resistência conforme o aumento do período de cura. Portanto, para a análise do ganho proporcionado pelo tempo de cura e sua influência na resistência do material, foi considerado o escalar das equações, através da normalização $[q_u/(\eta/L_v^{0,11})^{-3,0}]$ geradas para cada período de cura conforme a Figura 49 com e sem adição de sal.

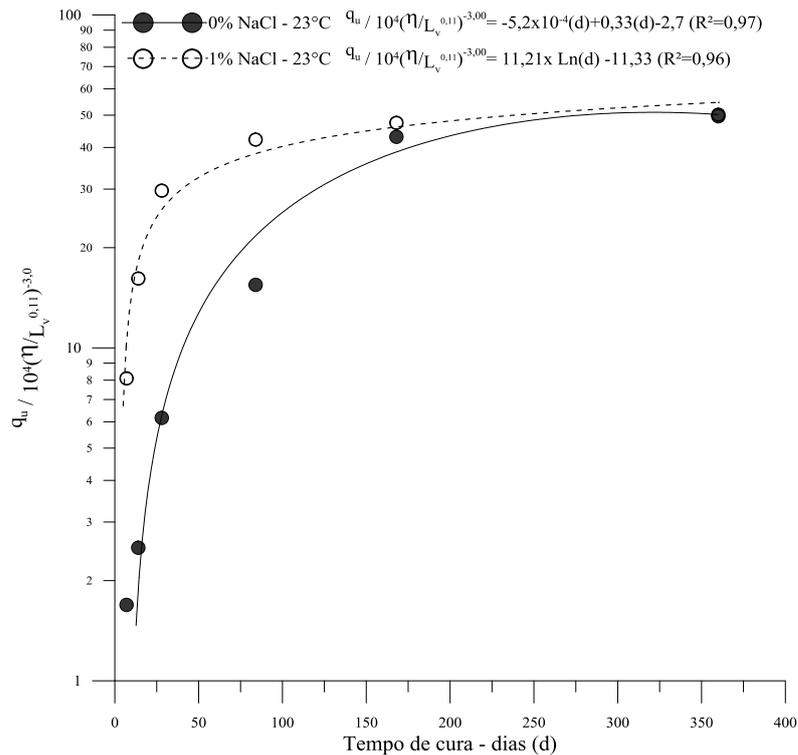


Figura 49 - Ajuste de curvas e equações para variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 23°C.

Verifica-se que a relação entre resistência compressão simples (q_u), porosidade e teor volumétrico de cal ajustados $[(\eta/L_v^{0,11})^{-3,0}]$ gerou equação única (Eq. 33 e 34) que representa o incremento proporcionado pelo tempo de cura (válida para períodos maiores que 7 dias de cura até 365 dias de cura) para a determinação de resistência a compressão simples para amostras curadas a 23°C considerando as variáveis: porosidade (η), teor volumétrico de cal (L_v) e tempo de cura (d). A equação de melhor ajuste para as misturas sem NaCl foi a do tipo polinomial ($R^2=0,97$) e para as misturas com a adição de NaCl foi a equação do tipo logarítmica a de melhor ajuste ($R^2=0,96$). Abaixo seguem as equações propostas para a previsão dos efeitos do tempo de cura para as misturas sem NaCl e com NaCl, respectivamente:

$$q_u = [-5,2 \times 10^{-4} (d_{23^\circ\text{C}})^2 + 0,33 (d_{23^\circ\text{C}}) - 2,70] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3,0} \times 10^4 \quad \text{Eq.(33)}$$

$$q_u = [11,21 \times \ln(d_{23^\circ\text{C}}) - 11,33] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3,0} \times 10^4 \quad \text{Eq.(34)}$$

Fica evidente que a adição de NaCl promove melhor performance nas idades iniciais de cura enquanto que as misturas sem esta adição necessitam de períodos de cura maiores para alcançar a mesma capacidade à compressão. De forma geral, com 168 dias de cura ocorre uma similaridade no desempenho entre as misturas com e sem adição de 1% de sal, por exemplo, foram necessários 84 dias de cura para as misturas sem sal para equipararem-se com 28 dias de cura para as misturas com adição de sal.

4.1.4.1 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

Para as amostras curadas em temperatura de 40°C os resultados obtidos também comprovaram o aumento de resistência conforme o incremento no tempo de cura representados nas Figura 50 e Figura 51.

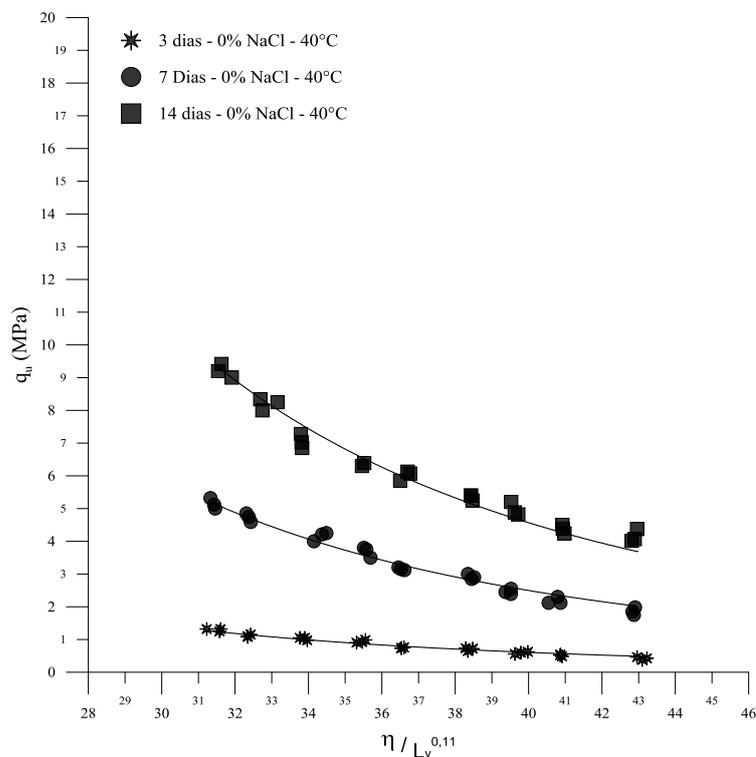


Figura 50 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 40°C sem NaCl.

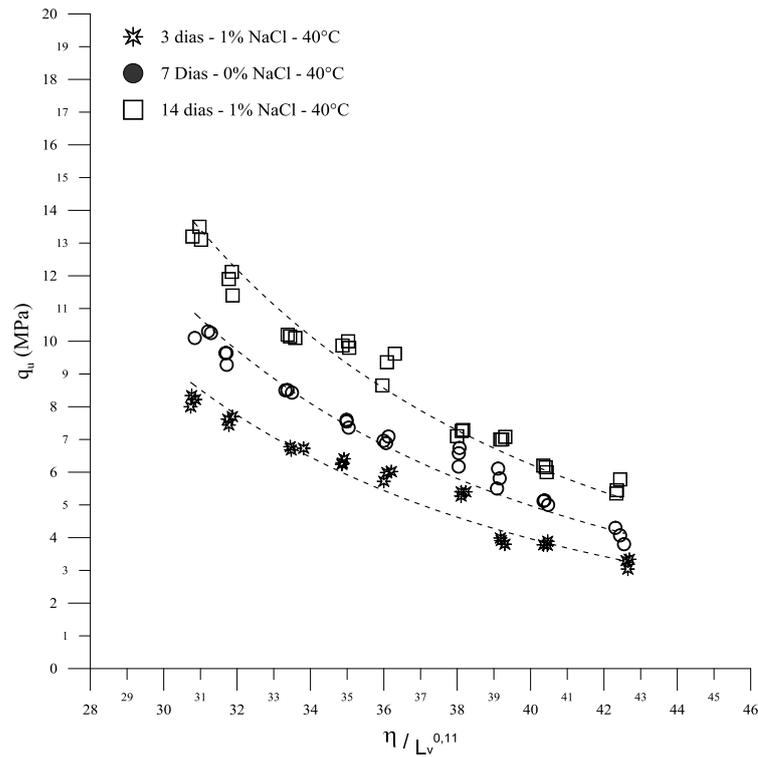


Figura 51 - Efeito do tempo de cura nas amostras curadas a 40°C com NaCl.

Para a análise do comportamento do tempo de cura o mesmo procedimento de normalização foi utilizado para se chegar a uma relação única entre as variáveis porosidade (η), com teor volumétrico de cal (L_v), com tempo de cura (d) e com a resistência a compressão simples, que é apresentada na Figura 52. Assim, possibilitando mensurar a influência do período de cura na resistência a compressão simples para as misturas com/sem NaCl.

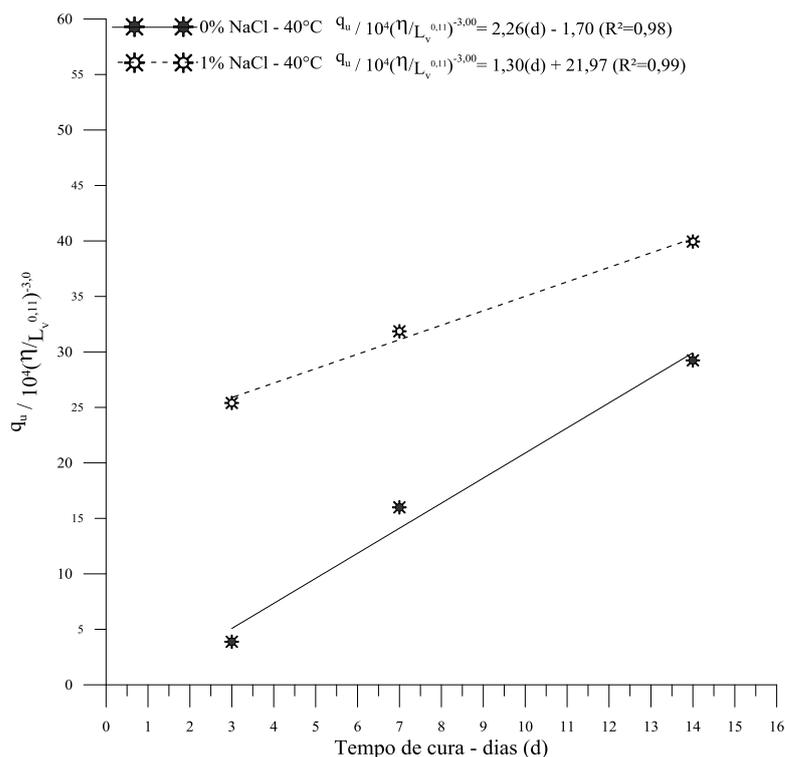


Figura 52 - Ajuste de retas e equações para variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 40°C.

Como é possível verificar na Figura 52 a linearidade foi a melhor relação encontrada para a variação de período de cura para 40°C para ambas as misturas estudadas. Diferente para amostras curadas em 23°C, o processo de aceleração proporcionado por esta temperatura não indicou, para os períodos de cura estudados, uma tendência na estabilização da resistência à compressão simples. Neste caso a reta foi a melhor relação encontrada para representar o comportamento, com coeficientes de correlação maiores do que 0,98.

Entretanto, verifica-se que a taxa de crescimento em função do período de cura (representado pelo coeficiente angular das equações geradas) foi mais pronunciada para as misturas sem adição de NaCl, enquanto que para as misturas com adição de 1% deste sal observa-se nos estágios iniciais valores superiores (de 5 vezes) em relação a mistura sem NaCl devido a aceleração promovida por este composto químico.

Abaixo seguem as equações propostas para a previsão dos efeitos do tempo de cura para as misturas sem NaCl e com NaCl, respectivamente:

$$q_u = [2,26(d_{40^\circ\text{C}}) - 1,70] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3,0} \times 10^4 \quad \text{Eq.(35)}$$

$$q_u = [1,30(d_{40^\circ\text{C}}) + 21,97] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{-3,0} \times 10^4 \quad \text{Eq.(36)}$$

Em todos os resultados observados a adição de NaCl promoveu um melhor comportamento mecânico para as amostras curadas a 40°C por 3, 7 e 14 dias. Em média, 1% de NaCl apresentou melhora de 2 vezes no comportamento da RCS considerando-se todas as variações de cal e porosidades no presente estudo. Avaliando as equações geradas, para uma mistura sem adição de NaCl, compactada com os mesmos parâmetros (teor de cal e porosidade), com uma mistura com 1% de NaCl curada por 3 dias a 40°C serão necessários, aproximadamente, 12 dias de cura.

4.1.5 Previsão da resistência à compressão simples através de cura acelerada

Como visto até o presente momento, são diversos os parâmetros que alteram a RCS para a cinza estabilizada com cal de carbureto, como: variação da porosidade, teor de cal, tempo de cura, temperatura de cura e adição de NaCl. Entretanto, com a utilização do fator porosidade com teor de cal, assim como, as normalizações para a determinação da influência do tempo de cura, proposto no presente trabalho, é possível prever a alcance de todos estes fatores na RCS. Inserido nesta questão, a variável temperatura pode ser utilizada na previsão do comportamento mecânico, permitindo em um curto período de tempo de cura encontrar valores equivalentes para a cura em temperaturas padrão de laboratório (23°C).

Para isto, foram igualadas as equações modeladas para a determinação da RCS (q_u), com o tempo de cura integrado as mesmas, para as misturas sem sal curadas a 23°C com as curadas a 40°C (Eq. 33 com 35) e para as misturas com sal curadas a 23°C com as curadas a 40°C (Eq. 34 com 36).

Abaixo estão representadas as equações de igualdade geradas para as misturas sem e com NaCl, respectivamente:

$$d_{40^\circ\text{C}} = -2,3 \times 10^{-4} (d_{23^\circ\text{C}})^2 + 0,146 (d_{23^\circ\text{C}}) - 0,44 \quad \text{Eq.(37)}$$

$$d_{40^\circ\text{C}} = 8,62 \ln(d_{23^\circ\text{C}}) - 25,59 \quad \text{Eq.(38)}$$

Portanto, por exemplo, considerando-se a necessidade de 5 MPa de resistência à compressão simples (valor mínimo exigido para base de pavimentos flexíveis pela USARMY, 2004) curados por 28 dias através de mistura compactada com 8% de cal ($L_v=4,1$) e peso específico

aparente seco de 12,2 kN/m³ ($\eta=43,3$) resultam em fator $\eta/L_v^{0,11} = 37,1$. Utilizando a Eq. 37, correspondente as misturas sem NaCl curados a 23°C, o resultado seria de 102 dias que corresponderia (Eq. 36) a 12 dias de cura a 40°C para se obter a mesma performance.

Neste mesmo exemplo, para as misturas com adição do acelerador (NaCl) com os mesmos parâmetros utilizados anteriormente (teor de cal e porosidade) é possível determinar através da Eq. 38 que o tempo de cura necessário é de 26,8 dias. Para este desempenho ser alcançado com a elevação da temperatura para 40°C são necessários 2,7 dias de cura.

4.1.6 Análise da Variância

Para melhor julgamento dos efeitos proporcionados pelas variáveis analisadas na resistência a compressão simples será mostrado neste capítulo um estudo de análise da variância dos resultados obtidos.

A análise da variância foi realizada a partir da Tabela ANOVA (Tabela 13) com as 5 variáveis independentes (fatores) controláveis: peso específico aparente seco (A), tempo de cura (B), quantidade cal (C), temperatura de cura (D) e adição de NaCl (E), que possibilitou a análise dos fatores controláveis e das interações dos fatores controláveis para um nível de significância de 95%. Onde, GDL é o número de graus de liberdade correspondente a cada termo, MQ a média quadrada, Teste F o valor da coordenada correspondente da distribuição F, dada por $MQ(\text{fator})/MQ(\text{erro})$ e a significância (Valor-p) de que resultados obtidos ao se modificar o nível do fator controlável correspondente pertençam a uma mesma distribuição, considerando-se então que significância inferiores a 5% indicam que os resultados pertencem a distribuições diferentes, ou seja, a variação do fator controlável provoca alteração significativa nos resultados.

Tabela 13 - Tabela ANOVA para as variáveis independentes estudadas.

Fatores	GDL	SQ	MQ	Teste F	Significância	
A	2	1007,01	503,51	2134,00	0,00%	significativo
B	6	4756,79	792,80	3360,11	0,00%	significativo
C	2	152,84	76,42	323,89	0,00%	significativo
D	1	1266,72	1266,72	5368,72	0,00%	significativo
E	1	1005,83	1005,83	4263,01	0,00%	significativo
AB	12	277,58	23,13	98,04	0,00%	significativo
AC	4	12,19	3,05	12,91	0,00%	significativo
AD	2	74,84	37,42	158,59	0,00%	significativo

Fatores	GDL	SQ	MQ	Teste F	Significância	
AE	2	92,75	46,37	196,54	0,00%	significativo
BC	12	52,43	4,37	18,52	0,00%	significativo
BE	6	352,78	58,80	249,20	0,00%	significativo
CD	2	11,53	5,77	24,44	0,00%	significativo
CE	2	13,96	6,98	29,58	0,00%	significativo
DE	1	13,37	13,37	56,66	0,00%	significativo
Erro	430	101,46	0,24			
Total	485	8053,09				

A = Peso Esp. / B = Tempo de cura / C = cal / D = Temperatura / E = NaCl

São verificados, na Tabela ANOVA, que todas as variáveis estudadas no presente estudo são estatisticamente significativas para a alteração da resistência compressão simples (variável resposta) da mistura. Ainda, na mesma tabela, é possível determinar qual destas variáveis e a interação entre elas que proporcionam as maiores alterações na resistência através da coluna “Teste F”. Quanto maior o valor deste item maior será a sua significância.

Portanto, as variáveis de maior capacidade de alteração da variável resistência à compressão, para os níveis das variáveis utilizadas neste trabalho, são em ordem crescente: teor de cal, peso específico aparente seco, tempo de cura, adição de NaCl e temperatura. A temperatura de cura gerou maior influência na resistência à compressão, sendo o teor de cal a variável de menor capacidade de alteração da resistência. A adição de NaCl foi a segunda variável com maior capacidade de alterar a RCS.

Sendo assim, para todas as interações de primeira ordem (A, B, C, D e E) os resultados foram significantes, assim como para as interações de 2º ordem. Para a interação de segunda ordem, por exemplo, a interação entre as variáveis peso específico (A) e tempo de cura (B) – interação AB – causa alteração na resistência à compressão podendo uma variável atenuar ou potencializar a outra.

4.1.7 Componentes formados das reações pozolânicas com e sem NaCl

Para se obter uma evolução dos compostos formados, foram coletadas amostras curadas por 7, 28, 84 e 168 dias de cura a 23°C com e sem adição de NaCl e amostras curadas por 3, 7 e 14 dias a 40°C com e sem adição de NaCl. Todas as amostras foram compactadas no peso específico aparente seco de 12,2 kN/m³ com 8% de cal de carbureto e submetidas aos ensaios de difração de raio-X (DRX) e termogravimetria (TG). As amostras com 28 dias com/sem NaCl,

com os mesmos parâmetros referidos anteriormente, foram submetidas ao ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com o intuito de visualizar a microestrutura e os elementos que formam o composto.

4.1.7.1 Efeito do tempo de cura e adição de NaCl

Difração de raio-X: analisando os picos do difratograma para as misturas sem adição de NaCl (Figura 53) é possível verificar a presença dos principais compostos: quartzo (Q), hematita (H) e mulita (M) advindos da presença da cinza volante; hidróxido de cálcio (P) e calcita (Ca - carbonato de cálcio) advindos da presença da cal de carbureto; e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) advindo da reação pozolânica, para as reações sem adição de NaCl.

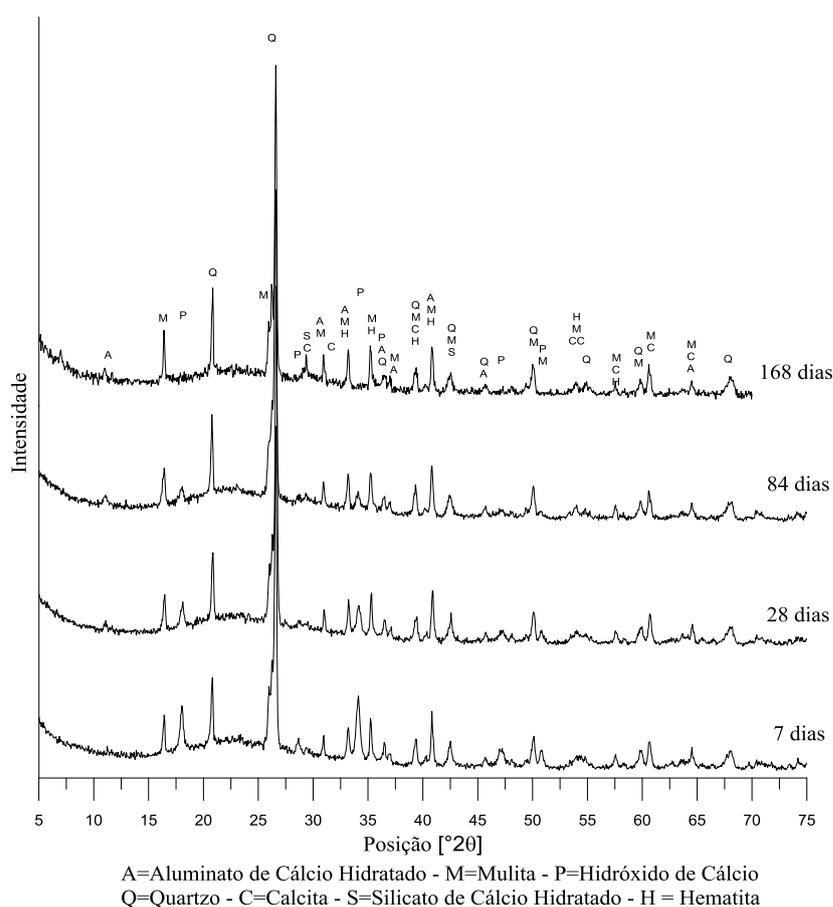


Figura 53 - Evolução dos componentes das reações para misturas sem NaCl - DRX.

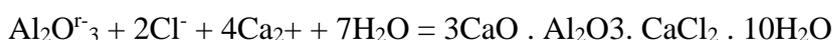
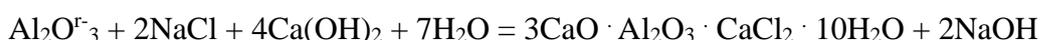
Conforme o aumento dos períodos de cura é possível verificar o consumo do hidróxido de cálcio através da diminuição dos picos referenciados a este material. Os picos estão localizados, aproximadamente, em: 18°, 29° e 34° 2Theta. Evidenciado o escalonamento do consumo deste

produto conforme o incremento no período de cura na formação de mais ligantes. Para 168 dias de cura não se observa mais picos para hidróxido de cálcio, portanto este composto foi totalmente consumido nas reações pozolânicas na geração de ligantes, assim como, na formação de carbonato de cálcio.

A região atribuída ao pico de 100% de intensidade do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) coincide com o do carbonato de cálcio (100% de intensidade) na posição de $29,4^\circ 2\theta$. Nesta posição é possível verificar o incremento deste pico conforme o aumento dos períodos de cura, podendo ser atribuído a formação de ligantes, assim como, atribuídos ao processo de carbonatação do hidróxido de cálcio. Entretanto, como observado na análise de RCS, apresentado no capítulo anterior, o incremento no tempo de cura promoveu o aumento da resistência a compressão, portanto o efeito deste aumento de pico deve-se a formação de ligantes (C-S-H).

O difratograma para as misturas com adição de NaCl (Figura 54) possui basicamente os mesmos compostos presentes nas misturas sem adição de NaCl, entretanto foram identificados picos mais pronunciados na porção $\sim 11,3^\circ 2\theta$, assim como, nas posições $\sim 22,5^\circ$ e $\sim 23,5^\circ$ Theta para as misturas com adição de NaCl, correspondente a composto formado por cálcio, alumínio e cloro na forma de hidratados conhecido como cloro-aluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este composto também foi identificado por Cheng *et al.* (2017) na estabilização de solos salinos com cimento e hidróxido de cálcio e atribuiu a este composto ganhos de resistência ao solo devido ao seu aumento de volume no processo de hidratação que possibilitou um maior contato entre as partículas. Diversos outros autores também verificaram a formação deste composto hidratado com cloro através de difratogramas (Jiayu *et al.*, 2015; Ogirigbo, 2017; Shao, 2013).

A formação deste composto ocorre pela reação da alumina reativa ($\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$) em conjunto com cálcio e cloro, conforme balanço de reação de hidratação apresentado por Talero *et al.* (2010) que verificou a presença deste composto em ligantes oriundos de reações pozolânicas com NaCl.



aluminatos de cálcio hidratado e a carbonatação. Surayavanshi et al. (1996) afirma que no processo de equilíbrio iônico com a introdução do NaCl ocorre uma maior liberação de hidroxila (OH^-) no sistema que acarretaria no incremento do pH. O aumento do pH favorece a solubilização de silicatos e aluminatos para a formação de ligantes.

Nesta mesma figura (Figura 55) é possível conferir a presença dos picos referentes ao cloro-aluminato de cálcio (Ca) na posição $11,23^\circ$, $22,6^\circ$ e $23,4^\circ$ 2Theta para as misturas com adição de NaCl, os mesmos picos não foram encontrados para as misturas sem adição de NaCl, apenas um pequeno pico próximo a posição $11,23^\circ$ 2Theta, entretanto mais deslocado para a posição 11° 2Theta que corresponde ao aluminato de cálcio hidratado (A) (monocarboaluminatos).

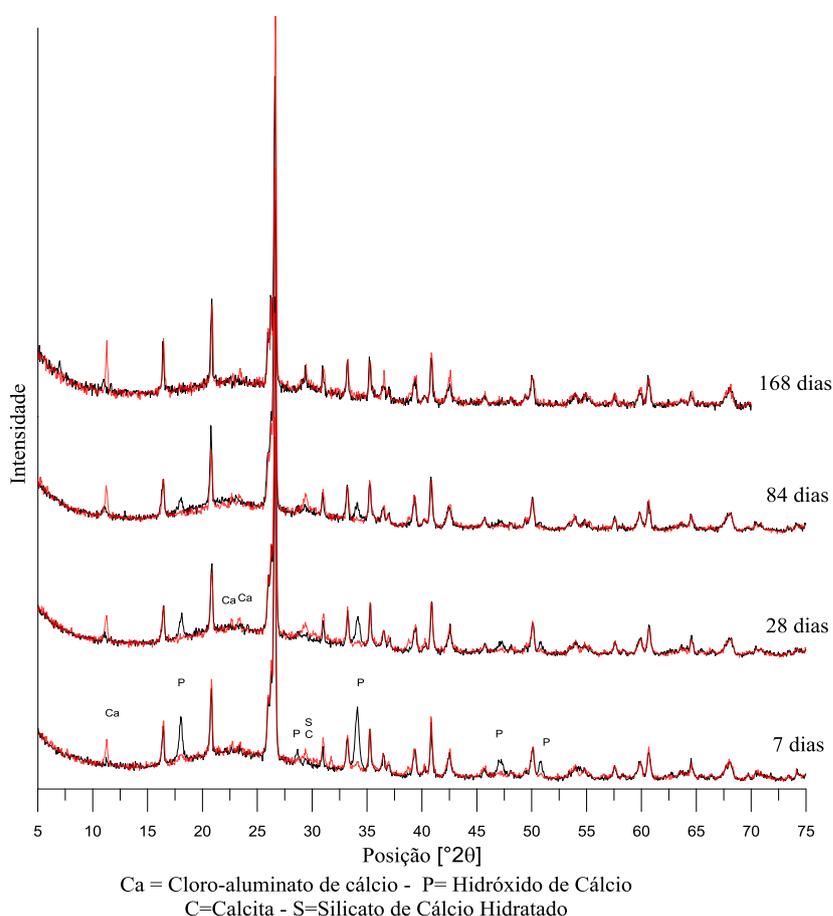


Figura 55 - Comparativo de DRX para as misturas com e sem NaCl.

Termogravimetria (TG-DTG): Através dos resultados de ensaio termogravimétrico mostrada nas Figura 56 até Figura 59 é possível verificar o comparativo das reações dos sistemas pozolânicos entre as misturas com e sem adição de NaCl conforme os períodos de cura estudados. Nas curvas TG observa-se o decaimento da massa (%), que correspondente ao

processo de decomposição dos componentes conforme o avanço da temperatura de teste (25°C até 1000°C). Nas curvas de DTG verificam-se os picos das perdas de massa através de uma derivativa da massa (%) por tempo (min). Os ligantes hidratados, que são compostos pelo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), aluminato de cálcio hidratados (C-A-H) e sílico-aluminato de cálcio hidratados (C-A-S-H) são decompostos, aproximadamente, de 30°C até 350°C; na faixa de 350°C até 450°C ocorre a desidratação do Hidróxido de Cálcio; e a partir de 600°C ocorre a volatilização do anidrido carbônico (CO₂) do carbonato de cálcio (Ramachandran *et al.*, 2002; Rojas, 2002; Hoppe Filho, 2008).

Nos casos com adição de NaCl e na ocorrência do cloro-aluminato de cálcio hidratados (identificados na DRX), possui a desidratação inicial com picos (DTG) entre, aproximadamente, 133°C a 120°C com a eliminação da água do hidratado e outra fase entre 290°C a 320°C com a presença de outro pico, entre as temperaturas de 600°C a 800°C refere-se a volatilização do CO₂ na degradação dos grupos de carbonatos, decomposição de anidros (cloro-aluminato de cálcico - $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$) e restos de decomposição de grupos de hidroxilas (Shi *et al.*, 2017; Grishchenko *et al.*, 2013; Lannegrand *et al.*, 2001).

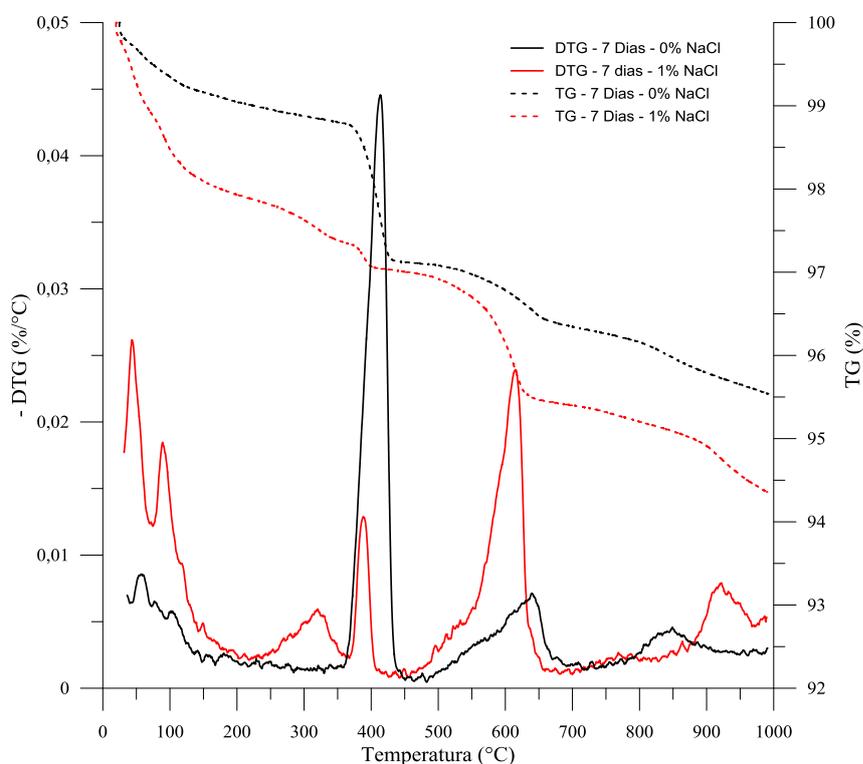


Figura 56 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 7 dias de cura - 23°C.

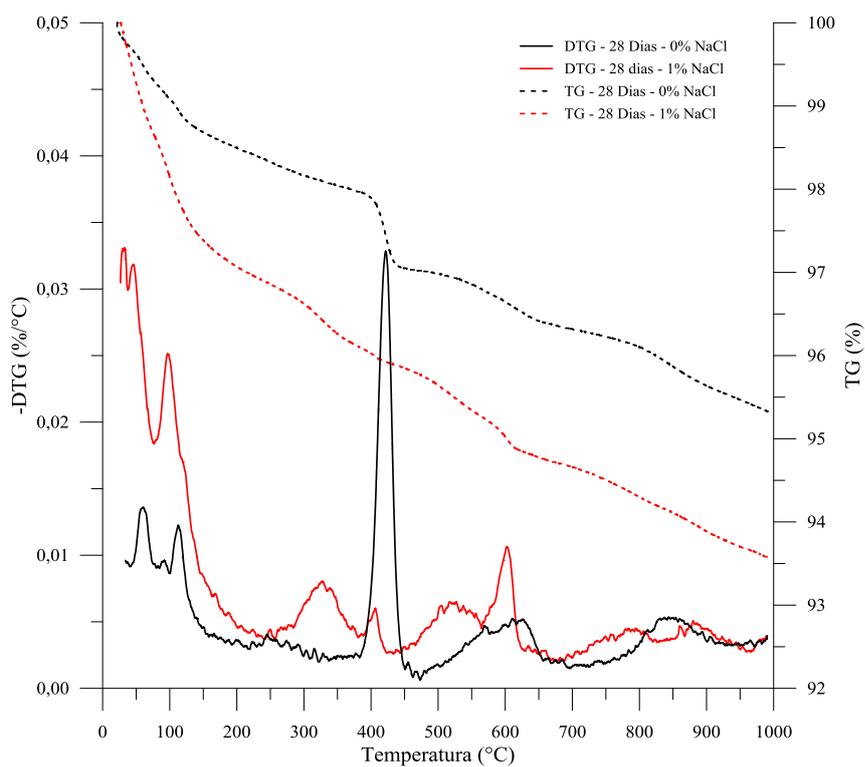


Figura 57 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 28 dias de cura - 23°C.

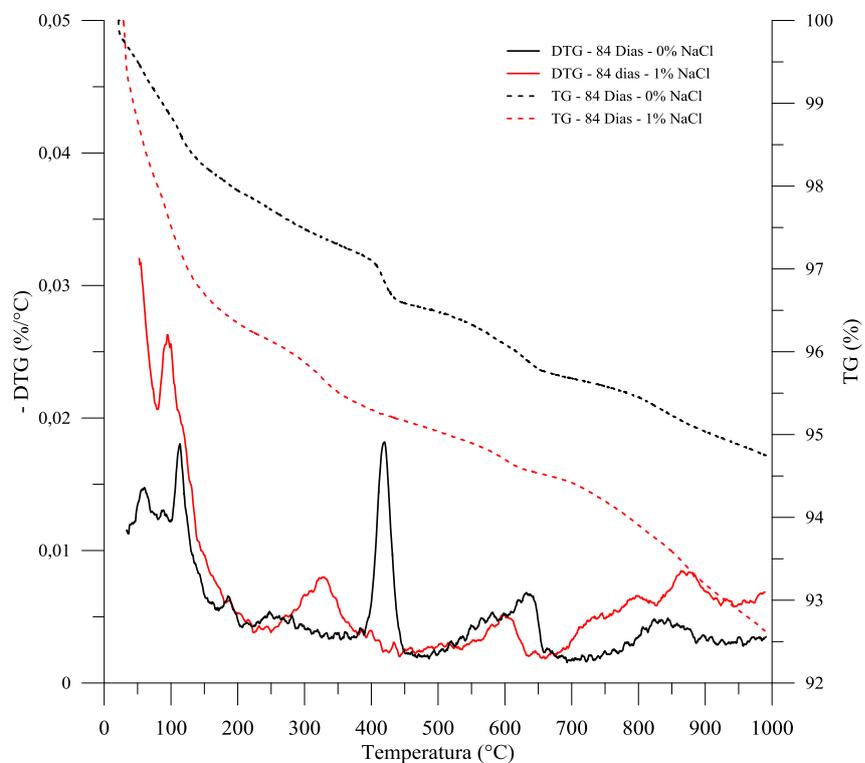


Figura 58 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 84 dias de cura - 23°C.

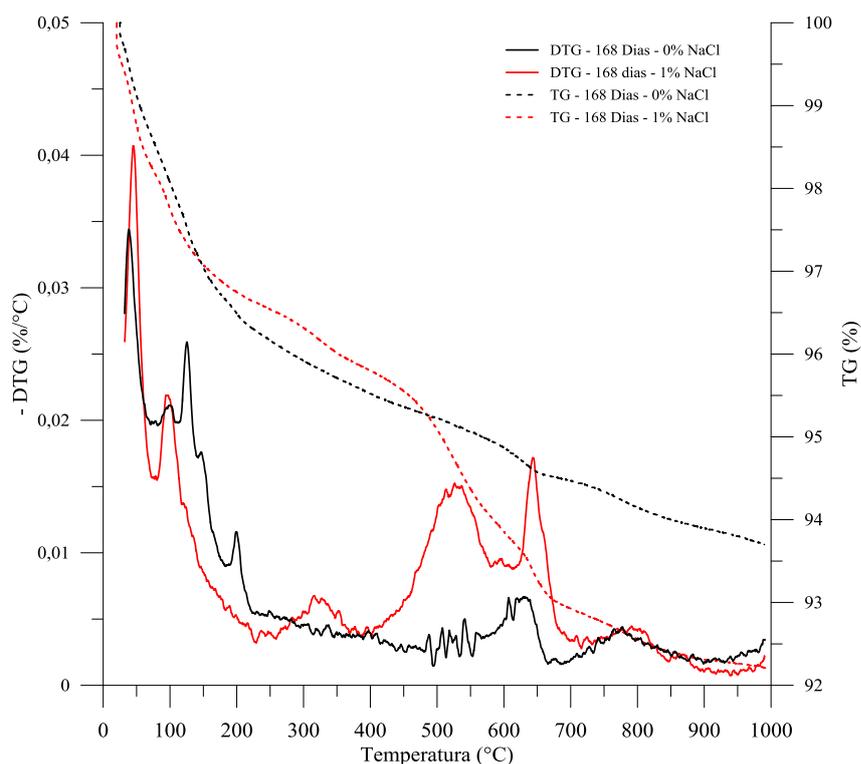


Figura 59 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 168 dias de cura - 23°C.

De forma geral, para as misturas com e sem adição de NaCl, observa-se a formação dos hidratados com o consumo de hidróxido de cálcio conforme o incremento dos períodos de cura, comportamento também observado nos resultados de DRX. Portanto, o tempo de cura promoveu o consumo de cal de carbureto e a maior formação de ligantes que promovem um melhor comportamento mecânico.

Especificadamente para as misturas com adição de NaCl, os resultados de DTG evidenciam a geração de pico de perda de massa próximo a 325°C para todos os períodos de cura, corresponde ao pico de perda total da água do composto hidratado do cloro-aluminato de cálcio (Birnin-Yauri *et al.*, 1998). Os demais picos de DTG e de massa na TG, anteriores ao referido pico, corresponde aos silicatos e aluminatos hidratados, assim como também para os primeiros cloro-aluminatos de cálcio hidratados degradados que são maiores para as misturas com sal e maiores com o incremento do tempo de cura.

O pico corresponde ao hidróxido de cálcio, entre 350°C a 450°C, evidencia a diferença de consumo deste composto em relação à mistura sem adição de NaCl. Para as misturas com NaCl este pico desaparece com 84 dias de cura, para as misturas sem sal este composto está totalmente

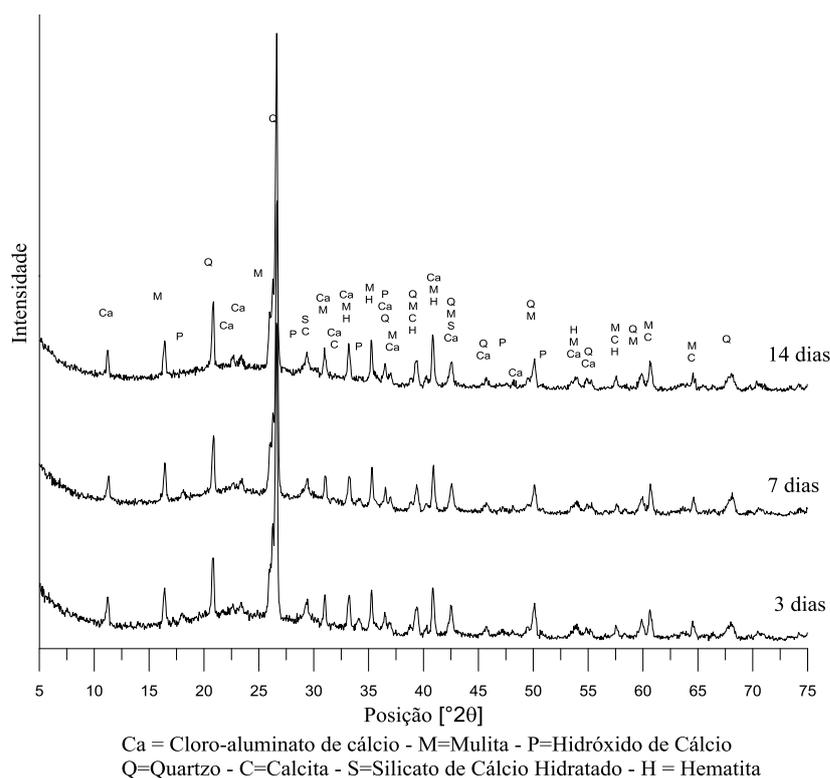


Figura 61 - Evolução dos componentes das reações para misturas com NaCl - DRX - 40°C.

Verifica-se que os componentes gerados para as amostras curadas a 40°C foram semelhantes aos encontrados para as misturas curadas a 23°C. Entretanto, analisando as Figura 53 e Figura 54 com as figuras anteriormente exibidas (Figura 60 e Figura 61) fica evidente que o processo de formação e consumo dos componentes foram acelerados. Por exemplo, existe uma similaridade entre os difratogramas para as amostras curadas por 28 dias a 23°C com os resultados do difratograma para 3 dias de cura a 40°C. Portanto, o aumento da temperatura promoveu a aceleração das reações pozolânicas. Entretanto, as amostras aceleradas, com o aumento da temperatura, curadas por 14 dias não obtiveram difratograma semelhante ao período mais longo (168 dias) de cura em 23°C, pois existe a presença de picos remanescentes relacionados ao hidróxido de cálcio, portanto não consumido totalmente pelas reações pozolânicas.

Para as misturas com adição de NaCl, os compostos encontrados foram os mesmos encontrados para as misturas sem adição de NaCl curados a 40°C com o acréscimo do composto cloro-aluminato de cálcio hidratado. Assim como para 23°C, as misturas com presença de NaCl apresentaram um alto consumo do Hidróxido de cálcio.

Termogravimetria (TG-DTG): Nas Figura 62 ate Figura 64 estão os resultados de DTG e TG para as misturas curadas com temperatura de 40°C por 3, 7 e 14 dias com e sem sal. Assim como para os resultados de termogravimetria das amostras curadas em 23°C, as mesmas faixas de degradação de hidratados, hidróxido de cálcio e compostos carbonatados são observados nestes resultados. Características referentes ao componente de cloro-aluminato de cálcio hidratado (pico DTG entre 300-350°C) também foram observados nos referidos resultados.

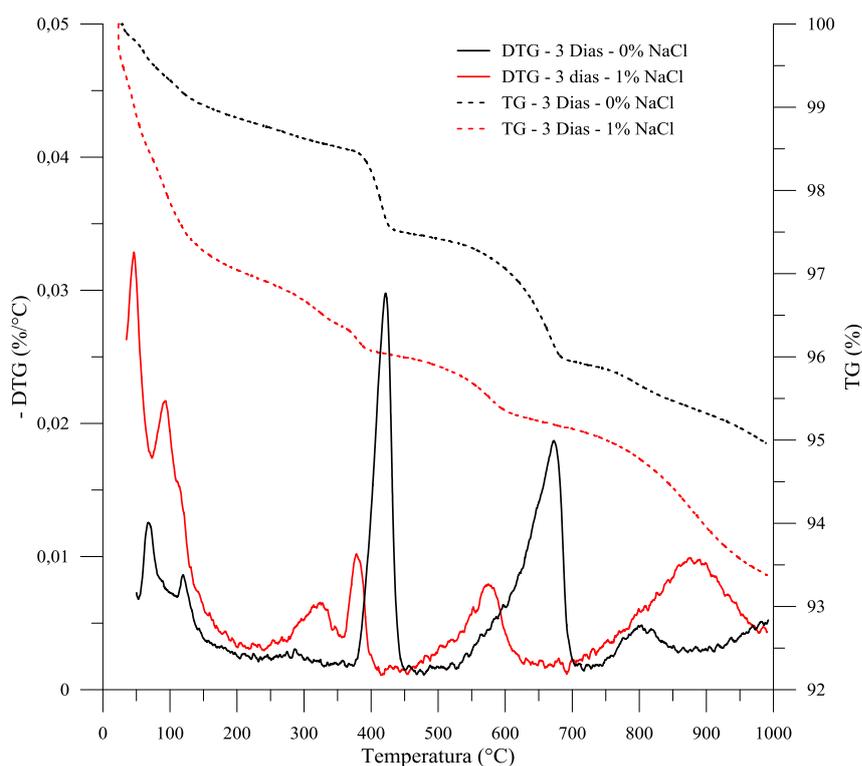


Figura 62 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 3 dias de cura - 40°C.

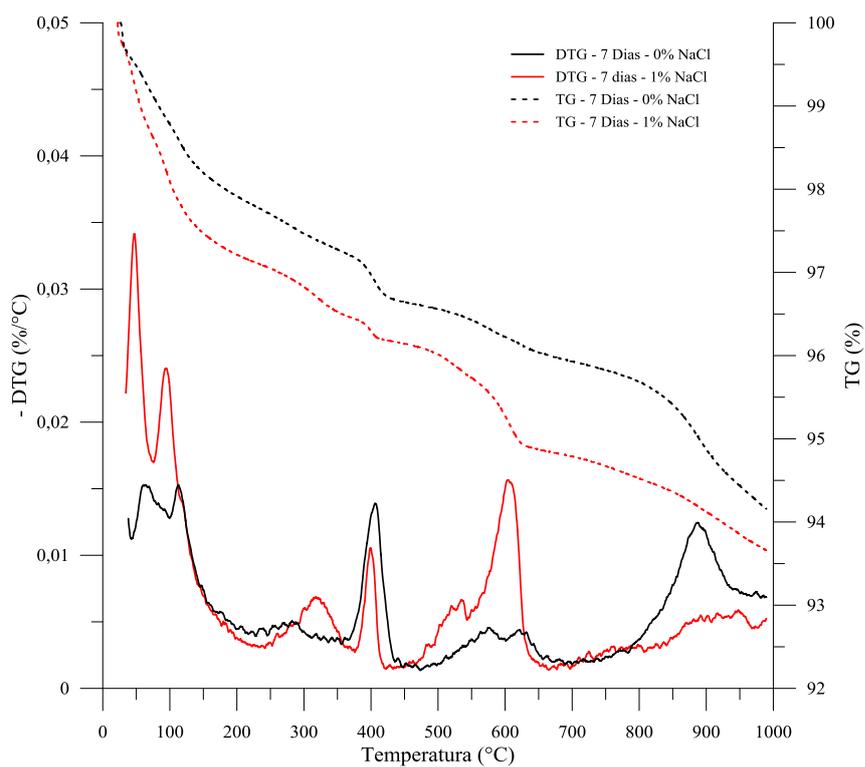


Figura 63 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 7 dias de cura - 40°C.

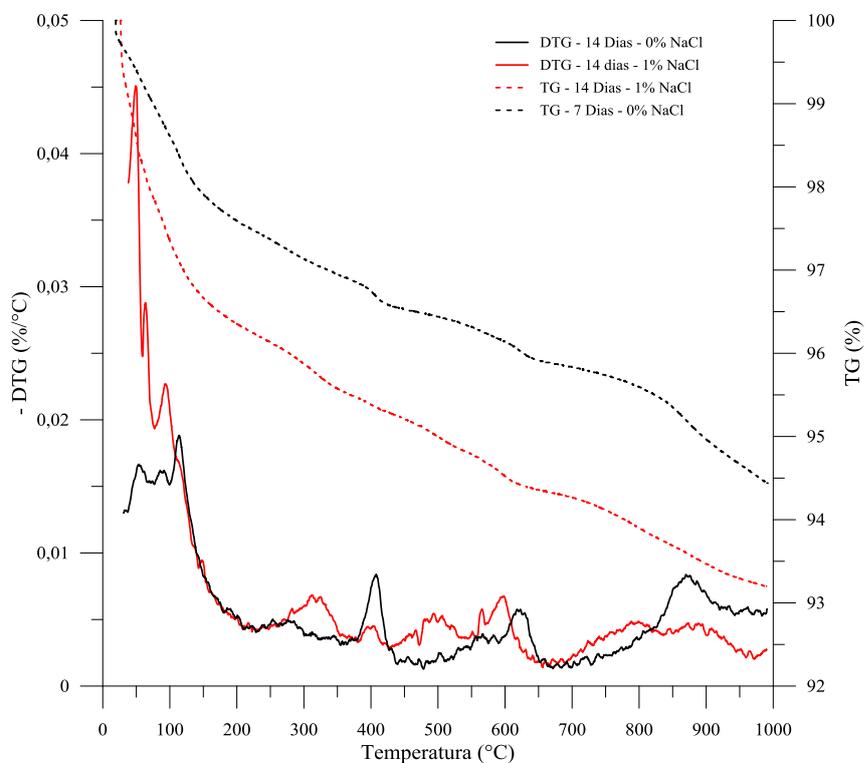


Figura 64 - Comparativo de TG e DTG para misturas com e sem NaCl com 14 dias de cura - 40°C.

A dinâmica de diminuição do hidróxido de cálcio com o aumento da formação de hidratados conforme o incremento de cura também é verificado para a cura acelerada. Devido ao aumento da temperatura as reações pozolânicas são apressadas, portanto um comparativo entre os resultados de 7 dias de cura a 23°C (Figura 58) com 7 dias de cura a 40°C (Figura 65) é possível observar uma visível diferença na formação de hidratados (ligantes) e consumo de hidróxido de cálcio.

Diferente dos resultados observados para amostras curadas a 23°C, onde existe uma grande discrepância entre os consumo de hidróxido de cálcio para as mistura com e sem adição de NaCl, nos resultados apresentados para 40°C é possível observar, de forma geral, uma proximidade entre o consumo de cal de carbureto e produção de hidratados para as misturas com e sem adição de NaCl oriundo da influência do aumento da temperatura no processo.

4.1.8 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a verificação da composição elementar e morfologia dos componentes gerados nas reações entre cinza volante e cal de carbureto com e sem adição de NaCl foram realizados os ensaios de EDS para a verificação dos elementos constituintes das misturas e MEV para a visualização da morfologia dos componentes formados. As amostras foram confeccionadas com peso específico de 12,2 kN/m³, 8% de Cal de Carbureto e curadas por 28 dias com e sem adição de NaCl. Na Figura 65 estão apresentados os resultados dos ensaios de EDS para as misturas sem e com adição de NaCl.

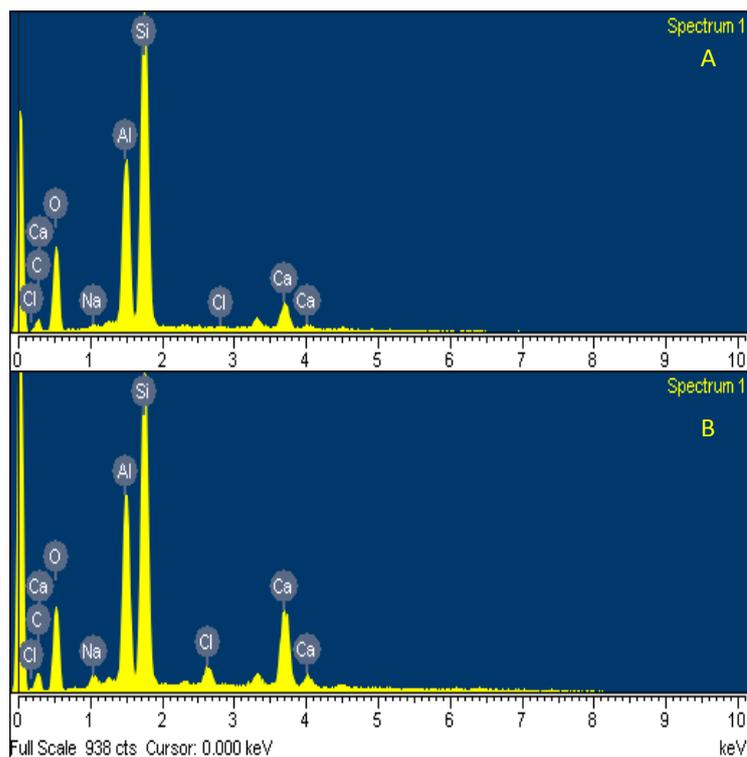


Figura 65 - EDS para misturas sem NaCl (A) e com NaCl (B)

Como esperado a principal diferença nos picos dos elementos identificados nos dois espectros é a presença de sódio e cloro para a amostra com adição de NaCl. Os demais elementos, como: Silício, Cálcio, Oxigênio, Carbono e alumínio foram identificados em ambas as amostras.

Nas Figura 66 a Figura 67 estão apresentadas as imagens geradas na Microscopia Eletrônica de Varredura para as misturas com e sem NaCl. As formas esféricas correspondem à cinza volante e a matriz não-uniforme corresponde aos silicatos de cálcio hidratados que formam os ligantes, que foram identificadas em ambas as misturas e são comumente encontrados em processos cimentícios, como o cimento Pozolânico e cinzas volantes álcali-ativadas (Mehta e Monteiro, 2006; Hilal, 2016).

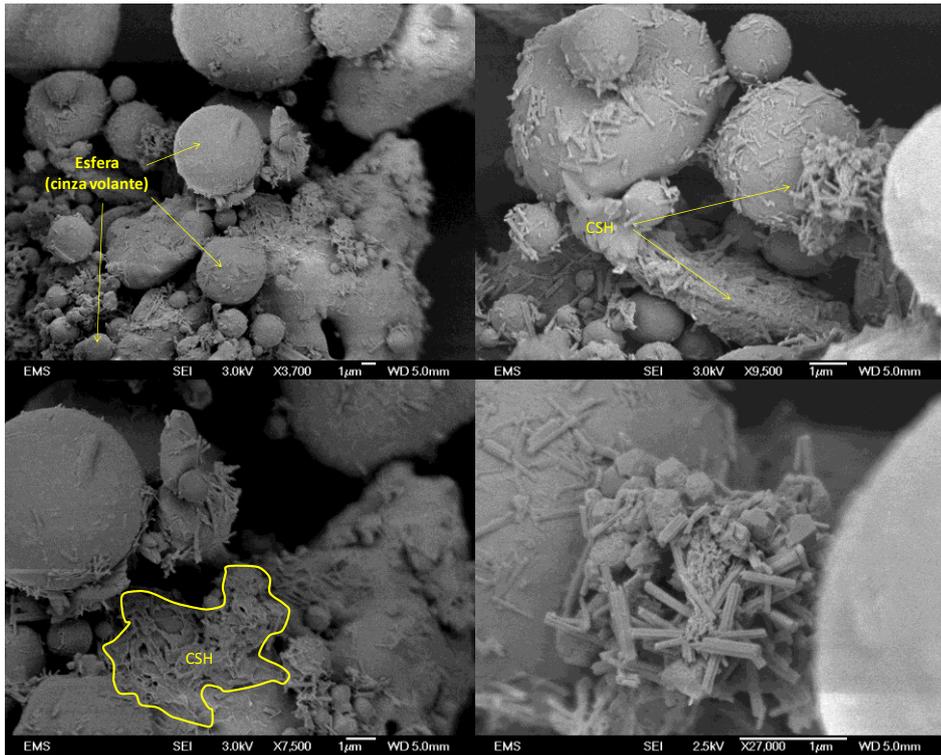


Figura 66 - Conjunto de imagens (MEV) para amostra sem NaCl.

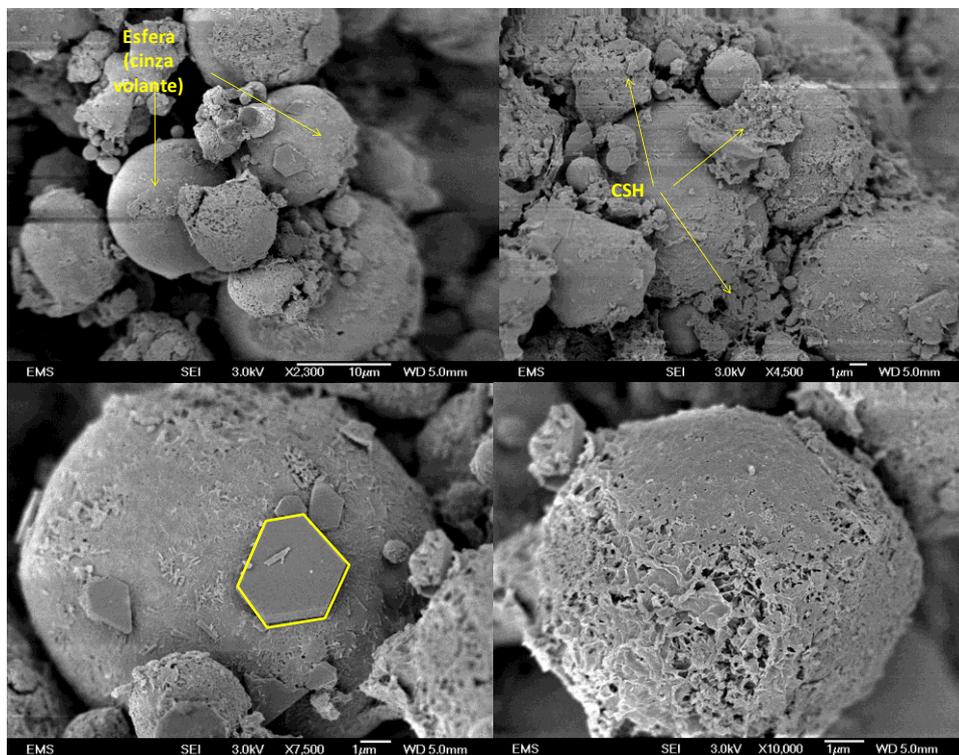


Figura 67 - Conjunto de imagens (MEV) para amostra com NaCl.

Verificam-se no MEV para as misturas sem sal as esferas correspondentes as partículas de cinza volante de diversos tamanhos e uma massa não-uniforme de CSH (ligante) precipitada nas esferas e fazendo ligações com outras esferas ou aglomerados de ligantes.

Nas imagens MEV para as misturas com adição de NaCl e mesmo período de cura é possível observar a presença do composto CSH, assim como as esferas provenientes da cinza volante. Entretanto, diferente das imagens das misturas sem NaCl verifica-se uma maior precipitação, isto é, uma maior concentração de estrutura amorfa sobre as esferas, significando uma maior concentração visual de CSH para as misturas com NaCl. Também foi possível identificar uma estrutura hexagonal (Figura 69) podendo ser atribuída ao hidróxido de cálcio ou ao cloroaluminato de cálcio (Shao, 2013; Mehta e Monteiro, 2006; Goñi, 2013).

4.2 ENSAIO DE DURABILIDADE

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de durabilidade com a mistura entre cinza volante e cal de carbureto com e sem adição de NaCl nas diferentes condições de compactação, tempo de cura e temperatura de cura. A durabilidade é uma das propriedades mecânicas da cinza volante estabilizada com cal e pode ser definida como a capacidade do material de reter sua integridade quando exposto a condições destrutivas de intemperismo (Dempsey *et al.*, 1968). De forma geral a alteração no teor de cal, porosidade e tempo de cura proporcionam alteração na durabilidade de materiais estabilizados com agentes cimentantes (Izemouren *et al.*, 2015- 2; Cheema *et al.*, 2016; Machado *et al.*, 2006; Saldanha *et al.*, 2017). Além destas variáveis referidas, foram adicionados a variação da temperatura e adição de NaCl na investigação do comportamento da durabilidade na estabilização da cinza volante com cal de carbureto.

4.2.1 Perda acumulada por ciclo de molhagem-secagem

4.2.1.1 Ciclos para amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

Nas Figura 68 até Figura 72 são apresentados os resultados de perda de massa acumulada para os 12 ciclos realizados para o ensaio de durabilidade curados por 7, 14, 28, 84 e 168 dias (respectivamente) com e sem adição de NaCl para todos os diferentes teores de cal de carbureto e pesos específicos aparente seco ensaiados.

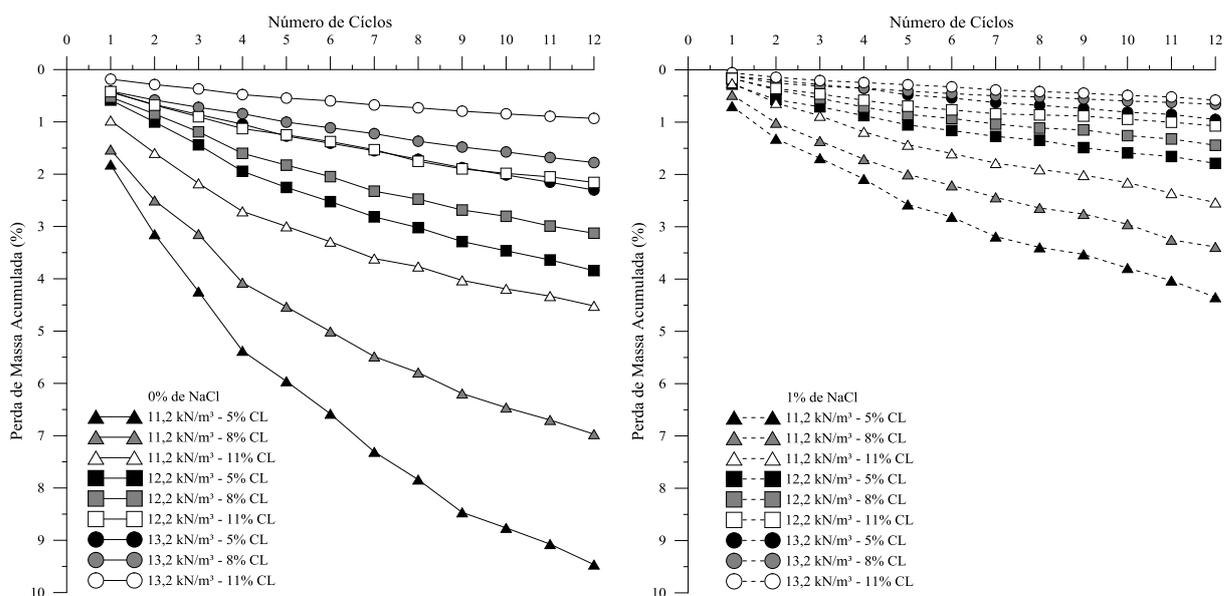


Figura 68 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 7 dias de cura).

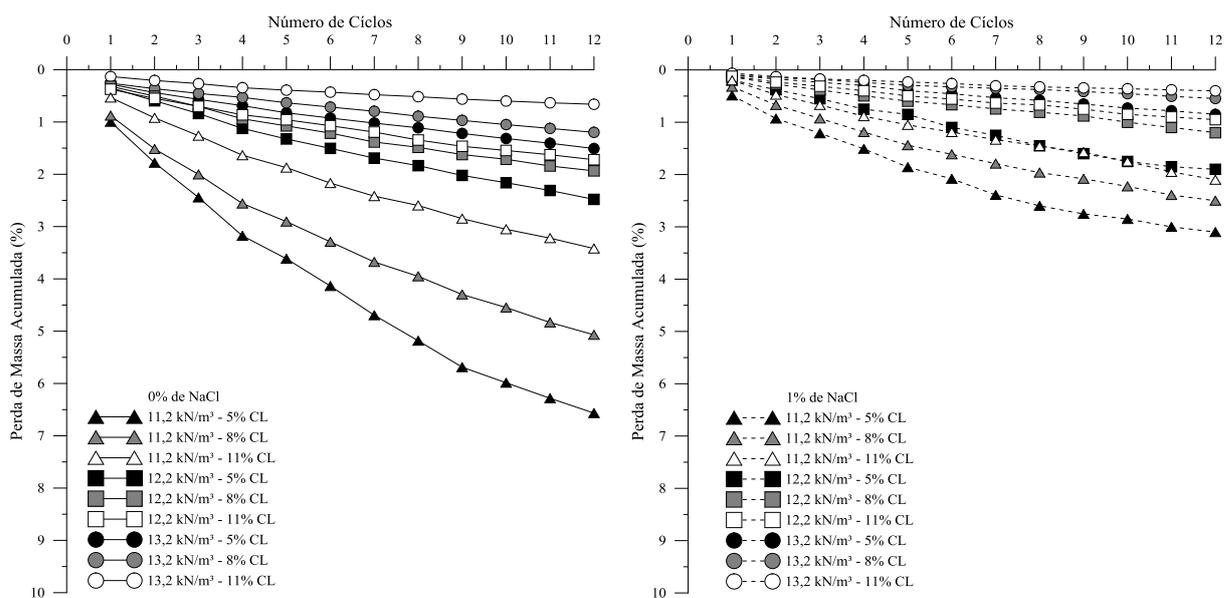


Figura 69 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 14 dias de cura).

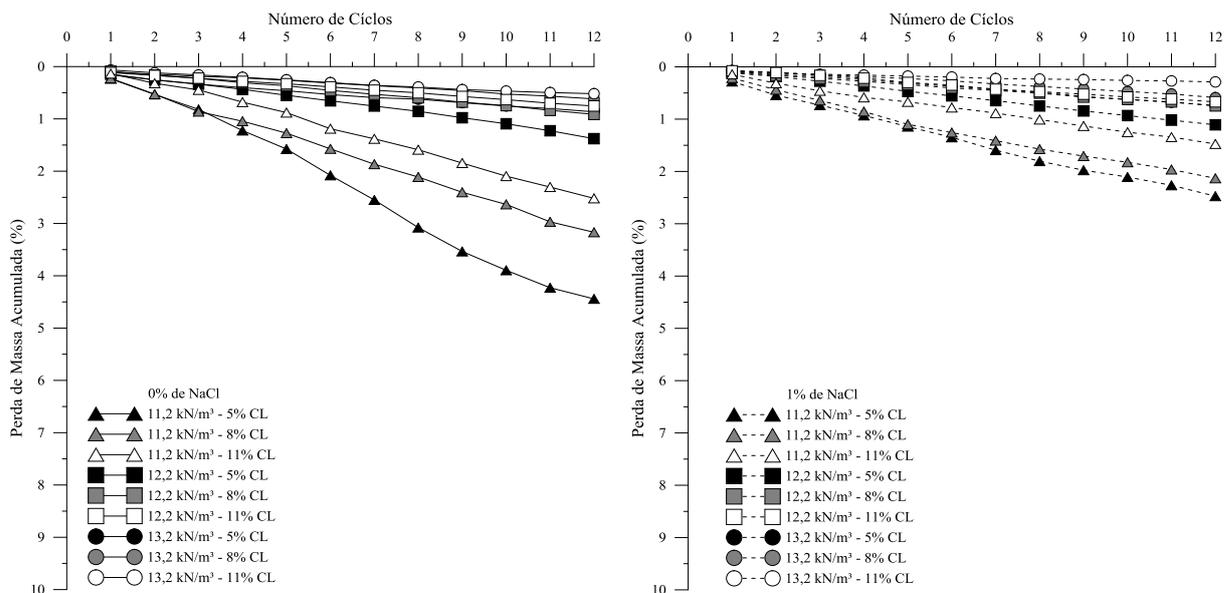


Figura 70 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 28 dias de cura).

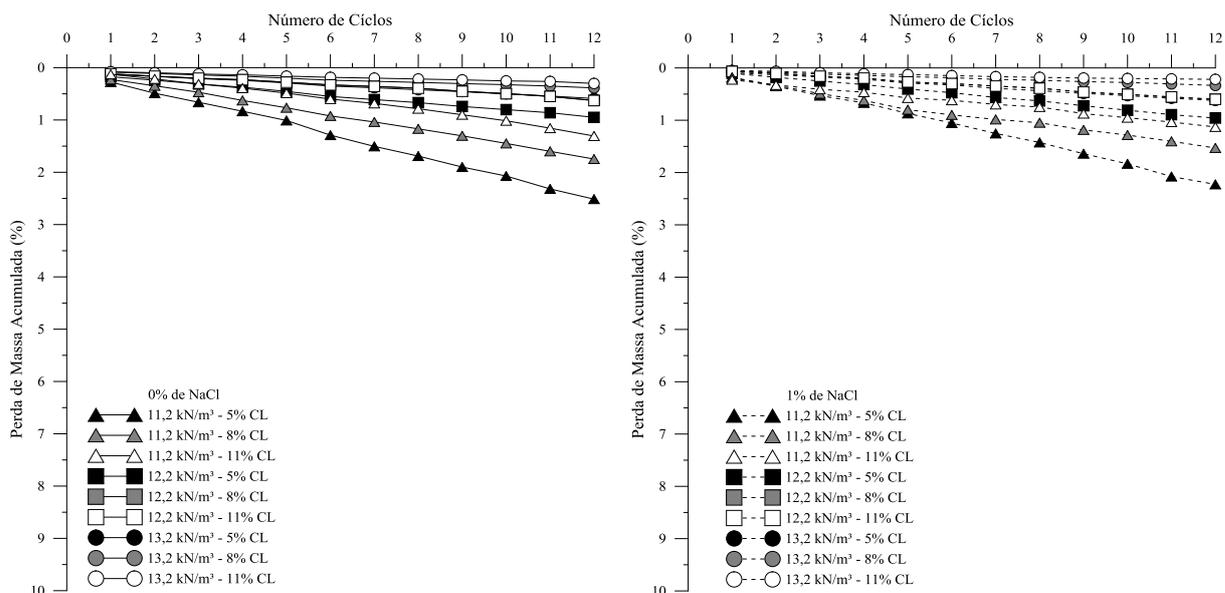


Figura 71 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 84 dias de cura).

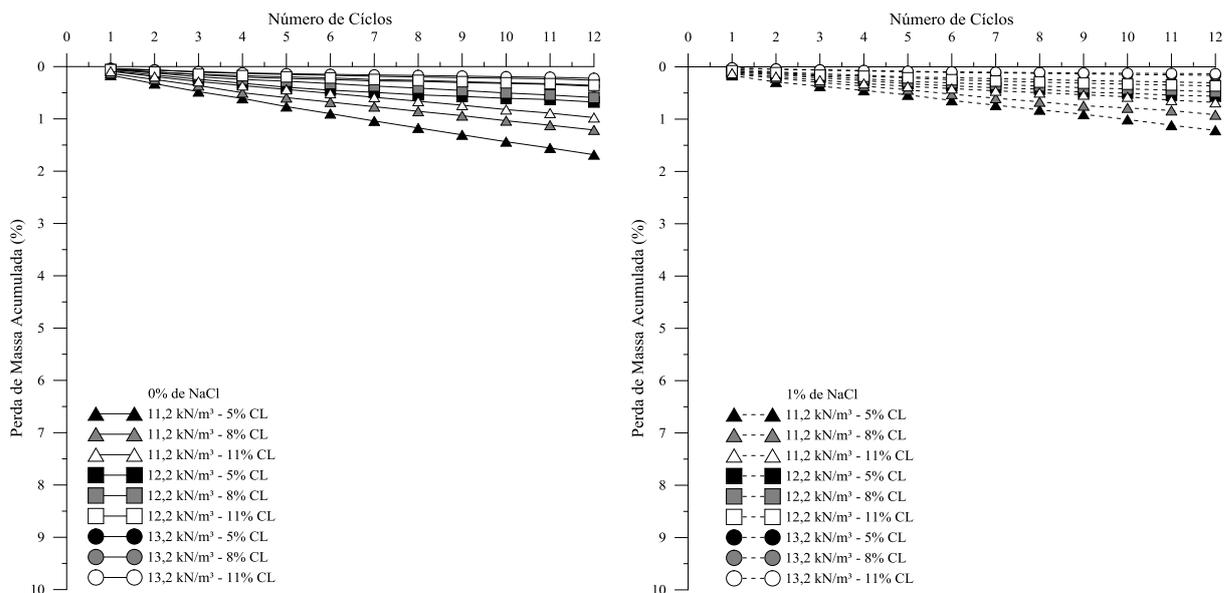


Figura 72 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 168 dias de cura).

A perda de massa máxima para os ensaios curados por 7 dias (Figura 68) foi de 9,5% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11.2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 7 dias foi de 0,65% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura. De forma geral, a adição de NaCl proporcionou um melhor desempenho na durabilidade do material cimentado.

Com 14 dias de cura (Figura 69), a perda máxima para as amostras foi de 6,57% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11.2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 14 dias foi de 0,40% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura.

Com 28 dias de cura (Figura 70), a perda de massa máxima para o teste de durabilidade foi de 4,44% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11.2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 28 dias foi de 0,29% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura.

Com 84 dias de cura (Figura 71), a perda de massa máxima foi de 2,51% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11.2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 84 dias foi de 0,22% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura.

A perda de massa máxima para os ensaios curados por 168 dias foi de 1,70% (Figura 72) para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11,2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima foi de 0,13% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura.

4.2.1.2 Ciclos para amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

Nas Figura 72 até Figura 75 são apresentados os resultados de perda de massa acumulada para os 12 ciclos do ensaio de durabilidade curados por 3, 7 e 14 dias (respectivamente) com e sem adição de NaCl para todos os diferentes teores de cal de carbureto e peso específicos aparente secos estabelecidos curados a 40°C.

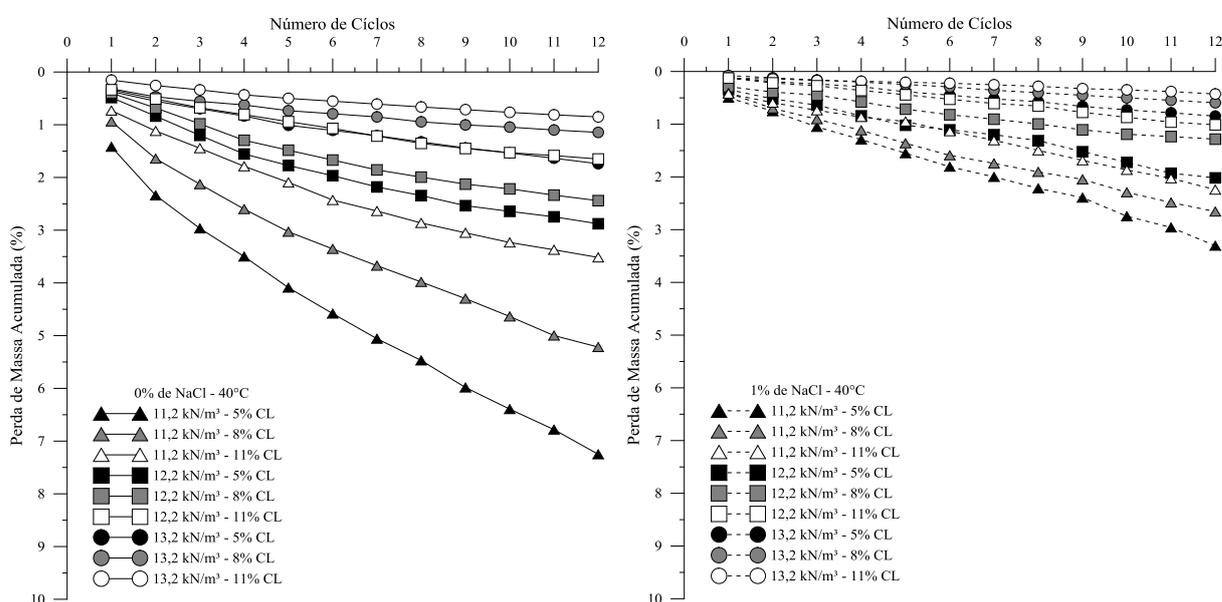


Figura 73 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 3 dias de cura - 40°C).

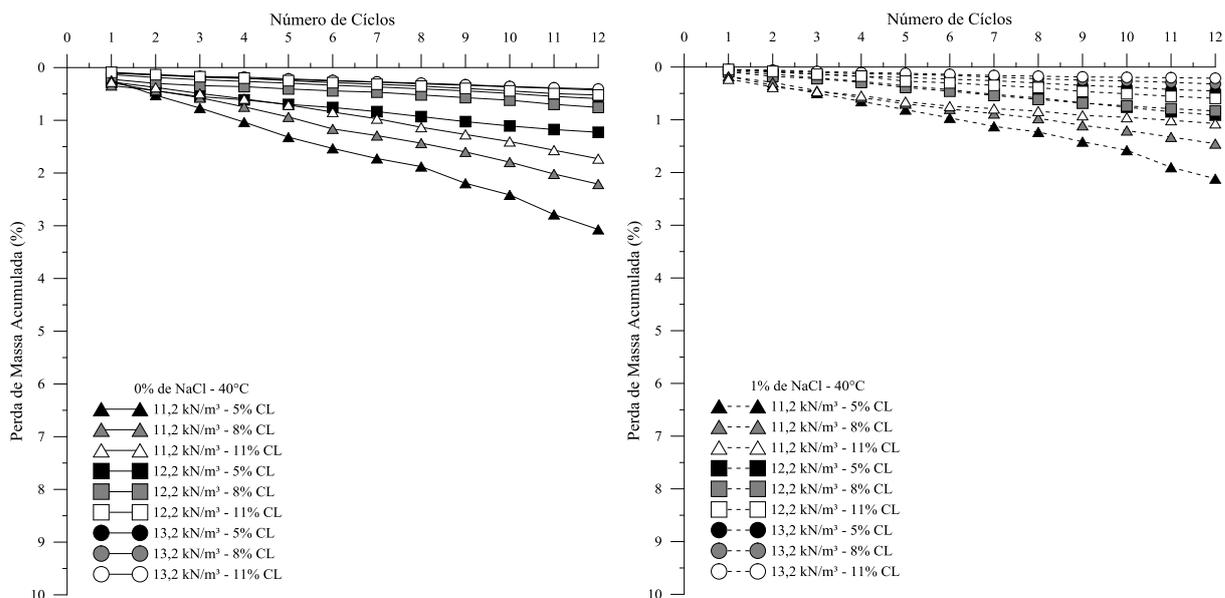


Figura 74 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 7 dias de cura - 40°C).

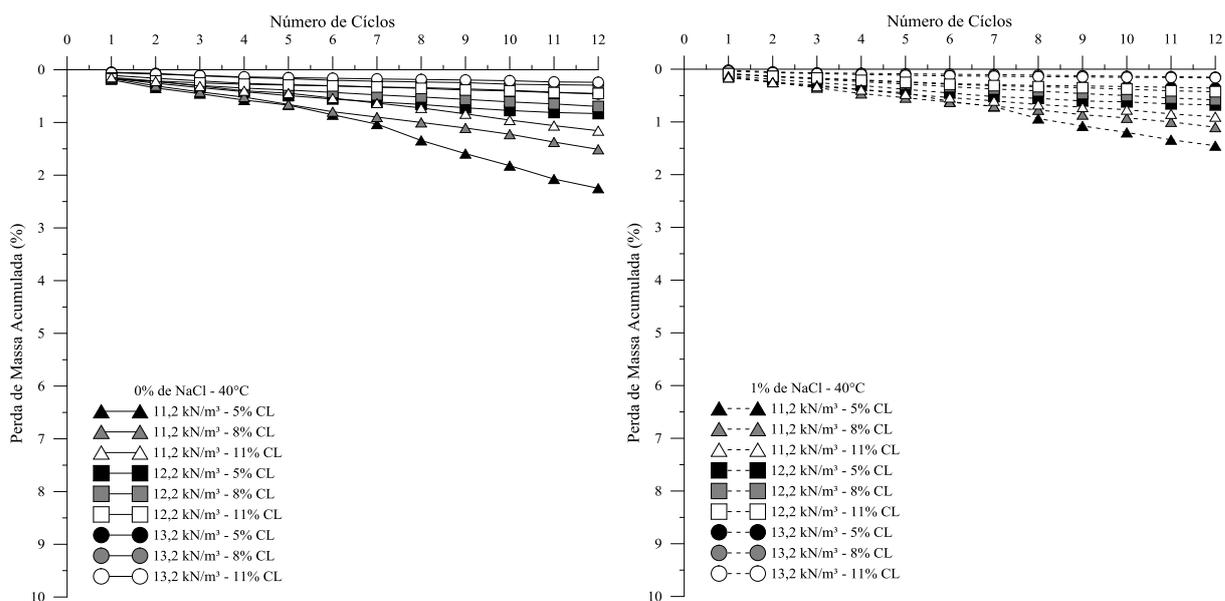


Figura 75 - Resultado de perda de massa acumulada para os 12 ciclos de molhagem-secagem (amostras com 14 dias de cura - 40°C).

A perda de massa máxima para os ensaios curados por 3 dias em câmara a vapor (40°C) (Figura 73) foi de 7,25% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11,2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 3 dias foi de 0,43% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl

na mistura. De forma geral, a adição de NaCl proporcionou a redução da perda de massa para as amostras ensaiadas.

Com 7 dias de cura (Figura 74), a perda máxima para as amostras foi de 3,07% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11,2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 7 dias foi de 0,21% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura.

Com 14 dias de cura (Figura 75), a perda de massa máxima para o teste de durabilidade foi de 2,25% para a mistura com 5% de cal de carbureto, 11,2 kN/m³ de peso específico aparente seco e sem adição de NaCl. A perda mínima para as amostras curadas por 14 dias foi de 0,16% para a mistura com 11% de cal de carbureto, 13,2 kN/m³ e com adição de 1% de NaCl na mistura.

4.2.2 Efeito do teor de cal

4.2.2.1 Amostras curadas a 23°C com e sem NaCl

Nas Figura 76 até Figura 80 são apresentados os resultados da perda de massa total - PMT(%) obtido no ensaio de durabilidade em função da variação do teor de cal e a reta de ajuste para as amostras curadas por 7, 14, 28, 84 e 168 dias com e sem adição de NaCl. Cada reta, isoladamente, possui a mesma massa específica aparente seca. O incremento de Ca(OH)₂ no sistema possibilita uma maior disponibilidade de Ca⁺ para a formação de ligantes nas reações pozolânicas, portanto a sua adição tende a promover um melhor comportamento mecânico na cinza estabilizada.

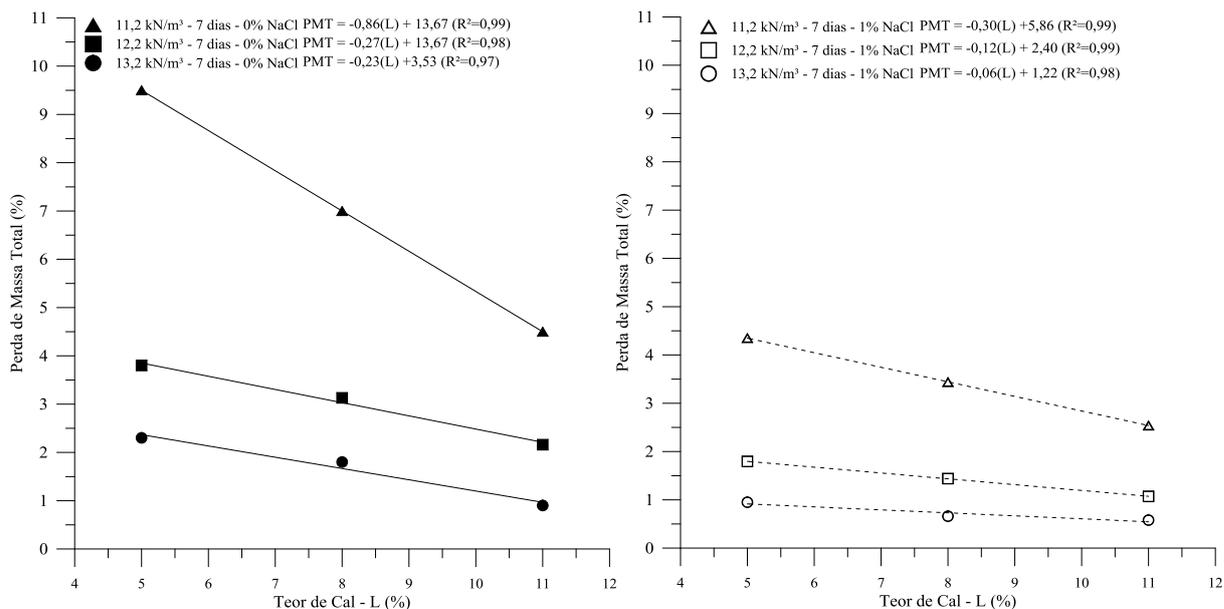


Figura 76 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

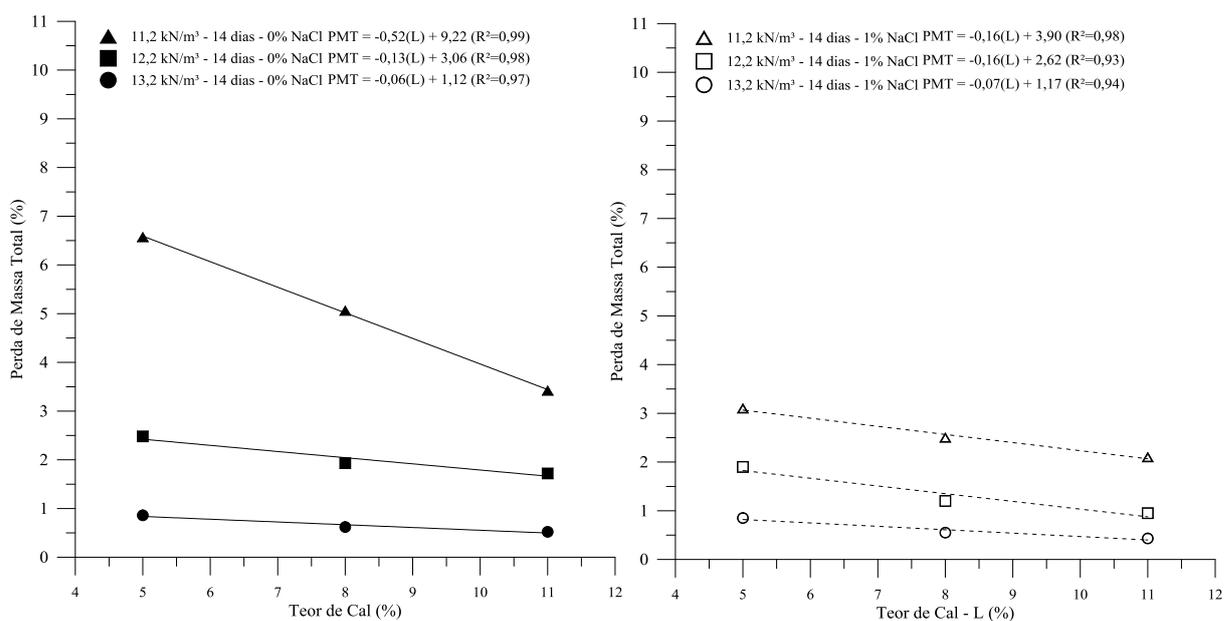


Figura 77 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

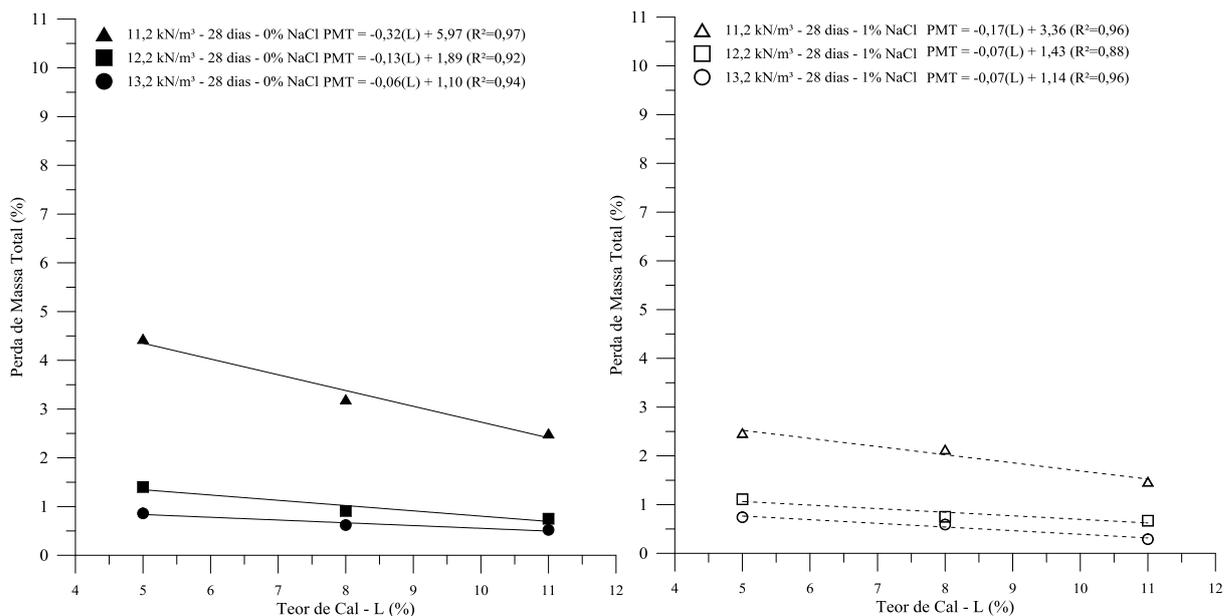


Figura 78 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 28 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

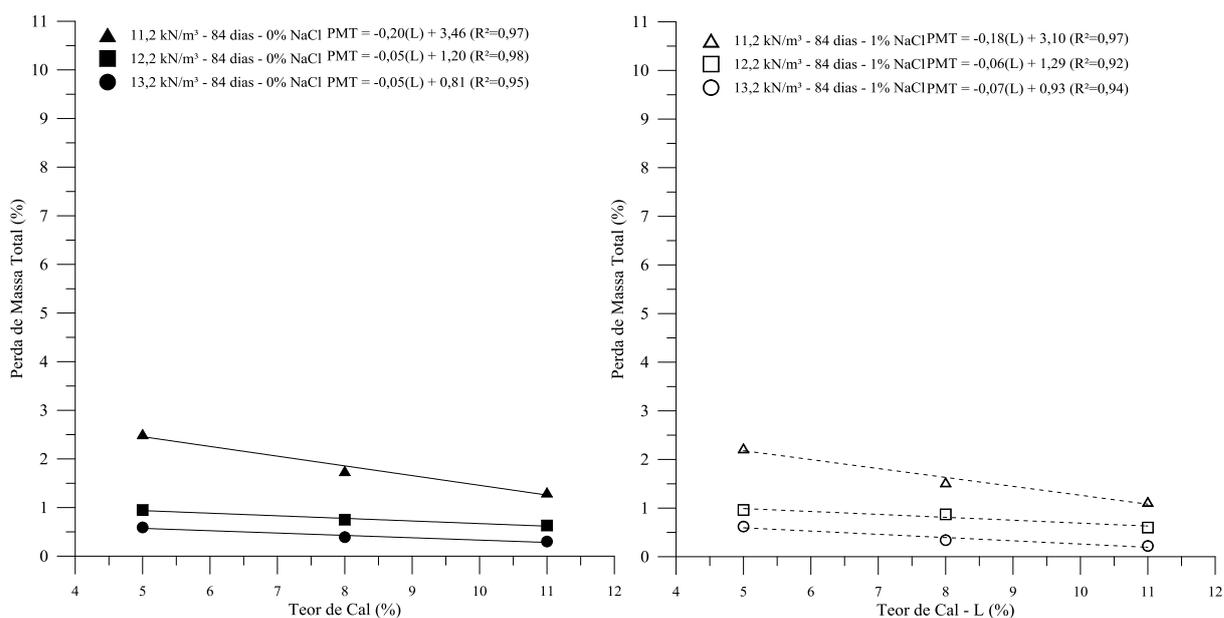


Figura 79 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 84 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

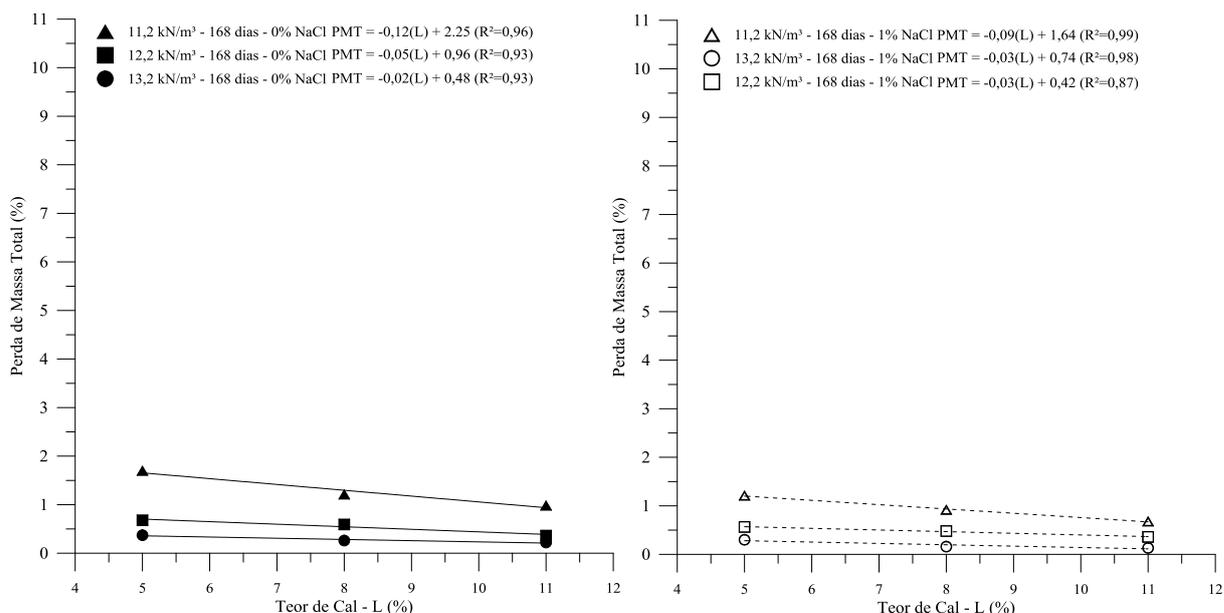


Figura 80 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 168 dias a 23°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

É possível observar, de forma geral, que a variação de cal de carbureto (5%, 8% e 11%) proporcionou alteração na perda de massa das amostras ensaiadas com e sem adição de NaCl para as diferentes massas específicas e períodos de cura estabelecidas neste trabalho. Uma correlação linear para os pontos de ensaio e perda de massa total versus teor de cal foi possível para os resultados obtidos com 7, 14, 28, 84 e 168 dias de cura com/sem adição de NaCl com coeficientes de determinação (R^2), em sua maioria, maiores do que 0,90.

A taxa de perda de massa, representada pela inclinação da reta, mais pronunciada foi para a mistura compactada com 11,2 kN/m³ sem NaCl curado por 7 dias. De forma geral, a taxa de perda de massa em relação ao teor de cal foi maior para as amostras com menor peso específico. Portanto, neste caso, a variação da cal foi mais efetiva na diminuição da perda de massa da cinza estabilizada com cal. De forma análoga, para as misturas com maior peso específico a taxa de perda de massa foi menor, evidenciando que com maior compactação do material a variação da cal de carbureto gera um menor efeito na perda de massa. As misturas com a menor taxa de perda de massa foram para a cinza compactada com 13,2 kN/m³ com 11% de cal curados por 168 dias com e sem adição de NaCl.

4.2.2.2 Amostras curadas a 40°C com e sem NaCl

Nas Figura 81 até Figura 83 são apresentados os resultados da perda de massa total (%) obtido no ensaio de durabilidade em função da variação do teor de cal e a reta de ajuste para as amostras curadas por 3, 7 e 14 dias em temperatura de 40°C. Cada reta, isoladamente, possui a mesma massa específica aparente seca.

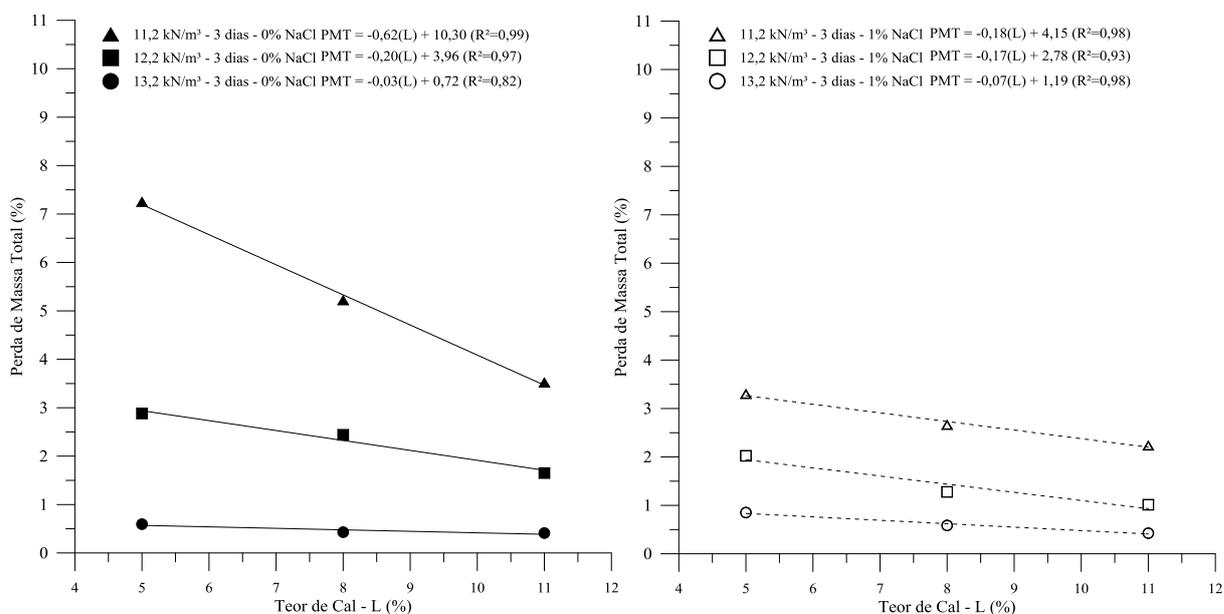


Figura 81 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 3 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

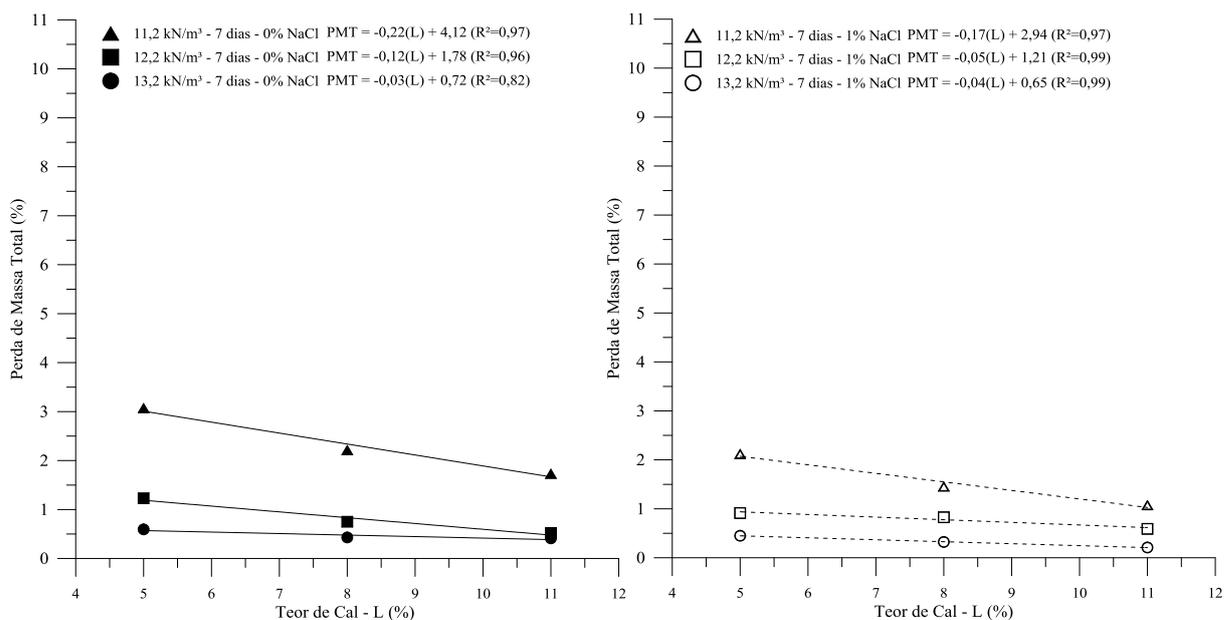


Figura 82 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 7 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

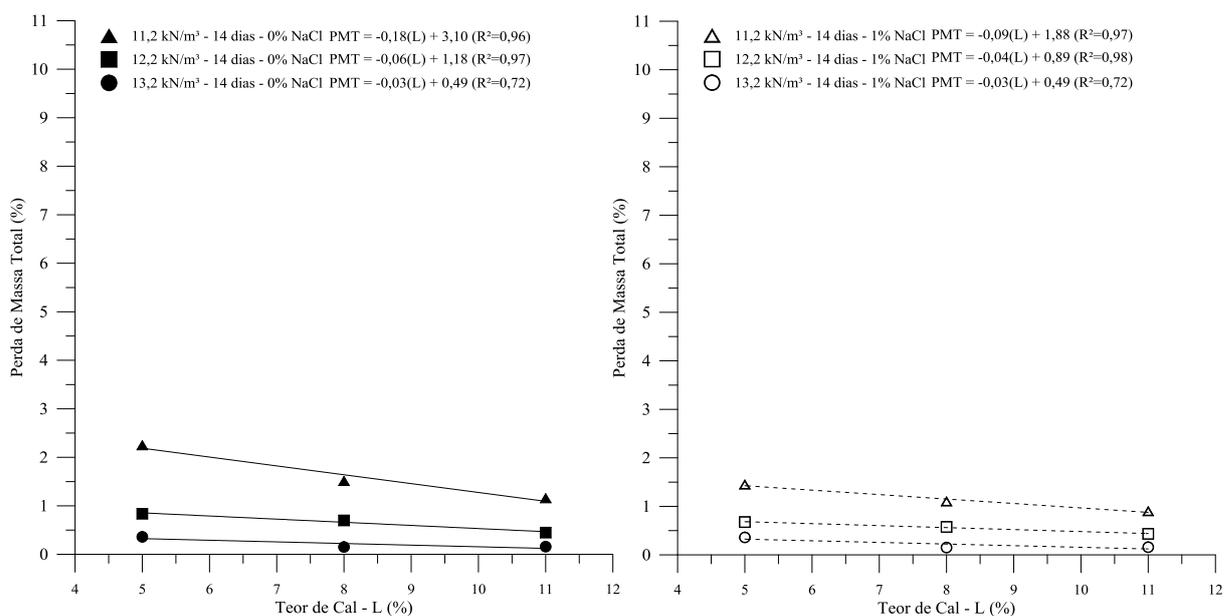


Figura 83 - Ajuste de reta na variação da perda de massa total em relação ao teor de cal curados por 14 dias a 40°C sem (esq.) e com adição de NaCl.

É possível observar, assim como para os resultados de 23°C, que a variação de cal de carbureto proporcionou alteração na perda de massa das amostras ensaiadas com e sem adição de NaCl para as diferentes massas específicas e períodos de cura estabelecidas neste trabalho. Uma

correlação linear para os pontos de ensaio e perda de massa total (PMT) versus teor de cal (L) foi possível para os resultados obtidos com 3, 7 e 14 dias de cura com/sem adição de NaCl apresentando coeficientes de determinação (R^2) maiores do que 0,72.

A taxa de perda de massa, representada pela inclinação da reta, mais pronunciada foi para a mistura compactada com $11,2 \text{ kN/m}^3$, 0% de NaCl curado por 3 dias. De forma geral, a taxa de perda de massa em relação ao teor de cal foi maior para as amostras com menor peso específico. Portanto, nas amostras com maior porosidade, a variação da cal foi mais efetiva na diminuição da perda de massa da cinza estabilizada com cal. De forma análoga, para as misturas com maior peso específico a taxa de perda de massa foi menor, evidenciando que com maior compactação do material a variação da cal de carbureto gera um menor efeito na perda de massa. As misturas com a menor taxa de perda de massa foram para a cinza compactada com $13,2 \text{ kN/m}^3$ com 11% de cal curados por 14 dias com e sem adição de NaCl.

De forma geral, a adição de cal e a adição de NaCl promoveram redução na perda de massa no ensaio de durabilidade. Assim como para a RCS, a adição de NaCl promoveu uma melhor performance na durabilidade do material nas idades iniciais de cura.

4.2.3 Efeito da Porosidade

4.2.3.1 Amostras curadas a 23°C com e sem NaCl

Nas Figura 84 até Figura 88 são apresentados os resultados da perda de massa total (%) obtido no ensaio de durabilidade em função da variação da porosidade (η) e a curva de ajuste do tipo exponencial para as amostras curadas com e sem NaCl para os períodos de cura estudados. Cada curva, isoladamente, possui o mesmo teor de cal.

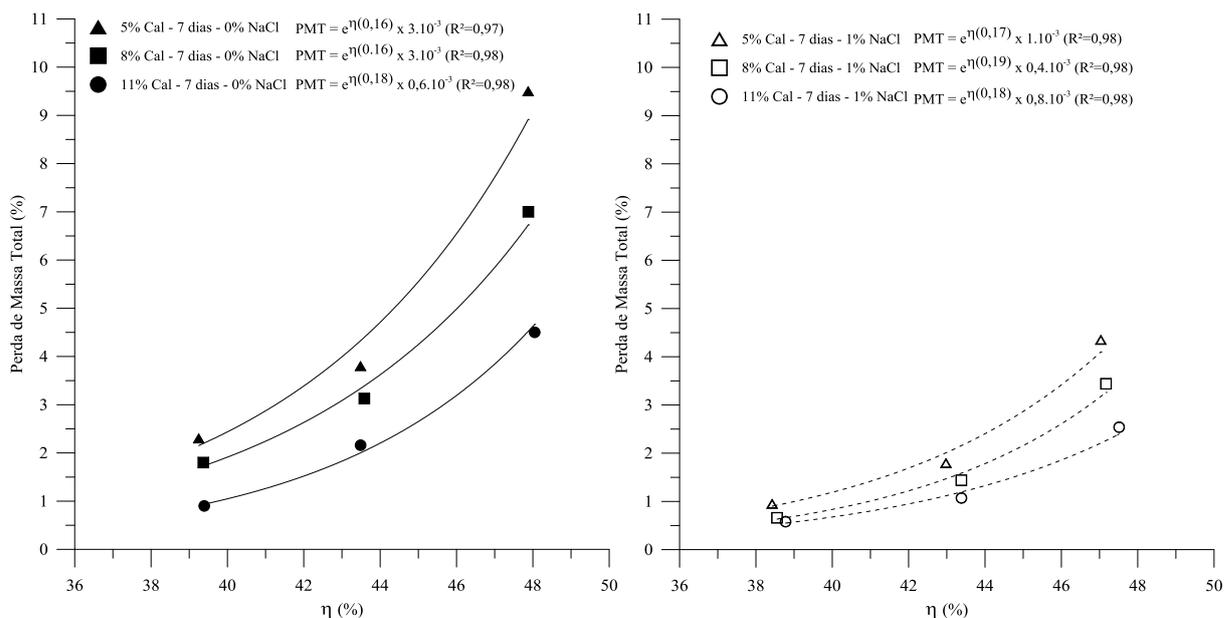


Figura 84 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

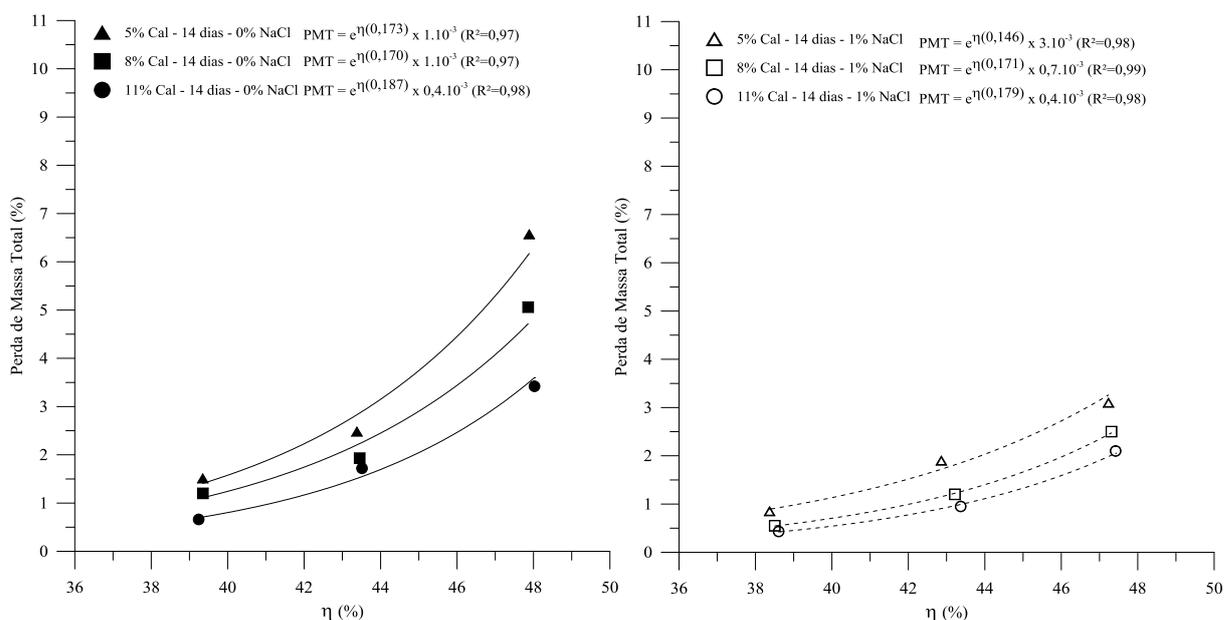


Figura 85 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 14 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

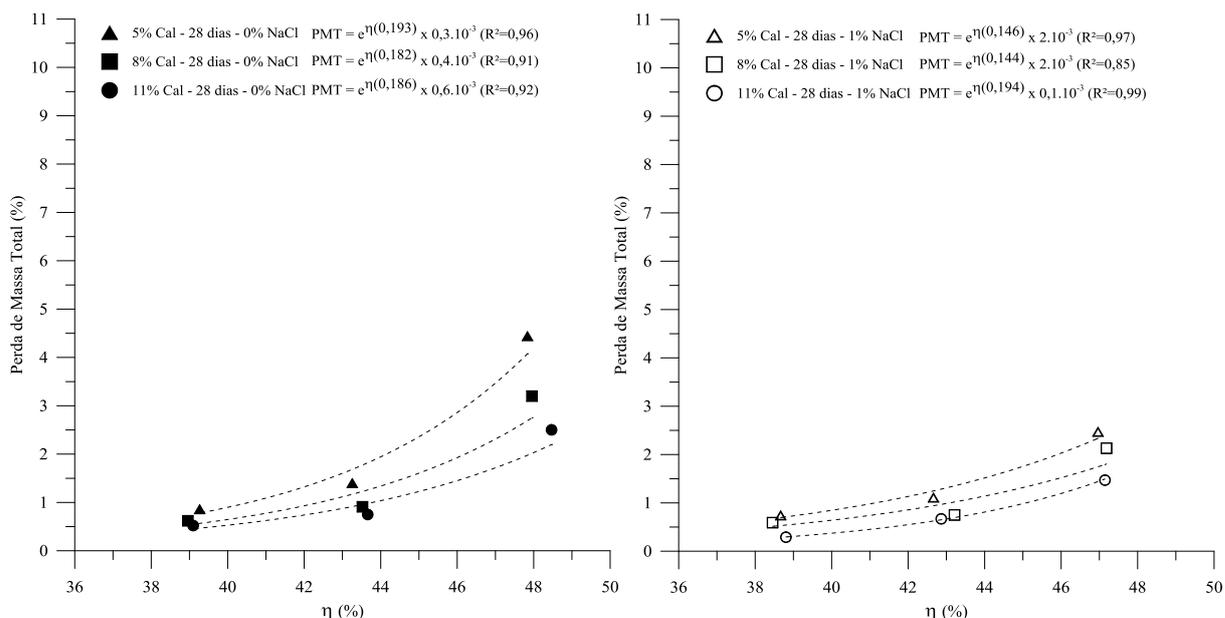


Figura 86 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 28 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

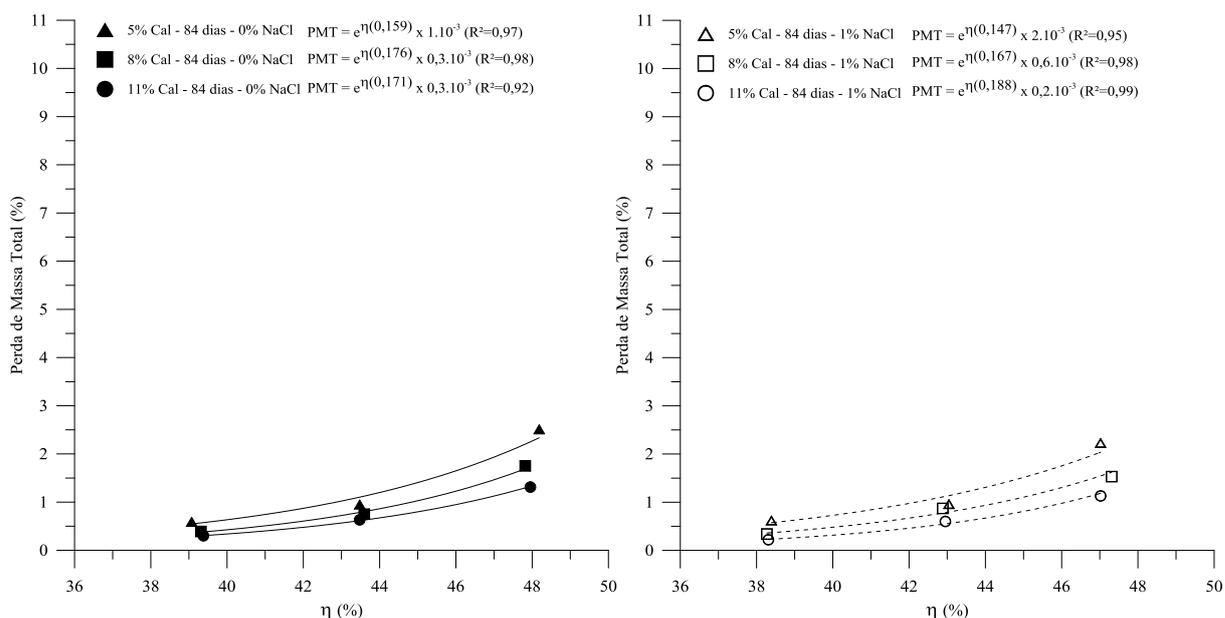


Figura 87 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 84 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

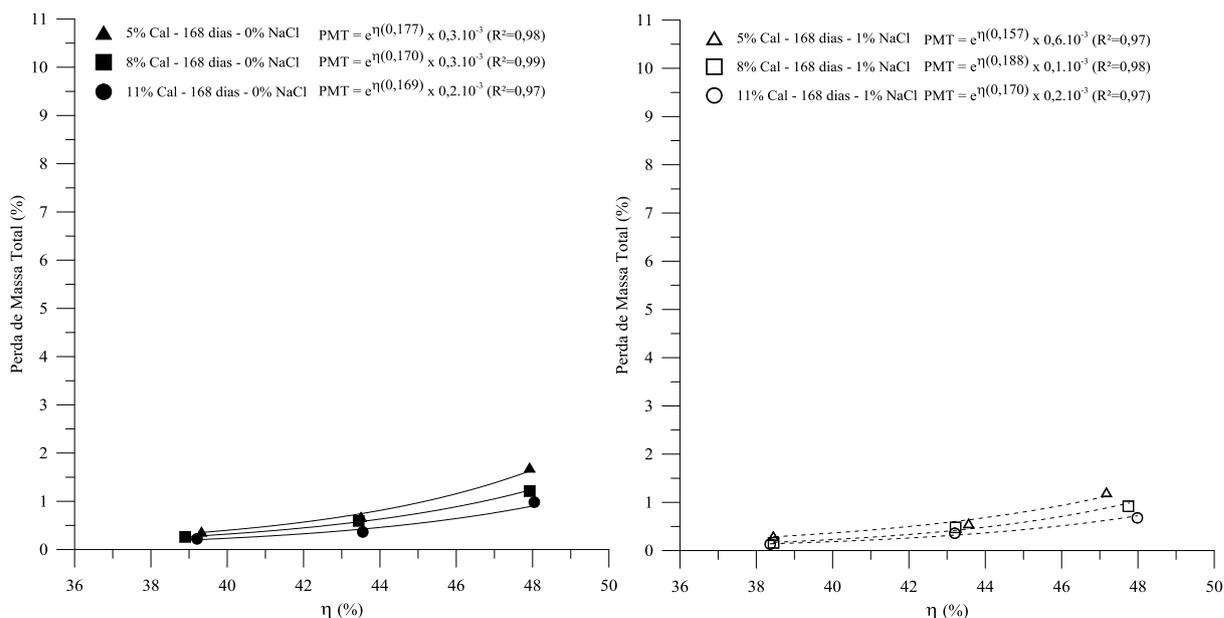


Figura 88 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 168 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl.

Assim como para a variação de cal, a variação na porosidade proporcionou alteração na durabilidade. A diminuição na porosidade gerou a redução na perda de massa das amostras ensaiadas. Para os resultados obtidos foi possível ajuste de curvas do tipo exponencial na interação entre perda de massa (PMT) versus a variação da porosidade (η) com coeficientes de determinação maiores do que 0,83 para os resultados obtidos.

De modo geral, a diminuição na porosidade proporciona um maior contato entre as partículas existentes, tornando a cimentação mais efetiva. Além desse aspecto, a maior capacidade de distribuição de tensões no interior da amostra, bem como a maior capacidade de mobilização de atrito também contribuem para uma menor perda de massa, conseqüentemente, uma melhor durabilidade do material cimentado.

4.2.3.2 Amostras curadas a 40°C com e sem NaCl

Nas Figura 89 a Figura 91, são apresentadas as variações da perda de massa em função da porosidade (η) da cinza-cal compactada com/sem adição de NaCl para corpos-de-prova ensaiados com 3, 7 e 14 dias de cura, respectivamente. Assim como para amostras curadas a 23°C, foram tracejadas curvas de tendência para os resultados obtidos, onde cada curva possui o mesmo teor de cal (L), em que apenas a porosidade (η) é variada.

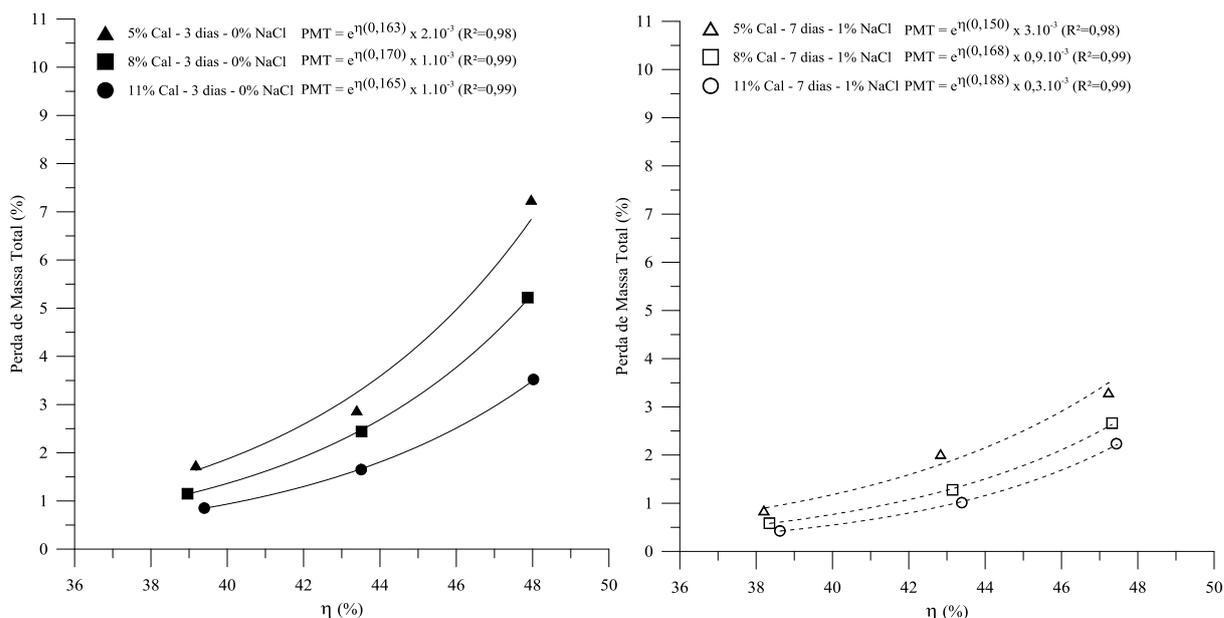


Figura 89 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 3 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl - 40°C.

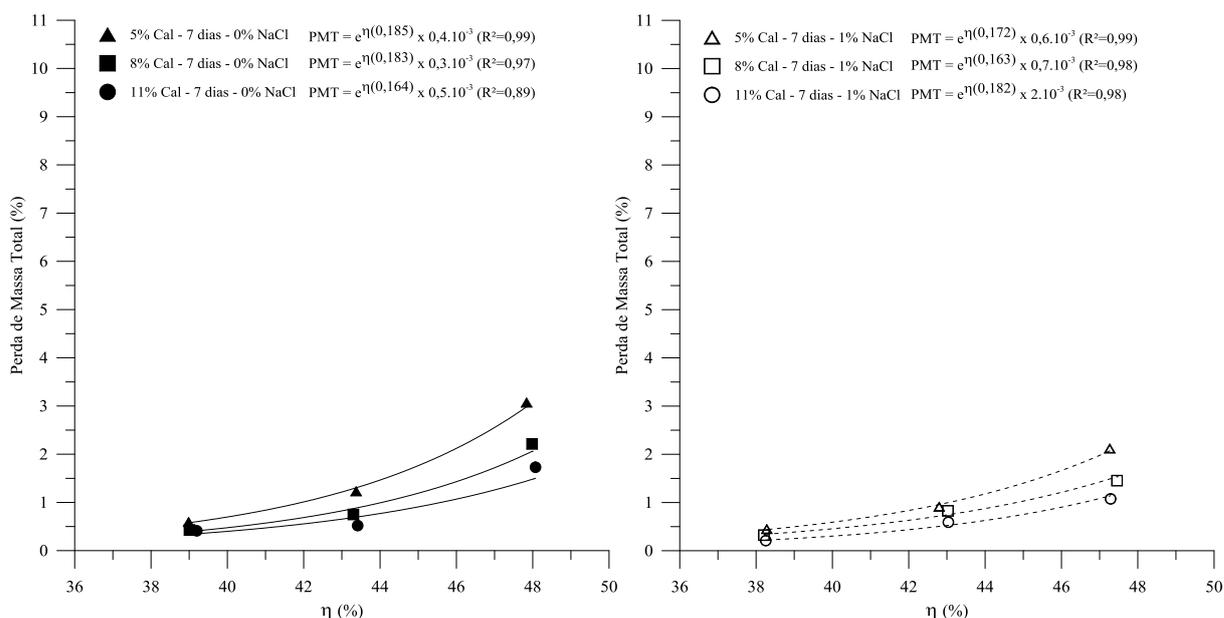


Figura 90 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 7 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl - 40°C.

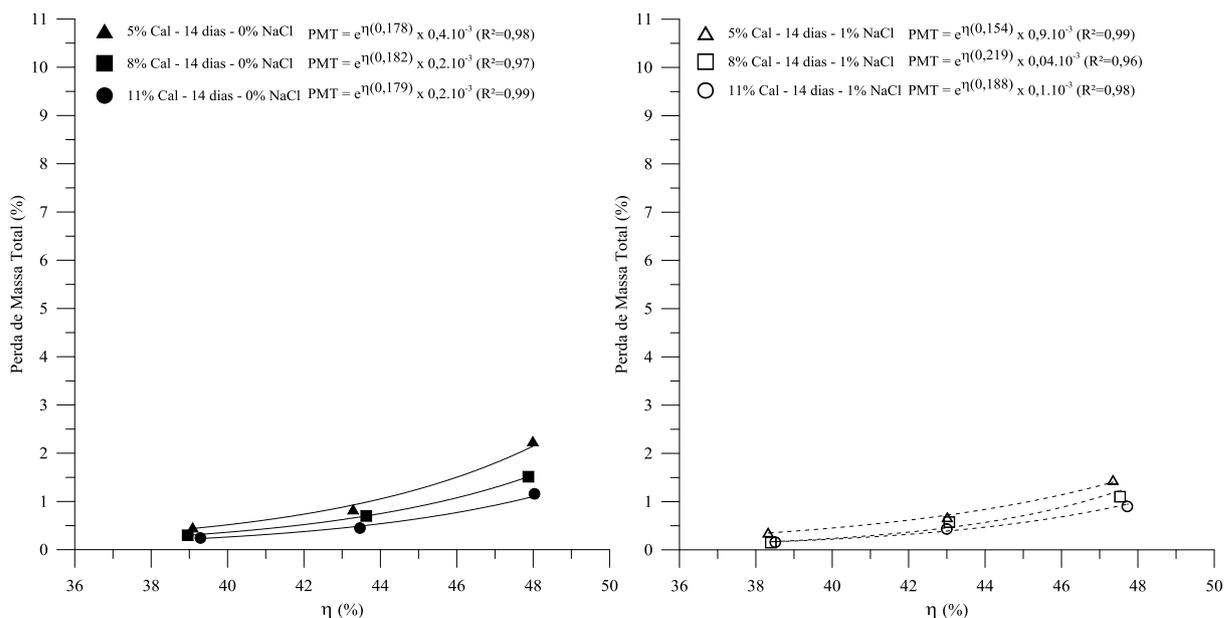


Figura 91 - Variação da perda de massa e curva de ajuste em relação à porosidade das amostras ensaiadas com 4 dias de cura sem (esq.) e com adição de NaCl - 40°C.

Assim como para 23°C, as amostras curadas em 40°C tiveram o mesmo comportamento da perda de massa em função da porosidade, portanto a diminuição da porosidade proporcionou uma alteração exponencial na perda de massa, tanto para misturas com ou sem adição de NaCl. De forma geral, a adição de NaCl promoveu melhor desempenho na durabilidade da cinza volante estabilizada com cal de carbureto curados a 40°C.

4.2.4 Efeito da relação porosidade/teor volumétrico de cal

Como visto anteriormente, ocorre à influência da variação do teor de cal e da porosidade na perda de massa do material cimentado. Sendo assim, o intento neste capítulo é a transferência do método que utiliza a porosidade e teor de cal na previsão da resistência à compressão simples para a previsão da perda de massa (Consoli, 2017) da cinza estabilizada com cal de carbureto e adição de NaCl.

Para as misturas de cinza volante e cal utilizada, com e sem sal, na presente pesquisa o expoente de melhor ajuste foi o valor 0,11 no teor volumétrico de cal e o expoente da equação foi ajustado para 7, assim gerando equação genérica para previsão da perda de massa acumulada.

$$PMA(\%) = A \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^{7,0} \quad (\text{Eq. 37})$$

Onde A é o escalar da equação, η é a porosidade e L_v é o teor volumétrico de cal. Portanto, para todos os resultados de PMA (Perda de Massa Acumulada) foi utilizada a relação porosidade (η)/teor volumétrico de cal (L_v)^{0,11}.

4.2.4.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

O expoente de ajuste (0.11) possibilitou a geração de gráficos (Figura 92 a Figura 96) em que são mostradas as equações das curvas geradas na relação porosidade/teor volumétrico de cal para as amostras curadas a 23°C por 7, 14, 28, 84, 168 dias com/sem 1% de NaCl. A melhor curva de ajuste, que gerou melhores coeficientes de determinação R^2 , foi a curva tipo potência. Para uma melhor análise do comportamento da relação porosidade/teor volumétrico foi utilizado um mesmo expoente (7) para a curva potência utilizada ($[\eta/(L_v)^{0,11}]^7$).

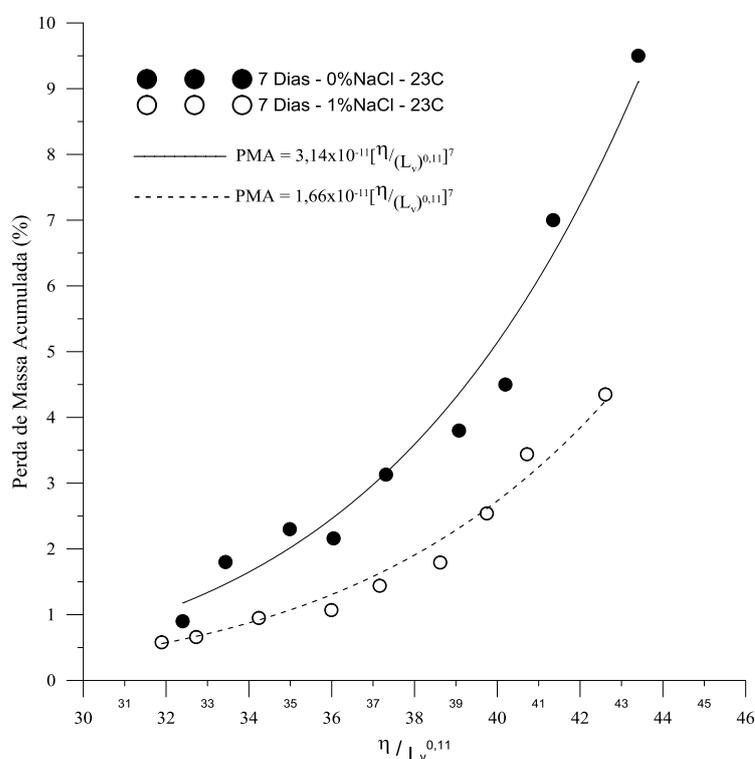


Figura 92 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl.

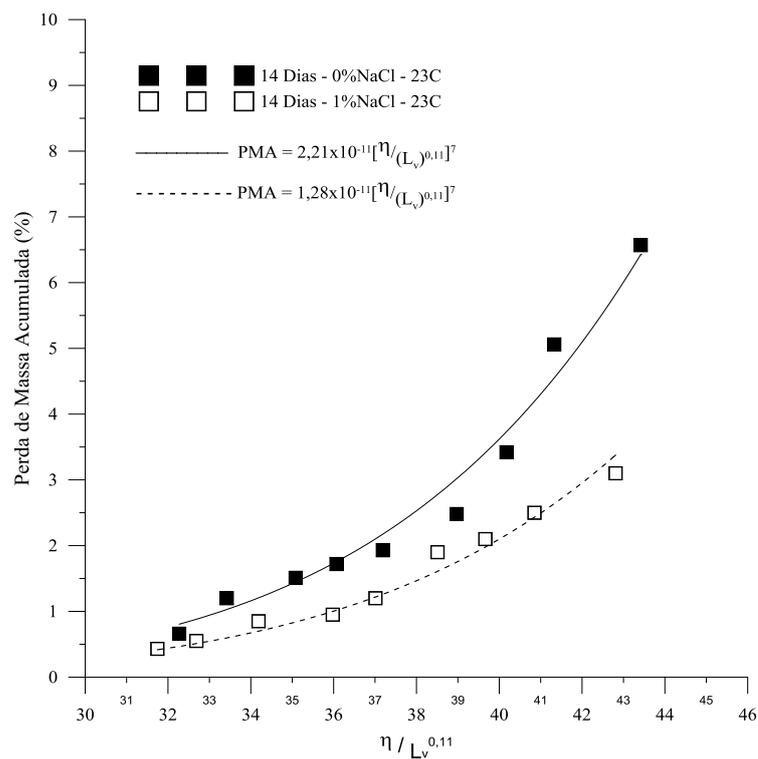


Figura 93 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl

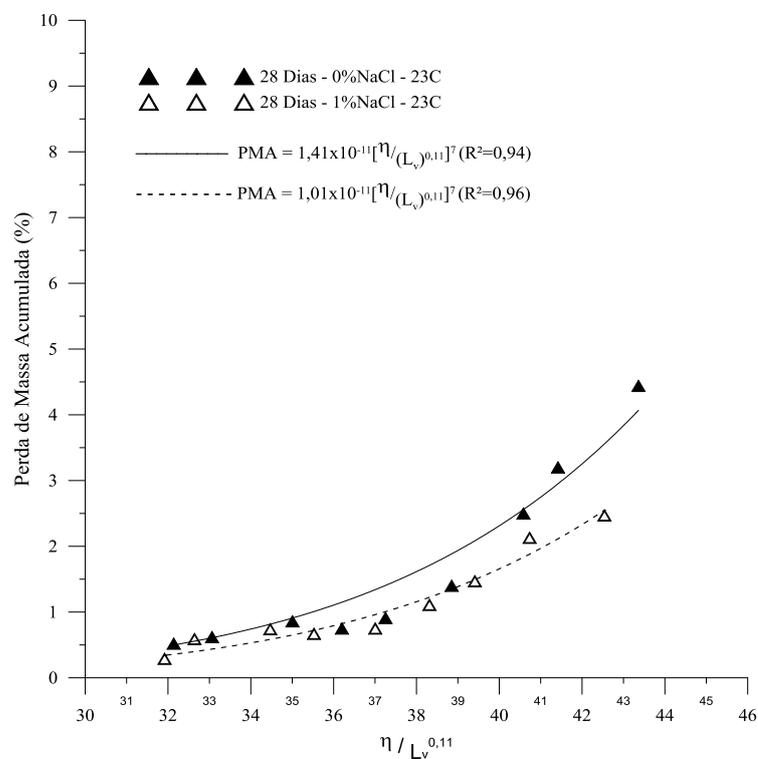


Figura 94 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 28 dias de cura com e sem NaCl

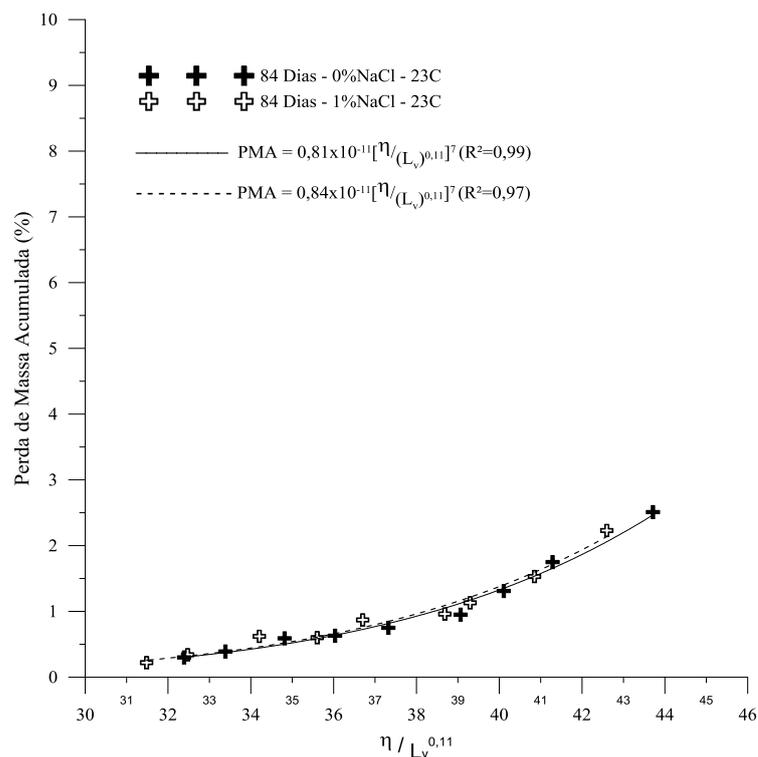


Figura 95 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 84 dias de cura com e sem NaCl

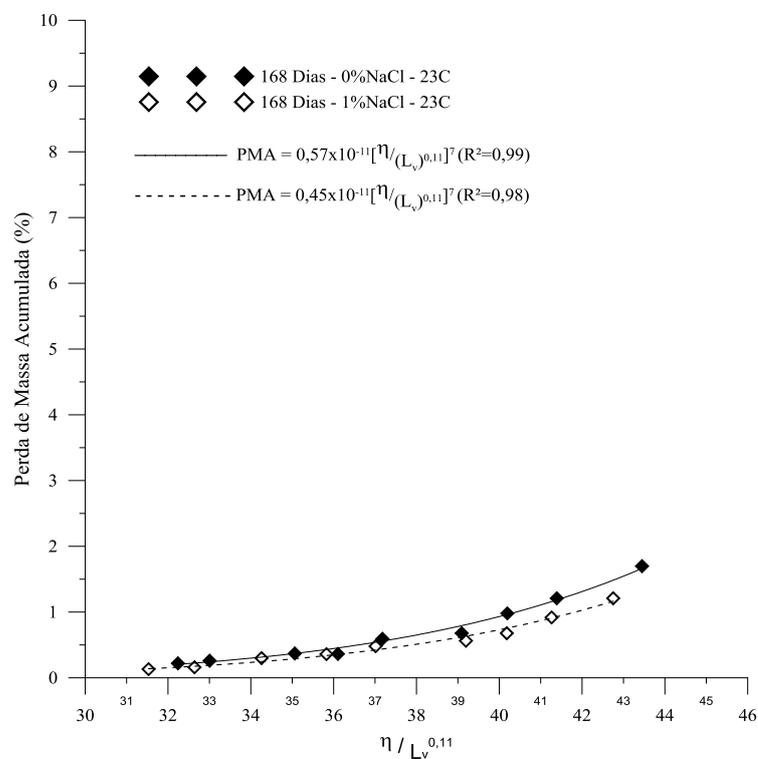


Figura 96 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 168 dias de cura com e sem NaCl

Pode-se observar uma razoável correlação entre a porosidade/teor volumétrico de cal de carbureto ajustados $[\eta/(L_v)^{0,11}]$ e a perda de massa da cinza-cal compactada em estudo estabilizada com cal de carbureto e com/sem adição de NaCl. Esta relação possibilitou a determinação de equação única (Eq. 37 a 41) para estimar a perda de massa acumulada (PMA) das amostras curadas a 23°C sem NaCl e equação única (Eq. 42 a 46) para estimar a PMA das amostras com NaCl, em que apenas o escalar da equação diferenciou os resultados observados para os diferentes períodos de cura. Os coeficientes de determinação maiores do que 0,94 refletem a boa relação entre os resultados e a curva utilizada para todos os períodos de cura. A correlação proposta engloba o comportamento para as misturas com e sem adição de NaCl.

De forma geral, a adição de NaCl proporcionou um melhor desempenho na durabilidade da cinza estabilizada com cal de carbureto. Verifica-se que com o incremento no tempo de cura ocorre uma aproximação das curvas entre os resultados das amostras com NaCl e sem NaCl.

As equações abaixo estão ordenadas para os períodos de cura de 7, 14, 28, 84 e 168 dias para 23°C sem adição de NaCl, respectivamente:

$$PMA(\%) = 3,14 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq.37})$$

$$PMA(\%) = 2,21 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq.38})$$

$$PMA(\%) = 1,41 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,94) \quad (\text{Eq.39})$$

$$PMA(\%) = 0,81 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,98) \quad (\text{Eq.40})$$

$$PMA(\%) = 0,57 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,99) \quad (\text{Eq.41})$$

As equações abaixo estão ordenadas para os períodos de cura de 7, 14, 28, 84 e 168 dias para 23°C sem adição de NaCl, respectivamente:

$$PMA(\%) = 1,66 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq.42})$$

$$PMA(\%) = 1,28 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \quad (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq.43})$$

$$PMA(\%) = 1,01 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 (R^2 = 0,95) \quad (\text{Eq.44})$$

$$PMA(\%) = 0,84 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq.45})$$

$$PMA(\%) = 0,45 \times 10^{-11} \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 (R^2 = 0,97) \quad (\text{Eq.46})$$

4.2.4.2 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

As amostras curadas a 40°C com vapor apresentaram, assim como para as temperaturas vistas anteriormente, a mesma necessidade de um expoente para a correlação entre as variáveis porosidade e teor volumétrico de cal para os tempos de cura com 3, 7 e 14 dias com/sem sal. Mesmo com o processo de aceleração das reações com o aumento da temperatura foi possível a utilização de um mesmo expoente (0,11) na formulação de uma tendência, assim como a utilização do mesmo expoente externo nas equações geradas (Figura 97 a Figura 99). Este ajuste proporcionou a formulação de equação de dosagem para previsão da perda de massa acumulada (PMA) para amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl, que definem o seu comportamento.

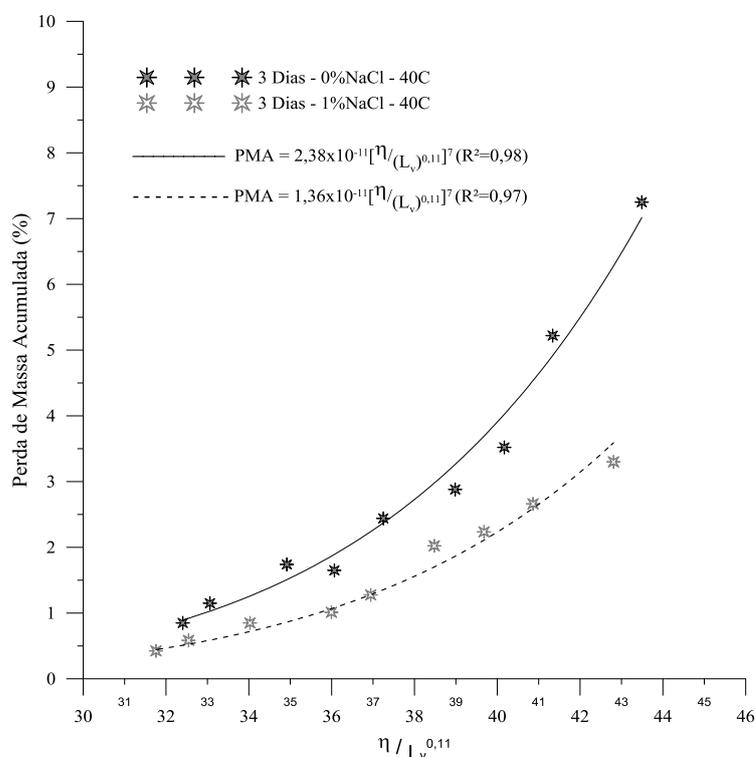


Figura 97 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 3 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.

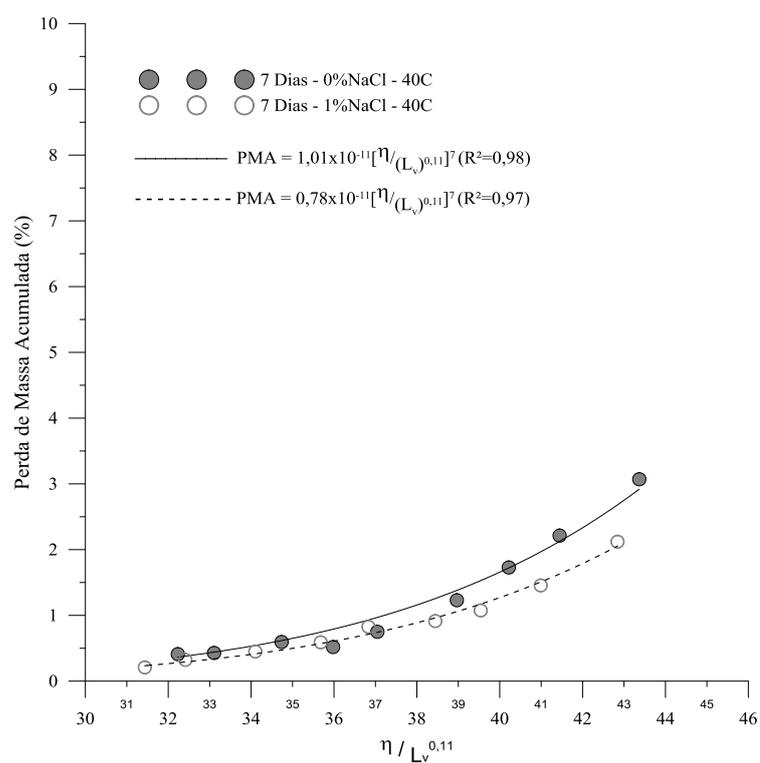


Figura 98 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 7 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.

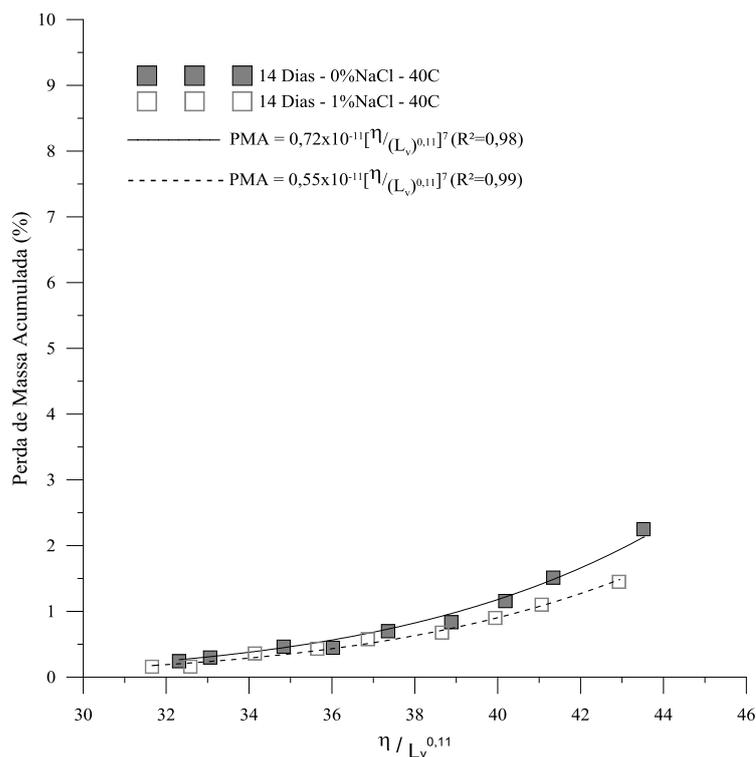


Figura 99 - Fator porosidade/teor volumétrico de cal ajustado para as amostras com 14 dias de cura com e sem NaCl - 40°C.

Apresentando coeficientes de determinação (R^2) maiores do que 0,97, confere aos ajustes, realizados através de uma curva potência de expoente igual a 7, a geração de equações que explicam mais de 97% da variabilidade da PMA frente à relação $\eta/L_v^{0,11}$. Portanto, para as amostras curadas a 40°C, assim como para as amostras curadas a 23°C, foi possível à utilização de um mesmo ajuste para o teor volumétrico de cal ($L_v^{0,11}$) e um mesmo expoente para a curva tipo potência. Isto é, o comportamento entre as relações das variáveis estudadas em cura a 23°C é o mesmo do que para a cura em 40°C com e sem adição de NaCl.

4.2.5 Efeito do tempo de cura e adição de NaCl

4.2.5.1 Amostras curadas a 23°C com e sem adição de NaCl

Na Figura 100 e Figura 101 são apresentados a combinação dos resultados das relações $\eta/(L_v)^{0,11}$ pela PMA das amostras curadas a 23°C e com 7, 14, 28, 84 e 168 dias de cura com e sem NaCl, respectivamente.

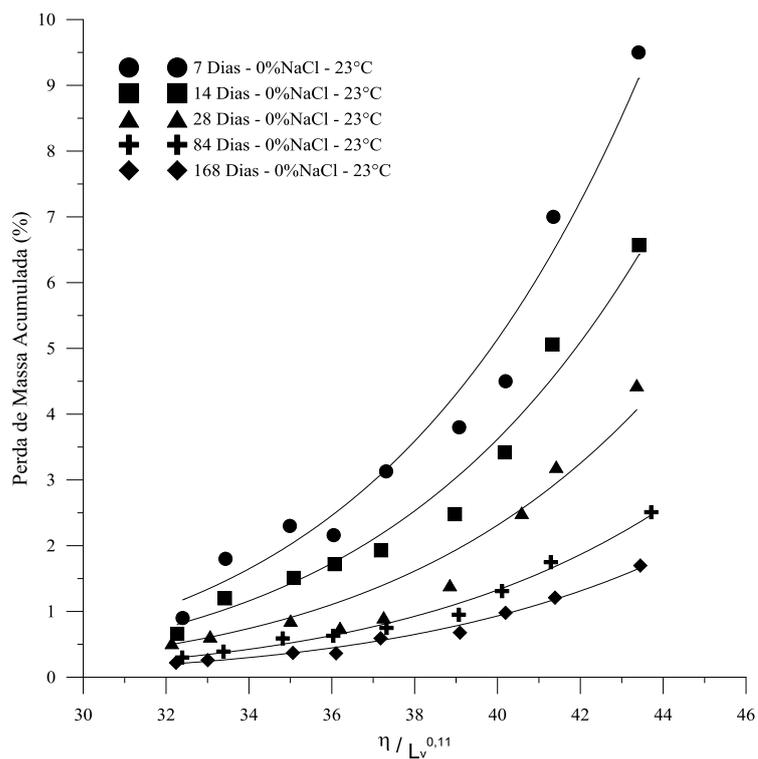


Figura 100 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas sem NaCl - 23°C

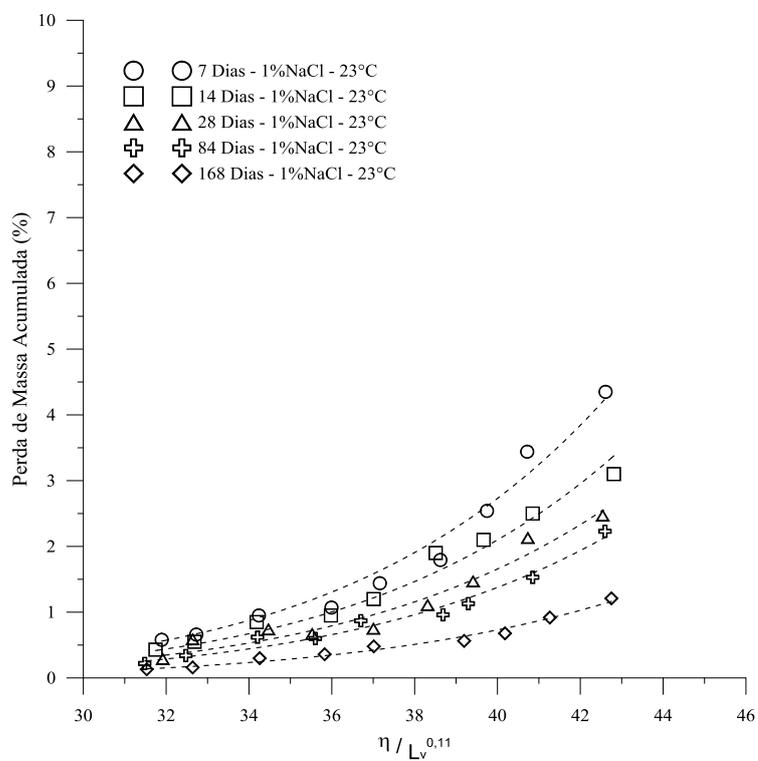


Figura 101 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas com NaCl - 23°C

Assim como para as outras variáveis (porosidade e cal), já vistas anteriormente, é possível verificar que a variável tempo de cura (d) influenciou a perda de massa, conforme o aumento do tempo de cura, maior foi a durabilidade do material para os ciclos de molhagem e secagem. Portanto, para a análise do ganho proporcionado pelo tempo de cura e seu alcance na durabilidade, foi considerado o escalar das equações, através da normalização $[PMA/(\eta/L_v^{0,11})^7]$ geradas para cada período de cura conforme a Figura 102 com e sem adição de sal.

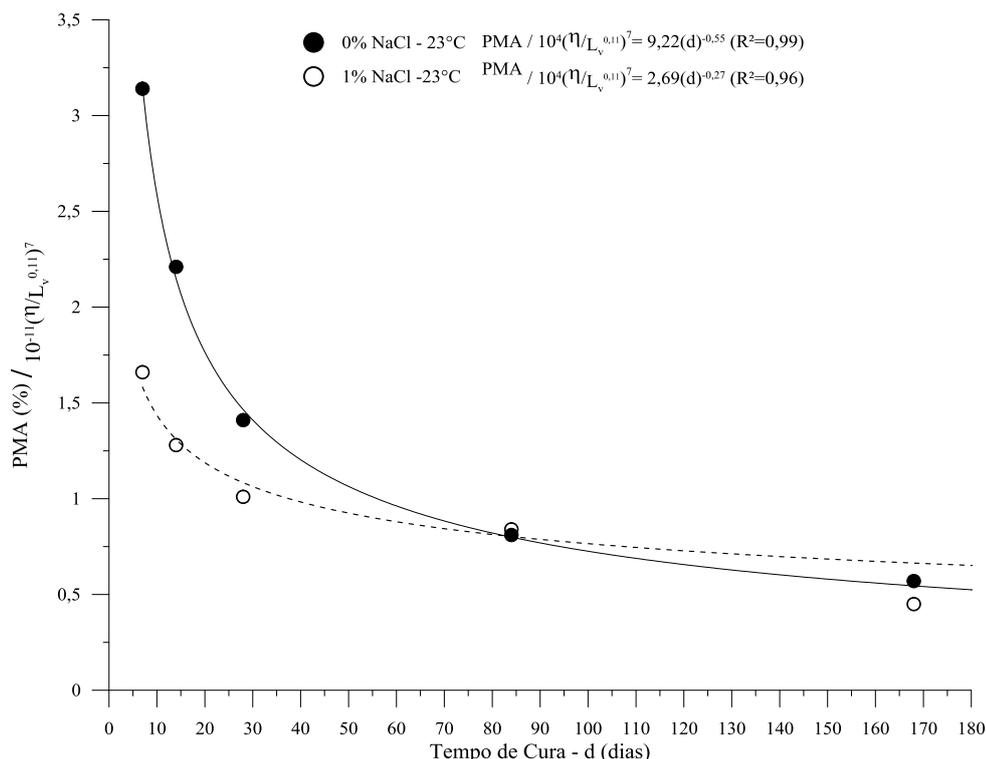


Figura 102 - Ajuste de curvas e equações para normalização da variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 23°C.

Verifica-se que a relação entre Perda de Massa Acumulada (PMA), porosidade e teor volumétrico de cal ajustados $[(\eta/L_v^{0,11})^7]$ gerou equação única (Eq. 47 e 48) que representa o incremento proporcionado pelo tempo de cura (válida para períodos maiores que 7 dias de cura até 168 dias de cura) para a determinação de perda de massa (ciclos de molhagem-secagem) para amostras curadas a 23°C considerando as variáveis: porosidade (η), teor volumétrico de cal (L_v) e tempo de cura (d).

A equação de melhor ajuste para as misturas sem/com NaCl foi a do tipo potência, com coeficiente de determinação maiores do que 0,96. Abaixo seguem as equações propostas para

a previsão dos efeitos do tempo de cura para as misturas sem NaCl e com NaCl, respectivamente:

$$PMA (\%) = [9,22(d)^{-0,55}] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \times 10^{-11} \quad \text{Eq.(47)}$$

$$PMA (\%) = [2,69(d_{NaCl})^{-0,27}] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \times 10^{-11} \quad \text{Eq.(48)}$$

Assim como para os ensaios de RCS, é notório que a adição de NaCl promove melhor performance nas idades iniciais de cura enquanto que as misturas sem esta adição necessitam de períodos de cura maiores para alcançar semelhante perda de massa. Portanto, assim como para o comportamento da resistência à compressão, o NaCl age como acelerador de performance na durabilidade da cinza estabilizada com cal de carbureto.

Para se aferir o efeito da adição do sal é possível igualar as equações mencionadas anteriormente, advindas da normalização, para se prever a influência da adição de NaCl no ganho de tempo de cura em relação a mistura sem adição. Portanto, para uma mesma perda de massa alvo e com relação de igualdade quanto ao fator $\eta/(L_v)^{0,11}$ estima-se através da Equação 49 que com 28 dias de cura para misturas com adição de NaCl são necessários, aproximadamente, 48,6 dias de cura para que a mistura sem NaCl tenha o mesmo desempenho da mistura com este sal.

$$d = 9,49(d_{NaCl})^{-0,49} \quad \text{Eq.(49)}$$

4.2.5.2 Amostras curadas a 40°C com e sem adição de NaCl

Para as amostras curadas em temperatura de 40°C os resultados obtidos também comprovaram a diminuição da perda de massa conforme o incremento no tempo de cura representados nas Figura 103 e Figura 104.

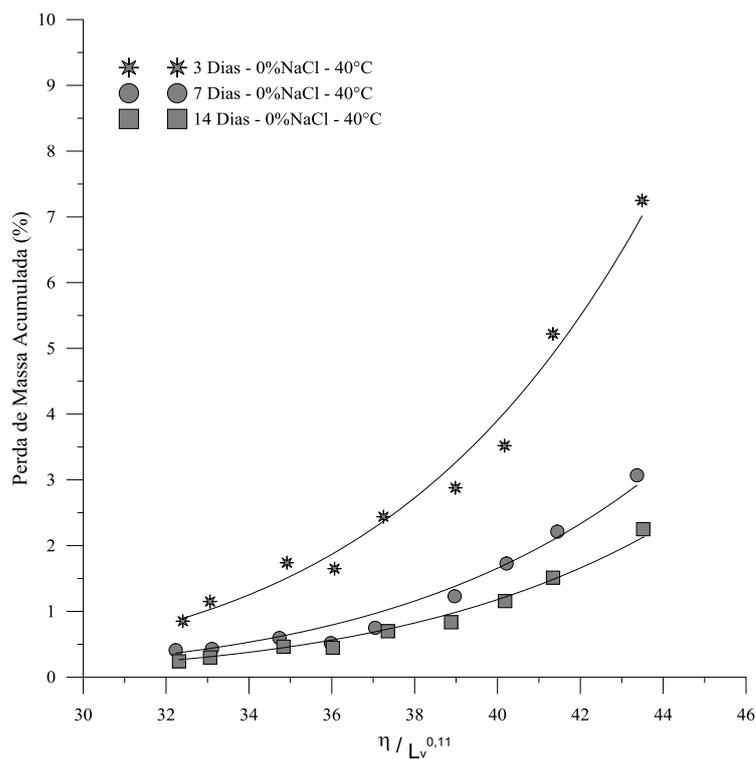


Figura 103 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas sem NaCl - 40°C

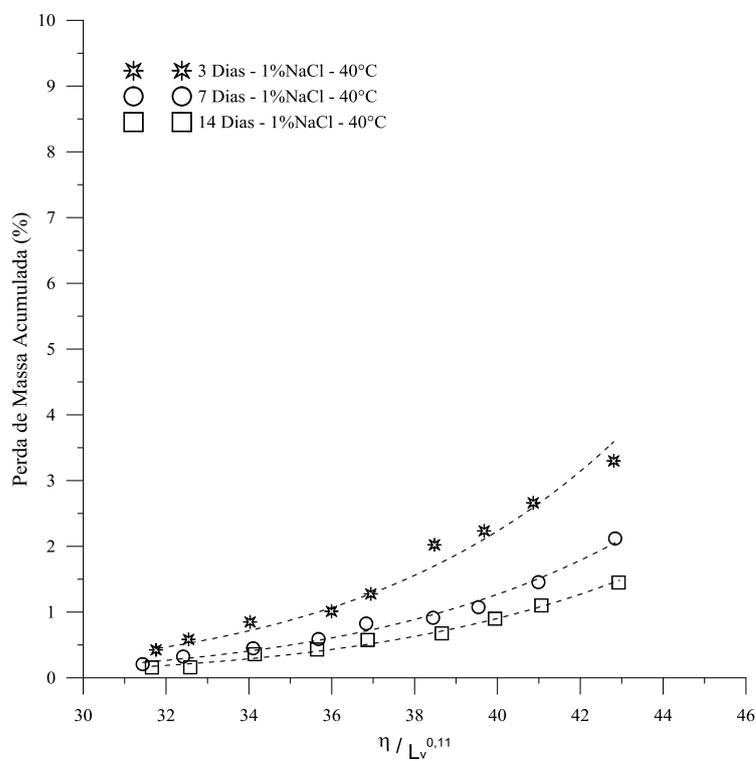


Figura 104 - Evolução do tempo de cura para a perda de massa para misturas com NaCl - 40°C

Para a análise do comportamento do tempo de cura o mesmo procedimento de normalização foi utilizado para se chegar a uma relação única entre as variáveis porosidade (η), com teor volumétrico de cal (L_v), com tempo de cura (d) e PMA, que é apresentada na Figura 105. Assim, possibilitando mensurar a influência do período de cura na perda de massa para as misturas com/sem NaCl.

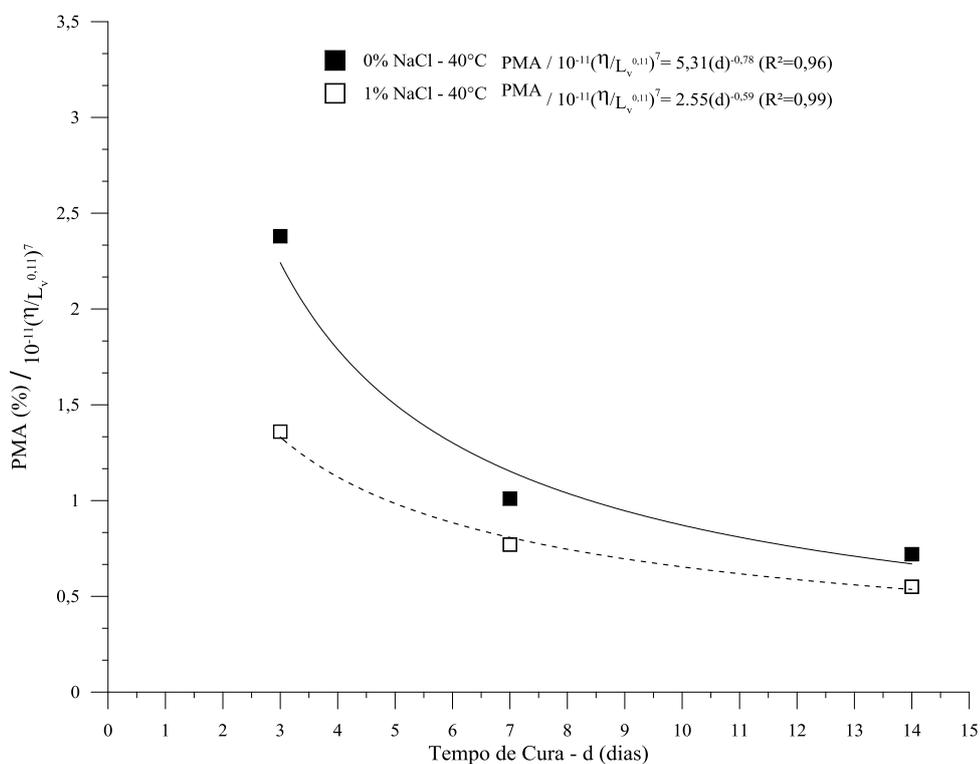


Figura 105 - Ajuste de curvas e equações para normalização da variação do tempo de cura para misturas com e sem NaCl – 40°C.

Assim como para as amostras curadas a 23°C, o tempo de cura promoveu a diminuição da perda de massa para o ensaio de molhagem e secagem. Portanto, foi possível a construção de equações para as misturas com/sem NaCl considerando as variáveis: porosidade (η), teor volumétrico de cal (L_v) e tempo de cura (d). A curva de melhor ajuste foi a do tipo potência, apresentando R^2 superior a 0,96.

Na cura a 40°C, também, é possível verificar que as misturas com adição de NaCl tiveram melhor desempenho nas idades iniciais, que conforme incremento do tempo de cura as misturas sem adição deste sal se aproximaram.

As equações únicas formuladas para os resultados do processo de normalização das amostras curadas a 40°C estão representadas abaixo.

$$PMA (\%) = [5,312(d)^{-0,78}] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \times 10^{-11} \quad \text{Eq.(50)}$$

$$PMA (\%) = [2,55(d_{NaCl})^{-0,59}] \left[\frac{\eta}{(L_v)^{0,11}} \right]^7 \times 10^{-11} \quad \text{Eq.(51)}$$

4.2.6 Previsão da resistência à compressão simples através de cura acelerada

Assim como observado nos resultados de RCS, a perda de massa do ensaio de durabilidade por molhagem e secagem também são influenciadas pela variação da porosidade, teor de cal, tempo de cura, temperatura de cura e adição de NaCl. Entretanto, com a utilização do fator porosidade com teor de cal, assim como, as normalizações para a determinação da influência do tempo de cura, proposto no presente trabalho, é possível prever a alcance de todos estes fatores na perda de massa. Inserido nesta questão, a variável temperatura pode ser utilizada na previsão do comportamento mecânico, permitindo em um curto período de tempo de cura encontrar desempenho equivalente em temperatura padrão de laboratório (23°C).

Para isto, foram igualadas as equações modeladas para a determinação da PMA, com o tempo de cura integrado as mesmas, para as misturas sem sal curadas a 23°C com as curadas a 40°C (Eq. 48 com Eq. 50) e para as misturas com sal curadas a 23°C com as curadas a 40°C (Eq. 49 com Eq. 51).

Abaixo estão representadas as equações de igualdade geradas para as misturas sem e com NaCl, respectivamente:

$$d_{40\text{ }^\circ\text{C}} = 5,31(d_{23\text{ }^\circ\text{C}})^{-0,78} \quad \text{Eq.(52)}$$

$$d_{40\text{ }^\circ\text{C}} = 2,54(d_{23\text{ }^\circ\text{C}})^{-0,59} \quad \text{Eq.(53)}$$

4.2.7 Análise da Variância

Para melhor julgamento dos efeitos proporcionados pelas variáveis analisadas na perda de massa foi realizado um estudo de análise da variância dos resultados obtidos.

A análise da variância foi realizada a partir da Tabela ANOVA (Tabela 14) com as 5 variáveis independentes (fatores) controláveis: peso específico aparente seco (A), tempo de cura (B), quantidade cal (C), temperatura de cura (D) e adição de NaCl (E), que possibilitou a análise dos fatores controláveis e das interações dos fatores controláveis para um nível de significância de 95%. Onde, GDL é o número de graus de liberdade correspondente a cada termo, MQ a média

quadrada, Teste F o valor da coordenada correspondente da distribuição F, dada por $MQ(\text{fator})/MQ(\text{erro})$ e a significância (Valor-p) de que resultados obtidos ao se modificar o nível do fator controlável correspondente pertençam a uma mesma distribuição, considerando-se então que significância inferiores a 5% indicam que os resultados pertencem a distribuições diferentes, ou seja, a variação do fator controlável provoca alteração significativa nos resultados.

Tabela 14 - Tabela ANOVA para variáveis da perda de massa.

Fatores	GDL	SQ	MQ	Teste F	Significância	
A	2	54,371	27,18	183,24	0,00%	significativo
B	5	81,71	16,34	110,16	0,00%	significativo
C	2	9,11	4,55	30,70	0,00%	significativo
D	1	45,81	45,810	308,78	0,00%	significativo
E	1	5,623	5,6230	37,90	0,00%	significativo
AB	10	27,227	2,7227	18,35	0,00%	significativo
AC	4	6,677	1,6669	11,25	0,00%	significativo
AD	2	14,843	7,4216	50,02	0,00%	significativo
AE	2	9,675	4,8375	32,61	0,00%	significativo
BC	10	5,317	0,5317	3,58	0,00%	significativo
BE	5	17,986	2,9973	20,20	0,00%	significativo
CD	2	2,781	1,3903	9,37	0,00%	significativo
CE	2	1,893	0,9465	6,38	0,00%	significativo
DE	1	8,104	8,1037	54,62	0,00%	significativo
Erro	94	13,946	0,1484			
Total	143	320,939				

A = Peso Esp. / B = Tempo de cura / C = cal / D = Temperatura / E = NaCl

São verificados, na Tabela ANOVA, que todas as variáveis estudadas no presente estudo são estatisticamente significativas para a alteração da perda de massa (variável resposta) da mistura. As variáveis de maior capacidade de alteração da variável resistência à compressão (Teste-F), para os níveis das variáveis utilizadas neste trabalho, são em ordem crescente: teor de cal, adição de NaCl, tempo de cura, peso específico aparente seco e temperatura. Portanto, a temperatura de cura gerou maior influência na perda de massa, sendo o teor de cal a variável com menor capacidade de alteração.

4.3 LIXIVIAÇÃO EM COLUNA

Neste capítulo do trabalho investigou-se a concentração total de metais na Cinza Volante e Cal de Carbureto através de ensaios em batelada e a solubilidade de metais na água. Após este processo foram realizados diversos ensaios de lixiviação em coluna com a variação de diferentes parâmetros, como: tempo de cura (7 e 28 dias), peso específico aparente seco (11,2 e 12,2 kN/m³), teor de cal de carbureto (5 e 11%), temperatura de cura (23°C e 40°C) e adição de NaCl.

4.3.1 Constituintes Totais e Solúveis em Água

A primeira etapa constituiu na verificação da concentração total de metais na cinza volante e cal de carbureto através extração por digestão ácida dos materiais. Os resultados de concentração estão apresentados na Tabela 15 e Tabela 16, e limites orientadores estabelecidos por órgão reguladores na determinação/classificação de resíduo perigoso (EPA, 2009; NBR 10004), assim como, para investigação de solos contaminados (MMA, 2009).

Tabela 15 - Extração total de metais e limites de referência - cinza volante.

Elementos	Resultado		Referências de Limites		
	Concentração (mg/L)	Concentração em massa (mg/kg)	Resíduo ^[1] Perigoso (mg/kg)	Qualidade do Solo Prevenção ^[2] (mg/kg)	NBR - 10004 ^[3] (mg/L)
Alumínio	78,5	7850	-	-	-
Arsênio	0,14	14	100	15	1
Bário	1,3	130	2000	150	70
Berílio	0,037	3,7	-	-	-
Cádmio	0,0035	0,35	20	1,3	0,5
Cálcio	110	11000	-	-	-
Cromo total	0,155	15,5	100	75	0,5
Cobalto	0,0355	3,55	-	25	-
Cobre	0,295	29,5	-	60	-
Ferro	50	5000	-	-	-
Chumbo	0,0605	6,05	100	72	1
Magnésio	6,3	630	-	-	-
Manganês	1,2	120	-	-	-
Mercúrio	< 0,0012	-	4	0,5	0,1
Molibdênio	0,074	7,4	-	30	-
Níquel	0,09	9	-	30	-

Elementos	Resultado		Referências de Limites		
	Concentração (mg/L)	Concentração em massa (mg/kg)	Resíduo ^[1] Perigoso (mg/kg)	Qualidade do Solo Prevenção ^[2] (mg/kg)	NBR - 10004 ^[3] (mg/L)
Potássio	8,45	845	-	-	-
Selênio	0,065	6,5	20	5	1
Prata	< 0,0067	-	100	2	5
Sódio	5,25	525	-	-	-
Titânio	5,65	565	-	-	-
Vanádio	0,685	68,5	-	-	-
Zinco	0,56	56	-	300	-

[1] EPA (2009) [2] MMA (2009)[3] NBR 10004

Tabela 16 - Extração total de metais e limites de referência - cal de carbureto.

Elementos	Resultados		Referências de Limites		
	Concentração (mg/L)	Concentração em massa (mg/kg)	Resíduo Perigoso (mg/kg)	Qualidade do Solo Prevenção (mg/kg)	NBR - 10004 (mg/L)
Alumínio	12,5	1250	-	-	-
Arsênio	< 0,0067	-	100	15	1
Bário	0,44	44	2000	150	70
Berílio	< 0,0033	-	-	-	-
Cádmio	< 0,0033	-	20	1,3	0,5
Cálcio	5500	550000	-	-	-
Cromo total	0,038	3,8	100	75	5
Cobalto	< 0,0067	-	-	25	-
Cobre	0,21	21	-	60	-
Ferro	3,9	390	-	-	-
Chumbo	0,018	1,8	100	72	1
Magnésio	2,6	260	-	-	-
Manganês	0,027	2,7	-	-	-
Merúrio	< 0,0012	-	4	0,5	0,1
Molibdênio	< 0,0012	-	-	30	-
Níquel	0,115	11,5	-	30	-
Potássio	0,595	59,5	-	-	-
Selênio	< 0,0067	-	20	5	1
Prata	< 0,0067	-	100	2	5
Sódio	2,2	220	-	-	-
Titânio	0,84	84	-	-	-
Vanádio	0,26	26	-	-	-
Zinco	0,405	40,5	-	300	-

[1] EPA (2009) [2] MMA (2009)[3] NBR 10004

Verifica-se que os resíduos (cinza volante e cal de carbureto) utilizados na presente pesquisa não são classificados como perigosos, lembrando que os referidos limites para esta classificação são determinados através de ensaios com solução de pH reduzido (ácido) menos agressivo do que o processo de Digestão Ácida realizado neste trabalho, portanto este método de determinação da extração dos elementos totais é o pior cenário na extração de metais. Entretanto, considerando valores orientadores de qualidade do solo (MMA, 2009) apenas o elemento selênio (Se=6.5 mg/kg) presente na cinza volante está acima do valor orientador de prevenção (5 mg/kg). Para a cal de carbureto todos os metais analisados estão abaixo dos limites e orientadores utilizados como referência no presente trabalho.

Nas Tabela 17 e Tabela 18 estão apresentados os resultados do ensaio de batelada de solubilização em água (ASTM D3987) para cinza volante e cal de carbureto, respectivamente. Este procedimento possibilitou verificar a possível solubilização de metais presentes nos resíduos utilizados na água limpa após contato dinâmico por 18 horas. Como limites para referência de concentração encontrada nos resultados deste ensaio foram utilizados os estabelecidos para água potável (OMS, 2011; MS, 2000) e limites de referência na determinação de classificação de resíduos (NBR 10004). O pH da cinza volante apresentou média de 12.

Tabela 17 - Solubilização em água e limites de referência - cinza volante.

Elementos	Resultados		Referências de Limites	
	Concentração (mg/L)	Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011)	Limites (mg/L) - Solubilidade (NBR 10004)	Limites da água potável (MS, 2000)
Alumínio	3,6	-	0,2	0,2
Arsênio	0,0155	0,01	0,01	0,01
Bário	0,22	0,7	0,7	0,7
Berílio	<0,0033	-	-	-
Cádmio	<0,0033	0,005	0,005	0,005
Cálcio	175	-	-	-
Cromo total	0,165	0,05	0,05	0,05
Cobalto	<0,0067	-	-	-
Cobre	<0,017	2	2	2
Ferro	<0,17	-	0,3	0,3
Chumbo	<0,0033	0,01	0,01	0,01
Magnésio	<0,17	-	-	-
Manganês	<0,0067	0,4	0,1	-
Mercúrio	<0,00020	0,001	0,001	0,001

Elementos	Resultados		Referências de Limites	
	Concentração (mg/L)	Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011)	Limites (mg/L) - Solubilidade (NBR 10004)	Limites da água potável (MS, 2000)
Molibdênio	0,0275	0,07	-	-
Níquel	<0,0067	0,07	-	-
Potássio	2,35	-	-	-
Selênio	0,125	0,01	0,01	0,01
Prata	<0,0067	-	0,05	-
Sódio	3,05	-	200	200
Titânio	<0,017	-	-	-
Vanádio	0,19	-	-	-
Zinco	0,036	-	5	5

Tabela 18 - Solubilização em água e limites de referência - cal de carbureto.

Elementos	Resultados		Referências de Limites	
	Concentração (mg/L)	Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011)	Limites (mg/L) - Solubilidade (NBR 10004)	Limites da água potável (MS, 2000)
Alumínio	0,21	-	0,2	0,2
Arsênio	< 0,0067	0,01	0,01	0,01
Bário	0,65	0,7	0,7	0,7
Berílio	< 0,0033	-	-	-
Cádmio	< 0,0033	0,005	0,005	0,005
Calcio	830	-	-	-
Cromo total	< 0,0067	0,05	0,05	0,05
Cobalto	< 0,0067	-	-	-
Cobre	< 0,017	2	2	2
Ferro	< 0,17	-	0,3	0,3
Chumbo	< 0,0033	0,01	0,01	0,01
Magnésio	< 0,17	-	-	-
Manganês	< 0,0067	0,4	0,1	-
Mercúrio	< 0,00020	0,001	0,001	0,001
Molibdênio	< 0,017	0,07	-	-
Níquel	< 0,0067	0,07	-	-
Potássio	< 0,42	-	-	-
Selênio	< 0,0067	0,01	0,01	0,01
Prata	< 0,0067	-	0,05	-
Sódio	3,1	-	200	200
Titânio	< 0,017	-	-	-
Vanádio	< 0,0067	-	-	-
Zinco	< 0,033	-	5	5

Conforme os resultados apresentados, a cinza volante proporcionou solubilização dos elementos Alumínio, Arsênio, Cromo total e Selênio acima dos limites estabelecidos pelas referências utilizadas. O pH da cinza volante apresentou média de 12, portanto considerada uma cinza fortemente alcalina (pH 11-13) devido a presença do cálcio.

Para cal de carbureto, o alumínio ficou pouco acima dos limites estabelecidos para a solubilização de resíduos e água potável no Brasil (NBR 10004 e MMA, 2000), para os demais metais não foi possível verificar concentrações que possam alterar a qualidade da água. Entretanto, este resíduo é basicamente constituído por cálcio e seu pH médio foi de 12,2 (alcalino), portanto o seu descarte e manuseio deve ser controlado.

Considerando que os testes de solubilidade em água (pH = 7,0) mostram a liberação de metais presentes na cinza volante (especialmente As, Cr e Se), séries de testes em coluna foram realizadas para investigar a lixiviabilidade destes metais. Na, Al e Ca também foram selecionados para análise, que representam a adição de NaCl, a disponibilidade de Al para reações pozolânicas e o consumo de Ca no sistema, respectivamente.

4.3.2 Teste de lixiviação em coluna

Os ensaios em coluna foram realizados em amostras preparadas sob diferentes condições para verificar a influência dos principais parâmetros (peso específico, tempo de cura, teor de cal e temperatura de cura) na condutividade hidráulica, pH, condutividade elétrica (CE) e na lixiviação de metais advindos da cinza volante (CV) e cal de carbureto (CC) de forma separada (sem mistura), assim como na estabilização da cinza volante com cal de carbureto com/sem a adição de NaCl.

As variações estabelecidas foram: teor de Cal: 5% e 11%; peso específico aparente seco: 11,2 kN/m³ e 12,2 kN/m³; tempo de cura: 7 e 28 dias; e temperatura de cura: 23°C e 40°C. Duplicatas foram utilizadas nos ensaios de lixiviação em coluna, o programa de testes está apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 - Programa de teste para ensaio em coluna.

Testes	Cinza volante (%)	cal de carbureto (%)	NaCl (%)	γ_d (kN/m ³)	Tempo de cura (dias)	Temperatura de cura (°C)	Porosidade (%)	Um volume de poro (ml)
1a	95	5	0	11,2	7	23	48,3	29,5
1b	95	5	0	11,2	7	23	48,2	29,3
2a	89	11	0	11,2	7	23	48,3	29,5
2b	89	11	0	11,2	7	23	48,0	29,3
3a	95	5	0	11,2	7	40	47,9	29,1
3b	95	5	0	11,2	7	40	47,9	29,2
4a	95	5	0	12,2	7	23	43,3	26,5
4b	95	5	0	12,2	7	23	43,4	26,5
5a	95	5	0	11,2	28	23	47,9	29,1
5b	95	5	0	11,2	28	23	48,0	29,3
3a	95	5	1	11,2	7	23	47,6	29,1
3b	95	5	1	11,2	7	23	47,3	28,8
4a	89	11	1	11,2	7	23	46,6	28,4
4b	89	11	1	11,2	7	23	47,2	28,7
5a	95	5	1	11,2	7	40	47,2	28,6
5b	95	5	1	11,2	7	40	47,4	28,9
6a	95	5	1	12,2	7	23	42,4	25,8
6b	95	5	1	12,2	7	23	42,5	25,8
7a	95	5	1	11,2	28	23	47,3	28,8
7b	95	5	1	11,2	28	23	47,1	28,5
CV 1	100	0	0	11,2	-	-	47,7	28,9
CV 2	100	0	0	11,2	-	-	47,8	29,0
CC 1	0	100	0	8,2	-	-	62,0	37,6
CC 2	0	100	0	8,2	-	-	62,2	37,9

4.3.2.1 Condutividade Hidráulica, pH e Condutividade Elétrica

As Figura 106 e Figura 107 mostram a condutividade hidráulica (k) para as duplicatas nas diferentes condições de mistura, compactação e cura. As misturas com adição de NaCl apresentaram menor condutividade hidráulica do que as misturas sem NaCl. O processo de percolação foi realizado na forma não saturada, portanto o crescimento na k , conforme o aumento no número de volume de poros percolado deve-se, provavelmente, ao processo de saturação da amostra.

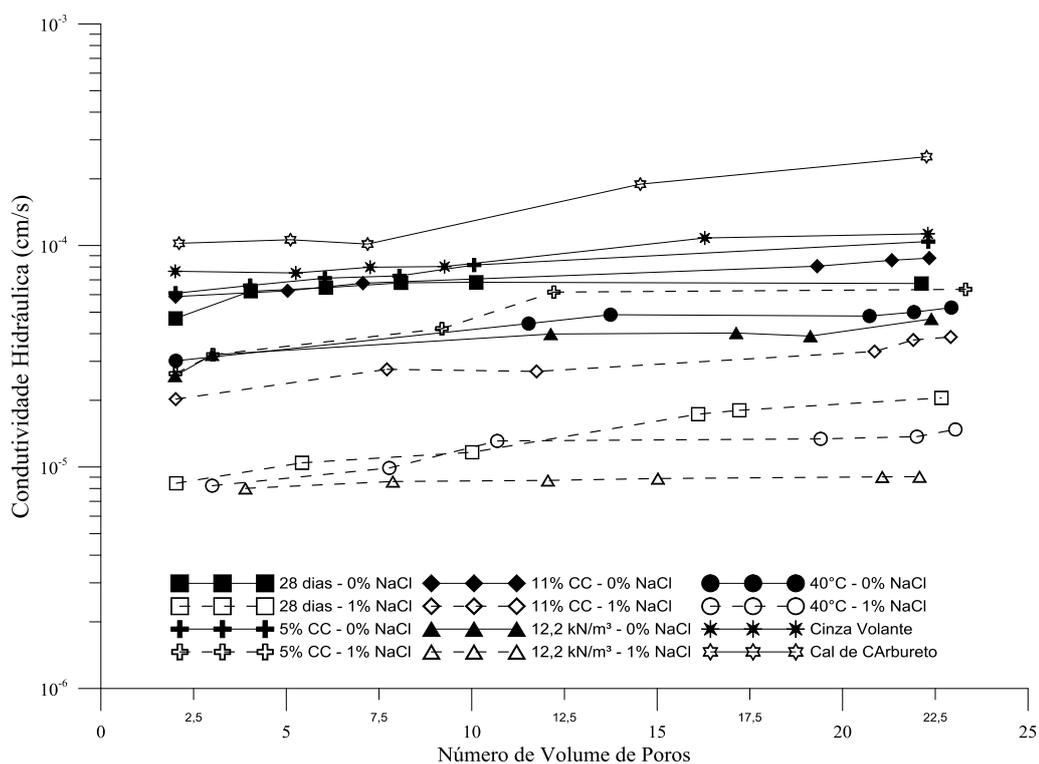


Figura 106 - Condutividade hidráulica versus número de volumes de poros em testes de coluna.

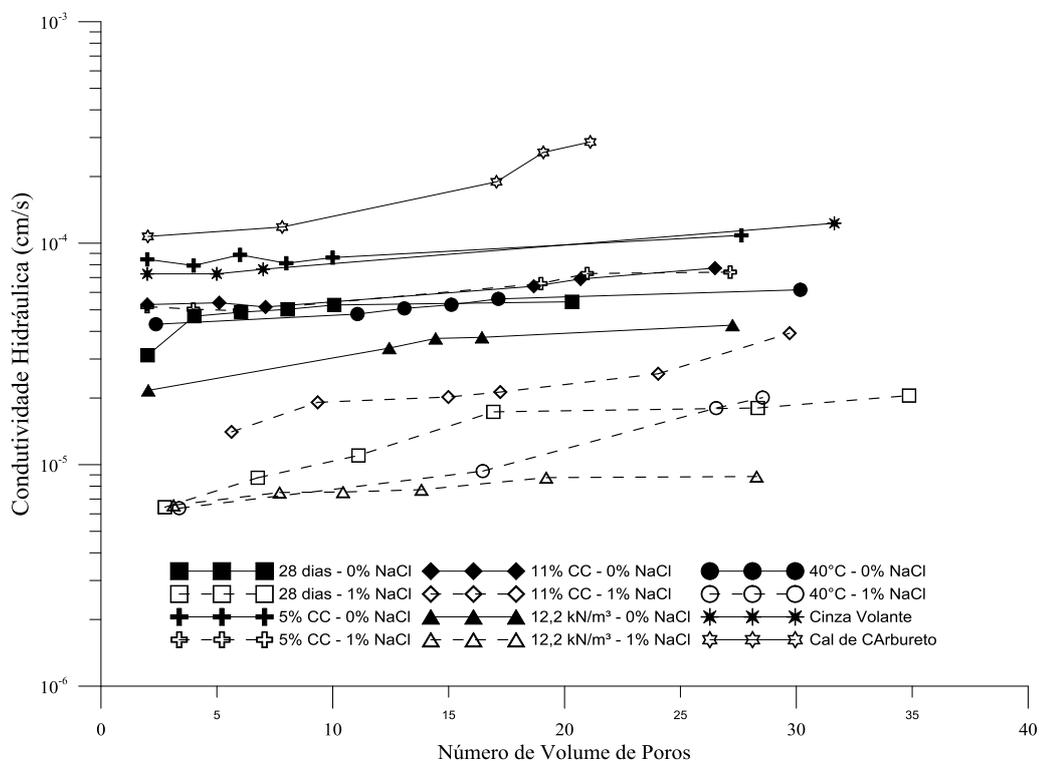


Figura 107 - Condutividade hidráulica versus número de volumes de poros em testes de coluna - duplicata.

De forma geral, os parâmetros promoveram uma mudança na condutividade hidráulica. A maior diferença do k final entre os diferentes parâmetros analisados para a cinza estabilizada com CC foi (média entre as duas amostragens) a mistura com peso específico aparente seco igual $11,2 \text{ kN/m}^3$, 5% de cal, curado por 7 dias e sem adição de NaCl ($k = 1,25 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$) e a mistura com NaCl e maior peso específico aparente seco ($12,2 \text{ kN/m}^3$) com condutividade hidráulica igual a $8,94 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$.

Essas diferenças podem ser atribuídas à redução da porosidade e à aceleração das reações pozolânicas com a adição de NaCl, conseqüentemente aumentando a cimentação e reduzindo a condutividade hidráulica. O processo de aceleração das reações pozolânicas através do aumento da temperatura também promoveu a redução da condutividade hidráulica, bem como o prolongado período de cura a 28 dias, que são fatores importantes para o processo de cimentação. A formação de ligantes promove a descontinuidades nos capilares e diminui a condutividade hidráulica. A menor alteração em k é observada para os casos de 5% e 11% de cal de carbureto com 7 dias de cura sem adição de NaCl.

As Figura 108 e Figura 109 mostram os resultados para o pH versus o número de volume de poros do fluxo para as amostras de efluente (lixiviado). O pH para todas as amostras apresentou-se entre 11,5 e 12,5, demonstrando uma variação pequena entre os testes. De forma geral, o pH permaneceu constante nas amostras; apenas a cinza volante (100%) e as misturas curadas com NaCl por 28 dias e 7 dias a 40°C mostraram um decréscimo no pH.

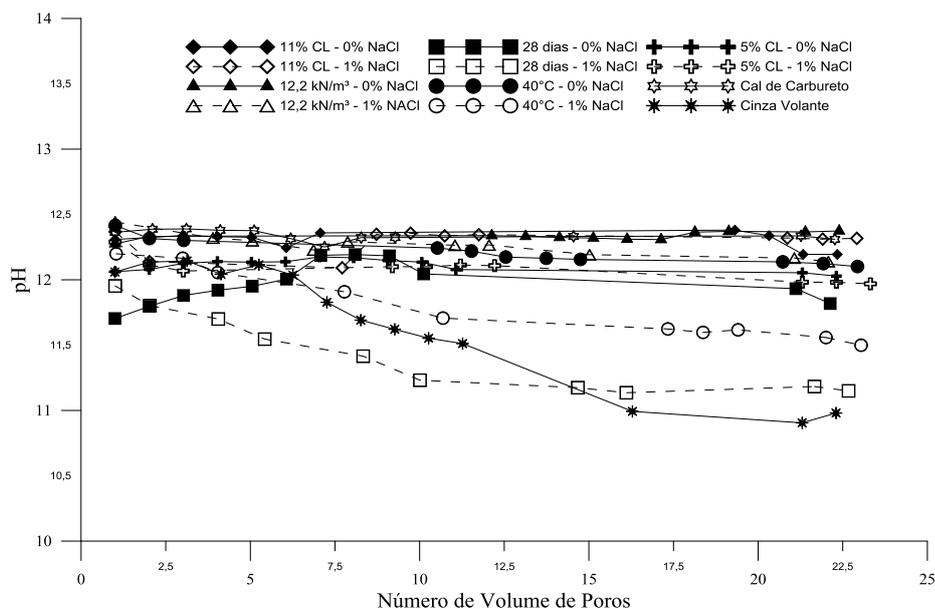


Figura 108 - pH versus número de volumes de poros em testes de coluna.

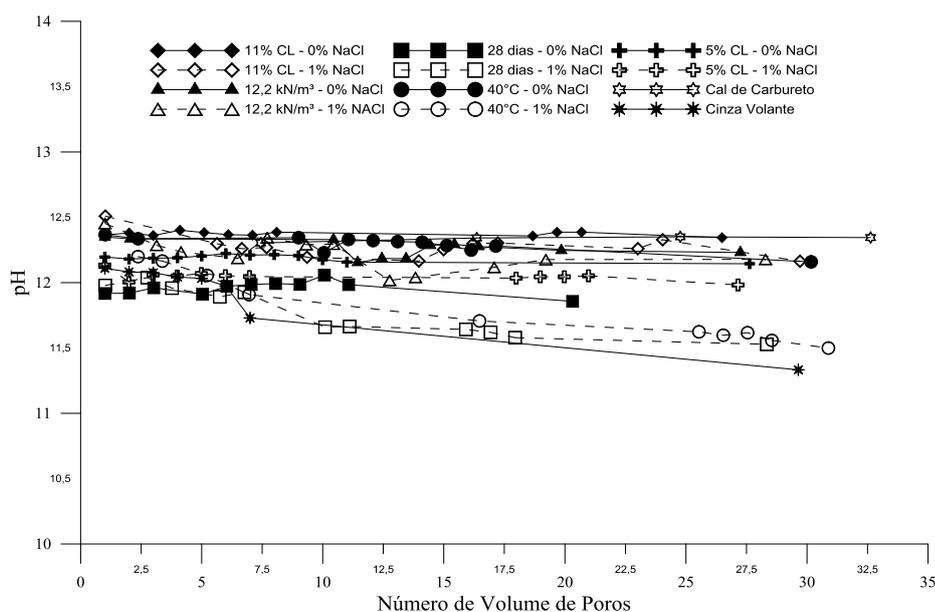


Figura 109 - pH versus número de volumes de poros em testes de coluna - duplicata.

No entanto, a condutividade elétrica (CE) (Figura 110 e Figura 111) mostrou variação para todas as amostras com a adição de NaCl, apresentando valores elevados no volume de poros iniciais. As maiores medidas de condutividade elétrica foram para as misturas com 5% e 11% de cal curadas por 7 dias, que apresentaram valores próximos a 45mS/cm (similares à água do

mar 50 mS/cm). Amostras sem NaCl apresentaram resultados dentro de uma faixa de 5 a 10 mS/cm, semelhante aos resultados para o material não estabilizado.

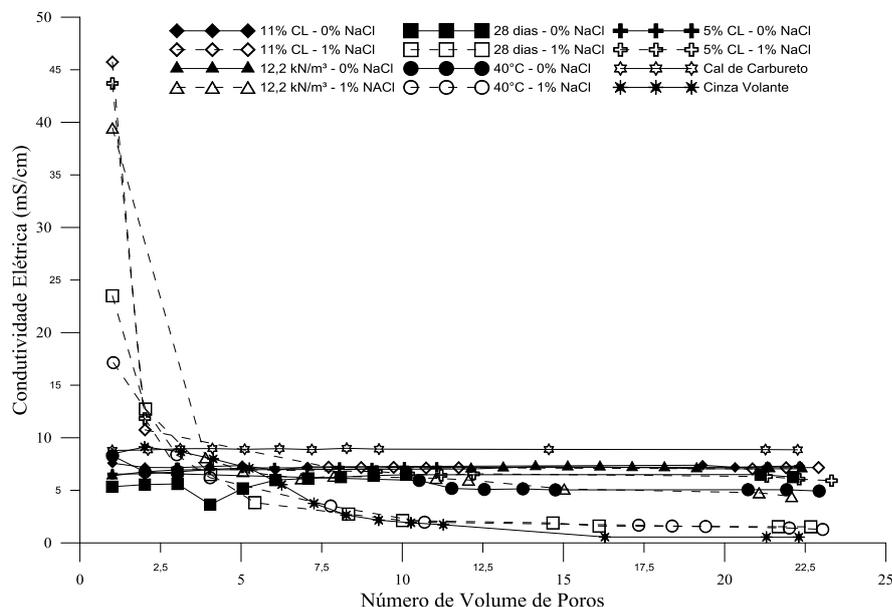


Figura 110 - Condutividade elétrica versus número de volumes em testes de coluna.

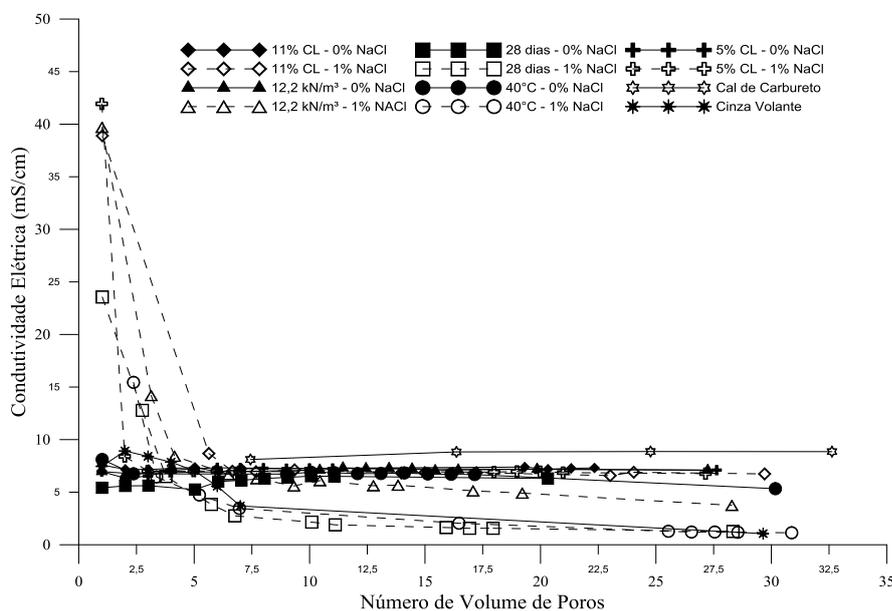


Figura 111 - Condutividade elétrica versus número de volumes em testes de coluna - duplicata.

A cinza volante apresenta um típico comportamento de primeiro fluxo, onde as maiores concentrações dos elementos lixiviados ocorrem no primeiro fluxo de volume de poros e

diminuem após alguns volumes de poros para valores abaixo dos limites de detecção (Goswami e Mahanta, 2007). Portanto, uma alíquota do primeiro volume de poros e do último volume de poros foi analisada quanto aos seus constituintes.

4.3.2.2 Elementos lixiviados em testes com coluna

Os resultados de todos os metais selecionados lixiviáveis para o primeiro e último volume de poro estão apresentados na Tabela 20 e Figura 112, Figura 113 e Figura 114 para concentração de metais (mg/L), quantidade de metais liberados (mg/kg) e a percentagem de metal libertado em relação a concentração total, respectivamente. As concentrações de arsênio (As) estão abaixo do limite de detecção para o primeiro e o último volume de poros. Este elemento também estava presente em menor concentração nos testes de solubilização em água. A solubilidade de arsênio no efluente de cinzas fortemente alcalina é consistentemente baixa (Izquierdo *et al.* 2011).

Com base em todos os parâmetros considerados para a estabilização de cinzas, as concentrações de alumínio (Al) no efluente são mais pronunciadas do que aquelas com cinza não estabilizada. Misturas com NaCl resultaram em valores mais altos em comparação às sem este aditivo; portanto, a adição de NaCl promoveu maior solubilização inicial de Al. Amostras com 28 dias de cura resultaram em maiores concentrações de Al no primeiro volume de poros. O aumento na concentração de Al para todas as amostras é esperado, uma vez que a reação pozolânica remove Al (e sílica) da estrutura da cinza para formar aglutinantes devido à presença de um ativador alcalino [por ex. $\text{Ca}(\text{OH})_2$] (Shi e Dia, 2000).

A cinza volante (CV) possui características alcalinas, portanto, uma alta concentração de cálcio foi verificada no primeiro volume de poros, que diminui no último volume de poros. Amostras curadas a 40°C e amostras curadas por 28 dias mostram as menores concentrações de Ca, principalmente devido à diminuição do pH. O Ca^+ é um componente importante na formação de ligantes (C-S-H e C-A-S-H) nas reações pozolânicas.

Observa-se que as concentrações de Na^+ foram maiores no primeiro volume de poros e menores no último volume de poros. Para as misturas sem NaCl, as concentrações de sódio foram semelhantes para todos os parâmetros estudados no primeiro e no último volume de poros. No entanto, como esperado, as misturas com NaCl nas misturas obtiveram concentrações elevadas.

As concentrações de cromo (Cr) no fluxo de saída foram mais altas no primeiro fluxo (2,5 mg/L) para cinza volante pura (não estabilizada com cal) e apresentou uma baixa concentração no último fluxo volumétrico de poros (0,5 mg / L). A cal de carbureto apresentou uma concentração de 0,054 mg/L no primeiro fluxo, e no último fluxo sua concentração foi abaixo do limite de detecção. Amostras sem NaCl têm concentrações mais baixas em relação a cinza volante, pois a adição de cal altera o pH dos poros e diminui a solubilização dos metais, de modo que os metais são retidos nos ligantes gerados a partir das reações pozolânicas. Em geral, as concentrações no primeiro e no último volume de poro são ligeiramente diferentes. No entanto, para amostras com NaCl, a alta concentração de sódio coincide com o aumento na concentração de Cr. Todas as misturas com NaCl tiveram comportamento semelhante. A adição de NaCl causou competição de Na^+ e Cl^- com o Cr ou seus complexos pelo processo de adsorção e também na possível formação de outros complexos e precipitados.

A concentração de selênio (Se) no fluxo de saída mostra um comportamento semelhante ao Cr. A cinza não estabilizada apresenta maiores concentrações de Se no primeiro volume de poros e sua concentração diminui no último volume de poros. O teste com 100% de cal mostra a concentração de Se abaixo do limite de detecção. Para todos os parâmetros analisados, para misturas sem NaCl, as concentrações de Se diminuiram no efluente para o primeiro e último volume de poros em relação a 100% de cinza. Para as misturas com NaCl, as concentrações de Se são menores que as CV não estabilizadas, porém maiores que as misturas sem adição de NaCl. Para o último volume de poros, o Se apresentou concentrações acima do limite de detecção para todas as misturas. Assim como para o Cr, a adição NaCl na matriz causou interferência na adsorção de Se, afetando sua concentração no efluente.

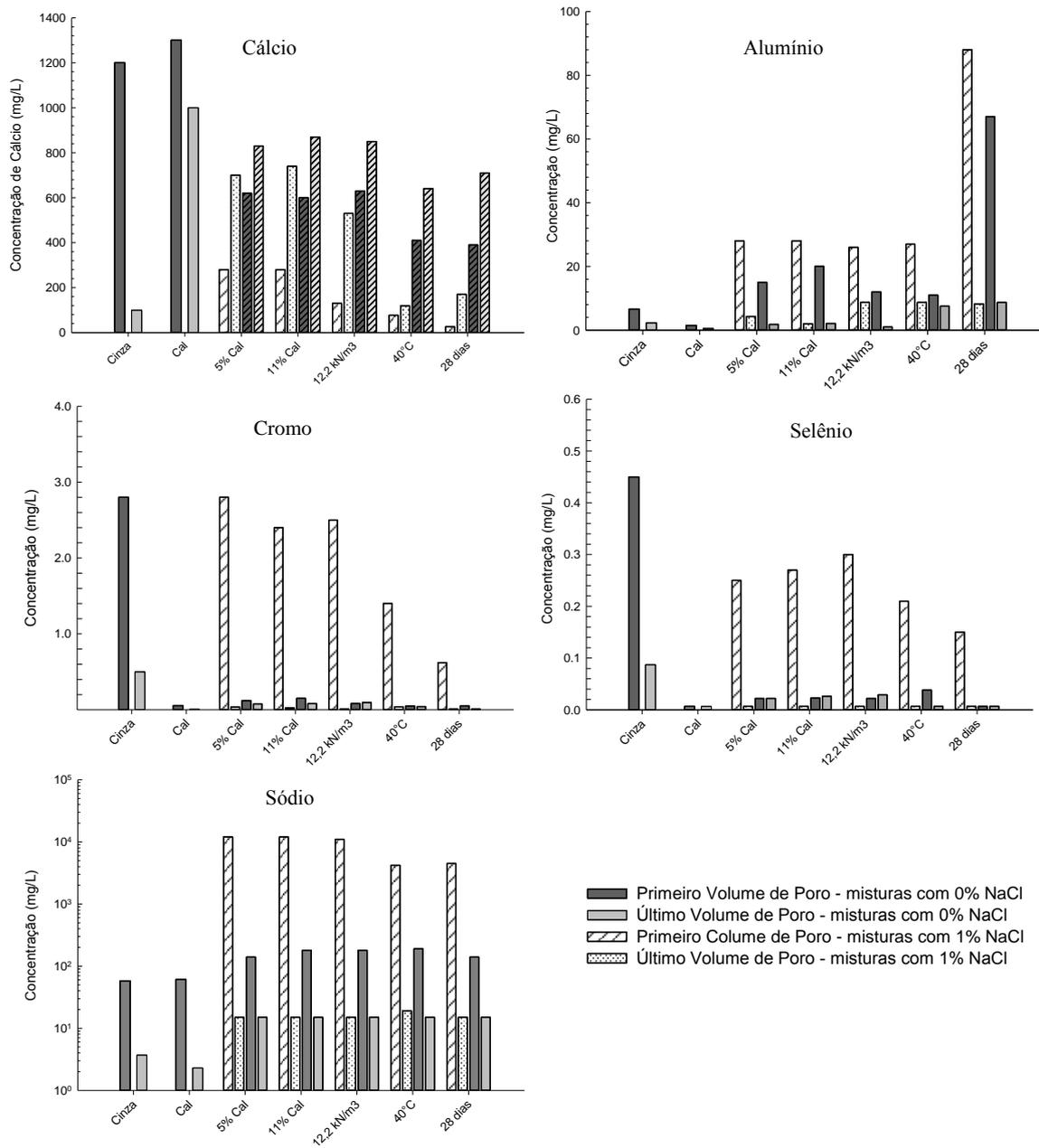


Figura 112 - Concentrações dos metais selecionados para o primeiro e último volume de poros.

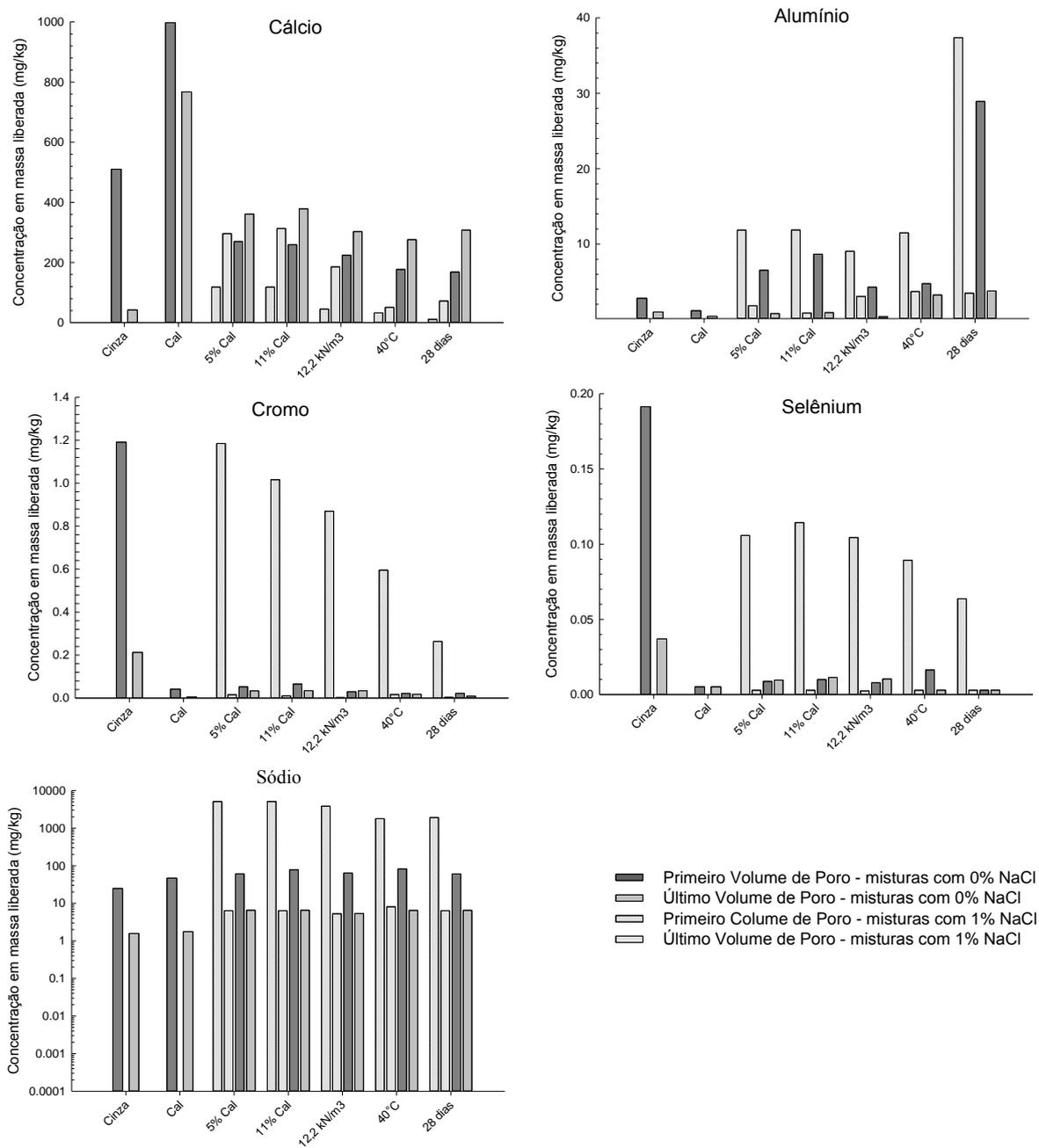


Figura 113 - Quantidade de metal liberado do lixiviado para o primeiro e último volume de poros.

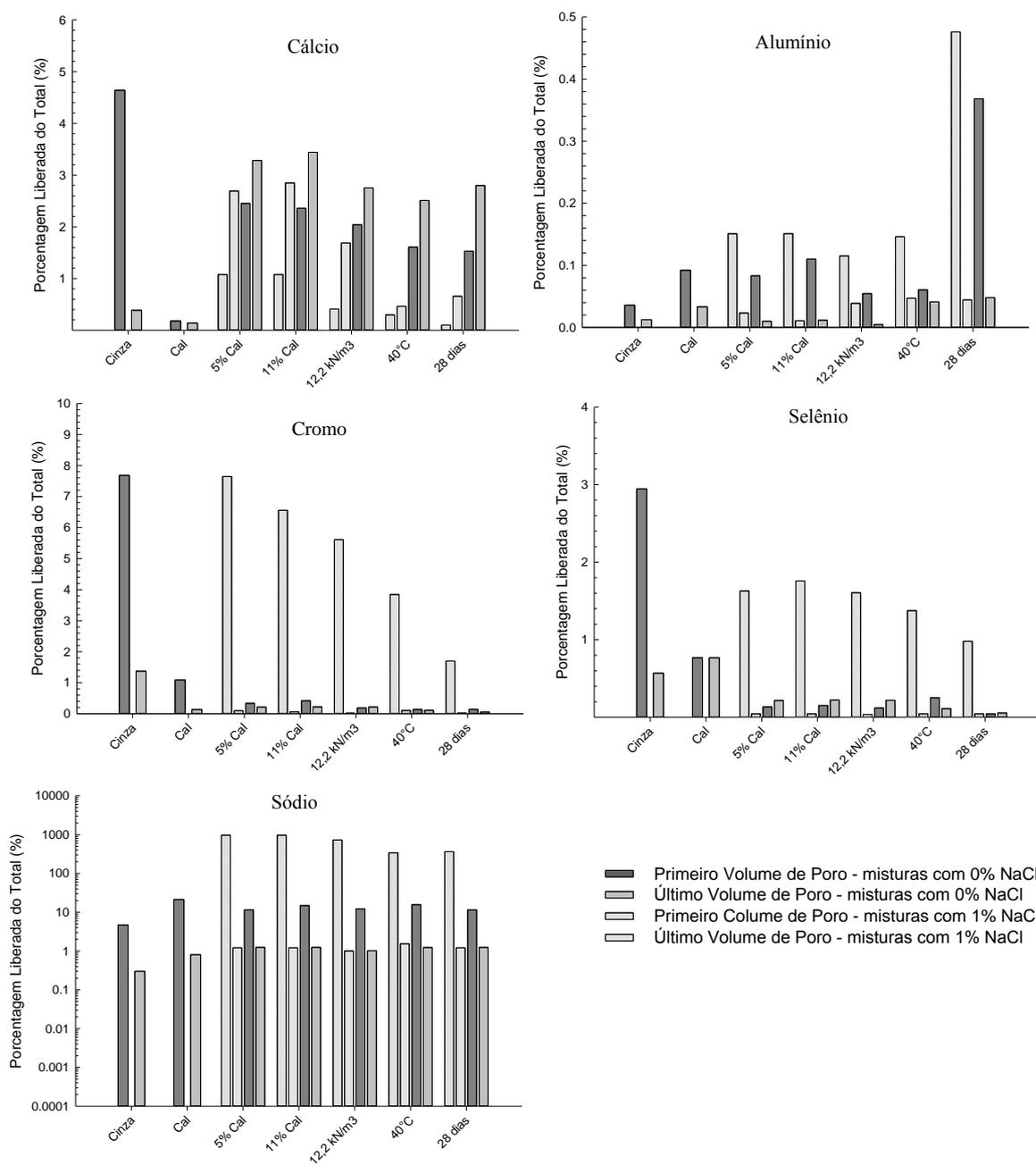


Figura 114 - Porcentagem total de metal liberado no primeiro e último volume de poros.

Tabela 20 - Concentrações no efluente do primeiro volume de poro e último volume de poro.

Testes		Concentrações (mg/L)											
		Al		As		Ca		Cr		Se		Na	
		1°	Último	1°	Último	1°	Último	1°	Último	1°	Último	1°	Último
Cinza Volante		6,6	2,3	<0,0067*	<0,0067*	1200	100	2,8	0,5	0,45	0,087	58	3,7
Cal de Carbureto		1,5	0,54	<0,0067*	<0,0067*	1300	1000	0,054	<0,0067*	<0,0067*	<0,0067*	61	2,3
0% NaCl	5% Cal	15	1,8	<0,0067*	<0,0067*	620	830	0,012	0,077	0,022	0,022	140	<15*
	11% Cal	20	2,1	<0,0067*	<0,0067*	600	870	0,15	0,079	0,023	0,026	180	<15*
	12,2 kN/m ³	12,2	0,99	<0,0067*	<0,0067*	630	850	0,082	0,095	0,022	0,029	180	<15*
	40°C	11	7,5	<0,0067*	<0,0067*	410	640	0,050	0,040	0,038	<0,0067*	190	<15*
	28 dias	67	8,7	<0,0067*	<0,0067*	390	710	0,051	<0,0067*	<0,0067*	<0,0067*	140	<15*
1% NaCl	5% Cal	28	4,3	<0,0067*	<0,0067*	280	700	2,8	0,036	0,25	<0,0067*	12000	<15*
	11% Cal	28	2,0	<0,0067*	<0,0067*	280	740	2,4	0,024	0,27	<0,0067*	12000	<15*
	12,2 kN/m ³	26	8,7	<0,0067*	<0,0067*	130	530	2,5	<0,0067*	0,30	<0,0067*	11000	<15*
	40°C	27	8,7	<0,0067*	<0,0067*	77	120	1,4	0,038	0,21	<0,0067*	4200	19
	28 dias	88	8,2	<0,0067*	<0,0067*	26	170	0,62	<0,0067*	0,15	<0,0067*	4500	<15*

* Abaixo do Limite de Detecção

4.3.2.3 Concentração média dos metais lixiviados no teste em coluna

Para cada teste em coluna, o efluente coletado separadamente foi combinado para a determinação das concentrações médias dos elementos analisados. A Tabela 21 e a Figura 115 mostram os resultados para concentrações médias (mg / L) dos metais lixiviados, enquanto a Figura 116 mostra a quantidade de metais liberados (mg/kg) e a Figura 117 mostra o percentual total de metais liberados. O arsênio foi identificado somente para o teste em coluna para a cinza volante não estabilizada (100% CV). Para todos os outros materiais e misturas, as concentrações de As foram abaixo do limite de detecção.

Em geral, a concentração de Al aumentou com a adição de NaCl. No entanto, para as variações de cal e peso específico aparente seco da mistura, as diferenças nas concentrações de Al não foram tão pronunciadas. É possível verificar uma concentração maior de Al para misturas curadas a 40°C e curadas por 28 dias. A ativação alcalina de cinzas permitiu aumentar a disponibilidade de Al dissolvido com valores superiores aos da cinza não estabilizada (Figura 116 e Figura 117). O inverso ocorre com a concentração de Ca, que decresceu para misturas curadas a 40°C e por 28 dias (mais pronunciado para misturas com NaCl). Portanto, para essas duas condições, as reações pozolânicas foram favorecidas com o consumo de cal e disponibilidade de Al para a formação de ligantes.

A concentração de As foi abaixo do limite de detecção para a cinza estabilizado com cal (Tabela 21), no primeiro e no último volume de poros. Entretanto, a concentração média de arsênio de 0,022 mg/L para cinza não estabilizado no teste em coluna foi semelhante a concentração dos testes de batelada com água (Tabela 17) com resultados acima do limite para água potável. Portanto, todos os parâmetros de estabilização estudados resultaram na imobilização do As. O teste da coluna para a cal de carbureto apresentou concentrações abaixo do limite de detecção. A estabilização/solidificação da cinza volante com cal de carbureto promoveu a imobilização desse elemento traço, As, a níveis inferiores aos limites para água potável.

O Se solubilizado da cinza não estabilizada foi de 1,5 mg/kg, enquanto a concentração para a cinza estabilizada foi de cerca de 0,25 mg/kg (Figura 116), gerando uma redução de aproximadamente 85% entre para todos os parâmetros verificados. Devido à alta taxa de redução de Se nas concentrações do lixiviado, não foi possível verificar a influência dos diferentes parâmetros de estabilização ou a influência do NaCl na concentração do lixiviado. Apesar da redução significativa, as concentrações médias de Se na saída para todas as condições estudadas estão acima do limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS 2011).

No teste de coluna para cal de carbureto, as concentrações médias de Se no lixiviado foram abaixo do limite de detecção.

Verifica-se a diminuição na concentração de Cr de acordo com as diferentes condições de tempo e temperatura de cura, densidade, quantidade de cal e adição de NaCl (Figura 115). A redução mínima foi de 49% para a mistura com 5% cal com adição de NaCl curado por 7 dias e uma redução máxima de 90% para a mistura com 28 dias de cura sem adição de NaCl. Em geral, mudanças no pH, adsorção de cinzas e adsorção/absorção de elementos na matriz de cimento (silico aluminato hidratado e silicato de cálcio hidratado) são os mecanismos que regem a mobilidade de metais pesados no processo de estabilização de contaminantes através do uso de cinza álcali-ativadas (Sauve *et al.*, 2000, Ricou *et al.*, 1999, Kostarelos *et al.*, 2006). O maior peso específico promove um melhor contato entre os materiais, o que, por sua vez, proporciona maior capacidade de formação de ligantes, além de diminuir os poros da mistura que contribuem para a retenção de contaminantes. A distinção entre a imobilização química e física muitas vezes não é clara, e ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente. Em geral, a imobilização química ocorre em escala atômica, enquanto a imobilização física ocorre em escala micro (Glasser, 1997).

Apesar da redução significativa na liberação de Cr e Se devido ao processo de estabilização da cinza volante, em algumas condições estes elementos estão presentes em concentrações acima dos limites estabelecidos para água potável pela OMS (2011). Ainda assim, esses limites de concentração são rigorosos. Por exemplo, considerando os limites estabelecidos para água potável primária nos Estados Unidos (USEPA, 2009) que estabelece concentrações de 0,1 mg/L para o cromo e 0,05 mg/L para o selênio todos os parâmetros analisados para a cinza estabilizada com cal apresentaram concentração média abaixo do limite. Para o elemento cromo para todas as condições estudadas para as misturas sem NaCl obtiveram concentrações abaixo deste limite, entretanto para as misturas com adição de NaCl apenas as misturas com 28 dias de cura obtiveram concentrações inferiores a este limite.

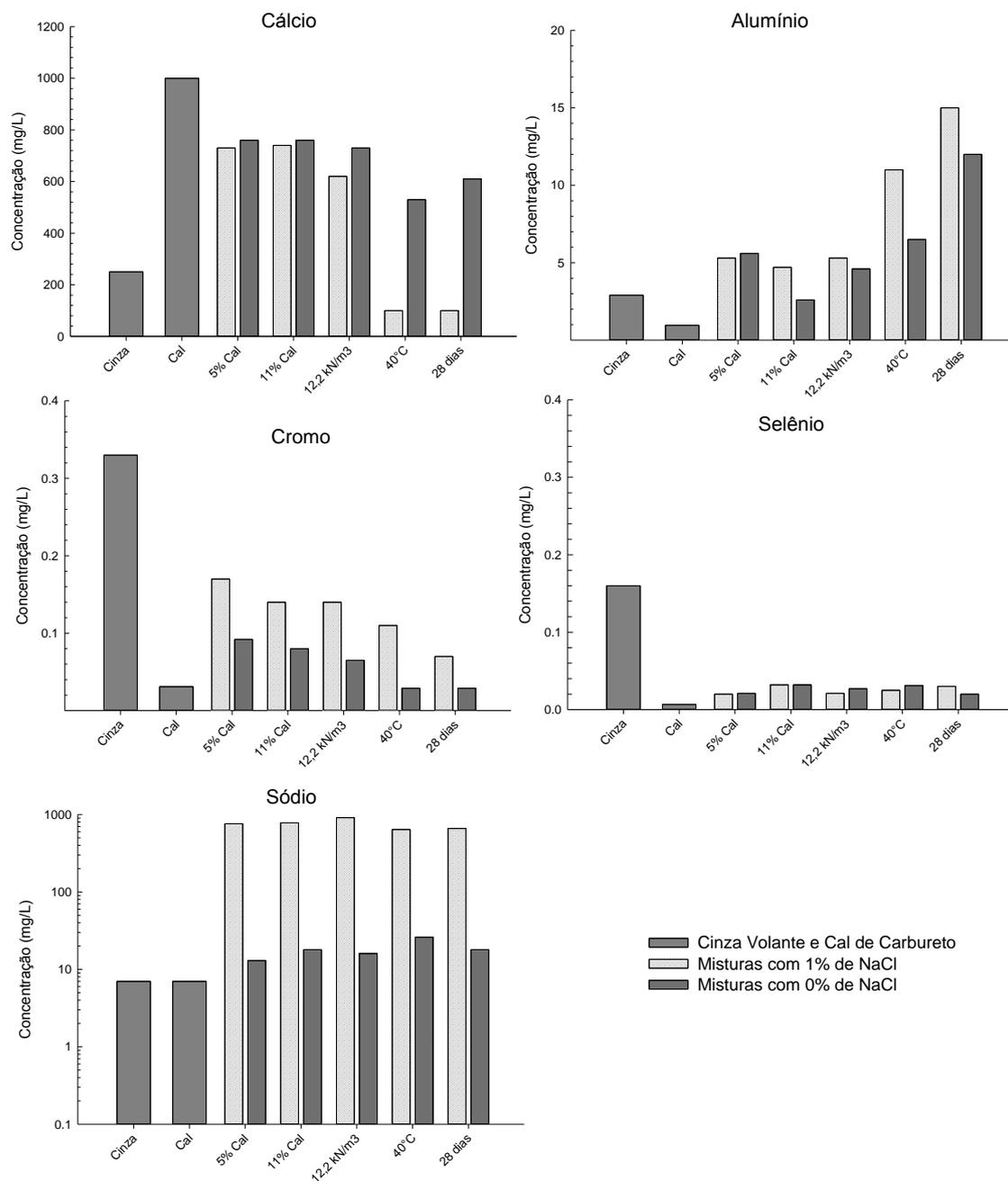


Figura 115 - Concentrações médias dos metais analisado na lixiviação em coluna.

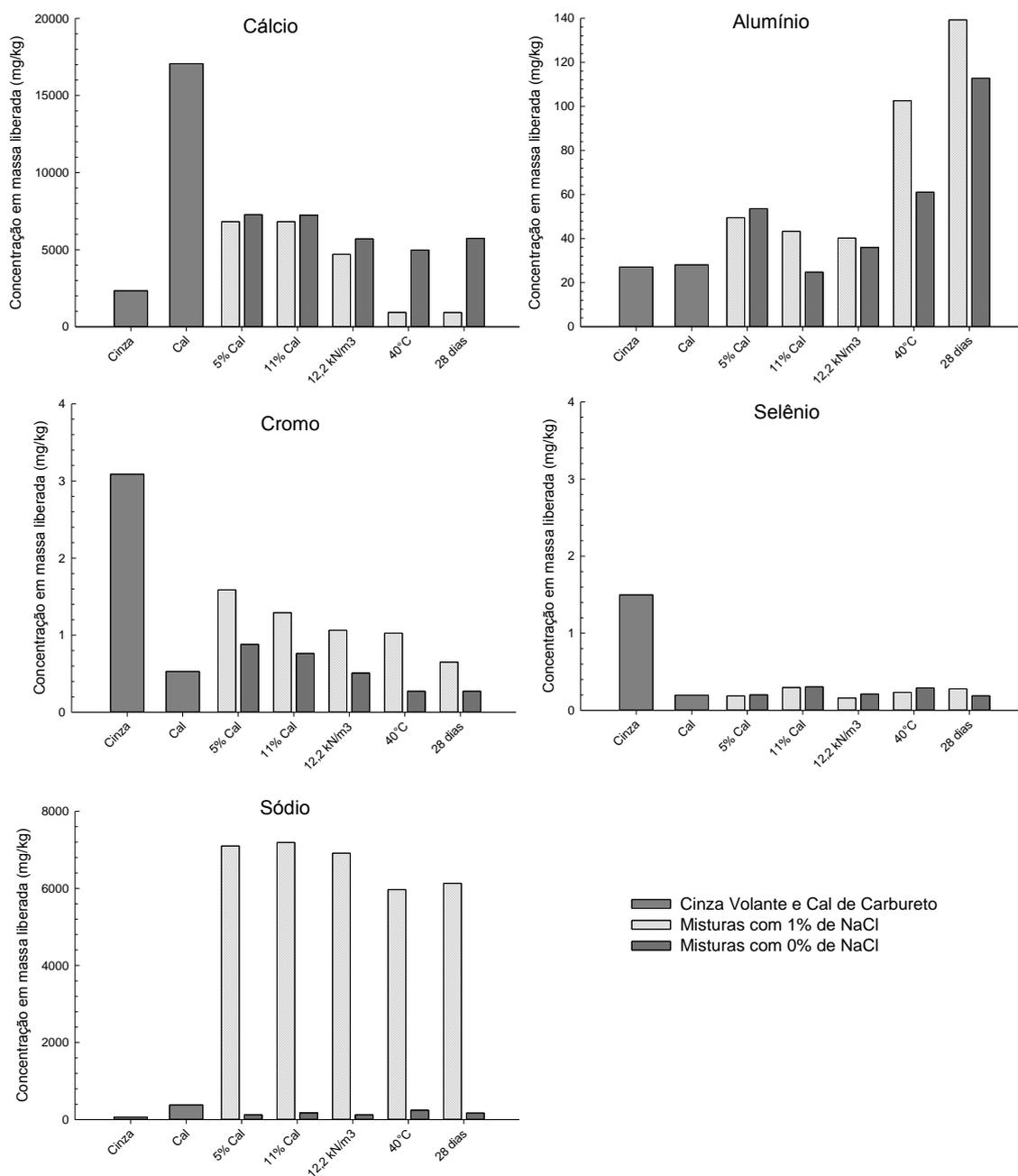


Figura 116 - Concentração em massa de metais liberado no ensaio em coluna.

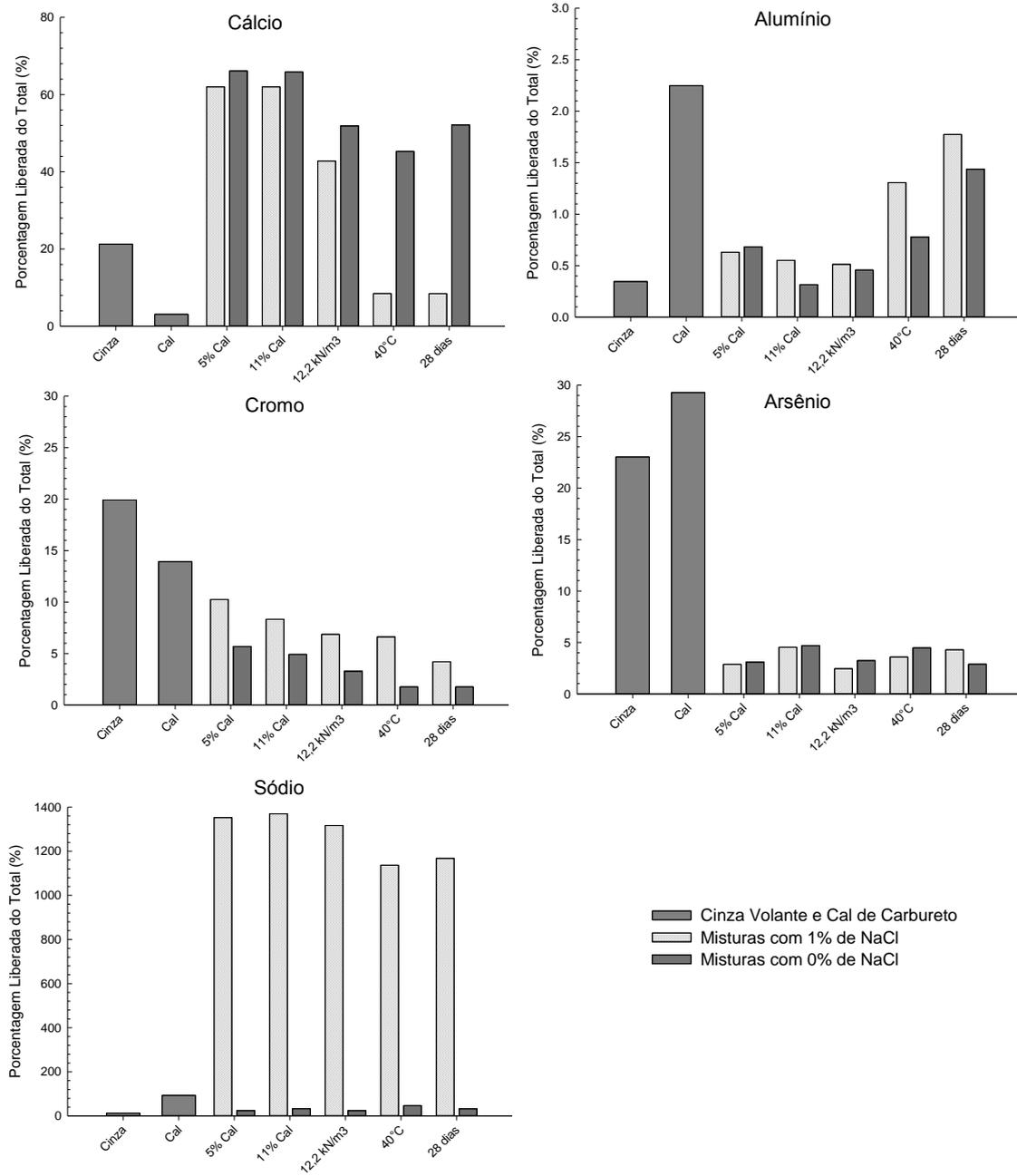


Figura 117 - Percentual total de metais liberados nos testes em coluna

Tabela 21 - Concentração média dos metais para o teste de lixiviação em coluna.

Teste	Concentração (mg/L)						
	Al	As	Ca	Cr	Se	Na	
Cinza Volante	2,9	0,022	250	0,33	0,16	7	
Cal de Carbureto	0,96	<0,0067*	1000	0,031	<0,0067*	7	
0% NaCl	5% Cal	5,6	<0,0067*	760	0,092	0,021	13
	11% Cal	2,6	<0,0067*	760	0,080	0,032	18
	12,2 kN/m ³	4,6	<0,0067*	730	0,065	0,027	16
	40°C	6,5	<0,0067*	530	0,029	0,031	26
	28 dias	12	<0,0067*	610	0,029	0,02	18
1% NaCl	5% Cal	5,3	<0,0067*	730	0,17	0,02	760
	11% Cal	4,7	<0,0067*	740	0,14	0,032	780
	12,2 kN/m ³	5,3	<0,0067*	620	0,14	0,021	910
	40°C	11	<0,0067*	100	0,11	0,025	370
	28 dias	15	<0,0067*	100	0,07	0,03	660

*Abaixo do limite de detecção

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados para resistência à compressão simples, durabilidade por ciclos de molhagem e secagem e lixiviação em coluna para cinza volante estabilizada com cal de carbureto e adição de cloreto de sódio, foram estabelecidos, dentro das condições e limites específicos deste estudo, as seguintes conclusões:

Resistência à compressão simples:

- a) Quanto à influência da cal: para a faixa de teores estudados, a resistência à compressão simples aumenta conforme a quantidade de cal independentemente da massa específica aparente seca utilizada, tempo de cura, temperatura de cura e adição de NaCl. A linearidade pode ser empregada para representar o comportamento da adição da cal de carbureto frente à variação da resistência a compressão simples com e sem adição de NaCl;
- b) Quanto à influência da porosidade: a porosidade tem efeito significativo sobre a resistência à compressão simples, conforme a diminuição desta variável maior é a capacidade de cimentação e maior é o intertravamento entre as partículas, assim proporcionando o incremento na RCS. É possível estabelecer o crescimento da RCS de forma linear em função da variação da porosidade para todos os períodos de cura, temperatura de cura, teor de cal e adição de NaCl estudados;
- c) A relação entre porosidade (η) e o teor volumétrico da cal (L_v) de carbureto com o ajuste dos dados experimentais através de um expoente no teor volumétrico de cal igual a 0,11, proporciona a geração de correlação única entre $\eta/(L_v)^{0,11}$ e resistência à compressão simples gerando curvas do tipo potência e equações na previsão do comportamento mecânico das amostras curadas. Para todos os tempos de cura, temperaturas e adição de NaCl foi possível a utilização equação única $[\eta/(L_v)^{0,11}]^{-3,0}$ aplicável para previsão da

RCS para cinzas estabilizadas com cal de carbureto e adição de cloreto de sódio, onde apenas o escalar da equação é alterado;

- d) Quanto a influência do tempo de cura e adição de NaCl: através de normalização das equações geradas para cada período de cura é possível adicionar o tempo de cura na previsão da RCS para cinza estabilizada com cal. A adição de NaCl reduz o tempo de cura necessário para uma mesma performance à compressão quando não adicionado este sal, portanto o sal funciona como acelerador. Para períodos mais longos de cura existe uma aproximação de desempenho entre as misturas com/sem NaCl;
- e) Quanto à influência da temperatura: igualmente como o período de cura, a temperatura influencia na resistência à compressão simples da mistura compactada devido ao processo de aceleração das reações pozolânicas. Portanto, em curtos períodos de cura é possível a utilização da temperatura como acelerador no aumento da resistência a compressão simples. A igualdade entre as equações geradas para as amostras curadas a 23°C e 40°C possibilita a previsão da RCS para um dado desempenho, porosidade e teor de cal com a cura acelerada em laboratório;
- f) Análise de Variância: as variáveis independentes analisadas no experimento (quantidade cal, porosidade, tempo de cura, temperatura e adição de NaCl) são significativas na alteração da resistência à compressão simples. A ordem de maior influência das variáveis independentes sobre a variável resposta (resistência à compressão simples) foi: temperatura de cura, adição de NaCl, tempo de cura, porosidade e teor de cal.

Componentes formados das reações pozolânicas com e sem NaCl:

- a) O aumento no tempo de cura promove o consumo de hidróxido de cálcio e a formação de ligantes como silicato de cálcio hidratado que conferem o aumento na resistência à compressão simples. Para as misturas sem adição de NaCl o consumo total de hidróxido de cálcio foi observado nas misturas com 168 dias de cura, podendo ser considerado o fim das reações de cimentação. O consumo para as misturas com adição de NaCl foi observado com 84 dias de cura;
- b) A temperatura de cura promove uma aceleração nas reações pozolânicas que se reflete no consumo de Ca(OH)_2 e a formação de hidratados em um menor período de cura. Entretanto, 14 dias de cura não foi suficiente para o consumo total da cal de carbureto presente na mistura. Resultados da RCS corroboram com esta conclusão, pois não foi

possível igualar o desempenho da RCS com 14 dias de cura a 40°C com desempenho da RCS para misturas curadas a 23°C por 365 dias;

- c) A adição de NaCl promove a geração de cloro-aluminato de cálcio hidratado na matriz cimentícia, não identificado nas misturas sem NaCl. Este composto se forma através da combinação entre alumina reativa com cal e cloro, podendo ocorrer aumento de volume no processo de hidratação (não examinado no presente trabalho) e prover uma menor porosidade e conseqüentemente um melhor desempenho mecânico;
- d) A adição de NaCl promove um rápido consumo de hidróxido de cálcio e uma maior geração de hidratados, provavelmente devido a alteração do balanço iônico da mistura que promove uma rápida solubilização da cal, assim, favorecendo as reações de cimentação. Imagens (MEV) das misturas com adição de NaCl demonstram uma maior concentração de elementos morfológicos referentes aos ligantes gerados das reações pozolânicas (C-S-H) em comparação as imagens para as misturas sem adição.

Durabilidade por ciclos de molhagem e secagem:

- a) Quanto à influência da cal: assim como para RCS, perda de massa diminui com o incremento da quantidade de cal independentemente da massa específica aparente seca utilizada, tempo de cura, temperatura de cura e adição de NaCl. A linearidade pode ser empregada para representar o comportamento da adição da cal de carbureto frente à variação da resistência a compressão simples com e sem adição de NaCl;
- b) Quanto à influência da porosidade: a diminuição da porosidade promove um melhor desempenho das misturas com cinza e cal com/sem NaCl quanto a perda de massa. A relação entre a perda de massa e porosidade gerou equações do tipo exponencial que determinam o comportamento da porosidade frente a perda de massa;
- c) A relação entre porosidade (η) e o teor volumétrico da cal (L_v) de carbureto com o ajuste dos dados experimentais através de um expoente no teor volumétrico de cal igual a 0,11 (mesmo expoente para RCS) proporciona a geração de correlação única entre $\eta/(L_v)^{0,11}$ e perda de massa, gerando equações do tipo potência na previsão do comportamento mecânico para durabilidade por ciclos de molhagem e secagem. Para todos os tempos de cura, temperaturas e adição de NaCl foi possível a utilização equação única

- $[\eta/(L_v)^{0,11}]^{-7}$ aplicável para previsão da PMA para cinzas estabilizadas com cal de carbureto e adição de cloreto de sódio, onde apenas o escalar da equação é alterado;
- d) Quanto a influência do tempo de cura e adição de NaCl: através de normalização das equações geradas para cada período de cura é possível adicionar o tempo de cura na previsão da PMA para cinza estabilizada com cal. A adição de NaCl reduz o tempo de cura necessário para uma mesma performance na perda de massa em relação a mistura sem adição deste sal, portanto para a durabilidade o sal, também, funciona como acelerador. Assim como para a RCS, para a durabilidade também existe uma aproximação de desempenho entre as misturas com/sem NaCl nos períodos de cura mais longos;
- e) Quanto à influência da temperatura: a temperatura de cura influencia na PMA da mistura compactada devido ao processo de aceleração das reações pozolânicas. Portanto, em curtos períodos de cura é possível a utilização da temperatura como acelerador na melhora do desempenho da durabilidade. A igualdade entre as equações geradas para as amostras curadas a 23°C e 40°C possibilita a previsão da PMA para um dado desempenho, porosidade e teor de cal com a cura acelerada em laboratório;
- f) Análise de Variância: as variáveis independentes analisadas no experimento (quantidade cal, porosidade, tempo de cura, temperatura e adição de NaCl) são significativas na alteração da resistência à compressão simples. A ordem de maior influência das variáveis independentes sobre a variável resposta (perda de massa) foi: temperatura de cura, porosidade, tempo de cura, adição de NaCl e teor de cal. Lembrando que este ensaio promove o aquecimento das amostras nos ciclos de molhagem e secagem, portanto existe a interferência da temperatura do ensaio que pode ter determinado um ranqueamento diferente do observado para a RCS.

Lixiviação em coluna:

- a) A cinza volante e a cal de carbureto não são resíduos não perigosos, entretanto a solubilização em água de Arsênio, Cromo, Selênio, provenientes da cinza volante acima dos limites para água potável conferem a este resíduo capacidade de alteração da água e conseqüentemente do meio ambiente;
- b) A adição de NaCl nas misturas promoveu alteração na condutividade hidráulica da mistura compactada, sendo observado uma diminuição do k em comparação a mistura

- sem NaCl com mesmos parâmetros de cura e moldagem. A mistura de menor condutividade hidráulica foi para amostras com menor porosidade e adição de NaCl;
- c) O pH, em geral, é mantido constante no processo de lixiviação para as amostras ensaiadas, apenas as amostras com 28 dias de cura e com cura a 40° obtiveram uma queda neste quesito. Este comportamento está atrelado ao consumo Ca(OH)_2 na formação de ligantes;
 - d) A condutividade elétrica (CE) evidencia a existência de NaCl no lixiviado, portanto misturas com adição deste sal apresentaram valores elevados de CE, enquanto que as misturas sem adição apresentaram CE constantes e semelhantes aos observados no ensaio de batelada (solubilidade em água);
 - e) A adição de NaCl nas misturas afeta a capacidade de retenção dos metais Se e Cr na matriz cimentícia devido à competição entre esses metais com Na^+ e Cl^- adicionado, resultando em maiores concentrações desses metais no primeiro volume de poro e pequenas concentrações no último fluxo medido;
 - f) A cinza volante não estabilizada com cal no teste em coluna mostrou maiores concentrações de As, Se, Cr, em comparação com cinza estabilizada com cal. Portanto, a técnica de estabilização/solidificação permitiu a redução da liberação desses metais;
 - g) A maior liberação de Al para as misturas com NaCl demonstra a capacidade desse sal de acelerar a solubilização de Al para a formação de ligantes. A combinação de adição de NaCl com 28 dias de cura ou 40°C de cura por 7 dias mostrou as maiores concentrações de Al e menor concentração de Ca;
 - h) A estabilização da cinza volante com 5% de cal e curado por 28 dias ou a cura por 7 dias a 40°C resultaram nas menores concentrações de Cr no efluente dos testes em coluna. Para Se, a redução média de 85% foi encontrada para todos os parâmetros estudados em relação à cinza não estabilizada.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma a dar prosseguimento ao trabalho realizado nesta tese e ampliar o conhecimento sobre o comportamento de materiais artificialmente cimentados, o autor sugere os seguintes tópicos de pesquisa:

- Avaliação da sustentabilidade no uso destes materiais aplicados na construção civil;
- Utilizar outra cinza volante com características diferentes, entretanto para as mesmas variáveis do presente estudo para determinar a influência da cinza na relação porosidade/teor volumétrico de cal;
- A execução de ensaios de resistência à tração e determinação da razão entre tração e compressão;
- Determinar a mineralogia formada em altas temperaturas de cura (60°C e 80°C) e comparar com a mineralogia formada para curas de períodos longos em 23°C.

6 REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C., PAGE, A.L., ELSEEWI, A.A., CHANG, A.C., Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review, *Journal of Environmental Quality*, V,9, p, 333-334, 1980,

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), ASTM D 5102: Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Compacted Soil-Lime Mixtures, Philadelphia, 1996,

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Leaching Solid Material in a Column Apparatus: D 4874 – Philadelphia, 1995,

ANDRADE, A. C., Tijolos de cinza volante e cal: estudo do desempenho quanto à resistência, absorção, durabilidade e aderência, 150 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991,

ANEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, Atlas de Energia Elétrica do Brasil Disponível em <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>, Acesso em Fevereiro de 2013,

ANTIOHOS, S.; TSIMAS, S, Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime, Part I, Compressive strength and pozzolanic reaction rate, *Cement and Concrete Research*, Vol, 34, Issue 5, p,769-779, 2004

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP), Uso de resíduos de combustão de carvão na indústria brasileira de cimento, São Paulo, 1992, 19p,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004: Resíduos Sólidos - classificação, Rio de Janeiro – segunda edição, 71p, 2004,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, Rio de Janeiro – segunda edição, 16p, 2004,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, Rio de Janeiro – segunda edição, 3p, 2004,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 12653/92: Materiais pozolânicos – Especificações, Rio de Janeiro, 1992

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13553 – Materiais para emprego em parede monolítica de solo cimentosem função estrutural, Rio de Janeiro, 2012,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6457: Solo – Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização, 1986,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6459: Solo – Determinação do limite de liquidez, 1984,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6508: Solo – Grãos de solo que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica, 1984,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7175: Cal hidratada para argamassa - Especificação, 1986,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7180: Solo – Determinação do limite de plasticidade, 1984,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7181: Solo – Análise Granulométrica, 1984,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7182: Solo – Ensaio de compactação, 1986,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 9289: Cal hidratada para argamassas – determinação da finura, Rio de Janeiro, 1986b, 2p,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica, 2001,

ASTM (2004). “Standard test methods for shake extraction of solid waste with water.” ASTM D 3987. West Conshohocken, PA.

ASTM (2016). “Measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter.” ASTM D5084. West Conshohocken, PA.

BARADAN, B., Fly ash-cement based structural materials, The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, V,9, n,4, p,225-228, 1987,

BEN- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – Ministério das Minas e Energia – 2010, Disponível em <<https://ben.epe.gov.br/BENSeriesCompletas.aspx>> , consultado em Fevereiro de 2013.

BERRY, E.E.; HEMMINGS, R.T.; ZHANG, M.H.; CORNELIUS, B.J.; GOLDEN, D.M. Hydration in high-volume fly ash concrete binders, ACI Materials Journal, Vol, 91, N°4, p,382-389, 1994.

BINOTTO, R.B., Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento do carvão, 1997, 184p, Dissertação (Mestrado em Engenharia), PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

BIRNIN-YAURI, U. A. & CLASSER, P.P.: Friedel 's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$: its solutions and their role in chloride binding. *Cem. Concr. Res.* 28(1998), pp. 1713-1723.

BISWAS, B. R. (1972). "Study of accelerated curing and other factors influencing soil stabilization." Ph.D. dissertation, Texas A&M Univ. College Station, TX.

BROUWERS, H. J. H.; VAN EIJK, R. J., Chemical reaction of fly ash, 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), P,791-800, Durban, South Africa, 2003,

BROWN, M., Laying waste: the poisoning of América by toxic chemicals, New York: Washington Square Press, 1981,

CERATTI, J. A. P., Efeitos da Adição de Cal e Cinza Volante nas Propriedades de um Solo Residual Compactado, 1979, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

CGTEE - COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ENERGIA, Disponível em < <http://www.cgtee.gov.br>>, Acesso em: janeiro de 2013,

CHANG, T. S.; WOODS, R. D., Effect of particle contact bond on shear modulus, *Journal of Geotechnical Engineering*, v,118 n,8, p,1216–1233, 1992,

CHENG, YIN, LI, ZHAN-GUO, HUANG, XIN, BAI, XIAO-HONG. " Effect of Friedel's salt on strength enhancement of stabilized chloride saline soil". *J. Cent. South Univ.* (2017) 24: 937–946

CHIES, F.; SILVA, N, I, W.; ZWONOK, O, Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL, In: ROCHA, J, C.; JOHN, V, M, Coletânea Habitar - Utilização de resíduos na construção habitacional, Volume 4, Capítulo 7, p, 218 – 239, 2003,

CME – COMISSÃO DE MINAS E ENERGIA, Carvão Mineral, o Combustível do século XXI, Brasília, 2005, pp 26-29 e 132-136,

CONSOLI, N. C., DALLA ROSA, A., AND SALDANHA, R, B, (2011), "Variables governing strength of compacted soil-fly ash-lime mixtures", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(4), 432- 40,

CONSOLI, N. C.; FOPPA, D.; FESTUGATO, L.; HEINECK, K. S., Key Parameters for Strength Control of Artificially Cemented Soils, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, New York: ASCE, v,133, n,2, p,197-205, 2007,

CONSOLI, N. C.; PRIETTO, P. D. M.; CARRARO, J. A. H.; HEINECK, K. S., Behavior of Compacted Soil-Fly Ash-Carbide Lime Mixtures, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, New York: ASCE, v,127, n,9, p,774-782, 2001,

DA SILVA, M. A. M., Efeito da Estabilização de solos mediante a adição de cal e cinza volante, visando a sua utilização em construção civil e em pavimentação, 1982, 130p, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

DALLA ROSA, A., Estudo dos Parâmetros-Chave no Controle da Resistência de Misturas Solo-Cinza-Cal, 2009, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2009

DAVIDSON, D. T., MATEOS, M. and BARNES, H. F., (1960) Improvement of lime stabilization of montmorillonitic clay soils with chemical additives, Highway Research Record Bulletin, 262, 33±50, 1960

EGEMEN, E.; YURTERI, C., Regulatory leaching tests for fly-ash: a case study, Waste Management Research, v, 14, p,43-50, 1996,

EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Journal, Love Canal Tragedy, by Edkardt C, Beck, pag, 17, 1979 Disponível em:
<<http://heinonline.org/HOL/LandingPage?collection=journals&handle=hein.journals/epajrn15&div=10&id=&page=>>

FELT, E. J., Factors Influencing Physical Properties of Soil-cement Mixtures, Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association: Bulletin D5, Authorized Reprint from Bulletin 108 of the Highway Research Board, 1955, 138p,

FEUERHARMEL, C., Aspectos do Comportamento Não Saturado de dois Solos Coluvionares – Gasoduto Bolívia – Brasil, 2003, 128 p, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

FOPPA, D., Análise de Variáveis-chave no Controle da Resistência Mecânica de Solos Artificialmente Cimentados, 2005, 143p, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J. M.; de HAAN, Y.M., The reaction of fly ash in concrete, A critical examination, Cement and Concrete Research, Vol, 19, Issue 2, p,235-246, 1981,

FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X, Studies on blended cement with a large amount of fly ash, Cement and Concrete Research, Vol, 32, Issue 7, p,1153-1159, 2002

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J.C., ALMEIDA, R.S.; Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão, Química Nova, V,27, p,582-585, 2004,

GLASSER, F, P, The pore fluid in Portland cement: its composition and role, 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), P,19-30, Durban, South Africa, 2003,

GLASSER, F.P. (1997). “Fundamental aspects of cement solidification and stabilization.” Journal of Hazardous Materials. 52, 151-170.

GOBBO, L, A.; SANT'AGOSTINO, L, M.; D'AGOSTINO, L, Z, XRD – Rietveld quantitative analysis of glass-containing by-products used in the Brazilian cement industry, 12TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Montreal, Canada, 2007,

GOÑI, S.; FRIAS, M.; VILLA, V.R.; García, R.. Sodium chloride effect on durability of ternary blended cement. Microstructural characterization and strength. *Composites: Part B* 54 (2013) 163–168

GOSWAMI, R. K. AND MAHANTA, C. (2007). "Leaching characteristics of residual lateritic soils stabilised with fly ash and lime for geotechnical applications." *Waste Management*, 27, 166-181.

GRISHCHENKOA, ROMAN O.; EMELINAA, ANNA L.; MAKAROV B, PAVEL Y." Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt". *Thermochimica Acta* 570 (2013) 74– 79.

HARTY, J,R.; THOMPSON, M,R, Lime reativity of tropical and subtropical soil, *Highway Research Record*, Washington, n, 442, p,102-112, 1973

HIHEEY, J,E.; KEITER, E,A.; KEITER, R,L, *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 2°,ed, New York/; Harper Collins College Publishers, 1993, 936p,

HILAL, AMEER A.. *Microstructure of Concrete. High Performance Concrete Technology and Applications* <http://dx.doi.org/10.5772/64574>

HOPPE FILHO, JUAREZ, *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*, Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, 247 paginas, São Paulo, 2008,

HORPIBULSUK, SUKSUN; PHETCHUAY, CHAYAKRIT, *Soil Stabilization by Calcium Carbide Residue and Fly Ash*, 2012, American Society of Civil Engineers, Vol, 24, No, 2, February 1, 2012,

INGLES, O, G.; METCALF, J, B, *Soil Stabilization – Principles and Practice*, Sidney: Butterworths, 1972, 374p,

IYER, R. (2002). "The surface chemistry of leaching coal fly ash." *Journal of Hazardous Materials*, 93, 321-329.

IZQUIERDO, M. AND QUEROL, X. (2012). "Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview." *International Journal of Coal Geology*, 94(may), 54-66.

IZQUIERDO, M., KOUKOUZAS, N., TOULIOU, S., PANOPOULOS, K. D., QUEROL, X. AND ITSKOS, G. (2011). "Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece." *Applied Geochemistry*, 26, 1599-1606.

- JIAYU, MA, ZHIBAO, LI, YUEHUA, JIANG, XIAPING, YANG (2015). " Synthesis, Characterization and Formation Mechanism of Friedel's Salt (FS: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) by the Reaction of Calcium Chloride with Sodium Aluminate". DOI 10.1007/s11595-015-1104-y
- JOEL, M. AND EDEH, J. E. (2013). "Soil modification and stabilization potential of calcium carbide waste." *Advanced Materials Research*, 824, 29-36.
- JOISEL, ALBERT. " Admixtures for cement: physico-chemistry of concrete and its reinforcement". Publicado pelo autor, 3 Avenue André, 95230 Soisy, França, 1973.
- JOSHI RC, LOTHIA RP, Fly ash in concrete: production, properties and uses, In: *Advances in concrete technology*, vol, 2, Gordon and Breach Science Publishers; 1997,
- KIM, A, G, Fluid extraction of metals from coal fly ash: geochemical simulation of natural leaching, 216 f, Tese (Doutorado em Geologia), Department of Geology and Planetary Science, University of Pittsburgh, 2002,
- KIM, A. G. (2002). "Physical and chemical characteristics of CCB." *Proceedings Coal Combustion By-Products and Western Coal Mines*, US Department of Interior, Office of Surface Mining Coal Research Center (p. 18). Southern Illinois University at Carbondale.
- KOSTARELOS, K., REALE, D., DERMATAS, D., RAO, E. AND MOON, D. H. (2006). "Optimum dose of lime and fly ash for treatment of hexavalent chromium-contaminated soil." *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* 6: 171. (DOI: 10.1007/s11267-005-9005-2).
- LANNEGRAND, R.; RAMOS, G.; TALERO, R. " Condition of knowledge about the Friedel's salt". *MATERIALES DECONSTRUCCIÓN*, Vol. 51, n 262 (2001).
- LARNACH, W, J, Relationship Between Dry Density, Voids/Cement Ratio and Strength of Soil-cement Mixtures, *Civil Engineering and Public Works Reviews*, London: Lomax Erskine and Co., vol,55, n,648, p,903-905, 1960,
- LEVANDOWSKI, J,; KALKREUTH, W, Chemical and petrographical characterization of fee coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brasil, *International Journal of Coal Geology*, 77, p, 269-281, 2009,
- LOPES JUNIOR, Luizmar da Silva, *Metodologia de Previsão do Comportamento Mecânico de Solos Tratados com Cal*, 2011, Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre,
- LOVATO, R, S, *Estudo do Comportamento Mecânico de um Solo Laterítico Estabilizado com Cal, aplicado à Pavimentação*, 2004, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,
- MACHADO, C, C,; SANT'ANA, G, L,; LIMA, D, C,; CARVALHO, C, A, B,; ALMEIDA, A,; OLIVEIRA, T, *Durabilidade de Solos Estabilizados Quimicamente com Vistas à Aplicação em Estradas Florestais*, Viçosa/PB: *Revista Árvore* v, 30, n,6, 2006,

MALEK, R,I.; KHALIL, Z, H.; IMBABY, S,S,.; ROY, D,M, The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures, *Cement and Concrete Research*, Vol, 35, Issue6, p,1152-1154, 2005,

MALLMAN, J,E,C, Estabilização pozolânica de cinzas volante e pesada com cal dolomítica hidratada e areia, curadas pelos processos de autoclavagem e câmara à temperatura constante, 1996, 150 p, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

MANJUNATHA, L,S,, SUNIL, B,M, Stabilization/solidification of iron ore mine tailings using cement, lime and fly ash, *IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology*, Vol,2, Dec-2013,

MARCIALIS A,, MASSIDDA L,, SANNA U, Low temperature steam curing hydration of lime-fly-ash compacts, *CEMENT and CONCRETE RESEARCH*, Vol, 13, p,887-894, 1983,

MARCON, A, F, Durabilidade e módulo de elasticidade de misturas areia-cal- cinza volante, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1977

MARINHO, F, A M,.; CHANDLER, R,J,, “Discussion : A new instrument for the measurement of soil moisture suction”, *Géotechnique* 44, n°, 3, pp, 551-556, 1994,

MARINHO, F, A, M, A técnica do Papel Filtro para Medição da Sucção, In: Encontro Sobre Solos não Saturados, 1995, Porto Alegre, Anais, Porto Alegre: CPGEC/CNPQ/FINEP/FAPERGS/ABMS, 1995, 2v, v,1, p,111-125,

MASSAZZA, F, Pozzolana and pozzolanic cements, In: *Lea-s chemistry of cement and concrete*, Edited by Peter C, Hewlett, Fourth Edition, 1998,

MATEOS, M, Effect of trace Chemicals on strength of Ottawa sand-lime-fly ash mixtures, Unpublished M, S, Thesis, Library, Iowa State University of Science and Technology, Ames, Iowa, 1958

MATEOS, M, Physical and mineralogical factors in stabilization of Iowa soils with lime and fly ash, Ames, 1961, 247 p, Tese (Ph.D.) – Iowa State University of Science and Technology,

MATEOS, M., AND DAVIDSON, D, T, (1963), “Compaction characteristics of soil-fly ash-lime mixtures,” *Hwy, Res, Rec*, 29, Highway Research Board, 27–41,

MEHTA, P. K. AND MONTEIRO, P. J. *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. 3rd ed. London: McGraw-Hill; 2006. DOI: 10.1036/0071462899

MESQUITA, LIGIA PAULINE, Avaliação da Fixação de Metais Pesados em Matrizes Cimentícias, Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008,

MINNICK, L, J, Reactions of hydrated lime with pulverized coal fly ash, In: *FLY ASH UTILIZATION*, 1967, Pittsburgh, Proceedings... Edison Electric Institute, American public Power Association, Bureau of Mines Symposium, 1967, p,287-315,

MMA - Ministério do Meio Ambiente. 2009. "CONAMA 420 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo. Brasília

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Matriz Energética Nacional 2030, Colaboração, Empresa de Pesquisa Energética , _ Brasília : MME :EPE, 2007, p, 254, Disponível em:

www.mme.gov.br/spe/galerias/arquivos/Publicacoes/matriz_energetica_nacional_2030/

MONTANHEIRO, T,J., YAMAMOTO, J,K, KIHARA, Y, Características e propriedades pozolânicas de arenitos opalinos da serra de Itaqueri, SP, Revista do Instituto Geológico, São Paulo, p,13-24, 2002,

NARDI, J, V, Estabilização de areia com cinza volante e cal; Efeito do cimento como aditivo e de brita na mistura, 1975, 167p, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,

NONTANANADH, S,; KAMON, M, Hidration mechanisms of fly-ash stabilized by lime, In: ENVIROMENTAL GEOTECHNICS, 1996, Osaka, Rotterdam: A,A, Balkema, 1996, Vol,2, p,857-862,

NÚÑEZ, W, P, Estabilização Físico-química de um Solo Residual de Arenito Botucatu, Visando seu Emprego na Pavimentação, 1991, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

OGIRIGBO, O.R & BLACK, LEON (2017). "Chloride binding and diffusion in slag blends: Influence of slag composition and temperature". Construction and Building Materials 149, 816–825.

PACHECO-TORGAL, F,, JALALI, S,, 2012, Earth construction: lessons from the past for future eco-efficient construction, Const, Build, Mat, 29, 512e519

PINTO, S,; PREUSSLER, E,S,; GONÇALVES, J,V,S, Método de projeto de pavimentação semi-rígido: aplicação para caso de base pozolânica, Rio de Janeiro: DNER,1983,

RAMACHANDRAN, V.S., PAROLI, R.M., BEAUDOIN, J.J., DELGADO, ANA H.. (2002). " Handbook of thermal analysis of construction materials". Institute for Research in Construction - National Research Council of Canada Ottawa, Ontario, Canada.

RAMASAMY P, PERIATHAMBY A, IBRAHIM S. (2002). “Carbide sludge management in acetylene producing plants by using vacuum filtration.” Waste Management & Research, 20(6), 536-540.

RAMESH, H, N,, Sivapullaiah P, V, and Sivamohan M, (1999) Improvement of strength of fly ash with lime and sodium salts,Ground Improvement, 3, 163–167, 1999

RENEW, J. E., ELLISON, M.K., HENDERSHOT, K., RAJTEROWSKI, J. AND HUANG, C. (2015). "Impact of salt on metal leaching from coal fly ash". World of Coal Ash (WOCA) Conference in Nashville, TN - May 5-7.

- RIBEIRO, J, L.; TEN CATEN, C, Projeto de Experimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003,
- RICOU, P., LECUYER, I., AND CLOIREC, P. L. (1999). "Removal of Cu⁺², Zn⁺², and Pb⁺² by adsorption onto fly ash and fly ash/lime mixing," *Wat. Sci. Tech.*, 39 (10-11), 239-247.
- ROCHA NETO, J, B.; MULLER, L, E.; TORMES, A, S.; THOMÉ, A, Caracterização das cales hidratadas consumidas na região de Santa Maria-RS, *Tecnologia*, Santa Maria, v,14, n,1-2, p,89-98, 1991,
- ROHDE, G,M, Epistemologia das ciências ambientais: as cinzas de carvão do baixo Jacuí, RS, Porto Alegre: Departamento de Ecologia, 1995, 225p, Dissertação (Mestrado Ecologia) – Departamento de Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995,
- ROHDE, G,M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N, I, W., Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil, Aspectos técnicos e Ambientais, V,I., CIENTEC, Porto Alegre, 2006,
- ROJAS, MOISES FARIAS & CABRERA, JOSEPH. (2002). "The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems". *Cement and Concrete Research* 32, 133-138.
- RUSHAD, TABIN S.; KUMAR, ABHISHEK ; DUGGAL S, K; MEHTA P, K, Experimental Studies on Lime-Soil-Fly Ash Bricks, *INTERNATIONAL JOURNAL OF CIVIL AND STRUCTURAL ENGINEERING*, Vol,1, n,4, 2011
- SAUVE, S., HENDERSHOT, W. AND ALLEN, H. (2000). "Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden and organic matter." *Envir. Sci. and Technol.*, 34 (7), 1125-1131.
- SHAO, YAN, ZHOU, MIN, WANG, W., HOU, HAOBO. (2013)." Identification of chromate binding mechanisms in Friedel's salt". *Construction and Building Materials* 48, 942–947.
- SHI, C. J. AND DAY, R. L. (2000). "Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part I. Reaction kinetics." *Cement and Concrete Research*, 30 (2000), 51–58.
- SHI, ZHENGUO; GEIKER, METTE RICA; LOTHENBACH, BARBARA; WEERD, KLAARTJE DE; GARZON, S.F.; ENEMARK-RASMUSSEN, KASPER; SKIBSTED, JØRGEN. " Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution". *Cement and Concrete Composites* 78 (2017) 73 e 83.
- SILVA, N, I, W, J, R; CHIES f., ZWONOK O, Uso de Cinzas de Carvão na Construção Civil, I Encontro Nacional Sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, Anais, Canela – RS, p, 15-20, 1997,

SILVANI, C., Influência da temperatura na cura da mistura areia- cinza volante-cal, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2013,

SINGH, S.P., AND PANI, A. (2014). "Evaluation of lime stabilized fly ash as a highway material." International Journal of Environmental Research and Development. ISSN 2249-3131 Volume 4, Number 4 (2014), pp. 281-286.

SWAINE, D.J. (2000). "Why trace elements are important." Fuel Processing Technology, v.65-66, p. 21-33.

TALERO, R., TRUSILEWICZ, L., DELGADO, A., PEDRAJAS, C., LANNEGRAND, R., RAHHAL, V., MEJÍA, R., DELVASTO, S., RAMÍREZ, F.A. (2011). "Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement". Construction and Building Materials 25, 2370–2380.

THOMÉ, A., Estudo do Comportamento de um Solo Mole Tratado com Cal, Visando seu Uso em Fundações Superficiais, 1994, 149p, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,

TRB - TRANSPORTATION RESEARCH BOARD, Lime Stabilization, reactions, properties, design and construction, Washington: TRB, 1987, 58p, (State of the art report, 5),

U. S. Army Corps of Engineers (COE), (2004), "Soil stabilization for pavements," TM 5-822-14/AFJMAN 32/1019, (http://www.wbdg.org/ccb/DOD/UFC/ufc_3_250_11.pdf) (Maio, 2016),

UBBRIACO, P.; CALABRESE, D, Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste, *ThermochimicaActa*, v, 321, p, 143 – 150, 1998,

UNFPA - UNITED NATIONS POPULATION FUND, Delivering in a World of 7 Billion, 2011, Annual Report,

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. (1996). "Acid digestion of sludges, solids and soils." USEPA 3050B, In SW-846 Pt. Office of Solid and Hazardous Wastes, USEPA, Cincinnati, OH.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. (2009a) "National primary drinking water regulations." Office of Ground Water and Drinking Water.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. (2009a) "National primary drinking water regulations." Office of Ground Water and Drinking Water.

WANG, K,S,, WU, H, Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, V, B136, p, 482-501, 2006,

WCA (World Coal Association) (2011) Coal Statistics, Available at: <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/> (accessed March 2014),

WCED, World Commission on Environment and Development, Our Common Future, Oxford and New York: Oxford University Press, 1987,

World Health Organization (WHO). (2011). “Guidelines for drinking-water quality.” World Health Organization, 20 Avenue Appia, 1211 Geneva 27, Switzerland. Fourth Edition.

ZWONOK, O.; CHIES, F, Projeto CICASOL – pavimentos de solos estabilizados com cinza volante e cal, Cientec, Fundação de Ciência e Tecnologia, Publicação interna, Porto Alegre, 1989,