

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

Estudo Preliminar da Viabilidade do Aproveitamento da Cinza  
proveniente de Filtro Multiciclone pela Combustão de Lenha de  
Eucalipto em Caldeira Fumotubular como Adição ao Concreto

Nei Ricardo Vaske

Porto Alegre  
2012

**Nei Ricardo Vaske**

**ESTUDO PRELIMINAR DA VIABILIDADE DO  
APROVEITAMENTO DA CINZA PROVENIENTE DE FILTRO  
MULTICICLONE PELA COMBUSTÃO DE LENHA DE  
EUCALIPTO EM CALDEIRA FUMOTUBULAR COMO ADIÇÃO  
AO CONCRETO**

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.

Porto Alegre

2012

**NEI RICARDO VASKE**

**Estudo Preliminar da Viabilidade do Aproveitamento da Cinza  
proveniente de Filtro Multiciclone pela Combustão de Lenha de  
Eucalipto em Caldeira Fumotubular como Adição ao Concreto**

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Concentração Construção, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 24 de outubro de 2012.

Prof<sup>ª</sup>. Ângela Borges Masuero  
Dr<sup>ª</sup>. pela UFRGS  
Orientadora

Prof<sup>ª</sup>. Denise Carpena Coitinho Dal Molin  
Dr<sup>ª</sup> pela USP  
Orientadora

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho  
Dr. pela Univ. of Leeds  
Coordenador do PPGEC/UFRGS

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Nilo Cesar Consoli (UFRGS)  
PhD pela Concordia University

Prof<sup>ª</sup>. Carla Schwengber ten Caten (UFRGS)  
Dr<sup>ª</sup>. pela UFRGS

Prof. André Luiz Bortolacci Geyer (UFG)  
Dr. pela UFRGS



## O CIENTISTA

Comeu Adão o fruto da Árvore da Ciência e perdeu o Paraíso. E o Sábio disse: “acrescenta ciência e acrescentarás dor!...”. Contudo, nem se farta o olho de ver nem o pensamento de analisar. Porque também disse o Sábio: “Deus criou o mundo e entregou-o às disputas dos homens”

## AGRADECIMENTOS

Ao CAPES e CNPq pelo custeio da bolsa de estudo.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela Borges Masuero e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Carpena Coitinho Dal Molin, pela confiança, apoio e orientação prestados durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. João Ricardo Masuero e Prof<sup>o</sup> Dr. José Luis Duarte Ribeiro pelas valiosas observações no planejamento e análise estatística dos experimentos.

Ao Prof<sup>o</sup>. M. Sc. João Luiz Campagnolo, Prof<sup>o</sup>. M. Sc. Dario Klein e Prof<sup>o</sup>. Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho por propiciar parte da infraestrutura necessária para a execução de alguns ensaios.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Hélio Adão Greven pelas palavras de estímulo.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Carlos Perez Bergmann pelos inúmeros ensaios realizados pelo LACER.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Cláudio de Souza Kazmierczak e a Eng<sup>a</sup> M. Sc. Daiana Cristina Metz Arnold pelos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Aos Técnicos Eurípedes Martins Fontes, Edgar Wallace Pereira Lucas, Airton Luis Freitas e Gilmar Vieira dos Santos pela disposição e eficiência demonstrada.

A Lilliani Gaeversen Mazzali, Carmen Luiza Zanotta Rodrigues, Ana Luiza Azevedo Felix de Oliveira e aos acadêmicos de Engenharia Civil Camila Viviane Lopes, Marlon Augusto Longhi e Allan Baptista pela presteza e colaboração ao longo deste trabalho.

Ao Adm. Marcos Odorico Oderich e ao Eng. Cláudio Oderich, Diretores da Conservas Oderich S/A, pelo apoio recebido na realização deste trabalho.

“Não sei como aparecerei para o mundo. Para mim mesmo, me vejo como um garoto, brincando na praia, divertindo-se aqui e ali por achar uma pedra mais polida ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o grande oceano da verdade permanece desconhecido em minha frente”.

*Isaac Newton*

## RESUMO

VASKE, N. R. Estudo Preliminar da Viabilidade do Aproveitamento da Cinza Proveniente de Filtro Multiciclone pela Combustão de Lenha de Eucalipto em Caldeira Fumotubular como Adição ao Concreto. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A lenha é o principal combustível utilizado por diversos setores econômicos do estado e do país, gerando grande quantidade de cinza, sendo a maior parte descartada sem um mínimo controle, com risco de contaminação do solo e lençol freático, e parte dispersa na atmosfera poluindo o ar. Este trabalho teve por objetivo iniciar os estudos da viabilidade de utilização da cinza coletada em filtro multiciclone pela combustão de lenha de eucalipto em caldeira fumotubular para produção de vapor, visando sua incorporação ao concreto. O estudo compreendeu três fases experimentais. Na primeira foi realizada a caracterização da cinza através de ensaios químico, físico, mineralógico, microestrutural e impacto ambiental, concluindo-se que o resíduo indicava seu uso no concreto como fíler. Realizou-se um estudo estatístico com o teor de CaO e o diâmetro médio, concluindo-se que estas variáveis ocorrem de forma estável ao longo do processo de produção. Numa segunda fase estudou-se os efeitos da adição da cinza em teores de adição de 0%, 15%, 30% e 45% nos ensaios de temperatura de hidratação do cimento em pastas e nos ensaios de resistência à compressão e absorção por capilaridade e aspecto econômico em concretos com valores de m de 6,0, 7,5 e 9,0. Pela avaliação dos resultados o teor de adição de 15% e m=7,5 se apresentaram como os que melhor otimizaram as propriedades estudadas nas pastas e concretos ensaiados. Numa fase final realizou-se ensaios complementares em pastas, argamassas e concretos com teor de adição de 15% de cinza e m=7,5. Os resultados mostraram que a cinza de lenha de eucalipto pode ser utilizada como adição ao concreto, com efeito predominante de fíler, em percentual de 15%, trazendo benefícios econômicos, técnicos e ambientais.

**Palavras chave:** concreto; cinza de Eucalipto; resistência mecânica; durabilidade.

## ABSTRACT

VASKE, N. R. Estudo Preliminar da Viabilidade do Aproveitamento da Cinza Proveniente de Filtro Multiciclone pela Combustão de Lenha de Eucalipto em Caldeira Fumotubular como Adição ao Concreto. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Firewood is the main fuel used by various economic sectors of the state and the country, generating large amounts of ash, with most being discarded without a minimum control with risk of contamination of soil and groundwater, and partly dispersed in the atmosphere polluting the air. This study aimed to initiate studies of the feasibility of using the ash collected in the filter multicyclone wood-burning eucalyptus fumotubular boiler to produce steam, for their incorporation into the concrete. The study involved three phases. On the first characterization was carried out by testing the ash chemical, physical, mineralogical, microstructural and environmental impact, concluding that the residue indicated its use as filler in concrete. We performed a statistical analysis with the CaO content and the average diameter, ending up those variables that occur in a stable manner over manufacturing process. A second step we studied the effects of adding the ash levels of addition of 0%, 15%, 30% and 45% in the assays temperature of hydration of the cement pastes and the resistance of the compression and absorption by capillarity and in economics with specific values of  $m$  of 6,0, 7,5 and 9,0. For the evaluation of the results the addition content of 15% and  $m = 7,5$  are presented as ones that best optimized properties studied in specific folders and tested. In a final stage took place in testing pastes, mortars and concretes with addition content of 15% ash and  $m = 7,5$ . The results showed that ash firewood eucalyptus can be used as an addition to concrete, with predominant effect of fillers, a percentage of 15%, bringing economic, technical and environmental.

**Keywords:** concrete, ash Eucalyptus; mechanical strength, durability



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA .....	24
1.2 OBJETIVO DA PESQUISA.....	24
1.3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	25
1.4 ESTRUTURAÇÃO DA PESQUISA.....	25
<b>2 ADIÇÕES MINERAIS EM CONCRETO .....</b>	<b>28</b>
2.1 ESTRUTURA DO CONCRETO.....	28
2.1.1 A fase agregado .....	29
2.1.2 A pasta endurecida.....	29
2.1.2.1 Sólidos na pasta de cimento hidratado .....	30
2.1.2.2 Vazios na pasta endurecida.....	30
2.1.2.3 Água na pasta endurecida .....	31
2.1.2.4 Resistência na pasta endurecida .....	32
2.1.2.5 Estabilidade dimensional da pasta endurecida .....	33
2.1.2.6 Durabilidade. ....	33
2.1.3 A zona de transição do concreto.....	34
2.1.3.1 Resistência da zona de transição .....	34
2.1.3.2 Influência da zona de transição nas propriedades do concreto.....	35
2.2 ADIÇÕES MINERAIS .....	37
2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ADIÇÕES .....	39
2.4 ADIÇÕES DE CINZAS DE BIOMASSA.....	42
2.4.1 Cinza de casca de arroz.....	44
2.4.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar.....	50

2.4.3 Cinza da casca da castanha do caju .....	54
2.4.4 Cinza da casca da castanha-do-Pará .....	55
2.4.5 Cinza dos resíduos do dendzeiro.....	56
2.5 CONSIDERAÇÕES.....	59
<b>3 PROGRAMA EXPERIMENTAL – 1ª PARTE - CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE LENHA DE EUCALIPTO .....</b>	<b>62</b>
3.1 AMOSTRAGEM .....	63
3.1.1 Procedência.....	63
3.1.2 Quantidade disponível .....	65
3.1.3 Coleta.....	66
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	69
3.2.1 Caracterização química.....	69
3.2.1.1 Óxidos.....	70
3.2.1.2 Óxido de cálcio livre .....	74
3.2.1.3 pH.....	75
3.2.1.4 Teor de umidade .....	75
3.2.1.5 Perda ao fogo .....	75
3.2.2 Caracterização física .....	75
3.2.2.1 Distribuição granulométrica .....	76
3.2.2.2 Massa específica.....	77
3.2.2.3 Superfície específica.....	77
3.2.2.4 Índice de atividade pozolânica .....	77
3.2.3 Caracterização mineralógica.....	78
3.2.3.1 Difractometria de raios X.....	78
3.2.4 Caracterização microestrutural .....	79
3.2.5 Caracterização ambiental.....	81
3.2.5.1 Ensaio de lixiviação da cinza .....	82
3.2.5.2 Ensaio de solubilização da cinza .....	83

3.2.5.3 Classificação do resíduo .....	86
3.2.6 Considerações sobre a caracterização da amostra .....	87
<b>3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE INTERESSE CaO E</b>	
<b>DIÂMETRO .....</b>	<b>90</b>
3.3.1 Outliers.....	90
3.3.1.1 Teste de Grubbs .....	91
3.3.2 Aleatoriedade e independência das observações .....	91
3.3.2.1 Gráfico dos valores das variáveis contra ordem de coleta das observações.....	91
3.3.2.2 Teste de seqüências de Wald – Wolfowitz.....	91
3.3.3 Normalidade das observações.....	92
3.3.3.1 Gráfico de probabilidade normal.....	92
3.3.3.2 Testes analíticos.....	92
3.3.4 Estimativa de parâmetros.....	93
3.3.4.1 Intervalo de confiança da média.....	93
3.3.4.2 Intervalo de confiança da variância .....	94
3.3.5 Correlação entre CaO e $\emptyset$ .....	94
3.3.5.1 Correlação de Pearson .....	95
3.3.5.2 Teste de hipótese para o coeficiente de correlação.....	95
3.3.6 Análise de variância entre os dias da semana e semanas .....	95
3.3.7 Verificação da adequação do modelo de análise de variância – análise de	
resíduos .....	96
3.3.8 Gráficos de controle de Shewhart.....	99
3.3.9 Conclusões do estudo estatístico .....	103
<b>4 PROGRAMA EXPERIMENTAL – 2ª PARTE – ADIÇÃO DE CINZA</b>	
<b>DE LENHA AO CONCRETO COMO FÍLER – ENSAIOS</b>	
<b>PRELIMINARES.....</b>	<b>106</b>
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	107
4.1.1 Cimento.....	107
4.1.2 Agregado miúdo .....	111

4.1.3 Agregado graúdo.....	111
4.1.4 Cinza .....	112
4.1.5 Água.....	112
<b>4.2 ENSAIOS REALIZADOS.....</b>	<b>112</b>
4.2.1 Ensaios em pasta de cimento .....	113
4.2.1.1 Água da pasta de consistência normal.....	113
4.2.1.2 Temperatura de hidratação de pastas com adição de cinzas.....	113
4.2.2 Ensaios em concreto endurecido .....	118
4.2.2.1 Determinação dos traços.....	119
4.2.2.2 Produção dos concretos .....	124
4.2.2.3 Consumo de materiais dos traços do concreto.....	126
4.2.2.4 Amostragem de concreto fresco .....	126
4.2.2.5 Moldagem e cura dos corpos-de-prova .....	127
4.2.2.6 Preparação das bases dos corpos-de-prova para ensaio de compressão.....	128
4.2.2.7 Ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos .....	129
4.2.2.8 Determinação da absorção de água por capilaridade.....	130
<b>4.3 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>132</b>
4.3.1 Ensaios em pasta de cimento .....	132
4.3.1.1 Água da pasta de consistência normal.....	132
4.3.1.2 Temperatura de hidratação de pastas com adição de cinzas.....	132
4.3.2 Ensaios em concreto endurecido .....	137
4.3.2.1 Ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos .....	138
4.3.2.2 Determinação da absorção de água por capilaridade.....	153
4.3.2.3 Aspecto econômico da adição de cinza nos concretos .....	165
<b>4.3 CONSIDERAÇÕES.....</b>	<b>170</b>
<b>5 PROGRAMA EXPERIMENTAL – 3ª PARTE – ADIÇÃO DE CINZA DE LENHA AO CONCRETO – ENSAIOS COMPLEMENTARES.....</b>	<b>176</b>
<b>5.1 ENSAIOS REALIZADOS.....</b>	<b>177</b>

5.1.1	Ensaio em pasta de cimento.....	177
5.1.1.1	Temperatura de hidratação das pastas .....	177
5.1.2	Ensaio em argamassa de cimento e areia .....	177
5.1.2.1	Ensaio acelerado das barras de argamassa .....	177
5.1.3	Ensaio em concreto endurecido .....	180
5.1.3.1	Resistência à compressão .....	181
5.1.3.2	Resistência à tração por compressão diametral .....	182
5.1.3.3	Módulo de deformação tangente inicial .....	183
5.1.3.4	Desgaste à abrasão.....	184
5.1.3.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	186
5.1.3.6	Retração por secagem livre.....	188
5.1.3.7	Ensaio de solubilização do concreto.....	191
5.2	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>192</b>
5.2.1	Ensaio em pasta de cimento .....	192
5.2.1.1	Temperatura de hidratação das pastas .....	192
5.2.2	Ensaio em argamassa de cimento e areia .....	194
5.2.2.1	Ensaio acelerado das barras de argamassa .....	194
5.2.3	Ensaio em concreto endurecido .....	196
5.2.3.1	Resistência à compressão .....	196
5.2.3.2	Resistência à tração por compressão diametral .....	198
5.2.3.3	Módulo de deformação .....	200
5.2.3.4	Desgaste à abrasão.....	201
5.2.3.5	Porosimetria ao mercúrio.....	203
5.2.3.6	Ensaio de retração por secagem .....	207
5.2.3.7	Ensaio de solubilização do concreto.....	210
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>214</b>
6.1	QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DA CINZA .....	214
6.2	QUANTO AOS ENSAIOS PRELIMINARES.....	216
6.3	QUANTO AOS ENSAIOS COMPLEMENTARES.....	217

6.4 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	220
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>223</b>
<b>APÊNDICE A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE INTERESSE DA CINZA.....</b>	<b>238</b>
<b>APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES <math>K_1</math>, <math>K_2</math>, <math>K_3</math>, <math>K_4</math>, <math>K_5</math> E <math>K_6</math>.....</b>	<b>324</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exigências químicas e físicas dos materiais pozolânicos.....	40
Tabela 2 – Classificação das adições minerais para o concreto. ....	41
Tabela 3 – Teores individuais e médios em % dos compostos químicos das 42 amostras de cinza de lenha de eucalipto analisadas. ....	71
Tabela 4 – Distribuição granulométrica da cinza ( $\mu\text{m}$ ).....	76
Tabela 5 – Extrato lixiviado da cinza de lenha de eucalipto e limite máximo preconizado pela NBR 10004. ....	83
Tabela 6 - Resultados do ensaio de solubilização da cinza de lenha de eucalipto.....	84
Tabela 7 – Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto.....	85
Tabela 8 – Valores limites normatizados de cloretos. ....	85
Tabela 9 – Teor máximo de cinza por $\text{m}^3$ de concreto. ....	86
Tabela 10 – Testes de normalidade para o % de CaO das cinzas.....	93
Tabela 11 – Testes de normalidade para o $\emptyset$ das cinzas.....	93
Tabela 12 – Análise de variância para o % de CaO. ....	95
Tabela 13 – Análise de variância para o $\emptyset$ . ....	96
Tabela 14 – Testes de homocedasticidade dos resíduos da semana do % de CaO. ....	97
Tabela 15 – Testes de homocedasticidade dos resíduos dos dias da semana do % de CaO....	97
Tabela 16 - Testes de homocedasticidade dos resíduos da semana do $\emptyset$ . ....	97
Tabela 17 - Testes de homocedasticidade dos resíduos dos dias da semana do $\emptyset$ .....	98
Tabela 18 - Testes de normalidade para os resíduos do % de CaO das cinzas.....	98
Tabela 19 - Testes de normalidade para os resíduos do $\emptyset$ das cinzas.....	99
Tabela 20– Características químicas do cimento CP IV – 32.....	108
Tabela 21 – Características físicas do cimento CP IV – 32.....	109
Tabela 22 - Características mecânicas do cimento CP IV – 32. ....	109
Tabela 23 – Características químicas do cimento CP I – 32. ....	110
Tabela 24 – Características físicas do cimento CP I – 32. ....	110
Tabela 25 – Características mecânicas do cimento CP I – 32. ....	110
Tabela 26 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo. ....	111
Tabela 27 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo.....	112
Tabela 28– Traços e quantitativos dos concretos. ....	120
Tabela 29 – Ordem de execução dos traços de concreto. ....	124
Tabela 30 – Consumos de materiais. ....	126

Tabela 31 - Volume de pasta do traço de referência. ....	134
Tabela 32 – Volume das misturas com adição de cinza. ....	135
Tabela 33 – Massas dos materiais proporcionais ao volume da pasta de referência. ....	135
Tabela 34 – Compensações de volume. ....	135
Tabela 35 – Incremento de área superficial pela substituição de cimento por cinza. ....	136
Tabela 36 – Resultados de resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:6,0 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição aos 28 dias. ....	138
Tabela 37 - Resultados de resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição aos 28 dias. ....	139
Tabela 38 - Resultados de resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:9,0 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição aos 28 dias. ....	140
Tabela 39 – Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço, % de adição e interação na resistência à compressão dos concretos com cinza. ....	141
Tabela 40 – Resistências à compressão obtidas pelas equações de regressão. ....	148
Tabela 41 - Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço e % de adição na resistência à compressão dos concretos com cinza. ....	150
Tabela 42 – Resistências à compressão médias do fator m. ....	151
Tabela 43 - Resistências à compressão médias do fator % de adição. ....	152
Tabela 44 - Resultados de absorção de concretos com cinza de traço 1:6,0 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição. ....	153
Tabela 45 - Resultados de absorção de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição. ....	154
Tabela 46 - Resultados de absorção de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição. ....	155
Tabela 47 - Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço, % de adição e interação na absorção dos concretos com cinza. ....	156
Tabela 48 – Valores das absorções obtidas pelas equações de regressão. ....	161
Tabela 49 - Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço e % de adição na absorção dos concretos com cinza. ....	163
Tabela 50 – Absorções médias do fator m. ....	163
Tabela 51 - Absorções médias do fator % de adição. ....	164
Tabela 52 – Consumo de cimento x resistência x % de adição. ....	167
Tabela 53 – Valores para composição dos concretos. ....	168
Tabela 54 – Custo de materiais por m <sup>3</sup> dos concretos com diferentes teores de adição. ....	169



Tabela 55 - Frações granulométricas requeridas para o ensaio da NBR 15577-4/2008. ....	178
Tabela 56 – Comparação entre expansões médias por idade e % de adição de cinza. ....	195
Tabela 57 Resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e15% de adição aos 28 dias. ....	196
Tabela 58 - Resistência à tração por compressão diametral de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e15% de adição aos 28 dias. ....	198
Tabela 59 - Resultados do módulo de deformação dos concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e15% de adição aos 28 dias. ....	200
Tabela 60 - Resultados do desgaste à abrasão dos concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e15% de adição aos 28 dias. ....	202
Tabela 61 - % de volume por intervalos de diâmetro de poros.....	205
Tabela 62 - % de volume intrudido em poros de diâmetro menor de 0,05 µm e acima de 0,05 µm. ....	206
Tabela 63 - Comparação entre retrações médias por idade e % de adição de cinza .....	209
Tabela 64 - Resultados dos ensaios de solubilização dos concretos com 0% e 15% de adição de cinza.....	210

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da 1ª parte do programa experimental. ....	62
Figura 2 – Lenha de Eucalipto em tora. ....	63
Figura 3 – Caldeira fumotubular do CHSC. ....	64
Figura 4 – Detalhe da caldeira em operação. ....	64
Figura 5 – Filtro multiciclone. ....	65
Figura 6 – Amostra da cinza resultante da queima de lenha de eucalipto. ....	67
Figura 7 – Teores médios percentuais dos compostos químicos presentes na cinza de lenha de eucalipto. ....	73
Figura 8 - Percentual de cinza de lenha de eucalipto por faixa de diâmetros. ....	77
Figura 9 – Difratoograma de raios X da cinza de lenha de eucalipto. ....	79
Figura 10 - Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários - de uma amostra de cinza. Ampliação: 250 vezes. ....	80
Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários - de uma amostra de cinza. Ampliação: 2500 vezes. ....	80
Figura 12 - Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários - de uma amostra de cinza. Ampliação: 10000 vezes. ....	81
Figura 13 - Gráfico de controle para medidas individuais do % de CaO das cinzas. ....	101
Figura 14 – Gráfico de controle para a amplitude móvel do % de CaO das cinzas. ....	101
Figura 15 – Gráfico de controle para medidas individuais do Ø das cinzas. ....	102
Figura 16 – Gráfico de controle para a amplitude móvel do Ø. ....	102
Figura 17 – Fluxograma da 2ª parte do programa experimental. ....	106
Figura 18 - Percentual de cimento por faixa de diâmetros. ....	108
Figura 19 – Garrafa de Langavant. ....	115
Figura 20 – Interior da Garrafa de Langavant. ....	115
Figura 21 – Recipiente metálico para o ensaio de temperatura de hidratação de pastas com diferentes teores de adição de cinzas. ....	116
Figura 22 – Termopar Minipa/MTK-02. ....	117
Figura 23 – Dispositivo de aquisição de dados. ....	118
Figura 24 – Propriedades avaliadas nos concretos endurecidos – ensaios preliminares. ....	119
Figura 25 – Ensaio de corpo-de-prova à compressão. ....	130
Figura 26 – Ensaio dos corpos-de-prova à absorção. ....	131

Figura 27 – Temperatura de hidratação da pasta de cimento de referência (0% de adição) e das pastas com adição de 15%, 30% e 45% de cinza em relação à massa de cimento, ao longo do tempo. ....	133
Figura 28 – Influência do teor de cinza na relação água/cimento de concretos em função do % de adição por traço aos 28 dias de idade. ....	137
Figura 29 – Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:6,0 com adição de cinza. ....	139
Figura 30 - Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza. ....	140
Figura 31 - Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:9,0 com adição de cinza. ....	141
Figura 32 – Efeito isolado do traço na resistência à compressão dos concretos.....	142
Figura 33 - Efeito isolado do % de adição na resistência à compressão dos concretos. ....	143
Figura 34 – Efeito da interação entre o % de adição e o traço na resistência à compressão dos concretos.....	144
Figura 35 – Diagrama de dosagem dos traços estudados.....	145
Figura 36 – Curvas de Abrams para os concretos com diferentes teores de cinza na idade de 28 dias. ....	146
Figura 37 – Curva de Lyse para os concretos na idade de 28 dias. ....	147
Figura 38 – Resistências à compressão em função do % de adição e por traço. ....	148
Figura 39 – Resistências em função do % de adição x m. ....	150
Figura 40 - Comparação das resistências médias dos níveis do fator m. ....	152
Figura 41 – Comparação das resistências médias dos níveis do fator % de adição. ....	153
Figura 42 – Absorção dos concretos de traço 1:6,0 com adição de cinza. ....	154
Figura 43 - Absorção dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza. ....	155
Figura 44 - Absorção dos concretos de traço 1:9,0 com adição de cinza. ....	156
Figura 45 - Efeito isolado do traço na absorção dos concretos aos 28 dias. ....	157
Figura 46 - Efeito do % de adição na absorção dos concretos.....	158
Figura 47 - Efeito da interação entre o traço e o % de adição na absorção dos concretos. ...	159
Figura 48 – Gráfico absorção x a/c.....	160
Figura 49 - Absorção em função do % de adição por traço. ....	161
Figura 50 – Absorção em função do % de adição x m. ....	162
Figura 51 - Comparação das absorções médias dos níveis do fator m.....	164
Figura 52 - Comparação das absorções médias dos níveis do fator % de adição. ....	165

Figura 53 – Curvas de Molinari. ....	166
Figura 54 - Custos relativos dos concretos com diferentes teores de adição de cinza para diferentes níveis de resistência à compressão. ....	170
Figura 55 - Fluxograma da 3ª parte do programa experimental. ....	176
Figura 56 - Corpos-de-prova imersos em solução alcalina. ....	180
Figura 57 – Ensaios complementares: Propriedades avaliadas nos concretos endurecidos de traço 1:7,5 com e sem adição de cinza. ....	181
Figura 58 – Ensaio de corpo-de-prova à tração por compressão diametral. ....	182
Figura 59 – Representação esquemática do módulo de elasticidade ou módulo de deformação tangente inicial. ....	183
Figura 60 – Ensaio de corpo-de-prova para determinação do módulo de deformação tangente inicial. ....	184
Figura 61 – Vista geral do corpo-de-prova preparado para ensaio de abrasão. ....	185
Figura 62 – Equipamento utilizado para ensaio do corpo-de-prova à abrasão. ....	186
Figura 63 – Serra de precisão microprocessada. ....	187
Figura 64 – Porosímetro a mercúrio microprocessado. ....	188
Figura 65 – Base comparadora com extensômetro e barra padrão. ....	190
Figura 66 – Prismas apoiados em grelhas em sala climatizada. ....	191
Figura 67 - Temperatura de hidratação da pasta de cimento de referência (0% de adição) e da pasta com adição de 15% de cinza em relação à massa de cimento, ao longo do tempo. ....	193
Figura 68 – Influência da adição de cinza na expansão média das barras de argamassa ao longo da idade. ....	194
Figura 69 - Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza. ....	197
Figura 70 - Resistência à tração por compressão diametral, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza. ....	198
Figura 71 - Módulo de deformação, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza. ....	201
Figura 72 – Desgaste por abrasão, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de 15% de cinza. ....	202
Figura 73 - Volume de mercúrio intrudido acumulado em função do diâmetro dos poros. ....	203
Figura 74 – Volume de mercúrio intrudido em função do diâmetro dos poros. ....	204
Figura 75 – Porosimetria ao mercúrio - % de volume intrudido. ....	205

Figura 76 – Resultados médios de retração por secagem dos prismas ao longo do tempo após 28 dias submersos em água saturada de cal. ....	208
Figura 77 – Parâmetros que ultrapassaram os limites máximos permitidos de acordo com a NBR 10006. ....	211

## **CAPÍTULO 1**

# 1 INTRODUÇÃO

Uma análise da evolução do Balanço Energético Nacional (BEN/2012) do Ministério de Minas e Energia demonstrou que, entre 1970 e 2011, o consumo médio anual de lenha no Brasil foi da ordem de 91,04 milhões de toneladas, representando em torno de 28,22 milhões de toneladas equivalentes em petróleo (tep), o que demonstra a existência de um mercado cativo para uso energético da madeira.

Paralelamente ao consumo da lenha como fonte energética, há a produção de cinza da ordem de 3% (BORLINI et al., 2005), sendo a maior parte recolhida periodicamente do próprio local da queima e geralmente depositada sem cuidados, podendo causar danos ao meio ambiente e considerada como um resíduo sem valor, e o restante, de distribuição granulométrica mais fina, sendo suspensa pelos gases da combustão e dispersa na atmosfera, contribuindo para a poluição ambiental.

Considerando o último dado disponível pelo BEN, ano de 2012 (ano base 2011), onde o consumo nacional de lenha foi de 84,95 milhões de toneladas, e para uma geração de cinzas de 3%, tem-se 2,55 milhões de toneladas de cinzas geradas, representando uma quantidade considerável de resíduo.

Este mesmo balanço demonstra que a lenha é usada pelos mais diversos segmentos como na geração elétrica, consumo residencial, setor comercial, setor agropecuário, produção de cimento, ferro-liga e outros metais, indústria química, produção de alimentos e bebidas (conservas, doces, padarias), indústria têxtil, produção de papel e celulose, cerâmica (olarias) e outros (clubes, hotéis, hospitais, quartéis).

Cinzas constituem um tipo de resíduo, podendo conter inclusive metais, que pode causar poluição do ar e ser responsável por graves problemas respiratórios na população atingida. Uma alternativa tecnológica para reduzir o impacto ambiental causado pela liberação indiscriminada de resíduos, particularmente as cinzas, seria a sua incorporação em produtos da indústria da construção civil (BORLINI et al., 2005), onde a produção destes consome significativa quantidade de energia e matérias-primas não renováveis, gera extração de grande volume de minerais e causa significativo impacto ambiental.

## 1.1 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

A combustão de lenha gera milhares de toneladas de cinza, sendo a maior parte deste resíduo descartado sem um mínimo de controle, com risco de contaminação do solo e dos lençóis freáticos, e parte dispersa na atmosfera poluindo o ar.

Diversos setores da economia (geração elétrica, cimento, ferro-ligas e outros metais, química, papel e celulose, alimentos e bebidas, têxtil, agropecuário, etc.) utilizam lenha como fonte de energia, não havendo uma concentração geográfica do resíduo, mas sim uma distribuição por todas as regiões do país.

A escolha de se trabalhar com a cinza em adição ao concreto, é por ser este um dos principais materiais da indústria da construção, apresentando grande potencial para absorver outros materiais como aglomerante, como adição, como finos ou como agregados (SWAMI et al., 1986; MALHOTRA et al., 1987; MEHTA e MONTEIRO, 1984).

Considerando a quantidade e distribuição de cinza de lenha, aliada ao uso de outras cinzas já consagradas como adições minerais em concreto de cimento Portland como a cinza volante e a cinza de casca de arroz, torna-se importante a investigação deste resíduo de forma a verificar se o mesmo apresenta características pozolânicas e/ou cimentícias que, ao ser adicionado ao concreto, melhore suas propriedades, seja do ponto de vista de resistência mecânica e/ou durabilidade, caracterizando-se como uma adição mineral alternativa.

## 1.2 OBJETIVO DA PESQUISA

Como objetivo principal, a presente pesquisa procura avaliar a viabilidade técnica do uso da cinza proveniente de filtro multiciclone pela combustão de lenha de Eucalipto em caldeira para produção de vapor, como adição à massa de concreto de cimento Portland.

Como objetivos secundários tem-se:

- caracterizar a cinza do ponto de vista químico, físico, mineralógico, morfológico e ambiental;

- definir a melhor forma de utilização da cinza de lenha de Eucalipto, sob o ponto de vista de aproveitamento na construção civil, incorporada a massa de concreto;



- avaliar o desempenho de concretos com adição de cinza, do ponto de vista de propriedades relativas à resistência mecânica e à durabilidade;

- verificar a estabilidade das variáveis qualificadas como de interesse da cinza, proveniente do filtro multiciclone, produzida ao longo do tempo, gerada pelo processo de combustão de lenha.

### 1.3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A pesquisa se limitará ao estudo de cinza proveniente de filtro multiciclone da combustão de lenha de Eucalipto em caldeira para produção de vapor, sendo que outras espécies de árvores utilizadas para lenha não serão estudadas, como por exemplo, a Acácia Negra, comum no estado do Rio Grande do Sul e também amplamente empregada como fonte de energia, de forma que os resultados aqui apresentados não se estendem para outras espécies, processo de retirada por precipitação dos gases de exaustão e do grau de classificação das partículas pelo sistema de exaustão.

Salienta-se ainda que, apesar da condição de privilégio pelo ineditismo/originalidade do tipo de resíduo estudado, tal condição impõe limitações no sentido de não haver dados para comparação, sendo as conclusões apresentadas próprias aos dados obtidos dos concretos executados com os tipos, quantidades e características específicas de materiais sob as condições e técnicas de produção empregadas.

### 1.4 ESTRUTURAÇÃO DA PESQUISA

A pesquisa se desenvolverá em seis capítulos, sendo que o primeiro capítulo terá uma introdução, abordando a importância, objetivos, limitações e estruturação da pesquisa.

O capítulo 2 abordará a utilização de cinzas de biomassa como adição mineral na produção de concretos.

O capítulo 3 tratará da primeira parte do programa experimental onde se realizará a caracterização da cinza de lenha, desde a sua amostragem e análises químico, físico, mineralógico, microestrutural e impacto ambiental.

O capítulo 4 apresentará a segunda parte do programa experimental. A partir da caracterização anterior poderá ser selecionada a melhor forma de utilização do resíduo, seja como adição mineral de característica pozolânica, cimentícia ou pozolânica e cimentícia. Após a determinação dos percentuais de adições de cinza em massa com relação ao cimento e dos traços a serem adotados, serão realizados ensaios preliminares de temperatura de hidratação em pastas de cimento e resistência mecânica e durabilidade no concreto endurecido, através de ensaios de resistência à compressão e absorção por capilaridade.

O capítulo 5 apresentará uma terceira parte do programa experimental com a realização de ensaios complementares. Do resultado dos ensaios preliminares, será adotado o valor de m e % de adição de cinza que sugerem a melhor combinação destes dois fatores para o melhor desempenho do concreto, do ponto de vista de resistência mecânica e de durabilidade, para o restante dos ensaios propostos, sendo realizados os ensaios de temperatura de hidratação em pastas de cimento, reação álcali-agregado em barras de argamassa, resistência à compressão, resistência à tração, módulo de deformação tangente inicial, desgaste por abrasão, porosimetria ao mercúrio, retração ao ar livre e solubilização em concreto endurecido.

O capítulo 6 finalizará o trabalho com as conclusões e considerações finais a respeito da pesquisa realizada.

## **CAPÍTULO 2**

## 2 ADIÇÕES MINERAIS EM CONCRETO

Inicia-se o presente capítulo com uma breve recapitulação sobre algumas considerações sobre a estrutura do concreto de cimento Portland, descritas no subtítulo 2.1, baseada em (MEHTA & MONTEIRO, 1994 e NEVILLE, 1997)

### 2.1 ESTRUTURA DO CONCRETO

O tipo, a quantidade, o tamanho, a forma, e a distribuição das fases presentes em um sólido constituem a sua estrutura.

O concreto é um conglomerado artificial consistindo basicamente de um meio contínuo aglomerante formado por uma mistura de cimento hidráulico e água e os agregados miúdo e graúdo.

Este conglomerado possui uma estrutura que se considera formada por três constituintes – o agregado, a pasta, e a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento.

Em nível macroscópico o concreto pode ser considerado como um material bifásico, consistindo de partículas de agregado dispersas em uma matriz de cimento.

Já em nível microscópico, há uma terceira fase, a zona de transição.

A zona de transição representa a região interfacial entre o agregado graúdo e pasta. É uma camada delgada, tipicamente de 10 a 50  $\mu\text{m}$  de espessura ao redor do agregado graúdo, geralmente menos resistente do que os outros dois componentes principais do concreto, exercendo uma influência muito maior sobre o comportamento mecânico do concreto.

Cada uma das fases é de natureza multifásica. Cada partícula de agregado pode conter vários minerais, além de microfissuras e vazios. Analogamente, tanto a matriz de pasta como a zona de transição contém geralmente uma distribuição heterogênea, de diferentes tipos de e quantidades de fases sólidas, poros e microfissuras.

Diferentemente de outros materiais de engenharia, a estrutura do concreto não permanece estável, visto que dois constituintes da estrutura – a pasta e a zona de transição – estão sujeitas a modificações com o tempo, a umidade ambiente e temperatura.

### 2.1.1 A fase agregado

A fase agregado é predominantemente responsável pela massa unitária, módulo de elasticidade, e estabilidade dimensional do concreto. Estas propriedades do concreto dependem em larga extensão da densidade e resistência do agregado.

A composição química ou mineralógica das fases sólidas do agregado são comumente menos importantes do que características físicas tais como volume, tamanho, e distribuição dos poros.

Além da porosidade, a forma e a textura do agregado graúdo também afetam as propriedades do concreto.

Sendo geralmente mais resistente do que as duas outras fases do concreto, a fase agregado não tem influência direta sobre a resistência do concreto, exceto no caso de alguns agregados altamente porosos e fracos.

Quanto maior o tamanho do agregado no concreto e mais elevada a proporção de partículas chatas e alongadas, maior será a tendência do filme de água se acumular próximo à superfície do agregado, enfraquecendo assim a zona de transição pasta – agregado.

A água exsudada internamente tende a acumular-se na vizinhança de partículas de agregado grandes, alongadas e chatas. Nestas regiões, a zona de transição existente entre a pasta de cimento e o agregado tende a ser mais fraca e facilmente propensa à fissuração. Este fenômeno é responsável pela ruptura da aderência por cisalhamento na superfície da partícula do agregado.

### 2.1.2 A pasta endurecida

Nos sólidos, as heterogeneidades microestruturais podem levar a efeitos negativos sobre a resistência mecânica e outras propriedades mecânicas relacionadas a ela, porque estas propriedades são controladas pelos extremos microestruturais e não pela microestrutura média.

As partículas anidras de cimento tem tendência a se atraírem e formar flocos, os quais aprisionam grande quantidade da água de mistura. Obviamente, as variações locais na relação água – cimento são as principais fontes de evolução da estrutura porosa e heterogênea.

#### 2.1.2.1 Sólidos na pasta de cimento hidratado

O silicato de cálcio hidratado (C–S–H) constitui de 50 a 60 % do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratado e é, conseqüentemente, a mais importante na determinação das propriedades da pasta.

O material tem uma estrutura em camada com uma área específica elevada. A resistência do material é principalmente atribuída a forças de Van der Waals, sendo o tamanho dos poros do gel ou a distância sólido – sólido (espaço interlamelar) ao redor de 18 Å.

O hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) constitui 20 a 25 % do volume de sólidos na pasta hidratada.

Comparado ao C–S–H, o potencial de contribuição para a resistência devido a forças de Van der Waals é limitado, conseqüência de uma área específica consideravelmente menor.

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20 % do volume de sólidos na pasta endurecida e, conseqüentemente, desempenham um papel menor nas relações estrutura – propriedade.

Grãos de clínquer não hidratado podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

#### 2.1.2.2 Vazios na pasta endurecida

O espaço interlamelar no C–S–H é responsável por 28 % da porosidade capilar no C–S–H sólido. Este tamanho de vazio, 18 Å, é muito pequeno para ter um efeito desfavorável sobre a resistência e a permeabilidade da pasta.

Vazios capilares que representam o espaço não preenchido pelos componentes sólidos da pasta, possuindo forma irregular.

Estima-se que 1 cm<sup>3</sup> de cimento, após hidratação completa, requer ao redor de 2 cm<sup>3</sup> de espaço para acomodar os produtos de hidratação. Desse modo, a hidratação do cimento deve ser considerada como um processo durante o qual o espaço inicialmente ocupado pelo cimento e a água vai sendo gradativamente substituído pelo espaço preenchido pelos produtos de hidratação. O espaço não ocupado pelo cimento ou pelos produtos de hidratação consiste de vazios capilares, sendo o volume e o tamanho dos capilares determinado pela distância inicial entre as partículas de cimento anidro na pasta de cimento recém-misturada (isto é, relação água/cimento) e o grau de hidratação do cimento.

Em geral o volume de vazios capilares na pasta decresce com a diminuição da relação água/cimento ou com a idade crescente de hidratação.

Não é a porosidade total, mas a distribuição do tamanho dos poros que controla efetivamente a resistência, a permeabilidade, e as variações de volume em uma pasta de cimento endurecida.

Os poros grandes influenciam principalmente a resistência à compressão e a permeabilidade, enquanto poros pequenos influenciam mais a retração por secagem e a fluência.

O ar incorporado produz vazios geralmente esféricos podendo ser aprisionado na pasta fresca de cimento durante a operação de mistura. Tanto os vazios do ar aprisionado como do ar incorporado na pasta são muito maiores do que os vazios capilares, sendo capazes de afetar negativamente a sua resistência e impermeabilidade.

### 2.1.2.3 Água na pasta endurecida

A classificação da água em diversos tipos está baseada no grau de dificuldade ou de facilidade com a qual ela pode ser removida.

A água capilar é a água presente nos vazios maiores do que 50 Å. Pode ser descrita como o volume de água que está livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida.

É aconselhável dividir a água capilar em duas categorias: a água em vazios grandes, de diâmetro > 50 nm (0,05 µm), a qual pode ser considerada como água livre, uma

vez que a sua remoção não causa qualquer variação de volume e a água retida por tensão capilar em capilares pequenos (5 a 50 nm), cuja remoção pode causar a retração do sistema.

A água adsorvida é a água que está próxima à superfície do sólido; isto é, sob a influência de forças de atração, as moléculas de água são fisicamente adsorvidas na superfície dos sólidos na pasta.

Podem ser fisicamente retidas por pontes de hidrogênio até seis camadas moleculares de água (15 Å). Desde que as energias de ligação de moléculas individuais de água diminuem com a distância em relação à superfície do sólido, uma porção maior da água adsorvida pode ser perdida por secagem da pasta a 30 % de umidade relativa. A perda de água adsorvida é principalmente responsável pela retração da pasta na secagem.

A água interlamelar (água de gel) é a água associada à estrutura do C-S-H. Tem sido sugerido que uma camada monomolecular de água presente entre camadas de C-S-H está fortemente ligada por pontes de hidrogênio. A água interlamelar é perdida somente por secagem forte (isto é, abaixo de 11 % de umidade relativa). A estrutura do C-S-H retrai consideravelmente quando a água interlamelar é perdida.

A água quimicamente combinada é a água que é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento. Esta água não é perdida na secagem; é liberada somente quando os produtos hidratados são decompostos por aquecimento.

#### 2.1.2.4 Resistência na pasta endurecida

A fonte principal de resistência nos produtos sólidos da pasta é a existência de forças de atração de Van der Waals. A adesão entre duas superfícies sólidas pode ser atribuída a estas forças de natureza física, sendo o grau de ação aderente dependente da extensão e natureza das superfícies envolvidas.

Os pequenos cristais de silicato de cálcio hidratados, de sulfoaluminatos de cálcio hidratados, e de aluminatos de cálcio hidratados possuem área específica e capacidade de adesão elevadas. Estes produtos de hidratação do cimento Portland tendem a aderir fortemente, não somente uns aos outros, mas também a sólidos de área específica baixa, tais como o hidróxido de cálcio, grãos de clínquer anidro, e partículas de agregado miúdo e graúdo.



Em sólidos há uma relação inversa entre porosidade e resistência. A resistência está baseada na parte sólida de um material, conseqüentemente, os vazios são prejudiciais à resistência.

Na pasta, o espaço interlamelar interno da estrutura do C-S-H e os pequenos vazios que se acham sob a influência das forças de atração de Van der Waals não podem ser consideradas como prejudiciais à resistência, porque a concentração de tensões e ruptura subsequente sob a ação de carga começa nos grandes vazios capilares e nas microfissuras invariavelmente presentes.

A combinação de relação água/cimento e grau de hidratação determinam a porosidade da pasta de cimento hidratado. A porosidade e o inverso da porosidade (relação sólido/espaço) estão relacionados exponencialmente tanto à resistência como à permeabilidade do material.

#### 2.1.2.5 Estabilidade dimensional da pasta endurecida

A pasta saturada não é dimensionalmente estável. Enquanto mantida a 100 % de umidade relativa (UR), praticamente não ocorrerá variação dimensional. Quando exposta à umidade ambiente, que está normalmente muito abaixo de 100 %, o material começará a perder água e a retrair. Assim que a UR cai abaixo de 100 %, a água livre retida nas grandes cavidades (>50 nm) começa a ser evaporada para o ambiente. Como a água livre não está presa à estrutura dos produtos hidratados por ligações físico-químicas fortes, a sua perda não seria acompanhada de retração significativa.

Quando a maior parte da água livre foi perdida, prosseguindo a secagem, observa-se que uma perda adicional de água passa a resultar em retração considerável. Este fenômeno é atribuído principalmente à perda de água adsorvida e de água retida em pequenos capilares.

#### 2.1.2.6 Durabilidade.

O termo durabilidade de um material refere-se ao seu tempo de vida útil sob condições ambientais dadas.

A impermeabilidade do material e a estanqueidade da estrutura são os principais fatores determinantes de durabilidade.

A permeabilidade é definida como a facilidade com que um fluido pode escoar através de um sólido, sendo o tamanho e a continuidade dos poros na estrutura do sólido que determinam a sua impermeabilidade.

A relação água/cimento e o grau de hidratação determinam a porosidade capilar total, a qual diminui com o decréscimo da relação água/cimento ou aumento do grau de hidratação.

Em pastas de cimento endurecidas, o aumento na porosidade total, resultante de relações água/cimento crescentes, manifesta-se somente na forma de poros grandes. Esta observação tem grande significado quanto ao efeito da relação água/cimento sobre a resistência e a permeabilidade, ambas controladas pelos poros grandes.

As porosidades representadas pelo espaço interlamelar do C-S-H e pequenos capilares não contribuem para a permeabilidade da pasta. Ao contrário, com o aumento do grau de hidratação, embora haja um aumento considerável no volume de poros, devido ao espaço interlamelar do C-S-H e pequenos capilares, a permeabilidade é acentuadamente reduzida.

### 2.1.3 A zona de transição do concreto

A zona de transição existe entre as partículas grandes de agregado e a pasta. Embora constituída dos mesmos elementos que a pasta, a estrutura e as propriedades da zona de transição diferem das da matriz da pasta. Conseqüentemente é desejável tratar a zona de transição como uma fase distinta da estrutura do concreto.

#### 2.1.3.1 Resistência da zona de transição

Como no caso da pasta, a causa da adesão entre os produtos de hidratação e a partícula de agregado são as forças de Van der Waals, portanto, a resistência da zona de transição em qualquer ponto depende do volume e do tamanho dos vazios presentes.

Os cristais grandes de hidróxido de cálcio possuem menor capacidade de adesão, não somente pela área específica menor e forças de atração de Van der Waals correspondentemente mais fracas, mas também porque servem como pontos de clivagem preferencial, devido à sua estrutura orientada.

Além do grande volume de vazios capilares e de cristais orientados de hidróxido de cálcio, um importante fator responsável pela baixa resistência da zona de transição no concreto é a presença de microfissuras.

A quantidade de microfissuras depende de inúmeros parâmetros, incluindo a distribuição granulométrica e tamanho do agregado, teor de cimento, relação água/cimento, grau de adensamento do concreto fresco, condições de cura, umidade ambiente, e história térmica do concreto.

Uma mistura de concreto contendo agregado com má distribuição granulométrica é mais suscetível à segregação durante o adensamento, e assim, podem formar-se filmes espessos de água ao redor do agregado graúdo, especialmente embaixo da partícula. Em idênticas condições, quanto maior o tamanho do agregado, mais espesso será o filme de água. A zona de transição formada nestas condições será suscetível à fissuração quando sujeita à influência de tensões de tração induzidas por movimentos diferenciais entre o agregado e a pasta. Tais movimentos diferenciais surgem comumente tanto na secagem como no esfriamento do concreto.

Em outras palavras, o concreto tem microfissuras na zona de transição mesmo antes da estrutura ser carregada.

#### 2.1.3.2 Influência da zona de transição nas propriedades do concreto.

A zona de transição é considerada a fase de resistência limite do concreto, fazendo com que se rompa a um nível de tensão consideravelmente mais baixo do que a resistência dos dois constituintes principais.

Não sendo necessários níveis elevados de energia para estender as fissuras já existentes na zona de transição, até com tensões de 40 a 70 % da resistência última, já são obtidos maiores incrementos de deformação por unidade de força aplicada. Isto explica o fato de que os constituintes do concreto comumente permanecem elásticos até à fratura num ensaio de compressão uniaxial, enquanto o concreto mostra comportamento elasto-plástico.

A níveis de tensão maiores do que 70 % da resistência última, as concentrações de tensão nos poros grandes da matriz de argamassa tornam-se suficientemente grandes até iniciar novas fissuras.

Com tensões crescentes, essas novas fissuras da matriz propagam-se gradativamente até se unirem às fissuras originadas na zona de transição. O sistema de fissuras torna-se então contínuo e o material se rompe.

A estrutura da zona de transição, especialmente o volume de vazios e microfissuras presentes têm grande influência sobre a rigidez ou o módulo de elasticidade do concreto. No material composto, a zona de transição serve de ponte entre os dois constituintes, a argamassa matriz e as partículas de agregado graúdo. Mesmo nos casos em que os constituintes individuais têm rigidez elevada, a rigidez do material composto pode ser baixa por causa de pontes rompidas (vazios e microfissuras na zona de transição), as quais não permitem transferência de energia.

As características da zona de transição também influenciam a durabilidade do concreto. Os elementos em concreto armado e protendido rompem freqüentemente, devido à corrosão da armadura. A velocidade de corrosão do aço é enormemente influenciada pela permeabilidade do concreto. A existência de microfissuras na zona de transição na interface com a armadura e o agregado graúdo é a razão principal do concreto ser mais permeável do que a pasta ou a argamassa correspondente.

Como se pode observar, tanto na pasta endurecida como na zona de transição existem fatores que afetam tanto a resistência mecânica como a durabilidade do concreto.

Entender a microestrutura do concreto é fundamental no sentido que permite detectar pontos onde fatores intrínsecos comprometem o desempenho do material, proporcionando formas de intervenção, geralmente com a adição de novos elementos ao concreto na busca de melhorias das suas propriedades.

Adições minerais que atuem, seja através de efeito químico, como é o caso dos materiais pozolânicos ou efeito físico como é o caso dos fílers ou ambos os efeitos conjuntamente, que possam vir a melhorar as propriedades do concreto são alvos de diversas pesquisas tendo ainda um efeito mais relevante socialmente quando trata-se de adições consideradas resíduos onde a emissão ou o descarte de forma descontrolada acarreta degradação ambiental.

## 2.2 ADIÇÕES MINERAIS

Sendo impossível consumir qualquer material até sua aniquilação (lei da conservação da massa), isto implica diretamente na geração de resíduos em todas as atividades dos seres vivos, resíduos esses indesejáveis a quem os eliminou, mas que podem ser reincorporados ao meio-ambiente por meio de ciclos biogeoquímicos (BRAGA et al., 2002).

A conseqüência da produção ilimitada de resíduos foi a quebra do Ciclo da Transformação da Matéria, com a qual a natureza procedia a sua regeneração, surgindo o fenômeno da poluição nas suas diversas formas. Os resíduos sólidos e líquidos urbanos como lixo e resíduos de processos de tratamento de efluentes sanitários ou industriais passaram a ser, entre outros, agentes causadores da poluição nas grandes áreas urbanas (GEYER, 2001).

A reciclagem de resíduos agrícolas e industriais como material de construção civil é uma tendência que vem se consolidando em nível nacional. Uma série de fatores propicia esta prática. Por um lado tem-se o déficit habitacional existente no país bastante elevado, por outro o custo dos materiais tradicionais é alto para poderem ser empregados por uma grande parcela da população. Desta forma, o desenvolvimento de materiais alternativos de desempenho similar aos tradicionais ou de desempenho compatível ao seu uso com custo inferior e com a vantagem de dar uma destinação aos resíduos se mostra bastante atrativa (MASUERO et al., 1996).

As adições minerais mais comumente utilizadas na construção civil são resíduos originados em outras indústrias, que seriam descartados em grande quantidade em locais inapropriados, com risco de contaminação do solo e da água (DAL MOLIN, 2005).

Para MEHTA & AİTCIN (1990), a incorporação de resíduos e subprodutos industriais na forma de adições ao concreto pode conduzir a tantas vantagens técnicas que nenhum concreto deveria ser feito sem elas, a não ser que existam razões especiais para isto, sendo a microestrutura do concreto melhorada pelos seguintes mecanismos:

- presença de partículas finas das adições minerais, especialmente as pozolânicas, melhoram as propriedades reológicas do concreto fresco, como a coesão e a estabilidade;

- as partículas pozolânicas segmentam os canais de percolação da água na pasta de cimento com redução da exsudação e da segregação, que vêm a ser as primeiras causas da heterogeneidade nos concreto especialmente na zona de interface pasta/agregado;

- maior controle sobre a perda de abatimento o qual é indesejável quando do uso de aditivos superplastificantes, pois as adições geralmente aumentam o tempo de pega e reduzem a taxa de perda de abatimento no concreto fresco;

- por efeito físico, as partículas finas propiciam um maior empacotamento com o cimento, diminuindo o efeito parede da zona de transição.

MALHOTRA & MEHTA (1996) consideram os benefícios do uso de adições no cimento ou em concretos divididos em três categorias:

- benefícios de engenharia: a incorporação de partículas finas ao concreto tende a melhorar a trabalhabilidade e reduzir a quantidade de água para alcançar a consistência desejada, exceto com relação a materiais muito finos como a sílica ativa, com incremento de resistência, redução de permeabilidade e aumento da resistência a ataques químicos;

- benefícios econômicos: dos materiais constituintes do concreto, o cimento Portland é o mais caro e seu custo tem aumentado nos últimos anos em consequência do aumento do custo da energia para sua produção. Sendo as adições resíduos ou subprodutos industriais, ao se adicionar ao concreto, reduz-se a quantidade de cimento na mistura com conseqüente diminuição do custo do concreto;

- benefícios ecológicos: diversos resíduos ou subprodutos utilizados como adições aos cimentos e concretos contém em suas composições químicas substâncias poluentes, tóxicas e patogênicas podendo ser nocivos ao meio se não forem dispostos de uma forma segura. A indústria do cimento e concreto tornou-se uma das formas preferenciais para a disposição de resíduos e subprodutos, principalmente porque a maioria dos materiais contaminantes, como metais, podem ser seguramente incorporados na hidratação dos produtos do cimento. Outro ganho ambiental se dá pela diminuição da quantidade de cimento produzido, reduzindo-se a poluição e preservação de recursos naturais.

NEVILLE (1997) salienta também que um dos fatores para a incorporação de materiais de natureza orgânica, subprodutos ou rejeitos de processos industriais como adições ao concreto foi devido ao aumento brusco do custo de energia da década de 1970, pois o custo

da energia representa a principal parcela do custo de produção do cimento. Outro fator que incentivou o uso de adições ao concreto foi a preocupação ecológica com relação à abertura de cavas e pedreiras para obtenção de matérias primas necessárias à produção do cimento, disposição inadequada de diversos resíduos industriais, e diminuição de emissões de dióxido de carbono produzidos no processo de fabricação do cimento Portland.

### 2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ADIÇÕES

Conforme a NBR 12653 (ABNT, 1992), um material pozolânico é um material silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas, quando finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente formando compostos com propriedades cimentantes, sendo subdividida em:

- pozolanas naturais: materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (mais de 65% de  $\text{SiO}_2$ ) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica;
- pozolanas artificiais: materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica, entre as quais tem-se:
  - argilas calcinadas - materiais provenientes da calcinação de certas argilas submetidas à temperatura, em geral, entre  $500^\circ$  e  $900^\circ$ , de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio;
  - cinzas volantes - resíduos finamente divididos que resultam da combustão de carvão mineral pulverizado ou granulado com atividade pozolânica;
  - outros materiais - materiais não-tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais e rejeito de carvão mineral.

A NBR 12653 (ABNT, 1992) também apresenta uma classificação geral para os materiais pozolânicos condicionada à conformidade de exigências químicas e físicas conforme apresentada na tabela 1, dividida em três classes:

- classe N: pozolanas naturais e artificiais que obedeçam aos requisitos aplicáveis por esta norma;

- classe C: cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas que obedece aos requisitos aplicáveis por esta norma;
- classe E: qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores, conforme estabelecido por esta norma.

Tabela 1 – Exigências químicas e físicas dos materiais pozolânicos.

Propriedades	classes de material pozolânico		
	N	C	E
<b>exigências químicas</b>			
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % mín.	70	70	50
SO <sub>3</sub> , % máx.	4	5	5
teor de umidade, % máx.	3	3	3
perda ao fogo, % máx.	10	6	6
álcalis disponíveis em Na <sub>2</sub> O, % máx.	1,5	1,5	1,5
<b>exigências físicas</b>			
material retido na peneira 45 µm, % máx.	34	34	34
índice de atividade pozolânica:			
• com cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % mín.	75	75	75
• com a cal aos 7 dias, em MPa	6	6	6
• água requerida, % máx.	115	110	105

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 1992)

Com relação ainda a NBR 12653 (ABNT, 1992), MALHOTRA E MEHTA (1996) tecem algumas críticas como:

- a exigência mínima de 70% de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresenta relação direta com as propriedades do material;
- dá a entender que os materiais se encontram numa forma amorfa, o que nem sempre ocorre;
- não contempla os materiais com propriedades cimentantes ou cimentantes e pozolânicas, não considerando o efeito benéfico gerado pela existência de maiores teores de óxido de cálcio.

Conforme MEHTA & MONTEIRO (1994), algumas adições são pozolânicas, outras são cimentantes enquanto outras são tanto cimentantes como pozolânicas. Uma



classificação das adições de acordo com suas características pozolânicas e/ou cimentantes é apresentada na tabela 2, sendo divididas em dois grupos:

- materiais naturais: materiais que tenham sido processados com o único propósito de produzir uma pozolana. O processamento consiste usualmente de britagem, moagem, classificação por tamanho e em alguns casos podem também incluir ativação. Entre os principais materiais naturais utilizados tem-se as terras diatomáceas, vidros vulcânicos, tufos vulcânicos, argilas ou folhelhos calcinados;
- subprodutos: materiais que não são produtos primários de suas respectivas indústrias produtoras, podendo requerer ou não algum tipo de processamento qualquer antes do emprego como adições minerais. Entre os principais subprodutos, pode-se citar a cinza volante, a escória de alto forno, a sílica ativa, a cinza de casca de arroz e o metacaulin, podendo também ser encontrado de forma natural.

Tabela 2 – Classificação das adições minerais para o concreto.

Classificação	Composição química e mineralógica	Características das partículas
<b>Cimentantes e pozolânicos</b>		
Escória granulada de alto-forno	Na maior parte são silicatos vítreos contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Podem estar presentes em pequena quantidade compostos cristalinos do grupo da melilita	O material não processado tem a dimensão da areia e contém 10 a 15% de umidade. Antes de empregado deve ser seco e moído até partículas menores que 45 $\mu$ m (cerca de 500 m <sup>2</sup> /kg de finura Blaine). As partículas tem textura rugosa.
Cinza volante com alto teor de cálcio	Na maior parte vidro de silicato contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo e C3A; podem estar presentes cal livre e periclásio. O carbono não queimado é comumente inferior a 2%.	Pó com 10 a 15% de partículas maiores que 45 $\mu$ m (cerca de 300 a 400 m <sup>2</sup> /kg de finura Blaine). Muitas partículas são esferas sólidas menores que do que 20 $\mu$ m de diâmetro. A superfície das partículas é geralmente lisa mas não tão limpas quanto as cinzas volantes de baixo teor de cálcio.
<b>Pozolanas altamente reativas</b>		
Sílica ativa	É essencialmente contida de sílica pura na forma não cristalina	Pó extremamente fino consistindo de esferas sólidas de diâmetro médio de 0,1 $\mu$ m (área específica, por adsorção de nitrogênio, de 20 m <sup>2</sup> /g).
cinza de casca de arroz	É essencialmente contida de sílica pura na forma não cristalina	As partículas são geralmente menores que 45 $\mu$ m (área específica, por adsorção de nitrogênio, de 60 m <sup>2</sup> /g).
<b>Pozolanas comuns</b>		
Cinza volante com baixo teor de cálcio	Na maior parte vidro de silicato contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo, mullita, silimanita, hematita e magnetita.	Pó com 15 a 30% de partículas maiores que 45 $\mu$ m (cerca de 200 a 300 m <sup>2</sup> /kg de finura Blaine). Muitas partículas são esferas sólidas menores que do que 20 $\mu$ m de diâmetro médio.
Materiais naturais	As pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato e mica, além de vidro de aluminossilicato.	As partículas são moídas abaixo de 45 $\mu$ m, na maior parte e têm textura rugosa.
<b>Pozolanas pouco reativas</b>		
Escória de alto-forno resfriada lentamente, cinza de grelha, escória, cinza de casca de arroz queimada em campo.	Consiste essencialmente de silicatos cristalinos e somente uma pequena quantidade de matéria não cristalina.	Os materiais devem ser moídos a um pó muito fino para desenvolver uma certa atividade pozolânica. As partículas moídas têm textura rugosa.

PRAMADA (2005) considera que uma das principais razões para a melhora das propriedades do concreto proporcionada pela incorporação de adições minerais pode ser atribuída à formação de maior quantidade de C-S-H gel no concreto, devido à reação da sílica presente no seu conteúdo e os íons  $\text{Ca}_2+$ ,  $\text{OH}^-$  ou o CH produzido pela hidratação do cimento Portland.

Na hidratação do cimento Portland são gerados compostos de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio em presença da pozolana produz uma reação pozolânica, formando silicato de cálcio hidratado semelhante ao formado na reação primária, que é o maior responsável pela resistência da pasta.

Devido à finura que os materiais pozolânicos apresentam, há também um efeito físico através do preenchimento dos espaços vazios deixados durante a hidratação do cimento com diminuição da capilaridade, proporcionando uma maior densificação e continuidade da pasta de cimento e, por sua vez, do concreto ou argamassa.

Já algumas adições não possuem atividade pozolânica, porém possuem atividade cimentante e há as que não possuem nenhuma atividade química, tendo ação predominantemente física e são denominados de fillers.

Os materiais que apresentam atividade cimentante apresentam propriedades cimentícias por si mesmos, ou seja, materiais hidráulicos que reagem na presença de água formando compostos resistentes.

Quanto aos fillers, são materiais finos, com finura semelhante ou inferior à do cimento Portland, e que devido as suas propriedades físicas, tem um efeito benéfico sobre as propriedades do concreto, tais como trabalhabilidade, densidade, permeabilidade, capilaridade, exsudação ou tendência à fissuração, geralmente inertes e não devem aumentar a demanda de água da mistura quando usados em concreto, podendo ativar a hidratação do cimento atuando como pontos de nucleação (NEVILLE, 1997).

## 2.4 ADIÇÕES DE CINZAS DE BIOMASSA

Biomassa é a matéria orgânica utilizada na produção de energia. Através da fotossíntese, as plantas capturam energia do sol e transformam em energia química. Esta

energia pode ser convertida em eletricidade, combustível ou calor. As fontes orgânicas que são usadas para produzir energias usando este processo são chamadas de biomassa. As vantagens do uso da biomassa na produção de energia são o baixo custo, o fato de ser renovável, permitir o reaproveitamento de resíduos e ser bem menos poluente que outras fontes de energia como o petróleo ou o carvão mineral.

As biomassas mais utilizadas para a produção de energia pela sua combustão, gerando grande quantidade de cinzas, são as cascas de arroz, o bagaço da cana-de-açúcar, a lenha e carvão vegetal de diversos tipos de árvores, entre outros.

Um fator importante no uso de biomassa para produção de energia é que a queima dela provoca a liberação de dióxido de carbono na atmosfera, porém como este composto foi previamente absorvido pelas plantas que deram origem ao combustível, o balanço de emissões de CO<sub>2</sub> é nulo.

Segundo PRUDÊNCIO & SANTOS (1996), a eliminação de resíduos industriais e agrícolas, principalmente os poluentes, constitui o grande desafio de nossa era. Dentre os resíduos, as cinzas ocupam lugar de destaque por aparecerem em grande parte dos processos de geração de energia.

CINCOTTO (1988) coloca que a potencial utilização de resíduos agroindustriais na obtenção de novos materiais para a construção civil se deve basicamente à necessidade de redução do custo da construção, elevada quantidade de matéria prima oriunda de recursos naturais que é consumida e o esgotamento dessas reservas naturais. Dentre os resíduos agroindustriais, as cinzas ocupam lugar de destaque por resultarem de vários processos de geração de energia e de secagem e também apresentam problemas de armazenamento e impacto ambiental.

JOHN (1996) relata que a redução do volume de resíduos produzidos apresenta, sempre, limites técnicos difíceis de serem ultrapassados em uma determinada base tecnológica. A reciclagem ou reutilização dos resíduos não apresenta, a priori, qualquer limite desta natureza e é a única alternativa que pode gerar recursos financeiros.

JOHN et al. (2003) colocam que a princípio qualquer cinza vegetal com predominância de sílica, que possa ser produzida no estado predominantemente amorfo e com granulometria adequada, pode ser utilizada como adição mineral quimicamente ativa, sendo

que sua reatividade vai depender de sua composição química diretamente relacionada ao produto que gerou a cinza, pelo solo e pelo processo de geração da cinza.

Entre as cinzas de biomassa, as cinzas da casca do arroz e do bagaço da cana-de-açúcar têm sido objeto de estudo de várias pesquisas quanto ao seu aproveitamento como substituto ao cimento Portland em matrizes cimentícias, sendo algumas apresentadas a seguir.

Outros resíduos de biomassa também são apresentados, ainda que tais pesquisas se encontrem em um estágio incipiente, sendo que, com relação ao resíduo estudado (firewood ash) nesse trabalho, não foram encontradas citações na literatura científica atual.

#### 2.4.1 Cinza de casca de arroz

A cinza de casca de arroz resulta da combustão da casca de arroz para geração de calor necessário no processo de secagem dos grãos pelas indústrias que beneficiam o arroz.

O Rio Grande do Sul é o principal produtor de arroz em casca e sua participação na produção nacional chega a 66,5% do total produzido com 8.942.000 toneladas (IBGE, 2011).

Na combustão, cerca de 20% da casca é convertida em cinza com teores de sílica entre 90 e 95%, sendo que, de forma geral, cinzas de diferentes origens possuem teores semelhantes independente do tipo de queima.

Considerando que a cinza representa aproximadamente 4% da massa do arroz em casca, a disponibilidade anual de cinza para o período anteriormente citado é de aproximadamente 357.680 toneladas.

O tipo de queima, e conseqüentemente a temperatura de queima, geram diferenças na morfologia das cinzas. A estrutura da sílica contida na cinza é alterada em função da temperatura e tempo de queima a qual é submetida a casca, sendo tais mudanças estruturais condicionantes da capacidade da cinza em se combinar com produtos da hidratação do cimento.

Entre os resíduos provenientes da combustão de biomassa, a cinza de casca de arroz apresenta uma grande quantidade de pesquisas relacionadas à resistência mecânica e durabilidade de concretos.

COOK (1986) confirma ser a temperatura de queima da casca de arroz o ponto crítico na obtenção de uma cinza amorfa ou reativa.

REGO (2006) salienta que a diferença básica entre a cinza de casca de arroz produzida sem o controle de temperatura de queima e da cinza de casca de arroz produzida em condições controladas é a quantidade de material amorfo nas cinzas.

Essas transformações estruturais da sílica que propiciam uma maior ou menor capacidade de reação com os produtos de hidratação do cimento, se deve a sua reatividade ou habilidade de se combinar, quando em presença do cimento e água, com o hidróxido de cálcio, produzindo compostos cimentícios.

FARIAS & RECENA (1990) salientam que outro fator importante no uso da cinza de casca de arroz é a sua finura, conseguida através de moagem, e relacionada diretamente com a sua densidade e forma da partícula. O aumento da finura da cinza da casca de arroz melhora a trabalhabilidade e a retenção de água pelo concreto.

PRUDÊNCIO et al. (1996), estudando a influência do grau de moagem na pozolanicidade da cinza de casca de arroz, observaram que o índice de atividade pozolânica da cinza da casca de arroz aumenta com o tempo de moagem, e conseqüente aumento da superfície específica, até o limite de 4 horas. Além disso, há um decréscimo no índice, apesar da superfície específica continuar aumentado. Tal comportamento provavelmente seja pelo fato que o aumento da superfície específica dificulte a dispersão da cinza na argamassa. As partículas da cinza acabam se agrupando, formando grumos e não reagindo em sua totalidade com o hidróxido de cálcio liberado no processo de hidratação do cimento.

VENQUIARUTO (2002) estudou a carbonatação acelerada em concretos com cinza de casca de arroz nos teores de 25% e 50% de substituição parcial ao cimento Portland, em três relações água/aglomerante 0,35, 0,50 e 0,65, e duas finuras de amostras 23,0 m<sup>2</sup>/g (finura 1) e 36,3 m<sup>2</sup>/g (finura 2). Observou-se que todas as misturas com a incorporação de cinza de casca de arroz apresentaram coeficientes de carbonatação superiores aos da mistura de referência para as relações água/aglomerante 0,50 e 0,65. Para a relação água/aglomerante 0,35, somente as misturas de finura 1 com 50% de substituição e finura 2 com 50% de substituição carbonataram. Além disso, observou-se que a variação do teor de 25% para 50% contribuiu para o aumento dos coeficientes de carbonatação.

MISSAU (2004) investigou a influencia da adição da cinza da casca de arroz na resistividade elétrica em concretos com teores de substituição de 10, 20 e 30% em rela o   massa do cimento e rela o água/aglomerante de 0,50. Os resultados demonstraram uma eleva o na resistividade elétrica com o aumento do teor de cinza em substitui o ao cimento e na idade de 91 dias em rela o a idade de 28 dias, demonstrando a importância do grau de hidrata o.

TASHIMA et al. (2004), estudaram a resistência   compressão de concretos com substitui o de 0, 5, 10 e 15% da massa do cimento por cinza de casca de arroz produzida por um processo de combustão não controlado e posteriormente moída em moinho de bolas por 30 min. A cinza apresentou um teor de sílica de 92,99% porém com  ndice de atividade pozolânica abaixo do mínimo exigido pela NBR 12653 (ABNT, 1992). Obtiveram respectivamente, aos 28 dias, para o ensaio de compressão simples, 34,3; 37,8; 36,4 e 34,0 MPa. Verifica-se que o maior ganho de resistência ocorre com uma substitui o de 5%, sendo que para os outros percentuais há uma pequena diminui o da resistência, porém todas as porcentagens de substitui o estudadas apresentaram valores de resistência maiores que o traço de controle.

GASTALDINI & ISAIA (2005), em ensaios de resistência   compressão de concretos com rela es água/aglomerante de 0,35, 0,50 e 0,65, rela o aglomerante/agregado de 1:3,75, 1:5,25 e 1:6,90 e teor de argamassa seca de 51% com adi o de 20% de cinza de casca de arroz com queima controlada, obtiveram aos 28 dias, índices de resistências de 1,25, 1,01 e 0,96 em rela o às misturas de referência sem adi o de cinza e aos 91 dias índices de resistências 1,10, 1,00 e 1,05. Observa-se que os acréscimos na resistência se deram com a diminui o da rela o água/aglomerante e de forma mais pronunciada na idade de 28 dias.

SENSALE (2006) estudou a resistência   compressão comparando concretos com substitui es de percentuais de cimento em massa de 10 e 20% de cinza de casca de arroz com queima não controlada e controlada, e três diferentes rela es água/aglomerante, 0,50, 0,40 e 0,32 com concretos de controle na idade de 91 dias. A cinza com queima não controlada foi moída até atingir um tamanho de partícula médio de 8  $\mu$ m. A composi o química demonstrou que, ambas as amostras continham grande porcentagem de sílica em sua composi o, sendo que a amostra com queima não controlada possuía um teor de 87,2% sendo 39,5% amorfa, e a com queima controlada 88,0% e um teor de sílica amorfa de 98,5%. Por difrac o de raio-x, verificou-se que a cinza com queima controlada poderia ser

considerada como amorfa enquanto que a não controlada apresentava materiais cristalinos em sua composição, entre eles a cristobalita. Verificou-se que os concretos com cinza com queima controlada, com teores de 10 e 20%, para as três relações água aglomerantes estudadas, obtiveram resistências à compressão superiores à dos concretos com adição de cinza com queima não controlada e sem adição de cinza, sendo essas diferenças mais acentuadas nas relações água/aglomerante de 0,50 com 20% de adição.

SARASWATHY et al. (2007) estudaram concretos com traço 1;1,5:3,0 e relação água/cimento de 0,53, com cimento sendo substituído em massa por cinza de casca de arroz em teores de 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. Demonstrou-se que níveis de substituição até 30%, com 28 dias de cura, reduzem a penetração de cloretos, diminuem a permeabilidade e melhoram a resistência à corrosão, recomendando substituições de até 25% da massa de cimento por cinza de casca de arroz.

POSSAN et al. (2007) investigaram a durabilidade dos concretos com cinza de casca de arroz. Foram estudadas misturas com diferentes níveis de relação água/aglomerante (0,35, 0,50 e 0,60) e diferentes teores de adição de cinza de casca de arroz (0, 25 e 50%), moídas por uma e quatro horas. Para a relação  $a/agl$  0,35, observou-se que o concreto de referência (sem adição) apresentou índice de penetração de cloretos de aproximadamente 4,6 e 13,0 vezes maior que os produzidos com 25 e 50% de adição, respectivamente. A mesma tendência foi observada nas demais relações  $a/agl$  investigadas (0,50 e 0,65), indicando que a adição desta pozolana tem efeito benéfico na redução da penetração deste íon. Com relação à profundidade de carbonatação, observou-se que quanto maior o teor de adição, maior a profundidade carbonatada. Para o nível mais baixo de relação água/aglomerante (0,35), pelo refinamento dos poros propiciado pela ação pozolânica e pelo efeito fíler, a matriz cimentante torna-se mais densa, reduzindo a porosidade e dificultando o ingresso de  $CO_2$ , tornando o concreto menos susceptível à carbonatação. Para misturas com relações  $a/agl$  elevadas (0,50 e 0,65), devido à alta porosidade da pasta de cimento endurecida, o consumo de hidróxido de cálcio e a conseqüente formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) conferido pela presença de adições pozolânicas não são suficientes para fechar ou reduzir a porosidade da matriz a ponto de limitar o ingresso de  $CO_2$ . Logo, prepondera o efeito de reserva alcalina e o  $CO_2$  que penetra no concreto reduz com maior velocidade o pH da mistura, carbonatando-o mais rapidamente. A finura da adição incorporada ao concreto também influencia na profundidade de carbonatação. A profundidade média de carbonatação, para os concretos com 50% de adição e tempo de moagem de uma e quatro horas, respectivamente, foi 20 e 114%

superior aos traços com menores teores de substituição (25%). Observou-se que as misturas com adição de menor finura - moída por menos tempo (uma hora) - apresentaram profundidades de carbonatação inferiores às misturas de maior finura - maior tempo de moagem (4 horas). Tal fato pode estar associado a maior reatividade com que estas pozolanas se combinam com o hidróxido de cálcio durante as reações pozolânicas, reduzindo a reserva alcalina da pasta mais intensamente e, conseqüentemente, provocando o avanço mais rápido da carbonatação.

NAIR et al. (2008) estudaram condições ótimas de produção de cinzas de casca de arroz reativas. A quantidade de sílica solúvel e perda ao fogo para diferentes amostras estudadas demonstraram que incinerações a 300° C são inadequadas, com carbono ainda presente nas amostras. As análises indicaram temperaturas entre 500° C e 700° C como ótimas para a queima com formação de cinza reativa, concordando com as investigações preliminares de MEHTA (1978) e HAMAD et al. (1981), sendo a temperatura de queima da casca a 500° C por um período de 12 h e subsequente rápido resfriamento da amostra como sendo a forma de produzir a cinza mais reativa.

GANESAN et al. (2008) analisaram concretos com adição de cinza requeimada a 650° C por um período de uma hora, obtendo um teor de sílica amorfa de 87 %, com substituições de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35% da massa de cimento por cinza de casca de arroz com relação água/aglomerante de 0,53. Com relação à resistência à compressão aos 28 dias, verificou-se aumento de valores até teores de 30% de substituição, sendo que com 35% houve uma diminuição da ordem de 3,7%, com o melhor resultado sendo observado para teor de substituição de 20%, obtendo um valor 21,7% maior que o concreto de referência. A resistência à tração aos 28 dias aumentou para teores de substituição até 20% e nos teores de 25 e 30 % valores equivalentes ao concreto de referência. Concluíram também que substituições de até 30 % conduzem a uma melhora substancial na permeabilidade do concreto quando comparado ao concreto de referência, obtendo valores da ordem de 35% para redução da permeabilidade à água, 28% de redução na difusão de cloretos e 75% na permeação de cloretos. Essas observações têm uma referência direta com a durabilidade de construções em concreto armado, conduzindo a um aumento da vida útil.

HOPPE (2008) também investigou a influência do teor de cinza de casca de arroz na profundidade de carbonatação para concretos com a adição de 15% e 25% em substituição ao cimento, moída em moinho de bolas e “in natura” sem moagem, comparando com um



concreto de referência, com três relações água/aglomerante 0,45, 0,55 e 0,65. Após 12 semanas de exposição ao CO<sub>2</sub> em câmara climatizada, os resultados demonstraram que, genericamente, para teores de 15% de incorporação de cinza de casca de arroz residual tanto a amostra moída quanto “in natura” nas três relações a/ag empregadas na pesquisa e para o teor de 25% de substituição, a amostra “in natura” de relação a/ag de 0,45 bem como a amostra moída com relação a/ag de 0,45 e 0,55 podem ser empregadas em concreto estrutural, quando a variável de durabilidade do concreto é a carbonatação, pois apresentaram coeficiente de carbonatação inferior a 4,0 mm/semana<sup>0,5</sup>.

CHATVEERA et al. (2009) estudaram a resistência ao ataque por sulfatos em argamassas com substituição de 0, 10, 30 e 50% da massa de cimento Portland comum e cimento Portland resistente a sulfatos por cinza de casca de arroz com relação água/aglomerante de 0,55 e 0,65, expostas a soluções a 5% de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>). A durabilidade das argamassas expostas à solução de sulfato de sódio com o uso de cinza de casca de arroz em substituição ao cimento tem efeito positivo na diminuição da expansão e perda de resistência à compressão. As argamassas com 10% de substituição obtiveram valores de expansão menores do que 0,05% na idade de 6 meses, consideradas como sendo de alta durabilidade conforme a ASTM C 1157 (2002), e em substituições de 30 e 50% as argamassas tiveram valores de expansão de 0,04%, comparáveis aos das argamassas de referência com cimento Portland resistente a sulfatos. Com relação à exposição à solução de sulfato de magnésio, a cinza teve um efeito positivo em diminuir a expansão das argamassas, porém a perda de resistência à compressão foi maior em relação à argamassa de referência com cimento Portland comum. Com o aumento do teor de substituição de cimento por cinza, a perda de resistência à compressão aumenta de 0 até 50% comparada a da argamassa de referência. O aumento das relações água/aglomerante de 0,55 a 0,65 apresentaram um efeito negativo no aumento da expansão e perda de resistência à compressão em ambientes com presença de sulfatos. Em resumo, altos níveis de substituição de cinza tem efeito vantajoso em melhorar a resistência ao sulfato de sódio, tornando o desempenho das argamassas com cimento Portland similares ao das argamassas com cimento resistente a sulfato, porém em relação ao sulfato de magnésio, teve um efeito contrário, aumentando a perda de resistência.

## 2.4.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar

A produção brasileira de cana-de-açúcar em 2011 atingiu 715.143.562 toneladas, sendo que em relação ao ano de 2010, a área colhida e a produção diminuíram 8% e 2%, respectivamente. Destacam-se os últimos anos, quando uma série de novos investimentos começa a ser realizados no país, com o objetivo de abastecer o mercado nacional e internacional por etanol, diminuindo a dependência do petróleo e, conseqüentemente, reduzindo a emissão de gases causadores do efeito estufa (IBGE, 2011).

Toda energia utilizada no processo industrial da produção de etanol e açúcar no Brasil é gerada dentro das próprias usinas a partir da queima do bagaço da cana. Este processo, chamado de cogeração, consiste na produção simultânea de energia térmica e energia elétrica a partir do uso de biomassa, capaz de suprir as necessidades da usina e prover energia excedente para a rede pública de energia elétrica (ÚNICA, 2009)

O bagaço de cana é o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil, sendo de, aproximadamente, 280 kg por tonelada de cana-de-açúcar moída (SANTOS, 2005)

A cinza proveniente da queima do bagaço de cana-de-açúcar apresenta como principal composto químico a sílica, normalmente em quantidade acima de 60% em massa. De acordo com as condições de queima adotadas, é possível manter a sílica contida no bagaço em estado amorfo. Essa característica pode possibilitar o emprego desse resíduo como pozolana e, por conseguinte, reduzir as despesas e o impacto ambiental relativos à sua disposição no meio ambiente. Além disso, a incorporação da cinza pode agregar valor econômico ao resíduo agroindustrial e proporcionar vantagens técnicas e ambientais com a substituição parcial de cimento Portland (CORDEIRO, 2009).

FREITAS (2005) analisou o índice de atividade pozolânica em cinzas de bagaço de cana-de-açúcar in natura (proveniente das fornalhas das caldeiras), calcinada à temperatura de 600°C por 5 h e também para amostra calcinada e moída nos tempos de 30 min, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h. Foram utilizados 35% de cinza em substituição ao cimento Portland, conforme estabelecido na NBR 5752 (1992). As cinzas in natura e calcinada à 600°C/5h apresentaram índice de atividade pozolânica inferior ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (1992), cujo valor mínimo é de 75%. Após o processo de moagem, todas as amostras superaram este valor mínimo, sendo que o tempo de moagem de 3 horas apresentou o melhor índice (107%).

Também a resistência mecânica foi analisada a partir da produção de dois lotes de argamassas: o primeiro contendo substituições de 0, 5, 10, 15 e 20% de cinza calcinada a 600°C/5h; o segundo, com as mesmas substituições e mesma cinza, porém moída por um período de 1h. Este tempo de moagem foi adotado por apresentar índice de atividade pozolânica superior ao mínimo estabelecido pela NBR 5752 (1992) e também por apresentar resistência próxima à da argamassa de referência, mas com tempo de moagem inferior, o que significa menor custo com este processo. Nas argamassas onde a substituição de cimento foi feita por cinza sem moagem houve uma redução importante da resistência à medida que se aumentou o teor de substituição por cinza, mesmo com o aumento da idade, demonstrando que o processo de calcinação não é suficiente para tornar o material mais reativo. Após o processo de moagem da cinza por um período de 1 hora, foi possível observar uma melhora significativa na resistência à compressão das argamassas produzidas com substituições (5, 10, 15 e 20%) de cimento por cinza. Aos 28 dias, os valores de resistência das argamassas com substituição por cinza, apesar de inferiores, foram bem próximos ao da argamassa de referência quando a substituição foi por teores de 10% de cinza. As argamassas com substituição de 5 e 10% apresentaram, respectivamente, porcentagens de queda iguais a 8,88 e 8,29%.

GANESAN et al. (2008) estudaram o uso de cinza do bagaço de cana-de-açúcar, calcinada a temperatura de 650° C por 1 h e moída, em substituição ao cimento, nos teores de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%, em concretos com relação água/aglomerante de 0,53. Com relação à resistência a compressão, aos 28 dias, as amostras obtiveram aumento de resistência da ordem de 10% até 20% de substituição, sendo que nos teores de 25 e 30% obtiveram valores de resistência menores que as amostras de controle (0%). A resistência à tração aumenta de valor até 20% de substituição em relação ao concreto de referência, sendo que para valores acima há um decréscimo na resistência. A absorção de água aos 28 dias de cura apresentou aumento para todos os teores de cinza, sendo que com o teor de 30% de substituição este valor aumentou, em média, 29%. Para a permeabilidade aos cloretos é observada uma diminuição com o aumento das substituições até 25% sendo que com 30% há um aumento, porém menor ainda que a amostra de controle. Dos estudos realizados, até 20% de cinza de casca de cana-de-açúcar pode ser uma ótima substituição ao cimento Portland, sem nenhum efeito adverso às propriedades do concreto.

PAULA et al. (2008) estudaram o potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland em argamassas, utilizando cinza de

bagaço de cana queimado em mufla durante seis horas, a 600° C, e requeima de três horas a 700° C, seguida de resfriamento natural, com a cinza apresentando teor de sílica de aproximadamente 84%. Foram empregadas taxas de substituição parcial do cimento por cinza de bagaço de cana de 0, 10, 20 e 30%. No ensaio de tempo de pega, as adições de 10, 20 e 30% de cinza não alteraram o início de pega, porém acarretaram retardo de 10 min no intervalo de tempo entre os tempos de pega, sendo este retardo devido à redução do teor de cimento nos traços. Nos resultados encontrados para os índices de atividade pozolânica, comprovou-se a reatividade da cinza, uma vez que todas as combinações apresentaram valores para o índice de atividade pozolânica superiores ao valor mínimo de 75% estabelecido pela norma técnicas. Aos 28 dias, a análise estatística mostrou que os maiores valores de resistência à compressão foram alcançados pelas combinações de 0, 10 e 20 %, estatisticamente iguais entre si, sendo que tais resultados apontam a possibilidade de se substituir até 20% do cimento Portland por cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, sem prejuízo da resistência à compressão.

CORDEIRO (2008) estudou a utilização de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar in natura em um concreto de resistência convencional, dosado com relação à resistência à compressão aos 28 dias de 25 MPa. A incorporação das adições minerais foi conduzida pela substituição de 10 %, 15 % e 20 % da massa original de cimento Portland. Aos 28 dias, o concreto de referência apresentou resistência à compressão de 23,99 MPa, e as resistências das misturas com adição mineral foram iguais a 19,96 MPa, 18,05 MPa e 16,64 MPa, para teores de cinza de 10%, 15% e 20%, respectivamente. Estatisticamente, pelo teste de médias, os valores de resistência dos concretos com 15% e 20% de cinza residual não apresentam diferenças significativas entre si. Além de reduzir a resistência à compressão aos 28 dias, o emprego da cinza residual interfere no módulo de elasticidade na compressão e na resistência à tração por compressão diametral, avaliados aos 28 dias. No caso do módulo de elasticidade, o teor de 20 % de cinza apresenta valor significativamente inferior ao obtido para o concreto de referência, quando comparados pelo teste de médias. Os demais teores não apresentam diferenças significativas entre si e com relação à mistura de referência. A redução nos valores de resistência à tração, com relação ao concreto de referência, é significativa para todos os concretos com cinza residual, todavia, não há variação significativa quanto ao teor de cinza empregado. Dos resultados dos ensaios de absorção total de água por imersão e de absorção por capilaridade, observa-se que os valores de índice de vazios aumentam com a incorporação da cinza residual, o que está em consonância com a redução da resistência à

compressão. Pelo teste de médias, os valores de índice de vazios dos concretos com 10% e 15% de cinza não apresentam diferenças significativas entre si, entretanto, são superiores ao da referência. O concreto com 20% de cinza residual apresenta valor de índice de vazios significativamente superior aos demais. No tocante à absorção de água por capilaridade, verifica-se aumento significativo em relação ao concreto de referência, tanto na avaliação às 72 h quanto após 68 dias de contato do concreto com a lâmina de água, com exceção para a mistura confeccionada com 10 % de cinza residual. Observa-se que o acúmulo de água no decorrer do ensaio é maior para as misturas com 15% e 20%, o que pode comprometer a durabilidade de concretos compostos por estes teores de cinza residual. Com relação aos resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio para o concreto de referência e para as misturas com 10% e 20% de cinza residual na avaliação após 180 dias de cura, observa-se que a mistura com 10% de cinza apresenta menor volume total de poros preenchidos por mercúrio que o concreto de referência. Porém, a proporção do volume total que preenche os macroporos é maior na mistura com cinza residual. Para a mistura com 20% de cinza, a estrutura porosa permite a intrusão de um volume de mercúrio cerca de 14% superior ao do concreto de referência, o que contribui para a maior absorção de água por capilaridade e o desempenho mecânico inferior apresentado pelo concreto com adição em contraste com o de referência. De acordo com os resultados expostos, a baixa atividade pozolânica da cinza residual e as modificações impostas por tal adição na estrutura porosa dos concretos são, provavelmente, os responsáveis pelo efeito deletério nas propriedades mecânicas, principalmente para o teor de substituição de 20%. Cabe ressaltar que a cinza no teor de 10% pode ser utilizada em estruturas que requeiram baixa capacidade de carga, pois as propriedades de durabilidade não são expressivamente penalizadas pela incorporação desta adição mineral ao concreto. Entretanto, para emprego mais adequado é indicada a micronização da cinza residual do bagaço.

CHUSILP et al. (2009) estudaram a produção de concreto com o uso de cinza do bagaço da cana-de-açúcar moída em moinho de bolas, apresentando em sua composição um somatório de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  maior do que 70 % e teor de sílica da ordem de 64,88 %, em substituição ao cimento em teores de 0, 10, 20 e 30 %, com relação água/aglomerante constante de 0,50 e consumo de aglomerante de 350 kg/m<sup>3</sup> de concreto. A resistência a compressão, aos 28 dias de cura, apresentou para a amostra de controle o valor de 36,9 MPa e para os concretos com teores de substituição de 10, 20 e 30 % em relação ao cimento de 38,2, 40,5 e 39,3 MPa ou 104, 110 e 107 % respectivamente. Com relação ao coeficiente de

permeabilidade a água, verificou-se que diminui com o aumento dos teores de substituição de cinza. Aos 28 dias, observaram-se coeficientes de permeabilidade água de 0,92 e 0,82 em concretos contendo 10 % e 20 % de substituição do cimento por cinza. O calor de hidratação também foi estudado, demonstrando que as mais altas elevações de temperatura dos concretos com 10, 20 e 30 % de cimento substituído por cinza, foram mais baixas que a temperatura observada no concreto de controle em 4, 7 e 10° C ou 13, 23 e 33 % respectivamente em razão do menor consumo de cimento nos concretos. Do estudo, recomenda-se como o melhor percentual de substituição de cimento por cinza o teor de 20 % como sendo o que agrega as melhores vantagens entre as propriedades estudadas, qualificando-o como um material pozolânico satisfatório para o uso em concreto.

### 2.4.3 Cinza da casca da castanha do caju

Poucas pesquisas foram encontradas com a cinza da casca da castanha do caju como adição mineral em argamassas e concretos.

O caju é formado pela castanha e pedúnculo, ou falso fruto. Da castanha é de onde se extrai o principal produto da industrialização do caju, a amêndoa (PAIVA et al, 2000).

A cinza da casca da castanha de caju representa 5% da massa inicial da castanha. Nos processos industriais a primeira etapa que tem como seu principal resíduo a cinza é a decortificação, que é a separação do fruto verdadeiro do caju de sua casca, que acontece em tanques aquecidos. Os subprodutos dessa fase são as castanhas e as cascas da castanha de caju, que apresentam grande potencial combustível. As cascas que foram subprodutos do processo terão a função de combustível em uma nova queima, onde as cinzas são geralmente provenientes do fundo das grelhas das caldeiras, resultado da queima das cascas, cujo resfriamento se dá de forma lenta (SILVA et al., 2005)

Uma pesquisa recente e inicial deve-se a LIMA (2008) que estudou a viabilidade técnica do uso da cinza da casca da castanha do caju, proveniente do fundo das grelhas das caldeiras, moída, como adição mineral em matrizes cimentícias. Do estudo observou-se baixo teor de sílica (12,7%) com altos teores de álcalis (18,02%) e de óxido de magnésio (16,34 %), restringindo o uso desse resíduo em teores elevados em matrizes cimentícias. Os resultados obtidos para a pozolanicidade da cinza não atingiram o mínimo exigido pelas normas, não sendo possível classificá-la como material pozolânico. Com relação à resistência mecânica, os resultados de argamassas confeccionadas com teores de substituição do cimento de 2, 5,

10, 15, 20 e 30% por cinza moída por 1 h em moinho de bolas e peneirada na peneira de malha # 200 e cinza somente moída demonstraram que a evolução com a idade no aumento dos valores das resistências apresentavam-se semelhante nos dois casos, não se observando diferença significativa entre os valores de resistência à compressão das amostras que utilizaram cinza moída e peneirada, em relação às que utilizaram cinza somente moída. Foi possível notar uma pequena evolução nos valores das resistências com a idade em teores de substituição até 10 %. Acima de 20 % o ganho de resistência é mínimo ao longo do tempo, observando-se uma constância nos valores das resistências das amostras com 30 % de substituição. De uma análise por inferência estatística realizada com os valores de resistência à compressão obtidos, apontaram para uma hipótese de igualdade entre o traço com 2,5 % de cinza e o de referência com qualquer tipo de cinza, sendo, portanto, esse valor como o valor ótimo de substituição de cinza dentre os teores analisados com o qual não há prejuízo da resistência mecânica da argamassa moldada. A incorporação de ar também foi um fator determinante para os baixos valores de resistência à compressão encontrados nos traços com substituição acima de 10%. Para o traço com 15% de cinza peneirada e moída, a incorporação de ar chegou a 16%, mais de três vezes o valor observado para o traço de referência. Com relação à retração por secagem, essa apresentou-se muito mais elevada nos traços executados com cinza, principalmente em idades iniciais. Com cinza moída, o traço com 30% de adição apresentou valores de retração, aos 56 dias, 87% superiores ao traço de controle, sendo que para cinza moída e peneirada essa diferença ultrapassou os 130%. No estudo de carbonatação observou-se que a substituição no teor de 30% aumentou em mais de três vezes a profundidade carbonatada aos 90 e 180 dias, em ambos os casos. Para teores menores de substituição, até 10 %, a profundidade de carbonatação também se mantém elevada, chegando a valores quase três vezes maiores do que os da amostra de referência, aos 90 dias. Notou-se, também, que a carbonatação foi maior nas amostras com cinza moída e peneirada. Pelas considerações expostas, o estudo sugere a não viabilidade técnica da cinza de casca da castanha de cajú para uso em matrizes cimentícias.

#### 2.4.4 Cinza da casca da castanha-do-Pará

A castanheira-do-Pará produz um fruto que é uma grande cápsula de 10 a 15 centímetros de diâmetro, pesando até dois quilos, de casca dura, semelhante à madeira, com uma espessura de 8 a 12 milímetros, e dentro estão de 8 a 24 sementes com cerca de cinco centímetros de comprimento, as castanhas-do-pará, dispostas como os gomos de uma laranja.

CAMELO et al. (2005) realizaram um estudo inicial procurando avaliar o potencial pozolânico da cinza proveniente da combustão da casca da castanha-do-Pará e o seu emprego como adição mineral em argamassas e concretos. A casca foi inicialmente moída em moinho de facas com o principal objetivo transformá-lo em pó, visando tornar o processo de calcinação mais homogêneo entre as partículas, obtendo-se um diâmetro médio da ordem de 46,66  $\mu\text{m}$ . Esse material foi posteriormente calcinado por 90 minutos a uma temperatura de 600°C e novamente moído em um moinho de bolas pelo tempo de 150 minutos resultando num diâmetro médio de 1,97  $\mu\text{m}$ . Na avaliação do material obtido, quando se focaliza o aspecto químico, verifica-se o baixo teor de elementos reativos. A somatória desses elementos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) resulta em 39,71%, e elevada perda ao fogo residual (71,21%), o que conseqüentemente posiciona a cinza obtida fora dos limites definidos pela NBR 12653 (ABNT, 1992). Com relação à atividade pozolânica com o cimento Portland, os resultados são satisfatórios, obtendo-se índice de 79,67%. Quanto a demanda de água de amassamento requerida pela argamassa, houve um aumento de 13% em relação à argamassa de referência, menor que o valor máximo de 15% permitido para o uso de materiais pozolânicos. Considerando-se a argamassa produzida com 35% de substituição do cimento pela cinza da casca da castanha-do-Pará, que proporcionou uma atividade pozolânica de 79,67%, acima da exigência mínima de 75% estabelecida pela norma NBR 12653 (ABNT, 1992), indicando uma boa atividade pozolânica, sugerindo o potencial deste material para a obtenção de melhorias no concreto, com menores consumos de cimento.

#### 2.4.5 Cinza dos resíduos do dendezeiro

O dendezeiro é uma palmeira com até 15 m de altura. Seu fruto é conhecido como dendê. O principal produto do dendezeiro é o óleo extraído industrialmente da polpa do fruto - óleo de palma internacionalmente conhecido como *palm oil* - cuja demanda vem crescendo de forma acelerada e consistente há quase dez anos. As características especiais desse produto conferem-lhe grande versatilidade, o que possibilita sua aceitação por indústrias mundiais diversas. A cultura do dendezeiro é, provavelmente, a de maior potencial de crescimento no mundo dentre as culturas de significado econômico. Os cachos (de frutos) vazios, os resíduos do processo de extração do óleo - fibras e casca das amêndoas (endocarpo) - podem atuar como combustíveis nas caldeiras (produzindo vapor para o processo de extração de óleos), bem como serem usados para geração de energia elétrica, cujo excedente pode ser direcionado para agrovilas, rede pública, entre outros (SEAGRI, 2009).



JATURAPITAKKUL et al. (2007) pesquisaram a adição de cinza dos resíduos do dendezeiro em concretos. Foram utilizadas cinzas não moídas com diâmetro médio de 183  $\mu\text{m}$ , e moídas em dois tamanhos médios de 15,9 e 7,4  $\mu\text{m}$ . As amostras de concreto para avaliação da resistência à compressão foram moldadas com substituição de 0, 10, 20, 30 e 40% da massa de cimento Portland por cinza. A resistência à compressão da amostra de controle foi projetada para os 28 dias em cerca de 30 MPa, com o abatimento do concreto entre 50 e 100 mm. As relações água/aglomerante dos concretos contendo cinza foram ajustadas para manter o abatimento similar ao do concreto de controle. A resistência à compressão dos concretos com 10, 20, 30 e 40 % de cinza foram 24,5, 21,2, 15,0 e 9,9 MPa respectivamente, sendo a resistência do concreto de controle de 31,9 MPa. Tais resultados indicam que a resistência à compressão de concretos com cinza não moída diminuem com o aumento dos teores de cinza em relação ao concreto de controle. Os concretos com cinza de diâmetro médio 15,9  $\mu\text{m}$  apresentaram resistência à compressão para 10, 20, 30 e 40% de substituição de 30,1, 26,9, 23,8 e 22,6 MPa respectivamente, com valores superiores aos da cinza não moída. Para os concretos contendo 10 e 20% de cimento substituído por cinza de diâmetro médio 7,4  $\mu\text{m}$ , a resistência à compressão foi praticamente igual à do concreto de controle, com valores de 31,9 e 31,6 MPa ou 100 e 99%, respectivamente. Com 30% de substituição, a resistência foi de 30,1 MPa ou 94% do concreto de controle e para 40% de substituição de 27,5 MPa ou 86%. Esses resultados demonstram que a cinza moída não é um material inerte, sendo sua finura o principal fator que afeta a resistência à compressão, tendo alto potencial de uso como material pozolânico em concretos. Foi avaliada também a resistência a sulfatos dos concretos em amostras expostas a solução de 5% de sulfato de magnésio por 24 meses. Concretos com cinza não moída apresentaram valores de expansão maiores do que concretos de controle com cimento resistente a sulfatos para todos os níveis de substituição, e em relação ao concreto de controle com cimento comum, os teores de 10 e 40% apresentaram valores superiores, com o teor de 20% na mesma ordem de grandeza e o teor de 30% inferior. Os concretos com cinza de diâmetro médio 15,9  $\mu\text{m}$  apresentaram expansão mais baixa que o concreto com cimento comum entre 20 e 40% de substituição e a mesma ordem de grandeza para o teor de 10%, e com relação ao concreto com cimento resistente a sulfatos, somente o teor de 40% de substituição foi inferior. Já com cinza de diâmetro médio de 7,4  $\mu\text{m}$ , os valores de expansão, para todos os níveis de substituição, foram inferiores aos do concreto de controle somente com cimento comum, sendo que para o concreto de controle com cimento resistente a sulfatos, os teores 10 e 20% tiveram expansão maior e com 30 e 40%, inferiores. Observa-se que a finura da cinza é um fator muito

importante na resistência ao ataque por sulfatos, sendo que quanto mais fina é a cinza, mais baixa é a expansão.

CHINDAPRASIRT et al. (2007) estudaram a resistência à compressão e a permeabilidade à água de concretos com cinza de resíduos de dendezeiro em substituição ao cimento Portland, em teores de 20, 40 e 55%, em massa, com consumo constante de aglomerante de  $300 \text{ kg/m}^3$  e água de mistura necessária para manter o abatimento do concreto fresco entre 60 e 90 mm. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão dos concretos, aos 28 dias, com teores de substituição de 20, 40 e 55%, foram 23,9, 20,7 e 18,1 MPa ou 92%, 79% e 69% do concreto de referência (26,1 MPa), respectivamente. Aos 90 dias, as resistências tiveram um ligeiro aumento, alcançando 29,4, 23,7 e 22,3 MPa ou 104%, 84% e 79% em relação ao concreto de referência (28,2 MPa), sendo a resistência do concreto com 20% de substituição ligeiramente maior que a do concreto de controle, ainda que com uma relação água/aglomerante maior (0,73 para 0,71 do controle). Quanto à permeabilidade, os concretos com cinza apresentaram valores menores que o do concreto de controle, tanto aos 28 dias como aos 90 dias, exceto com 55% de substituição, sendo que aos 90 dias todos os valores foram menores que aos 28 dias. A substituição de 20% de cimento por cinza deu mais compactidade ao concreto, sendo que teores mais altos tendem a aumentar a permeabilidade. Em geral, a permeabilidade do concreto reduziu com o aumento da resistência à compressão e idade do concreto.

TANGCHIRAPAT et al. (2009) investigaram a produção de concretos de alta resistência, acima de 41 MPa, aos 28 dias, conforme o ACI 363 (2005), com adição de cinza de resíduos do dendezeiro como material pozolânico. Utilizaram cimento Portland comum e cinza classificada como classe N, de acordo com a ASTM C 618 (2001). Os concretos foram produzidos com teores de substituição de cimento por cinza de 10%, 20% e 30%, sendo dosados para alcançar, aos 28 dias de idade, resistência mínima de 55 MPa, com consumo de aglomerante de  $550 \text{ kg/m}^3$  e relação água/aglomerante em 0,32. Foi usado superplastificante para se obter alta trabalhabilidade com o abatimento do concreto fresco entre 200 e 250 mm. Aos 7 dias de idade, para todos os teores de substituição, os valores de resistência foram comparáveis aos do concreto de controle. As resistências dos concretos para os teores de 10%, 20% e 30% foram 55,6, 54,6 e 53,2 MPa ou 101%, 99% e 97%, respectivamente em relação ao concreto de referência (54,9 MPa). Na idade de 28 dias, as resistências para os teores de 10%, 20% e 30% foram 59,5, 60,9 e 58,8 MPa ou 102%, 104% e 101%, respectivamente. De todas as amostras examinadas nesse estudo, as mais altas resistências à compressão foram

encontradas nas amostras com 20% de substituição, com valores aos 28, 90 e 180 dias de 60,9, 69,4 e 73,7 MPa, respectivamente, representando 104%, 107% e 108% da resistência à compressão do concreto de controle. O aumento da resistência à compressão dos concretos com cinza nas primeiras idades se deve a alta finura das partículas da cinza, as quais ocupam os vazios entre os produtos de hidratação do cimento e os agregados. Em idades posteriores, a sílica contida na cinza reage com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gerado no processo de hidratação do cimento, formando silicato de cálcio hidratado adicional e melhorando a interface de aderência entre o agregado e a pasta. Os resultados sugerem que a cinza de resíduo do dendezeiro com alta finura é um material pozzolânico reativo e pode ser usado como uma adição mineral na produção de concretos de alta resistência, sendo similar a outros materiais pozzolânicos como a sílica ativa e a cinza volante.

## 2.5 CONSIDERAÇÕES

Substituir cimento por cinzas ou adicionar cinzas ao concreto é uma forma inteligente de reduzir o impacto ambiental. Considerando-se que a indústria de cimento é poluidora, sendo apenas ela responsável pela emissão de 5% a 7% de todo o dióxido de carbono emitido no planeta, trata-se de uma opção ecologicamente correta em tempos de desenvolvimento sustentável.

Pode-se observar que cinzas de biomassa geradas em outros setores da economia são um campo vasto e promissor para pesquisas que visem a utilização desses resíduos como adições em argamassas e concretos.

Deve-se salientar que o tipo de equipamento utilizado na queima (a céu aberto, leito fluidizado ou fornalhas com grelhas, por exemplo), o tempo de queima e a temperatura em que se dá a queima na geração das cinzas estão relacionadas diretamente com a sua morfologia, amorfa ou cristalina, bem como a distribuição granulométrica adequada, seja através de moagem ou não, são aspectos extremamente importantes para se obter o máximo de benefícios, agregando qualidade às argamassas e aos concretos, seja em termos de resistência mecânica ou de durabilidade.

Ante o exposto, esta pesquisa, baseada nas referências bibliográficas apresentadas, tem como objetivo avaliar a viabilidade de utilização da cinza de lenha de Eucalipto como adição mineral na produção de concreto com cimento Portland.

## **CAPÍTULO 3**

### 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL – 1ª PARTE - CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE LENHA DE EUCALIPTO

Procurando estabelecer a alternativa mais adequada para a utilização da cinza, foi realizada a caracterização da cinza de lenha de eucalipto através de análises químicas, físicas, mineralógica, morfológicas e de impacto ambiental e avaliado seu potencial de aproveitamento como adição ou substituição do cimento no concreto.

De posse dos dados das análises, foi realizado um estudo estatístico nas características de interesse das amostras de cinza com o objetivo de verificar a forma de distribuição e variabilidade dessas características ao longo do processo de produção.

Apresenta-se a seguir, figura 1, um fluxograma de forma a se ter uma visão rápida dos ensaios realizados nesta primeira parte do programa experimental.

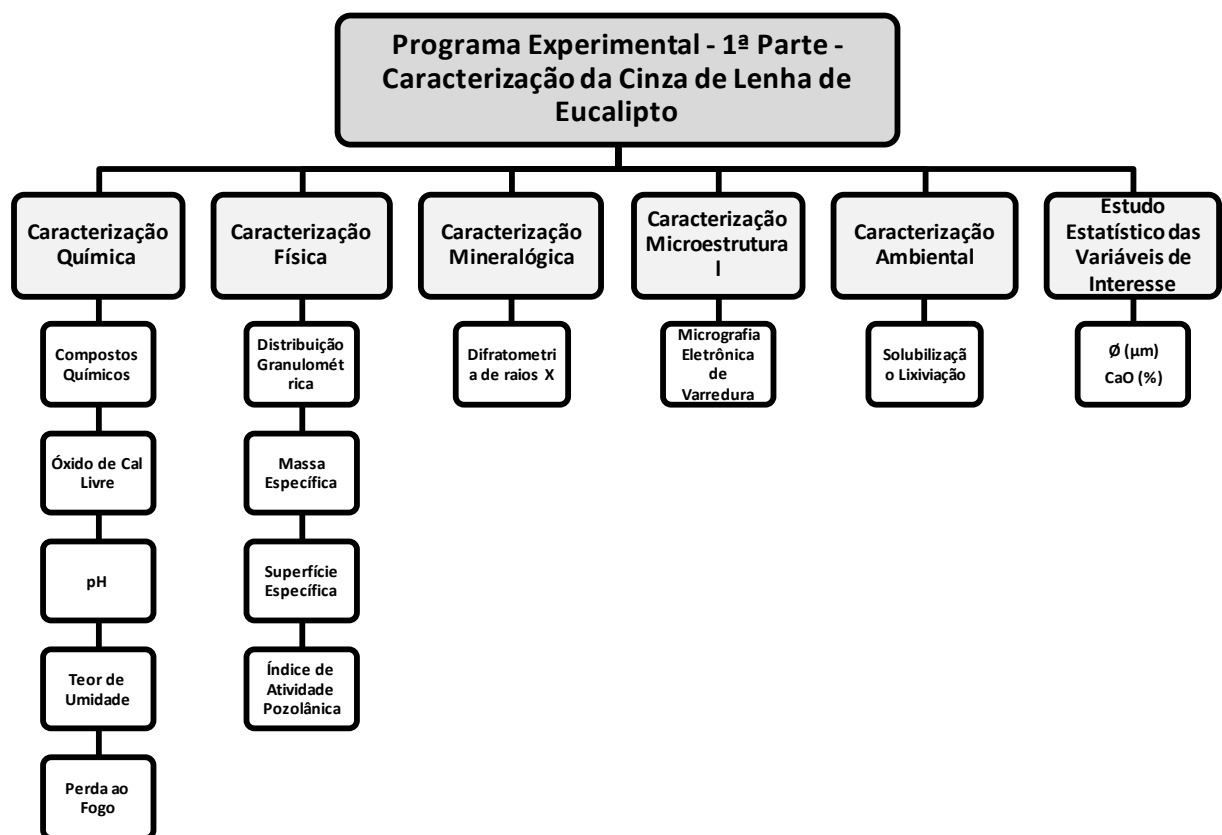


Figura 1 – Fluxograma da 1ª parte do programa experimental.

## 3.1 AMOSTRAGEM

### 3.1.1 Procedência

A cinza utilizada nesta pesquisa foi proveniente da captação de particulados por filtro multiciclone pela combustão de lenha em toras de eucalipto, figura 2, por caldeira fumotubular para geração de vapor, figura 3 e 4, da marca WECO, modelo HL 10/10, do Complexo Hospitalar Santa Casa – CHSC, na cidade de Porto Alegre/RS.



Figura 2 – Lenha de Eucalipto em tora.



Figura 3 – Caldeira fumotubular do CHSC.



Figura 4 – Detalhe da caldeira em operação.



Parte da cinza gerada, dita cinza de grelha, é depositada num cinzeiro abaixo da grelha e o restante, de distribuição granulométrica mais fina, é suspensa pelos gases da combustão e, antes de ser dispersa na atmosfera através da chaminé, passa por um filtro multiciclone, onde é captada e depositada em baldes metálicos e, periodicamente, estas cinzas são recolhidas e depositadas em um container para remoção por empresa terceirizada.

O filtro multiciclone, figura 5, estabelece um movimento rotatório para o gás, de modo que a força centrífuga aplicada às partículas seja maior que as forças de coesão molecular e da gravidade, fazendo com que as mesmas sejam lançadas de encontro às paredes, retirando-as da massa gasosa em escoamento, sendo a cinza depositada em um recipiente para posterior descarte junto com a cinza de grelha.



Figura 5 – Filtro multiciclone.

### 3.1.2 Quantidade disponível

Conforme o último relatório geral do Sistema de Inspeção de Caldeiras, realizado pela Superintendência Regional do Trabalho e Emprego do estado do Rio Grande do Sul, datado do ano de 1997 (a partir desta data as inspeções não foram mais realizadas em função de mudanças na legislação trabalhista), havia 3408 caldeiras operando e 732 inativas, totalizando 4140 unidades. Destas, 2410 possuíam como combustível lenha e o restante,

outros tipos de combustíveis, tais como gás liquefeito, energia elétrica, BPF, carvão mineral, entre outras.

Considerando as caldeiras inativas, que representam 18 % do todo, pode-se estimar que cerca de 1984 caldeiras em operação usam como combustível lenha e geram cinzas.

A média ponderada da capacidade de vaporização das caldeiras cadastradas até o ano de 1997, era de 2625 kg/h.

A caldeira do Complexo Hospitalar Santa Casa possui capacidade de vaporização máxima de 4000 kg/h, porém opera em torno de 70% desta capacidade, o que corresponde a aproximadamente 2800 kg/h, semelhante à média geral encontrada.

A cinza captada pelo filtro multiciclone, observada durante o período de coleta das amostras em intervalos de 24 h, era aproximadamente de 20 kg. Tomando-se a estimativa de 1984 caldeiras que utilizam lenha como combustível, tem-se, aproximadamente, 40 toneladas/dia de cinza gerada.

Levando-se em conta que do ano em que se baseiam os dados acima, 1997, até o ano de 2011, conforme o BEN 2012, houve um incremento no consumo de lenha de 69,9 milhões de toneladas para 84,9 milhões de toneladas, ou seja, aproximadamente 22%, o que sugere também um incremento na quantidade de caldeiras em operação com conseqüente aumento na geração de cinza.

### 3.1.3 Coleta

A caldeira do Complexo Hospitalar Santa Casa opera em regime de 24h, produzindo cinza continuamente, sendo desativada periodicamente para realização de manutenção preventiva, passando a geração de vapor a ser produzida por uma caldeira a óleo diesel.

A figura 6 apresenta uma amostra de cinza coletada diretamente do filtro multiciclone.



Figura 6 – Amostra da cinza resultante da queima de lenha de eucalipto.

Em processos produtivos contínuos, parte da população que possui uma determinada característica de interesse não tem existência real, ou seja, ainda vai ser produzida. Devido a inacessibilidade a toda a população, distingui-se uma população-objeto que é aquela que se tem em mente para realização do trabalho estatístico e uma população amostrada que é a parte da população que está acessível para retirada das amostras. Considerando que as características da variável de interesse na população amostrada são as mesmas na população-objeto, esse tipo de amostragem equivale a uma amostragem probabilística, onde, a não ser por pequenas diferenças inerentes ao acaso, a amostra possui as mesmas características básicas da população, em relação às variáveis que se deseja estudar, garantindo que a amostra seja representativa da população (COSTA NETO, 2002).

Conforme preconiza a NBR 10007 (2004), que trata da amostragem de resíduos sólidos, uma amostra composta constitui-se na soma de parcelas individuais do resíduo a ser estudado, obtidas em pontos, profundidades e/ou instantes diferentes, através dos processos de amostragem. Estas parcelas devem ser misturadas de forma a se obter uma amostra homogênea, isto é, uma amostra obtida pela melhor mistura possível das alíquotas dos resíduos.

Com relação à amostra coletada, mais especificamente quanto ao tamanho da amostra ou número de parcelas individuais ou número de observações, teve-se a preocupação de se extrair uma quantidade que representasse semanas completas de produção de cinza, isto é, de domingo a sábado, procurando, desta forma, produzir uma amostra a mais representativa possível dos diversos fatores que pudessem vir a influir nas características de interesse da cinza produzida.

Em uma semana ocorrem dois abastecimentos de lenha de eucalipto por dois fornecedores distintos que adquirem a lenha de quatro produtores distintos de quatro regiões diferentes, sendo que um fornecedor entrega a lenha na terça-feira e outro na quinta-feira.

Segundo informações obtidas junto aos fomalheiros, a lenha entregue pelos fornecedores apresenta aproximadamente 10% de *Eucalyptus Citriodora*, conhecido como eucalipto cidró, 30% de *Eucalyptus Camaldulensis*, conhecido como eucalipto vermelho, e 60% de *Eucalyptus Saligna*, conhecido como eucalipto saligno.

Não há qualquer tipo de controle quanto ao teor de umidade da lenha a ser queimada. Tanto ela pode estar seca ou verde, ou em qualquer uma dessas condições, por vezes impregnadas de água devido às chuvas, já que a lenha fica empilhada em local próximo à fomalha da caldeira, sem nenhum tipo de proteção.

Devido à variação do teor de umidade da lenha, a temperatura de combustão na fomalha sofre oscilações que variam entre 800°C e 1200°C.

Para o cumprimento da jornada de trabalho, quatro fomalheiros trabalham 6 h, em regime de revezamento, sendo que um quinto fomalheiro completa o grupo trabalhando no período de descanso dos demais.

Ainda com relação ao tamanho da amostra, procurou-se extrair uma quantidade de observações ou parcelas mínima para a realização de um histograma que permitisse verificar a distribuição de probabilidade das variáveis de interesse da cinza e grande o suficiente para expressar as possíveis variações advindas dos diversos fatores intervenientes.

Baseado nestas considerações, para a realização desta parte experimental, foram coletadas 42 porções de cinza, uma por dia, perfazendo seis semanas de observações, com 2,70 kg de massa cada, do recipiente de depósito do filtro multiciclone e acondicionadas em sacos plásticos com fecho hermético.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Foi realizada a caracterização da cinza de lenha de eucalipto através de análises físicas, químicas, mineralógica, morfológicas e de impacto ambiental.

Para realização dos ensaios de fluorescência de raios X (composição química/óxidos) e difração a laser (distribuição granulométrica), das 42 observações/parcelas de cinza de 2,70 kg, foram retirados 100 g de cada parcela e acondicionadas em pequenos sacos plásticos, identificadas e colocadas juntas em um saco plástico maior e posteriormente retiradas, uma a uma, pelos laboratoristas, de forma totalmente aleatória, para realização desses ensaios, obtendo-se dessa forma 42 composições químicas e 42 distribuições granulométricas, permitindo a obtenção de médias e desvios padrões e estudo estatístico mais aprofundado das características de interesse de maior relevância.

Para realização dos demais ensaios, foram retirados mais 100 g de cada uma das 42 observações/parcelas de cinza de 2,70 kg e feita uma amostra composta pré-homogeneizada, e por quarteamento obteve-se uma amostra única, homogênea e representativa, da massa total de resíduo coletado, conforme a NBR 10007 (ABNT, 2004)

### 3.2.1 Caracterização química

Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização química das amostras de cinza de lenha:

- Óxidos: fluorescência de raios X por espectrômetro modelo FRX – 1800, fabricado pela Shimadzu, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS/RS;
- Óxido de cálcio livre: determinação pela norma NBR NM 13 (ABNT, 2004) pelo Laboratório de Análises Inorgânicas do Departamento de Química da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC/RS;
- pH: determinação pela norma NBR 9251 (ABNT, 1986), pelo Laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Agrônoma da UFRGS/RS;
- Teor de umidade: determinação pela norma ASTM D 95 (2005), pelo Laboratório Pró-Ambiente Análises Químicas e Toxicológicas Ltda

- Perda ao fogo: determinada pela AOAC METHOD 900.02 (1996), pelo Laboratório Pró-Ambiente Análises Químicas e Toxicológicas Ltda.

#### 3.2.1.1 Óxidos

A tabela 3 apresenta os valores percentuais, em relação à massa, encontrados nas 42 amostras de cinza analisadas. O restante que falta para completar 100% refere-se à perda ao fogo, a qual está relacionada com a quantidade de carbono da cinza.

A figura 7 mostra o % médio de cada composto químico na amostra.

Tabela 3 – Teores individuais e médios em % dos compostos químicos das 42 amostras de cinza de lenha de eucalipto analisadas.

n	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Cl	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
1	48,6830	5,1826	2,2535	3,2482	3,5358	2,4206	1,6867	1,7486	1,7799
2	48,4573	5,2945	1,9905	4,0034	4,3166	2,2605	1,2671	1,8617	1,6918
3	53,4089	4,2133	1,2370	2,6879	3,3437	2,6239	1,7098	2,5199	1,7189
4	49,8606	5,6116	1,9750	3,4234	2,8840	2,5422	1,7049	2,7980	1,7057
5	55,9022	3,8457	0,6119	2,0692	3,1310	2,1236	0,9849	2,0569	1,2440
6	52,3453	3,8159	1,0395	1,9165	3,7214	2,6631	1,2723	2,8493	1,2991
7	46,0292	4,5618	1,0663	3,4233	3,6432	2,7926	2,4352	2,3823	1,7019
8	52,6738	6,5450	1,6110	3,5802	3,5304	1,8241	1,5005	1,6074	1,6452
9	56,5097	6,1694	1,0946	3,1946	3,4266	1,8818	1,2752	1,8015	1,3633
10	53,5244	5,0789	1,0176	2,9165	3,7040	2,6724	0,9528	2,3874	1,4032
11	47,6843	4,8094	3,5274	2,9114	3,2176	2,5637	1,5852	2,6669	1,7851
12	49,0481	4,7421	5,3456	2,8395	3,1481	2,4747	1,9231	2,4826	1,6922
13	49,7313	4,4087	5,6412	2,1911	2,8383	2,2110	2,0399	2,3425	1,6330
14	49,7524	4,4193	4,0087	2,8678	2,8529	2,6823	1,9796	2,4666	1,7450
15	47,8837	4,7169	3,9851	3,2487	2,9869	2,6722	1,6592	2,5146	1,9262
16	44,8367	4,7961	4,8713	2,8326	3,0032	2,4668	1,9202	2,3148	2,0261
17	51,4015	5,9165	3,6846	2,9729	3,4382	1,9918	2,0032	1,8280	1,7821
18	53,0658	3,8856	1,8345	1,9986	3,0316	1,8186	0,9183	1,9354	1,4073
19	48,6960	5,7115	3,3346	2,8494	2,6500	1,8872	2,5906	1,5887	1,7919
20	51,7454	4,9001	2,8207	2,8468	2,2007	1,8315	1,5656	2,1058	1,7545
21	47,1484	5,1394	4,1789	2,7218	2,0773	2,0272	2,4963	2,1994	1,9237
22	41,5318	7,1609	5,0861	2,7944	2,0229	1,2869	3,6175	1,1089	1,5896
23	50,4169	6,7102	3,8551	2,8359	2,8714	1,5553	1,7940	1,6190	1,7940
24	46,3832	8,2062	5,1284	2,6370	2,2915	1,5494	2,5743	1,5593	1,7458
25	48,2819	8,7488	2,9347	2,9206	2,5553	2,2134	1,6928	1,6160	1,6496
26	50,2689	7,5474	1,4934	3,2688	2,8425	2,1245	1,9281	1,6402	1,5879
27	50,9238	6,4890	1,3590	2,8637	2,7736	2,1166	1,7329	1,7853	1,5565
28	46,4357	5,7490	2,6604	3,3669	2,5783	1,7226	3,5288	1,5429	1,7871
29	41,1735	6,3913	4,2799	2,9682	2,0643	1,6252	3,5974	1,4961	1,7183
30	42,2385	6,0637	7,6865	2,0069	1,9973	2,1444	2,3227	2,2282	1,7895
31	47,2520	5,9225	8,6860	2,0812	2,5842	2,2353	2,6576	2,3257	1,9047
32	50,2185	5,7045	6,3021	2,5591	3,8761	1,7952	2,3696	1,6937	1,5973
33	50,6302	7,9144	4,6934	3,2871	3,2093	1,6271	1,8580	1,6290	1,6238
34	52,7931	7,1686	4,0409	3,0667	2,9137	1,6234	1,5883	1,7134	1,6245
35	48,5473	7,2454	3,2012	3,8113	2,7312	1,1876	1,6795	1,2435	1,6508
36	49,3599	7,4239	2,8874	2,8944	2,9887	1,4984	2,8975	1,2740	1,6528
37	44,4927	7,5118	5,0216	2,7861	2,5296	1,4808	2,4170	1,3759	1,6734
38	49,3050	9,0514	2,2736	4,6619	2,4308	1,9595	1,6116	1,7515	1,6322
39	45,9207	8,0354	1,7239	4,8082	2,5119	1,7133	2,1903	1,4103	1,7803
40	44,9922	7,4370	6,6205	3,3189	2,2725	1,6081	2,7855	1,3567	1,5804
41	47,1049	7,7260	4,6562	4,5952	2,3084	2,0306	2,0294	1,8157	1,6577
42	50,8583	8,6613	3,2583	5,0184	1,8377	2,1856	1,8068	1,8487	1,4215
Média	<b>48,99</b>	<b>6,11</b>	<b>3,45</b>	<b>3,08</b>	<b>2,88</b>	<b>2,04</b>	<b>2,00</b>	<b>1,92</b>	<b>1,67</b>
DP	<b>3,47</b>	<b>1,46</b>	<b>1,91</b>	<b>0,73</b>	<b>0,57</b>	<b>0,42</b>	<b>0,65</b>	<b>0,45</b>	<b>0,16</b>
CV	<b>7,07%</b>	<b>23,97%</b>	<b>55,27%</b>	<b>23,59%</b>	<b>19,84%</b>	<b>20,66%</b>	<b>32,63%</b>	<b>23,48%</b>	<b>9,87%</b>

Teores individuais e médios em % dos compostos químicos das 42 amostras de cinza de lenha de eucalipto analisadas. Continuação da tabela 3.

n	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	CuO	Br
1	0,5144	0,5372	0,3110	0,3210	0,0000	0,0707	0,0361	0,0208
2	0,8331	0,6272	0,1539	0,4316	0,2253	0,0902	0,0322	0,0230
3	0,4424	0,5924	0,1509	0,3898	0,1605	0,0676	0,0274	0,0155
4	0,5742	0,4984	0,3950	0,4564	0,1305	0,0671	0,0243	0,0187
5	0,2505	0,5463	0,3362	0,2863	0,0000	0,0486	0,0212	0,0114
6	0,2996	0,6877	0,0000	0,3126	0,0851	0,0571	0,0301	0,0154
7	0,4556	0,5830	0,3066	0,3546	0,0570	0,0716	0,0269	0,0189
8	0,9663	0,6532	0,3723	0,4111	0,1032	0,0780	0,0337	0,0245
9	0,4805	0,6514	0,3610	0,3141	0,0721	0,0730	0,0307	0,0204
10	0,6428	0,5750	0,1560	0,4678	0,0000	0,0660	0,0330	0,0323
11	1,1639	0,6063	0,4011	0,4378	0,1546	0,0666	0,0279	0,0308
12	1,6728	0,6645	0,2159	0,4055	0,1844	0,0752	0,0286	0,0272
13	1,4584	0,6286	0,5241	0,3084	0,2117	0,0573	0,0227	0,0215
14	0,9456	0,6388	0,1778	0,3885	0,1510	0,0669	0,0330	0,0238
15	1,1095	0,6152	0,4715	0,3707	0,1429	0,0735	0,0340	0,0291
16	1,5436	0,6276	0,2385	0,0000	0,1748	0,0688	0,0360	0,0228
17	1,1492	0,7718	0,6575	0,3102	0,1641	0,0891	0,0330	0,0263
18	0,8251	0,6696	0,4219	0,3863	0,0884	0,0703	0,0274	0,0154
19	0,9225	0,6700	0,2348	0,4813	0,1682	0,0717	0,0315	0,0202
20	1,0896	0,6354	0,4587	0,3638	0,1290	0,0670	0,0276	0,0179
21	1,5439	0,5986	0,5378	0,2499	0,1578	0,0639	0,0271	0,0186
22	1,4985	0,5418	0,4899	0,2218	0,5581	0,0812	0,0307	0,0191
23	1,1314	0,7330	0,5108	0,2481	0,2544	0,1015	0,0342	0,0247
24	1,2598	0,6668	0,5297	0,2435	0,2606	0,0866	0,0360	0,0218
25	1,4346	0,7698	0,7190	0,2869	0,1400	0,0756	0,0376	0,0233
26	0,3660	0,7947	0,6225	0,2870	0,0778	0,0751	0,0385	0,0266
27	0,5300	0,7104	0,6457	0,2612	0,0799	0,0573	0,0294	0,0157
28	0,6042	0,6844	0,5191	0,2411	0,1147	0,0640	0,0308	0,0200
29	0,9659	0,5866	0,4761	0,2034	0,1697	0,0693	0,0260	0,0186
30	2,1108	0,5527	0,6073	0,2466	0,3087	0,0669	0,0273	0,0121
31	2,3001	0,6299	0,6731	0,2896	0,3220	0,0715	0,0276	0,0170
32	1,7709	0,5970	0,5907	0,3460	0,3603	0,0647	0,0344	0,0200
33	1,1287	0,7418	0,2482	0,3597	0,0000	0,0739	0,0432	0,0322
34	1,0278	0,7443	0,2726	0,2902	0,0000	0,0730	0,0334	0,0261
35	1,0369	0,5461	0,4295	0,3620	0,1735	0,1004	0,0285	0,0353
36	0,7981	0,6921	0,4082	0,2584	0,0000	0,0895	0,0327	0,0276
37	1,2617	0,6874	0,4929	0,2442	0,2586	0,0992	0,0323	0,0250
38	0,5552	0,7513	0,4474	0,4020	0,0000	0,0887	0,0312	0,0367
39	0,4581	0,5655	0,3847	0,3448	0,0712	0,0794	0,0233	0,0286
40	1,1558	0,6286	0,1864	0,2445	0,0000	0,0830	0,0269	0,0231
41	0,9928	0,6795	0,4425	0,3536	0,3242	0,0759	0,0308	0,0266
42	0,7049	0,8542	0,5685	0,3487	0,2242	0,0717	0,0311	0,0299
Média	<b>1,00</b>	<b>0,65</b>	<b>0,41</b>	<b>0,32</b>	<b>0,15</b>	<b>0,07</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>
DP	<b>0,48</b>	<b>0,08</b>	<b>0,17</b>	<b>0,09</b>	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>
CV	<b>47,96%</b>	<b>12,09%</b>	<b>41,17%</b>	<b>27,36%</b>	<b>79,31%</b>	<b>15,81%</b>	<b>14,51%</b>	<b>25,92%</b>



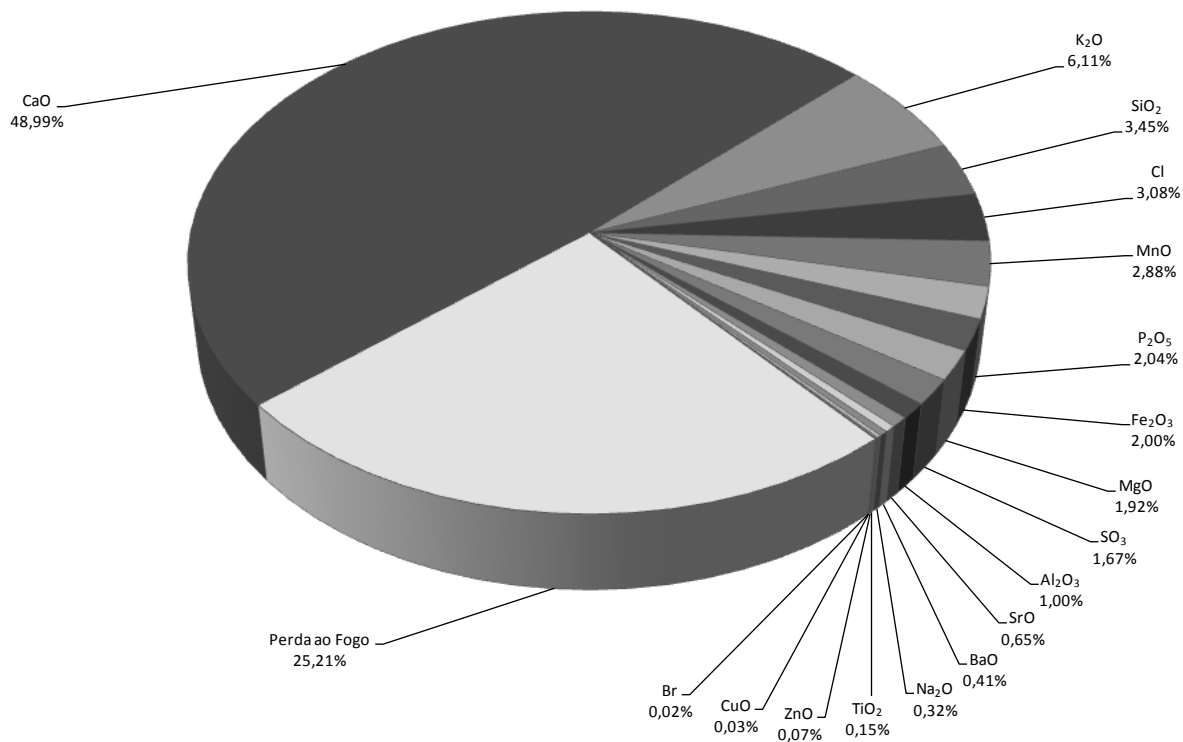


Figura 7 – Teores médios percentuais dos compostos químicos presentes na cinza de lenha de eucalipto.

Com relação a grande diversidade de compostos químicos presentes na cinza e dispersão dos valores encontrados, algumas considerações extraídas de FOELKEL (2008) são apresentadas:

- quando a madeira é submetida à combustão e perde todo seu carbono orgânico, ela deixa um resíduo denominado cinzas. Nessas cinzas estão todos os elementos minerais que a madeira recebeu do solo durante a vida da árvore;
- as plantas encontram os nutrientes presentes no solo principalmente através das raízes, tendo a água importância fundamental nesse processo. Se faltar água no solo, a planta não conseguirá absorver nutrientes, mesmo que eles estejam presentes;
- nem todos os elementos minerais podem ser considerados nutrientes. É o caso, por exemplo, do cloreto e do sódio. Entretanto, como eles existem no solo, e não são de alta toxicidade aos eucaliptos, as plantas absorvem algo deles para seu interior;

- algumas formas de disponibilização de nutrientes no solo se dá através do intemperismo, ou decomposição da rocha-mãe do solo; através da poeira que cai na área, que pode ser poeira química ou de solo fino levada pelo vento; através da água de chuva que não apenas arrasta elementos químicos presentes no ar, como também lava as árvores e arrasta químicos minerais de novo ao solo e através da adubação mineral, orgânica ou feita com resíduos industriais;

- também ocorrem saídas de nutrientes do solo através do escoamento das águas de chuva; pela erosão e perdas de sedimentos (argila e material orgânico em humificação) e através das queimadas naturais ou intencionais;

- conforme as árvores dos eucaliptos desempenham suas funções vitais, elas movimentam e armazenam os diferentes bioelementos em suas partes. Tanto a quantidade estocada, como a concentração desses elementos, varia nesses compartimentos da árvore;

- as cascas são riquíssimas em cálcio (concentrações entre 0,8 a 3,5%). Elas armazenam cerca de 45 a 55% de todo o cálcio da planta. No caso do potássio, as maiores acumulações estão na madeira (50 a 60%) e na casca (15 a 20%). Significa que somente entre madeira e casca (tronco) temos entre 70 a 85% de todo o cálcio e de todo o potássio das árvores da floresta;

- apesar das quantidades desses nutrientes variarem bastante em função da espécie, idade, região, época do ano, entre outros, a tendência de se guardar mais de um ou de outro elemento em um determinado compartimento é relativamente a mesma;

- em resumo, os nutrientes são absorvidos pelas árvores das florestas em função de fatores biológicos (genoma, capacidade de absorção das raízes, entre outros.), fatores edáficos (fertilidade, porosidade, umidade do solo), fatores climáticos (umidade do ar, insolação, entre outros.) e manejo silvicultural da floresta.

Do exposto, verifica-se que diversos fatores contribuem para uma composição química variada e dispersão dos valores dos compostos presentes nas amostras.

### 3.2.1.2 Óxido de cálcio livre

O relatório de ensaio apresentou como resultado do % de óxido de cal livre na amostra única de cinza, “ausente”.

### 3.2.1.3 pH

O relatório de ensaio apresentou como resultado do pH da amostra única de cinza o valor 12,1.

### 3.2.1.4 Teor de umidade

O relatório de ensaio apresentou como resultado do teor de umidade da amostra única de cinza o valor 0%.

### 3.2.1.5 Perda ao fogo

O relatório de ensaio apresentou como resultado da perda ao fogo da amostra única de cinza o valor 25,1%.

## 3.2.2 Caracterização física

Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização física das amostras de cinza de lenha:

- Distribuição granulométrica: difração a laser por granulômetro, modelo 1180, fabricado pela Cilas, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ . As 42 amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em água;
- Massa específica: picnometria a hélio por multipicnômetro fabricado pela Quantachrome Instruments, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS/RS;
- Superfície específica: adsorção de nitrogênio, método BET, equipamento modelo NOVA 1000e fabricado pela Quantachrome Instruments, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS/RS;
- Índice de atividade pozolânica: determinação pela norma NBR 5752 - Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento.

### 3.2.2.1 Distribuição granulométrica

A tabela 4 apresenta a distribuição granulométrica das 42 amostras de cinza analisadas, apresentando um diâmetro médio de 32,59  $\mu\text{m}$ .

Tabela 4 – Distribuição granulométrica da cinza ( $\mu\text{m}$ ).

n	% de grãos com diâmetros inferiores a:			diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
	< 10% ( $\mu\text{m}$ )	< 50% ( $\mu\text{m}$ )	< 90% ( $\mu\text{m}$ )	
1	6,32	25,69	78,53	35,67
2	6,34	23,80	62,89	29,88
3	4,45	22,49	56,17	26,97
4	5,03	23,27	61,05	28,88
5	6,64	21,96	52,77	26,24
6	7,46	26,67	66,11	32,38
7	6,39	25,78	67,57	32,03
8	6,15	24,13	65,92	30,68
9	5,52	22,62	61,69	28,78
10	4,76	24,47	66,74	30,83
11	3,52	21,83	62,51	28,08
12	2,64	20,00	57,98	25,64
13	3,92	24,04	80,00	34,44
14	3,99	25,82	84,03	36,51
15	4,06	21,98	63,84	28,64
16	4,60	26,08	77,25	34,52
17	3,84	23,62	71,23	32,28
18	4,08	21,19	60,85	27,46
19	2,69	25,38	77,01	33,66
20	2,63	22,37	63,72	28,49
21	4,09	26,56	78,74	35,11
22	4,26	29,23	91,52	40,24
23	3,65	23,62	68,10	30,42
24	4,33	26,32	85,46	37,25
25	4,12	24,42	73,42	32,64
26	3,58	24,39	69,01	31,07
27	3,72	24,21	69,98	35,51
28	4,42	24,72	70,95	32,30
29	4,85	28,63	78,54	36,33
30	5,40	31,72	83,80	39,31
31	5,07	29,41	86,41	39,10
32	4,98	28,17	83,68	37,71
33	3,67	26,66	80,52	35,43
34	3,60	24,85	71,00	31,85
35	3,47	23,90	75,00	32,53
36	3,66	22,19	70,32	30,57
37	4,37	27,65	90,08	39,09
38	3,69	23,53	68,42	30,44
39	3,79	21,88	63,84	28,48
40	4,48	26,88	98,12	41,65
41	3,88	23,97	66,23	30,24
42	3,81	23,30	64,87	29,55
<b>Média</b>	<b>4,43</b>	<b>24,75</b>	<b>72,04</b>	<b>32,59</b>
<b>DP</b>	<b>1,10</b>	<b>2,47</b>	<b>10,27</b>	<b>4,07</b>
<b>CV</b>	<b>24,82%</b>	<b>9,97%</b>	<b>14,25%</b>	<b>12,48%</b>

A figura 8 apresenta os valores percentuais de cinza por faixa de diâmetros das partículas.

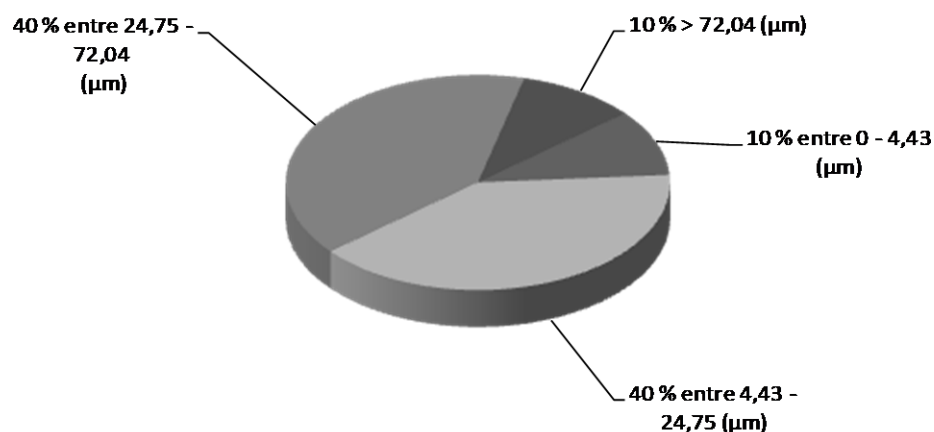


Figura 8 - Percentual de cinza de lenha de eucalipto por faixa de diâmetros.

Com relação à distribuição granulométrica da cinza, a dispersão dos valores encontrados sugere estar relacionada diretamente às mesmas considerações feitas quanto à diversidade de compostos presentes observada na análise química da amostra.

#### 3.2.2.2 Massa específica

A amostra única de cinza apresentou uma massa específica de 2,47 g/cm<sup>3</sup>.

#### 3.2.2.3 Superfície específica

A amostra única de cinza apresentou uma superfície específica de 10551 m<sup>2</sup>/kg.

#### 3.2.2.4 Índice de atividade pozolânica

O índice de atividade pozolânica da argamassa contendo cinza e relação água/cimento igual ao que a argamassa de referência necessitou para atingir o índice de consistência de (225 ± 5) mm resultou em 37,7% e o índice de atividade pozolânica da argamassa contendo cinza e relação água/cimento necessária para atingir o índice de consistência de (225 ± 5) mm, resultou em 44,4%.

### 3.2.3 Caracterização mineralógica

Para identificação dos compostos mineralógicos existentes, foram realizados ensaios de difração de raios X com difratometro da marca Phillips, modelo X'pert MPD, utilizando-se um tubo de raios X com alvo de Cu, com passo de  $0,05^\circ$ , tempo por passo de 1 segundo e ângulo de varredura de  $5^\circ$  a  $75^\circ$ , no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS/RS.

#### 3.2.3.1 Difratomia de raios X

A Difratomia de raios X foi realizada com o objetivo de se identificar as fases, amorfa ou cristalina, dos minerais que constituem o resíduo. Este ensaio contribui na avaliação da reatividade do resíduo, indicando, caso haja predominância da forma cristalina, baixa atividade e caso apresente-se amorfo, maior potencial pozolânico.

Os materiais com fases amorfas se caracterizam por apresentarem em seus difratogramas curvas com formas abauladas com ausência de picos, enquanto que os materiais com fases cristalinas se caracterizam por apresentarem formas com intensa quantidade de picos em seus difratogramas.

A figura 9 apresenta o difratograma da cinza na sua forma natural.

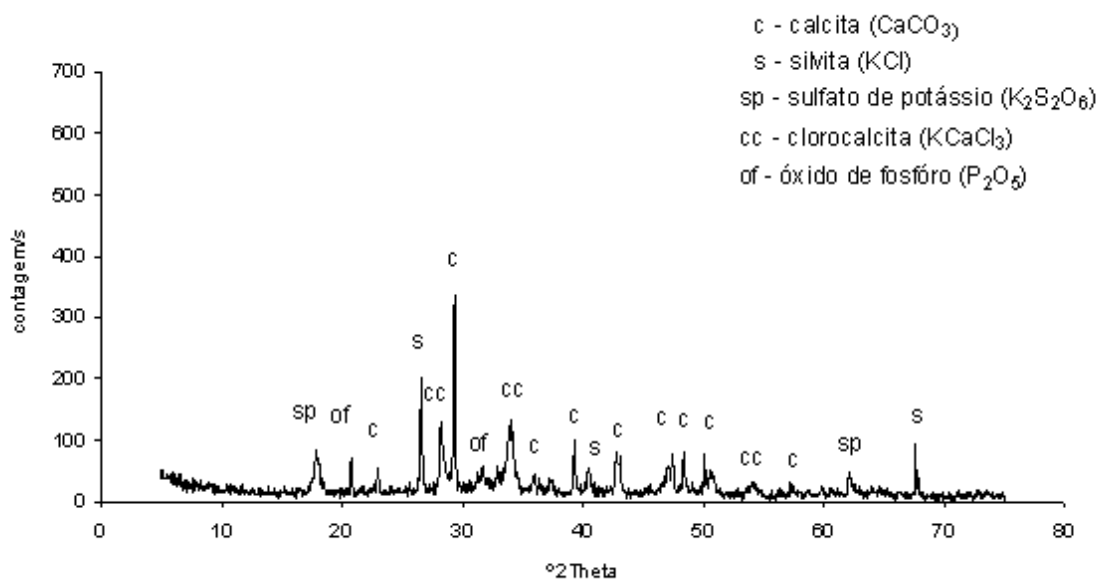


Figura 9 – Difratoograma de raios X da cinza de lenha de eucalipto.

Observa-se na figura 8 que o difratograma da cinza apresenta intensa quantidade de picos, sugerindo ser o material predominantemente cristalino.

Com relação aos minerais identificados na cinza, observou-se cristais de calcita, silvita, sulfato de potássio, clorocalcita e óxido de fósforo, identificados na figura 5 por c, s, sp, cc e of, respectivamente.

### 3.2.4 Caracterização microestrutural

Para caracterização morfológica da cinza foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) por elétrons secundários da marca JEOL, modelo JSM 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS/RS.

Foram realizadas micrografias em diversos níveis de aumento, visualizando o aspecto geral das partículas e detalhes particulares de algumas, conforme figuras 10 a 12.

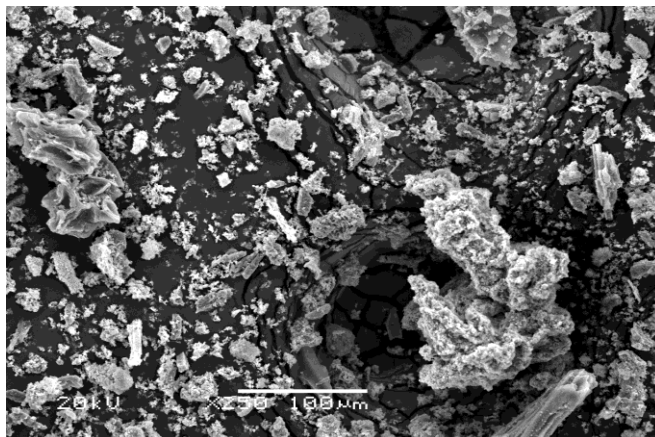


Figura 10 - Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários - de uma amostra de cinza. Ampliação: 250 vezes.

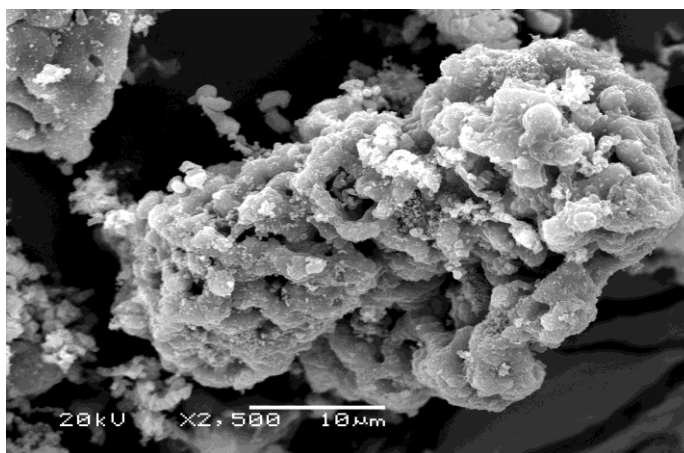


Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários - de uma amostra de cinza. Ampliação: 2500 vezes.



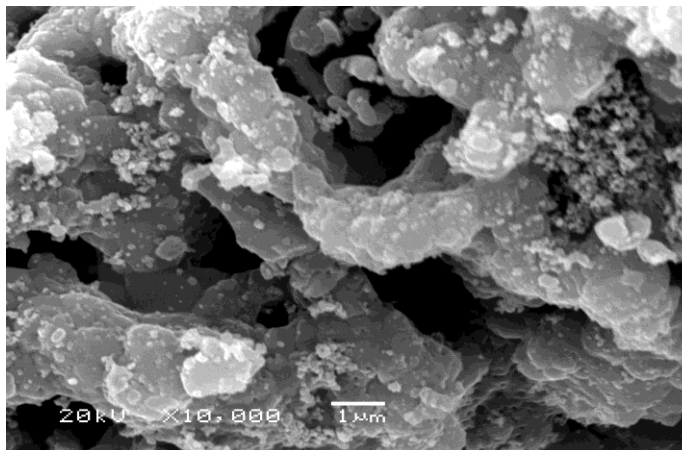


Figura 12 - Micrografia eletrônica de varredura – elétrons secundários - de uma amostra de cinza. Ampliação: 10000 vezes.

Nas micrografias apresentadas observa-se grãos com predominância de forma medianamente lamelar, com baixo grau de esfericidade e estrutura alveolar com poros e cavidades, tendo depositado sobre si grãos menores dispersos sozinhos ou aglomerados.

### 3.2.5 Caracterização ambiental

A caracterização ambiental da cinza foi realizada pelo Laboratório Pró-Ambiente Análises Químicas e Toxicológicas Ltda., seguindo as recomendações preconizadas pela NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação (ABNT, 2004), NBR 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (ABNT, 2004), NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT, 2004) e NBR 10007 – Amostragem de resíduos sólidos (ABNT, 2004).

Conforme a NBR 10004 (ABNT, 2004), a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

De acordo ainda com a NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos são classificados em dois grupos:

- Resíduos classe I – Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos, sendo este subdividido em:

- resíduos classe II A – Não inertes;
- resíduos classe II B – Inertes.

Os resíduos classe I – perigosos são aqueles que em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, apresentam risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices, ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Conferem ainda periculosidade ao resíduo se estes apresentarem uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

Os resíduos classe II B – não perigosos e inertes são resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007 (ABNT, 2004), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, conforme o ensaio de solubilização de resíduos da NBR 10006 (ABNT, 2004), não possuem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

Os resíduos classe II A – não perigosos e não inertes são os resíduos que não se enquadram nas classificações de perigosos e de não perigosos e inertes, podendo apresentar propriedades tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

#### 3.2.5.1 Ensaio de lixiviação da cinza

Este ensaio foi realizado conforme preconiza a NBR 10005 (ABNT, 2004), visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 (ABNT, 2004) como classe I – perigosos e classe II – não perigosos.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), quando o extrato lixiviado obtido da amostra contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F, o qual apresenta os limites máximos de cada substância, a amostra passa a ser considerada como tóxica, e classificada como resíduo classe I – perigoso.

A tabela 5 apresenta os resultados do ensaio de lixiviação da cinza de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004) e os limites máximos de contaminantes no extrato obtido no ensaio de lixiviação, conforme NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 5 – Extrato lixiviado da cinza de lenha de eucalipto e limite máximo preconizado pela NBR 10004.

Parâmetro	Resíduo (mg/l)	Limite máximo no lixiviado (mg/l) conforme NBR 10004
Arsênio	nd	1,0
Bário	nd	70,0
Cádmio	0,05	0,5
Chumbo	0,26	1,0
Cromo total	nd	5,0
Fluoreto	1,2	150,0
Mercúrio	nd	0,1
Prata	nd	5,0
Selênio	nd	1,0
pH no extrato lixiviado	13,1	12,5

Observa-se na tabela 5 que as concentrações de todos os compostos lixiviados foram inferiores aos limites máximos estabelecidos pela norma.

### 3.2.5.2 Ensaio de solubilização da cinza

Este ensaio foi realizado conforme preconiza a NBR 10006 (ABNT, 2004), visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004 (ABNT, 2004) como classe II A – não inertes e classe II B – inertes.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), quando o extrato solubilizado obtido da amostra contiver qualquer um dos seus constituintes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo G, o qual apresenta os limites máximos de cada substância, a amostra passa a ser classificada como resíduo classe II A – não inerte.

A tabela 6 apresenta os resultados do ensaio de solubilização da cinza de acordo com a NBR 10006 (ABNT, 2004) e os limites máximos das substâncias no extrato obtido no ensaio de solubilização conforme NBR 10004 (ABNT, 2004).

Tabela 6 - Resultados do ensaio de solubilização da cinza de lenha de eucalipto.

Parâmetro	Lab 1 (1) (mg/l)	Lab 1 (2) (mg/l)	Lab 2 (mg/l)	Limite máx. no solubilizado (mg/l)
Alumínio	nd	nd	0,016	0,2
Arsênio	nd	nd	0,0006	0,01
Bário	nd	nd	<b>1,27</b>	0,7
Cádmio	nd	<b>0,09</b>	0,0002	0,005
Chumbo	nd	<b>0,25</b>	<b>0,0151</b>	0,01
Cianeto	nd	nd	0,039	0,07
Cloreto	<b>5483,2</b>	<b>5408,3</b>	<b>5204,0</b>	250
Cobre	<b>6,9</b>	0,3	0,14	2,0
Cromo total	<b>0,41</b>	nd	0,0058	0,05
Fenóis totais	nd	nd	<b>1,734</b>	0,01
Ferro	nd	0,1	0,019	0,3
Fluoreto	nd	0,8	0,05	1,5
Manganês	<b>0,73</b>	nd	0,065	0,1
Mercúrio	nd	nd	0,00005	0,001
Nitrato (expresso em N)	nd	nd	7,87	10
Prata	nd	nd	0,001	0,05
Selênio	nd	nd	0,0045	0,01
Sódio	<b>218,5</b>	<b>1096,8</b>	<b>944,0</b>	200
Sulfato (expresso em SO <sub>4</sub> )	<b>734,0</b>	<b>1542,0</b>	90,8	250
Surfactantes	nd	nd	<b>0,76</b>	0,5
Zinco	1,7	0,1	0,069	5,0
pH no extrato solubilizado	12,8	12,9	13,8	-

Observa-se, na tabela 6, que as concentrações de alguns compostos solubilizados nas amostras analisadas foram superiores aos limites máximos estabelecidos pela norma.

A realização de três análises de solubilização foi motivada devido a concentração de cloreto ter apresentado um valor muito alto na primeira amostra analisada, fazendo com que se analisasse uma segunda amostra, no mesmo laboratório. Tendo a segunda amostra avaliada apresentado um valor semelhante ao da primeira amostra para a concentração de cloreto, decidiu-se realizar uma terceira amostra, porém em outro laboratório (GREEN LAB Análises Químicas e Toxicológicas), resultando também em um valor de concentração de cloreto semelhante aos encontrados anteriormente.

Conforme a norma brasileira NBR 12655 (ABNT, 2006), de forma a proteger as armaduras do concreto, o valor máximo da concentração de íons cloreto no concreto endurecido, considerando a contribuição de todos os componentes do concreto no aporte de cloretos, não deve exceder os limites estabelecidos na tabela 7.

Tabela 7 – Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto.

Tipo de estrutura	Teor máximo de íons cloreto (Cl <sup>-</sup> ) no concreto % sobre a massa de cimento
Concreto protendido	0,05
Concreto armado exposto a cloretos nas condições de serviço da estrutura	0,15
Concreto armado em condições de exposição não severas (seco ou protegido da umidade nas condições de serviço da estrutura)	0,40
Outros tipos de construção com concreto armado	0,30

Fonte: NBR 12655 (ABNT, 2006)

Apresenta-se, também, alguns valores limites de cloretos preconizados por normas internacionais, conforme tabela 8.

Tabela 8 – Valores limites normatizados de cloretos.

Norma	País	Ano	Teor limite de cloretos
JCSE-SP2	Japão	1986	≤ 0,60 kg/m <sup>3</sup> de concreto armado ≤ 0,30 kg/m <sup>3</sup> de concreto protendido
CEB-FIP	Europa	1991	0,40% em relação à massa de cimento 0,20% em relação à massa de cimento, concreto protendido
BS 5328:1	Inglaterra	1997	0,40% em relação à massa de cimento 0,10% em relação à massa de cimento, concreto protendido
NP EN 206-1	Portugal	2007	0,40% em relação à massa de cimento 0,20% em relação à massa de cimento, concreto protendido
ACI 318	USA	2011	≤ 0,15% em relação à massa de cimento, exposição à umidade e cloretos ≤ 0,30% em relação à massa de cimento, exposição à umidade e não a cloretos ≤ 1,00% em relação à massa de cimento, ambiente seco ou protegido da umidade ≤ 0,60% em relação à massa de cimento, concreto protendido

Considerando-se a média das três concentrações encontradas, 5,37 g de cloreto em 250 g de cinza diluída em 1 litro de água, conforme o ensaio de solubilização preconizado pela NBR 10006 (ABNT, 2004), tem-se para 1000 g de cinza,  $5,37 \times 4 = 21,5$  g de cloreto.

Tomando como teor limite de cloreto o valor máximo de 0,30% em relação à massa de cimento, em ambiente com exposição à umidade e não a cloretos, conforme o ACI 318, tem-se para um determinado consumo de cimento C por metro cúbico de concreto,  $C \times 0,30\% \times 1000$  g de cloreto/m<sup>3</sup>. Se 21,5 g de cloreto está contido em 1000g de cinza,  $C \times 0,30\% \times 1000$  g de cloreto estará contido em  $((C \times 0,30\% \times 1000) \times 1000)/21,5$  g de cinza.

Observe-se que sendo o teor limite de cloreto e a massa de cloreto na cinza constantes, para qualquer valor de consumo C de cimento/m<sup>3</sup>, a quantidade de cinza é diretamente proporcional e, por conseqüência, o % de cinza máximo possível de utilização, em relação à massa de cimento, é constante para qualquer consumo de cimento/m<sup>3</sup>.

A tabela 9 exemplifica o exposto no parágrafo anterior, através de um demonstrativo numérico.

Tabela 9 – Teor máximo de cinza por m<sup>3</sup> de concreto.

kg de cimento/m <sup>3</sup> de concreto	<b>300,0</b>	<b>400,0</b>	<b>500,0</b>
% máx de cloreto em relação à massa de cimento	0,30	0,30	0,30
kg de cloretos/m <sup>3</sup> de concreto	0,90	1,20	1,50
g de cloreto por 1000 g de cinza	21,5	21,5	21,5
kg de cinza/m <sup>3</sup> de concreto	41,9	55,9	69,9
% de cinza máximo em relação à massa de cimento	<b>14,0</b>	<b>14,0</b>	<b>14,0</b>

O teor máximo de cinza de 14% em relação à massa de cimento é um valor que não leva em consideração os cloretos que podem ser intencionalmente introduzidos no concreto através de aceleradores de pega e endurecimento, e os que podem ser involuntariamente introduzidos através da água de amassamento e dos agregados.

### 3.2.5.3 Classificação do resíduo

Conforme a NBR 10004 (ABNT, 2004) e com base nos ensaios realizados, o resíduo não se enquadra nos anexos A, B, C, D, E e F, e nem apresentou propriedades que conferem reatividade, inflamabilidade e patogenicidade, porém, apresentou, na mistura da amostra de resíduo com água, na proporção de 1:1 em massa, pH igual a 13,1, caracterizando caráter alcalino, sendo classificado como Resíduo Perigoso - Classe I.

Conforme a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ do cimento Portland da Votorantim/Cimentos, revisão 007 (jul/12), o pH do cimento em solução aquosa é de  $12 \leq \text{pH} \leq 14$ , semelhante ao da cinza. Desta forma, sugere-se seguir as mesmas orientações quanto a identificação de perigos, medidas de primeiros socorros, manuseio, controle de exposição e proteção individual constantes na FISPQ do cimento, como medidas de segurança a serem adotadas.

Com relação ao ensaio de solubilização, alguns constituintes como bário, cloreto, cobre, cromo, manganês, sódio e sulfato apresentaram concentrações superiores aos valores constantes no anexo G. Não sendo pelo pH acima do preconizado, a classificação deste Resíduo seria Não Perigoso e Não Inerte – Classe II A.

### 3.2.6 Considerações sobre a caracterização da amostra

Na amostra analisada a composição química é caracterizada basicamente por alto teor médio de CaO, representado 48,99% da composição da cinza e apresentando a mais baixa variabilidade, com um coeficiente de variação da ordem de 7,07%.

O teor médio de SiO<sub>2</sub> é da ordem de 3,45%, apresentando grande variabilidade, com coeficiente de variação da ordem de 55,27%, abaixo dos teores recomendados por outras pesquisas (CINCOTTO, 1988; JOHN et al., 2003; PRUDÊNCIO et al., 2003) para que uma cinza apresente reatividade.

Os teores médios de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são 2,00% e 1,00% respectivamente, apresentando também grande dispersão de valores.

Considerando-se a soma dos maiores valores percentuais de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrados nas amostras, 8,68%, 3,62% e 2,30% respectivamente, totalizando 14,60%, resulta um valor muito abaixo dos valores mínimos de 50 - 70% requeridos pela C 618 ASTM (2001) e NBR 12653 ABNT (1992), para que um determinado material seja considerado pozolânico.

Não há presença de CaO livre na cinza, e o teor médio de MgO é da ordem de 1,92%, inferior ao teor de 6,0% exigido pela C 150 ASTM (2011) e de 6,5% exigido pela NBR 5732 (ABNT, 1991) para o cimento Portland, substâncias estas que podem causar expansão e fissuração do concreto.

Os teores de álcalis K<sub>2</sub>O = 6,11% e Na<sub>2</sub>O = 0,32%, expressos em termos de Na<sub>2</sub>O equivalente, é igual a Na<sub>2</sub>O + 0,658 K<sub>2</sub>O = 4,34%, o que pela NBR 12653 (ABNT, 1992) está acima do limite máximo de 1,5%.

NEVILLE (1982) relata que devido à origem diversa dos álcalis, é lógico limitar o teor total de álcalis no concreto. A BS 5328: Parte 1: 1999 especifica um máximo de 3,0 kg (em equivalente de Na<sub>2</sub>O) em 1 m<sup>3</sup> de concreto contendo agregado reativo com álcalis.

MEHTA e MONTEIRO (1994) reforçam que investigações na Alemanha e Inglaterra mostraram que, se o conteúdo total de álcalis do concreto, de todas as fontes, estiver abaixo de  $3,0 \text{ kg/m}^3$ , provavelmente não ocorrerão danos por expansão devido às reações álcali-agregado.

A cinza apresentou um pH de 12,1 pela norma NBR 9251 (ABNT, 1986) e 12,8/12,9/13,8 (no extrato solubilizado) e 13,1 (no extrato lixiviado), próximo ao pH do cimento hidratado, não contribuindo para alterações significativas no meio alcalino do concreto.

Com relação à distribuição granulométrica, o diâmetro médio das amostras de cinza apresentou um valor de  $32,59 \mu\text{m}$ , com um coeficiente de variação da ordem de 12,48%, sendo que 10% dos grãos possuem diâmetro médio menor que  $4,43 \mu\text{m}$ , 50% dos grãos possuem diâmetro médio menor que  $24,75 \mu\text{m}$  e 90% possuem diâmetro médio menor que  $72,04 \mu\text{m}$ , situando-se em uma faixa de granulometria intermediária entre o cimento e o agregado miúdo, diminuindo a quantidade de vazios com conseqüente melhora da compactidade do concreto.

A massa específica é da ordem de  $2,47 \text{ g/cm}^3$ , menor que a do cimento utilizado neste trabalho, que se situa em torno de  $2,88 \text{ g/cm}^3$

A amostra de cinza apresentou uma superfície específica de  $10551 \text{ m}^2/\text{kg}$ , determinada por adsorção de nitrogênio, superior a superfícies específicas apresentadas por cinzas volantes, também determinadas por adsorção de nitrogênio, que podem variar de 500 a  $9.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

Com relação a atividade pozolânica, a cinza apresentou índices inferiores aos que preconiza a norma NBR 12653 (ABNT, 1992) para que um material seja considerado pozolânico.

A difratometria de raios X realizada na cinza ao natural apresentou intensa quantidade de picos em seus difratogramas, típicos de fases cristalinas, confirmando a baixa reatividade do material.

As partículas que compõem a cinza, apresentadas pelas micrografias eletrônicas de varredura, possuem estrutura alveolar, também encontrada em micrografias de cinza de casca de arroz.



Pela avaliação dos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, realizada através dos ensaios preconizados pela NBR 10004 (ABNT, 2004), conclui-se que o resíduo, por apresentar um pH superior a 12,5, conforme item 4.2.1.2, classifica-se como classe I – Resíduo Perigoso.

Do exposto, conclui-se que o resíduo, sob o ponto de vista de aproveitamento na construção civil, em função das análises realizadas, indicam que seu uso no concreto pode ser uma proposta tecnicamente viável, na forma de adição como fíler.

Fílers são materiais muito finos constituídos por partículas minerais de dimensões entre 5  $\mu\text{m}$  e 75  $\mu\text{m}$ , que podem ser utilizados em concreto asfáltico, adição a cimentos e a concretos, entre outros, (PETRUCCI, 1978).

CANOVAS (1996) salienta que os fílers são materiais de origem natural ou artificial, especialmente selecionados e quando empregados como adições ao cimento Portland, melhoram suas propriedades, tais como trabalhabilidade ou a retenção de água, podendo ser inertes ou possuírem baixa hidraulicidade.

NEVILLE (1982) relata que os fílers são inertes, mas não é desvantajoso se eles apresentarem algumas propriedades hidráulicas ou se entrarem em reações não prejudiciais com os compostos do cimento ou com os seus produtos de hidratação, atuando, conforme SOROKA e STERN (1977), como pontos de nucleação na hidratação do cimento, nas primeiras idades, acelerando as reações dos compostos do clínquer, em especial o  $\text{C}_3\text{S}$ .

A cinza, como relatado anteriormente, possui alto teor de cálcio, na forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

ZIELINSKA (1972) apud NEVILLE (1982) constatou que o  $\text{CaCO}_3$ , que é um fíler comum, reage com o  $\text{C}_3\text{A}$  e com o  $\text{C}_4\text{AF}$  produzindo  $3\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (monocarboaluminato de cálcio hidratado) com propriedades aglutinantes, mas de menor intensidade que o C-S-H (silicato de cálcio hidratado).

RAMACHANDRAM (1984) apud NEVILLE (1982) constatou que além do papel na nucleação na hidratação do cimento, o  $\text{CaCO}_3$  se incorpora parcialmente na fase C-S-H, proporcionando um efeito benéfico para a estrutura da pasta de cimento hidratada.

Mesmo para um produto consagrado como a cinza volante, NEVILLE (1982) alerta que existe diferenças entre as cinzas volantes produzidas por diferentes centrais termo-elétricas e que uma mesma central geradora pode produzir cinzas com propriedades variáveis devido à natureza do carvão, o modo pelo qual foi pulverizado, a operação da fornalha, o processo de retirada por precipitação dos gases de exaustão e, especialmente, do grau de classificação das partículas pelo sistema de exaustão. Usuários de cinzas volantes devem certificar-se das propriedades do material que está sendo usado no concreto, não se podendo confiar em hipóteses de norma a respeito de distribuição de tamanhos de partículas ou do teor de carvão. Em consequência, não se pode apresentar um quadro simples do comportamento do concreto com cinza volante, pois esse material está longe de ter uma composição quase invariável, sendo que essa variabilidade se deve ao fato de que esse material não é um produto industrial e, portanto, não sujeito a requisitos normalizados.

Respalda-se com o exposto a realização da análise estatística porque os resíduos, no caso em questão a cinza, não são produzidos especificamente para uso em concreto, mas são subprodutos de processos industriais, com uma variabilidade inerente.

Sendo as características da amostra analisada, percentual de CaO e diâmetro médio  $\emptyset$ , que despertam interesse como adição ao concreto, serão, desta forma, selecionadas para a realização de análise estatística.

### 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE INTERESSE CaO E DIÂMETRO

No apêndice, apresenta-se uma abordagem mais ampla dessa análise, apresentando a teoria empregada, gráficos, tabelas, cálculos desenvolvidos e referências utilizadas para a aplicação dos testes estatísticos.

#### 3.3.1 Outliers

Procurou-se verificar a existência de valores que, eventualmente, possam ser considerados como dispersos, ou seja, valores que muito provavelmente não pertençam ao mesmo conjunto de resultados.

### 3.3.1.1 Teste de Grubbs

Este teste verifica a presença de valores extremos ou anomalias em observações amostrais. Valores extremos podem ser considerados como manifestações da variabilidade aleatória inerente aos dados, ou apenas um erro no cálculo durante o recolhimento dos dados e até mesmo uma anotação precipitada pelo operador.

Resultou da aplicação do teste, que não foram encontrados valores de observações que possam ser considerados outliers, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%.

### 3.3.2 Aleatoriedade e independência das observações

O pressuposto de independência é a base para a maioria das estatísticas. Isto significa que o resultado de uma observação não interfere no resultado de outra observação, ou seja, os dados amostrais se distribuem aleatoriamente, com qualquer distribuição de probabilidade.

#### 3.3.2.1 Gráfico dos valores das variáveis contra ordem de coleta das observações

A validade da suposição de independência pode ser verificada por meio do gráfico dos valores das variáveis contra a ordem de coleta das observações. Se os valores estiverem situados, aproximadamente, em torno de uma faixa horizontal centrada na média dos valores das observações, então será obtida uma indicação da validade da suposição de independência. A análise dos gráficos (figura 1 e 2 do apêndice) sugere não haver associação dos valores das observações com a ordem da coleta das mesmas, indicando que a suposição de independência parece não ter sido violada.

#### 3.3.2.2 Teste de seqüências de Wald – Wolfowitz

Esse teste baseia-se no número de seqüências que uma amostra apresenta. Define-se uma seqüência como uma sucessão de símbolos idênticos seguidos e precedidos por símbolos diferentes.

A aplicação do teste, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%, nas observações das variáveis % CaO e  $\emptyset$ , indicaram uma forte evidência de que os dados distribuem-se de forma aleatória, valores-p 98,81% e 80,47% respectivamente, corroborando as informações obtidas nos gráficos dos valores das variáveis contra ordem de coleta dos dados.

### 3.3.3 Normalidade das observações

Foram aplicados testes gráficos e analíticos procurando verificar se as populações de onde foram extraídas as amostras apresentam distribuição normal.

Foram traçados os histogramas das observações das variáveis % CaO e  $\emptyset$  (figuras 3 e 6 do apêndice) assim como os polígonos de frequência relativa acumulada x polígono de frequência relativa acumulada normalizada (figuras 5 e 8 do apêndice). Pelas formas apresentadas pelos histogramas e os polígonos de frequência relativa acumulada x polígono de frequência relativa acumulada normalizada, verifica-se uma tendência à normalidade das variáveis, validando a suposição de normalidade das observações.

#### 3.3.3.1 Gráfico de probabilidade normal

Construiu-se o gráfico de probabilidade normal, representando no eixo horizontal os valores  $x_i$  e no eixo vertical os valores  $z_i$ . Se os pontos do gráfico estiverem localizados aproximadamente ao longo de uma linha reta, considera-se que a suposição de normalidade é válida, devendo-se enfatizar os valores centrais do gráfico e não os extremos.

Analisando os gráficos (figuras 9 e 10 do apêndice) percebe-se que os pontos centrais localizam-se, aproximadamente, ao longo de uma reta. Para confirmar esta indicação, calculou-se o coeficiente de correlação linear de Pearson, obtendo-se o valor de  $r$  para os dados do % de CaO de 0,993 e o valor de  $r$  para os dados do  $\emptyset$  de 0,986, valores estes bastante próximos de 1, validando a suposição de normalidade para as variáveis consideradas na amostra.

#### 3.3.3.2 Testes analíticos

Apresenta-se nas tabelas 10 e 11 um resumo dos resultados dos testes analíticos empregados para estudo da normalidade das variáveis, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%.

Tabela 10 – Testes de normalidade para o % de CaO das cinzas.

Teste	Valor da estatística		V <sub>crit</sub>	p-valor	Normal
Jarque – Bera	0,2783	<	5,99	p > 5 %	Sim
Kolmogorov-Smirnov (D)	0,0621	<	0,1356	p > 5 %	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0,0239	<	0,1245	p > 5 %	Sim
Anderson-Darling (A2)	0,1957	<	0,7280	p > 5 %	Sim
Kuiper (V)	0,1122	<	0,2237	p > 5 %	Sim
Lilliefors (D)	0,0502	<	0,1367	p > 5 %	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0,9850	>	0,9420	p > 5 %	Sim

Tabela 11 – Testes de normalidade para o Ø das cinzas.

Teste	Valor da estatística		V <sub>crit</sub>	p-valor	Normal
Jarque – Bera	2,1845	<	5,99	p > 5 %	Sim
Kolmogorov-Smirnov (D)	0,1144	<	0,1356	p > 5 %	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0,0796	<	0,1245	p > 5 %	Sim
Anderson-Darling (A2)	0,4648	<	0,7280	p > 5 %	Sim
Kuiper (V)	0,1783	<	0,2237	p > 5 %	Sim
Lilliefors (D)	0,1144	<	0,1367	p > 5 %	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0,9670	>	0,9420	p > 5 %	Sim

Todos os testes, para as variáveis em estudo, não rejeitaram a hipótese de que as características em estudo das populações seguem a distribuição normal.

### 3.3.4 Estimativa de parâmetros

Uma variável aleatória é caracterizada pela sua distribuição de probabilidade, que por sua vez, é descrita pelos seus parâmetros populacionais, e no caso de uma distribuição normal, são a média  $\mu$  que representa o centro da distribuição e a variância  $\sigma^2$  que representa a dispersão da distribuição.

#### 3.3.4.1 Intervalo de confiança da média

Adotou-se para determinação dos intervalos de confiança do % de CaO e Ø, nível de confiança  $(1 - \alpha)$  igual a 0,95.

O intervalo de confiança da média para o % de CaO resultou em:

$$47,9406 \leq \mu \leq 50,0364 (\%)$$

Da mesma forma para o  $\emptyset$ , o intervalo de confiança da média resultou em:

$$31,36 \leq \mu \leq 33,82 \text{ (}\mu\text{m)}$$

#### 3.3.4.2 Intervalo de confiança da variância

Adotou-se para determinação dos intervalos de confiança do % de CaO e  $\emptyset$ , nível de confiança  $(1 - \alpha)$  igual a 0,95.

O intervalo de confiança da variância do % de CaO resultou em:

$$8,1287 \leq \sigma^2 \leq 19,5236$$

e, de imediato, extraindo-se a raiz quadrada dos termos tem-se o intervalo de confiança para o desvio padrão  $\sigma$  igual a

$$2,8511 \leq \sigma \leq 4,4186 \text{ (}\%\text{)}$$

Da mesma forma para o  $\emptyset$ , o intervalo de confiança da variância resultou em:

$$11,20 \leq \sigma^2 \leq 26,92$$

e, de imediato, extraindo-se a raiz quadrada dos termos tem-se o intervalo de confiança para o desvio padrão  $\sigma$  igual a

$$3,35 \leq \sigma \leq 5,19 \text{ (}\mu\text{m)}$$

#### 3.3.5 Correlação entre CaO e $\emptyset$

Traçou-se um diagrama de dispersão (figura 11 do apêndice) que fornece uma idéia subjetiva da correlação existente entre o CaO e o  $\emptyset$ .

Da análise do diagrama de dispersão, observa-se que para maiores valores do % de CaO, a tendência é observarem-se menores valores de diâmetros, e vice-versa, indicando, por essa forma qualitativa de análise, uma relação linear negativa.

### 3.3.5.1 Correlação de Pearson

O cálculo do coeficiente de correlação forneceu um valor  $r = - 0,6005$ , confirmando a relação linear negativa entre as variáveis % de CaO e  $\emptyset$  observada no gráfico de dispersão.

### 3.3.5.2 Teste de hipótese para o coeficiente de correlação

O teste de hipótese para o coeficiente de correlação  $r = - 0,6005$  indicou a existência de um relacionamento linear entre as variáveis, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%.

Embora o valor do coeficiente de correlação se apresente estatisticamente significativo, p-valor da estatística de teste igual a 0,002623 %, pode não implicar qualquer relação de causa e efeito, mas simplesmente a tendência que as variáveis em estudo apresentam quanto a sua variação conjunta.

### 3.3.6 Análise de variância entre os dias da semana e semanas

Procurando avaliar a influência ou não dos fatores dias de produção de cinza com as semanas de produção de cinza, realizou-se uma análise de variância – ANOVA, cujos resultados para as variáveis de interesse são apresentadas nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Análise de variância para o % de CaO.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F calc	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
A (dia da semana)	72,68	6	12,11	1,13	2,43	não significativo
B (semana)	99,03	5	19,81	1,85	2,55	não significativo
não-aditividade/interação	10,44	1	10,44	0,98	4,18	não significativo
ERRO	310,13	29	10,69	-	-	-
TOTAL	492,28	41	-	-	-	-

Procurando verificar a força da evidência contra a hipótese nula, calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas, resultando num valor igual a 0,3685 ou 36,85 % para o fator A, 0,1339 ou 13,39 % para o fator B e 0,3313 ou 33,13 % para a não-aditividade/interação entre os fatores.

Tabela 13 – Análise de variância para o Ø.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F calc	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
A (dia da semana)	42,42	6	7,07	0,45	2,43	não significativo
B (semana)	172,72	5	34,54	2,18	2,55	não significativo
não-aditividade/interação	3,51	1	3,51	0,22	4,18	não significativo
ERRO	459,87	29	15,86	-	-	-
TOTAL	678,52	41	-	-	-	-

Da mesma forma, procurou-se verificar a força da evidência contra a hipótese nula, calculando-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas, resultando num valor igual a 0,8419 ou 84,19 % para o fator A, 0,0841 ou 8,41 % para o fator B e 0,6418 ou 64,18 % para a não-aditividade/interação entre os fatores.

Das análises de variância, para o nível de significância adotado  $\alpha$  de 5 %, conclui-se que para as variáveis em estudo, % de CaO e Ø, não há diferença estaticamente significativa entre os dias da semana, entre as semanas, e não há evidência de interação entre os fatores dias e semanas.

### 3.3.7 Verificação da adequação do modelo de análise de variância – análise de resíduos

A adequação do modelo estatístico associado à análise de variância deve ser avaliada por meio da análise de resíduos.

Os outliers foram avaliados através do teste de Grubbs onde não foram encontrados valores de resíduos para as variáveis em estudo que possam ser considerados discrepantes, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%.

A aleatoriedade e independência dos resíduos das variáveis em estudo foi analisada através do gráfico dos resíduos contra a ordem de coleta das observações e teste analítico.

Não foram observadas configurações especiais nos gráficos (figuras 12 e 13 do apêndice) que sugerissem associação dos resíduos com a ordem de coleta das observações. Aplicou-se também o teste de seqüências de Wald – Wolfowitz para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%, indicando uma forte evidência de que os resíduos distribuem-se de forma aleatória e independente, corroborando as informações obtidas nos gráficos dos resíduos contra ordem de coleta das observações.



A homocedasticidade ou igualdade das variâncias pressupõe que o nível de dispersão da variável dentro dos grupos seja similar.

Traçaram-se os gráfico dos resíduos contra os níveis do fator A e contra os níveis do fator B (figuras 14 a 17 do apêndice). Da observação dos gráficos percebe-se que a forma de dispersão dos resíduos não tem relação com os níveis das variáveis de resposta, sugerindo que a suposição de igualdade de variâncias pode ser considerada válida.

Procurando comprovar as interpretações gráficas, foram realizados os testes de Cochran, Bartlett e Levene para comparação das variâncias. Apresenta-se, nas tabelas 14 a 17, um resumo dos testes analíticos empregados para estudo da homocedasticidade dos resíduos das variáveis em estudo, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%.

Tabela 14 – Testes de homocedasticidade dos resíduos da semana do % de CaO.

Teste	Valor da estatística	$V_{crit}$	p-valor	Variâncias homogêneas
Cochran	0,2808	< 0,4184	$p > 5\%$	Sim
Bartlett	2,3093	< 11,0705	$p > 5\%$	Sim
Levene	0,4774	< 2,4772	$p > 5\%$	Sim

Tabela 15 – Testes de homocedasticidade dos resíduos dos dias da semana do % de CaO.

Teste	Valor da estatística	$V_{crit}$	p-valor	Variâncias homogêneas
Cochran	0,2735	< 0,3974	$p > 5\%$	Sim
Bartlett	4,4275	< 12,5916	$p > 5\%$	Sim
Levene	0,7678	< 2,3718	$p > 5\%$	Sim

Tabela 16 - Testes de homocedasticidade dos resíduos da semana do  $\emptyset$ .

Teste	Valor da estatística	$V_{crit}$	p-valor	Variâncias homogêneas
Cochran	0,3277	< 0,4184	$p > 5\%$	Sim
Bartlett	2,7694	< 11,0705	$p > 5\%$	Sim
Levene	0,1012	< 2,4772	$p > 5\%$	Sim

Tabela 17 - Testes de homocedasticidade dos resíduos dos dias da semana do Ø.

Teste	Valor da estatística	$V_{crit}$	p-valor	Variâncias homogêneas
Cochran	0,2889	< 0,3974	p > 5 %	Sim
Bartlett	4,1310	< 12,5916	p > 5 %	Sim
Levene	0,8084	< 2,3718	p > 5 %	Sim

Todos os testes, para as os resíduos das variáveis em estudo, não rejeitaram a hipótese de homogeneidade das variâncias tanto para as semanas como para os dias da semana.

A normalidade da distribuição dos resíduos foi verificada através do gráfico de probabilidade normal para os resíduos e através de métodos analíticos.

Analisando-se os gráficos (figura 18 e 19 do apêndice) percebe-se que os pontos centrais localizam-se, aproximadamente, ao longo de uma reta. Para confirmar esta indicação, calculou-se o coeficiente de correlação linear entre os resíduos ordenados e valores esperados sob a suposição de normalidade, obtendo-se o valor de r para os dados do % de CaO de 0,986 e o valor de r para os dados do Ø de 0,975. Estes valores foram superiores ao valor crítico de 0,973 para o coeficiente de correlação linear entre os resíduos ordenados e valores esperados sob a suposição de normalidade, quando os erros tem distribuição normal, em função do tamanho da amostra igual a 42 e nível de significância  $\alpha$  igual a 5%, sugerindo validação da suposição de normalidade dos resíduos.

Procurando comprovar a análise gráfica, apresenta-se, nas tabelas 18 e 19, um resumo dos resultados dos testes analíticos empregados para estudo da normalidade dos resíduos, para um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%.

Tabela 18 - Testes de normalidade para os resíduos do % de CaO das cinzas.

Teste	Valor da estatística	$V_{crit}$	p-valor	Normal
Jarque – Bera	1,9023	< 5,99	p > 5 %	Sim
Kolmogorov-Smirnov (D)	0,0852	< 0,1356	p > 5 %	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0,0438	< 0,1245	p > 5 %	Sim
Anderson-Darling (A2)	0,3830	< 0,7280	p > 5 %	Sim
Kuiper (V)	0,1675	< 0,2237	p > 5 %	Sim
Lilliefors (D)	0,0852	< 0,1367	p > 5 %	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0,9635	> 0,9420	p > 5 %	Sim

Tabela 19 - Testes de normalidade para os resíduos do Ø das cinzas.

Teste	Valor da estatística		V <sub>crit</sub>	p-valor	Normal
Jarque – Bera	2,3353	<	5,99	p > 5 %	Sim
Kolmogorov-Smirnov (D)	0,1229	<	0,1356	p > 5 %	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0,1065	<	0,1245	p > 5 %	Sim
Anderson-Darling (A2)	0,6849	<	0,7280	p > 5 %	Sim
Kuiper (V)	0,1971	<	0,2237	p > 5 %	Sim
Lilliefors (D)	0,1229	<	0,1367	p > 5 %	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0,9472	>	0,9420	p > 5 %	Sim

Todos os testes, para as variáveis em estudo, não rejeitaram a hipótese de que os resíduos seguem a distribuição normal.

### 3.3.8 Gráficos de controle de Shewhart

Faz-se aqui uso de técnicas utilizadas no controle estatístico do processo (CEP) aplicadas à produção simplesmente procurando investigar o comportamento das características de interesse, na hipótese de que, em função dessas características, a cinza viesse a ser aprovada como uma adição ao concreto e passasse de uma condição de subproduto à condição de produto, vindo a sua produção a ser monitorada, de modo que a dispersão dos valores das características se mantivesse dentro de limites considerados satisfatórios, ou atendendo a determinada especificação de produção.

Entre as causas que produzem variabilidade devem-se distinguir dois tipos que atuam para a variabilidade de uma determinada característica de interesse em um processo de produção, que são as causas comuns ou aleatórias e as causas especiais ou assinaláveis.

As causas comuns geram uma variabilidade também conhecida como variabilidade natural do processo, é inerente ao processo considerado, atuando de forma aleatória no processo. Como causas comuns de variabilidade de um processo tem-se a diferença entre operadores, diferença entre equipamentos, variabilidade natural da matéria-prima, entre outras (RIBEIRO & ten CATEN, 2012).

As causas especiais não atuam de forma aleatória, fazendo com que o processo se comporte totalmente diferente do seu padrão natural de operação, por isso também chamadas de causas assinaláveis. Quando um processo está operando sob a atuação de causas especiais diz-se que o processo está fora de controle estatístico. Como causas especiais de variabilidade em um processo tem-se a utilização de um novo tipo de matéria-prima, defeito em um

equipamento, oscilação temporária de energia, diferença de fornecedores, entre outras (RIBEIRO & ten CATEN, 2012).

Uma das formas de se distinguir entre os dois tipos de causas de variabilidade é através de gráficos de controle. Os gráficos de controle são ferramentas que permitem a visualização de uma característica de qualidade de um determinado processo através de uma amostra seqüencial, detectando rapidamente a ocorrência somente de causas especiais de forma que ações corretivas possam ser tomadas.

Para efeito de traçado dos gráficos de controle, será considerado que cada parcela da amostra seja tomada como uma amostra de tamanho  $n = 1$ , sendo usada a metodologia de construção de gráficos de controle para medidas individuais, traçando-se o gráfico de controle  $\bar{x}$  e o gráfico de amplitude móvel AM.

Quando os valores da característica de interesse traçados no gráfico estiverem além dos limites de controle ou apresentarem alguma configuração especial, ou seja, não aleatório, o processo se apresenta fora de controle.

As figuras 13 a 16 apresentam os gráficos de controle  $\bar{x}$  e AM para as variáveis em estudo % da CaO e  $\emptyset$ .

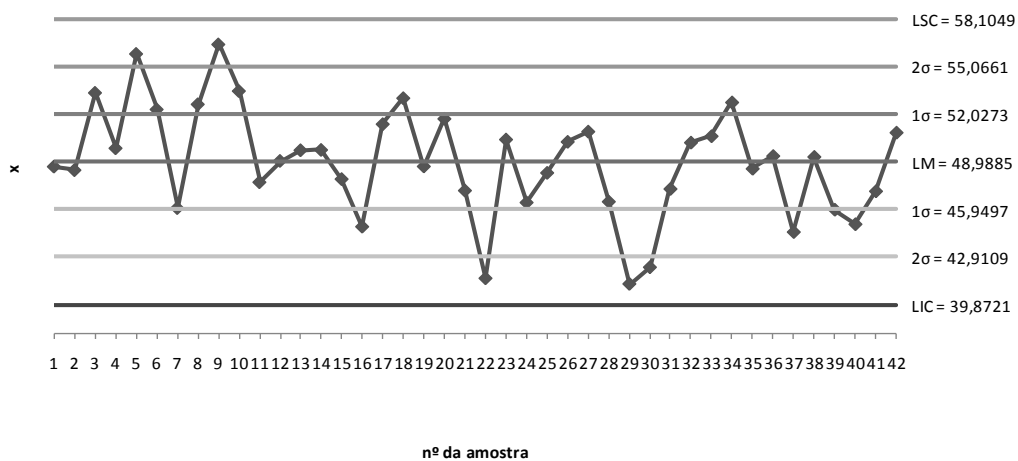


Figura 13 - Gráfico de controle para medidas individuais do % de CaO das cinzas.

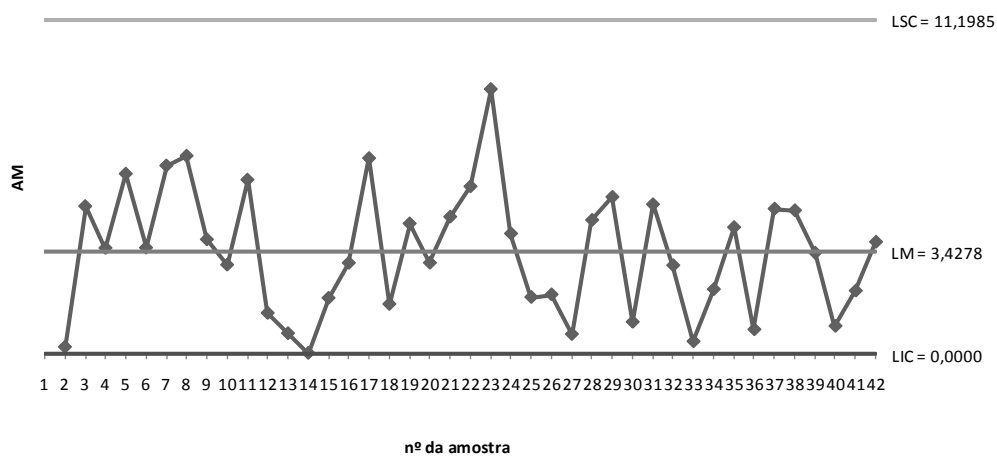


Figura 14 – Gráfico de controle para a amplitude móvel do % de CaO das cinzas.

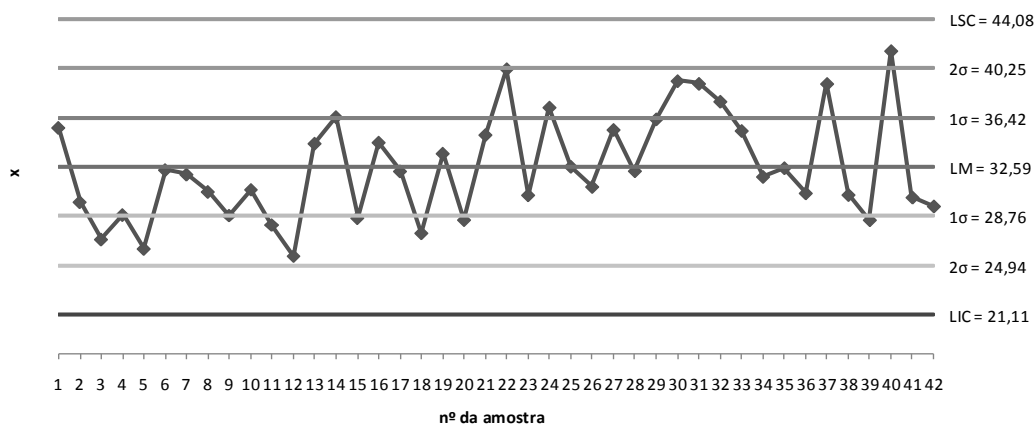


Figura 15 – Gráfico de controle para medidas individuais do Ø das cinzas.

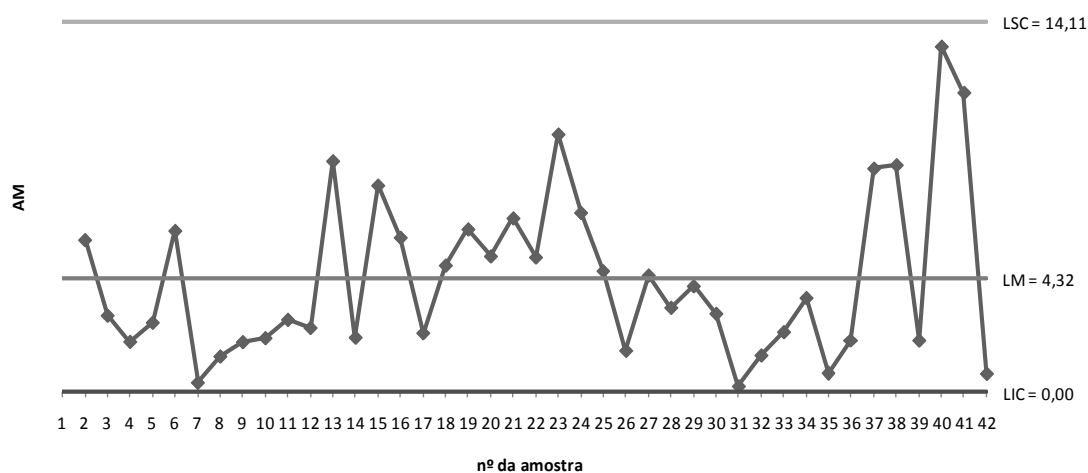


Figura 16 – Gráfico de controle para a amplitude móvel do Ø.

RIBEIRO e ten CATEN (2012) apresentam um conjunto de provas para verificar se o processo está fora de controle:

- a) pontos fora dos limites de controle;
- b) sete ou mais pontos em seqüência acima ou abaixo da linha central;
- c) sete pontos em seqüência ascendente ou descendente;
- d) periodicidade dos pontos;

e) deslocamento da média.

Analisando-se o gráfico  $\bar{x}$  (figura 13) para o % de CaO, não se verifica pontos fora dos limites de controle ou seqüências de sete pontos ou mais consecutivos.

Da análise do gráfico  $\bar{x}$  (figura 15) para o Ø não se observa pontos fora dos limites de controle, porém os pontos 2 a 12 fazem com que ocorra uma seqüência de 11 pontos consecutivos em um mesmo lado da linha central.

RIBEIRO e ten CATEN (2012) e WERKEMA (1995) recomendam cuidado na interpretação das configurações do gráfico AM devido às amplitudes móveis serem correlacionadas, e esta correlação pode induzir um padrão ou ciclos, mesmo que o processo esteja sob controle.

MONTGOMERY (2000) refere que muitos analistas recomendam não fazer uso do gráfico de amplitudes móveis, pois salientam que este gráfico não fornece informação útil sobre um deslocamento na variabilidade do processo.

Pelo exposto, e já tendo sido encontradas causas especiais no gráfico de controle  $\bar{x}$  (figura 15), abstém-se de maior aprofundamento, não se analisando os gráficos de controle AM.

Como dito anteriormente, o propósito deste estudo é meramente de investigar como um resíduo, sem nenhum tipo de controle de qualidade, avaliado sob técnicas utilizadas pelos mais exigentes processos de produção, se comporta.

Dessa forma, pode-se prever que através de ações localizadas, que não envolvam investimentos significativos e não alterem o padrão de produção do principal produto, no caso vapor, a melhoria da qualidade do resíduo possa ser alcançada, tendo reflexo direto nas características de interesse consideradas.

### 3.3.9 Conclusões do estudo estatístico

O estudo estatístico realizado procurou investigar, principalmente, como os dados amostrais das características de interesse da população se comportavam quanto à aleatoriedade e independência e a forma da distribuição de probabilidade, podendo-se afirmar, após os vários testes realizados, que os dados se comportam de forma aleatória e

independente, validando o processo de amostragem, e as características em estudo na população, % de CaO e o diâmetro, seguem a distribuição normal.

Da análise de variância realizada conclui-se que os fatores dias da semana e semanas de produção de cinza, com relação às características de interesse % de CaO e  $\emptyset$ , apesar do grande número de variáveis intervenientes que ocorrem ao longo do processo de produção, não produzem efeitos estatisticamente significativos, podendo-se dizer que o % de CaO e  $\emptyset$  ocorrem de forma estável com variabilidade natural do processo, de forma aleatória, inerente ao processo considerado.

Pode-se inferir que os resultados aqui apresentados tendem a se repetir ao longo do tempo, desde que as espécies de Eucalipto consideradas, o processo de retirada por precipitação dos gases de exaustão e do grau de classificação das partículas pelo sistema de exaustão, se mantenham iguais.

Desta forma, através da análise das características de interesse, no caso em questão, as que podem conferir propriedades pozolânicas e/ou cimentícias ao resíduo ou qualificá-lo como filer, comprovou-se que as parcelas coletadas são estatisticamente iguais, para o nível de confiança adotado nos testes realizados, permitindo a produção de uma amostra composta e, por conseguinte, uma amostra homogênea não só do ponto de vista da norma NBR 10007 (2004), mas também do ponto de vista estatístico para utilização nas demais partes do programa experimental.



## **CAPÍTULO 4**

## 4 PROGRAMA EXPERIMENTAL – 2ª PARTE – ADIÇÃO DE CINZA DE LENHA AO CONCRETO COMO FÍLER – ENSAIOS PRELIMINARES

A partir da caracterização da cinza de lenha, com definição da sua utilização como fíler, homogeneidade das variáveis de interesse do resíduo ao longo dos dias e das semanas de produção e ao teor de cloreto apresentado pela cinza quando do ensaio de solubilização, estabeleceu-se um programa experimental procurando avaliar o seu potencial como adição em concreto, porém estudando-se propriedades que são de interesse quando executam-se concretos destituídos de armadura, em função da presença de cloretos no material.

Apresenta-se a seguir, figura 17, um fluxograma de forma a se ter uma visão rápida dos ensaios realizados nesta segunda parte do programa experimental.

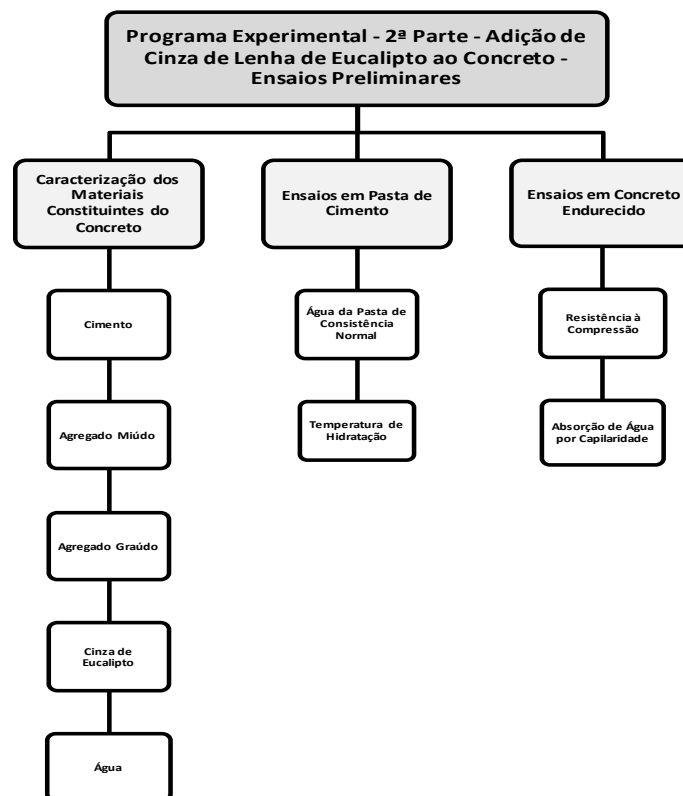


Figura 17 – Fluxograma da 2ª parte do programa experimental.

## 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

### 4.1.1 Cimento

Foi utilizado como aglomerante hidráulico o cimento Portland Pozolânico (CP IV - 32) por ser atualmente o mais utilizado na região e, em função dos ensaios preliminares, onde se constatou a presença de cloretos na cinza em teores que requerem cuidados ao se usar em concretos com armaduras, tendeu-se a se direcionar o estudo a concretos destituídos de armadura, como concretos massa, onde os volumes de produção são significativos, com possibilidade de incorporar maior quantidade de resíduo.

O cimento Portland Pozolânico (CP IV - 32) contém adição de pozolana em teores que variam de 15% a 50% em massa. Este alto teor de pozolana confere ao cimento uma baixa permeabilidade e conseqüentemente maior durabilidade. Possui baixo calor de hidratação, o que o torna recomendável na concretagem de grandes volumes e sob temperaturas elevadas. Também é especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos. A norma brasileira que trata deste tipo de cimento é a NBR 5736 (ABNT, 1991).

Foi determinada a massa específica do cimento por picnometria a hélio em multiplicnômetro fabricado pela Quantachrome Instruments, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS/RS, que resultou em 2,88 g/cm<sup>3</sup>.

A distribuição granulométrica foi feita por difração a laser por granulômetro, modelo 1180, fabricado pela Cilas, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 µm. A amostra analisada por esta técnica foi dispersa em água. O cimento apresentou um diâmetro médio de 16,33 µm.

A figura 18 apresenta um gráfico com os valores percentuais do cimento por faixa de diâmetros das partículas.

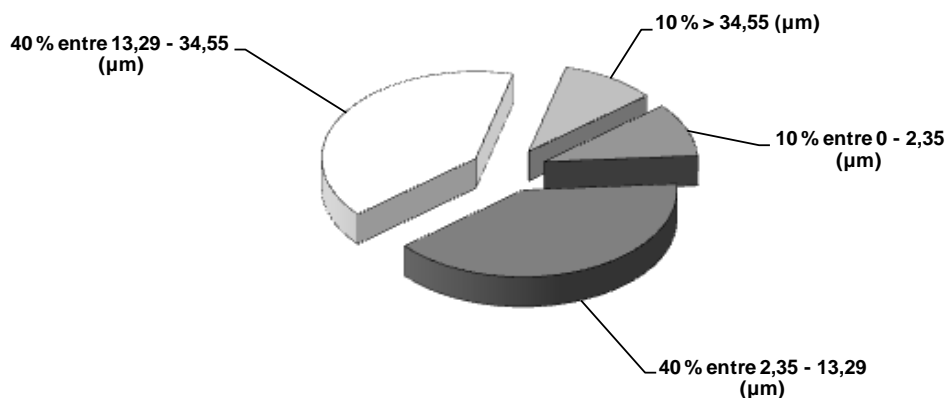


Figura 18 - Percentual de cimento por faixa de diâmetros.

Para determinação da superfície específica, utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio, método BET, equipamento modelo NOVA 1000e fabricado pela Quantachrome Instruments, pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS/RS, resultando em 3423 m<sup>2</sup>/kg.

As demais características químicas, físicas e mecânicas do cimento utilizado foram analisadas pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC e são apresentadas nas tabelas 20 a 22.

Tabela 20– Características químicas do cimento CP IV – 32.

Determinações químicas	% da massa	Limites NBR 5736 (% da massa)
Perda ao fogo (PF)	3,55	4,50
Óxido de magnésio (MgO)	4,72	6,50
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	2,16	4,00

Tabela 21 – Características físicas do cimento CP IV – 32.

Determinações físicas	Unidade	Resultados	Limites (NBR - 5736)
Finura (resíduo na peneira nº 200)	%	1,2	8,0
Tempo de início de pega	h	4h25min	1
Tempo de fim de pega	h	5h30min	12
Expansibilidade a quente	mm	0	5
Expansibilidade a frio	mm	0	5

Tabela 22 - Características mecânicas do cimento CP IV – 32.

Determinações mecânicas	Unidade	Resultados	Limites (NBR - 5736)
Resistência à compressão			
3 dias de idade (média 4 cp's)	MPa	24,5	10,0
7 dias de idade (média 4 cp's)	MPa	30,4	20,0
28 dias de idade (média 4 cp's)	MPa	39,0	32,0

Nos ensaios de resistência à compressão apresentados na tabela 22, o índice de consistência da argamassa foi determinado conforme a NBR 13276 (ABNT, 2005) - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência, sendo o resultado obtido de 193 mm.

Também utilizou-se cimento CP I - 32 produzido pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) para moldagem dos corpos-de-prova de argamassa utilizados no ensaios de reatividade álcali-agregado, atendendo aos requisitos da norma NBR 15577 - 4 (ABNT, 2008), a qual estabelece o método de ensaio.

As características químicas, físicas e mecânicas, fornecidas por laudo da ABCP, são apresentadas nas tabelas 23 a 25.

Tabela 23 – Características químicas do cimento CP I – 32.

Características avaliadas	Resultados obtidos (%)	Padrão exigido pela NBR 15577-4/2008	Padrão exigido pela NBR 5733/1991
SiO <sub>2</sub>	19,52	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,26	-	-
MgO	1,90	-	≤ 6,50
SO <sub>3</sub>	3,64	-	≤ 4,50
CO <sub>2</sub>	2,59	-	≤ 3,00
CaO total	62,33	-	-
CaO livre	1,21	-	-
Resíduo insolúvel	0,31	-	≤ 1,00
Perda ao fogo	3,05	-	≤ 4,50
Na <sub>2</sub> O	0,32	-	-
K <sub>2</sub> O	0,87	-	-
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0,89	0,90 ± 0,10	0,90 ± 0,10

Tabela 24 – Características físicas do cimento CP I – 32.

Características avaliadas	Resultados obtidos	Padrão exigido pela NBR 15577-4/2008	Padrão exigido pela NBR 5733/1991
Finura 75 µm (%)	0,90	-	≤ 6,00
Finura 45 µm (%)	2,20	-	-
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,09	-	-
água para consistência normal (%)	29,40	-	-
Início de pega (h:min)	3:40	-	≥ 1:00
Fim de pega (h:min)	5:15	-	≤ 10:00
Expansão a quente (mm)	0,50	-	≤ 5
Expansão autoclave (%)	0,02	0,20	-
Área específica (cm <sup>2</sup> /g)	4920	4900 ± 200	-

Tabela 25 – Características mecânicas do cimento CP I – 32.

Características avaliadas	Resultados obtidos	Padrão exigido pela NBR 5733/1991
<b>Resistência à compressão (MPa)</b>		
1 dia de idade (média 4 cp's)	25,40	-
3 dias de idade (média 4 cp's)	38,50	≥ 14,00
7 dias de idade (média 4 cp's)	42,40	≥ 24,00
28 dias de idade (média 4 cp's)	50,70	≥ 34,00

#### 4.1.2 Agregado miúdo

Foi utilizado como agregado miúdo areia quatzosa, com massa específica de 2,53 g/cm<sup>3</sup>, determinada segundo a NBR NM 52 (ABNT, 2003), dimensão máxima característica igual a 2,4 mm e módulo de finura de 2,40, conforme a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

A distribuição granulométrica do agregado miúdo é apresentada na tabela 26.

Tabela 26 – Distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Abertura das peneiras (mm)	Porcentagem média retida (%)	Porcentagem média retida acumulada (%)
4,75	0	0,15
2,36	4	4
1,18	10	14
0,60	30	44
0,30	45	89
0,15	0	89
< 0,15	11	100
<b>Dimensão máxima característica = 2,36 mm</b>		
<b>Módulo de finura = 2,40</b>		

#### 4.1.3 Agregado graúdo

Foi utilizado como agregado graúdo brita basáltica, com massa específica de 2,89 g/cm<sup>3</sup>, determinada segundo a NBR NM 53 (ABNT, 2003), dimensão máxima característica igual a 25 mm e módulo de finura de 7,09, conforme a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

A distribuição granulométrica do agregado graúdo é apresentada na tabela 27.

Tabela 27 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo.

Abertura das peneiras (mm)	Porcentagem média retida (%)	Porcentagem média retida acumulada (%)
75,0	0	0
37,5	0	0
19,0	11	11
9,5	87	98
4,75	1	100
2,36	0	100
1,18	0	100
0,60	0	100
0,30	0	100
0,15	0	100
< 0,15	0	100

**Dimensão máxima = 25 mm**

**Módulo de finura = 7,10**

#### 4.1.4 Cinza

A cinza utilizada foi proveniente diretamente do filtro multiciclone, sem peneiramento e moagem, com características químicas e físicas conforme apresentadas no capítulo três.

#### 4.1.5 Água

A água utilizada foi potável, disponível na rede de abastecimento onde se realizou o trabalho.

### 4.2 ENSAIOS REALIZADOS

Analisou-se percentuais de adições de cinza em relação à massa de cimento em ensaios com pasta de cimento e concreto.

No caso do concreto, preliminarmente, foram executados traços com valores de  $m$  (relação agregados secos/cimento), abatimento do tronco de cone (slump) e  $\alpha$  (teor de argamassa seca) previamente estabelecidos, e moldados corpos-de-prova para ensaios de resistência à compressão e absorção de água por capilaridade. Do resultado destes ensaios, adotou-se o valor de  $m$  e % de adição de cinza que sugerissem a melhor combinação destes



dois fatores para o melhor desempenho do concreto tanto do ponto de vista de resistência mecânica como de durabilidade para o restante dos ensaios complementares.

## 4.2.1 Ensaios em pasta de cimento

### 4.2.1.1 Água da pasta de consistência normal

A realização desse ensaio teve como objetivo verificar, para o cimento empregado nesta pesquisa, a porcentagem de água necessária à obtenção da consistência normal da pasta de cimento, atendendo o preconizado pela norma NBR NM 43 (ABNT, 2002) e que essa porcentagem de água servisse como valor padrão para o preparo de pastas de cimento com diferentes teores de adição de cinza em relação à massa de cimento, no estudo do calor de hidratação, em função da adição de cinza nestas pastas.

Com a fixação de uma porcentagem de água para todas as pastas, considerou-se que qualquer alteração na temperatura de hidratação que viesse a ser observada em relação à pasta de referência, deveria-se exclusivamente à cinza adicionada em função dos diferentes teores de cinza empregados.

A porcentagem de água de consistência normal é a água necessária para obtenção de uma pasta de consistência considerada normal, medida pelo aparelho de Vicat.

A pasta é considerada como tendo consistência normal quando a sonda se situa a uma distância de  $(6 \pm 1)$  mm da placa base após 30 s do instante em que foi solta. Caso não se obtenha este resultado, devem ser preparadas diversas pastas de ensaio, variando a quantidade de água e utilizando uma nova porção de cimento a cada tentativa.

A água necessária à obtenção da consistência normal da pasta de cimento deve ser expressa em porcentagem da massa de cimento seco.

A determinação da água da pasta de consistência normal do cimento utilizado foi realizada pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC.

### 4.2.1.2 Temperatura de hidratação de pastas com adição de cinzas

Este ensaio foi realizado no laboratório de materiais de construção do Núcleo Orientado para Inovação das Edificações – NORIE/UFRGS.

Foi avaliada a temperatura de hidratação de pastas de cimento com diferentes teores de adição de cinza, tomando como relação água/cimento destas pastas o valor determinado para água da pasta de consistência normal do cimento sem adição de cinza, conforme apresentado no item anterior.

A realização deste ensaio norteou-se pela NBR 12006 – Cimento – Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant (ABNT, 1990) adotando-se desta norma a aparelhagem representada pelo calorímetro semi-adiabático (garrafa de Langavant) e o recipiente para amostra de argamassa e algumas condições de ensaio.

O calorímetro semi-adiabático (garrafa de Langavant), figura 19 e 20, consiste em uma ampola de vidro de parede dupla, espelhada e com forte vácuo entre as paredes. Suas dimensões interiores são de  $(92 \pm 2)$  mm de diâmetro e 280 mm de altura, sendo seu diâmetro externo de 120 mm, ficando protegida por um invólucro metálico com tampa isolante.



Figura 19 – Garrafa de Langavant.



Figura 20 – Interior da Garrafa de Langavant.

Para a determinação da temperatura de hidratação moldaram-se pastas com 1500 g de cimento e relação água/cimento fixa de 0,304 (água da pasta de consistência normal), tomando-se esta pasta, sem adição de cinza, como referência, e outras pastas com mesma relação água/cimento da pasta de referência porém com teores de adição de cinza em relação à massa de cimento de 15%, 30% e 45%.

A mistura mecânica dos materiais foi efetuada conforme descrito a seguir:

- a) despejou-se o cimento e a cinza na cuba do misturador;
- b) homogeneizou-se a mistura por 30s na velocidade baixa;
- c) a seguir, despejou-se a água com o misturador em movimento na velocidade baixa;
- d) após 1 minuto, passou-se para a velocidade alta e misturou-se por mais 1 min.

Imediatamente após a homogeneização da mistura, introduziu-se a pasta dentro de um recipiente metálico previamente lavado e seco.

O recipiente consiste em um cilindro metálico de  $(80 \pm 2)$  mm de diâmetro interno e  $(168 \pm 5)$  mm de altura, figura 21, confeccionado com folha-de-flandres de  $(0,20 \pm 0,02)$  mm de espessura, possuindo juntas estanques com solda de estanho e sua massa total com tampa é

de  $(110 \pm 10)$  g. A tampa possui no seu centro um orifício com uma arruela de borracha, destinado a permitir a passagem do termômetro, termopar ou termorresistência.



Figura 21 – Recipiente metálico para o ensaio de temperatura de hidratação de pastas com diferentes teores de adição de cinzas.

Após o preenchimento dos recipientes, promoveu-se o adensamento da pasta por meio de dez golpes suaves do fundo contra uma superfície macia (borracha). A seguir, colocou-se a tampa metálica do recipiente, tendo-se o cuidado de que a junção entre a tampa e o recipiente metálico fosse vedada por meio de duas voltas de fita adesiva.

Com a garrafa na posição vertical, o recipiente metálico foi introduzido cuidadosamente até encontrar a almofada suporte do fundo, evitando-se raspar a ampola de vidro ou golpeá-la bruscamente, e após colocou-se a tampa fechando-a com parafusos.

Em seguida colocou-se o termopar passando pelos orifícios das tampas da garrafa e do recipiente metálico, vedando-se com massa de calafetar o orifício da tampa junto ao sensor. Em função do tipo de termopar utilizado, aproximadamente 50 mm do sensor ficaram em contato com a pasta de cimento dentro do recipiente metálico.

Como instrumento de medida das temperaturas, utilizaram-se termopares da marca Minipa, modelo MTK-02, figura 22, com ponta de prova tipo K (junção Chromel - Alumel), de imersão, com conector banana, para medida de temperatura na faixa de  $-40^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ , com precisão de  $\pm 0.75\%$  da faixa de leitura ou  $\pm 2.2^{\circ}\text{C}$  e comprimento do sensor de aproximadamente de 80 mm.

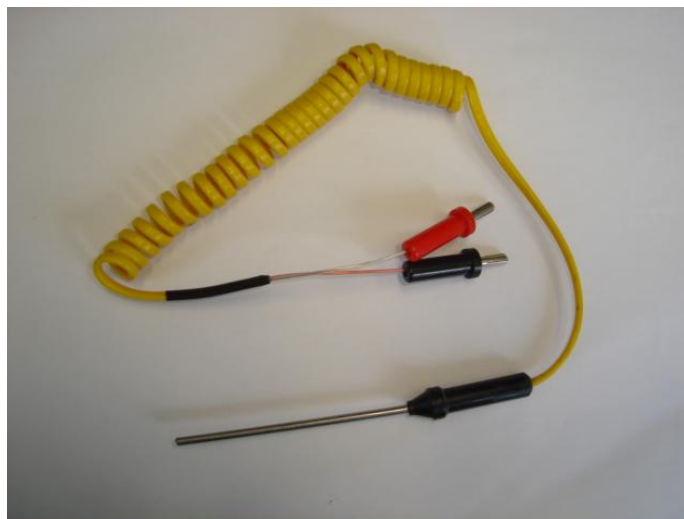


Figura 22 – Termopar Minipa/MTK-02.

Cada termopar estava conectado a um sistema de aquisição de dados, onde foi utilizado um registrador eletrônico *Field Logger* da marca NOVUS, que possui oito canais de entrada configuráveis através de um software, que armazena as informações adquiridas em sua memória interna para análise posterior, figura 23. Os dados do registrador posteriormente são coletados através do software *FieldChart* que permite a criação de gráficos e tabelas dos dados.

Como intervalo entre as leituras das temperaturas tomou-se para todas as pastas ensaiadas o valor de 1 min, perfazendo um total de 18631 leituras por pasta ensaiada.



Figura 23 – Dispositivo de aquisição de dados.

De forma a minimizar a influência do ambiente, as garrafas de Langavant foram colocadas em uma sala climatizada com temperatura de  $23 \pm 2^\circ \text{C}$  e umidade relativa de  $75 \pm 4 \%$ , durante os dias em que se desenvolveu o ensaio

#### 4.2.2 Ensaio em concreto endurecido

Avaliou-se a influência da adição de cinza nas propriedades mecânicas do concreto endurecido através dos ensaios de resistência à compressão, conforme a NBR 5739 - Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos (ABNT, 1980), e a influência na durabilidade dos concretos endurecidos foi avaliada através dos ensaios de absorção de água por capilaridade, conforme a NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade (ABNT, 1995).

A escolha do ensaio de resistência à compressão axial para avaliar o desempenho mecânico dos corpos-de-prova de concreto deve-se a ser esta propriedade empregada como principal parâmetro para definir e caracterizar as argamassas e concretos (MASUERO, 2001).

É importante salientar ainda que a utilização do ensaio de absorção por capilaridade não tem o intuito de verificar diretamente a qualidade dos concretos produzidos com cinza, mas sim investigar se existem diferenças entre os concretos com diferentes teores de adição, e com isso verificar, indiretamente, a melhoria ou não da durabilidade do material resultante.

Os ensaios preliminares realizados no concreto endurecido estão sintetizados na figura 24.

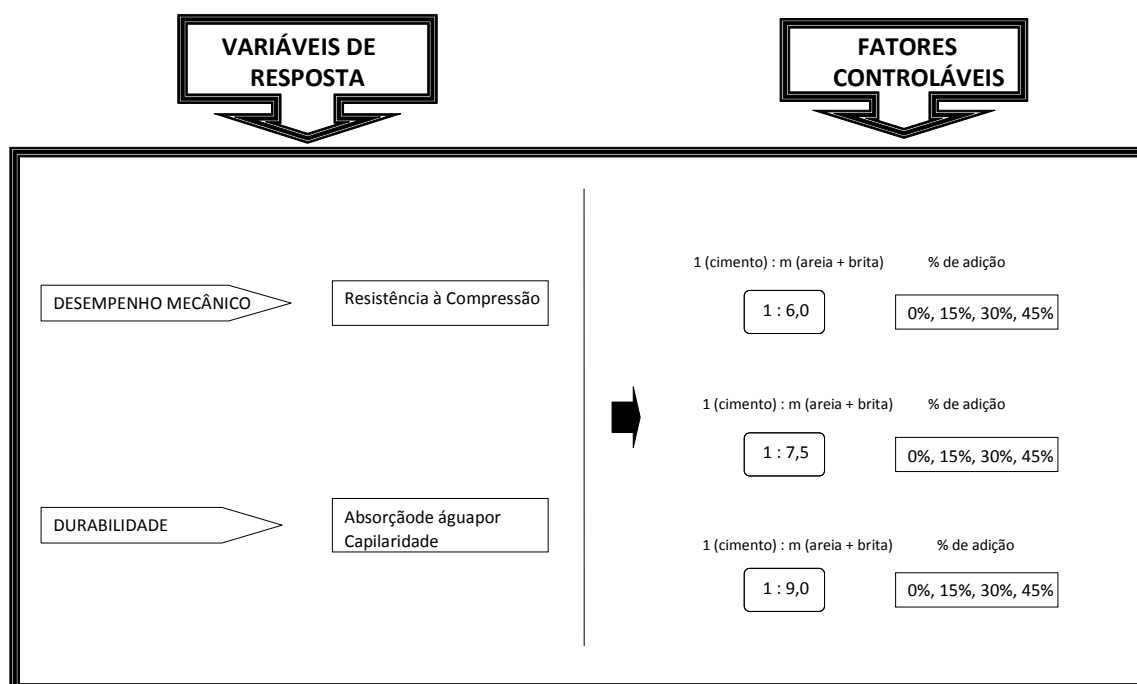


Figura 24 – Propriedades avaliadas nos concretos endurecidos – ensaios preliminares.

#### 4.2.2.1 Determinação dos traços

Para realização dos ensaios de compressão e absorção, os traços foram planejados de forma a poder se traçar diagramas de dosagem dos concretos, produzidos com e sem adição de cinza, tendo-se estabelecido previamente os valores de  $m$  (relação agregados secos/cimento), o abatimento do tronco de cone e  $\alpha$  (teor de argamassa seca).

Para os teores de adição, em se tratando de uma pesquisa que teve um caráter exploratório, adotou-se percentuais de 0 % (traço de referência), 15%, 30% e 45% de forma a se poder verificar a influência da cinza em valores comumente empregados em adições com ação fíler, em torno de 10% a 15%, e valores não usuais de 30% a 45%, mesmo supondo-se que poderia ser excessivo.

Para o traçado de diagramas de dosagem de concretos correntes, é habitual escolher-se valores de  $m$  de 3,5, 5,0 e 6,5. Para este trabalho, adotou-se para  $m$  valores característicos de concretos com média e baixa resistências à compressão, com consumos moderados de cimento, fixando-os em 6,0, 7,5 e 9,0.

O abatimento do tronco de cone foi fixado em 50 mm, adotando-se como tolerância para as leituras de abatimento  $\pm 10$  mm. Ainda que se trate da execução de concreto dosado em laboratório, adotou-se este valor de tolerância baseado nas recomendações da norma NBR 7212 (ABNT, 1982).

Para determinação do valor de  $\alpha$  ideal (teor de argamassa seca) foi realizado previamente um estudo de proporcionamento de um traço de concreto experimental, utilizando-se para a dosagem deste concreto o método IPT/EPUSP (HELENE e TERZIAN, 1992).

Dessa forma, determinando-se o teor de argamassa ideal em função dos materiais constituintes e juntamente com os valores de  $m$  (agregados secos totais) e teores de adição adotados, estabeleceu-se doze traços unitários de estudo para o experimento. Dos traços unitários desdobrou-se as quantidades necessárias utilizadas para rodar cada mistura para moldagem dos corpos-de-prova, tanto para os ensaios de resistência à compressão como para os ensaios de absorção, apresentados na tabela 28.

Tabela 28– Traços e quantitativos dos concretos.

nº	Traço	m	% adição de cinza	Materiais/mistura (g)			
				cimento	cinza	agregados	
						areia	brita
1)	1 : 2,70 : 3,30	6,0	0	6079	0	16474	20000
2)	1 : 3,50 : 4,00	7,5	0	5006	0	17547	20000
3)	1 : 4,30 : 4,70	9,0	0	4255	0	18298	20000
4)	1 : 2,70 : 3,30	6,0	15	6079	912	16474	20000
5)	1 : 3,50 : 4,00	7,5	15	5006	751	17547	20000
6)	1 : 4,30 : 4,70	9,0	15	4255	638	18298	20000
7)	1 : 2,70 : 3,30	6,0	30	6079	1824	16474	20000
8)	1 : 3,50 : 4,00	7,5	30	5006	1502	17547	20000
9)	1 : 4,30 : 4,70	9,0	30	4255	1277	18298	20000
10)	1 : 2,70 : 3,30	6,0	45	6079	2736	16474	20000
11)	1 : 3,50 : 4,00	7,5	45	5006	2253	17547	20000
12)	1 : 4,30 : 4,70	9,0	45	4255	1915	18298	20000

Ainda que neste programa experimental não se esteja usando um planejamento estatístico, apresenta-se uma terminologia básica utilizada em planejamento de experimentos para um melhor entendimento com relação ao estudo em questão:



## a) Sistema

Produto, processo ou serviço que é objeto do estudo.

- Concreto de cimento Portland CP-IV com adição de cinza de lenha de Eucalipto.

## b) Indicadores de desempenho

Características de qualidade resultantes do sistema e que são percebidas como importantes.

- desempenho mecânico;
- durabilidade.

## c) Unidade experimental

É a unidade básica para a qual será feita a medida da variável de resposta.

- Corpos-de-prova de concreto específicos para cada tipo de ensaio.

## d) Variável de resposta

Aspectos do sistema que serão medidos (variáveis dependentes) e que permitem quantificar os indicadores de desempenho.

- resistência à compressão;
- absorção de água por capilaridade;
- desgaste a abrasão;
- retração por secagem livre;
- porosimetria ao mercúrio;
- resistência à tração;
- módulo de deformação;
- solubilização.

#### e) Parâmetros do sistema

Todos os fatores (variáveis independentes) do sistema que podem ser alterados e que talvez tenham algum efeito sobre as variáveis de resposta.

##### e.1) Fatores constantes

Parâmetros do sistema que mesmo significativos, foram mantidos constantes durante o experimento.

- tipo de cimento;
- tipo de agregado miúdo;
- tipo de agregado graúdo;
- tipo de cinza;
- teor de argamassa seca;
- faixa de abatimento do concreto;
- origem da água de mistura;
- tipo de betoneira;
- ordem de colocação dos materiais na betoneira;
- tempo de mistura na betoneira;
- forma de adensamento para cada ensaio;
- tipo de cura para cada ensaio;
- procedimento de ensaio na obtenção de cada variável de resposta.

##### e.2) Fatores controláveis

Parâmetros do sistema que foram escolhidos para serem estudados em vários níveis no experimento.

- teor de adição de cinza;
- agregados secos totais.

#### e.2.1) Níveis dos fatores controláveis:

Diferentes modos de presença de um fator controlável no estudo considerado.

- teor de adição de cinza – 0%, 15%, 30% e 45%;
- agregados secos totais (m) – 6,0, 7,5 e 9,0.

#### e.2.2) Tratamentos:

São as combinações específicas dos níveis de diferentes fatores controláveis.

- 6,0/0%, 6,0/15%, 6,0/30% e 6,0/45%;
- 7,5/0%, 7,5/15%, 7,5/30% e 7,5/45%;
- 9,0/0%, 9,0/15%, 9,0/30% e 9,0/45%.

#### e.2.3) Efeito de um fator:

Mudança sofrida pela variável de resposta por uma mudança no nível do fator.

#### e.2.4) Interação entre fatores:

O efeito de um fator sobre a variável de resposta depende do nível do outro fator.

#### f) Fatores não controláveis (ruído):

Parâmetros que por restrições técnicas ou financeiras não podem ser controlados e constituem o erro experimental.

- teor de ar aprisionado pelo concreto;
- umidade relativa do ambiente;
- temperatura ambiente;
- mão-de-obra.

#### g) Réplicas

São repetições do experimento feitas sob as mesmas condições experimentais.

Procurando fazer com que os efeitos dos fatores não controláveis, que afetam as variáveis de resposta e que podem estar presentes durante a realização do experimento, sejam

balanceados entre todas as medidas, procedeu-se pela aleatorização na ordem de execução dos traços, conforme apresentado na tabela 29. Recorreu-se, para a aleatorização, às funções “ALEATÓRIO” e “ORDEM” do programa Excel da Microsoft.

Tabela 29 – Ordem de execução dos traços de concreto.

Ordem de execução	Traço nº	m	adição (%)
1º	4)	6,0	15
2º	11)	7,5	45
3º	1)	6,0	0
4º	9)	9,0	30
5º	2)	7,5	0
6º	7)	6,0	30
7º	12)	9,0	45
8º	5)	7,5	15
9º	3)	9,0	0
10º	10)	6,0	45
11º	8)	7,5	30
12º	6)	9,0	15

#### 4.2.2.2 Produção dos concretos

A adição de um resíduo em um determinado traço de concreto tende a provocar, em uma análise inicial, demanda de água de mistura, pois o material adicionado aumenta a área superficial a ser molhada, alterando o abatimento desejado, e caso seja corrigido pelo acréscimo de água, alteração da sua relação água/cimento.

A manutenção do binômio abatimento-relação água/cimento em um determinado traço de concreto onde se adiciona um resíduo pode ser conseguido pelo uso de aditivos superplastificantes.

Segundo RAMACHANDRAN & MALHOTRA (1984), para o concreto no estado endurecido não há mudança significativa na morfologia das pastas de cimento hidratado com superplastificantes, embora se saiba que ocorra a formação de uma estrutura mais densa através da presença de partículas menores de cimento hidratado.

RONCERO (2002) ressalta que a incorporação de superplastificantes em pastas, argamassas e concretos provoca alterações nas propriedades e características da mistura, tais

como: hidratação, porosidade, morfologia dos hidratos, evolução da resistência, fluidez, tempo de pega, retração, segregação, exsudação, dentre outras. Tais características podem ser influenciadas de forma positiva ou negativa na mistura.

Pelo exposto, procurando não estar sujeito a nenhum tipo alteração possível pelo uso de um superplastificante, optou-se por executar os traços com o abatimento desejado simplesmente pelo ajuste da água da mistura de forma que pode-se esperar que qualquer alteração na resistência mecânica ou durabilidade que se observe nas amostras moldadas com diferentes traços, de uma mesma família de concretos, seja predominantemente em função da adição da cinza utilizada.

Entenda-se por família de concretos, conforme TANGO e SAAD (2001), um conjunto de concretos com materiais constituintes de mesmas características, mesma faixa de abatimento e mesma proporção de argamassa seca/concreto seco, podendo diferir quanto à resistência mecânica em decorrência de diferentes consumos de aglomerante e relações água/aglomerante.

A mistura dos materiais foi feita de forma mecanizada através de betoneira intermitente forçada de cuba móvel (eixo vertical). A mesma foi imprimada com uma mistura de cimento e areia na proporção 1:3 em massa e uma relação água/cimento de 0,5, procurando com que o concreto misturado não perdesse água de amassamento e nem argamassa ficando presa às paredes da betoneira, sendo retirado o excesso de argamassa antes da execução do primeiro traço.

Adotou-se um ordenamento para colocação dos materiais na betoneira procurando-se obter uma mistura a mais homogênea possível, sendo mantido constante para todos os traços executados, com todos os materiais dosados em massa. A ordem de colocação dos materiais na betoneira deu-se conforme a seqüência a seguir: brita, parte da água de amassamento, cimento, cinza, areia e por fim, água até se alcançar o abatimento previsto.

Para todos os traços o tempo de mistura dos materiais adotado foi de 90 segundos. NEVILLE (1997) relata que a mistura durante menos de 1 ou 1 ¼ minutos resulta em concretos sensivelmente mais variáveis, mas o prolongamento do tempo de mistura além desses valores, não resulta aumento significativo na uniformidade.

Após a homogeneização da mistura, foi determinada a consistência pelo abatimento do tronco de cone, conforme a NBR NM 67 (ABNT, 1998).

#### 4.2.2.3 Consumo de materiais dos traços do concreto

Após a execução dos traços com as quantidades de água necessárias para atingir a consistência desejada e determinação das relações água/cimento resultantes, pode-se calcular os consumos de materiais por metro cúbico de concreto. Os valores calculados são apresentados na tabela 30.

Tabela 30 – Consumos de materiais.

nº	traço unitário (kg)				m	adição (%)	cimento (kg/m³)	cinza (kg/m³)	areia (kg/m³)	brita (kg/m³)	água (kg/m³)
	cimento	areia	brita	a/ag							
1)	1	2,70	3,30	0,576	6,0	0	309	0	838	1018	178
2)	1	3,50	4,00	0,699	7,5	0	254	0	890	1015	177
3)	1	4,30	4,70	0,845	9,0	0	214	0	921	1007	181
4)	1	2,70	3,30	0,528	6,0	15	308	46	835	1014	163
5)	1	3,50	4,00	0,655	7,5	15	253	38	886	1010	166
6)	1	4,30	4,70	0,759	9,0	15	215	32	927	1013	163
7)	1	2,70	3,30	0,519	6,0	30	303	91	822	997	157
8)	1	3,50	4,00	0,616	7,5	30	251	75	881	1004	155
9)	1	4,30	4,70	0,730	9,0	30	214	64	920	1006	156
10)	1	2,70	3,30	0,563	6,0	45	294	132	796	966	165
11)	1	3,50	4,00	0,625	7,5	45	247	111	866	987	154
12)	1	4,30	4,70	0,700	9,0	45	213	96	914	999	149

Com relação à tabela 30, as seguintes observações são elencadas:

- a) considerada a cinza no consumo de cimento;
- b) não considerada a cinza na relação água/aglomerante;
- c) considerado para o cálculo do consumo de cimento um teor de 2 % de ar incorporado.

#### 4.2.2.4 Amostragem de concreto fresco

Sendo os concretos produzidos em laboratório com betoneira intermitente forçada de cuba móvel (eixo vertical), não possuindo a operação de descarga como em betoneiras estacionárias de eixo inclinado ou horizontal, utilizadas em produção industrial de concreto, onde se tem um fluxo de concreto na descarga, possibilitando a coleta de amostras conforme a norma NBR NM 33 (ABNT, 1998), o procedimento de moldagem dos corpos-de-prova para as propriedades em estudo passa a ser o próprio procedimento de amostragem.

#### 4.2.2.5 Moldagem e cura dos corpos-de-prova

Os procedimentos para moldagem e cura dos corpos-de-prova foram baseados nas recomendações da norma NBR 5738 (ABNT, 2008).

Os corpos-de-prova, tanto para os ensaios de resistência à compressão como para os ensaios de absorção de água por capilaridade, foram feitos em moldes cilíndricos com diâmetro de 10 cm com altura de 20 cm, confeccionados em plástico.

Antes de se proceder à moldagem dos corpos-de-prova, é sistemático que os moldes e suas bases sejam convenientemente revestidos internamente com uma fina camada de óleo mineral para facilitar posteriormente a desmoldagem. No caso em particular, devido as formas plásticas terem superfícies internas extremamente lisas, não foram usados qualquer tipo de produto nos moldes, proporcionando superfícies dos corpos-de-prova isentas de qualquer substância que pudesse provocar alguma interferência durante a realização dos ensaios de absorção.

O concreto foi colocado dentro dos moldes em duas camadas de volume aproximadamente igual, utilizando-se uma concha de seção U. A primeira camada preencheu o molde até a metade da sua altura, tendo-se o cuidado de ao se introduzir o concreto, deslocar-se a concha ao redor da borda do molde assegurando uma distribuição simétrica, antes de se iniciar seu adensamento. A última camada também procurou-se preencher de forma a ter uma distribuição simétrica do material e foi moldada com quantidade em excesso de concreto, de maneira que ao ser adensado completasse todo o volume do molde.

Para o adensamento do concreto utilizou-se uma mesa vibratória com frequência de vibração de 5000 vpm. Para cada camada de concreto estabeleceu-se um tempo de vibração de 10 segundos, suficiente para a superfície do concreto apresentar um aspecto relativamente liso, praticamente não mais aparecer bolhas de ar na superfície, e evitar a produção de segregação do concreto por vibração demasiada.

Após o adensamento da última camada foi feito o rasamento da superfície com a borda do molde, empregando-se para isso uma colher de pedreiro adequada, eliminando-se o material em excesso.

Após o rasamento os corpos-de-prova foram datados e identificados com uma etiqueta em sua superfície superior e levados imediatamente ao local de armazenamento, procurando-

se ao manusear os corpos-de-prova, evitar trepidações, golpes, inclinações e qualquer movimento que pudesse perturbar o concreto ou a superfície superior do corpo-de-prova.

No local de armazenamento, protegido de intempéries, os moldes foram colocados sobre uma superfície horizontal rígida, livre de vibrações e de qualquer outra causa que pudesse perturbar o concreto. Durante as primeiras 24 h, os corpos-de-prova foram devidamente cobertos com material não reativo e não absorvente, com a finalidade de evitar perda de água do concreto.

Após o período inicial de cura, os corpos-de-prova foram desmoldados, novamente identificados, porém agora em sua superfície lateral com caneta permanente, e armazenados em câmara úmida por mais 27 dias para a complementação da cura, à temperatura de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar superior a 95%, conforme as condições especificadas pela norma NBR 9479 (ABNT, 1994).

#### 4.2.2.6 Preparação das bases dos corpos-de-prova para ensaio de compressão.

Os procedimentos para preparação das bases dos corpos-de-prova foram baseados nas recomendações da norma NBR NM 77 (ABNT, 1996).

Antes de se ensaiar os corpos-de-prova, é imprescindível preparar suas bases, de forma a garantir que sejam superfícies planas, paralelas entre si e perpendiculares ao eixo longitudinal do corpo-de-prova.

Neste experimento, a preparação das bases foi feita com uma argamassa de enxofre. Utilizou-se na preparação dos corpos-de-prova uma argamassa com 75% de enxofre, 20% de caulim e 5% de negro de fumo, dosados em massa, que foram colocados em um tacho de ferro fundido sobre fogareiro a gás e elevados a temperatura de  $130^\circ\text{C}$  até se obter a fusão da mistura.

Antes do capeamento, as bases dos corpos-de-prova foram adequadamente limpas e secas de forma a não haver problemas de aderência na camada de material de capeamento e o concreto.

Por meio de um gabarito capeador construído em aço, que assegura a perpendicularidade e a centralização entre as bases, com relação ao eixo longitudinal do corpo-de-prova, com pratos também em aço, onde se verte a mistura fluida para formar a



camada de argamassa, procedeu-se o capeamento dos corpos-de-prova, tendo-se o cuidado de se ter camadas de, no mínimo, 3 mm e em nenhum ponto da superfície excedendo 8 mm.

#### 4.2.2.7 Ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos

Os procedimentos para o ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos foram baseados nas recomendações da norma NBR 5739 (ABNT, 2007).

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais – LEME/UFRGS.

Para realização dos ensaios de compressão foi utilizada uma máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, série UH-I, modelo UH-2000kNI, com capacidade de 200 toneladas.

Antes de se iniciar o ensaio, as faces dos pratos da máquina e do corpo-de-prova foram limpas e secas. Após, o corpo-de-prova foi cuidadosamente centralizado no prato inferior, com auxílio dos círculos concêntricos de referência, observando-se o sentido de moldagem, de modo que seu eixo coincidisse com o da máquina, fazendo com que a resultante das forças passasse pelo centro, conforme figura 25.



Figura 25 – Ensaio de corpo-de-prova à compressão.

O carregamento do ensaio foi aplicado continuamente e sem choques, com velocidade de  $0,45 \pm 0,15$  MPa/s, mantendo-se esta velocidade constante durante toda a realização do ensaio, cessando-se o carregamento somente quando houvesse uma queda de força que indicasse a ruptura do corpo-de-prova.

#### 4.2.2.8 Determinação da absorção de água por capilaridade

Os procedimentos para determinação da absorção de água por capilaridade foram baseados nas recomendações da norma NBR 9779 (ABNT, 1995).

Os ensaios de absorção de água foram realizados no laboratório do NORIE/UFRGS.

Após completado o período de cura, os corpos-de-prova foram retirados da câmara úmida e colocados em uma estufa para secar com capacidade para manter uma temperatura de  $(105 \pm 5)$  °C, durante o período necessário até atingir a constância de massa. Após alcançada a constância de massa, os corpos-de-prova foram transferidos para uma câmara climatizada com temperatura de  $(23 \pm 2)$  °C para resfriamento e determinada as suas massas.

Um recipiente com dimensões internas apropriadas para armazenar os corpos-de-prova, com suportes (grelhas plásticas de 2,4 cm de espessura) que os mantinham afastados do fundo e que permitiam um contato efetivo entre a face inferior do corpo-de-prova e a água

também foi instalado na câmara climatizada com temperatura de  $(23 \pm 2)$  °C, devidamente nivelado.

Em seguida posicionou-se os corpos-de-prova sobre os suportes, preenchendo com água o recipiente de ensaio, de modo que o nível da água permanecesse constante a  $(5 \pm 1)$  mm acima de sua face inferior, evitando a molhagem de outras superfícies, conforma figura 26.



Figura 26 – Ensaio dos corpos-de-prova à absorção.

Em função da absorção de água pelos corpos-de-prova e evaporação, o nível de água no recipiente de ensaio era periodicamente monitorado, assegurando a qualidade do ensaio.

Durante o ensaio, determinou-se a massa dos corpos-de-prova com 3h, 6h, 24h, 48h e 72h, contadas a partir da colocação destes em contato com a água, sendo que antes da determinação das massas, estes foram previamente enxugados com pano úmido. Após cada etapa de medição de massa, os corpos-de-prova retornavam imediatamente ao recipiente de ensaio.

## 4.3 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.3.1 Ensaio em pasta de cimento

#### 4.3.1.1 Água da pasta de consistência normal

Para o cimento Portland Pozolânico CP – IV 32 empregado nesta pesquisa para produção dos concretos com adição de diferentes percentuais de adição de cinza, a água da pasta de consistência normal, expressa em porcentagem da massa de cimento seco, resultou em 30,4%, situando-se entre valores usuais de 26% e 33% para cimentos Portland, conforme relatado por NEVILLE (1982).

#### 4.3.1.2 Temperatura de hidratação de pastas com adição de cinzas

A duração do ensaio deu-se ao longo de 273 horas, sendo o valor de 30,4 % a água da pasta de consistência normal, expressa em porcentagem da massa de cimento seco, empregada no preparo das pastas com teores de 0, 15, 30 e 45 % para determinação do calor de hidratação.

Foram gerados 16381 leituras/dados durante o ensaio, um por minuto, sendo que a figura 27 apresenta de forma gráfica a totalidade destes dados com as temperaturas alcançadas pelas pastas ao longo do tempo.

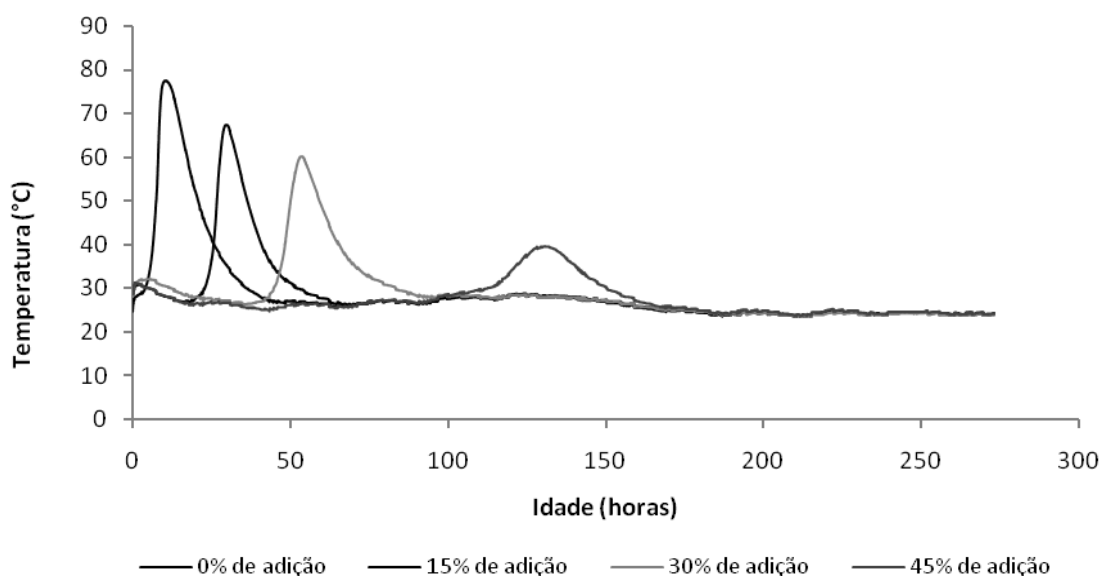


Figura 27 – Temperatura de hidratação da pasta de cimento de referência (0% de adição) e das pastas com adição de 15%, 30% e 45% de cinza em relação à massa de cimento, ao longo do tempo.

Observa-se na figura 28 que os valores máximos/picos de temperatura alcançados pela pasta de referência (0% de adição) e pelas pastas com 15%, 30% e 45% de adição de cinza foram de 77,4°C, 67,3°C, 60,2°C e 39,5°C, respectivamente. As diferenças encontradas em relação à pasta de referência foram de 10,1°C, 17,2°C e 37,9°C, ou seja, reduções de 13%, 22% e 49%. Em qualquer dos teores estudados, houve diminuição da temperatura máxima alcançada por cada traço com o acréscimo de adição de cinza.

A pasta de referência (0% de adição) alcançou a temperatura máxima de hidratação aproximadamente em 10 h de ensaio e a partir deste instante começou a diminuir. Já as pastas com 15%, 30% e 45% de adição alcançaram as temperaturas máximas de hidratação em 29 h, 53 h e 130 h, respectivamente, e a partir deste instante começaram a diminuir. Verifica-se um efeito retardador proporcionado pela adição de cinza nas pastas de cimento que se acentua com o acréscimo de adição de resíduo.

Com relação às formas das curvas apresentadas pelo gráfico, avaliou-se a relação entre as alturas máximas das curvas representadas pelas temperaturas máximas atingidas e as suas respectivas bases, considerando-se como base o intervalo de tempo entre a ascensão da temperatura até atingir o pico e sua diminuição até valores de temperatura praticamente

constantes. Essa relação pode ser considerada como um índice, sendo, portanto, um indicador de quanto de calor é liberado em um determinado espaço de tempo, onde índices maiores representam maior liberação de calor e índices menores, menor liberação de calor.

Dentro da concepção acima apresentada, calcularam-se os índices das pastas resultando em 1,80, 1,46, 1,02 e 0,66°C/h, respectivamente, para os teores de 0%, 15%, 30% e 45%. Verifica-se dessa forma uma liberação de calor mais lenta à medida que o teor de adição de cinza aumenta, favorecendo em especial o caso de concreto massa.

Ainda, com relação à diminuição de temperatura observada nas pastas estudadas com adição de cinza, duas questões podem ser consideradas:

a) ainda que no presente estudo se esteja adicionando cinza a uma pasta de cimento e água, há uma substituição do cimento e da água de mistura por parte da cinza adicionada em relação ao volume inicial de pasta.

Tomando-se para a pasta de referência 1000 g de cimento e 304 g de água (água da pasta de consistência normal) e considerando-se as massas específicas de 2,88 g/cm<sup>3</sup> para o cimento e 1,00 g/cm<sup>3</sup> para a água obtém-se um volume de 651 cm<sup>3</sup> de pasta conforme a tabela 31.

Tabela 31 - Volume de pasta do traço de referência.

materiais	0% de adição	
	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )
cimento	1000	347
cinza	0	0
água	304	304
Total	1304	651

Ao se adicionar os percentuais de 15%, 30% e 45% de cinza em relação à massa de cimento (1000 g), tem-se 150 g, 300 g e 450 g de cinza com volumes tais que somados aos volumes de cimento e água, e considerando a massa específica da cinza de 2,44 g/cm<sup>3</sup>, resulta em misturas com volume de 712 cm<sup>3</sup>, 773 cm<sup>3</sup> e 833 cm<sup>3</sup> respectivamente, conforme tabela 32.

Tabela 32 – Volume das misturas com adição de cinza.

materiais	15% de adição		30% de adição		45% de adição	
	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )
cimento	1000	347	1000	347	1000	347
cinza	150	61	300	121	450	182
água	304	304	304	304	304	304
Total	1454	712	1604	773	1754	833

Considerando-se que os materiais estão dispersos de forma homogênea em todo o volume de pasta, pode-se calcular as massas proporcionais dos materiais constituintes das pastas com adição em relação ao volume da pasta de referência, que é de 651 cm<sup>3</sup>, conforme tabela 33.

Tabela 33 – Massas dos materiais proporcionais ao volume da pasta de referencia.

materiais	15% de adição		30% de adição		45% de adição	
	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )
cimento	915	318	843	293	781	271
cinza	137	55	253	102	352	142
água	278	278	256	256	238	238
Total	1330	651	1352	651	1371	651

Salienta-se que, em todos os traços, a relação água/cimento inicial de 0,304 permaneceu constante.

A título de confirmação a tabela 34 apresenta os valores dos materiais em massa adicionados e substituídos em relação à mistura de referência com as devidas compensações de volume, onde o somatório desses valores deve resultar zero.

Tabela 34 – Compensações de volume.

materiais	15% de adição		30% de adição		45% de adição	
	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )	massa (g)	volume (cm <sup>3</sup> )
cimento	(915-1000)= -85	-30	(843-1000)= -157	-54	(781-1000)= -219	-76
cinza	(137-0)= +137	+56	(253-0)= +253	+102	(352-0) = +352	+142
água	(278-304)= -26	-26	(256-304)= -48	-48	(238-304) = -66	-66
Total	-	0	-	0	-	0

Sendo o volume do recipiente metálico onde se acondiciona as misturas para realização do ensaio igual para todas elas, pode-se afirmar que com a diminuição da quantidade de cimento à medida que se adiciona cinza, tem-se menos reações de hidratação e, conseqüentemente, diminuição de temperatura e calor liberado.

b) há que se considerar ainda que, com uma relação água/cimento baixa e parte do cimento sendo substituído por cinza, está se substituindo uma massa de material que apresenta uma superfície específica de 3423 m<sup>2</sup>/kg por uma massa de outro material, no caso a cinza, que possui uma superfície específica de 10551 m<sup>2</sup>/kg. Tem-se aqui um aumento de aproximadamente 3 vezes de área superficial para uma mesma massa de material e para uma mesma quantidade de água de mistura, fazendo com que a medida que se aumenta o teor de adição de cinza, mais superfície tem-se para molhar, fazendo com que falte água para as reações de hidratação e com isso também contribuindo para diminuição da temperatura e liberação de calor.

Considerando-se as massas de cimento substituídas de 85 g, 157 g e 219 g que correspondem a uma área superficial de 291 m<sup>2</sup>, 537 m<sup>2</sup> e 750 m<sup>2</sup> respectivamente, e as massas de cinza adicionadas de 137 g, 253 g e 352 g, correspondendo as áreas superficiais de 1445 m<sup>2</sup>, 2669 m<sup>2</sup> e 3714 m<sup>2</sup> respectivamente, tem-se, fazendo-se as compensações, incrementos de área superficial de 1155 m<sup>2</sup>, 2132 m<sup>2</sup> e 2964 m<sup>2</sup> para as misturas de 15%, 30% e 45% respectivamente, conforme apresentado na tabela 35.

Tabela 35 – Incremento de área superficial pela substituição de cimento por cinza.

materiais	15% de adição		30% de adição		45% de adição	
	massa (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> )	massa (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> )	massa (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> )
cimento	(915-1000)= -85	-291	(843-1000)= -157	-537	(781-1000)= -219	-750
cinza	(137-0)= +137	+1445	(253-0)= +253	+2669	(352-0) = +352	+3714
Total	-	+1155	-	+2132	-	+2964

Ainda, com relação às pastas com adição, durante a mistura das mesmas, mesmo com aumento da área de molhagem, as pastas com 15% e 30% de adição apresentaram boa trabalhabilidade com aparecimento de exsudação visível de água durante o adensamento.

Já com a pasta com 45% de adição, obteve-se uma mistura bastante seca, sugestiva de falta de água de molhagem, com baixa coesão, sem aparecimento de água na superfície durante seu adensamento, sendo tais condições refletidas pela curva da pasta com 45% de



adição no gráfico da figura 27 anteriormente apresentado, destoando bastante das curvas das pastas com os outros teores de adição.

#### 4.3.2 Ensaio em concreto endurecido

Preliminarmente, apresenta-se um gráfico, figura 28, com as relações água/cimento necessárias para cada teor de adição de cinza em relação ao traço de referência utilizado, nas dosagens realizadas para realização dos concretos estudados.

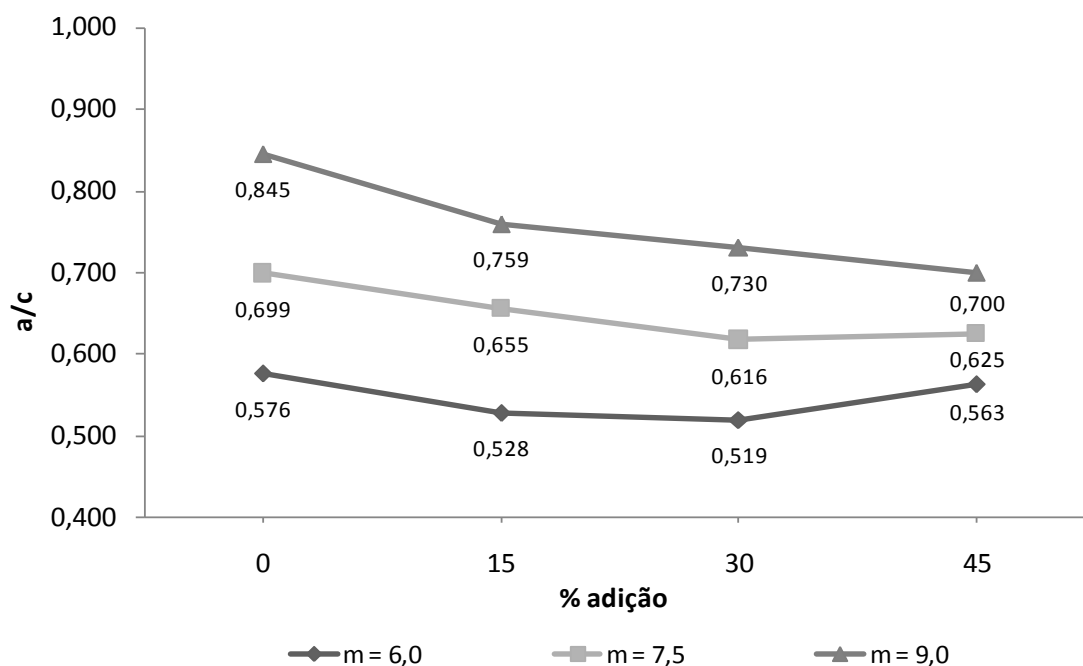


Figura 28 – Influência do teor de cinza na relação água/cimento de concretos em função do % de adição por traço aos 28 dias de idade.

Pode-se perceber, pela análise da figura 28, que para teores de adição de cinza de 15 e 30 %, as relações água/cimento necessárias para atingir a faixa de abatimento estipulada de  $50 \pm 10$  mm, tendem a diminuir, com maior intensidade nos traços com  $m = 7,5$  e  $9,0$ .

Já com teor de adição de 45 %, no traço com  $m = 6,0$ , há um aumento da relação água/cimento em relação aos teores de adição de 15 e 30%, porém ainda menor que a relação água/cimento do traço de referência com 0% de adição.

Para o traço com  $m = 7,5$  e 45 % de adição, há um leve aumento da relação água/cimento em relação ao teor de adição de 30 %, porém ainda menor que a relação água/cimento do traço de referência com 0% de adição.

Com relação ao traço com  $m = 9,0$  com 45% de adição, este apresentou, em todos os níveis de adição empregados, relação água/cimento decrescente.

#### 4.3.2.1 Ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos

Após 28 dias de cura em câmara úmida, os corpos de prova de concreto foram capeados e ensaiados à compressão, com as tabelas 36 a 39 e figuras 29 a 31 apresentando os resultados obtidos neste ensaio.

Tabela 36 – Resultados de resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:6,0 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição aos 28 dias.

Traço 1:m	Teor (%)	f <sub>c28</sub> (MPa)				Desvio Padrão (MPa)	Coef. Variação (%)	f <sub>c28</sub> médio (MPa)
1:6,0	0	23,20	25,80	26,01	27,22	1,69	6,62	<b>25,56</b>
	15	31,88	33,61	34,12	34,56	1,17	3,50	<b>33,54</b>
	30	29,68	30,01	30,71	32,70	1,35	4,39	<b>30,77</b>
	45	21,26	22,38	22,88	24,98	1,56	6,81	<b>22,88</b>

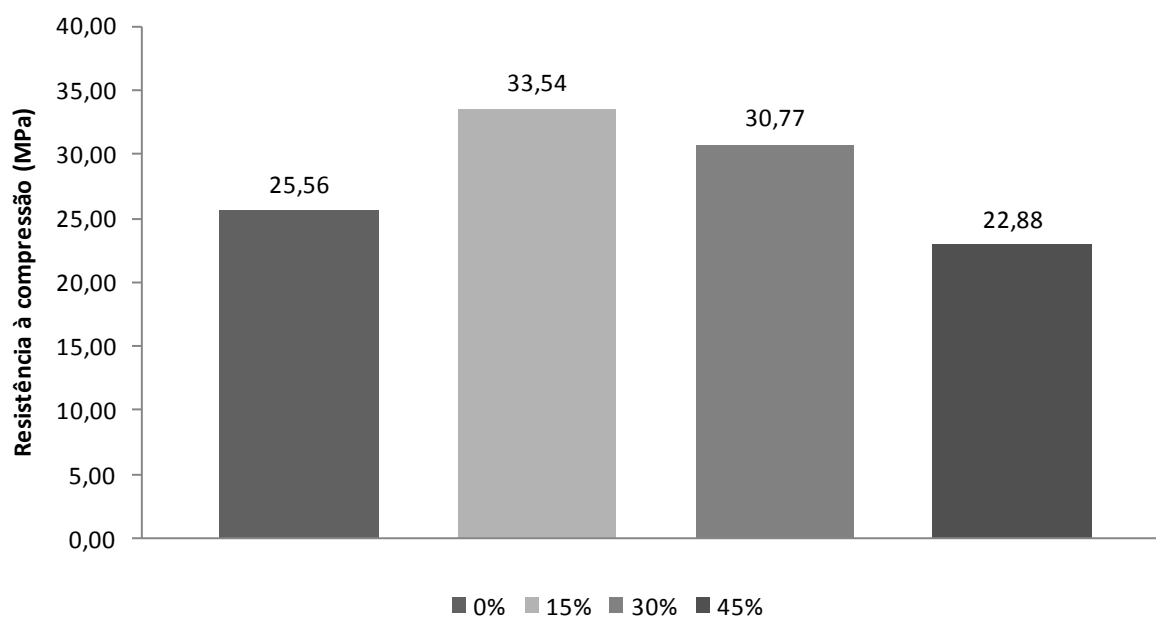


Figura 29 – Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:6,0 com adição de cinza.

Tabela 37 - Resultados de resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição aos 28 dias.

Traço 1:m	Teor (%)	f <sub>c28</sub> (MPa)				Desvio Padrão (MPa)	Coef. Variação (%)	f <sub>c28</sub> médio (MPa)
1:7,5	0	17,29	19,35	19,39	20,07	1,20	6,32	<b>19,03</b>
	15	23,12	24,24	24,98	25,64	1,08	4,41	<b>24,50</b>
	30	22,71	23,73	24,88	25,59	1,27	5,23	<b>24,23</b>
	45	19,19	17,57	18,41	20,78	1,37	7,20	<b>18,99</b>

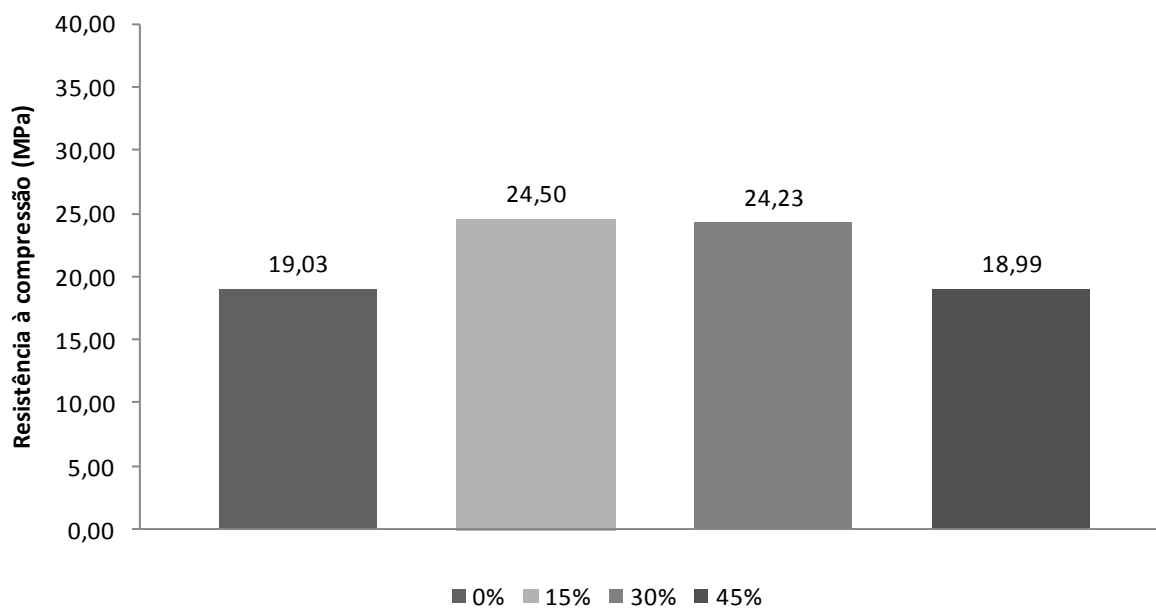


Figura 30 - Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza.

Tabela 38 - Resultados de resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:9,0 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição aos 28 dias.

Traço 1:m	Teor (%)	f <sub>c28</sub> (MPa)				Desvio Padrão (MPa)	Coef. Variação (%)	f <sub>c28</sub> médio (MPa)
		1	2	3	4			
1:9,0	0	12,38	12,55	13,00	13,39	0,46	3,57	<b>12,83</b>
	15	17,62	17,93	18,11	18,84	0,52	2,87	<b>18,12</b>
	30	17,39	17,62	17,85	19,02	0,72	4,03	<b>17,97</b>
	45	15,56	15,69	16,54	18,39	1,30	7,88	<b>16,54</b>

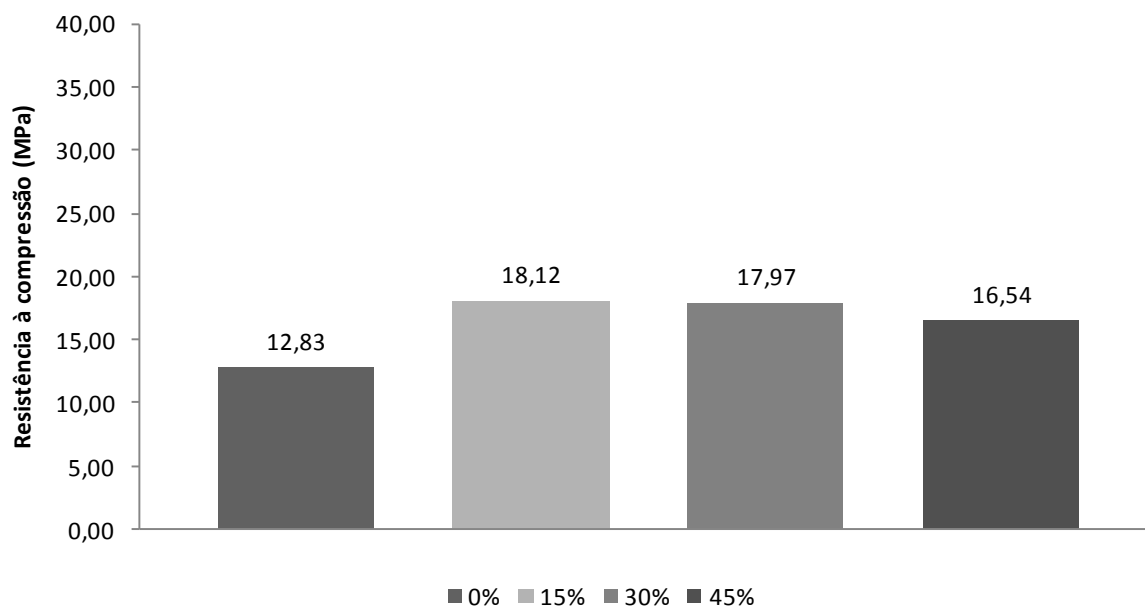


Figura 31 - Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:9,0 com adição de cinza.

Os resultados obtidos foram submetidos a tratamento estatístico através de Análise de Variância (ANOVA).

A tabela 39 apresenta os resultados da Análise de Variância quanto à resistência à compressão dos concretos com adição de cinza, mostrando os fatores traço e % de adição e a interação entre estes fatores que se apresentam estatisticamente significativos, em nível de significância de 5%.

Tabela 39 – Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço, % de adição e interação na resistência à compressão dos concretos com cinza.

Fator	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
traço (1:m)	1121,36	2	560,68	389,26	0,000%	3,26	significativo
% de adição	377,60	3	125,87	87,39	0,000%	2,87	significativo
traço x % de adição	92,24	6	15,37	10,67	0,000%	2,36	significativo
Erro	51,85	36	1,44	-	-	-	-
Total	1643,06	47					

Antes de se adotar as conclusões obtidas a partir da Análise de Variância verificou-se, por meio da análise de resíduos, a adequação do modelo estatístico e das suposições a ele

associadas, com os mesmos procedimentos realizados no ítem 3.5.7. Desta análise, não foram encontradas indicações de falta de adequação do modelo de Análise de Variância e das suposições a ele associadas, podendo ser consideradas válidas as conclusões obtidas.

Procurando verificar a força da evidência contra a hipótese nula (média dos tratamentos iguais), calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas, resultando num valor igual a 0 % para o fator traço, 0 % para o fator B e 0 % para a interação entre os fatores.

Verifica-se, com base nos resultados obtidos da Análise de Variância, que tanto o traço como o teor de adição apresentam efeitos consideravelmente significativos na variável de resposta de interesse, no caso a resistência à compressão, e a interação entre os fatores também se apresenta significativo, porém não com a magnitude dos efeitos principais. Os efeitos podem ser visualizados nas figuras 32 a 34.

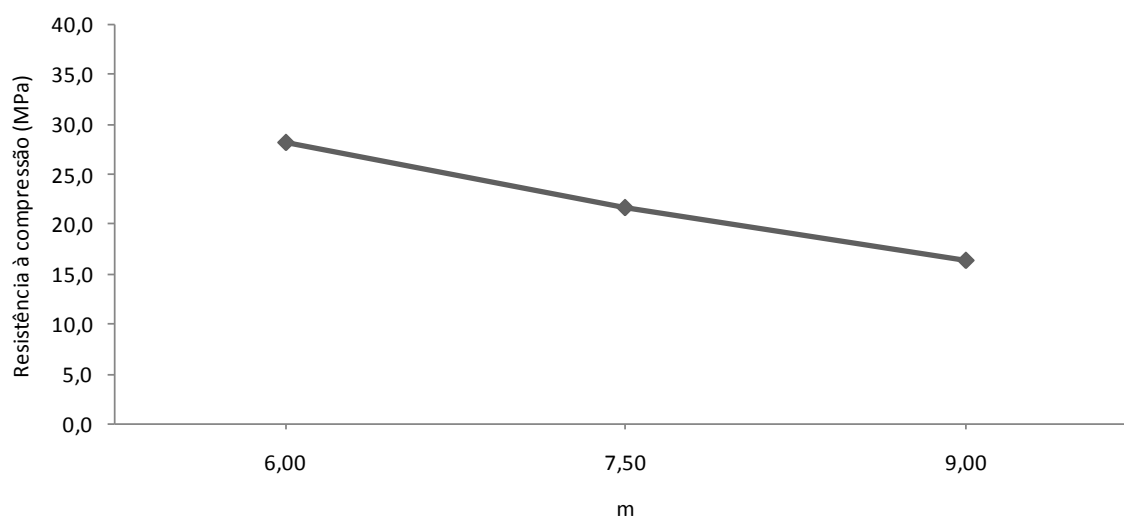


Figura 32 – Efeito isolado do traço na resistência à compressão dos concretos.

Do gráfico da figura 32 observa-se um decréscimo da resistência de forma praticamente linear indo da maior resistência, para o traço mais rico em consumo de cimento, para uma resistência menor no traço mais pobre de consumo de cimento, passando por uma resistência quase semelhante à média das resistências para o traço intermediário. Verifica-se

um comportamento esperado das resistências à compressão dos concretos em função dos traços se apresentarem mais ricos ou mais pobres em relação ao consumo de cimento.

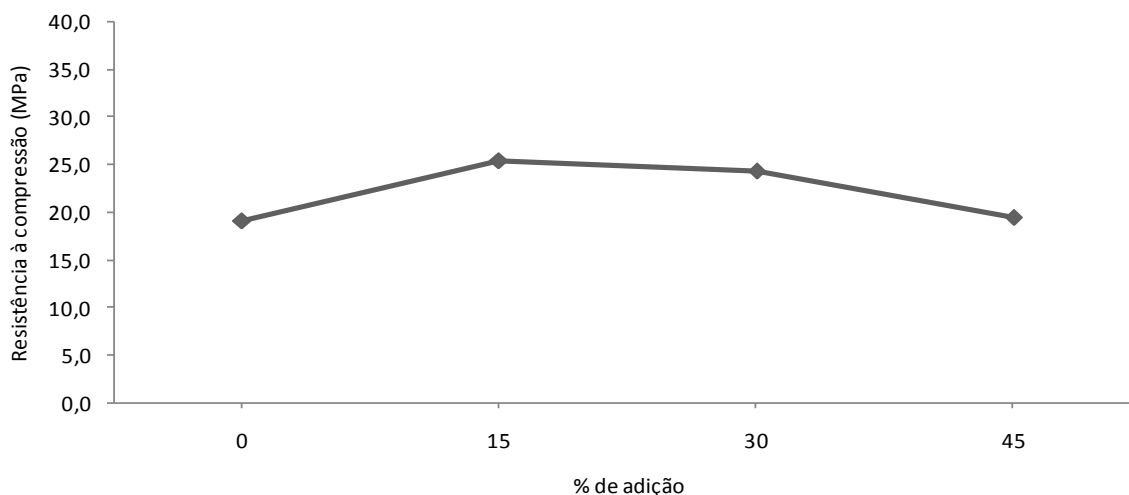


Figura 33 - Efeito isolado do % de adição na resistência à compressão dos concretos.

Observa-se, no gráfico da figura 33, acréscimos de resistência à compressão com o aumento do teor de adição, sendo mais pronunciado o efeito da adição nos teores de 15% e 30% e praticamente igual ao concreto de referência no teor de 45%.

Deve-se salientar que os valores de acréscimo atingidos são valores médios, pois considera-se para o cálculo todos os valores de resistências resultantes dos concretos com determinado teor de adição, independente do traço e para uma faixa constante de abatimento considerado. Não se leva em conta nesta análise as variações nas relações água/cimento que ocorreram em cada traço estudado para se atingir o abatimento desejado.

Deve-se ter em mente que a relação água/cimento se apresenta como a variável de maior relevância direta entre outras (adensamento, cura, entre outras) na resistência à compressão do concreto, sendo que variações de um décimo ou menos, para mais ou para menos, na relação água/cimento para um mesmo traço podem gerar valores de resistências estatisticamente diferentes em função do comportamento exponencial do binômio resistência - relação água/cimento, principalmente em relações água/cimento baixas, de tal forma que os reais acréscimos ou decréscimos de resistência à compressão em função do teor de adição

devem ser obtidos quando do traçado do diagrama de dosagem dos concretos estudados, onde para cada valor de  $m$  se terá a correspondente relação água/cimento, dada pela curva de Lyse, e igual para todos os teores de adição.

Apresenta-se na figura 34 o gráfico do efeito da interação entre a cinza e os traços na resistência à compressão dos concretos.

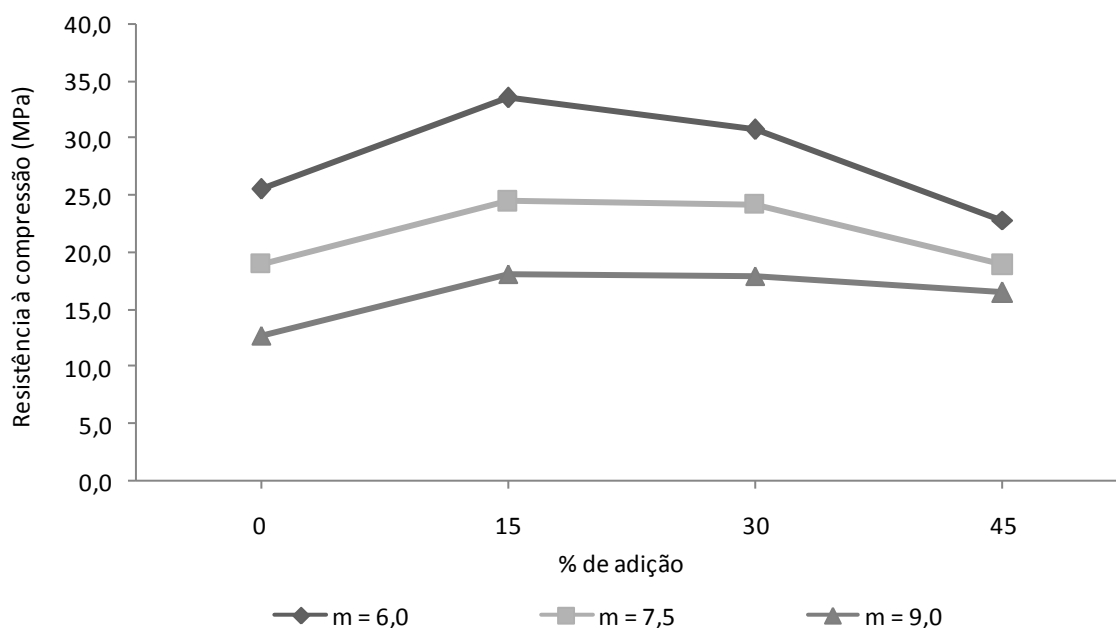


Figura 34 – Efeito da interação entre o % de adição e o traço na resistência à compressão dos concretos.

De forma análoga ao anteriormente exposto ao se analisar o gráfico do efeito isolado do % de adição na resistência a compressão dos concretos, também aqui não se considera as variações das relações água/cimento ocorridas para se atingir o abatimento desejado, sendo as avaliações dos efeitos produzidos pela interação dos fatores de caráter qualitativo.

No gráfico da figura 34, percebe-se falta de paralelismo entre as linhas, ou seja, em algumas situações, a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma para todos os níveis dos outros fatores, sugerindo, ainda que de forma não acentuada, interação entre os fatores conforme demonstrado pela ANOVA.



Após estas análises preliminares, passa-se a uma abordagem mais quantitativa dos efeitos através do diagrama de dosagem dos concretos estudados, figura 35, onde três conceitos básicos são estabelecidos: a lei de Abrams para os concretos endurecidos, que correlaciona a resistência à compressão do concreto ( $f_c$ ) com a relação água/cimento ( $a/c$ ) em massa para concretos convencionais com massa específica e resistências normais, a lei de Lyse para o concreto fresco que correlaciona a relação água/cimento com a relação agregados secos totais/cimento em massa ( $m$ ) e a lei de Molinari que correlaciona o consumo de cimento ( $C$ ) com a relação agregados secos totais/cimento em massa ( $m$ ).

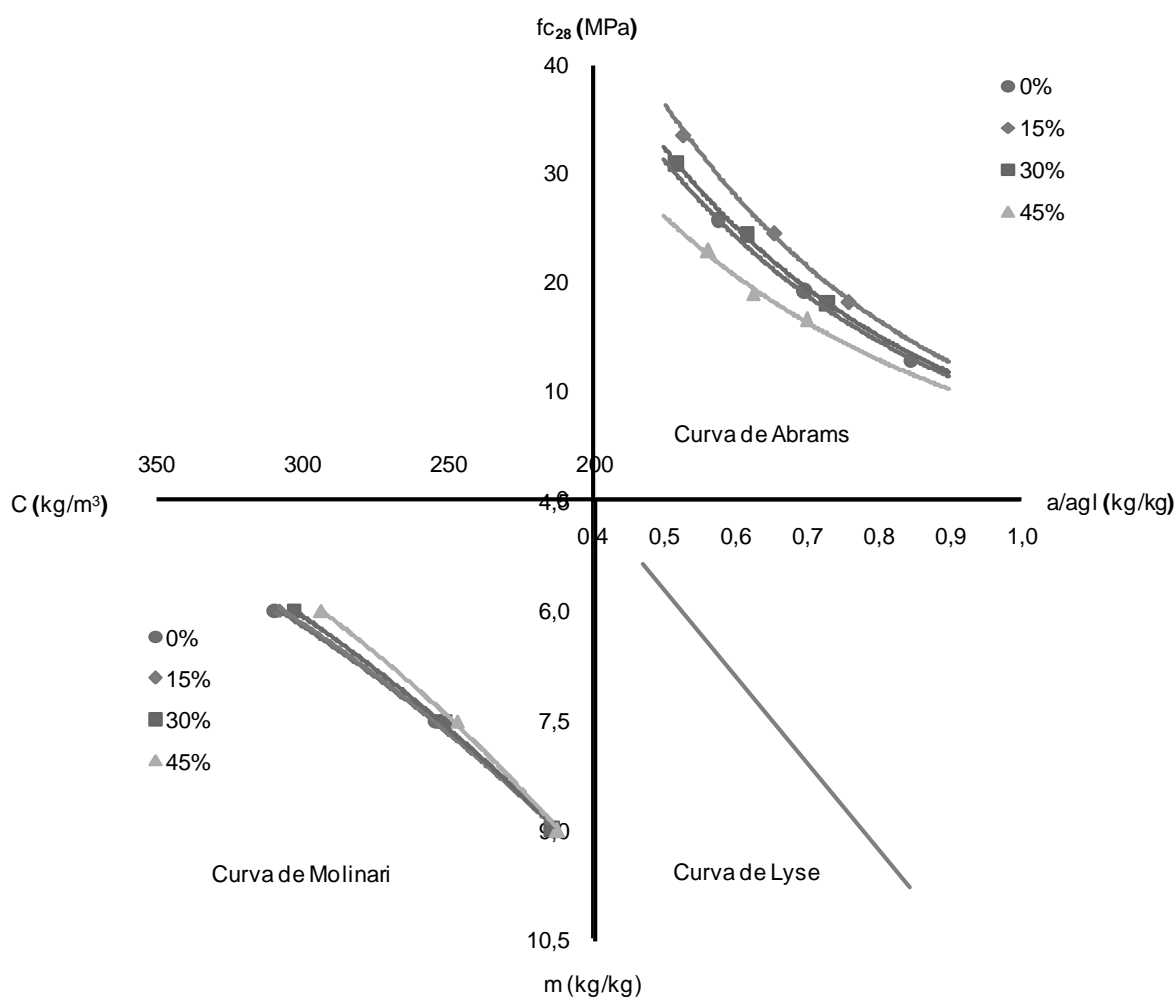


Figura 35 – Diagrama de dosagem dos traços estudados.

Para uma melhor visualização e análise dos quadrantes do gráfico da figura 35 e suas respectivas curvas, adotou-se por particularizá-los em figuras distintas. As figura 36 e 37 apresentam as curvas de Abrams e Lyse respectivamente.

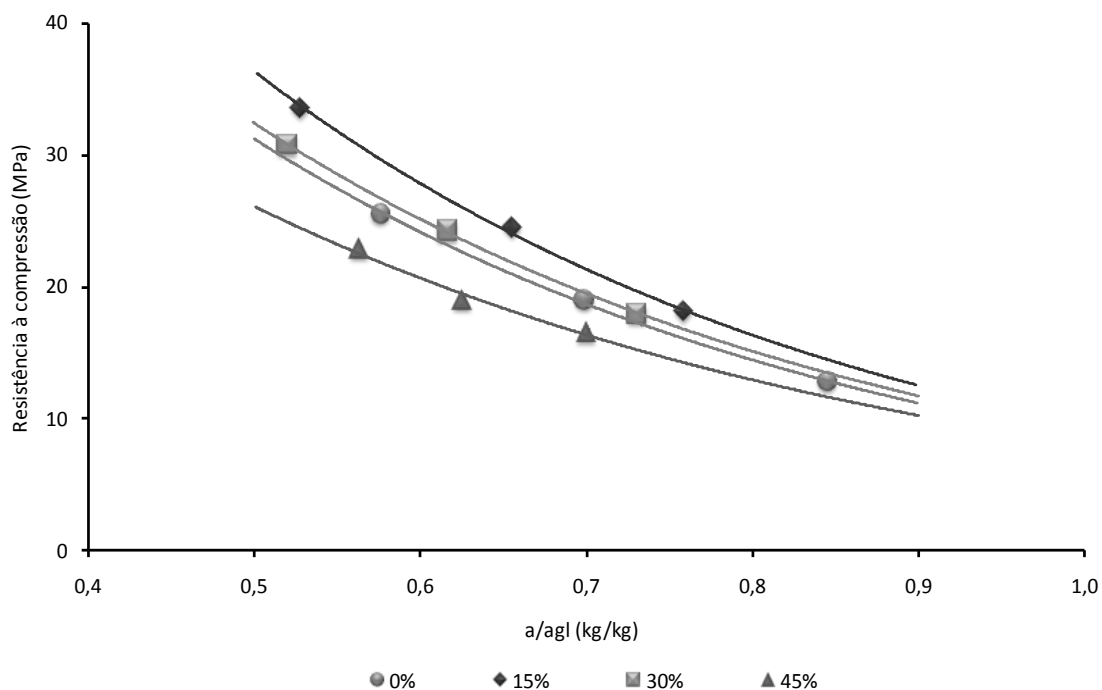


Figura 36 – Curvas de Abrams para os concretos com diferentes teores de cinza na idade de 28 dias.

As equações das curvas de Abrams foram calculadas para cada teor de adição estudado, sendo expressas na forma  $f_{cj} = k_1/k_2^{(a/c)}$ , onde  $k_1$  e  $k_2$  são constantes que dependem exclusivamente dos materiais, e apresentadas a seguir:

- teor de 0% -  $f_{c28} = 112,63/12,97^{(a/c)}$  com  $r^2 = 0,9990$ ; (1)
- teor de 15% -  $f_{c28} = 137,30/14,24^{(a/c)}$  com  $r^2 = 0,9977$ ; (2)
- teor de 30% -  $f_{c28} = 116,09/12,81^{(a/c)}$  com  $r^2 = 0,9997$ ; (3)
- teor de 45% -  $f_{c28} = 84,53/10,45^{(a/c)}$  com  $r^2 = 0,9802$ . (4)

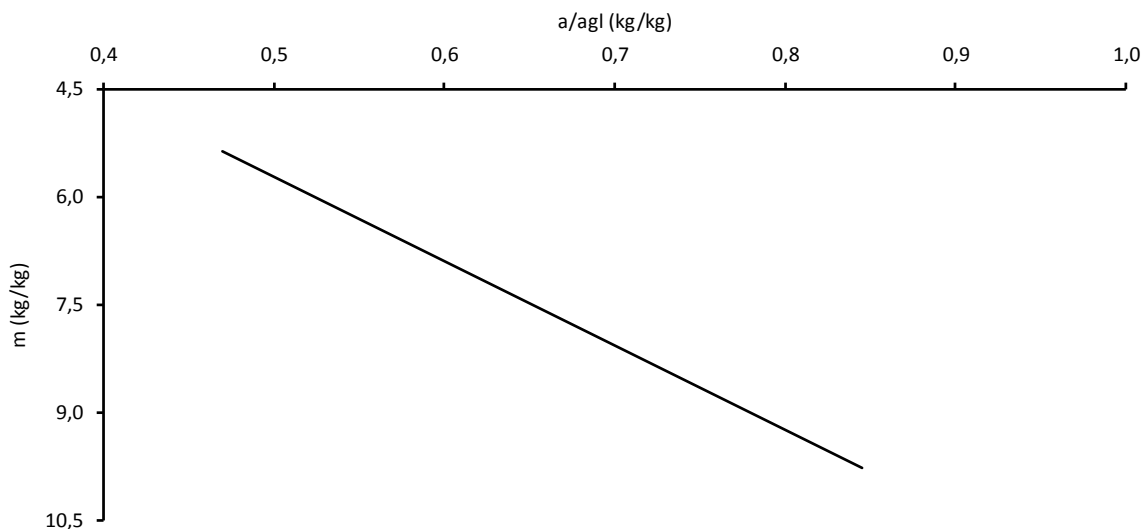


Figura 37 – Curva de Lyse para os concretos na idade de 28 dias.

Sendo a faixa de abatimento igual para todos os traços calculou-se uma única equação para a curva de Lyse, expressa na forma  $m = k_3 + k_4(a/agl)$ , onde  $k_3$  e  $k_4$  são constantes que dependem exclusivamente dos materiais, e apresentada conforme segue:

- $m = 11,77(a/c) - 0,17$  com  $r^2 = 0,8321$ . (5)

Utilizando-se as equações de Abrams e Lyse, pode-se analisar melhor a atuação da cinza com relação à resistência à compressão.

Da equação de Lyse  $m = 11,77(a/c) - 0,17$ , isolando-se a variável  $a/c$  tem-se:

$$a/c = (m + 0,17)/11,77 \quad (6)$$

substituindo-se  $m$  pelos valores 6,0, 7,5 e 9,0 obtêm-se para relações  $a/c$  valores de 0,524, 0,651 e 0,779 respectivamente.

Com as equações de Abrams para os concretos com os diferentes teores de cinza, e que apresentam coeficientes de determinação  $r^2$  elevados, onde pode-se dizer que mais de 98% (considerando-se o menor valor de  $r^2$  apresentado) da variação na resistência à compressão são explicados pela variação da variável relação água/cimento, e com os valores de  $a/agl$  obtidos em função dos valores de  $m$ , calcula-se as respectivas resistências à

compressão para os teores de adição estudados e variações de resistências em relação aos concretos de referência, conforme apresentado na tabela 40.

Tabela 40 – Resistências à compressão obtidas pelas equações de regressão.

m	a/agl	Resistência à compressão (MPa)						
		% de adição				Variação		
		0%	15%	30%	45%	15%/0%	30%/0%	45%/0%
6,0	0,524	29,41	34,14	30,51	24,72	16,1%	3,8%	-16,0%
7,5	0,651	21,21	24,33	22,05	18,33	14,7%	3,9%	-13,6%
9,0	0,779	15,30	17,35	15,93	13,59	13,4%	4,1%	-11,2%
Valores médios percentuais de acréscimo/decréscimo de resistência						<b>15%</b>	<b>4%</b>	<b>-14%</b>

A figura 38 apresenta, de forma gráfica, os dados da tabela 40, com as resistências à compressão em função dos teores de adição e por m.

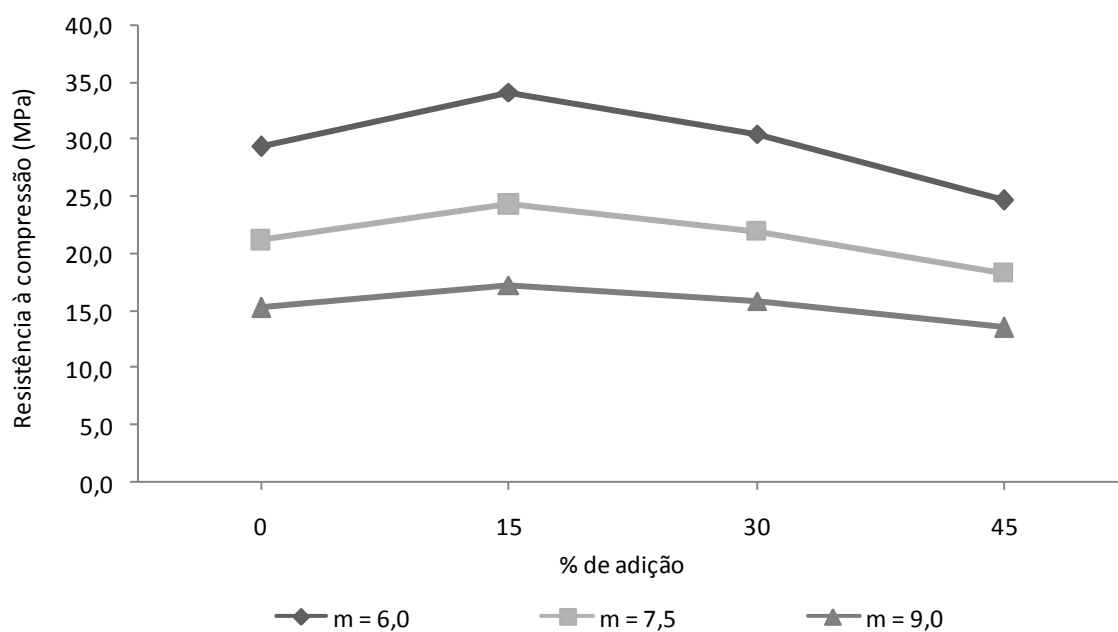


Figura 38 – Resistências à compressão em função do % de adição e por traço.

Com os valores das relações água/cimento determinadas pela curva de Lyse em função de  $m$  e iguais para todos os teores de adição e com os novos valores de resistências determinados, percebe-se que a interação anteriormente presente no gráfico da figura 34 praticamente não ocorre.

Ainda, no gráfico da figura 38, as linhas de resistências por traço mantiveram o comportamento esperado, com o traço mais rico em cimento com maiores níveis de resistências e o mais pobre com menores níveis de resistências.

Percebe-se um maior efeito de incremento de resistência no concreto de traço 1:6,0 para o teor de adição de 15%, com o teor de 30% de adição apresentando uma diminuição da resistência em relação ao teor de 15%, porém com valor similar ao concreto de referência, sendo que para o teor de 45% houve diminuição de resistência em relação ao concreto de referência.

Já no traço 1:7,5 os concretos com teores de 15% e 30% apresentaram incrementos de resistência em níveis mais próximos, com a resistência para o concreto com teor de adição de 45% ligeiramente abaixo da resistência do concreto de referência e para o traço 1:9,0, o comportamento das resistências foram semelhantes ao traço 1:7,5, porém com níveis de resistência menores, como esperado.

Com relação às variações percentuais das resistências, verifica-se que o teor de 15%, para todos os traços estudados, apresentou o melhor desempenho, com um incremento médio da ordem de 15%. O teor de 30% apresentou um incremento médio da ordem de 4% e o teor de 45% decremento médio da ordem de 14%.

Ainda, é oportuno salientar que considerando-se os valores médios das resistências sem levar em conta as variações das relações água/cimento, ter-se-ia para o teor de 0% uma resistência média de 19,14 MPa e para o teor de 15% uma resistência média de 25,39 MPa, o que indicaria um incremento de resistência da ordem de 33%, mais do que o dobro do que o realmente observado, 15%, o que seria uma superestimação do efeito da cinza no concreto.

O gráfico da figura 39 apresenta uma superfície de resposta para a resistência à compressão em função do % de adição e de  $m$ .

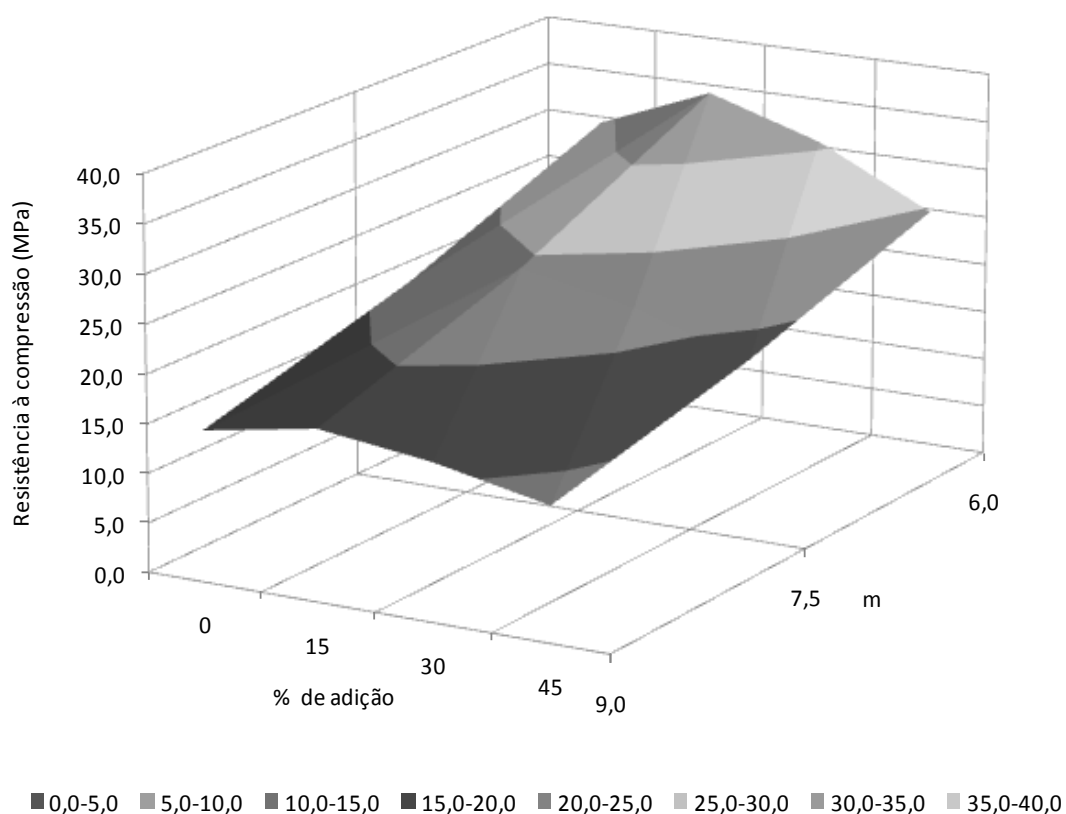


Figura 39 – Resistências em função do % de adição x m.

Considerando-se não haver interação entre os fatores, realizou-se uma Anova para dois fatores sem repetições com os valores da tabela 40, apresentada na tabela 41.

Tabela 41 - Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço e % de adição na resistência à compressão dos concretos com cinza.

Fator	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
traço (1:m)	404,05	2	202,03	146,55	0,001%	5,14	significativo
% de adição	62,79	3	20,93	15,18	0,329%	4,76	significativo
Erro	8,27	6	1,38	-	-	-	-
Total	475,11	11					

Antes de se adotar as conclusões obtidas a partir da Análise de Variância, realizou-se uma análise de resíduos onde não foram encontradas indicações de falta de adequação do

modelo e das suposições a ele associadas, podendo ser consideradas válidas as conclusões obtidas.

Pelas probabilidades de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas, valor igual a 0,001 % para o fator traço e 0,329 % para o fator B, verifica-se que tanto o traço como o teor de adição apresentam efeitos consideravelmente significativos na variável de resposta de interesse, no caso a resistência à compressão, ratificando as análises preliminares.

Considerando-se insignificante a interação dos fatores significativa, a análise dos efeitos dos fatores se limita à comparação das médias dos níveis dos fatores principais. Estabelece-se quais médias diferem entre si verificando se o intervalo entre elas supera o intervalo LD (limite de decisão) de 3 vezes o desvio padrão das médias (residual) dado por  $S_R = (MQR/n)^{1/2}$ , onde n é igual a média do número de observações dos níveis.

Para o fator m têm-se as resistências à compressão médias conforme a tabela 42.

Tabela 42 – Resistências à compressão médias do fator m.

Resistência à compressão (MPa)		
m		
6,0	7,5	9,0
29,41	21,21	15,30
34,14	24,33	17,35
30,51	22,05	15,93
24,72	18,33	13,59
<b>29,69</b>	<b>21,48</b>	<b>15,54</b>

Para  $n = 4$ , tem-se  $S_R = (1,38/4)^{1/2} = 0,587$  com  $LD = 3 \times 0,587 = 1,761$ , sendo as médias com diferenças maiores que LD, diferentes entre si.

A figura 40 resume as comparações feitas, sendo que médias sem diferenças significativas possuem um traço contínuo sobre as colunas e traços individuais sobre as colunas para médias que diferem entre si.

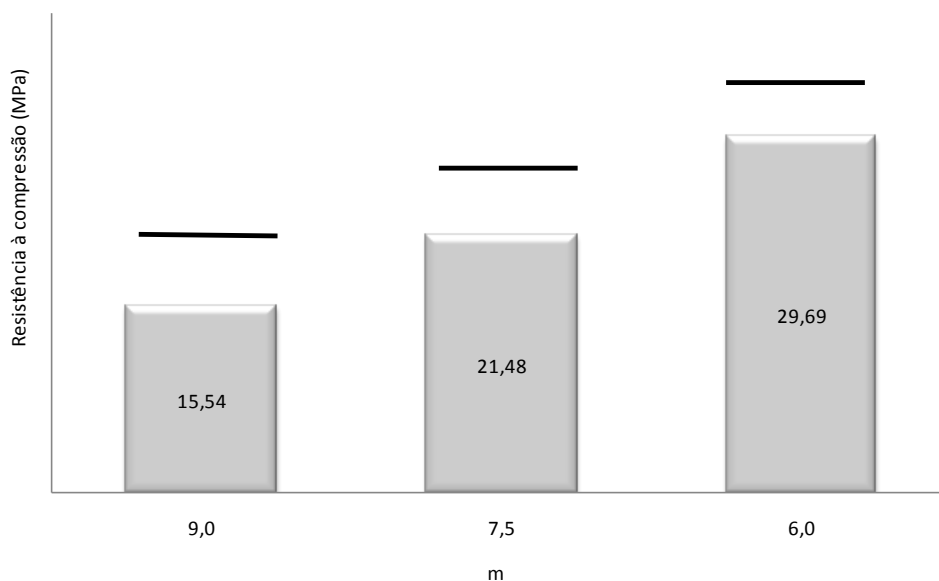


Figura 40 - Comparação das resistências médias dos níveis do fator m.

Verifica-se pela figura 40 que todas as médias são diferentes entre si.

Para o fator % de adição têm-se as resistências à compressão médias conforme a tabela 43.

Tabela 43 - Resistências à compressão médias do fator % de adição

Resistência à compressão (MPa)			
% de adição			
0	15	30	45
29,41	34,14	30,51	24,72
21,21	24,33	22,05	18,33
15,30	17,35	15,93	13,59
<b>21,97</b>	<b>25,27</b>	<b>22,83</b>	<b>18,88</b>

Para  $n = 3$ , tem-se  $S_R = (1,38/3)^{1/2} = 0,678$  com  $LD = 3 \times 0,678 = 2,034$ , sendo as médias com diferenças maiores que LD, diferentes entre si.

A figura 41 resume as comparações feitas, sendo que médias sem diferenças significativas possuem um traço contínuo sobre as colunas e traços individuais sobre as colunas para médias que diferem entre si.



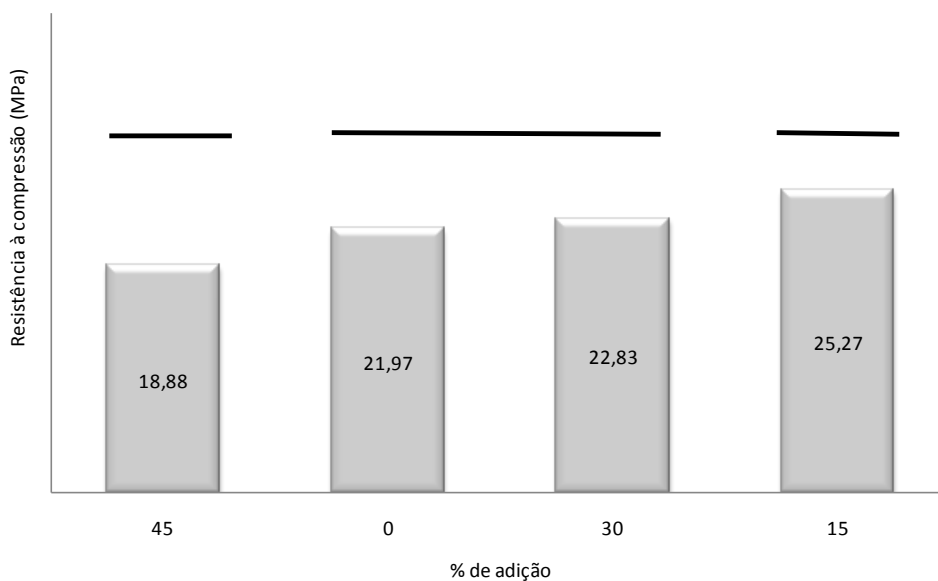


Figura 41 – Comparação das resistências médias dos níveis do fator % de adição.

Verifica-se pela figura 41 que somente as médias correspondentes aos teores de adição de 0% e 30 % não possuem diferença significativa, sendo as demais médias diferentes entre si, onde o teor de adição de 15% apresenta a maior resistência.

#### 4.3.2.2 Determinação da absorção de água por capilaridade

Após 72 horas os corpos de prova de concreto ensaiados à absorção apresentaram os resultados que constam nas tabelas 44 a 46, e figuras 42 a 44.

Tabela 44 - Resultados de absorção de concretos com cinza de traço 1:6,0 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição.

Traço	Teor (%)	Absorção (g/cm <sup>2</sup> )			Desvio Padrão (g/cm <sup>2</sup> )	Coef. Variação (%)	Absorção média (g/cm <sup>2</sup> )
1:6,0	0	0,628	0,721	0,770	0,07	10,25	<b>0,706</b>
	15	0,553	0,619	0,563	0,04	6,17	<b>0,578</b>
	30	0,425	0,336	0,387	0,04	11,68	<b>0,383</b>
	45	0,667	0,609	0,689	0,04	6,34	<b>0,655</b>

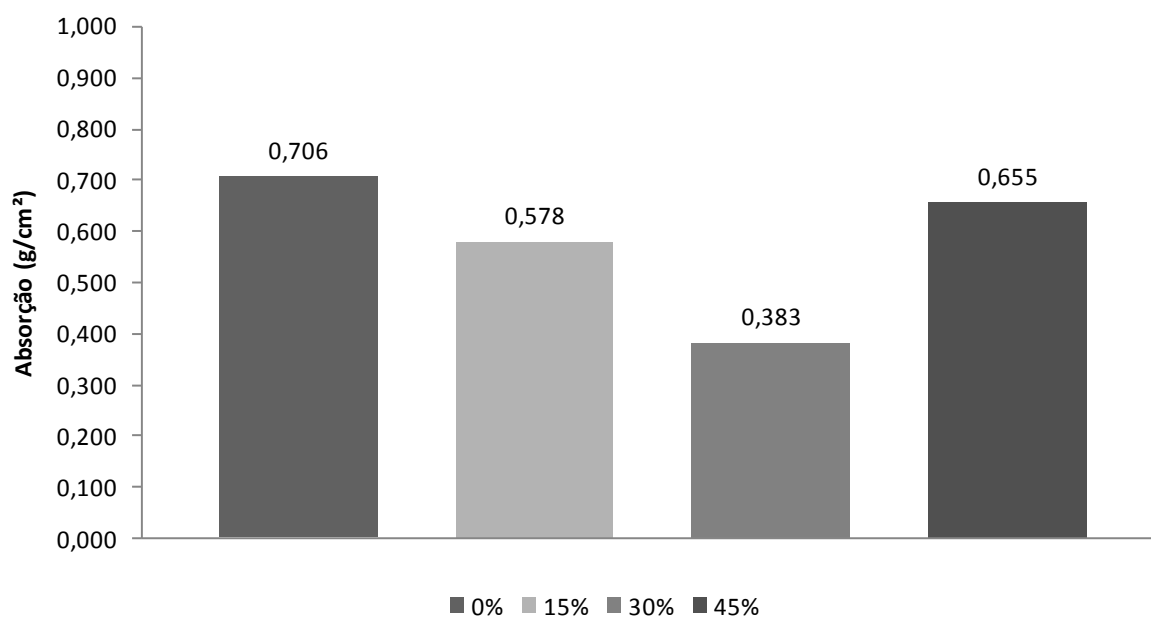


Figura 42 – Absorção dos concretos de traço 1:6,0 com adição de cinza.

Tabela 45 - Resultados de absorção de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição.

Traço 1:m	Teor (%)	Absorção (g/cm <sup>2</sup> )			Desvio Padrão (g/cm <sup>2</sup> )	Coef. Variação (%)	Absorção média (g/cm <sup>2</sup> )
1:7,5	0	0,823	0,838	0,806	0,02	1,94	<b>0,822</b>
	15	0,680	0,688	0,668	0,01	1,42	<b>0,679</b>
	30	0,448	0,409	0,544	0,07	14,86	<b>0,467</b>
	45	0,704	0,623	0,761	0,07	10,02	<b>0,696</b>

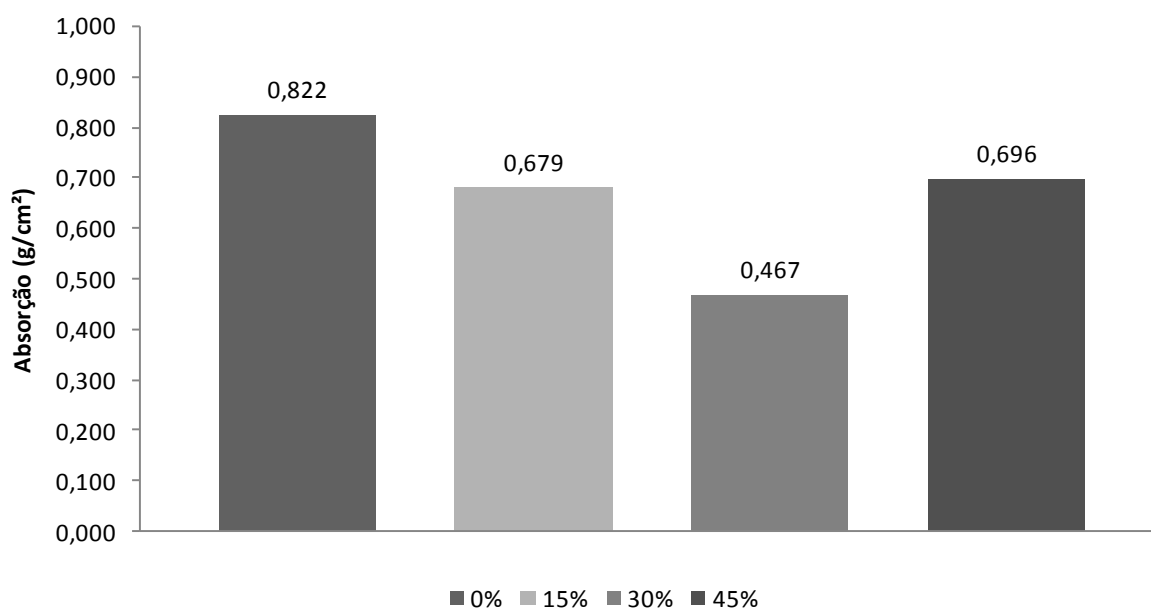


Figura 43 - Absorção dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza.

Tabela 46 - Resultados de absorção de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0%, 15%, 30% e 45 % de adição.

Traço 1:m	Teor (%)	Absorção (g/cm²)			Desvio Padrão (g/cm²)	Coef. Variação (%)	Absorção média (g/cm²)
1:9,0	0	0,940	0,918	0,816	0,07	7,40	<b>0,891</b>
	15	0,674	0,802	0,670	0,08	10,54	<b>0,715</b>
	30	0,481	0,642	0,586	0,08	14,30	<b>0,570</b>
	45	0,707	0,769	0,761	0,03	4,56	<b>0,746</b>

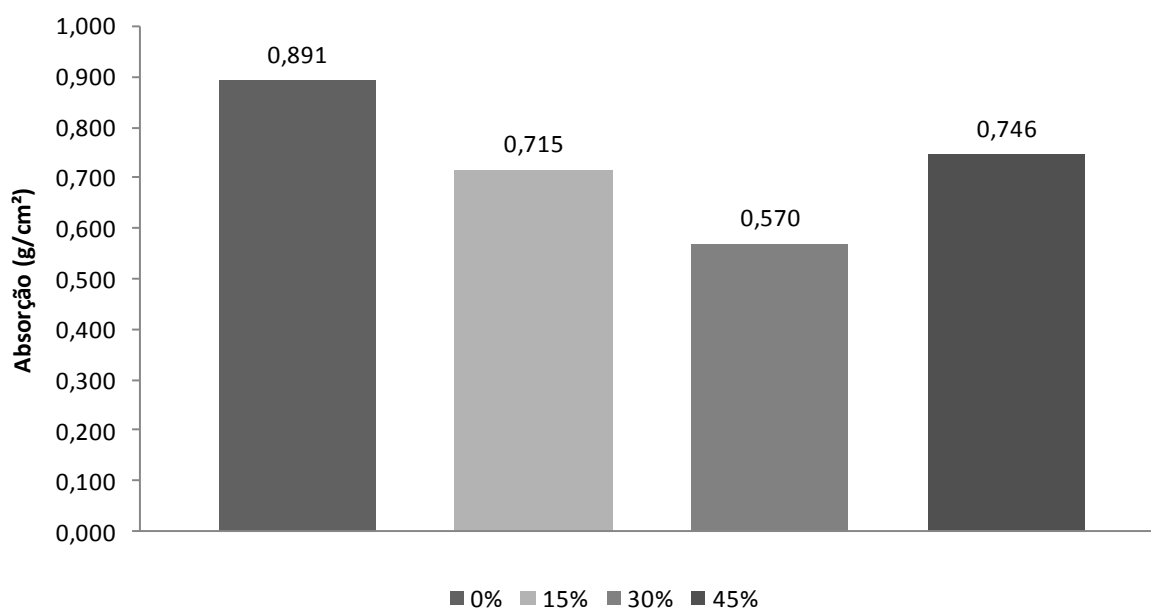


Figura 44 - Absorção dos concretos de traço 1:9,0 com adição de cinza.

Os resultados obtidos foram submetidos a tratamento estatístico através de Análise de Variância (ANOVA).

A tabela 47 apresenta os resultados da Análise de Variância quanto à absorção dos concretos com adição de cinza, mostrando os fatores traço e % de adição como estatisticamente significativos e a interação entre estes fatores não estatisticamente significativo, em nível de significância de 5%.

Tabela 47 - Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço, % de adição e interação na absorção dos concretos com cinza.

Fator	SQ	gl	MQ	F	valor-P	crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
traço (1:m)	0,14	2	0,07	20,29	0,00%	3,40	<b>significativo</b>
% de adição	0,52	3	0,17	52,01	0,00%	3,01	<b>significativo</b>
traço x % de adiç	0,01	6	0,00	0,57	75,23%	2,51	<b>não significativo</b>
Erro	0,08	24	0,00	-	-	-	-
Total	0,75	35					

Antes de se adotar as conclusões obtidas a partir da Análise de Variância, realizou-se uma análise de resíduos onde não foram encontradas indicações de falta de adequação do

modelo e das suposições a ele associadas, podendo ser consideradas válidas as conclusões obtidas.

Procurando verificar a força da evidência contra a hipótese nula (média dos tratamentos iguais), calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas, resultando num valor igual a 0% para o fator traço, 0% para o fator B e 75,23% para a interação entre os fatores.

Verifica-se, com base nos resultados obtidos da Análise de Variância, que tanto o traço como o teor de adição apresentam efeitos consideravelmente significativos na variável de resposta de interesse, no caso a absorção, e a interação entre os fatores não apresenta efeito significativo. Os efeitos podem ser visualizados nas figuras 45 a 47.

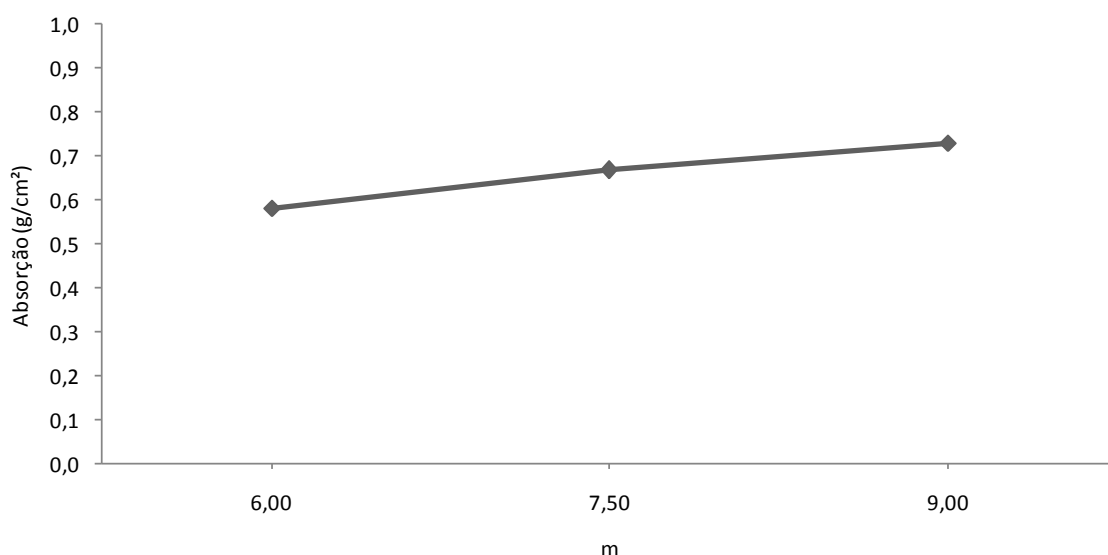


Figura 45 - Efeito isolado do traço na absorção dos concretos aos 28 dias.

Do gráfico da figura 45, observa-se um aumento da absorção de forma praticamente linear indo do traço mais rico em consumo de cimento, para uma absorção maior no traço mais pobre de consumo de cimento, passando por uma absorção quase semelhante à média das absorções para o traço intermediário. Verifica-se um comportamento semelhante ao da resistência à compressão dos concretos, onde à medida que os traços diminuem o consumo de

cimento e aumentam a relação água/cimento, as propriedades mecânicas e de durabilidade tendem a ficar comprometidas.

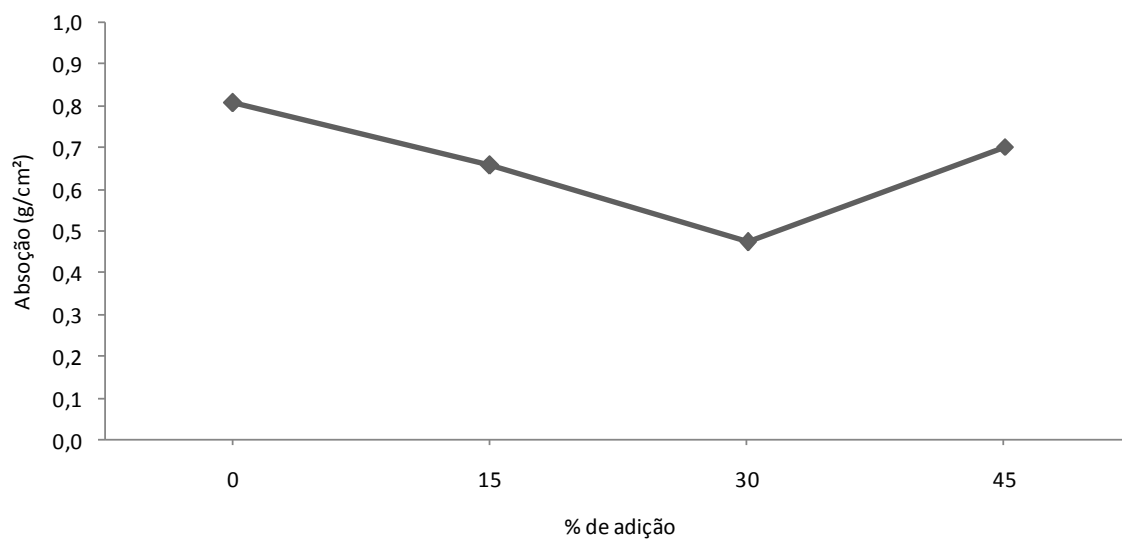


Figura 46 - Efeito do % de adição na absorção dos concretos.

Observa-se, no gráfico da figura 46, diminuição da absorção com o aumento do teor de adição, sendo mais pronunciado o efeito da adição no teor de 30%, com os teores de 15% e 45% possuindo valores similares e abaixo do concreto de referência.

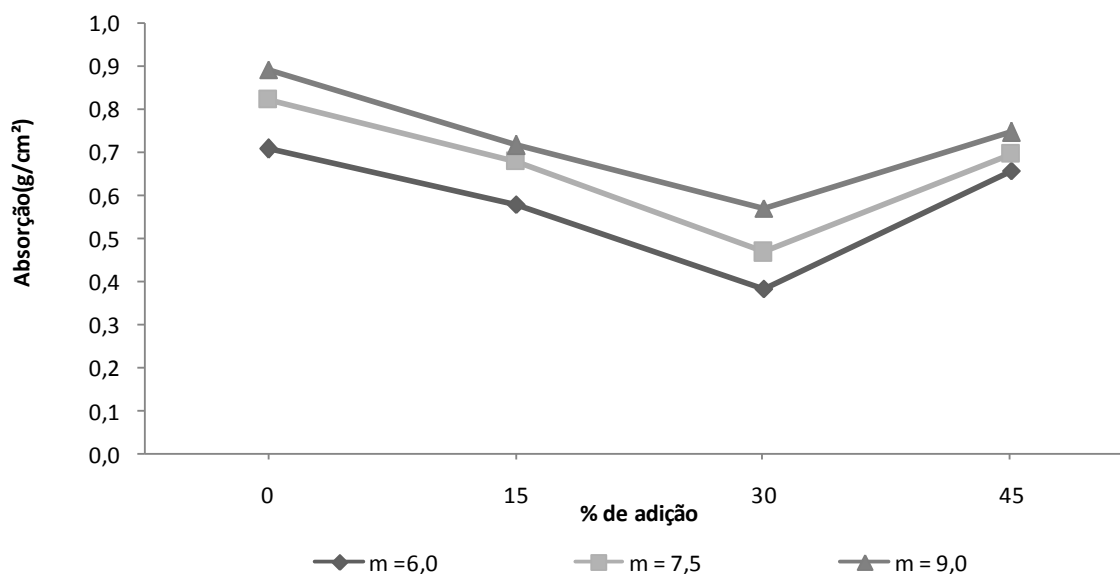


Figura 47 - Efeito da interação entre o traço e o % de adição na absorção dos concretos.

No gráfico da figura 47 percebe-se praticamente paralelismo entre as linhas, ou seja, a diferença na resposta entre os níveis de um fator é praticamente a mesma para todos os níveis dos outros fatores, sugerindo a não interação entre os fatores, conforme demonstrado pela ANOVA.

De forma análoga à análise realizada para a resistência à compressão dos concretos, também aqui não se consideram as variações das relações água/cimento ocorridas para se atingir o abatimento desejado, sendo as avaliações dos efeitos produzidos pelos fatores estudados de caráter qualitativo.

Após estas análises preliminares, passa-se a uma abordagem mais quantitativa dos efeitos.

A figura 48 apresenta um gráfico que procura relacionar a absorção em função da relação água/cimento.

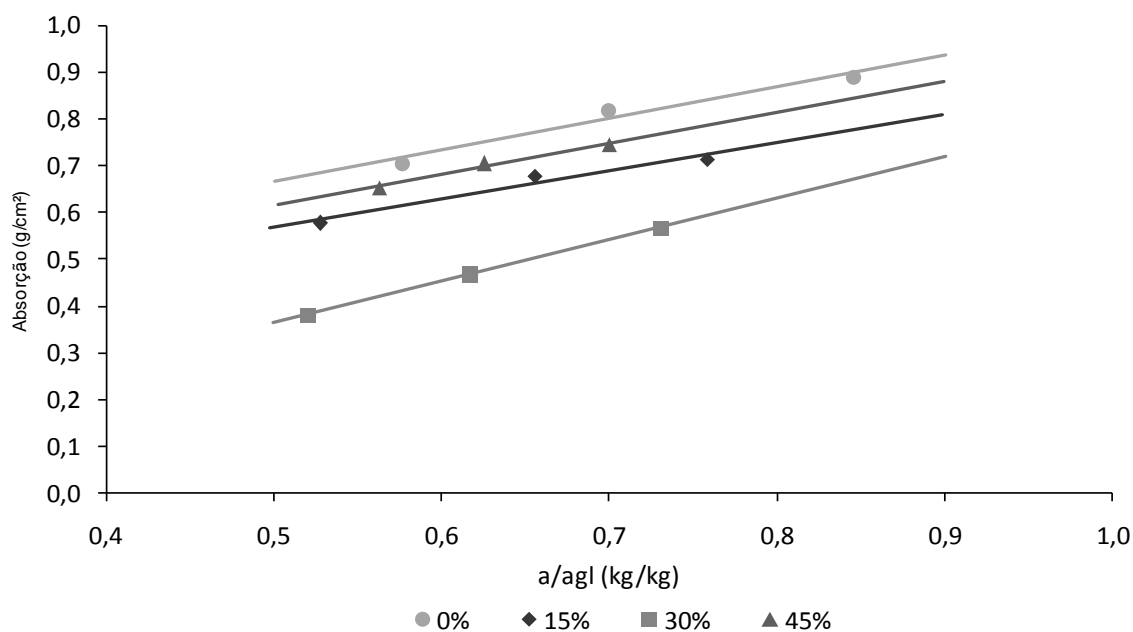


Figura 48 – Gráfico absorção x a/c.

Foram calculadas, para cada teor de adição, equações de regressão apresentadas a seguir:

- teor de 0% -  $A = 0,6804(a/c) + 0,5258$  com  $r^2 = 0,9620$ ; (7)
- teor de 15% -  $A = 0,6009(a/c) + 0,2684$  com  $r^2 = 0,9593$ ; (8)
- teor de 30% -  $A = 0,8853(a/c) + 0,0776$  com  $r^2 = 0,9999$ ; (9)
- teor de 45% -  $A = 0,6584(a/c) + 0,2878$  com  $r^2 = 0,9845$ . (10)

Da mesma forma como anteriormente, fazendo-se uso da equação de Lyse, pode-se analisar melhor a atuação da cinza com relação à absorção.

Da equação  $m = 11,77(a/c) - 0,17$ , isolando-se a variável a/c tem-se:

$$a/c = (m + 0,17)/11,77 \quad (11)$$

substituindo-se m pelos valores 6,0, 7,5 e 9,0 obtêm-se para relações a/c valores de 0,524, 0,651 e 0,779, respectivamente.

Com as equações de regressão que apresentam coeficientes de determinação  $r^2$  elevados, onde pode-se dizer que mais de 95% (considerando-se o menor valor de  $r^2$



apresentado) da variação na absorção são explicados pela variação da variável relação água/cimento, e com os valores de a/c obtidos em função dos valores de m e substituindo-se nas equações, calculam-se as respectivas absorções para os teores de adição estudados e variações de absorção encontradas em relação aos concretos de referência, conforme apresentado na tabela 48.

Tabela 48 – Valores das absorções obtidas pelas equações de regressão.

m	a/agl	Absorção (g/cm <sup>2</sup> )						
		% de adição				Variação		
		0%	15%	30%	45%	15%/0%	30%/0%	45%/0%
6,0	0,524	0,682	0,583	0,386	0,633	-14,5%	-43,4%	-7,3%
7,5	0,651	0,769	0,660	0,499	0,717	-14,2%	-35,1%	-6,8%
9,0	0,779	0,856	0,736	0,612	0,801	-13,9%	-28,5%	-6,4%
Valores médios percentuais de acréscimo/decrécimo de absorção						<b>-14%</b>	<b>-36%</b>	<b>-7%</b>

A figura 49 apresenta, de forma gráfica, os dados da tabela 48, com os valores de absorção em função dos teores de adição e por m.

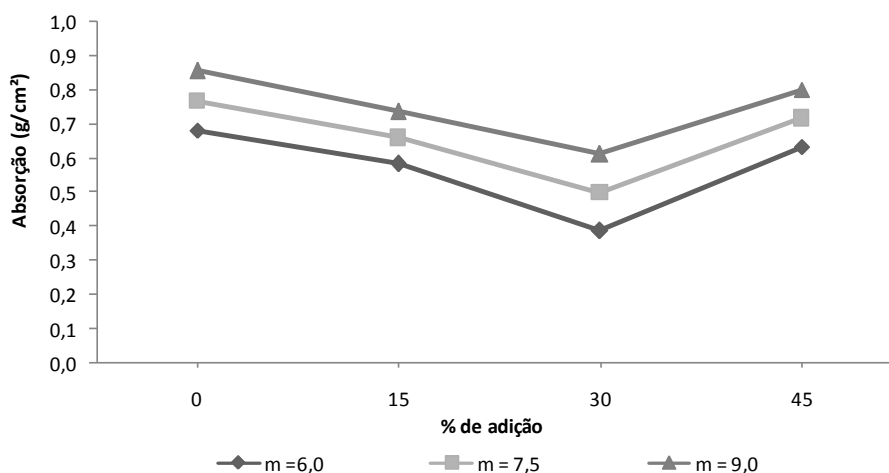


Figura 49 - Absorção em função do % de adição por traço.

No gráfico da figura 49 as linhas de absorção por traço mantiveram o comportamento esperado, com os traços mais ricos em cimento com menores níveis de absorção e o mais pobre, com maiores níveis de absorção.

Percebe-se um efeito do teor de cinza praticamente igual em todos os traços dado o paralelismo das linhas, sendo que o teor de adição de 30% apresenta uma diminuição da absorção mais acentuada, e os teores de 15% e 45% com valores em níveis semelhantes de absorção, com todos apresentando valores menores que os respectivos concretos de referência.

Com relação às variações percentuais das absorções, verifica-se que o teor de 30%, para todos os traços estudados, apresentou o melhor desempenho, com uma redução média da ordem de 36%. O teor de 15% apresentou uma redução média da ordem de 14% e o teor de 45%, redução média da ordem de 7%.

O gráfico da figura 50 apresenta uma superfície de resposta para a absorção em função do % de adição e de m.

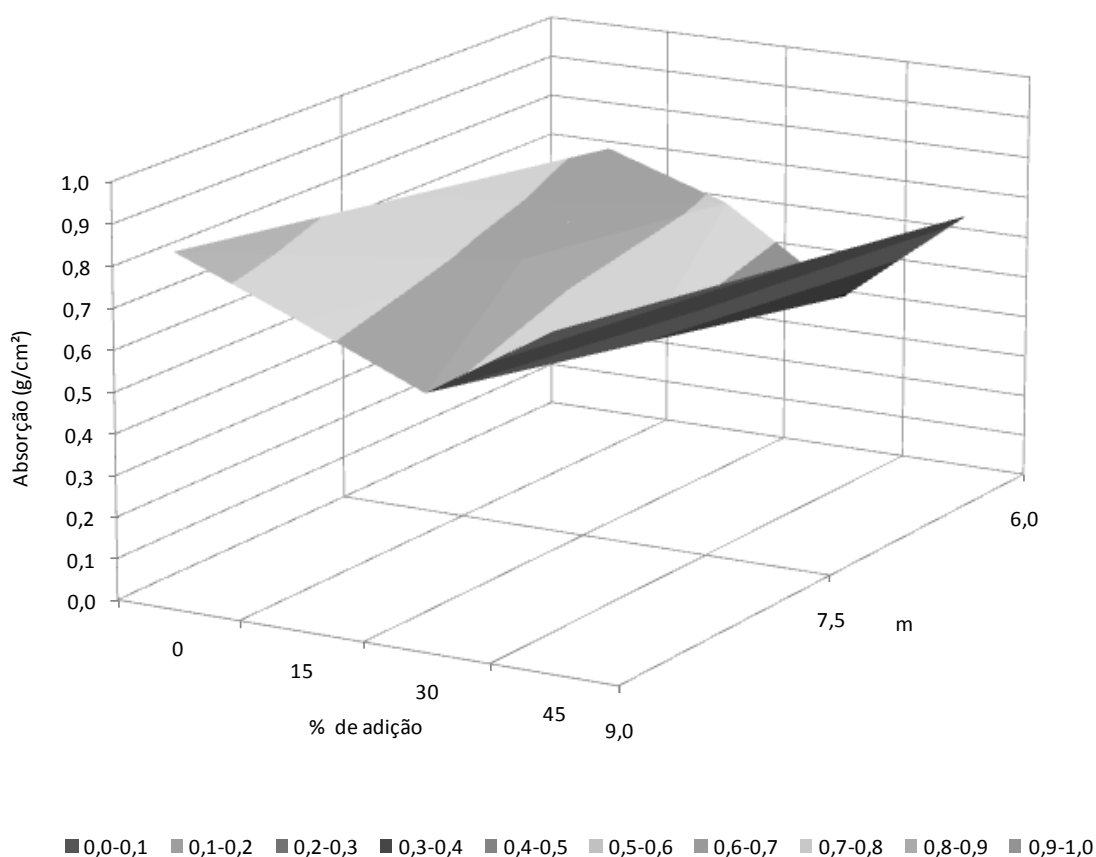


Figura 50 – Absorção em função do % de adição x m.

Com as evidências de não interação entre os fatores, realizou-se uma Anova para dois fatores sem repetições com os valores da tabela 48, apresentada na tabela 49.

Tabela 49 - Análise de Variância (ANOVA) do efeito do traço e % de adição na absorção dos concretos com cinza.

Fator	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
traço (1:m)	0,06	2	0,03	129,79	0,001%	5,14	significativo
% de adição	0,12	3	0,04	164,22	0,000%	4,76	significativo
Erro	0,0015	6	0,00025	-	-	-	-
Total	0,19	11					

Antes de se adotar as conclusões obtidas a partir da Análise de Variância, realizou-se uma análise de resíduos onde não foram encontradas indicações de falta de adequação do modelo e das suposições a ele associadas, podendo ser consideradas válidas as conclusões obtidas.

Pelas probabilidades de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas, valor igual a 0,001 % para o fator traço e 0 % para o fator B, verifica-se que tanto o traço como o teor de adição apresentam efeitos consideravelmente significativos na variável de resposta de interesse, no caso a absorção, ratificando as análises preliminares.

Não sendo considerada a interação dos fatores significativa, a análise dos efeitos dos fatores se limita à comparação das médias dos níveis dos fatores principais. Estabelece-se quais médias diferem entre si verificando se o intervalo entre elas supera o intervalo LD (limite de decisão) de 3 vezes o desvio padrão das médias (residual) dado por  $S_R = (MQR/n)^{1/2}$ , onde n é igual à média do número de observações dos níveis.

Para o fator m têm-se as absorções médias conforme a tabela 50.

Tabela 50 – Absorções médias do fator m.

Absorção (g/cm <sup>2</sup> )		
m		
6,0	7,5	9,0
0,682	0,769	0,856
0,583	0,660	0,736
0,386	0,499	0,612
0,633	0,717	0,801
<b>0,571</b>	<b>0,661</b>	<b>0,751</b>

Para  $n = 4$ , tem-se  $S_R = (0,00025/4)^{1/2} = 0,008$  com  $LD = 3 \times 0,008 = 0,024$ , sendo as médias com diferenças maiores que LD, diferentes entre si.

A figura 51 resume as comparações feitas, sendo que médias sem diferenças significativas possuem um traço contínuo sobre as colunas e traços individuais sobre as colunas para médias que diferem entre si.

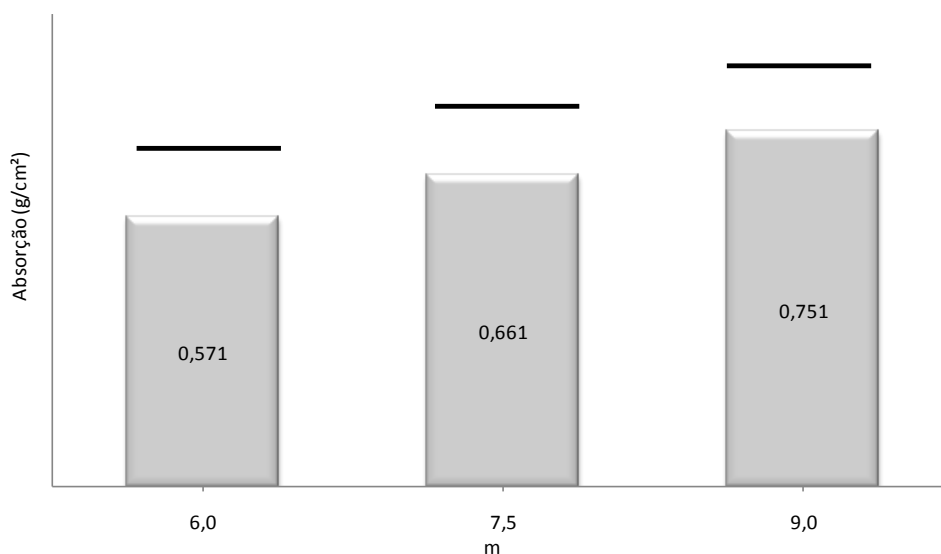


Figura 51 - Comparação das absorções médias dos níveis do fator m.

Verifica-se, pela figura 51, que todas as absorções médias para os níveis de m são diferentes entre si.

Para o fator % de adição têm-se as absorções médias conforme a tabela 51.

Tabela 51 - Absorções médias do fator % de adição.

Absorção (g/cm²)			
% de adição			
0	15	30	45
0,682	0,583	0,386	0,633
0,769	0,660	0,499	0,717
0,856	0,736	0,612	0,801
<b>0,769</b>	<b>0,660</b>	<b>0,499</b>	<b>0,717</b>

Para  $n = 3$ , tem-se  $S_R = (0,00025/3)^{1/2} = 0,009$  com  $LD = 3 \times 0,009 = 0,027$ , sendo as médias com diferenças maiores que LD, diferentes entre si.

A figura 52 resume as comparações feitas, sendo que médias sem diferenças significativas possuem um traço contínuo sobre as colunas e traços individuais sobre as colunas para médias que diferem entre si.

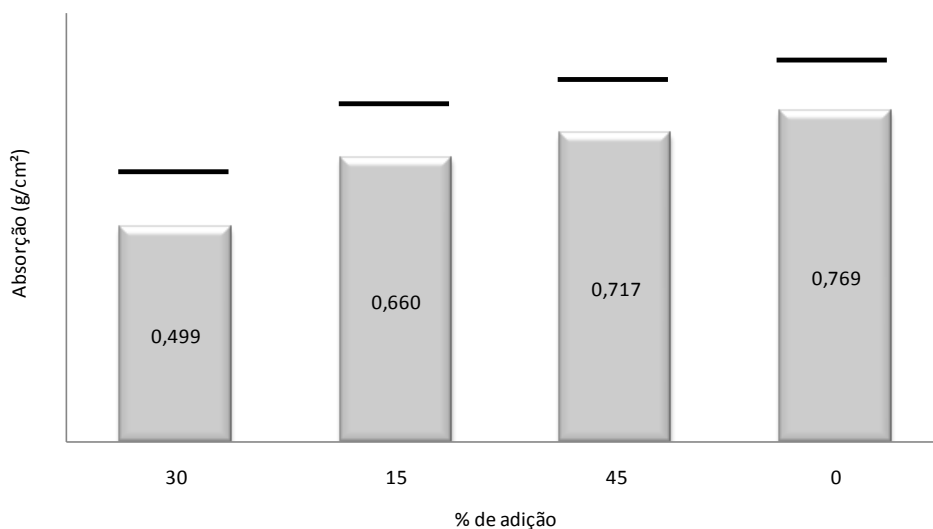


Figura 52 - Comparação das absorções médias dos níveis do fator % de adição.

Assim como para o fator m, todas as absorções médias dos níveis do fator % de adição são diferentes entre si, sendo o teor de adição de 30% o de menor absorção.

#### 4.3.2.3 Aspecto econômico da adição de cinza nos concretos

Tendo sido traçado o diagrama de dosagem dos concretos executados, pode-se analisar, através das curvas de Molinari, figura 53, questões referentes ao consumo de cimento e custo por  $m^3$  de concreto produzido com os diferentes teores de cinza e para determinados níveis de resistência à compressão.

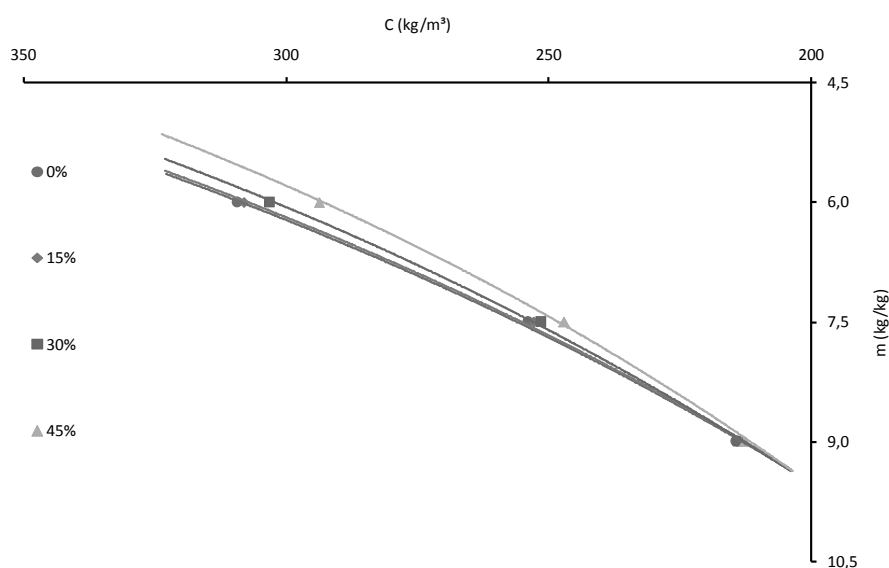


Figura 53 – Curvas de Molinari.

As equações das curvas de Molinari foram calculadas para cada teor de adição estudado, sendo expressas na forma  $C = 1000/(k_5 + k_6 m)$ , onde  $k_5$  e  $k_6$  são constantes que dependem exclusivamente dos materiais, e apresentadas a seguir:

- teor de 0% -  $C = 1000/(0,3588 + 0,4783 m)$  com  $r^2 = 0,9986$ ; (12)
- teor de 15% -  $C = 1000/(0,3866 + 0,4762 m)$  com  $r^2 = 0,9982$ ; (13)
- teor de 30% -  $C = 1000/(0,5448 + 0,4585 m)$  com  $r^2 = 0,9988$ ; (14)
- teor de 45% -  $C = 1000/(0,8031 + 0,4333 m)$  com  $r^2 = 0,9982$ . (15)

Consideram-se para esta análise resistências à compressão nos valores de 35, 30, 25, 20 e 15 MPa, de forma poder-se avaliar variações de consumo de cimento em diferentes níveis de resistência.

Das equações de Abrams, invertendo-se a dependência das variáveis, obtêm-se as respectivas relações  $a/agl$  correspondentes às resistências analisadas. Com estas relações  $a/c$  determina-se os correspondentes valores de  $m$  através da curva de Lyse e, com tais valores, através das curvas de Molinari, os consumos de cimento. Fazendo-se os devidos equacionamentos, obtêm-se as seguintes equações de consumo de cimento em função das resistências  $f_{c28}$ :

- teor de 0%:

$$C = 1000 / (0,3588 + (0,4738 * (11,7712 * (\log(112,6335 / f_{c28}) / \log(12,9783)) - 0,1667))); \quad (16)$$

- teor de 15%:

$$C = 1000 / (0,3866 + (0,4762 * (11,7712 * (\log(137,3082 / f_{c28}) / \log(14,2493)) - 0,1667))); \quad (17)$$

- teor de 30%:

$$C = 1000 / (0,5448 + (0,4585 * (11,7712 * (\log(116,09 / f_{c28}) / \log(12,8142)) - 0,1667))); \quad (18)$$

- teor de 45%:

$$C = 1000 / (0,8031 + (0,4333 * (11,7712 * (\log(84,5319 / f_{c28}) / \log(10,4569)) - 0,1667))). \quad (19)$$

Com as equações do diagrama de dosagem para os diferentes teores de adição e as resistências à compressão adotadas, obtém-se os valores de consumo de cimento apresentados na tabela 52.

Tabela 52 – Consumo de cimento x resistência x % de adição.

f <sub>c28</sub> (MPa)	Consumo de cimento (kg/m <sup>3</sup> )						
	% de adição				Variação		
	0%	15%	30%	45%	15%/0%	30%/0%	45%/0%
35,00	354,25	313,36	332,72	377,80	-11,5%	-6,1%	6,6%
30,00	316,63	284,38	300,14	335,36	-10,2%	-5,2%	5,9%
25,00	281,30	256,33	269,00	296,03	-8,9%	-4,4%	5,2%
20,00	247,49	228,73	238,68	258,87	-7,6%	-3,6%	4,6%
15,00	214,30	200,85	208,40	222,81	-6,3%	-2,8%	4,0%

Observa-se, na tabela 52, que para todos os níveis de resistência adotados, os teores de 15% e 30% apresentaram redução no consumo de cimento em relação aos concretos de referência, sendo que o teor de 15% se apresenta com redução de consumo mais acentuada. O teor de 45%, por sua vez, apresentou, em todos os níveis de resistência, consumos maiores.

Verifica-se para os teores de 15% e 30%, em relação aos concretos de referência, que para níveis de resistência maiores, as reduções no consumo de cimento tendem a aumentar e para níveis mais baixos de resistência, as reduções de consumos tendem a

diminuir. Para o teor de 45%, há um comportamento inverso à variação observada nos teores de 15% e 30%. À medida que os níveis de resistência aumentam, há aumento de consumo de cimento em relação aos concretos de referência, sendo que para níveis menores de resistência o aumento no consumo diminui.

Fez-se um estudo do custo por m<sup>3</sup> de concreto para sua produção, nos diferentes níveis de resistência e teores de adição.

Os valores dos insumos e leis sociais adotados foram retirados das tabelas SINAPI da CEF, a água da concessionária CORSAN, mão-de-obra da tabela de salários médios do SINDUSCON-RS, BDI o valor utilizado pela UFRGS em editais para execução de obras e, no caso da cinza, que atualmente gera custo para o Hospital Santa Casa, pois loca-se um contêiner para temporariamente armazená-la até seu descarte, arbitrou-se um valor simbólico de R\$ 1,00/m<sup>3</sup>, apresentados na tabela 53.

Tabela 53 – Valores para composição dos concretos.

cimento CP IV 32	R\$ 21,73 /sc 50 kg	R\$ 0,43 /kg
areia média	R\$ 41,99 /m <sup>3</sup>	R\$ 0,027 /kg
brita nº 2	R\$ 43,48 /m <sup>3</sup>	R\$ 0,029 /kg
cinza	R\$ 1,00 /m <sup>3</sup>	R\$ 0,001 /kg
água	R\$ 4,43 /m <sup>3</sup>	R\$ 0,004 /l
betoneira	R\$ 25,00 /dia	R\$ 2,84 /h
servente	-	R\$ 3,15 /h
leis sociais	157,52 %	R\$ 8,11 /h
BDI	28,87 %	-

referência: dezembro de 2011

Os índices de HHT (horas homem trabalhadas) e utilização de betoneira para a fabricação de 1 m<sup>3</sup> de concreto foram obtidos das Tabelas de Composições de Preços para Orçamentos da Editora PINI.

Com os valores apresentados calculou-se o custo dos materiais e custo final dos concretos, conforme a tabela 54.



Tabela 54 – Custo de materiais por m<sup>3</sup> dos concretos com diferentes teores de adição.

% adição	f <sub>c28</sub> (MPa)	a/agl	m	C (kg/m <sup>3</sup> )	ag. miúdo (kg/m <sup>3</sup> )	ag. graúdo (kg/m <sup>3</sup> )	cinza (kg/m <sup>3</sup> )	água (l/m <sup>3</sup> )	custo/m <sup>3</sup>
0%	35,0	0,456	5,20	354	810	1032	0	162	R\$ 356,02
	30,0	0,516	5,91	317	843	1028	0	163	R\$ 335,93
	25,0	0,587	6,75	281	874	1024	0	165	R\$ 317,06
	20,0	0,674	7,77	247	903	1020	0	167	R\$ 299,01
	15,0	0,787	9,09	214	932	1016	0	169	R\$ 281,28
15%	35,0	0,515	5,89	313	831	1015	47	161	R\$ 333,21
	30,0	0,573	6,57	284	857	1012	43	163	R\$ 317,78
	25,0	0,641	7,38	256	882	1010	38	164	R\$ 302,86
	20,0	0,725	8,37	229	907	1007	34	166	R\$ 288,17
	15,0	0,833	9,64	201	932	1005	30	167	R\$ 273,33
30%	35,0	0,470	5,37	333	790	996	100	156	R\$ 341,94
	30,0	0,531	6,08	300	826	999	90	159	R\$ 325,05
	25,0	0,602	6,92	269	860	1001	81	162	R\$ 308,90
	20,0	0,690	7,95	239	893	1004	72	165	R\$ 293,18
	15,0	0,802	9,28	208	927	1007	63	167	R\$ 277,47
45%	35,0	0,376	4,26	378	674	933	170	142	R\$ 360,82
	30,0	0,441	5,03	335	736	950	151	148	R\$ 339,84
	25,0	0,519	5,94	296	793	966	133	154	R\$ 320,39
	20,0	0,614	7,06	259	847	981	116	159	R\$ 302,02
	15,0	0,737	8,50	223	900	995	100	164	R\$ 284,20

Da tabela 54, verifica-se que os concretos com teores de adição de 15% e 30% possuem custos de produção menores que os concretos sem adição, sendo que no teor de 15% esta diferença é mais acentuada, estando estas reduções de custo diretamente relacionadas às reduções de consumo de cimento observadas.

A figura 54 apresenta os custos relativos dos concretos com diferentes teores de adição de cinza para os níveis de resistência à compressão adotados.

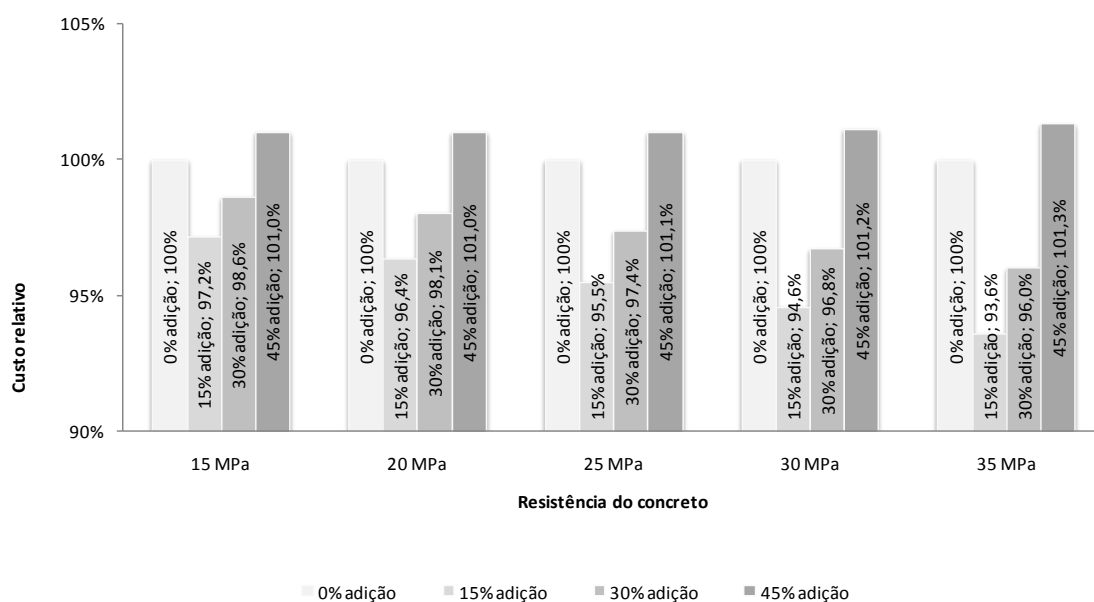


Figura 54 - Custos relativos dos concretos com diferentes teores de adição de cinza para diferentes níveis de resistência à compressão.

Considerando-se, a título de exemplo, um nível de resistência de 35 MPa para um teor de 15% de adição, tem-se uma redução de consumo da ordem de 41 kg (354 - 313) de cimento com 47 kg de adição de cinza, gerando uma economia por m<sup>3</sup> de concreto de R\$ 22,81 (R\$ 356,02 - R\$333,21) em relação ao concreto sem adição.

Com relação aos concretos com teores de 45% adição, ainda que pese contra um consumo de cimento maior comparativamente aos concretos sem adição, possuem custos de produção semelhantes em valores aos concretos de referência e os maiores consumos de cinza de todos os concretos comparados.

### 4.3 CONSIDERAÇÕES

Após os ensaios preliminares em pastas, argamassas e concretos pode-se inferir que:

- Com relação à **temperatura gerada pelas reações de hidratação** do cimento, a incorporação de cinza de lenha na forma de adição a pastas de cimento influenciou a cinética da hidratação, produzindo efeito benéfico através do retardamento do início destas reações, diminuição da temperatura máxima em relação à apresentada pela pasta de cimento puro e

dissipação do calor gerado de forma menos intensa. Faz-se uma ressalva para o teor de 45% de adição de cinza que, apesar de se apresentar como a mistura de melhor desempenho quanto às propriedades citadas, apresentou alterações significativas na sua reologia, não proporcionando condições de trabalhabilidade satisfatórias enquanto pasta de cimento, o que necessariamente não ocorreu com os concretos com o mesmo teor de adição.

COLLEPARDI (1980) demonstra, através de um exemplo teórico, onde não há preocupação com o tempo necessário para a completa hidratação do cimento, que a relação água/cimento mínima capaz de proporcionar uma hidratação completa em uma amostra selada de pasta de cimento Portland comum é de 0,42, sendo este valor dividido em uma parcela igual a 0,19 absorvida pelos produtos sólidos da hidratação (água de gel fisicamente ligada, considerando-se que a pasta totalmente hidratada possui 27% de porosidade) e outra parcela de 0,23 para as reações químicas de hidratação. Logo, para relações água/cimento abaixo de 0,42, o cimento não se hidrataria completamente, pois faltaria água para as reações químicas.

Ainda que neste ensaio se esteja empregando cimento Portland pozolânico, é sugestivo que para um nível de relação água/cimento baixo como o empregado, 0,304, já haveria falta de água para a completa hidratação e com o aumento da área superficial da mistura em função da adição de cinza, demandando parte desta água, as reações de hidratação ficassem mais comprometidas.

Como já mencionado, a redução do calor de hidratação deu-se pelo efeito da redução de cimento nas pastas e pelo aumento da área de molhagem ocasionado pelo aumento da área superficial decorrente das adições de cinza. Tendo-se estes dois efeitos ocorrendo concomitantemente, não se pode dizer quanto da diminuição do calor observado é resultado da redução de cimento e quanto é resultado da falta de água para hidratação do cimento. Neste caso, o efeito redução de cimento e o efeito redução de água de hidratação foram confundidos, o que, “a posteriori”, tentar-se-á dirimir tal situação.

Sobre o **retardamento do início das reações de hidratação** observadas nas pastas, SALOMON (2002), estudando o efeito da presença de metais como matéria-prima na indústria cimenteira, apresenta diversos elementos químicos, entre os quais o zinco e fósforo, que estão presentes na cinza de eucalipto, como tendo ação retardadora no início de tempo de pega dos cimentos. Ainda, conforme relatado por SAVASTANO et al. (1994), a associação cimento-madeira é particularmente nociva, pois o meio alcalino da matriz cimentante degrada

o material lignocelulósico da madeira, que por sua vez libera extrativos, dentre eles, fenóis, taninos e açúcares na matriz, retardando sua pega e endurecimento. Ante o exposto, pode-se supor que na parte da cinza em que se tem perda ao fogo, haja pequenos particulados que não foram totalmente carbonizados, e que, reagindo com o meio alcalino, contribuem para o retardo das reações de hidratação como observado.

- Os acréscimos de **resistência à compressão** obtidos através do diagrama de dosagem revelaram valores consideráveis, independente do traço, para o teor de 15% de adição. O teor de 30% de adição apresentou acréscimos de resistência menores, estatisticamente similares aos do concreto de referência, com o teor de 45% apresentando decréscimos estatisticamente significativos.

Com relação aos valores de  $m$  empregados, os concretos seguiram o comportamento clássico, com os traços mais ricos em cimento obtendo níveis mais altos de resistência e, à medida que o consumo de cimento diminuía, resistências em níveis menores.

A cinza, quando da sua caracterização, apresentou uma distribuição granulométrica bastante variada, com partículas mais finas que os grãos de cimento, sugerindo atuação física, e alto teor de óxido de cálcio, sugerindo também atuação química no concreto.

O efeito físico, através do efeito fíler, ocorre devido ao preenchimento dos vazios e de refinamento da estrutura de poros, proporcionando pontos de nucleação para os produtos de hidratação do cimento, com conseqüente acréscimo de resistência. De acordo com DAL MOLIN (1995), este acréscimo de resistência se dá pela distribuição dos grãos do resíduo nos vazios existentes entre os grãos de cimento, com diminuição do espaço disponível para o crescimento dos produtos de hidratação e favorecendo o início de reações de hidratação de um maior número de partículas de cimento simultaneamente, com produção de um grande número de cristais pequenos, em detrimento do crescimento de um menor número de cristais com dimensões maiores.

Sabe-se que a resistência de um material está baseada na sua parte sólida e que os vazios são prejudiciais à resistência. A adesão entre duas superfícies sólidas pode ser atribuída a forças de natureza física conhecidas como forças de atração de Van der Waals e que o nível em que se dá esta adesão depende diretamente da extensão e natureza das superfícies

envolvidas. Logo, a formação de cristais pequenos, com conseqüente aumento da superfície específica, eleva a capacidade de adesão e, por conseguinte, a resistência.

Pela grande quantidade de cálcio na cinza pode-se atribuir um efeito químico, constatado por ZIELINSKA (1972) apud NEVILLE (1982), onde o  $\text{CaCO}_3$ , que é um fíler comum, reage com o  $\text{C}_3\text{A}$  e com o  $\text{C}_4\text{AF}$ , produzindo  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (monocarboaluminato de cálcio hidratado) com propriedades aglutinantes, mas de menor intensidade que o C-S-H (silicato de cálcio hidratado).

Também, com relação ao efeito químico, RAMACHANDRAM (1984) apud NEVILLE (1982) constatou que além do papel na nucleação na hidratação do cimento, o  $\text{CaCO}_3$  se incorpora parcialmente na fase C-S-H, proporcionando um efeito benéfico para a estrutura da pasta de cimento hidratada.

- Os ensaios de **absorção por capilaridade**, como já relatado, não tiveram o propósito de verificar diretamente a qualidade dos concretos produzidos com cinza, mas sim investigar se existem diferenças entre os concretos com diferentes teores de adição, e com isso verificar, indiretamente, a melhoria ou não da durabilidade do material resultante.

A adição de cinza nos concretos propiciou um preenchimento dos vazios com conseqüente refinamento do sistema de poros, com sugestiva diminuição da interligação entre eles, ou seja, uma descontinuidade, produzindo uma diminuição do movimento ascendente da água em relação aos concretos de referência.

Em todos os teores estudados, os concretos apresentaram absorções de água menores estatisticamente em relação aos concretos de referência, com o teor de 30% apresentando um melhor desempenho, seguido pelos teores de 15% e 45%.

Para todos os traços, independente do teor de adição, os concretos com menor relação água/cimento obtiveram as menores absorções e, à medida que a relação água/cimento aumentava, aumento das absorções.

- Sob o ponto de vista **econômico**, os concretos com adição de cinza apresentaram resultados satisfatórios.

Considerando-se os níveis de resistências arbitrados, de 15 a 35 MPa, os teores de 15 e 30% apresentaram benefícios econômicos diretos, ou seja, diminuição de consumo de cimento com conseqüente diminuição do custo de produção do concreto.

A redução de consumo de cimento proporciona ainda benefícios ambientais pela preservação de recursos naturais/matéria prima e redução da emissão de CO<sub>2</sub> advinda da sua produção.

Ainda, com relação ao resíduo, seu aproveitamento estaria viabilizando uma disposição alternativa para a cinza.

As constatações descritas, ainda que concretas, terão suas validades incontestadas ou não posteriormente ao ensaio de solubilização do concreto com adição de cinza, que permitirá verificar a viabilidade ambiental da utilização da cinza de forma segura, ou seja, como uma alternativa ecologicamente correta.

- Ante o exposto, no momento em que se procura níveis de consumo de cimento mais baixos nos concretos, que proporcionem redução de custo financeiro associada a uma menor liberação de calor durante as reações de hidratação do cimento, aumento da resistência à compressão, diminuição da absorção de água e aproveitamento de um resíduo, os concretos com teor de 15% de adição de cinza demonstraram ser uma alternativa viável técnica, econômica e ambientalmente satisfatória.

Com relação ao valor de m, adotou-se o traço 1:7,5 por ser um traço intermediário que apresentou, independente do teor de cinza adotado, valores de resistência à compressão e absorção por capilaridade também intermediários entre os demais traços estudados, sendo desta forma um traço representativo do estudo até então realizado, e, com a associação do percentual de 15% de adição de cinza, o traço escolhido para a produção de um concreto para os demais ensaios a serem feitos.

## **CAPÍTULO 5**

## 5 PROGRAMA EXPERIMENTAL – 3ª PARTE – ADIÇÃO DE CINZA DE LENHA AO CONCRETO – ENSAIOS COMPLEMENTARES

Tendo-se determinado o traço 1:7,5 e o percentual de 15% de adição de cinza como parâmetros fixos, passa-se a esta parte complementar do programa experimental.

Idealiza-se com estes ensaios complementares, a produção de valores incipientes de algumas propriedades do concreto, ainda que não representativas estatisticamente pela reduzida quantidade de espécimes amostrados, porém permitindo indicativos para futuras investigações.

Apresenta-se a seguir, figura 55, um fluxograma de forma a se ter uma visão rápida dos ensaios realizados nesta terceira parte do programa experimental.

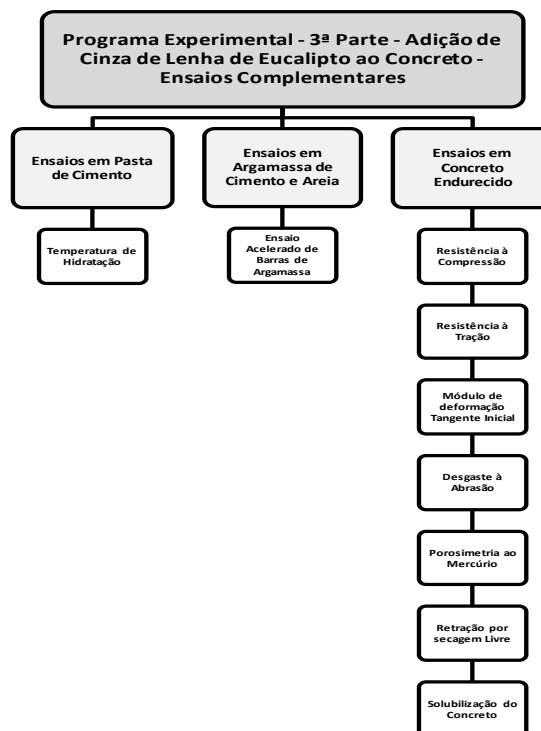


Figura 55 - Fluxograma da 3ª parte do programa experimental.



## 5.1 ENSAIOS REALIZADOS

Foram realizados ensaios de temperatura de hidratação em pasta de cimento, reação álcali-agregado em argamassa, resistência à compressão, resistência à tração, módulo de deformação, abrasão, porosimetria por intrusão de mercúrio, retração ao ar livre e solubilização em concreto endurecido.

### 5.1.1 Ensaio em pasta de cimento

Conforme já comentado anteriormente, o ensaio de temperatura de hidratação das pastas utilizando-se uma relação água/cimento de 0,304 com diferentes teores de adição de cinza ocasionou a redução do calor de hidratação pelo efeito da redução de cimento nas pastas e pelo aumento da área de molhagem ocasionado pelo aumento da área superficial devido à adição de cinza, e ocorrendo estes dois efeitos concomitantemente, não se pode atribuir se a diminuição do calor observado é resultado da redução de cimento e/ou resultado da falta de água para hidratação do cimento. Neste caso, o efeito redução de cimento e o efeito redução de água de hidratação foram confundidos.

Procurando eliminar o efeito atribuído à falta de água de molhagem, seja pela baixa relação água/cimento ou pelo aumento da área superficial, refez-se este ensaio utilizando-se o teor de adição de cinza de 15% e uma relação água/cimento que garantisse água suficiente para as reações de hidratação do cimento. Adotou-se, desta forma, uma relação água/cimento de 0,50, o que proporcionou misturas fluidas, com água suficiente para as reações de hidratação do cimento.

#### 5.1.1.1 Temperatura de hidratação das pastas

Este ensaio foi realizado no laboratório de materiais de construção do Núcleo Orientado para Inovação das Edificações – NORIE/UFRGS, tendo sido conduzido rigorosamente da mesma forma como apresentado no subtítulo 4.2.1.2.

### 5.1.2 Ensaio em argamassa de cimento e areia

#### 5.1.2.1 Ensaio acelerado das barras de argamassa

Este ensaio foi realizado no laboratório de materiais de construção do Núcleo Orientado para Inovação das Edificações – NORIE/UFRGS.

Quando da caracterização da cinza no capítulo 3, foram obtidos teores de álcalis  $K_2O = 6,11\%$  e  $Na_2O = 0,32\%$ . Ao expressar-se estes valores em termos de  $Na_2O$  equivalente, obteve-se  $Na_2O + 0,658 K_2O = 4,34\%$ , o que pela NBR 12653 (ABNT, 11992) está acima do limite máximo de  $1,5\%$ .

Diante do valor obtido fez-se uma avaliação da potencialidade reativa da cinza através do ensaio acelerado das barras de argamassa normalizado pela NBR 15577 - 4 (ABNT, 2008). Trata-se de ensaio com normalização relativamente recente baseada na norma americana ASTM C 1260 (2007), porém com parâmetros de avaliação diferentes, adaptados à realidade brasileira, que consiste em determinar, por meio da variação de comprimento de barras de argamassa imersas em solução na concentração de 1 normal de hidróxido de sódio (1N de NaOH) a uma temperatura de  $80^\circ C$ , a suscetibilidade de um agregado participar da reação expansiva álcali-agregado na presença dos íons hidroxila associados aos álcalis (sódio e potássio), fazendo-se uso de um cimento padrão.

O cimento Portland utilizado para a avaliação do grau de reatividade é um cimento padrão e suas características químicas, físicas e mecânicas foram apresentadas no item 4.1.1.

O ensaio acelerado das barras de argamassa para verificação da reação álcali-agregado, destina-se especificamente a agregados finos e graúdos. Para produção da argamassa para moldagem dos prismas, utilizou-se como agregado miúdo areia quartzosa, conforme item 4.1.2.

A primeira etapa para realização deste ensaio foi o enquadramento das frações granulométricas da areia nas faixas prescritas pela NBR 15577-4, conforme a tabela 55.

Tabela 55 - Frações granulométricas requeridas para o ensaio da NBR 15577-4/2008.

Passante na peneira (#)	Retido na peneira (#)	Quantidade em massa para moldar 3 barras (g)	%
4,75 mm	2,36 mm	99,0	10
2,36 mm	1,18 mm	247,5	25
1,18 mm	0,60 mm	247,5	25
0,60 mm	0,30 mm	247,5	25
0,30 mm	0,15 mm	148,5	15

Após a separação das quantidades necessárias de cada fração granulométrica, misturaram-se todas, obtendo-se uma massa de areia a mais homogeneamente uniforme.

A massa total de areia utilizada para confecção da argamassa foi de 1980g (2 x 990 g), necessária para moldagem de seis barras de argamassa, três sem adição de cinza (argamassa de referência) e três com adição de 15 % em relação a massa de cimento. A adoção de moldagem de três barras de argamassa por ensaio, 0 % e 15 % de cinza, trata-se de recomendação de norma.

Para a dosagem da argamassa utilizou-se uma parte de cimento para 2,25 partes em massa de areia seca classificada e uma relação água/cimento de 0,47.

A mistura dos materiais obedeceu a recomendação da norma e após foram moldados prismas de argamassa com seção quadrada de 25 mm de lado e 285 mm de comprimento, sendo a colocação da argamassa nos moldes, previamente revestidos por um filme plástico, feita em duas camadas com alturas aproximadamente iguais, sendo cada camada adensada com vinte golpes de um soquete. Após a colocação da última camada de argamassa, foram realizados o rasamento e o alisamento da superfície da barra com uma espátula.

Nas extremidades dos moldes foram colocados pinos metálicos de aço inoxidável de tal forma que seus eixos principais coincidam com o eixo principal da barra de argamassa e após a desmoldagem ficassem introduzidos na barra de argamassa, assegurando que as medidas periódicas da variação de comprimento fossem realizadas sempre na mesma posição.

Após a moldagem, os prismas foram colocados em câmara úmida, permanecendo neste ambiente por 24 horas.

Em seguida os corpos-de-prova foram desmoldados, identificados e colocados imersos em um tanque com água em temperatura ambiente ( $23 \pm 2$ ) °C que foi aquecido gradativamente por aproximadamente 6 horas até a temperatura de 80° C, perfazendo, no total, 24 horas de cura submersa.

Ao retirar-se as barras da imersão em água quente, foi feita uma leitura zero/inicial das mesmas e imediatamente foram submetidas à solução alcalina de 1N de NaOH a 80 °C. A partir desta etapa, foram realizadas medições periódicas do comprimento das barras, sendo comparadas com a leitura zero/inicial, calculando-se a porcentagem de expansão e considerando-se a média da medição dos três corpos-de-prova moldados por amostra.

Nesse ensaio, o valor de cada leitura representa a média de duas leituras, sendo as leituras feitas aos 2 (leitura zero/inicial), 4, 7, 9, 11, 16, 18, 23, 25 e 30 dias.

Os corpos-de-prova permaneceram imersos na solução alcalina, figura 56, durante 28 dias. Salienta-se que foram 28 dias de imersão e não de idade, pois ao final do ensaio as barras tinham 30 dias de idade.



Figura 56 - Corpos-de-prova imersos em solução alcalina.

Para evitar a retração das barras, devido à diferença de temperatura entre a solução e o ambiente em que se fazia as medições, tanto a leitura zero/inicial como as leituras subsequentes foram realizadas num tempo máximo de 15 segundos, contado a partir da remoção da barra em imersão.

Conforme a NBR 15577-4, considera-se potencialmente reativo o agregado, que provoque nas barras expansões médias superiores a 0,19 % aos 28 dias de imersão em solução alcalina e, potencialmente inócuo, aquele com expansões inferiores a esse valor.

### 5.1.3 Ensaio em concreto endurecido

Para realização destes ensaios, executou-se duas misturas de concreto com traço 1:7,5, sendo uma mistura com 0% de adição, para fins de referência, e outra com 15% de adição com o intuito de se observar as alterações de comportamento do concreto em função da cinza.

Nos dois traços foi utilizada a mesma relação água/cimento no valor de 0,651, obtida do diagrama de dosagem em função do valor de  $m$ , determinada através da equação de Lyse.

Os materiais empregados na execução desta parte do programa experimental foram rigorosamente os mesmos empregados na parte experimental precedente, sendo que a quantidade de materiais por traço necessários à execução das duas misturas de concreto, com 0% e 15% de adição de cinza, foram calculados de modo a poder-se moldar de uma só vez todos os corpos-de-prova necessários à realização dos ensaios propostos.

Com relação aos equipamentos (betoneira) e procedimentos (imprimação da betoneira, ordenamento para colocação dos materiais na betoneira, tempo de mistura) para execução dos traços de concreto, foram adotados os mesmos já descritos no subtítulo 4.2.3.2.

Os ensaios complementares realizados no concreto endurecido estão sintetizados na figura 57

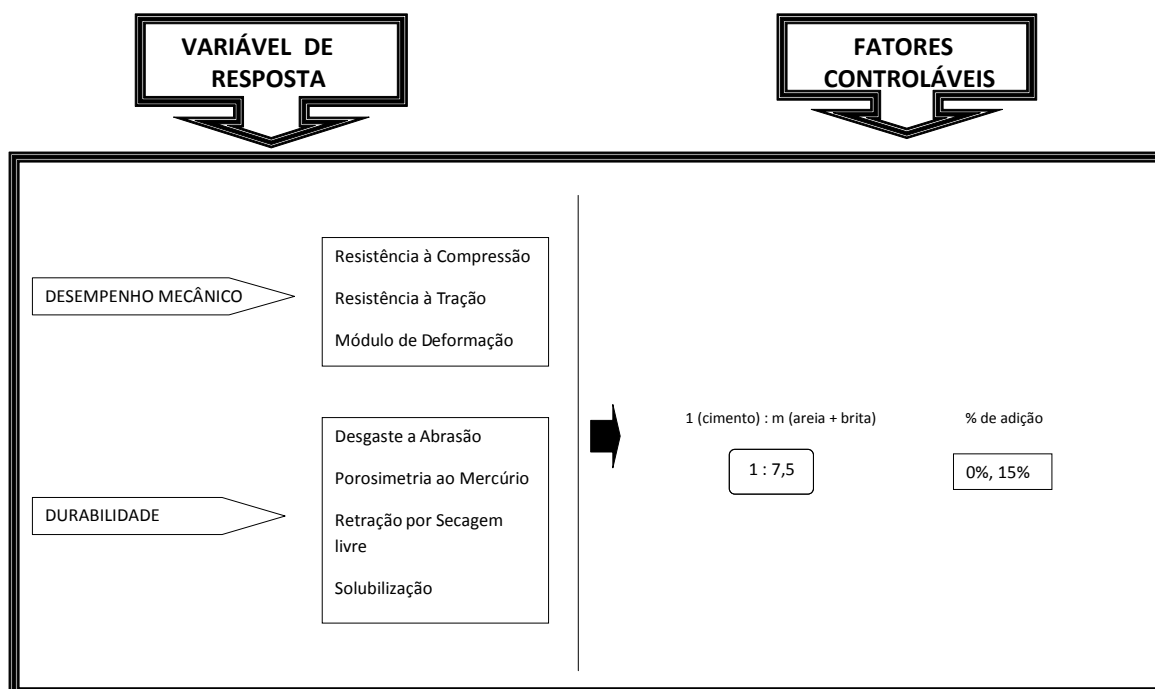


Figura 57 – Ensaios complementares: Propriedades avaliadas nos concretos endurecidos de traço 1:7,5 com e sem adição de cinza.

#### 5.1.3.1 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais – LEME/UFRGS, tendo sido conduzido rigorosamente da mesma forma como apresentado no subtítulo 4.2.3.7.

### 5.1.3.2 Resistência à tração por compressão diametral

Os procedimentos para o ensaio de resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos foram baseados nas recomendações da norma NBR 7222 (ABNT, 2011).

Os ensaios de resistência à tração foram realizados no Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais – LEME/UFRGS.

O contato entre o corpo-de-prova e os pratos da máquina de ensaio deu-se somente ao longo de duas geratrizes diametralmente opostas do corpo-de-prova, colocando-se entre os pratos e o corpo-de-prova em ensaio, duas tiras de chapa dura de fibra de madeira, de comprimento igual ao da geratriz do corpo-de-prova e seção transversal com largura de  $(0,15 \pm 0,01) d$ , sendo  $d$  o diâmetro do corpo de prova, e altura de  $(3,5 \pm 0,5) \text{ mm}$ , conforme a figura 58.



Figura 58 – Ensaio de corpo-de-prova à tração por compressão diametral.

O carregamento do ensaio foi aplicado continuamente e sem choques, com crescimento constante da tensão de tração a uma velocidade de  $0,05 \pm 0,02 \text{ MPa/s}$ , até a ruptura do corpo-de-prova.

A resistência à tração por compressão diametral é calculada pela seguinte expressão:

$$F_{t,D} = 2 F / \pi d L$$

Onde:

$F_{t,D}$  = resistência à tração por compressão diametral, expressa em MPa, com aproximação de 0,05 MPa;

$F$  = carga máxima obtida no ensaio (N);

$d$  = diâmetro do corpo de prova (mm); e

$L$  = altura do corpo-de-prova (mm).

### 5.1.3.3 Módulo de deformação tangente inicial

Os procedimentos para o ensaio de determinação do módulo de deformação tangente inicial foram baseados nas recomendações da norma NBR 8522 (ABNT, 2008).

Os ensaios para determinação do módulo de deformação inicial foram realizados no Laboratório de Ensaio e Modelos Estruturais – LEME/UFRGS.

O módulo de elasticidade ou módulo de deformação tangente à origem ou inicial, figura 59, é considerado equivalente ao módulo de deformação secante ou cordal entre 0,5 MPa e 30%  $f_c$ , para o carregamento estabelecido neste método de ensaio.

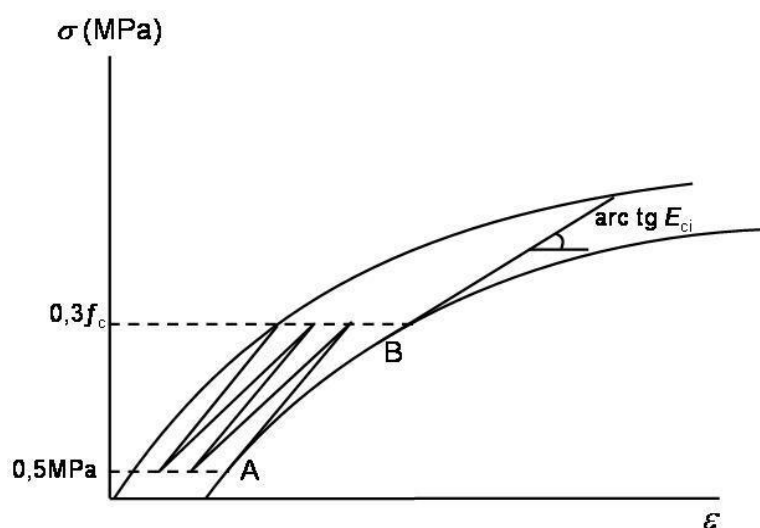


Figura 59 – Representação esquemática do módulo de elasticidade ou módulo de deformação tangente inicial.

O módulo de deformação tangente inicial,  $E_{ci}$ , a uma tensão fixa  $\sigma_a$ , em gigapascals, é dado pela equação:

$$E_{ci} = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon \cdot 10^{-3} = (\sigma_b - \sigma_a)/(\varepsilon_b - \varepsilon_a) \cdot 10^{-3}$$

onde:

$\sigma_b$  é a tensão maior (30% de  $f_c$ ), expressa em megapascals (MPa);

$\sigma_a$  é a tensão básica ( $\sigma_a = 0,5$  MPa), expressa em megapascals (MPa);

$\varepsilon_b$  é a deformação específica média dos corpos-de-prova sob a tensão maior;

$\varepsilon_a$  é a deformação específica média dos corpos-de-prova sob a tensão básica (0,5 MPa).

A figura 60 apresenta uma das amostras durante o ensaio para determinação do módulo de deformação tangente inicial.

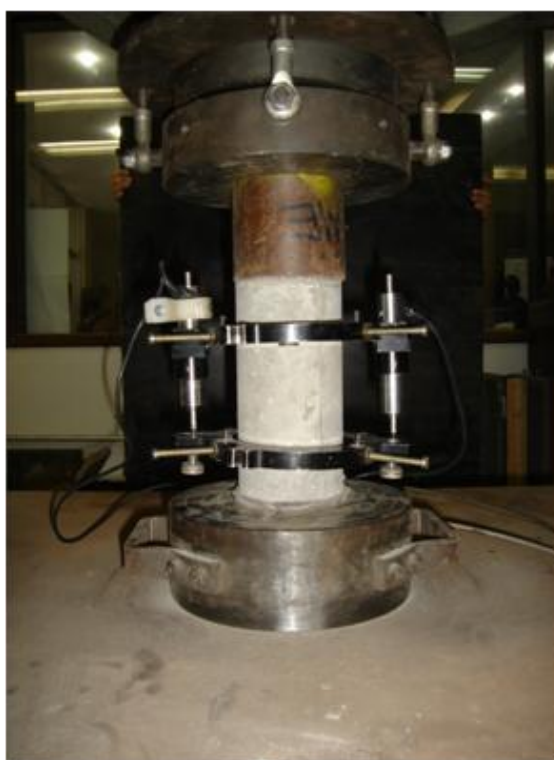


Figura 60 – Ensaio de corpo-de-prova para determinação do módulo de deformação tangente inicial.

#### 5.1.3.4 Desgaste à abrasão

Os procedimentos para determinação do desgaste foram baseados nas recomendações do Método CIENTEC para desgaste à abrasão, sendo realizados no próprio CIENTEC.

Foram moldados em formas metálicas cúbicas de dimensões 100 x 100 x 100 mm quatro peças de concreto de onde foram obtidos, através de corte em serra circular diamantada, dois corpos de prova, com dimensões nominais de 50 x 50 x 40 mm, figura 61,



destinados ao ensaio que simula um percurso de 500 m percorridos pelo corpo-de-prova submetido a uma pressão constante de 0,06 MPa sobre pó abrasivo carborundo, figura 62. O resultado é expresso em termos do índice de desgaste, que corresponde à média das diferenças entre as alturas iniciais e finais de cinco pontos do corpo de prova.



Figura 61 – Vista geral do corpo-de-prova preparado para ensaio de abrasão.



Figura 62 – Equipamento utilizado para ensaio do corpo-de-prova à abrasão.

#### 5.1.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Os procedimentos para o ensaio de porosimetria foram baseados nas recomendações do Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS, sendo realizados pelo próprio laboratório.

Foram moldados corpos-de-prova de concreto em fôrmas metálicas de 160 x 40 x 40 mm com 0 e 15 % de adição de cinza. Após 28 dias de cura em câmara úmida, foram desformados e serrados, com serra circular diamantada, amostras de 40 x 40 x 10 mm. Posteriormente, com uma serra de precisão microprocessada, modelo ISOMET 1000, da BUEHLER Ltda., figura 63, as amostras foram reduzidas para as dimensões de 7 x 7 x 16 mm.



Figura 63 – Serra de precisão microprocessada.

Faz-se aqui uma observação com relação aos corpos-de-prova moldados para este ensaio. Procurando verificar o efeito da cinza de forma mais efetiva com relação à porosidade, após a mistura do concreto e antes da moldagem das amostras, separou-se um volume de concreto suficiente para preencher os moldes, e peneirou-se retirando-se o agregado graúdo, restando somente a argamassa. Adotou-se tal procedimento de forma que não houvesse nas amostras pedaços de brita, ainda que dispersos aleatoriamente, que pela presença em uma amostra e não na outra, pudessem alterar a quantidade, distribuição e tamanho dos poros, ou seja, as amostras seriam comparadas tendo como elemento diferenciador entre elas somente a cinza adicionada.

Esta técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação a uma grande maioria das substâncias. Desta forma, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras dos materiais a não ser que se aplique uma força externa que seja superior à tensão superficial do mercúrio.

Se uma amostra de um sólido poroso é encerrada num recipiente dotado de um capilar, sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio, ao se aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra, reduzindo seu nível no capilar.

Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar e juntamente com a pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida informando que volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão.

Para a realização deste ensaio foi utilizado um porosímetro a mercúrio, figura 64, microprocessado, fabricado pela Quantachrome Corporation, modelo Poromaster 33, com capacidade para medir o volume de poros de 200 a 0,0070  $\mu\text{m}$  de diâmetro, trabalhando com uma pressão de 0 a 50 Psi para o sistema de baixa pressão e com uma pressão de 20 a 33000 Psi para o sistema de alta pressão.



Figura 64 – Porosímetro a mercúrio microprocessado.

#### 5.1.3.6 Retração por secagem livre

Os procedimentos para determinação da retração por secagem livre foram baseados nas recomendações da norma americana ASTM C 157 (2008).

O objetivo da ASTM C 157 (2008) é determinar a variação de comprimento, ou seja, o aumento ou a redução da dimensão linear de corpos-de-prova de argamassa e concreto, no estado endurecido. Dessa forma, é possível avaliar o potencial de expansão ou contração volumétrica de argamassas e concretos, quando não causadas pela aplicação de forças externas e alterações de temperatura.

Foram moldados prismas de concreto com seção quadrada de 75 mm de lado e 285 mm de comprimento, sendo a colocação do concreto nos moldes, previamente revestidos por um filme plástico, feita em duas camadas com alturas aproximadamente iguais, sendo cada camada adensada com trinta golpes de um soquete de 10 mm de diâmetro, conforme preconiza a ASTM C 192/C (2007). Após a colocação da última camada, realizou-se o rasamento e alisamento da superfície da barra com uma espátula.

Nas extremidades dos moldes foram colocados pinos metálicos de aço inox de tal forma que seus eixos principais coincidam com o eixo principal da barra de concreto e após a desmoldagem ficassem introduzidos na barra de concreto, assegurando que as medidas periódicas da variação de comprimento fossem realizadas sempre na mesma posição.

Imediatamente após a moldagem, os prismas foram colocados em câmara úmida. Previa-se, após  $23\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$  h da mistura da água de amassamento com o cimento, a desmoldagem dos corpos-de-prova e realização da leitura inicial ou de referência. Porém, em virtude da cinza retardar o endurecimento do concreto, os corpos de prova foram desmoldados somente com quatro dias de cura úmida, evitando desta forma danos durante a remoção dos moldes. A norma americana ASTM C 157 (2008), em seu item 9.2, prevê esta situação, tendo-se o cuidado de que todos os espécimes que serão diretamente comparados uns com os outros estejam sob as mesmas condições de cura úmida e com as leituras iniciais de comparação feitas na mesma idade.

Após a desmoldagem, as amostras foram identificadas, e antes de realizar a leitura inicial ou de referência (idade de 4 dias), os mesmos foram submersos em recipientes com água saturada com cal em uma temperatura de  $(23 \pm 0,5)$  °C, durante 30 minutos.

Para a realização da leitura inicial ou de referência, deve-se inicialmente proceder a aferição do extensômetro (base comparadora), figura 65, utilizando a barra padrão com 285 mm de comprimento (comprimento dos cp's), confeccionada com metal que não sofra variação volumétrica com mudanças de temperatura. Salienta-se que o relógio digital deve ser zerado, prevendo-se uma folga de 1 a 5 mm, tendo em vista que o ensaio tem como objetivo medir a retração do corpo-de-prova.



Figura 65 – Base comparadora com extensômetro e barra padrão.

Após secar os prismas com um pano limpo, realizou-se a leitura inicial ou leitura de referência. Tomou-se o cuidado de marcar no corpo-de-prova, com uma seta, a posição de leitura em relação ao relógio comparador, possibilitando realizar as leituras posteriores sempre na mesma posição, evitando imprecisões.

Fez-se duas leituras por barra, sendo que após a realização da primeira leitura deu-se uma rotação de  $180^\circ$  na barra de argamassa para a realização da segunda leitura, admitindo-se variação apenas na ordem de centésimos de milímetros, para garantir maior precisão nos resultados. O valor adotado corresponde à média das leituras realizadas.

Após a realização da leitura inicial, os prismas foram colocados novamente em imersão, em recipientes com água saturada com cal, mantendo-se a temperatura da água em  $23 \pm 1,7^\circ\text{C}$ , durante 28 dias.

Ao final do período de cura os prismas foram trazidos para uma sala climatizada e feita uma segunda leitura. Nesta sala climatizada os prismas foram armazenados e mantidos apoiados em estrados (tipo grelha perfurada), figura 66, sem nenhuma restrição ao movimento, com temperatura em  $23 \pm 1,7^\circ\text{C}$ .

A norma americana ASTM C 157 (2008), em seu item 10, recomenda que de preferência a umidade relativa do ar da sala climatizada seja de  $50 \pm 4\%$ , porém, por motivos técnicos, não foi possível atender tal recomendação, tendo o ensaio transcorrido sob umidade relativa de  $75 \pm 4\%$ .



Figura 66 – Prismas apoiados em grelhas em sala climatizada.

Durante o período de armazenamento na sala climatizada, foram ainda realizadas leituras nas idades de 4, 7, 14 e 28 dias, e 8 e 16 semanas.

Para calcular a deformação por retração dos prismas, a partir da sua variação de comprimento, deve-se utilizar a seguinte equação:

$$\Delta Lx = ((L_f - L_p) - L_{ref} / G) \times 100$$

Onde:

$\Delta Lx$  = variação de comprimento do prisma, em qualquer idade; %

$L_f$  = leitura realizada em qualquer idade (mm);

$L_p$  = valor da “folga” adotada para a leitura de retração;

$L_{ref}$  = leitura inicial ou de referência (leitura na idade de 1 dia);

$G$  = distância interna entre pinos (mm).

A norma indica o valor de 250 mm para  $G$ , porém este valor pode ser calculado para cada corpo-de-prova conforme a seguinte equação:  $G = 285 - \text{padronização do relógio} + ((\text{leit. da barra com os pinos}) - (22,5 + 22,5))$ , em mm.

#### 5.1.3.7 Ensaio de solubilização do concreto

Os procedimentos para determinação da solubilização dos traços de concreto estudados foram baseados nas recomendações da norma NBR 10006 (2004).

Inicialmente um corpo-de-prova de concreto produzido com a cinza foi fragmentado até que suas partículas passassem na peneira com abertura de # 9,5 mm.

O material passante na peneira foi seco à temperatura de 42 °C, utilizando-se uma estufa com circulação forçada de ar e exaustão, e determinada a percentagem de umidade.

A seguir, colocou-se uma amostra representativa de 250 g do material seco na estufa em um frasco de 1.500 mL.

Ao frasco de 1.500 mL contendo 250 g da amostra do resíduo adicionou-se 1.000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos. O frasco foi agitado manualmente em baixa velocidade por cinco minutos, coberto com filme de PVC e deixado em repouso por sete dias em temperatura de 25 °C.

Após sete dias em repouso, a solução foi filtrada com membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade, teve seu pH medido e foi definida como o extrato solubilizado do resíduo. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do extrato solubilizado do concreto convencional produzido como referência.

## 5.2 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 5.2.1 Ensaio em pasta de cimento

#### 5.2.1.1 Temperatura de hidratação das pastas

A duração do ensaio deu-se ao longo de 112 horas, gerando 6721 leituras, uma leitura a cada minuto, sendo que a figura 67 apresenta de forma gráfica a totalidade destes dados com as temperaturas alcançadas pelas pastas ao longo do tempo.



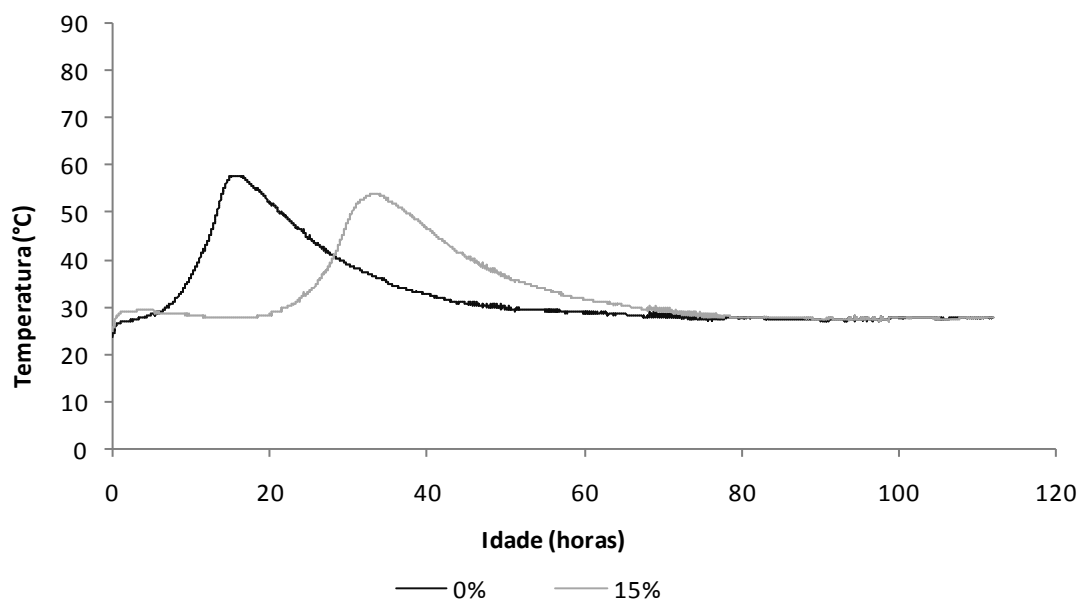


Figura 67 - Temperatura de hidratação da pasta de cimento de referência (0% de adição) e da pasta com adição de 15% de cinza em relação à massa de cimento, ao longo do tempo.

Observa-se na figura 67 que os valores máximos/picos de temperatura alcançados pela pasta de referência (0% de adição) e pela pasta com 15% de adição de cinza foram de 58,0°C e 54,0°C respectivamente. A diferença encontrada em relação à pasta de referência foi de 4,0°C, ou seja, redução de 7%.

A pasta de referência (0% de adição) alcançou a temperatura máxima de hidratação aproximadamente em 15 h de ensaio e a partir deste instante começou a diminuir. Já a pasta com 15% de adição alcançou a temperatura máxima de hidratação em 33 h e a partir deste instante começou a diminuir. Verifica-se um efeito retardador nas reações de hidratação proporcionado pela adição de cinza nas pastas de cimento, comprovando o ensaio anteriormente realizado.

Com relação às formas das curvas apresentadas pelo gráfico, avaliou-se a relação entre as alturas máximas das curvas representadas pelas temperaturas máximas atingidas e as suas respectivas bases, considerando-se como base o intervalo de tempo entre a ascensão da temperatura até atingir o pico e sua diminuição até valores de temperatura praticamente constantes. Essa relação pode ser considerada como um índice, sendo, portanto, um indicador de quanto de calor é liberado em um determinado espaço de tempo, onde índices maiores representam maior liberação de calor e índices menores, menor liberação de calor.

Dentro da concepção acima apresentada, calcularam-se os índices das pastas, resultando em 0,88 e 0,83 °C/h, respectivamente para os teores de 0% e 15%. Verifica-se dessa forma uma liberação de calor mais lenta pela adição de cinza, comprovando o ensaio anteriormente realizado, favorecendo em especial o caso de concreto massa.

## 5.2.2 Ensaio em argamassa de cimento e areia

### 5.2.2.1 Ensaio acelerado das barras de argamassa

Para uma melhor análise dos valores obtidos no ensaio traçou-se um gráfico das expansões médias ao longo do tempo, apresentado na figura 68.

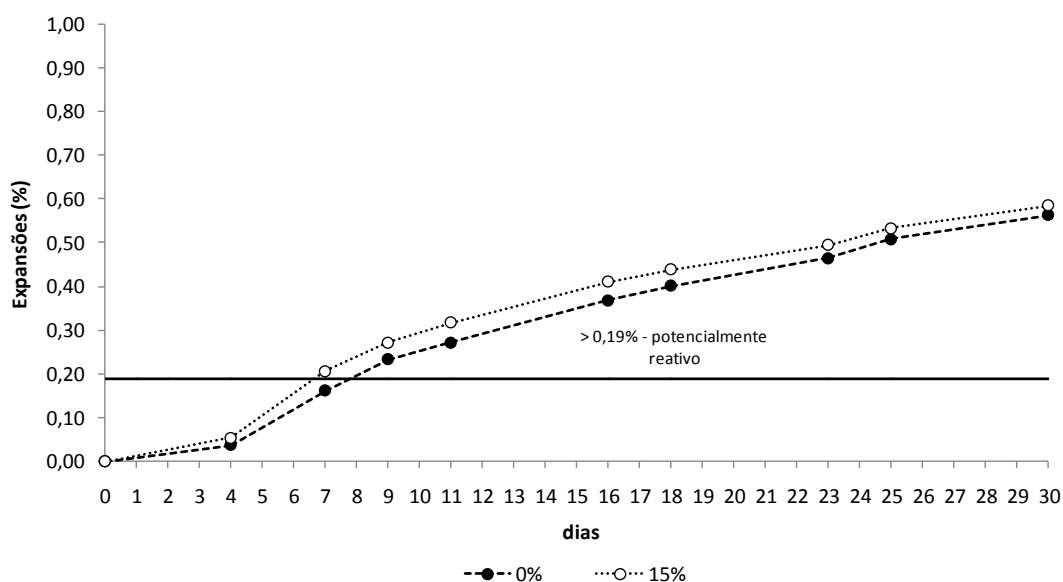


Figura 68 – Influência da adição de cinza na expansão média das barras de argamassa ao longo da idade.

Observa-se na figura 68 que para idades de 9 a 30 dias, as expansões médias das barras de argamassa, seja com 0% ou 15% de adição de cinza, encontram-se situadas acima do valor de 0,19 %, valor este considerado, conforme preconiza a NBR 15577-4, para que um determinado agregado seja considerado potencialmente reativo aos 28 dias de imersão em solução alcalina.

Ainda, pode-se observar na figura 68, subjetivamente, que para todas as idades da realização do ensaio, as barras de argamassa moldadas com 15% de adição de cinza em

relação à massa de cimento apresentaram expansões médias sugestivamente semelhantes as barras de argamassa moldadas com 0% de adição (argamassa de referência).

Procurando verificar se as diferenças encontradas entre os valores observados para as expansões médias das barras são estatisticamente significativos ou não, realizou-se, para as idades de 4, 16 e 30 dias, um teste de médias utilizando-se o teste de T de Student, de forma a determinar se existe alguma probabilidade de as duas amostras, 0 e 15% de adição, serem provenientes de distribuições com médias de população iguais.

Preliminarmente ao teste de T, realizou-se uma avaliação das variâncias das amostras utilizando-se um Teste F. Do teste realizado, verificou-se que todas as variâncias de cada grupo de três barras, por idade e % de adição, são homogêneas, considerando-se um nível de significância de 5%.

Feita a verificação de homocedasticidade das variâncias, aplicou-se o teste de T de Student para comparação das médias, conforme apresentado na tabela 56.

Tabela 56 – Comparação entre expansões médias por idade e % de adição de cinza.

idade (dias)	Expansão média		Teste T Student
	0% de adição	15% de adição	
4	0,038%	0,055%	p-valor > 5%
16	0,369%	0,411%	p-valor > 5%
30	0,563%	0,586%	p-valor > 5%

Do teste aplicado pode-se inferir que, para as idades consideradas, as diferenças encontradas nas expansões médias das barras de argamassa com 0% e 15% não são estatisticamente significativas, considerando-se um nível de significância de 5%, e conclui-se que a adição de cinza não produziu efeito significativo em relação à argamassa de referência, e que as expansões observadas devem-se predominantemente ao agregado miúdo utilizado.

## 5.2.3 Ensaios em concreto endurecido

### 5.2.3.1 Resistência à compressão

A repetição deste ensaio teve como objetivo servir de amostragem da mistura dos traços de concretos definidos anteriormente e que serão alvo dos ensaios subsequentes, e verificação dos incrementos de resistência sugeridos pelas curvas/equações de Abrams quando do traçado do diagrama de dosagem dos concretos estudados no capítulo 4.

Após 28 dias da concretagem, os corpos-de-prova foram retirados da câmara úmida onde permaneceram em cura, capeados, e realizou-se o ensaio de compressão, com os resultados apresentados na tabela 57 e figura 69.

Tabela 57 Resistência à compressão de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e 15% de adição aos 28 dias.

Traço	Teor (%)	fc <sub>28</sub>				Desvio Padrão (MPa)	Coef. Variação (%)	fc <sub>28</sub> médio (MPa)
		(MPa)						
1:m	0	20,47	20,58	20,82	21,39	0,41	1,97	<b>20,81</b>
	15	23,55	23,86	23,87	24,19			
						0,26	1,09	<b>23,87</b>

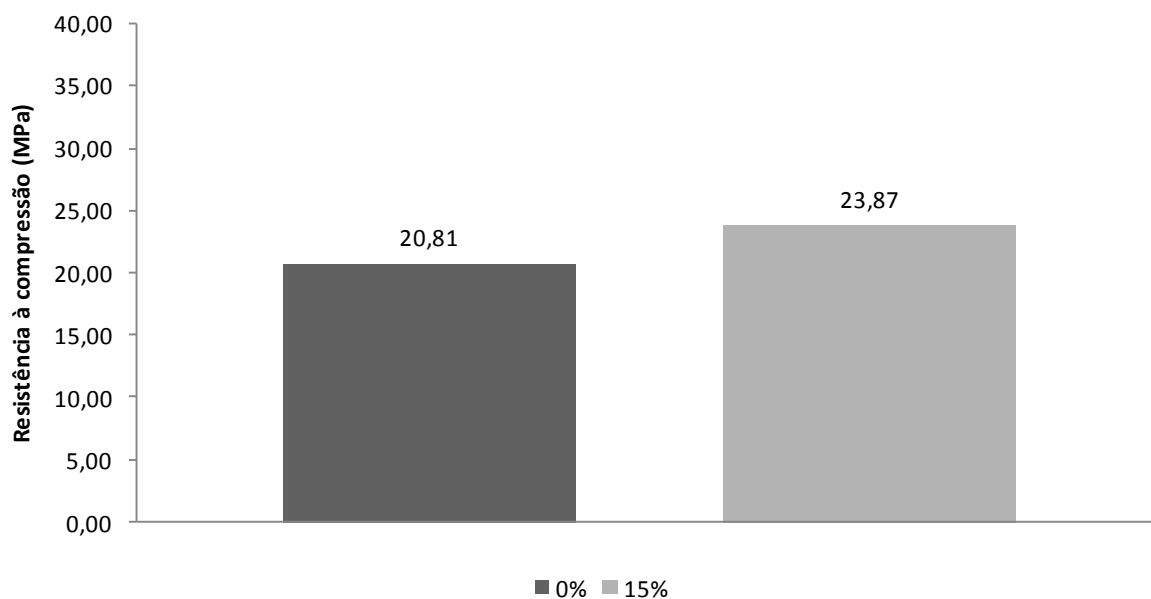


Figura 69 - Resistência à compressão axial, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza.

Sendo duas amostras a serem comparadas, preliminarmente fez-se um estudo com relação às variâncias das amostras utilizando-se um Teste F em nível de significância  $\alpha$  de 5%, onde se obteve um valor-p de 23,67%, podendo-se desta forma assumir-se que as duas amostras são provenientes de distribuições com variâncias iguais.

Em seqüência, realizou-se um Teste t de Student para amostra dupla, em nível de significância  $\alpha$  de 5%, para determinar se existe alguma probabilidade de as duas amostras serem provenientes de distribuições com médias de população iguais. O teste resultou em um valor-p de 0,0015%, de onde conclui-se que a probabilidade de as duas amostras serem provenientes de distribuições com médias de população iguais é estatisticamente improvável, ou seja, as médias são diferentes.

Os valores de resistência à compressão médios obtidos no presente ensaio, 20,81 MPa para o concreto de referência (0% de adição) e 23,87 MPa para o concreto com 15% de adição, concordam bastante bem em ordem de grandeza com os preditos pelas curvas/equações de Abrams para os teores de adição de 0% e 15% de adição, que são de 21,21 MPa e 24,33 MPa, respectivamente e verifica-se um incremento de resistência da ordem de  $23,87/20,81 = 14,7\%$ , semelhante aos 15% encontrados nas análises feitas no capítulo 4.

### 5.2.3.2 Resistência à tração por compressão diametral

Após 28 dias da concretagem, os corpos-de-prova foram retirados da câmara úmida onde permaneceram em cura e realizou-se o ensaio de resistência à tração por compressão diametral, com os resultados apresentados na tabela 58 e figura 70.

Tabela 58 - Resistência à tração por compressão diametral de concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e 15% de adição aos 28 dias.

Traço 1:m	Teor (%)	$f_{t28}$ (MPa)				Desvio Padrão (MPa)	Coef. Variação (%)	$f_{t28}$ médio (MPa)
1:7,5	0	1,59	1,79	2,20	2,30	0,34	17,14	<b>1,97</b>
	15	2,27	2,38	2,47	2,75	0,20	8,28	<b>2,47</b>

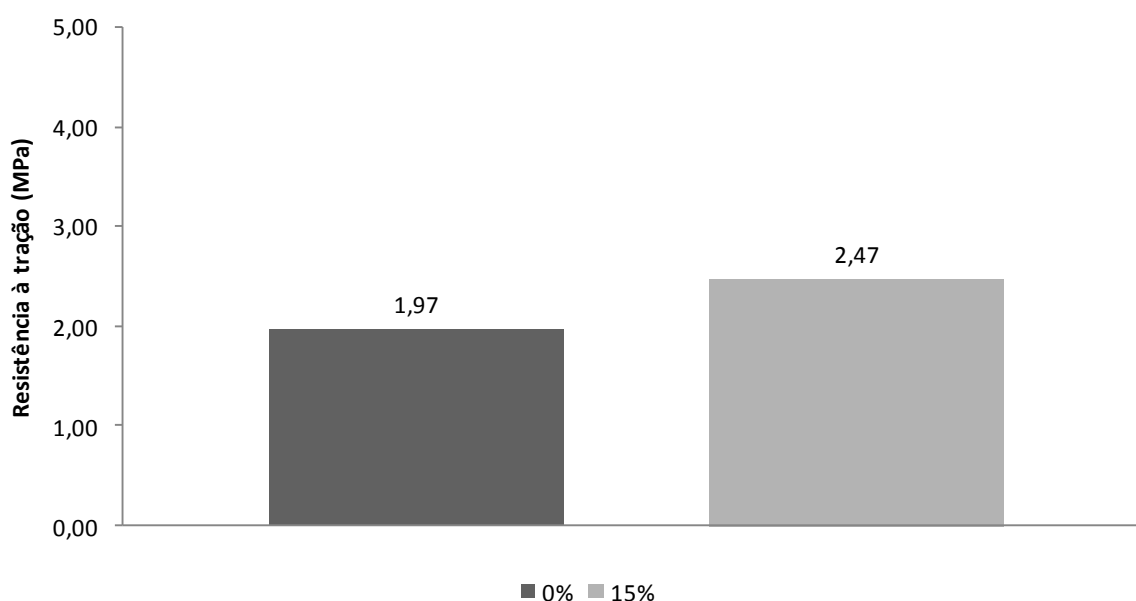


Figura 70 - Resistência à tração por compressão diametral, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza.

Sendo duas amostras a serem comparadas, inicialmente fez-se uma avaliação das variâncias das amostras utilizando-se um Teste F em nível de significância  $\alpha$  de 5%, onde se obteve um valor-p de 21,62%, podendo-se desta forma assumir-se que as duas amostras são provenientes de distribuições com variâncias iguais.

Em seqüência realizou-se um Teste t de Student para duas amostras, em nível de significância  $\alpha$  de 5%, para determinar se existe alguma probabilidade de as duas amostras serem provenientes de distribuições com médias de população iguais. O teste resultou em um valor-p de 4,44%, onde, apesar de ser um valor inferior a 5%, não se pode concluir com robustez que as duas amostras são provenientes de distribuições com médias de população diferentes.

MEHTA & MONTEIRO (1994) colocam que a resistência à compressão é um indicador ou índice adequado de todos os tipos de resistência e por esta razão deve existir uma relação direta entre resistência à compressão e a resistência à tração ou à flexão de um dado concreto. Relatam ser, numa primeira aproximação, esta suposição válida, porém este pode não ser o caso geral, pois tem sido observado que as relações entre os vários tipos de resistências são influenciadas por fatores tais como os métodos pelos quais a resistência à tração é medida, a qualidade do concreto, as características dos agregados e aditivos nos concretos.

RAPHAEL (1984) apud NEVILLE (1997) apresenta uma expressão que relaciona a resistência à tração por compressão diametral com a resistência à compressão, com o uso de corpos-de-prova cilíndricos de concreto nos dois casos:

$$f_t = 0,3 f_c^{2/3}$$

onde  $f_t$  é a resistência à tração por compressão diametral e  $f_c$  a resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos, ambas em MPa.

Considerando-se o valor de resistência à compressão de 20,81 MPa para o concreto de referência (0% de adição) e 23,87 MPa para o concreto com 15% de adição, e utilizando-se a expressão apresentada, tem-se para a resistência à tração os valores de 2,27 MPa e 2,48 MPa, respectivamente.

OLUOKUN (1991) apud NEVILLE (1997) propõe uma modificação nesta expressão passando a:

$$f_t = 0,2 f_c^{0,7}$$

Da mesma forma, considerando-se o valor de resistência à compressão de 20,81 MPa para o concreto de referência (0% de adição) e 23,87 MPa para o concreto com 15% de

adição, e utilizando-se esta nova expressão apresentada, tem-se para a resistência à tração os valores de 1,67 MPa e 1,84 MPa, respectivamente.

Observa-se que os valores encontrados nos ensaios se situam entre os intervalos de valores encontrados pelas expressões, 1,67 – 2,27 MPa para 0% de adição e 1,84 – 2,48 MPa para 15% de adição, estando portanto compatíveis com a literatura referendada.

Comparando-se ainda diretamente os valores de resistência à compressão com os valores de resistência à tração, tem-se as razões  $1,97/20,81 = 9,5\%$  para 0% de adição e  $2,47/23,87 = 10,3\%$  para 15% de adição, valores de razões estes dentro da normalidade esperada.

Pode-se ainda verificar a razão entre os valores de resistência à tração com 15% e 0%, onde se observa um incremento de resistência da ordem de  $2,47/1,97 = 25,3\%$ .

### 5.2.3.3 Módulo de deformação

A tabela 59 e a figura 71 apresentam os resultados dos módulos de deformação encontrados para os concretos ensaiados.

Tabela 59 - Resultados do módulo de deformação dos concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e 15% de adição aos 28 dias.

Traço	Teor (%)	$\sigma_a$ (MPa)	$\sigma_b = 0,3f_c$ (MPa)	$\epsilon_a$ média	$\epsilon_b$ média	$E_{ci}$ (GPa)
1:m	0	0,50	6,14	0,0021	0,1600	35,69
	15	0,50	7,12	0,0010	0,1760	37,84



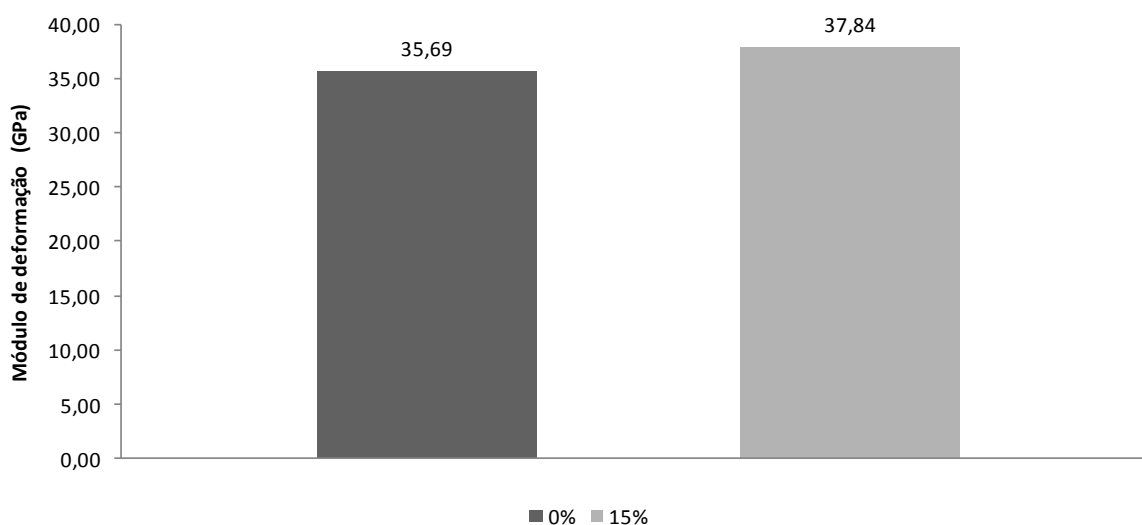


Figura 71 - Módulo de deformação, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de cinza.

Em função da metodologia adotada (tensão  $\sigma_a$  fixa no valor de 0,5 MPa) o cálculo do módulo de deformação é baseado na média das deformações específicas obtidas dos três corpos-de-prova ensaiados por tipo de concreto, ou seja, para cada grupo de três corpos-de-prova se calcula um módulo de deformação. Logo, se obteve somente dois módulos de deformação, um para o concreto com 0% de adição e outro para o concreto com 15% de adição.

Ante o exposto, tem-se somente dois valores para fins de comparação, não sendo possível qualquer análise estatística mais aprofundada.

Desta forma, tomando-se os valores de 35,69 GPa para o teor de 0% de adição e 37,84 GPa para o teor de 15% de adição, tem-se para uma razão direta um incremento no módulo de deformação de  $37,84/35,69 = 6,02\%$ .

Ainda que não se possa fazer maiores considerações a respeito em função da escassez de dados, é sugestivo que a adição de cinza, no teor estudado, se não melhora a propriedade em pauta, aparentemente não a compromete.

#### 5.2.3.4 Desgaste à abrasão

A tabela 60 e a figura 72 apresentam os resultados dos ensaios de desgaste à abrasão encontrados para os concretos ensaiados.

Tabela 60 - Resultados do desgaste à abrasão dos concretos com cinza de traço 1:7,5 com 0% e 15% de adição aos 28 dias.

Traço 1:m	Teor (%)	Índice de desgaste (mm)		Índice de desgaste médio (mm)
1:7,5	0	7,63	5,53	<b>6,58</b>
	15	6,07	5,60	<b>5,84</b>

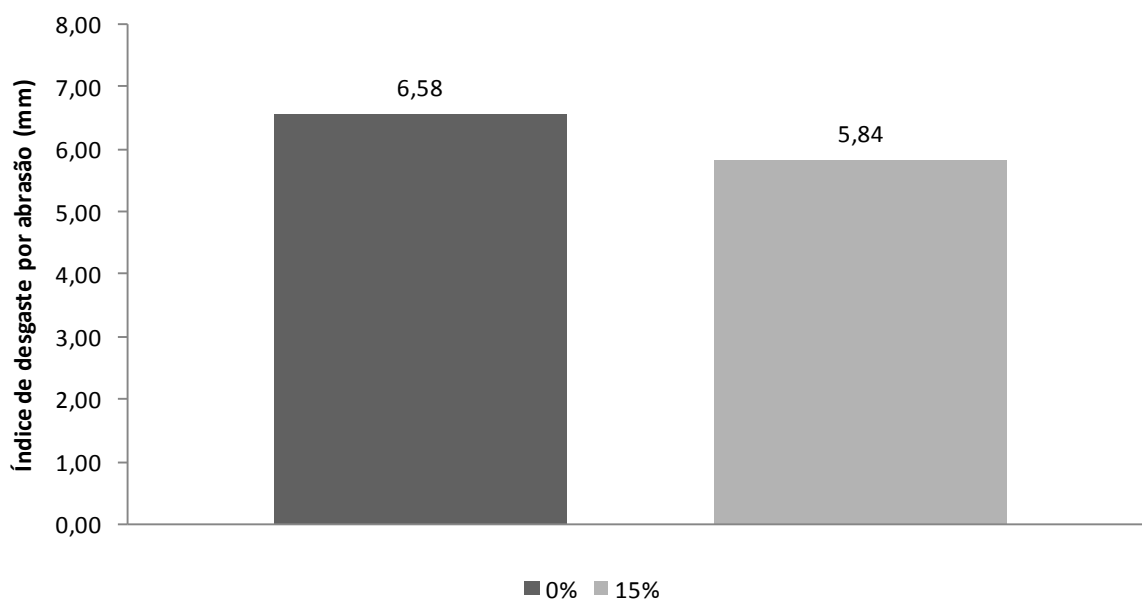


Figura 72 – Desgaste por abrasão, aos 28 dias, dos concretos de traço 1:7,5 com adição de 15% de cinza.

Sendo duas amostras a serem comparadas, inicialmente fez-se uma avaliação das variâncias das amostras utilizando-se um Teste F em nível de significância  $\alpha$  de 5%, onde se obteve um valor-p de 14,02%, podendo-se desta forma assumir que as duas amostras são provenientes de distribuições com variâncias iguais.

Em seqüência realizou-se um Teste t de Student para amostra dupla, em nível de significância  $\alpha$  de 5%, para determinar se existe alguma probabilidade de as duas amostras serem provenientes de distribuições com médias de população iguais. O teste resultou em um valor-p de 56,03%, de onde conclui-se que a probabilidade de as duas amostras serem provenientes de distribuições com médias de população iguais é estatisticamente provável, ou seja, as médias não são diferentes.

Ainda que na comparação das médias não houve efeito significativo na propriedade estudada, é sugestivo que a adição de cinza, no teor de 15%, se não melhorou o desgaste, aparentemente não o compromete.

#### 5.2.3.5 Porosimetria ao mercúrio

Apresenta-se nas figuras 73 e 74 os gráficos resultantes dos ensaios de porosimetria ao mercúrio nas amostras com 0% e 15% de adição de cinza.

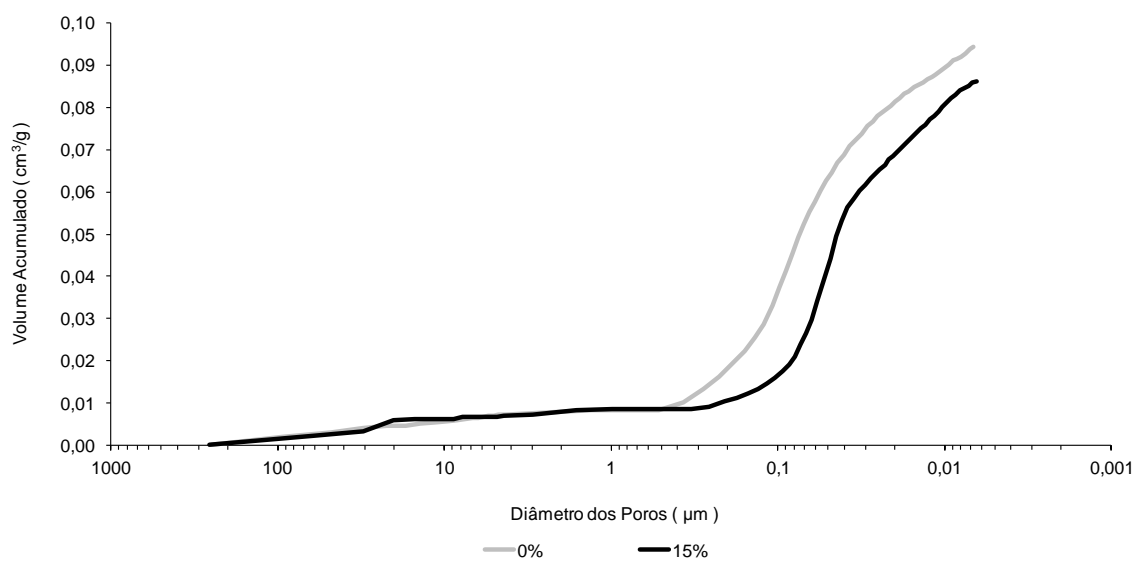


Figura 73 - Volume de mercúrio intrudido acumulado em função do diâmetro dos poros.

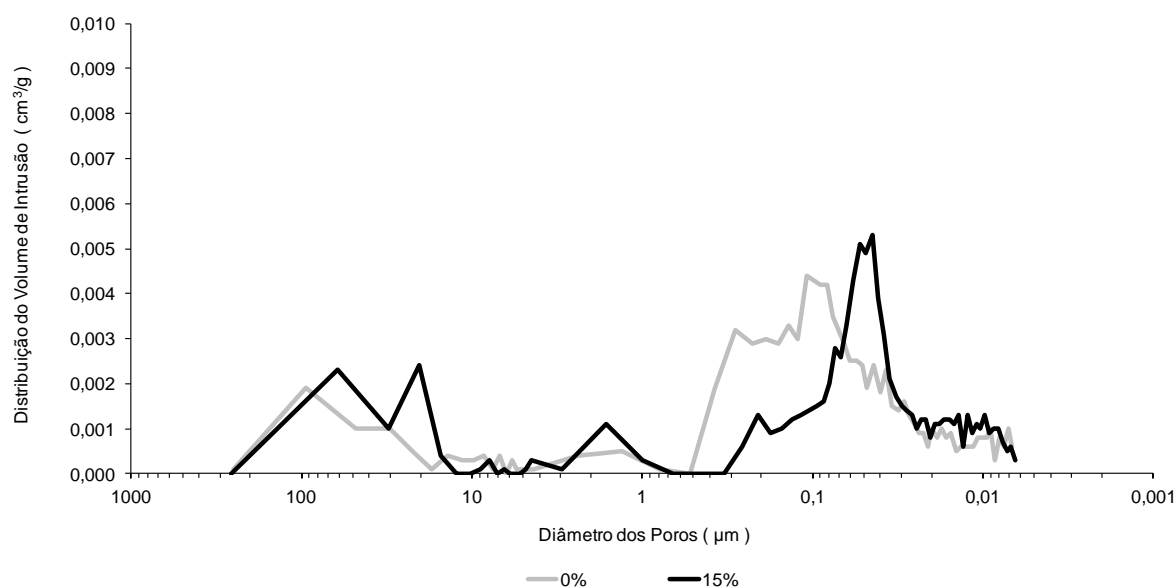


Figura 74 – Volume de mercúrio intrudido em função do diâmetro dos poros.

Observa-se um deslocamento para direita da curva representativa do volume de mercúrio intrudido acumulado da amostra com 15% de adição de cinza, significando que houve uma diminuição do tamanho dos poros em relação à amostra com 0% de adição, resultando num refinamento da estrutura porosa da amostra.

O valor máximo de volume intrudido para a amostra com 0% de adição foi de 0,09440  $\text{cm}^3/\text{g}$  e para a amostra com 15% de adição foi de 0,08610  $\text{cm}^3/\text{g}$ , significando um decréscimo da ordem de 8,8% na porosidade total.

O diâmetro médio dos poros é aquele referente ao de volume acumulado de mercúrio intrudido cujo valor é igual a metade do volume total intrudido. Para a amostra com 15% de adição tem-se um diâmetro médio da ordem de 0,051  $\mu\text{m}$  e para a amostra sem adição um diâmetro médio da ordem de 0,079  $\mu\text{m}$ .

Considerando-se os intervalos de diâmetro de poros conforme apresentados nos gráficos, pode-se verificar o percentual de volume de mercúrio intrudido por intervalo, com relação ao volume total, como apresentado na tabela 61.

Tabela 61 - % de volume por intervalos de diâmetro de poros.

$\varnothing$ ( $\mu\text{m}$ )	0%	15%
0,001 - 0,01	5,41%	7,24%
0,01 - 0,1	59,81%	74,14%
0,1 - 1	26,19%	9,20%
1 - 10	2,97%	2,41%
10 - 100	5,51%	7,01%
100 - 1000	0,11%	0,00%

A figura 75 apresenta de forma gráfica os dados da tabela 61.

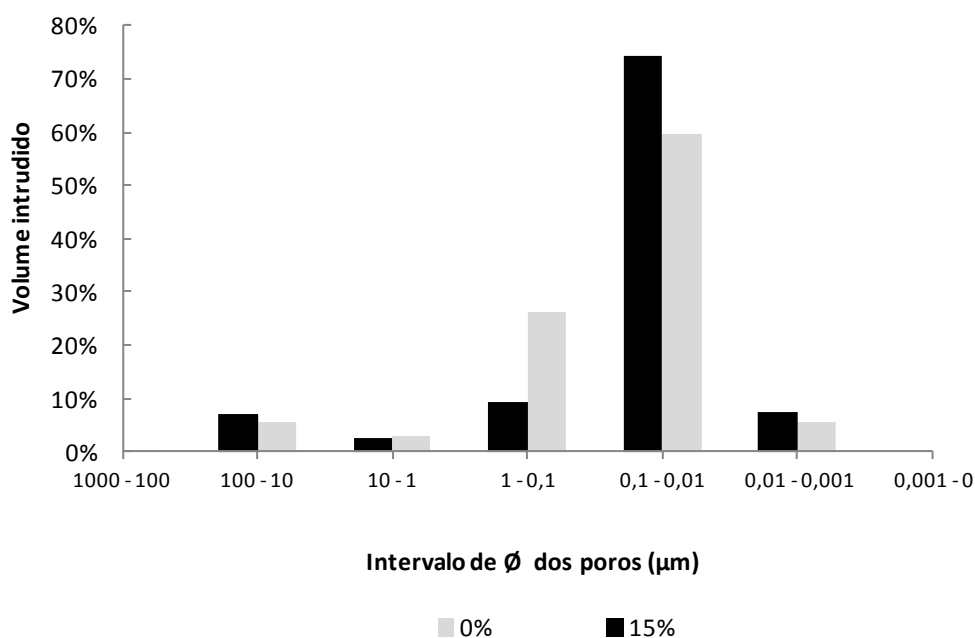


Figura 75 – Porosimetria ao mercúrio - % de volume intrudido

Conforme HELENE (1993) e MENG (1994) apud SATO (1998), poros com dimensões maiores que 0,1  $\mu\text{m}$  contribuem para o transporte de massa por difusão e migração iônica, permeabilidade e capilaridade, ao passo que os poros menores influem apenas nos processos de difusão gasosa e difusão e migração iônica.

Tomando-se os valores percentuais de volume de mercúrio intrudido para os poros de diâmetro inferiores a 0,1  $\mu\text{m}$  tem-se para a amostra de 0% de adição um total de 65,22% enquanto que para a amostra com 15% de adição um volume de mercúrio intrudido de 81,38%. Para os poros de diâmetro superiores a 0,1  $\mu\text{m}$  tem-se para a amostra de 0% de

adição um total de 34,78% enquanto que para a amostra com 15% de adição um volume de mercúrio intrudido de 18,62%.

Pode-se constatar que a amostra com adição de cinza possui aproximadamente 16% a menos de poros com diâmetro superior a 0,1  $\mu\text{m}$ , contribuindo para uma menor permeabilidade e capilaridade o que vem a corroborar com os resultados obtidos quando do ensaio de absorção por capilaridade, que resultou para o concreto com m =7,5 e 15% de adição em torno de 14% menos de absorção em relação ao concreto de referência com 0% de adição.

Ainda conforme MEHTA & MONTEIRO (1994), a distribuição de tamanhos dos poros, e não a porosidade total, é o melhor critério para avaliação das características de vazios capilares maiores que 0,05  $\mu\text{m}$  de uma pasta, referidos na literatura atual como macroporos, sendo admitidos como prejudiciais à resistência e à permeabilidade, enquanto vazios menores do que 0,05  $\mu\text{m}$ , referidos como microporos, são admitidos como mais importantes para a retração por secagem e a fluência.

Desta forma, calculou-se os percentuais de volume intrudido para poros maiores e menores que 0,05  $\mu\text{m}$ , conforme a tabela 62.

Tabela 62 - % de volume intrudido em poros de diâmetro menor de 0,05  $\mu\text{m}$  e acima de 0,05  $\mu\text{m}$ .

$\emptyset$ ( $\mu\text{m}$ )	0%	15%
< 0,05	33,72%	54,71%
> 0,05	66,28%	45,29%

Percebe-se da tabela 62 que há um decremento da quantidade de poros maiores que 0,05  $\mu\text{m}$  em torno de 21%, e que se relaciona diretamente com o incremento de 15% na resistência à compressão obtido nos ensaios realizados no capítulo 4, para um teor de adição de 15%.

NEVILLE (1997) salienta que devido à existência de poros de natureza diferentes, alguns dos quais contribuem para a permeabilidade e outros não, é importante fazer distinção entre porosidade e permeabilidade. Porosidade é a medida da proporção do volume total do concreto ocupada pelos poros. Se a porosidade for grande e se os poros estiverem

interligados, estes contribuem para o deslocamento de fluidos através do concreto, de modo que a permeabilidade também passa a ser alta. Por outro lado, se os poros forem descontínuos, dificultando o deslocamento de fluidos, a permeabilidade será baixa, ainda que com uma porosidade alta.

Com relação à interligação entre os poros, pode-se, através da determinação do diâmetro crítico de poro, obter-se informações a respeito. O diâmetro crítico de poro é definido como a menor dimensão de poros acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados. Considera-se o ponto de mudança da curva, obtida pelo volume de mercúrio intrudido acumulado em função do diâmetro dos poros, onde ocorre o início da sua verticalização, indicando uma maior facilidade de comunicação entre os poros.

SILVEIRA (2007) relata que o diâmetro crítico é freqüentemente citado como parâmetro de durabilidade, onde a conectividade dos poros influencia a entrada de agentes agressivos em concretos e argamassas, sendo que um diâmetro crítico menor significa maior dificuldade de acesso de agentes agressivos.

Para a amostra com teor de 0% de adição o diâmetro crítico resultou em 0,372  $\mu\text{m}$  e para a amostra com 15% de adição o diâmetro crítico resultou em 0,210  $\mu\text{m}$ , podendo-se dizer que a cinza proporcionou uma menor quantidade de poros interligados.

Do exposto, é sugestivo que a adição de cinza reduziu a permeabilidade da amostra, diminuiu a porosidade total, diminuiu a absorção capilar conforme os ensaios realizados e melhorou a resistência à penetração de agentes agressivos.

#### 5.2.3.6 Ensaio de retração por secagem

Apresenta-se aqui os resultados até então disponíveis, 112 dias de armazenamento ao ar em sala climatizada após os prismas terem permanecidos submersos em água saturada de cal, do ensaio de retração por secagem dos concretos estudados.

Os resultados das retrações unidimensionais livres (variação de comprimento), por idades, são provenientes da média das leituras realizadas nas três amostras que compõem cada traço de concreto estudado e são apresentados na figura 76.

A idade correspondente ao valor zero é 28 dias, após as amostras terem permanecido submersas em água saturada de cal, quando se inicia o armazenamento ao ar na sala climatizada.

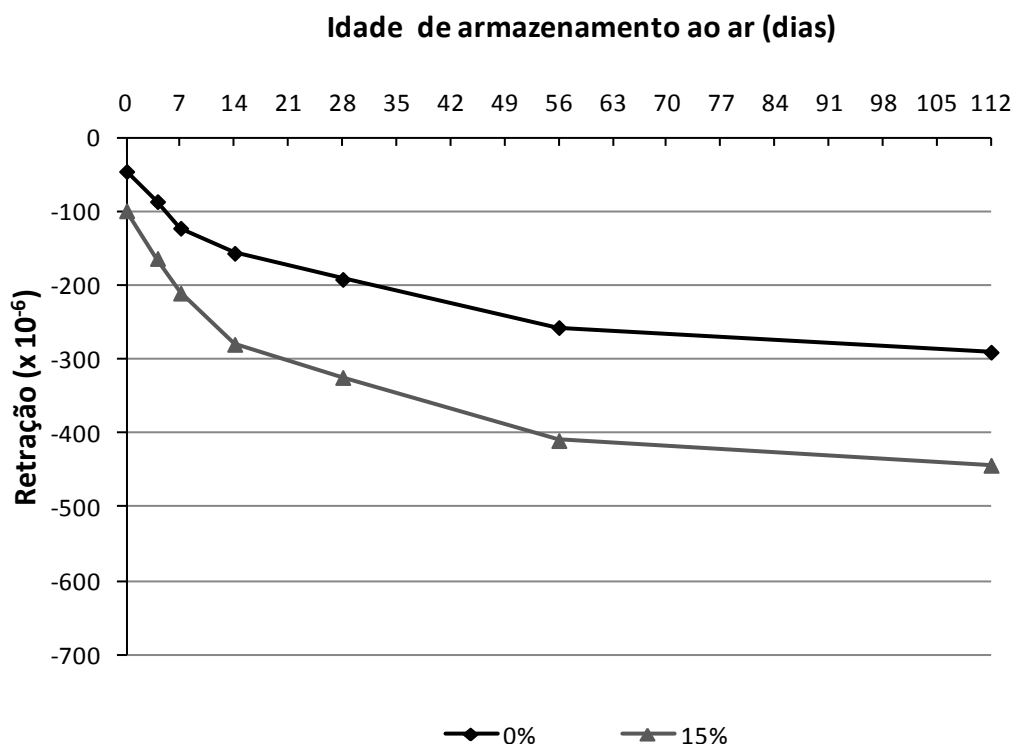


Figura 76 – Resultados médios de retração por secagem dos prismas ao longo do tempo após 28 dias submersos em água saturada de cal.

Da figura 76, observa-se que a retração possui uma magnitude maior nos primeiros dias para ambos concretos, sendo que no concreto com 15% de adição mais pronunciada até aos 14 dias de idade. A partir desta idade, as retas passam a apresentar um paralelismo, sugerindo que para idades superiores aos 112 dias tal configuração venha a permanecer.

Salienta-se que o procedimento preconizado pela norma ASTM C 157 (1991) para prismas não selados, com início de exposição ao ar após 28 dias submersos em água saturada de cal, determina a retração por secagem somada à parcela referente à retração autógena. Esta simplificação baseia-se no fato de que a retração autógena apresenta maior intensidade nos primeiros dias, diminuindo sua magnitude com o tempo.

NEVILLE (1991) relata que a retração autógena é relativamente pequena, exceto com relações água/cimento extremamente baixas e, para efeitos práticos, a não ser em grandes estruturas de concreto massa, não precisa ser diferenciada da retração causada pela secagem do concreto. Esta última é conhecida como retração hidráulica, ou por secagem, e, na prática, nela está incluída a contração devida à variação autógena de volume.



Também deve-se ter em conta que a retração medida nos prismas após os 28 dias submersos em água saturada de cal é a soma das parcelas de retração autógena e térmica, em relação à leitura inicial, realizada, neste caso, com 96 horas após a moldagem, significando que a deformação térmica e autógena, durante as primeiras horas, não são incluídas, segundo o procedimento da norma ASTM C 157 (1991).

Procurando verificar se as diferenças encontradas entre os valores observados para as retrações médias dos prismas são estatisticamente significativos ou não, realizou-se, para cada idade, um teste de médias utilizando-se o teste de T de Student, de forma a determinar se existe alguma probabilidade de as duas amostras, 0 e 15% de adição, serem provenientes de distribuições com médias de população iguais.

Preliminarmente ao teste de T, realizou-se uma avaliação das variâncias das amostras utilizando-se um Teste F. Do teste realizado, verificou-se que todas as variâncias de cada grupo de três barras, por idade e % de adição, são homogêneas considerando-se um nível de significância de 5%.

Feita a verificação de homocedasticidade das variâncias, aplicou-se o teste de T de Student para comparação das médias, conforme apresentado na tabela 63.

Tabela 63 - Comparação entre retrações médias por idade e % de adição de cinza

idade (dias)	Retração média ( $\times 10^{-6}$ )		Teste T Student
	0% de adição	15% de adição	
0	-46,120	-99,261	p-valor > 5 %
4	-86,847	-163,756	p-valor > 5 %
7	-122,816	-210,640	p-valor > 5 %
14	-156,751	-279,904	p-valor > 5 %
28	-192,059	-324,699	p-valor > 5 %
56	-257,212	-410,082	p-valor > 5 %
112	-290,493	-443,516	p-valor > 5 %

Do teste aplicado, pode-se inferir que para qualquer idade considerada as diferenças encontradas nas retrações médias dos prismas de concreto com 0% e 15% não são estatisticamente significativas, considerando-se um nível de significância de 5%, e conclui-se

que a adição de cinza não produziu nenhum efeito significativo em relação ao concreto de referência, no que diz respeito a retração por secagem.

Ainda que, para o teste realizado, não se tenha encontrado diferenças estatisticamente significativas de retração, deve-se observar que, no ensaio de intrusão de mercúrio, houve um decréscimo da quantidade de poros maiores que 0,05  $\mu\text{m}$  em torno de 21%, admitindo-se como danosos à retração por secagem, fazendo com que os resultados do ensaio de retração devam ser vistos com cautela, em face da incongruência entre os valores encontrados e o que é entendido pela literatura técnica.

### 5.2.3.7 Ensaio de solubilização do concreto

A tabela 64 apresenta os resultados dos ensaios de solubilização encontrados para os concretos ensaiados.

Tabela 64 - Resultados dos ensaios de solubilização dos concretos com 0% e 15% de adição de cinza.

Parâmetro	concreto 0% de adição	concreto 15% de adição	Lim. máx. no solubilizado (mg/l)
Alumínio	<b>0,473</b>	<b>0,337</b>	0,2
Arsênio	< 0,0003	< 0,0003	0,01
Bário	<b>1,291</b>	<b>2,070</b>	0,7
Cádmio	< 0,0001	< 0,0001	0,005
Chumbo	0,0011	0,0032	0,01
Cianeto	< 0,004	< 0,004	0,07
Cloreto	< 5,0	56,5	250
Cobre	0,035	0,032	2,0
Cromo total	0,022	0,0087	0,05
Fenóis totais	<b>0,161</b>	<b>0,076</b>	0,01
Ferro	0,011	0,0089	0,3
Fluoreto	0,43	0,60	1,5
Manganês	0,0058	0,0011	0,1
Mercúrio	< 0,0002	< 0,0002	0,001
Nitrato (expresso em N)	< 0,20	0,98	10
Prata	< 0,0005	< 0,0005	0,05
Selênio	< 0,0005	< 0,0005	0,01
Sódio	60,2	82,0	200
Sulfato (expresso em $\text{SO}_4$ )	< 4,0	23,4	250
Surfactantes	< 0,1	< 0,1	0,5
Zinco	0,0045	0,0040	5,0
pH no extrato solubilizado	11,9	11,9	-

A figura 77 apresenta um gráfico comparativo das substâncias que tiveram suas concentrações superiores ao limite máximo estabelecido pela norma NBR 10004 (1994).

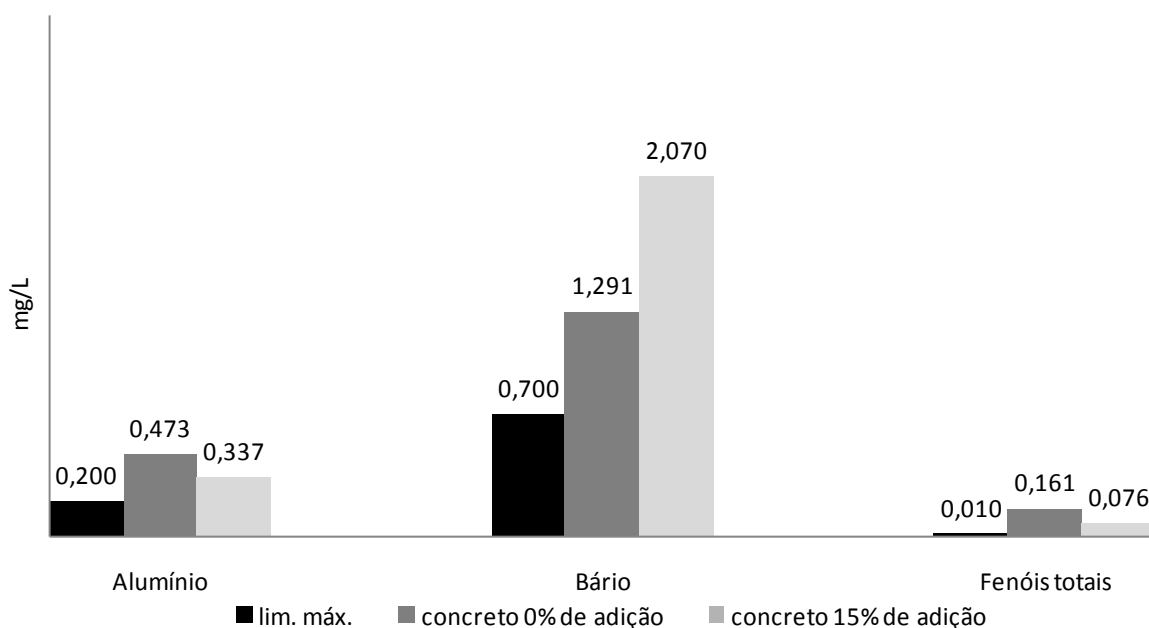


Figura 77 – Parâmetros que ultrapassaram os limites máximos permitidos de acordo com a NBR 10006.

Da tabela 64, percebe-se que os valores de pH no extrato solubilizado foram os mesmos para o concreto sem cinza e com adição de 15% de cinza, apresentando um pH de 11,9, ou seja, pode-se concluir que a adição de cinza não produziu alterações significativas no meio alcalino do concreto.

Nos ensaios de solubilização da cinza, as concentrações de alguns compostos solubilizados nas amostras analisadas foram superiores aos limites máximos estabelecidos pela norma como bário, cádmio, chumbo, cloreto, cobre, cromo, fenóis, manganês, sódio, sulfato e surfactantes.

No concreto com adição de cinza somente o bário e os fenóis continuaram a ser solubilizados em limites superiores aos máximos estabelecidos pela norma, juntamente com um novo composto o alumínio. Porém, pode-se observar na figura 77 que estes compostos são os mesmos para o concreto sem e com adição de cinza

A presença destas substâncias nos concretos estudados, em teores superiores ao admitido para que um material seja considerado inerte, deve-se ao fato que no concreto sem adição de cinza, estas substâncias já se apresentam em concentração elevada, sugerindo que a presença destas substâncias se deve a própria composição química dos concretos e não oriundas somente da adição do resíduo.

Pode-se concluir que as substâncias solubilizadas acima dos limites máximos são inerentes ao próprio concreto e que as demais substâncias foram retidas na massa de concreto de forma segura e estável.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo procurou investigar um resíduo proveniente da combustão de biomassa para produção de energia, alternativo a tantos outros que vem sendo estudados, apresentando resultados que sugerem ser viável a utilização da cinza de lenha de Eucalipto como uma adição ao concreto.

Em virtude de não se ter encontrado pesquisas relacionadas à adição de cinza de lenha de Eucalipto em argamassas e concretos, e dessa forma, ausência de dados para efeito de comparação, as conclusões apresentadas são próprias aos valores obtidos dos concretos executados com os tipos, quantidades e características específicas de materiais sob as condições e técnicas de produção empregadas, sendo necessária a execução de novas pesquisas que gerem dados que venham a complementar e confirmar os valores obtidos no presente estudo.

Tendo-se feito as devidas ressalvas, a seguir são apresentadas as conclusões do estudo realizado.

### 6.1 QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DA CINZA

A composição química da cinza de Eucalipto é caracterizada basicamente por um alto teor médio de CaO, representando 48,99 % da sua composição.

A soma dos teores médios de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrados nas amostras de cinza (14,60%), resultaram em um valor muito baixo para que um determinado material seja considerado pozolânico, resultado este corroborado pelo índice de atividade pozolânica da cinza que se apresentou aquém do mínimo preconizado por norma.

Não há presença de CaO livre. Os teores de álcalis expressos em termos de Na<sub>2</sub>O equivalente (4,34%), ainda que acima do estabelecido por norma, não se mostraram deletérios, conforme ensaio de reação álcali-agregado realizado.

O pH da cinza, em todos os ensaios em que foi determinado, é semelhante ao do concreto, não concorrendo para alterações em seu meio alcalino.

O diâmetro médio da amostra de cinza apresentou um valor de 32,59  $\mu\text{m}$  com uma superfície específica de 10551  $\text{m}^2/\text{kg}$ , enquanto o cimento CP IV apresentou um diâmetro médio de 16,33  $\mu\text{m}$  para uma superfície específica de 3432  $\text{m}^2/\text{kg}$ .

O cimento, ainda que com um diâmetro duas vezes menor que o da cinza, apresentou uma superfície específica três vezes menor. Tal fato deve-se à estrutura alveolar com poros e cavidades da cinza verificada nas micrografias eletrônicas de varredura realizadas, fazendo com que sua superfície específica seja maior que a do cimento, ainda que com o dobro do diâmetro.

A difratometria realizada na cinza apresentou intensa quantidade de picos em seu difratograma, típicos de fases cristalinas, confirmando a baixa reatividade do material.

Do ponto de vista ambiental, a cinza não apresentou características que conferissem reatividade, inflamabilidade e patogenicidade, porém, apresentou um pH caracterizando caráter alcalino acentuado, inserindo-se numa faixa alcalina que lhe confere propriedade corrosiva (pH superior a 12,5), sendo classificado como Resíduo Perigoso - Classe I. Desta forma, sugere-se seguir as mesmas orientações quanto à identificação de perigos, medidas de primeiros socorros, manuseio, controle de exposição e proteção individual constantes na FISPQ do cimento, como medidas de segurança a serem adotadas. Não sendo pelo pH acima do preconizado pela norma, a classificação deste Resíduo seria Não Perigoso e Não Inerte – Classe II A, em virtude de apresentar algumas substâncias em concentrações superiores aos valores limites preconizados por norma.

Com relação ao teor de cloreto verificado nos ensaios de solubilização, é sugestivo que se deva avaliar o teor de cinza adicionado ao concreto em função da norma adotada e em que condição de exposição no ambiente o tipo de estrutura (concreto armado ou protendido) estará sujeita.

Com relação às variáveis de interesse CaO e diâmetro médio  $\emptyset$ , que despertaram interesse como adição ao concreto e que foram alvo de estudo estatístico, pode-se concluir que os fatores dias da semana e semanas de produção de cinza, apesar do grande número de variáveis intervenientes que ocorrem ao longo do processo de sua produção, não produzem efeitos estatisticamente significativos, podendo-se dizer que estas variáveis ocorrem de forma estável com variabilidade natural do processo, de forma aleatória e inerente ao processo considerado.

Pode-se inferir que os resultados aqui apresentados tendem a se repetir ao longo do tempo, desde que as espécies de Eucalipto consideradas, o processo de retirada por precipitação dos gases de exaustão e do grau de classificação das partículas pelo sistema de exaustão se mantenham iguais.

Da caracterização da cinza realizada, conclui-se que o resíduo sob o ponto de vista de aproveitamento na construção civil, em função das análises realizadas, indicaram seu uso no concreto como uma proposta tecnicamente viável, na forma de adição como fíler.

## 6.2 QUANTO AOS ENSAIOS PRELIMINARES

Foi avaliada a temperatura de hidratação de pastas de cimento com diferentes teores de adição de cinza em relação à massa de cimento de 0% (referência), 15%, 30% e 45%, tomando como relação água/cimento destas pastas o valor determinado para água da pasta de consistência normal do cimento sem adição de cinza. Em todas as adições estudadas houve diminuição da temperatura de hidratação em relação à pasta de cimento puro, como era esperado.

A resistência à compressão dos concretos com  $m = 6,0$ ,  $7,5$  e  $9,0$  e teores de adição de 0%, 15%, 30% e 45% apresentou melhor desempenho para o teor de 15%, com incremento de resistência de 16,1% para  $m = 6,0$ , 14,7% para  $m = 7,5$  e 13,4% para  $m = 9,0$ , resultando num incremento médio de resistência à compressão da ordem de 15%. Para os demais teores de adição, houve um incremento médio da resistência à compressão da ordem de 4% para o teor de 30% de adição e um decréscimo médio da resistência à compressão da ordem de 14% para o teor de 45% de adição.

A absorção por capilaridade dos concretos com  $m = 6,0$ ,  $7,5$  e  $9,0$  e teores de adição de 0%, 15%, 30% e 45% apresentou melhor desempenho para o teor de 30%, com decréscimo da absorção de 43,4% para  $m = 6,0$ , 35,1% para  $m = 7,5$  e 28,5% para  $m = 9,0$ , resultando num decréscimo médio da absorção da ordem de 36%. Para os demais teores de adição, houve um decréscimo médio da absorção da ordem de 14% para o teor de 15% de adição e um decréscimo médio da absorção da ordem de 7% para o teor de 45% de adição.

Do ponto de vista econômico, o teor de adição de 15% resultou na redução do consumo médio de cimento, considerando-se uma faixa de resistência à compressão de 15 a



35 MPa, da ordem de 9,0%, com o teor de 30% de adição com redução da ordem de 4,5% e o teor de 45% de adição com aumento do consumo médio da ordem 5%. Considerando-se um nível de resistência à compressão de 35 MPa, e o teor de 15% de adição de cinza, obteve-se uma redução de consumo de cimento da ordem de 41 kg e incorporação da ordem de 47 kg de cinza por m<sup>3</sup> de concreto.

Nos níveis de resistências arbitrados, de 15 a 35 MPa, tanto os teores de 15 e 30% apresentaram benefícios econômicos diretos, ou seja, diminuição de consumo de cimento com conseqüente diminuição do custo de produção do concreto, aliado a benefícios ambientais pela preservação de recursos naturais/matéria prima e redução da emissão de CO<sub>2</sub> advinda da sua produção.

Diante dos níveis de consumo de cimento mais baixos nos concretos, que resultaram em redução de custo financeiro associada a uma menor temperatura durante as reações de hidratação do cimento, aumento da resistência à compressão, diminuição da absorção de água e aproveitamento de um resíduo, os concretos com teor de 15% de adição de cinza demonstraram ser a melhor alternativa viável técnica e econômica entre as estudadas.

### 6.3 QUANTO AOS ENSAIOS COMPLEMENTARES.

Para estes ensaios, além do teor de 15% de adição, adotou-se o traço 1:7,5 por ser um traço intermediário que apresentou, independente do teor de cinza adotado, valores de resistência à compressão e absorção por capilaridade também intermediários entre os demais traços estudados, sendo desta forma um traço representativo do estudo até então realizado.

Cabe lembrar que procurou-se com estes ensaios complementares, a produção de valores incipientes de algumas propriedades do concreto, ainda que não representativas estatisticamente pela reduzida quantidade de espécimes amostrados, porém permitindo indicativos para futuras investigações.

Refez-se o ensaio de temperatura de hidratação procurando eliminar o efeito atribuído à falta de água de molhagem pela baixa relação água/cimento utilizada e/ou pelo aumento da área superficial, com teor de adição de cinza de 15% e uma relação água/cimento, que garantisse água suficiente para as reações de hidratação do cimento, de 0,50. Os resultados do ensaio foram semelhantes aos do ensaio anteriormente realizado, com o retardamento do

início das reações de hidratação, diminuição da temperatura máxima em relação à apresentada pela pasta de cimento puro e dissipação do calor gerado de forma menos intensa, propriedades estas de grande valia quando se trata de concreto massa.

Com relação à reação álcali-agregado, em barras de argamassa, a cinza, para um teor de adição de 15%, não acentuou a expansão provocada pelo agregado miúdo utilizado, permanecendo com valores de expansão estatisticamente iguais aos da argamassa com 0% (referência), ainda que os teores de álcalis se apresentassem acima dos limites preconizados por norma.

As resistências à compressão médias obtidas foram de, 20,81 MPa para o concreto de referência (0% de adição) e 23,87 MPa para o concreto com 15% de adição, sendo estes valores de resistência bastante semelhantes, em ordem de grandeza, com os preditos pelas curvas/equações de Abrams para os teores de adição de 0% e 15% de adição, que são de 21,21 MPa e 24,33 MPa respectivamente e verifica-se um incremento de resistência da ordem de 14,7%, semelhante aos 15% encontrados nas análises feitas no capítulo 4.

As resistências à tração médias obtidas foram de, 1,97 MPa para o concreto de referência (0% de adição) e 2,47 MPa para o concreto com 15% de adição. Comparando-se diretamente os valores de resistência à tração com os valores de resistência à compressão, tem-se as razões 9,5% para 0% de adição e 10,3% para 15% de adição. Com relação à razão entre os valores de resistência à tração com 15% e 0% se observa um incremento de resistência da ordem de 25,3%, valor este relativamente alto, ensejando futuras comprovações.

O módulo de deformação tangente inicial apresentou valores de 35,69 GPa para o teor de 0% de adição e 37,84 GPa para o teor de 15% de adição, obtendo-se um incremento no módulo de deformação de 6,02%.

O desgaste por abrasão apresentou valores médios de 6,58 mm para o teor de 0% de adição e 5,84 mm para o teor de 15% de adição. Estatisticamente, em nível de significância  $\alpha$  de 5%, estes valores médios não se apresentaram diferentes entre si, ainda que, comparando-se os números absolutos, o concreto com teor de adição de 15% de cinza tenha apresentado um decréscimo no desgaste por abrasão de aproximadamente 11% em relação ao concreto de referência.

A porosimetria ao mercúrio demonstrou um refinamento da estrutura de poros na amostra com 15% de adição em relação à amostra de referência, com um decréscimo da ordem de 12,5% na porosidade total. Houve diminuição do diâmetro médio de 0,079  $\mu\text{m}$  para a amostra sem adição, para um diâmetro médio de 0,058  $\mu\text{m}$  para a amostra com 15% de adição. A amostra com 15% de adição de cinza possui aproximadamente 8% a menos de poros com diâmetro superior a 0,1  $\mu\text{m}$ , contribuindo para uma menor permeabilidade e capilaridade, corroborando com os resultados obtidos quando do ensaio de absorção por capilaridade. Verificou-se também um decréscimo na quantidade de macroporos em torno de 8,6%, e que se relaciona diretamente com o incremento de 15% na resistência à compressão verificado nos ensaios realizados, para um teor de adição de 15%.

Para qualquer idade considerada, as diferenças encontradas nas retrações por secagem médias dos prismas de concreto com 0% e 15% não são estatisticamente significativas, considerando-se um nível de significância de 5%, e conclui-se que a adição de 15% de cinza não produziu diferença de retração estatisticamente significativa em relação ao concreto de referência.

No extrato solubilizado os valores de pH, 11,9, foram os mesmos para o concreto sem cinza e com adição de 15% de cinza, concluindo-se que a adição de cinza não produziu alterações significativas no meio alcalino do concreto. Houve presença de bário, fenóis e alumínio no concreto com adição de cinza em níveis superiores aos estabelecidos por norma, sendo estes compostos os mesmos presentes no concreto sem adição. A presença destas substâncias nos concretos estudados, em teores superiores ao admitido para que um material seja considerado inerte, deve-se ao fato que no concreto sem adição de cinza, estas substâncias já se apresentam em concentração elevada, sugerindo que a presença destas substâncias se deve à própria composição química dos concretos e não oriundas somente da adição do resíduo, podendo-se concluir que estas substâncias solubilizadas acima dos limites máximos são inerentes ao próprio concreto e que as demais substâncias foram retidas na massa de concreto de forma segura e estável.

## 6.4 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A utilização da cinza de lenha de Eucalipto como uma adição ao concreto, na forma de filler, se apresentou como viável, porém alguns estudos mais aprofundados se fazem necessários, quais sejam.

- Determinar a origem dos cloretos presentes em alta concentração, verificados nos ensaios de solubilização da cinza, e a possibilidade de eliminar total ou atenuar sua presença em níveis aceitáveis;
- Coletar e caracterizar amostras de cinza de Eucalipto oriunda de outros processos fabris que utilizem caldeira para geração de vapor em que o processo de retirada por precipitação dos gases de exaustão e do grau de classificação das partículas pelo sistema de exaustão sejam semelhantes;
- Estudar a cinza de grelha, gerada em muito maior volume que a cinza proveniente do filtro multiciclone, verificando também o seu potencial como adição ao concreto, seja em seu estado natural ou com algum tipo de beneficiamento que a torne adequada para utilização;
- Estudar a viabilidade de cinza proveniente da combustão de outras espécies de árvores utilizadas como lenha na produção de energia em caldeiras, como é o caso da Acácia Negra, também de consumo considerável;
- Realizar, ainda que pareça um contrassenso, ensaios que determinem a presença de cloretos em concretos com adição de cinza para fins de comparação com as normas que estabelecem os limites máximos permitidos no concreto;
- Verificar a influência da cinza de eucalipto na corrosão de armaduras em concreto armado;
- Estudar teores de adição em intervalos de 5% até o limite de 30%, de modo a se ter um refinamento do efeito da cinza quando adicionada ao concreto, seja em relação à resistência mecânica, durabilidade e aspecto econômico;
- Estudar a adição de cinza com o emprego de cimento Portland CP V – ARI, por se tratar de um tipo de cimento que possui em sua composição um mínimo de adição, de forma que o efeito da cinza com relação à resistência mecânica e durabilidade possa ser melhor avaliado;

- Investigar a viabilidade de se utilizar a cinza como substituição parcial do cimento. Ainda que a cinza não apresente propriedades pozolânicas, a adição à massa de concreto permitiu atingir o abatimento especificado com menor quantidade de água, sugerindo uma possível compensação da queda de resistência do concreto pelo menor consumo de cimento em função da substituição pela redução da quantidade de água empregada na mistura, desde que não comprometendo a trabalhabilidade;

- Repetir ensaios realizados no presente estudo, porém com número de amostras e variações nos materiais constituintes que permitam uma maior confiabilidade dos resultados.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. NBRNM 53. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção da água por capilaridade - Método de ensaio. NBR 9779. Rio de Janeiro, 1995.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto endurecido – Preparação das bases dos corpos-de-prova e testemunhos cilíndricos para ensaio de compressão. NBR NM 77. Rio de Janeiro, 1996.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova. NBR 9479. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Execução de concreto dosado em central. NBR 7212. Rio de Janeiro, 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. NBR 8522. Rio de Janeiro, 2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. NBR 7222. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento - Determinação do calor de hidratação pelo método de garrafa de Langavant - Método de ensaio. NBR 12006. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. NBR NM 43. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Determinação da composição granulométrica. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas. NBR NM 49. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem. NBR NM 46. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Areia normal para ensaio de cimento. NBR 7214. Rio de Janeiro, 1982.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland de alta resistência inicial. NBR 5733. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. NBR 15577 – 4. Rio de Janeiro, 2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. NBR 13276. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland comum. NBR 5732. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento – Procedimento. NBR 12655. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Água - Determinação do pH - Método eletrométrico - Método de ensaio. NBR 9251. Rio de Janeiro, 1986.



ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. NBR NM 13. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. NBRNM 52. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado para concreto. NBR 7211. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Determinação da composição granulométrica. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade. NBR 9779. Rio de Janeiro, 1995.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. NBR NM 23. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland pozolânico. NBR 5736. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. NBR NM 67. Rio de Janeiro, 1998.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. NBR 5739. Rio de Janeiro, 1994.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. NBR 5738. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. NBR 5752. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004 – Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007 – Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12653 - Materiais pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5751 - Índice de atividade pozolânica com a cal. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5752 - Materiais Pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland. - Índice de atividade pozolânica com o cimento. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215 - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7224 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da área específica. Rio de Janeiro, 1984.

ASTM - American Society for Testing and Materials, ASTM C618. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Philadelphia. 2001.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM C1202. Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration Philadelphia. 1997.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM C 157/C157M. Standard Test Method for Length Change of Hardened Hydraulic-Cement Mortar and Concrete. Philadelphia 2008.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM D 95. Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. Philadelphia 2005.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM C 1157. Standard Performance Specification for Hydraulic Cement. Philadelphia 2002.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM C 150/C150 M. Standard Specification for Portland Cement. Philadelphia 2011.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM C 1260. Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method) Philadelphia 2007.

ASTM - American Society For Testing And Materials, ASTM C 192/C 192M. Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory Philadelphia 2007.

BSI - British Standards Institution. Concrete - Part 1: Guide to Classifying Concrete. 1991.

BARROS NETO, B. SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. Como fazer Experimentos. Editora UNICAMP. Campinas. 2007.

BORLINI, M. C., et al. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha Parte I: características da cinza. LAMAV-UENF, FAENQUIL-DEMAR, 2005.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G. & HUNTER, J. S. Statistics for experiments. NY: John Wiley & Sons. 1978.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.T.L.; BARROS, M.T.L.; VERAS Jr., M. S.; PORTO, M.F.A.; NUCCI, N.L.R.; JULIANO, N.M.A.; EIGER, S. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

CAMELO, D. L., SILVA, D. N., SOUZA, P. S. L., MARTINS, M. L. Contribuição ao estudo de aproveitamento da cinza da casca da castanha-do-Pará como material pozolânico. Anais do 47º Congresso Brasileiro do Concreto - Recife. 2005

CINCOTTO, M. A. Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil. In: Tecnologia de Edificações. São Paulo. PINI/EPT. 1988.

CHATVEERA, B., LERTWATTANARUK, P. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. Journal of Environmental Management. Elsevier Ltd. 2009

CHINDAPRASIRT, P., HOMWUTTIWONG, S., JATURAPITAKKUL, C. Strength and water permeability of concrete containing palm oil fuel ash and rice husk-bark ash. Construction and Building Materials 21. Elsevier Ltd. 2007.

CHUSILP, N., JATURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. Construction and Building Materials. Elsevier Ltd. 2009

COLLEPARDI, M. Scienza e Tecnologia del Calcestruzzo, Ultrico Hoepli, Milano, 1980

COOK, D. J. Rice Husk Ash. Concrete Technology and Design. Surrey University Press. London. 1986

CORDEIRO, C. C., TOLEDO FILHO, R. D. FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. Química Nova, Vol. 32, No. 1, 82-86, 2009

COSTA NETO, P. L. O. Estatística. 2ª ed. Editora Edgar Blücher Ltda. São Paulo. 2002.

CYR, M. LAWRENCE, P., RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. Cement And Concrete Research, V. 36, p. 264-277, 2006.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais para Concreto. In: Concreto: ensino, pesquisa e realizações. IBRACON. São Paulo. 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssílica. São Paulo, SP. 1995. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HORTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para o uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. Revista Química Nova. V 24. 2001.

DRUMOND, F. B. Análise de Variância: Comparação de várias situações. Editora Fundação Christiano Ottoni. Belo Horizonte. 1996.

DUNCAN, A. J. Quality control and industrial statistics. 5th edition. Chicago: Richard D. Irwin, Inc. 1986.

FARIAS, J. S. A., RECENA, F. A. P. Study for Brazilian rice husk ash cement. In: Proceedings of the second international RILEM symposium. H. S. Sobral (ed.) Salvador. 1990.

FOELKEL, C. Minerais e nutrientes das árvores dos eucaliptos: Aspectos ambientais, fisiológicos, silviculturais e industriais acerca dos elementos inorgânicos presentes nas árvores. Eucalyptus Online Book & Newsletter. [www.eucalyptus.com.br](http://www.eucalyptus.com.br). 2008.

FREITAS, E. S. Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro. 2005.

FREUND, J. E. & SIMON, G A. Estatística aplicada. 9ª ed. Editora Bookman. Porto Alegre. 2000.

GASTALDINI, A. L. G. & ISAIA, G. C. Concreto com Cinza de Casca de Arroz – Contribuição para o Desenvolvimento Sustentável. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande. 2005.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd. 2007.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement & Concrete Composites*. Elsevier Ltd. 2007.

GEYER, A. L. B., Contribuição ao estudo da disposição final e aproveitamento da cinza de lodo de estações de tratamento de esgotos sanitários como adição ao concreto. Tese de Doutorado. PPGEC. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre. 2001.

HAHN, G. J. & SHAPIRO, S. S. *Statistical models in engineering*. NY: John Wiley & Sons. 1967.

HAMAD, M. A., KHATTAB, I. A. Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. *Thermochimica Acta* 48 (1981) 343–349

HELENE, PAULO R. L. Contribuição ao estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado. São Paulo, 1993. Tese (Livre docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

HICKS, C. R. & TURNER, JR K. V. *Fundamental Concepts in the Design of Experiments*. 5th. NY: Oxford University Press, Inc. 1999.

HOPPE, A. E. Carbonatação em Concreto com Cinza de Casca de Arroz sem Moagem. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria. 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola*. v. 24. n. 2. Rio de Janeiro. 2011.

JATURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K., TANGCHIRAPAT, W., SAETING, T. Evaluation of the sulfate resistance of concrete containing palm oil fuel ash. *Construction and Building Materials* 21. Elsevier Ltd. 2007.

JOHN, V. M. Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos. Workshop - Reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil. USP, 1996.

JOHN, V.M., CINCOTTO, M. A., SILVA, M.G. Cinzas e Aglomerantes Alternativos. Tecnologia e Materiais Alternativos de Construção. Ed. UNICAMP. 2003. p. 145 – 190

LIMA, S. A. Análise da viabilidade do uso de cinzas agroindustriais em matrizes cimentícias: estudo de caso da cinza da casca da castanha de caju. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2008.

LOPES, P. A. Probabilidades e estatística – conceitos, modelos, aplicações em Excel. Reichmann & Affonso Editores. Rio de Janeiro. 2003.

MALHOTRA, V. M. & MEHTA, P. K. Pozzolanic and Cementitious Materials – Advanced in Concrete Technology. V1, Amsterdam. 1996.

MANNAN, M. A. & GANAPATHY, C. Concrete from an agricultural waste oil-palm shell (OPS). Building & Environment. V 39.2004.

MASSAZA, F., & COSTA, U. Aspects of the Pozzolanic Activity and Properties of Pozzolanic Cements. In: Informal Seminar on Cement Chemistry. UK. 1997.

MASUERO, A. B., DAL MOLIN, D. C. C., VILELA, A. Resíduos da indústria coureira: caracterização e potencialidade de uso da cinza de serragem cromada. Workshop sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil. EPUSP/ANTAC. Anais. São Paulo. 1996.

MASUERO, J. R., Notas de aula da disciplina Projeto de Experimentos. PPGEC. UFRGS. Porto Alegre. 2007.

MEHTA, P. K. Siliceous ashes and hydraulic cements prepared there from, U.S. Patent. 1978.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Editora PINI, São Paulo, 1994.

MEHTA, P.K., AİTCIN, P.C. Principles underlying production of High-Performance Concrete. Cement, Concrete e Aggregates, Philadelphia: ASTM. v. 12, n. 2, p.70-78, 1990.

MENG, B. Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters. Materials and Structures, v. 27, p. 125-134, 1994.

MISSAU, F. Penetração de Cloretos em concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria. 2004.

MONTGOMERY, D. C. & RUNGER, G. C. Applied statistics and probability for engineers. 4<sup>th</sup>. edition Hoboken, NY: John Wiley & Sons. 2007.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2004.

MONTGOMERY, D. C. Introduction to Statistical Quality Control. 4th edition, NY : John Wiley. 2001.

NAIR, D. G., FRAAIJ, A., KLAASSEN, A. A. K., KENTGENS, A. P. M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. Cement and Concrete Research 38 (2008) 861–869

NEVES, H. J. C. [www.dq.fct.unl.pt](http://www.dq.fct.unl.pt). Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL. Departamento de Química. Monte da Caparica. Portugal. 1996.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. Editora Pini, São Paulo, 1982.

OLUOKUN, F. A. Prediction of concrete tensile strength from compressive strength: evaluation of existing relations for normal weight concrete. ACI Materials Journal, 88, nº 3, 1991.

PAIVA, F. F. A., GARRUTTI, D. S. SILVA NETO, R. M. Aproveitamento Industrial do Caju. EMBRAPA. Ceará. 2000.



PAULA, M. O., TINOCO, I. F. F., RODRIGUES, C. S., SILVA, E. N., SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. V.13, n.3, p.353–357, 2009 Campina Grande, PB, UAEEA/UFCEG

POSSAN, E., VENQUIARUTO, S. D., DAL MOLIN, D. C. C. Adição de Cinza de Casca de Arroz no Concreto: Benefícios de Durabilidade. VI Encontro Tecnológico aa Engenharia Civil e Arquitetura - ENTECA 2007. Maringá. 2007.

PRAMADA, P.N.; CHANDRASSEKHAR, S. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical preoperties and reactivity of rice husk ash . *Journal Materials and Structures*, 2005.

PRUDÊNPIO JR, L. R., SANTOS, S. Influência do grau de moagem na pozolanicidade da cinza da casca de arroz. Workshop - Reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil. USP, 1996.

PRUDÊNPIO JR., L. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. A. Cinza da casca de arroz. In: ROCHA, J. C.; JOHN, V. M. Utilização de resíduos na construção habitacional. Porto Alegre: Coletânea Habitar/ Antac, 2003. v.4, cap.8, p.240-61.

RAPHAEL, J. M. Tensile strength of concrete. *ACI Materials Journal*, 81, nº 2, 1984.

RAMACHANDRAN, V. Recent Progress in the Development of Chemical Admixtures. In: MALHOTRA, V. M. (ed) *Advandces in Concrete Technology*. Ottawa:CANMET, p. 785-838. 1994.

REGO, J.H.S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. J. P.; VIEIRA, F. L. Análise da microestrutura e da estrutura porosa de pastas de cimento compostas com cinza de casca de arroz (cca's) amorfa e cristalina. 48º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON 2006, Anais.

RIBEIRO, J. L. D. & ten CATEN, C. S. Controle estatístico do processo. Editora FEENG/UFRGS. Porto Alegre. 2012.

RONCERO, J. Effect superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes. Tese – Escola Técnica Superior D'Enginyers de Camins. Universitat Politècnica da Catalunya. Catalunya. 2002.

SALOMON, V. G. Avaliação dos efeitos da presença de metais pesados nos resíduos co-processados quando utilizados como combustíveis alternativos e matéria-prima na Indústria Cimenteira. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá (MG): UNIFEI, 2002.

SANTOS, C. Estatística Descritiva - Manual de auto-aprendizagem. Edições Silabo. Lisboa. 2007.

SANTOS, E. G., Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Extração do Petróleo, em Coluna de Leito Fixo, utilizando Biomassas como Adsorventes. 2005, 229p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande, Paraíba

SARASWATHY, V. & SONG, H. Corrosion performance of rice husk ash blended concrete. *Construction and Building Materials* 21.1779–1784. Elsevier Ltd. 2007.

SATO, N. M. N. Análise da Porosidade e de Transporte de Massa em Concretos. São Paulo, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SAVASTANO JUNIOR, H.; DANTAS, F. A. S.; AGOPYAN, V. Materiais reforçados com fibras: correlação entre a zona de transição fibra matriz e propriedades mecânicas. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1994.

SEAGRI - Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária. Cultura – Dendê. Governo da Bahia. [www.bahia.ba.gov.br](http://www.bahia.ba.gov.br). 2009.

SENSALE, G. R. Strength development of concrete with rice-husk ash. *Cement & Concrete Composites* 28. 158–160. Elsevier Ltd. 2006.

SIEGEL, S. Estatística não-paramétrica para as ciências do comportamento. Editora MacGraw Hill. São Paulo. 1975.

SILVA, A. C. ; LIMA, S. A. ; LEITE, R. C. V. ; PAULA, F. S. ; SOARES, R. N. Utilização do Resíduo da Castanha do Caju na Confecção de Tijolos de Terra Crua : Alternativas para Redução do Custo Final de Moradias de Interesse Social no Brasil. In: X Encontro de Geógrafos da América Latina, 2005, São Paulo.

SILVEIRA, A. A. Contribuição ao Estudo do Efeito da Incorporação de cinza de casca de Arroz em Concretos Submetidos à Reação Álcali-Agregado. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

SPIEGEL, M. R. Schaum's outline of theory and problems of statistics. 1ª ed. Schaum Publishing Co., NY. 1961.

TANGCHIRAPAT, W., JATURAPITAKKUL, C., CHINDAPRASIRT, P. Use of palm oil fuel ash as a supplementary cementitious material for producing high-strength concrete. Construction and Building Materials 23. Elsevier Ltd. 2009.

TASHIMA, M. M., SILVA, C. A. R. L., AKASAKI, J. L. Concreto com adição de cinza de casca de arroz obtida através de um processo de combustão não controlada. XXXI Jornadas Sud-Americanas de Ingenieria Estructural. Mendoza. Argentina. 2004.

TRIOLA, M. F. Introdução a Estatística. Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro.1999.

ÚNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. São Paulo (2009) Disponível na Internet:<<http://www.unica.com.br>>.

VENQUIARUTO, S. D. A influência da finura e do teor de adições minerais na carbonatação do concreto. Santa Maria, 122 pp. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 2002.

WERKEMA, M. C. C. Análise de Regressão: como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo. Editora Fundação Christiano Ottoni. Belo Horizonte. 1996.

WERKEMA, M. C. C. Como estabelecer conclusões com confiança: entendendo inferência estatística. Editora Fundação Christiano Ottoni. Belo Horizonte. 1996.

WERKEMA, M. C. C. Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos. Editora Fundação Christiano Ottoni. Belo Horizonte. 1995.

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INC. Statistical Quality Control Handbook. New York: Mac Printing Company. 1956.

**APÊNDICES**

## APÊNDICE A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE INTERESSE DA CINZA.

### 1.1 OUTLIERS – DIÂMETRO E COMPOSTOS QUÍMICOS

Antes de se interpretar uma série de resultados obtidos a partir de uma ou mais amostras, é necessário verificar a existência de valores que, eventualmente, possam ser considerados como dispersos, ou seja, valores que muito provavelmente não pertençam ao mesmo conjunto de resultados LOPES (2003).

Em trabalhos experimentais é comum ver-se confrontado com situações em que, ao se obter ou analisar um conjunto de dados, deparar-se com um ou mais valores que aparentemente diferem razoavelmente dos outros. Esses valores produzem por vezes, dependendo da amplitude do seu afastamento, conclusões errôneas e a distorção de parâmetros. As suas causas podem ser variadas, como sejam erros humanos ou instrumentais, ou outro tipo de situações anômalas. Da sua identificação depende muitas vezes a validade das conclusões que são obtidas. A média e o desvio padrão dependem da remoção ou não destes valores, e uma vez que a discussão sobre a acurácia e precisão dos dados depende destes parâmetros, torna-se evidente o cuidado a ter quanto à decisão relativamente à sua eliminação ou não, devendo sempre ser fundamentada a opção tomada. Convém frisar que ao eliminar estes valores podemos igualmente incorrer num erro, como, por exemplo, sobreestimar a precisão dos dados, ou aceitar um modelo que não é válido, sendo esse pressuposto a base da classificação do outlier. O simples fato de um valor se encontrar afastado dos demais não indica por si só que é um valor mal observado ou errado, esse valor pode ser um valor correto. Em primeira ou última instância, a experiência, bom senso e honestidade são ferramentas tão válidas quanto os métodos estatísticos (NEVES 1998).

#### 1.1.1 Teste de Grubbs

Este teste, recomendado pela International Organization for Standardization – ISO (BARROS NETO et al., 2007) verifica a presença de valores extremos ou anomalias em observações amostrais. Valores extremos podem ser considerados como manifestações da

variabilidade aleatória inerente aos dados, ou apenas um erro no cálculo durante o recolhimento dos dados e até mesmo uma anotação precipitada pelo operador.

Existem inúmeros critérios para testar valores extremos. Em todos eles, desenvolve-se o cálculo numérico amostral (estatística) e comparamos com um valor crítico baseado na teoria de amostras aleatórias para decidirmos se existe ou não uma observação considerada valor extremo.

No teste de Grubbs, usa-se a estatística

$$G = \text{máx. } |x_i - \bar{x}| / s$$

onde

$x_i$ : é uma observação da amostra  $x_1, x_2, \dots, x_n$

$\bar{x}$ : é a média amostral

$s$ : é o desvio padrão amostral

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : não há outliers no conjunto de dados

$H_1$ : existe pelo menos um outlier no conjunto de dados

Rejeita-se a hipótese  $H_0$ , com nível de significância  $\alpha$ , se  $G > G_{\text{crít.}}$  onde  $G_{\text{crít.}}$  é um valor dado por

$$G_{\text{crít.}} = \left( \frac{n-1}{\sqrt{n}} \right) \sqrt{\left( \frac{t^2_{(\alpha/n, n-2)}}{n-2} + t^2_{(\alpha/n, n-2)} \right)}$$

A tabela 1 apresenta os valores da estatística  $G$  calculada para cada um dos valores percentuais de óxidos e diâmetros da amostra.

Tabela 1 – Valores de G

n	Ø	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Cl	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	CuO	Br
1	0,76	0,0882	0,6333	0,6281	0,2338	1,1520	0,9006	0,4848	0,3731	0,6828	1,0120	1,4192	0,5786	0,0132	1,2608	0,2833	1,2067	0,3636
2	0,67	0,1533	0,5569	0,7660	1,2737	2,5192	0,5209	1,1267	0,1217	0,1473	0,3470	0,2714	1,5132	1,2416	0,6455	1,3833	0,3317	0,0060
3	1,38	1,2757	1,2949	1,1609	0,5378	0,8156	1,3827	0,4494	1,3410	0,3120	1,1622	0,7152	1,5311	0,7674	0,0972	0,5482	0,7452	1,2538
4	0,91	0,2517	0,3404	0,7741	0,4750	0,0106	1,1890	0,4569	1,9591	0,2318	0,8872	1,9141	0,0789	1,5230	0,1566	0,5909	1,4407	0,7163
5	1,56	1,9952	1,5459	1,4886	1,3898	0,4432	0,1963	1,5584	0,3121	2,5746	1,5626	1,3032	0,4287	0,4069	1,2608	2,1720	2,1362	1,9426
6	0,05	0,9687	1,5662	1,2644	1,6000	1,4770	1,4757	1,1187	2,0731	2,2396	1,4602	0,5002	2,4287	0,1085	0,5408	1,4456	0,1394	1,2706
7	0,14	0,8540	1,0571	1,2504	0,4749	1,3401	1,7828	0,6603	1,0352	0,2087	1,1347	0,8351	0,6048	0,3680	0,7785	0,2063	0,8574	0,6827
8	0,47	1,0636	0,2967	0,9649	0,6909	1,1425	0,5140	0,7696	0,6869	0,1360	0,0691	0,0602	0,2140	1,0090	0,3876	0,3406	0,6683	0,2580
9	0,94	2,1706	0,0403	1,2355	0,1599	0,9608	0,3771	1,1143	0,2555	1,8494	1,0827	0,0373	0,2812	0,0915	0,6508	0,0867	0,0048	0,4307
10	0,43	1,3090	0,7041	1,2759	0,2230	1,4465	1,4977	1,6075	1,0466	1,6069	0,7441	0,9371	1,5007	1,6523	1,2608	0,6849	0,5112	1,5682
11	1,11	0,3764	0,8880	0,0396	0,2300	0,5948	1,2400	0,6400	1,6677	0,7144	0,3432	0,5379	0,0426	1,3120	0,0473	0,6336	0,6330	1,3162
12	1,71	0,0172	0,9340	0,9926	0,3290	0,4731	1,0289	0,1231	1,2581	0,1497	1,4050	0,2043	1,1444	0,9455	0,2994	0,1013	0,4760	0,7115
13	0,45	0,2144	1,1616	1,1475	1,2219	0,0694	0,4035	0,0556	0,9468	0,2101	0,9576	0,2535	0,6891	0,1562	0,5304	1,4285	1,7997	0,2460
14	0,96	0,2205	1,1543	0,2919	0,2901	0,0438	1,5212	0,0367	1,2226	0,4707	0,1123	0,1234	1,3710	0,7526	0,0168	0,6080	0,5112	0,1404
15	0,97	0,3188	0,9512	0,2795	0,2344	0,1908	1,4973	0,5268	1,3292	1,5720	0,2297	0,4244	0,3762	0,5506	0,0517	0,0440	0,7356	1,0307
16	0,47	1,1982	0,8971	0,7440	0,3385	0,2194	1,0102	0,1276	0,8852	2,1793	1,1354	0,2663	0,1009	<b>3,6552</b>	0,2182	0,4456	1,1843	0,0276
17	0,08	0,6964	0,1323	0,1220	0,1453	0,9811	0,1163	0,0006	0,1966	0,6962	0,3125	1,5728	1,4826	0,1358	0,1277	1,2893	0,5112	0,5603
18	1,26	1,1767	1,5186	0,8477	1,4870	0,2691	0,5270	1,6603	0,0420	1,5820	0,3637	0,2694	0,0811	0,7276	0,5129	0,3174	0,7452	1,2706
19	0,26	0,0844	0,2722	0,0615	0,3154	0,3991	0,3643	0,8980	0,7285	0,7557	0,1605	0,2745	1,0319	1,8055	0,1624	0,1978	1,1747	0,4643
20	1,01	0,7956	0,8261	0,3308	0,3190	1,1859	0,4964	0,6700	0,4207	0,5284	0,1882	0,1668	0,3000	0,4724	0,1693	0,5995	0,7003	0,8507
21	0,62	0,5310	0,6628	0,3811	0,4911	1,4019	0,0323	0,7538	0,6287	1,5569	1,1360	0,6362	0,7706	0,8199	0,0744	0,8644	0,8125	0,7331
22	1,88	2,1520	0,7172	0,8566	0,3911	1,4972	1,7879	2,4690	1,7948	0,4739	1,0413	1,3606	0,4856	1,1387	<b>3,4614</b>	0,6141	0,0048	0,6491
23	0,53	0,4122	0,4095	0,2114	0,3340	0,0114	1,1514	0,3206	0,6611	0,7685	0,2754	1,0780	0,6099	0,8403	0,8917	2,3490	0,7805	0,2916
24	1,14	0,7519	1,4307	0,8788	0,6079	1,0269	1,1654	0,8731	0,7938	0,4755	0,5433	0,2337	0,7224	0,8925	0,9442	1,0756	1,1843	0,1956
25	0,01	0,2039	1,8011	0,2711	0,2174	0,5649	0,4092	0,4754	0,6678	0,1092	0,9080	1,5473	1,8485	0,4001	0,0763	0,1355	1,5433	0,0564
26	0,37	0,3695	0,9810	1,0265	0,2621	0,0620	0,1984	1,1155	0,6140	0,4842	1,3216	1,8649	1,2744	0,3990	0,6025	0,0928	1,7452	0,6107
27	0,72	0,5585	0,2585	1,0970	0,2957	0,1827	0,1797	0,4141	0,2915	0,6751	0,9794	0,7897	1,4124	0,6917	0,5848	1,4285	0,2965	1,2203
28	0,07	0,7367	0,2466	0,4148	0,3972	0,5247	0,7547	2,3333	0,8302	0,7266	0,8246	0,4581	0,6593	0,9198	0,2903	0,8559	0,0176	0,4979
29	0,92	2,2554	0,1918	0,4340	0,1518	1,4247	0,9857	2,4383	0,9342	0,3084	0,0699	0,7892	0,4035	1,3475	0,1750	0,4029	1,0593	0,7331
30	1,65	1,9480	0,0318	2,2196	1,4755	1,5420	0,2456	0,4882	0,6928	0,7411	2,3189	1,2216	1,1840	0,8574	1,3512	0,6080	0,7676	1,8250
31	1,60	0,5011	0,1282	2,7435	1,3732	0,5143	0,4612	1,0005	0,9094	1,4414	2,7138	0,2370	1,5754	0,3695	1,4637	0,2149	0,7003	1,0019
32	1,26	0,3550	0,2770	1,4939	0,7151	1,7479	0,5825	0,5599	0,4951	0,4271	1,6097	0,6566	1,0853	0,2704	1,7878	0,7960	0,8253	0,4979
33	0,70	0,4738	1,2315	0,6507	0,2873	0,5803	0,9812	0,2227	0,6389	0,2660	0,2697	1,1902	0,9522	0,4258	1,2608	0,0098	2,7997	1,5514
34	0,18	1,0980	0,7224	0,3087	0,0162	0,0627	0,9899	0,6353	0,4513	0,2618	0,0592	1,2221	0,8071	0,3627	1,2608	0,0867	0,6010	0,5267
35	0,02	0,1273	0,7748	0,1314	1,0092	0,2569	2,0234	0,4958	1,4956	0,1019	0,0782	1,3057	0,1263	0,4519	0,2072	2,2550	0,4984	2,0721
36	0,50	0,1072	0,8967	0,2959	0,2534	0,1940	1,2864	1,3675	1,4278	0,0898	0,4200	0,5563	0,0004	0,7235	1,2608	1,3235	0,4439	0,7787
37	1,60	1,2975	0,9567	0,8228	0,4026	0,6099	1,3281	0,6325	1,2014	0,0355	0,5472	0,4964	0,5035	0,8846	0,9273	2,1525	0,3542	0,3420
38	0,53	0,0913	2,0077	0,6176	2,1804	0,7829	0,1929	0,5997	0,3667	0,2150	0,9269	1,3114	0,2328	0,9058	1,2608	1,2551	1,1074	2,3073
39	1,01	0,8853	1,3141	0,9057	2,3819	0,6409	0,7767	0,2857	1,1249	0,6852	1,1294	0,0583	0,1402	0,2568	0,6584	0,4603	1,6651	0,9467
40	2,23	1,1533	0,9056	1,6608	0,3311	1,0601	1,0262	1,1962	1,2440	0,5298	0,3263	0,2535	1,3199	0,8812	1,2608	0,7679	0,8574	0,0228
41	0,58	0,5436	1,1029	0,6313	2,0886	0,9973	0,0243	0,0395	0,2240	0,0600	0,0138	0,3956	0,2036	0,3566	1,4823	0,1612	0,0176	0,6107
42	0,75	0,5396	1,7414	0,1015	2,6714	1,8215	0,3433	0,3010	0,1506	1,4957	0,6145	2,6238	0,9532	0,3010	0,6362	0,1978	0,0849	1,1651

Para  $n = 42$  tem-se para  $G_{\text{crít.}} = 3,0567$ , onde somente dois valores de  $G$  calculados, um correspondendo ao valor de 0,0000 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , e outro o valor 0,5581 % de  $\text{TiO}_2$ , ultrapassaram o valor de  $G_{\text{crít.}}$  considerando-se um nível de significância de 5 %.

Caso estes óxidos sejam relevantes na caracterização da cinza, será posteriormente considerado a exclusão ou não desses valores.

Conclui-se que, praticamente, para todos os 756 valores observados na tabela 1, a hipótese  $H_0$  não deve ser rejeitada, ou seja, não há valores de observações que possam ser considerados outliers, para o nível de significância considerado.

## 1.2 ESTUDO ESTATÍSTICO DAS VARIÁVEIS DE INTERESSE CaO E Ø

SIEGEL (1975) coloca que uma prova estatística paramétrica (prova t, prova F, etc.) é uma prova cujo modelo especifica certas condições sobre os parâmetros da população da qual se extraiu a amostra para a pesquisa. As condições que devem ser satisfeitas para tornar as provas mais poderosas são, no mínimo, as seguintes:



- As observações devem ser independentes. Isto é, a escolha de determinado elemento para inclusão na amostra não deve influir na escolha de outros elementos. E o valor numérico atribuído a cada caso não deve influir nos valores atribuídos aos outros casos;
- As observações devem ser extraídas de populações com distribuição normal;
- As populações devem ter a mesma variância (ou, em casos especiais, deve existir uma relação conhecida entre as variâncias)
- As variáveis em estudo devem ser medidas pelo menos em escala intervalar, de modo que seja possível utilizar as operações aritméticas (adição, multiplicação, obtenção de médias, etc.) sobre os valores;

Quando tem-se certeza de que tais condições são satisfeitas pelos dados sob análise, então certamente escolhe-se uma prova estatística paramétrica, tal como a prova t ou a prova F, para analisar os dados. Tal escolha constitui então a escolha ótima, porque a prova paramétrica é a de maior poder para a rejeição de  $H_0$  quando  $H_0$  deve ser rejeitada.

Em resumo, quanto menos ou mais fracas forem às suposições que constituem determinado modelo estatístico, mais gerais são as conclusões decorrentes da aplicação da prova estatística associada aquele modelo, mas também menos poderosa é a prova de  $H_0$ , sendo tal asserção geralmente verdadeira para qualquer tamanho de amostra.

### 1.2.1 Observações

Definida as variáveis de interesse, as observações que serão analisadas são as que aparecem nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Observações do CaO (%)

n	% CaO	n	% CaO	n	% CaO	n	% CaO	n	% CaO	n	% CaO
1	48,6830	8	52,6738	15	47,8837	22	41,5318	29	41,1735	36	49,3599
2	48,4573	9	56,5097	16	44,8367	23	50,4169	30	42,2385	37	44,4927
3	53,4089	10	53,5244	17	51,4015	24	46,3832	31	47,2520	38	49,3050
4	49,8606	11	47,6843	18	53,0658	25	48,2819	32	50,2185	39	45,9207
5	55,9022	12	49,0481	19	48,6960	26	50,2689	33	50,6302	40	44,9922
6	52,3453	13	49,7313	20	51,7454	27	50,9238	34	52,7931	41	47,1049
7	46,0292	14	49,7524	21	47,1484	28	46,4357	35	48,5473	42	50,8583

Tabela 3 – Observações do diâmetro médio  $\bar{\varnothing}$  ( $\mu\text{m}$ )

n	$\bar{\varnothing}$	n	$\bar{\varnothing}$	n	$\bar{\varnothing}$	n	$\bar{\varnothing}$	n	$\bar{\varnothing}$	n	$\bar{\varnothing}$
1	35,67	8	30,68	15	28,64	22	40,24	29	36,33	36	30,57
2	29,88	9	28,78	16	34,52	23	30,42	30	39,31	37	39,09
3	26,97	10	30,83	17	32,28	24	37,25	31	39,10	38	30,44
4	28,88	11	28,08	18	27,46	25	32,64	32	37,71	39	28,48
5	26,24	12	25,64	19	33,66	26	31,07	33	35,43	40	41,65
6	32,38	13	34,44	20	28,49	27	35,51	34	31,85	41	30,24
7	32,03	14	36,51	21	35,11	28	32,30	35	32,53	42	29,55

### 1.2.2 Aleatoriedade e independência das observações

O pressuposto de independência é a base para a maioria das estatísticas. Isto significa que o resultado de uma observação não interfere no resultado de outra observação, ou seja, os dados amostrais se distribuem aleatoriamente, com qualquer distribuição de probabilidade.

Na maioria dos estudos baseados em amostras busca-se a aleatoriedade das observações para evitar o erro sistemático ou vício de amostragem que torne inconclusivos os resultados de uma análise.

Há vários métodos para julgar a aleatoriedade de uma amostra com base na ordem em que se obtêm as informações que permitem decidir, depois de coletados os dados, se os padrões que parecem não-aleatórios podem ser atribuídos ao acaso.

#### 1.2.2.1 Gráfico dos valores das variáveis contra ordem de coleta das observações

A validade da suposição de independência pode ser verificada por meio do gráfico dos valores das variáveis contra a ordem de coleta das observações, conforme as figuras 1 e 2. Se os valores estiverem situados, aproximadamente, em torno de uma faixa horizontal centrada na média dos valores das observações, então será obtida uma indicação da validade da suposição de independência.

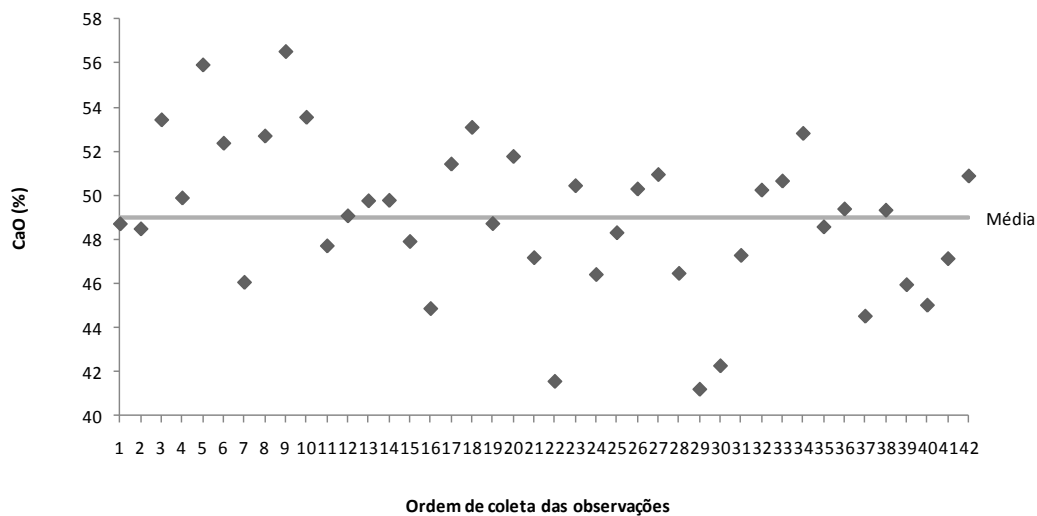


Figura 1 - % de CaO x ordem de coleta das observações

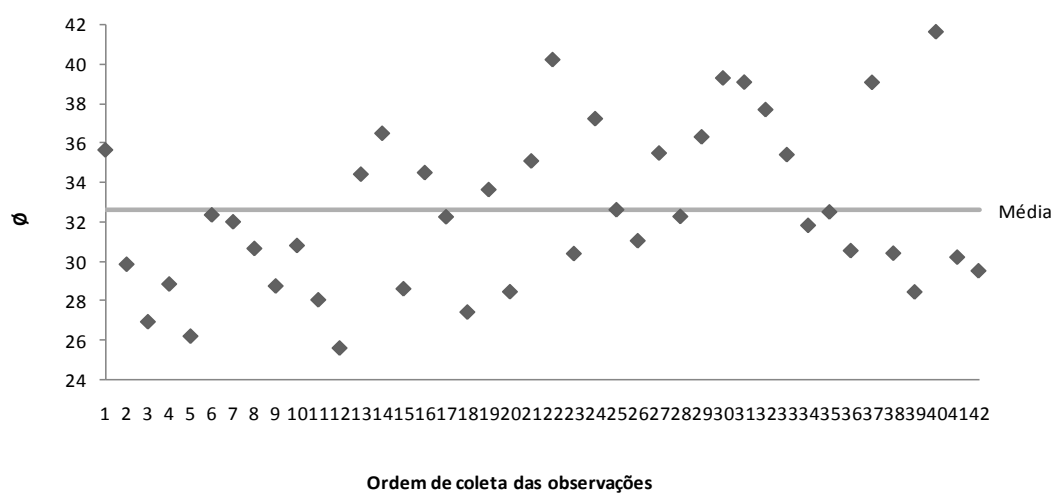


Figura 2 - Ø x ordem de coleta das observações

A análise dos gráficos das figuras 1 e 2 sugere não haver associação dos valores das observações com a ordem da coleta das mesmas indicando que a suposição de independência parece não ter sido violada.

### 1.2.2.2 Teste de seqüências de Wald – Wolfowitz

Esse teste baseia-se no número de seqüências que uma amostra apresenta. Define-se uma seqüência como uma sucessão de símbolos idênticos seguidos e precedidos por símbolos diferentes.

O número total de seqüências em uma amostra de qualquer tamanho dá uma indicação sobre se a amostra é aleatória ou não. A ocorrência de poucas seqüências sugere uma certa tendência temporal ou agrupamento definido enquanto que um grande número de seqüências pode ser devido a um padrão alternativo repetido ou cíclico de períodos curtos.

Para a execução do teste em amostras contínuas, deve-se classificar cada uma das observações por um critério dicotômico. Uma das formas de se executar o teste é verificar se as observações se distribuem aleatoriamente abaixo ou acima da média conforme SIEGEL (1975), MONTGOMERY & RUNGER (2007) e TRIOLA (1999).

Ao fazer-se a comparação, atribuem-se sinais, “-“ para valores inferiores a média e “+” para valores superiores a média. Dessa forma cria-se a correspondente sucessão de sinais com valores dicotômicos, possibilitando a contagem das seqüências.

Seja  $n_1$  igual o número de observações abaixo da média e  $n_2$  igual ao número de observações acima da média e  $r$  igual o número de seqüências. Sob a hipótese nula de que  $n_1$  e  $n_2$  estejam dispostas aleatoriamente, e sendo  $n_1$  ou  $n_2$  maiores que 20, uma boa aproximação da distribuição de  $r$  é dada pela distribuição normal com média

$$\mu_r = (2n_1n_2) / (n_1 + n_2) + 1$$

e variância

$$\sigma_r^2 = (2n_1n_2(2n_1n_2 - n_1 - n_2)) / ((n_1 + n_2)^2 (n_1 + n_2 - 1))$$

Sendo a hipótese de aleatoriedade das seqüências podendo ser comprovada através de

$$z = (r - \mu_r) / \sigma_r$$

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : as seqüências são aleatórias

$H_1$ : as seqüências não são aleatórias

rejeitando-se  $H_0$  se  $|z| > z_{\alpha/2}$  para um teste bilateral. Para um teste com  $\alpha = 5\%$  a região de rejeição inclui todos os valores de  $z$  iguais a, ou mais extremos que  $\pm 1,96$ .

A tabela 4 e 5 apresenta as seqüências dicotômicas para as observações do % de CaO e  $\emptyset$ .

Tabela 4 – Seqüências dicotômicas para o % de CaO

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CaO	48,6830	48,4573	53,4089	49,8606	55,9022	52,3453	46,0292	52,6738	56,5097	53,5244	47,6843	49,0481	49,7313	49,7524
+/-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
% CaO	47,8837	44,8367	51,4015	53,0658	48,6960	51,7454	47,1484	41,5318	50,4169	46,3832	48,2819	50,2689	50,9238	46,4357
+/-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
% CaO	41,1735	42,2385	47,2520	50,2185	50,6302	52,7931	48,5473	49,3599	44,4927	49,3050	45,9207	44,9922	47,1049	50,8583
+/-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+

Sendo  $n_1$  igual o número de observações abaixo da média e  $n_2$  igual ao número de observações acima da media e  $r$  igual o número de seqüências, tem-se respectivamente 20, 22 e 22 resultando  $\mu_r = 21,95$  e  $\sigma_r = 3,19$  com  $|z| = 0,015$ .

Tabela 5 – Seqüências dicotômicas para o  $\emptyset$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\emptyset$	35,67	29,88	26,97	28,88	26,24	32,38	32,03	30,68	28,78	30,83	28,08	25,64	34,44	36,51
+/-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$\emptyset$	28,64	34,52	32,28	27,46	33,66	28,49	35,11	40,24	30,42	37,25	32,64	31,07	35,51	32,30
+/-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
$\emptyset$	36,33	39,31	39,10	37,71	35,43	31,85	32,53	30,57	39,09	30,44	28,48	41,65	30,24	29,55
+/-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-

Da mesma forma para o  $\emptyset$ , tem-se  $n_1$ ,  $n_2$  e  $r$  respectivamente 25, 17 e 22 resultando  $\mu_r = 21,24$  e  $\sigma_r = 3,08$  com  $|z| = 0,2472$

Como para ambas as variáveis  $|z| < z_{\alpha/2}$ , a hipótese nula  $H_0$  não pode ser rejeitada, pois não há evidência suficiente para garantir a rejeição de que as seqüências não sejam aleatórias.

Calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste observadas resultando num valor igual a 0,9881 ou 98,81 % para  $|z| = 0,015$  para o CaO e 0,8047 ou 80,47% para  $|z| = 0,2472$  para o  $\emptyset$ , indicando uma forte evidência de que os dados distribuem-se de forma aleatória.

### 1.2.2.3 Teste de seqüências crescentes e decrescentes

Esse teste baseia-se nas seqüências crescentes e decrescentes de valores de uma amostra contínua, sendo as seqüências uma sucessão de símbolos idênticos seguidos e precedidos por símbolos diferentes.

Faz-se a comparação do valor  $x_{i+1}$  com  $x_i$ , atribuindo-se sinais, “-“ para valores  $x_{i+1}$  inferiores a  $x_i$ , e “+” para valores  $x_{i+1}$  superiores a  $x_i$ , criando-se desta forma a correspondente sucessão de sinais com valores dicotômicos, possibilitando a contagem das seqüências, sendo  $s$  igual ao número seqüências crescentes e decrescentes.

Uma boa aproximação da distribuição de  $s$  é dada pela distribuição normal com média

$$\mu_s = (2n - 1) / 3$$

e variância

$$\sigma_s^2 = (16n - 29) / 90$$

Sendo a hipótese de aleatoriedade das seqüências podendo ser comprovada através de

$$z = (s - \mu_s) / \sigma_s$$

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : as seqüências são aleatórias

$H_1$ : as seqüências não são aleatórias

rejeitando-se  $H_0$  se  $|z| > z_{\alpha/2}$  para um teste bilateral. Para um teste com  $\alpha = 5\%$  a região de rejeição inclui todos os valores de  $z$  iguais a, ou mais extremos que  $\pm 1,96$ .

A tabela 6 e 7 apresenta as seqüências dicotômicas para as observações do % de CaO e  $\emptyset$ .

Tabela 6 - Seqüências dicotômicas para o % de CaO

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CaO	48,6830	48,4573	53,4089	49,8606	55,9022	52,3453	46,0292	52,6738	56,5097	53,5244	47,6843	49,0481	49,7313	49,7524
+/-	-	-	+	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
% CaO	47,8837	44,8367	51,4015	53,0658	48,6960	51,7454	47,1484	41,5318	50,4169	46,3832	48,2819	50,2689	50,9238	46,4357
+/-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
% CaO	41,1735	42,2385	47,2520	50,2185	50,6302	52,7931	48,5473	49,3599	44,4927	49,3050	45,9207	44,9922	47,1049	50,8583
+/-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	-	+	+

Da tabela 8, tem-se para o número de seqüências crescentes e decrescentes  $s = 24$ , resultando  $\mu_s = 27,6667$  e  $\sigma_s = 2,6729$  com  $|z| = 1,3718$ .

Tabela 7 – Seqüências dicotômicas para o  $\emptyset$

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\emptyset$	35,67	29,88	26,97	28,88	26,24	32,38	32,03	30,68	28,78	30,83	28,08	25,64	34,44	36,51
+/-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$\emptyset$	28,64	34,52	32,28	27,46	33,66	28,49	35,11	40,24	30,42	37,25	32,64	31,07	35,51	32,30
+/-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
$\emptyset$	36,33	39,31	39,10	37,71	35,43	31,85	32,53	30,57	39,09	30,44	28,48	41,65	30,24	29,55
+/-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-

Da mesma forma, da tabela 9, para o  $\emptyset$ , tem-se  $s = 27$  resultando  $\mu_s = 27,67$  e  $\sigma_s = 2,67$  com  $|z| = 0,2494$ .

Para ambas as variáveis  $|z| < z_{\alpha/2}$ , a hipótese nula  $H_0$  não pode ser rejeitada, ou seja, não há evidências suficientes para garantir a rejeição de que as seqüências não sejam aleatórias.

Calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste observadas resultando num valor igual a 0,1701 ou 17,01 % para  $|z| = 1,3718$  e 0,8030 ou 80,30 % para  $|z| = 0,2494$ , indicando que as seqüências de ambas variáveis distribuem-se de forma aleatória.

## 1.2.2.4 Teste da proporção de sinais

Esse teste baseia-se na proporção de valores abaixo e acima da média, através da classificação de cada uma das observações por um critério dicotômico, atribuindo-se sinais, “-” para valores inferiores à média e “+” para valores superiores à média, sendo n igual o número total de sinais e x igual ao número de ocorrências do sinal menos freqüente.

Convertendo a estatística de teste x na estatística de teste z, tem-se

$$z = ((x + 0,5) - (n / 2)) / \sqrt{n / 2}$$

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : as proporções de sinais são iguais

$H_1$ : as proporções de sinais não são iguais

rejeitando-se  $H_0$  se  $|z| > z_{\alpha/2}$  para um teste bilateral. Para um teste com  $\alpha = 5\%$  a região de rejeição inclui todos os valores de z iguais a, ou mais extremos que +/- 1,96.

A tabela 8 e 9 apresenta as seqüências dicotômicas para as observações do % de CaO e  $\emptyset$ .

Tabela 8 – Seqüências dicotômicas para o % de CaO

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CaO	48,6830	48,4573	53,4089	49,8606	55,9022	52,3453	46,0292	52,6738	56,5097	53,5244	47,6843	49,0481	49,7313	49,7524
+/-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
% CaO	47,8837	44,8367	51,4015	53,0658	48,6960	51,7454	47,1484	41,5318	50,4169	46,3832	48,2819	50,2689	50,9238	46,4357
+/-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
% CaO	41,1735	42,2385	47,2520	50,2185	50,6302	52,7931	48,5473	49,3599	44,4927	49,3050	45,9207	44,9922	47,1049	50,8583
+/-	-	-	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+

Da tabela 8, tem-se  $n = 42$  e  $x = 20$ , resultando o valor para estatística  $|z| = 0,1543$ .



Tabela 9 – Sequências dicotômicas para o  $\emptyset$ 

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\emptyset$	35,67	29,88	26,97	28,88	26,24	32,38	32,03	30,68	28,78	30,83	28,08	25,64	34,44	36,51
+/-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$\emptyset$	28,64	34,52	32,28	27,46	33,66	28,49	35,11	40,24	30,42	37,25	32,64	31,07	35,51	32,30
+/-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
$\emptyset$	36,33	39,31	39,10	37,71	35,43	31,85	32,53	30,57	39,09	30,44	28,48	41,65	30,24	29,55
+/-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-

Da tabela 9, tem-se  $n = 42$  e  $x = 17$ , resultando o valor para estatística  $|z| = 1,0801$ .

Para ambas as variáveis  $|z| < z_{\alpha/2}$ , a hipótese nula  $H_0$  não pode ser rejeitada, ou seja, não há evidência suficiente para garantir a rejeição de que a proporção de observações abaixo e acima da média sejam iguais.

Calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste observadas resultando num valor igual a 0,8774 ou 87,74 % para  $|z| = 0,1543$  e 0,2801 ou 28,01 % para  $|z| = 1,0801$ , indicando que os dados de ambas variáveis distribuem-se de forma proporcional abaixo e acima da média.

### 1.2.3 Normalidade das observações

Os testes empregados para verificar a distribuição normal das observações têm por objetivo direcionar o pesquisador a saber qual o tipo de teste será utilizado, se um teste paramétrico ou não paramétrico. Os testes paramétricos aplicam-se a amostras aleatórias extraídas de populações com distribuição normal com variâncias iguais ou muito próximas, além de exigirem que as medidas sejam feitas em escalas numéricas intervalares, suscetíveis de tratamento matemático. Estes testes são, em geral, os de maior potência, podendo ser aplicados mesmo quando ocorram pequenos desvios de normalidade ou da variância entre as amostras. Já os testes não-paramétricos não especificam condições sobre os parâmetros da população da qual se extraiu a amostra (RODRIGUES, 2006)

NANNI (1981) relata que como existe a tendência na prática de supor que a maioria dos dados obtidos experimentalmente seguem a distribuição normal e como esta suposição deve ser verdadeira para uma interpretação adequada das “provas de significância” e para a estimativa de “intervalos de confiança”, é imprescindível o uso de métodos gráficos ou analíticos para verificar esta hipótese de normalidade, sendo, às vezes, necessário fazer

várias provas para decidir se a distribuição é ou não é normal, podendo a conclusão ser baseada no estudo simultâneo destes métodos.

No caso do uso de métodos analíticos para se chegar a uma decisão objetiva sobre se uma hipótese particular é confirmada por um conjunto de dados, deve-se dispor de um processo objetivo que permita rejeitar ou aceitar essa hipótese. Dá-se ênfase a objetividade porque uma das exigências do método científico é a que deve-se chegar a conclusões científicas por métodos que sejam públicos e que possam ser repetidos por outros pesquisadores competentes (SIEGEL, 1975).

#### 1.2.3.1 Descrição gráfica das variáveis

Apesar de que o agrupamento de dados acarretar alguma perda de informação, organizou-se os dados de cada variável em estudo através de uma distribuição de frequência que é um agrupamento de dados em classes, exibindo o número ou percentagem de observações em cada classe.

Uma distribuição de frequência pode ser representada graficamente pelo histograma, pelo polígono de frequência e pelo polígono de frequência acumulada (Ogiva de Galton).

O histograma é formado por um conjunto de retângulos justapostos, cujas bases se localizam sobre o eixo horizontal, de tal modo que seus pontos médios coincidam com os pontos médios dos intervalos de classe.

O polígono de frequência é um gráfico em linha, sendo as frequências marcadas sobre perpendiculares ao eixo horizontal, levantada pelos pontos médios dos intervalos de classe.

O polígono de frequência acumulada é traçado marcando-se as frequências acumuladas sobre perpendiculares ao eixo horizontal, levantadas nos pontos correspondentes aos limites inferiores dos intervalos de classe.

As distribuições de frequência para as variáveis em estudo são apresentadas conforme tabelas 10 e 11 e a partir delas traçou-se os histogramas, os polígonos de frequência relativa e acumulada conforme figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

Tabela 10 – Distribuição de frequência para o % de CaO

Intervalo	Ponto	Freqüên	Freqüên	Freqüên	Freqüên	Freqüên	Freqüên
li	ls	médio	cia	acumulada	relativa	relativa	relativa
						acumulada	normalizada
							acumulada normalizada
36,53	39,03	37,78	0	0	0,00%	0,00%	0,13%
39,03	41,53	40,28	1	1	2,38%	2,38%	1,11%
41,53	44,03	42,78	2	3	4,76%	7,14%	5,65%
44,03	46,53	45,28	7	10	16,67%	23,81%	16,58%
46,53	49,03	47,78	10	20	23,81%	47,62%	28,02%
49,03	51,53	50,28	13	33	30,95%	78,57%	27,30%
51,53	54,03	52,78	7	40	16,67%	95,24%	15,33%
54,03	56,53	55,28	2	42	4,76%	100,00%	4,96%
56,53	59,03	57,78	0	42	0,00%	100,00%	0,92%

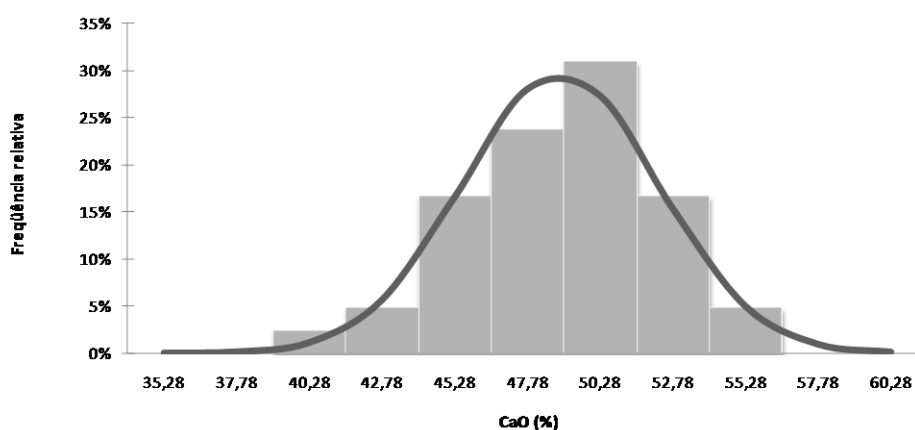


Figura 3 – Histograma para o % de CaO

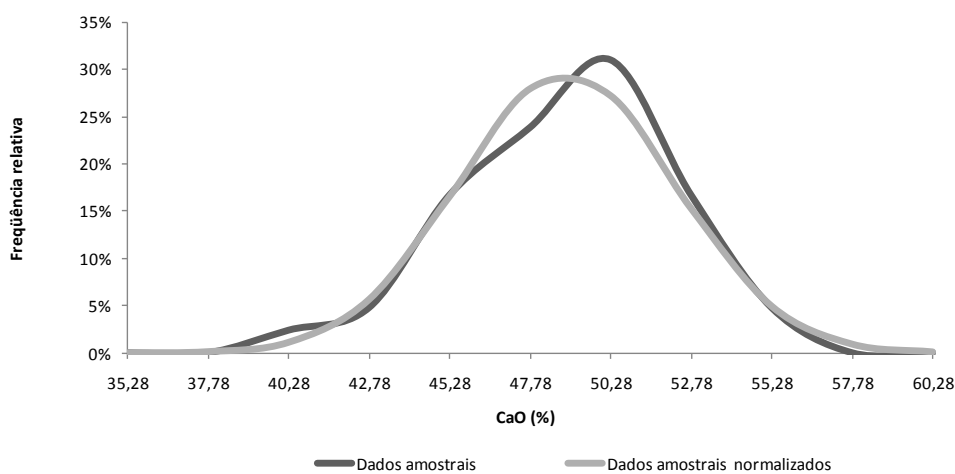


Figura 4 – Polígono de frequência relativa x polígono de frequência normalizada para o % de CaO

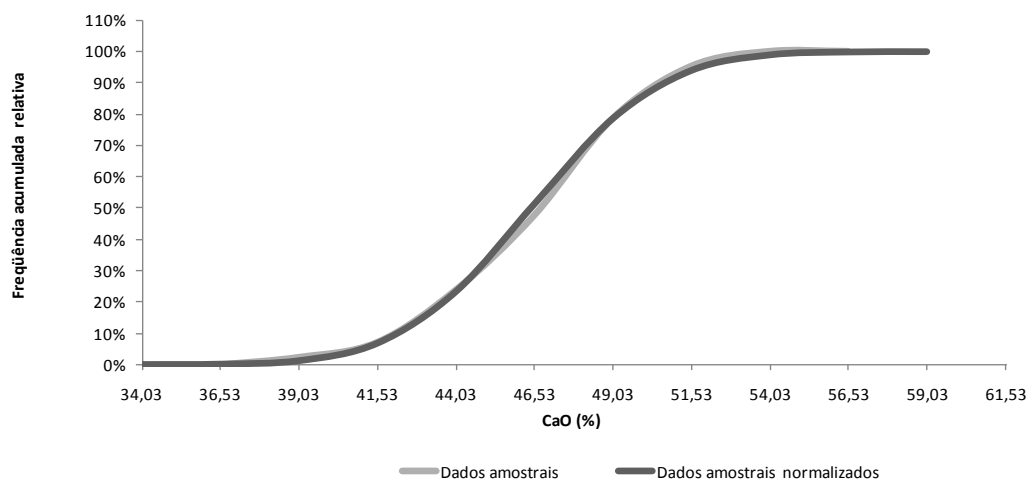


Figura 5 – Polígono de frequência relativa acumulada x polígono de frequência relativa acumulada normalizada para o % de CaO

Tabela 11 – Distribuição de frequência para o Ø

Intervalo li	Intervalo ls	Ponto médio	Freqüên cia	Freqüên cia acumulada	Freqüên cia relativa	Freqüên cia relativa acumulada	Freqüên cia relativa normalizada	Freqüên cia relativa acumulada normalizada
20,46	23,40	21,93	0	0	0,00%	0,00%	1,23%	1,23%
23,40	26,34	24,87	2	2	4,76%	4,76%	5,34%	6,57%
26,34	29,28	27,81	8	10	19,05%	23,81%	14,55%	21,11%
29,28	32,22	30,75	11	21	26,19%	50,00%	24,83%	45,94%
32,22	35,16	33,69	9	30	21,43%	71,43%	26,54%	72,49%
35,16	38,10	36,63	7	37	16,67%	88,10%	17,78%	90,26%
38,10	41,04	39,57	4	41	9,52%	97,62%	7,46%	97,72%
41,04	43,98	42,51	1	42	2,38%	100,00%	1,96%	99,68%
43,98	46,92	45,45	0	42	0,00%	100,00%	0,32%	100,00%

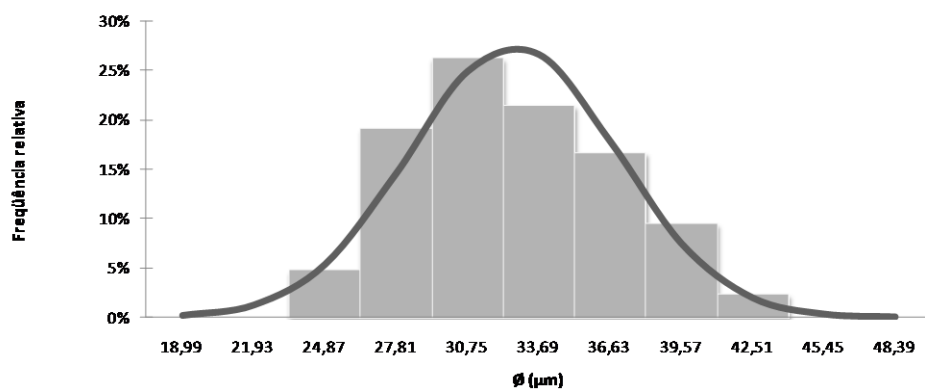


Figura 6 – Histograma para o  $\varnothing$

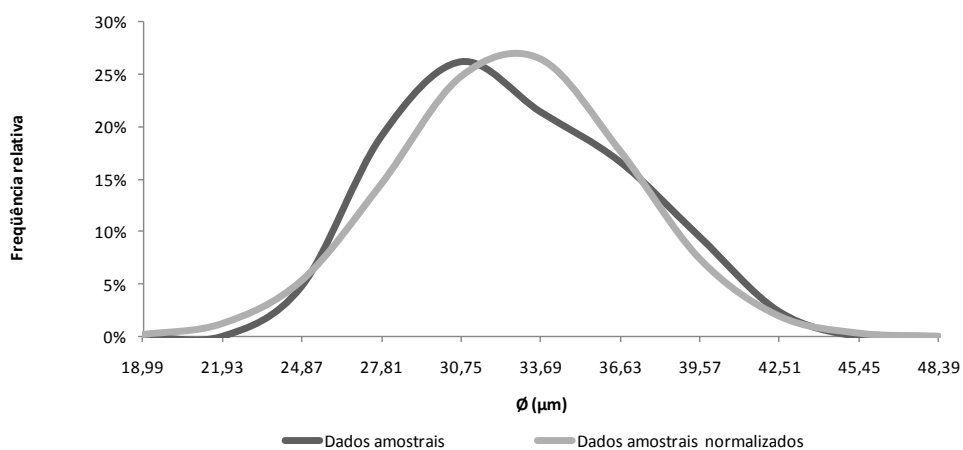


Figura 7 – Polígono de freqüência relativa x polígono de freqüência normalizada para o  $\varnothing$

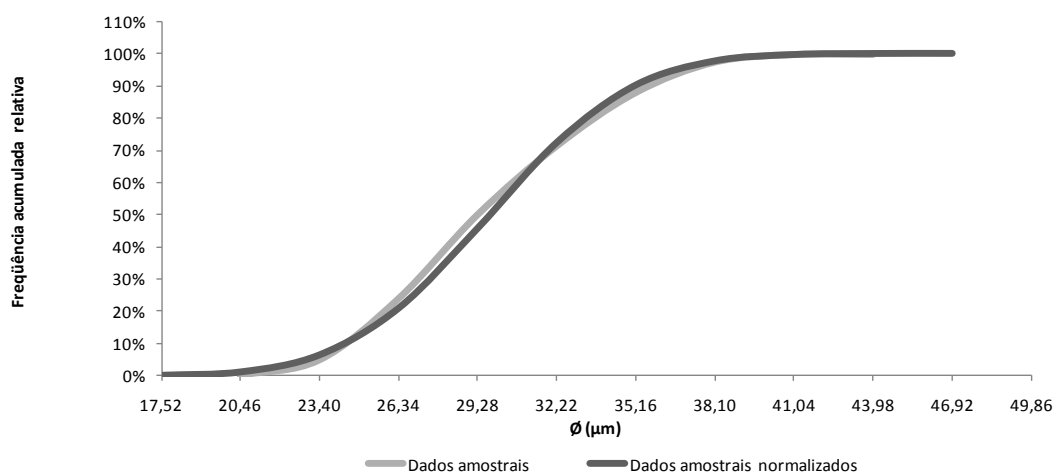


Figura 8 – Polígono de frequência relativa acumulada x polígono de frequência relativa acumulada normalizada para o Ø

Pelas formas apresentadas pelos histogramas verifica-se uma tendência a normalidade das variáveis o que pode ser melhor observado pela comparação dos polígonos de frequência dos dados amostrais em comparação aos polígonos de frequência com base em dados normalizados, validando a suposição de normalidade dos dados amostrais.

### 1.2.3.2 Gráfico de probabilidade normal

MONTGOMERY & RUNGER (2007) e WERKEMA (1995) apresentam um método gráfico para verificar se os dados amostrais são adequadamente descritos por uma distribuição normal.

Arranja-se as  $n$  observações  $x_i$  da amostra em ordem crescente e para cada observação calcula-se o escore padronizado  $z_i$ , que deve satisfazer a expressão

$$(i - 0,5) / n = P(z < z_i) = \Phi(z_i)$$

Constrói-se o gráfico de probabilidade normal, representando no eixo horizontal os valores  $x_i$  e no eixo vertical os valores  $z_i$ . Se os pontos do gráfico estiverem localizados, aproximadamente ao longo de uma linha reta, considera-se que a suposição de normalidade é válida, devendo-se enfatizar os valores centrais do gráfico e não os extremos.

Sendo a visualização da aproximação dos pontos por uma linha reta subjetiva, calcula-se o valor do coeficiente de correlação linear de Pearson e se for obtido um valor próximo de 1, considera-se que a suposição de normalidade é válida.

A tabela 12 e 13 apresenta os dados para o traçado dos gráficos, representados pelas figuras 9 e 10, e o cálculo dos coeficientes de correlação linear.

Tabela 12 – Dados para traçado do gráfico e cálculo do coef. correl. linear para o % CaO

$i$	$x_i$	$(i - 0,5) / n$	$z_i$
1	41,1735	0,012	-2,26
2	41,5318	0,036	-1,80
.	.	.	.
.	.	.	.
20	48,6960	0,464	-0,09
21	49,0481	0,488	-0,03
.	.	.	.
.	.	.	.
41	55,9022	0,964	1,80
42	56,5097	0,988	2,26

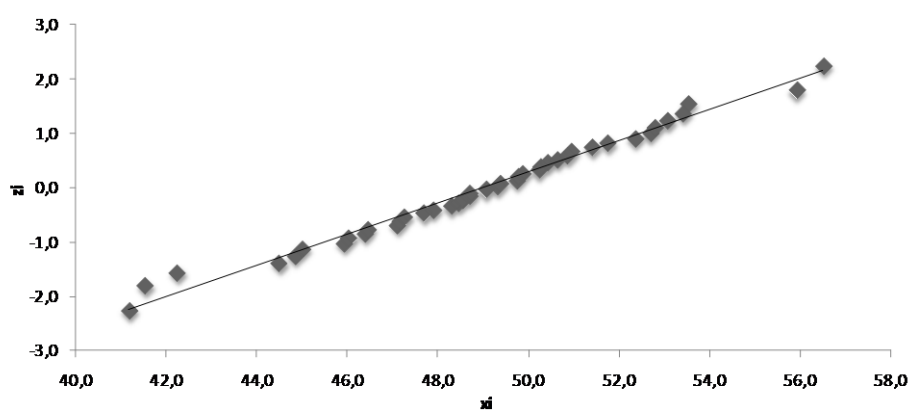


Figura 9 – Gráfico de probabilidade normal do % de CaO

Tabela 13 – Dados para traçado do gráfico e cálculo do coef. correl. linear para o  $\emptyset$

$i$	$x_i$	$(i - 0,5) / n$	$z_i$
1	25,64	0,012	-2,26
2	26,24	0,036	-1,80
.	.	.	.
.	.	.	.
20	31,85	0,464	-0,09
21	32,03	0,488	-0,03
.	.	.	.
.	.	.	.
41	40,24	0,964	1,80
42	41,65	0,988	2,26

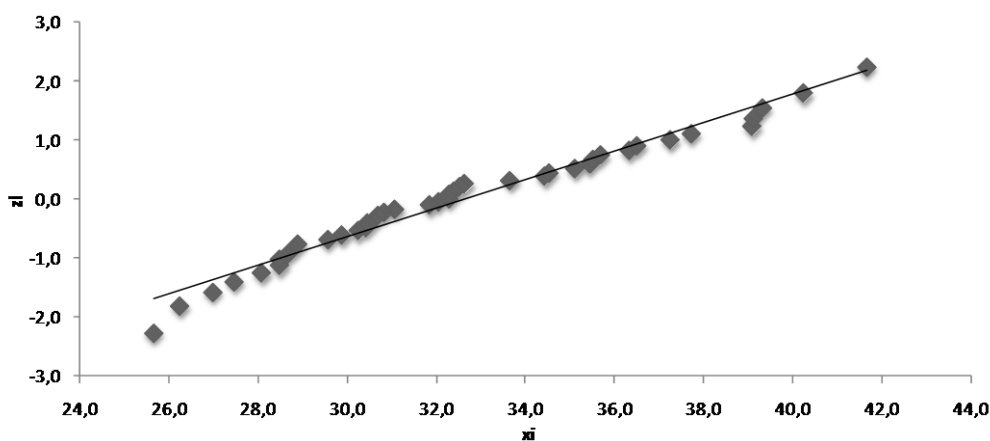


Figura 10 – Gráfico de probabilidade normal do  $\emptyset$

Analisando os gráficos percebe-se que os pontos centrais localizam-se, aproximadamente, ao longo de uma reta. Para confirmar esta indicação, calculou-se o coeficiente de correlação linear de Pearson, obtendo-se o valor de  $r$  para os dados do % de CaO de 0,993 e o valor de  $r$  para os dados do  $\emptyset$  de 0,986, valores estes bastante próximos de 1, validando a suposição de normalidade para as variáveis consideradas na amostra.

### 1.2.3.3 Teste de Jarque – Bera

O teste de Jarque - Bera baseia-se na assimetria e curtose de uma distribuição, mais especificamente, nos coeficientes de assimetria e curtose de uma distribuição.



SPIEGEL (1977) define assimetria como o grau de desvio, ou afastamento da simetria, de uma distribuição. As distribuições alongadas a direita são ditas que tem assimetria positiva. Se for o inverso que ocorre, alongadas a esquerda, tem assimetria negativa. Já a curtose, é definida como o grau de achatamento de uma distribuição, sendo o termo médio de comparação dado pela distribuição normal. A distribuição normal, quanto ao seu achatamento, é denominada mesocúrtica. As distribuições mais achatadas que a normal são ditas platicúrticas e as menos achatadas são ditas leptocúrticas.

Uma medida importante de assimetria é a que utiliza o quociente do terceiro momento centrado na média pelo cubo do desvio-padrão, que resulta em uma medida adimensional, definida como coeficiente de assimetria A.

Como uma medida de curtose, pode-se utilizar o quociente do quarto momento centrado na média pelo quadrado da variância, que resulta em uma medida adimensional, definida como coeficiente de curtose C.

Sob a hipótese de normalidade, o valor do coeficiente de assimetria é zero e o valor do coeficiente de curtose é três. Tais coeficientes serão estimados respectivamente pelos estimadores amostrais A e C calculados por:

$$A = [\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^3 / n] / s^3$$

$$C = [\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^4 / n] / (s^2)^2$$

A estatística de Jarque Bera segue a distribuição Qui-quadrado com dois graus de liberdade e é dada por:

$$JB = n [(A^2 / 6) + (C - 3)^2 / 24]$$

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : normalidade na distribuição dos dados amostrais

$H_1$ : não-normalidade na distribuição dos dados amostrais

Rejeita-se a normalidade a favor da não-normalidade quando o valor da estatística calculado for maior que 5,99 considerando-se um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%. Quando a assimetria e a curtose são grandes, a curva em forma de sino que caracteriza a distribuição

normal fica muito irregular e a estatística terá um valor maior que 5,99. Isso então indica a presença de não-normalidade na distribuição dos dados.

Calculou-se a estatística JB para as variáveis conforme os dados das tabelas 14 e 15.

Tabela 14 – Dados para JB do % de CaO

<b>i</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b>A</b>	<b>C</b>
1	48,6830	-0,001	0,000
2	48,4573	-0,004	0,001
.	.	.	.
.	.	.	.
21	47,1484	-0,150	0,080
22	41,5318	-9,965	21,445
.	.	.	.
.	.	.	.
41	47,1049	-0,161	0,087
42	50,8583	0,157	0,085

Tabela 15 – Dados para JB do  $\emptyset$

<b>i</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b>A</b>	<b>C</b>
1	35,67	0,433	0,328
2	29,88	-0,296	0,198
.	.	.	.
.	.	.	.
21	35,11	0,237	0,147
22	40,24	6,644	12,490
.	.	.	.
.	.	.	.
41	30,24	-0,193	0,112
42	29,55	-0,418	0,313

Calculando-se as estatísticas obtém-se  $JB = 0,2783$  e  $2,1845$  respectivamente para o % de CaO e o  $\emptyset$ .

Como os valores calculados  $JB = 0,2783$  e  $2,1845$ , são menores que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 5,99$ , para o nível de significância de 5 % e  $v = 2$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $JB = 0,2783$  e  $2,1845$  resultando em  $0,8701$  ou  $87,01\%$  e  $0,3355$  ou  $33,55\%$  respectivamente. Sendo os p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

#### 1.2.3.4 Teste de Kolmogorov – Smirnov

Este teste baseia-se na diferença máxima absoluta entre a distribuição teórica do modelo assumido  $F(x_i)$  e a função distribuição empírica  $G(x_i)$  associada à amostra (DUAN, 2003).

A estatística de teste é dada por:

$$D_{\text{máx.}} = \text{máx.} ( D^+, D^- )$$

onde

$$D^+ = \text{máx.} | i/n - F(x_i) |$$

e

$$D^- = \text{máx.} | F(x_i) - ( i - 1 ) / n |$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : A característica em estudo da população segue a distribuição normal.

$H_1$ : A característica em estudo da população não segue a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $D_{\text{máx.}}$  calculada com um valor crítico  $D_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $D_{\text{máx.}} > D_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $D_{\text{máx.}}$  das variáveis são apresentados conforme as tabela 16 e 17.

Tabela 16 – Dados para  $D_{\text{máx.}}$  do % de CaO

$i$	$x_i$	$z_i$	$F(x_i)$	$i/n$	$(i - 1)/n$	$D^+$	$D^-$
1	41,1735	-2,2554	0,01206	0,02381	0,00000	0,01175	0,01206
2	41,5318	-2,1520	0,01570	0,04762	0,02381	0,03192	0,00811
.	.	.	.	.	.	.	.
21	49,0481	0,0172	0,50686	0,50000	0,47619	0,00686	0,03067
22	49,3050	0,0913	0,53639	0,52381	0,50000	0,01258	0,03639
.	.	.	.	.	.	.	.
41	55,9022	1,9952	0,97699	0,97619	0,95238	0,00080	0,02461
42	56,5097	2,1706	0,98502	1,00000	0,97619	0,01498	0,00883

Tabela 17 – Dados para  $D_{\text{máx.}}$  do  $\emptyset$ 

$i$	$x_i$	$z_i$	$F(x_i)$	$i/n$	$(i - 1)/n$	$D^+$	$D^-$
1	25,6400	-1,7090	0,04372	0,02381	0,00000	0,01991	0,04372
2	26,2400	-1,5615	0,05920	0,04762	0,02381	0,01158	0,03539
.	.	.	.	.	.	.	.
21	32,0300	-0,1382	0,44502	0,50000	0,47619	0,05498	0,03117
22	32,2800	-0,0768	0,46940	0,52381	0,50000	0,05441	0,03060
.	.	.	.	.	.	.	.
41	40,2400	1,8799	0,96994	0,97619	0,95238	0,00625	0,01756
42	41,6500	2,2265	0,98701	1,00000	0,97619	0,01299	0,01082

Calculando-se os  $D_{\text{máx.}}$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,0621 e 0,1144 respectivamente.

Os valores calculados  $D_{\text{máx.}}$  são menores que o valor  $D_{\text{crít.}} = 0,1356$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

#### 1.2.3.5 Teste de Cramér - von Mises

Esse teste baseia-se na medida da divergência integrada entre a função distribuição empírica da amostra e a distribuição teórica do modelo assumido (THADEWALD & BUNING, 2004)

A estatística do teste é dada por

$$W^2 = \sum_{i=1}^n [ F(x_i) - (i - 0,5) / n ]^2 + 1 / 12n$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : A característica em estudo da população segue a distribuição normal.

$H_1$ : A característica em estudo da população não segue a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $W^2$  calculada com um valor crítico  $W^2_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $W^2 > W^2_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $W^2$  das variáveis são apresentados conforme as tabelas 18 e 19.

Tabela 18 – Dados para  $W^2$  do % de CaO

i	$x_i$	$z_i$	$F(x_i)$	$(i - 0,5)/n$	$(F(x_i) - (i - 0,5)/n)^2$	$1/12n$
1	41,1735	-2,2554	0,01206	0,01190	0,00000	0,00198
2	41,5318	-2,1520	0,01570	0,03571	0,00040	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
21	49,0481	0,0172	0,50686	0,48810	0,00035	-
22	49,3050	0,0913	0,53639	0,51190	0,00060	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
41	55,9022	1,9952	0,97699	0,96429	0,00016	-
42	56,5097	2,1706	0,98502	0,98810	0,00001	-

Tabela 19 – Dados para  $W^2$  do  $\emptyset$

i	$x_i$	$z_i$	$F(x_i)$	$(i - 0,5)/n$	$(F(x_i) - (i - 0,5)/n)^2$	$1/12n$
1	25,64	-1,7090	0,04372	0,01190	0,00101	0,00198
2	26,24	-1,5615	0,05920	0,03571	0,00055	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
21	32,03	-0,1382	0,44502	0,48810	0,00186	-
22	32,28	-0,0768	0,46940	0,51190	0,00181	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
41	40,24	1,8799	0,96994	0,96429	0,00003	-
42	41,65	2,2265	0,98701	0,98810	0,00000	-

Calculando-se os  $W^2$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,0239 e 0,0796 respectivamente.

Os valores calculados  $W^2$  são menores que o valor  $W_{\text{crít.}} = 0,1245$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

### 1.2.3.6 Teste de Anderson – Darling

Este teste baseia-se na diferença quadrática integrada de todas as distancias entre a função distribuição empírica da amostra e a distribuição teórica do modelo assumido (CHEN et al, 2004)

A estatística do teste é dada por

$$AD^2 = -n - 1/n \sum_{i=1}^n (2i - 1) (\ln F(x_i) + \ln (1 - F(x_{(n+1-i)})))$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : A característica em estudo da população segue a distribuição normal.

$H_1$ : A característica em estudo da população não segue a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $AD^2$  calculada com um valor crítico  $AD^2_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $AD^2 > AD^2_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $AD^2$  das variáveis são apresentados conforme as tabela 20 e 21.

Tabela 20 – Dados para  $AD^2$  do % de CaO

i	$x_i$	$F(x_i)$	$\ln F(x_i)$	$(2i - 1)$	$x_{(n+1-i)}$	$(1 - F(x_{(n+1-i)}))$	$\ln (1 - F(x_{(n+1-i)}))$	$(2i - 1) (\ln F(x_i) + \ln (1 - F(x_{(n+1-i)})))$
1	41,1735	0,01206	-4,41824	1,00	56,5097	0,01498	-4,20091	-8,61915
2	41,5318	0,01570	-4,15406	3,00	55,9022	0,02301	-3,77192	-23,77793
...	...	...	...	...	...	...	...	...
21	49,0481	0,50686	-0,67952	41,00	49,3050	0,46361	-0,76871	-59,37727
22	49,3050	0,53639	-0,62290	43,00	49,0481	0,49314	-0,70697	-57,18404
...	...	...	...	...	...	...	...	...
41	55,9022	0,97699	-0,02328	81,00	41,5318	0,98430	-0,01583	-3,16725
42	56,5097	0,98502	-0,01510	83,00	41,1735	0,98794	-0,01213	-2,25959

Tabela 21 – Dados para AD<sup>2</sup> do Ø

i	x <sub>i</sub>	F(x <sub>i</sub> )	Ln F(x <sub>i</sub> )	(2i - 1)	x <sub>(n+1-i)</sub>	(1 - F(x <sub>(n+1-i)</sub> ))	Ln (1 - F(x <sub>(n+1-i)</sub> ))	(2i - 1) (Ln F(x <sub>i</sub> ) + Ln (1 - F(x <sub>(n+1-i)</sub> )))
1	25,64	0,04372	-3,12985	1,00	41,6500	0,01299	-4,34358	-7,47343
2	26,24	0,05920	-2,82683	3,00	40,2400	0,03006	-3,50456	-18,99415
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
21	32,03	0,44502	-0,80963	41,00	32,2800	0,53060	-0,63374	-59,17798
22	32,28	0,46940	-0,75631	43,00	32,0300	0,55498	-0,58883	-57,84101
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
41	40,24	0,96994	-0,03052	81,00	26,2400	0,94080	-0,06103	-7,41526
42	41,65	0,98701	-0,01308	83,00	25,6400	0,95628	-0,04471	-4,79610

Calculando-se as estatísticas AD<sup>2</sup> para o % de CaO e o Ø obtém-se os valores 0,1957 e 0,4648 respectivamente.

Os valores calculados AD<sup>2</sup> são menores que o valor AD<sub>crít.</sub> = 0,7273 para um nível de significância de 5 % e n = 42. Desta forma, a hipótese H<sub>1</sub> é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

#### 1.2.3.7 Teste de Kuiper

A estatística de teste é dada por:

$$V = D^+ + D^-$$

onde

$$D^+ = \sup. ( i/n - F(x_i) )$$

e

$$D^- = \sup. ( F(x_i) - ( i - 1 ) / n )$$

com as hipóteses a serem testadas

H<sub>0</sub>: A característica em estudo da população segue a distribuição normal.

H<sub>1</sub>: A característica em estudo da população não segue a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística V calculada com um valor crítico V<sub>crít.</sub> em função de α e n. Se V. > V<sub>crít.</sub> rejeita-se H<sub>0</sub>.

Os dados para o cálculo de V das variáveis são apresentados conforme as tabela 22 e 23.

Tabela 22 – Dados para V do % de CaO

i	$x_i$	$z_i$	$F(x_i)$	$F_n(x_i)$	$F_n(x_{i-1})$	$D^+$	$D^-$
1	41,174	-2,255	0,0121	0,0238	0,0000	0,0118	0,0121
2	41,532	-2,152	0,0157	0,0476	0,0238	0,0319	-0,0081
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
21	49,048	0,017	0,5069	0,5000	0,4762	-0,0069	0,0307
22	49,305	0,091	0,5364	0,5238	0,5000	-0,0126	0,0364
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
41	55,902	1,995	0,9770	0,9762	0,9524	-0,0008	0,0246
42	56,510	2,171	0,9850	1,0000	0,9762	0,0150	0,0088

Tabela 23 – Dados para V do  $\emptyset$

i	$x_i$	$z_i$	$F(x_i)$	$F_n(x_i)$	$F_n(x_{i-1})$	$D^+$	$D^-$
1	25,64	-1,709	0,0437	0,0238	0,0000	-0,0199	0,0437
2	26,24	-1,562	0,0592	0,0476	0,0238	-0,0116	0,0354
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
21	32,03	-0,138	0,4450	0,5000	0,4762	0,0550	-0,0312
22	32,28	-0,077	0,4694	0,5238	0,5000	0,0544	-0,0306
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
41	40,24	1,880	0,9699	0,9762	0,9524	0,0063	0,0176
42	41,65	2,227	0,9870	1,0000	0,9762	0,0130	0,0108

Calculando-se as estatísticas V para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,1122 e 0,1783 respectivamente.

Os valores calculados V são menores que o valor  $V_{\text{crít.}} = 0,2237$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

#### 1.2.3.8 Teste de Lilliefors

A estatística de teste é dada por:

$$D = \sup. ( D )$$



onde

$$D = | p_n(< z_i) - p(z_i) |$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : A característica em estudo da população segue a distribuição normal.

$H_1$ : A característica em estudo da população não segue a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística D calculada com um valor crítico  $D_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e n. Se  $D. > D_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de D das variáveis são apresentados conforme as tabela 24 e 25.

Tabela 24 – Dados para D do % de CaO

<b>i</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b><math>z_i</math></b>	<b><math>p_n(&lt; z_i)</math></b>	<b><math>p(z_i)</math></b>	<b>D</b>
1	41,1735	-2,26	0,0238	0,0121	0,0118
2	41,5318	-2,15	0,0476	0,0157	0,0319
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	49,0481	0,02	0,5000	0,5069	0,0069
22	49,305	0,09	0,5238	0,5364	0,0126
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	55,9022	2,00	0,9762	0,9770	0,0008
42	56,5097	2,17	1,0000	0,9850	0,0150

Tabela 25 – Dados para D do  $\emptyset$ 

i	$x_i$	$z_i$	$p_n(< z_i)$	$p(z_i)$	D
1	25,64	-1,71	0,0238	0,0437	0,0199
2	26,24	-1,56	0,0476	0,0592	0,0116
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	32,03	-0,14	0,5000	0,4450	0,0550
22	32,28	-0,08	0,5238	0,4694	0,0544
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	40,24	1,88	0,9762	0,9699	0,0063
42	41,65	2,23	1,0000	0,9870	0,0130

Calculando-se as estatísticas D para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,0502 e 0,1144 respectivamente.

Os valores calculados D são menores que o valor  $D_{\text{crít.}} = 0,1367$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

### 1.2.3.9 Teste de Shapiro – Wilk

A estatística de teste é dada por

$$W = b^2 / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

onde

$$b = \sum_{i=1}^k a_{n-i+1} (x_{n-i+1} - x_i)$$

com  $k = n/2$  se  $n$  é par e  $k = (n - 1)/2$  se  $n$  é ímpar e  $a_{n-i+1}$  é tabelado desprezando-se a observação mediana caso  $n$  seja ímpar.

As hipóteses a serem testadas são

$H_0$ : A característica em estudo da população segue a distribuição normal.

$H_1$ : A característica em estudo da população não segue a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística W calculada com um valor crítico  $W_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $W < W_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $W$  das variáveis são apresentados conforme as tabelas 26 e 27, sendo os valores  $a_{n-i+1}$  obtidos da tabela IX de HAHN & SHAPIRO (1967).

Tabela 26 – Dados para  $W$  do % de CaO

$i$	$x_i$	$x_{n-i+1}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$a_{n-i+1}$	$a_{n-i+1}(x_{n-i+1} - x_i)$
1	41,1735	56,5097	61,0742	0,3917	6,00719
2	41,5318	55,9022	55,6024	0,2701	3,88145
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	49,0481	49,3050	0,0036	0,1020	0,38953
22	49,3050	49,0481	0,1002	0,0909	0,33723
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	55,9022	41,5318	47,7992	0,0136	0,00903
42	56,5097	41,1735	56,5684	0,0045	0,00116

Tabela 27 – Dados para  $W$  do  $\emptyset$

$i$	$x_i$	$x_{n-i+1}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$a_{n-i+1}$	$a_{n-i+1}(x_{n-i+1} - x_i)$
1	25,64	41,6500	48,3356	0,3917	6,27112
2	26,24	40,2400	40,3527	0,2701	3,78140
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	32,03	32,2800	0,3163	0,1020	0,60792
22	32,28	32,0300	0,0976	0,0909	0,50450
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	40,24	26,2400	58,4861	0,0136	0,00612
42	41,65	25,6400	82,0405	0,0045	0,00113

Calculando-se as estatísticas  $W$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtêm-se os valores 0,9850 e 0,9670 respectivamente.

Os valores calculados  $W$  são maiores que o valor  $W_{\text{crít.}} = 0,9420$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os dados amostrais seguem a distribuição normal.

### 1.2.3.10 Teste do Qui – quadrado

O teste de ajustamento do Qui-quadrado é um teste que se baseia na comparação da distribuição dos dados da amostra com a distribuição teórica à qual se supõe pertencer à amostra, ou seja, tem por finalidade comparar se as frequências observadas na amostra estão próximas das frequências esperadas para a distribuição normal.

Se as frequências esperadas não diferirem estatisticamente das frequências observadas, pode-se inferir que a característica em estudo da população tem distribuição normal.

As hipóteses a serem testadas são:

$H_0$ : As frequências observadas não diferem das frequências esperadas em relação à distribuição normal, ou seja, a variável em estudo da população tem distribuição normal

$H_1$ : As frequências observadas diferem das frequências esperadas em relação à distribuição normal, ou seja, a variável em estudo da população não tem distribuição normal

A estatística de teste é dada por:

$$\chi^2_{\text{calc.}} = \sum_{i=1}^k (f_o - f_e)^2 / f_e$$

onde

k: número de classes da distribuição de frequência

$f_o$ : frequência observada

$f_e$ : frequência esperada

Calculado o valor da estatística, compara-se o mesmo ao valor  $\chi^2_{\text{crít.}}$  a um nível de significância  $\alpha$  pré-estabelecido e  $v = k - p - 1$  graus de liberdade, onde p é o número de parâmetros estimados. Se o valor calculado for menor que o  $\chi^2_{\text{crít.}}$ , aceita-se a hipótese nula ao nível de significância considerado e v graus de liberdade.

Com as distribuições de frequência calcula-se a estatística  $\chi^2_{\text{calc.}}$  para as variáveis conforme os dados das tabelas 28 e 29.

Tabela 28 – Dados para  $\chi^2$  calc. do % de CaO

$l_i$	$l_s$	$p_m$	$f_o$	$z_i$	$z_s$	$p(z_s) - p(z_i)$	$f_e$
36,53	39,03	37,78	0	-	-2,9339	0,0017	0,0703
39,03	41,53	40,28	1	-2,9339	-2,1916	0,0125	0,5263
41,53	44,03	42,78	2	-2,1916	-1,4493	0,0594	2,4958
44,03	46,53	45,28	7	-1,4493	-0,7070	0,1662	6,9789
46,53	49,03	47,78	10	-0,7070	0,0353	0,2743	11,5209
49,03	51,53	50,28	13	0,0353	0,7777	0,2675	11,2358
51,53	54,03	52,78	7	0,7777	1,5200	0,1541	6,4733
54,03	56,53	55,28	2	1,5200	2,2623	0,0524	2,2015
56,53	59,03	57,78	0	2,2623	+	0,0118	0,4972

Tabela 29 – Dados para  $\chi^2$  calc. do  $\emptyset$ 

$l_i$	$l_s$	$p_m$	$f_o$	$z_i$	$z_s$	$p(z_s) - p(z_i)$	$f_e$
20,46	23,40	21,93	0	-	-2,1496	0,0158	0,6633
23,40	26,34	24,87	2	-2,1496	-1,4656	0,0556	2,3344
26,34	29,28	27,81	8	-1,4656	-0,7817	0,1458	6,1248
29,28	32,22	30,75	11	-0,7817	-0,0977	0,2439	10,2429
32,22	35,16	33,69	9	-0,0977	0,5863	0,2601	10,9228
35,16	38,10	36,63	7	0,5863	1,2702	0,1768	7,4276
38,10	41,04	39,57	4	1,2702	1,9542	0,0767	3,2199
41,04	43,98	42,51	1	1,9542	2,6381	0,0212	0,8892
43,98	46,92	45,45	0	2,6381	+	0,0042	0,1751

COCHRAN (1954), recomenda que as classes sejam agrupadas quando a frequência esperada  $f_e$  for menor que 1. Desta forma, as distribuições de frequência esperadas foram ajustadas resultando  $k = 6$ .

Calculando-se as estatísticas obtém-se  $\chi^2_{\text{calc.}} = 0,70$  e  $1,44$  respectivamente para o % de CaO e o  $\emptyset$ .

Para  $k = 6$  e  $p = 2$  resulta em  $v = 3$ , e considerando-se um nível de significância  $\alpha = 5\%$ , tem-se  $\chi^2_{\text{crít.}} = 7,81$ .

Como os valores calculados  $\chi^2_{\text{calc.}} = 0,70$  e  $1,44$ , são menores que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 7,81$ , para o nível de significância de  $5\%$  e  $v = 3$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as frequências observadas não diferem das frequências esperadas para a distribuição normal; conseqüentemente, tanto o % de CaO e o  $\emptyset$  na população seguem a distribuição normal.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $\chi^2_{\text{calc.}} = 0,70$  e  $1,44$  resultando em  $0,8722$  ou  $87,22\%$  e  $0,6951$  ou  $69,51\%$ . Sendo os p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

### 1.2.4 Estimação de parâmetros

Uma variável aleatória é caracterizada pela sua distribuição de probabilidade, que por sua vez, é descrita pelos seus parâmetros populacionais. No caso de uma distribuição normal, uma vez que a média  $\mu$  que representa o centro da distribuição e a variância  $\sigma^2$  que representa a dispersão da distribuição são conhecidos, a distribuição inteira esta caracterizada (BOX & HUNTER, 1978)

Geralmente os parâmetros populacionais não são conhecidos e a estimativa é realizada a partir dos dados gerados pelas observações de uma variável aleatória de uma amostra representativa extraída de uma população.

A estimação de parâmetros populacionais pode ser por ponto ou por intervalo de confiança. A estimação por ponto é um valor obtido a partir dos resultados de uma variável aleatória de uma amostra representativa de uma população, porem, a não ser pela necessidade de se determinar um valor aproximado do parâmetro para uso em uma expressão analítica, é um estimador insuficiente, pois a probabilidade da estimativa adotada vir a coincidir com o real valor do parâmetro é praticamente nula.

A insuficiência da estimação por ponto decorre do fato de não se ter conhecimento do tamanho do erro que pode-se estar cometendo ao estimar-se o parâmetro populacional de interesse, pelo valor fornecido pelo estimador, a partir da amostra extraída da população.

Dessa forma, é preferível a construção de um intervalo em torno da estimativa por ponto, de modo que esse intervalo contenha, com um nível de confiança conhecido, o verdadeiro valor do parâmetro de interesse, sendo que a extensão desse intervalo mede a precisão da estimação que é inversamente proporcional ao nível de confiança adotado.

LOPES (2003) coloca que a estimação de parâmetros por meio de intervalos de confiança é um refinamento da estimativa pontual.

Conforme a extensão do intervalo, existe uma probabilidade  $(1 - \alpha)$  de que o parâmetro populacional esteja contido nesse intervalo, sendo essa probabilidade  $(1 - \alpha)$  o nível de confiança e  $\alpha$  a probabilidade de erro, ou seja, a probabilidade de que o intervalo não contenha o verdadeiro parâmetro populacional.

Considerando-se que ao se coletar um grande número de amostras de tamanho  $n$  de uma população várias podem ser extraídas das extremidades da distribuição, gerando estimadores significativamente afastados do verdadeiro valor do parâmetro populacional, a interpretação do intervalo de confiança é que, a partir dessas diversas amostras um grande número de intervalos diferentes for construído,  $(1 - \alpha)$  desses intervalos irá incluir o verdadeiro valor do parâmetro populacional, e  $\alpha$  dos intervalos de confiança estimados não conterá o verdadeiro parâmetro populacional.

Observa-se que o nível de confiança se aplica ao procedimento de construção dos intervalos, e não de um intervalo em particular. Sendo comum extrair-se apenas uma amostra aleatória da população e construir-se um único intervalo de confiança para o parâmetro de interesse, e não sabendo se esse intervalo contém ou não contém o verdadeiro valor do parâmetro, não é apropriado associar uma probabilidade a esse intervalo, mas sim, com uma confiança  $(1 - \alpha)$  afirmar que o parâmetro pertence ao intervalo construído.

#### 1.2.4.1 Intervalo de confiança da média

Sendo a população em estudo infinita, os diversos valores das amostras podem ser considerados valores de variáveis aleatórias independentes, com a mesma distribuição de probabilidade da população, e desta forma, com a mesma média  $\mu$  e a mesma variância  $\sigma^2$  da população.

Ao se extrair uma amostra de uma população e calcular a média amostral  $\bar{x}$  das observações obtidas, este valor de  $\bar{x}$  pode ser utilizado para estimar  $\mu$ . Sendo os valores das observações aleatórios, tem-se que qualquer valor calculado em função dos valores da amostra também será uma variável aleatória. Aos valores calculados em função dos valores amostrais denomina-se estatística, sendo essa não dependente de parâmetros desconhecidos.

Sendo uma estatística uma variável aleatória, ela possui sua própria distribuição, a qual descreverá o padrão de variação dos valores da estatística para diferentes amostras extraídas da população de interesse.

No caso da distribuição amostral de  $\bar{x}$ , se a população de onde foram extraídas as amostras for normal, a distribuição amostral de  $\bar{x}$  será também normal para qualquer tamanho de amostra, devido ao Teorema das Combinações Lineares, que afirma que uma variável

aleatória obtida pela combinação linear de variáveis aleatórias independentes tem também distribuição normal.

Se a distribuição da população não for normal, resulta do Teorema Central do Limite, que a distribuição amostral de  $\bar{x}$  será aproximadamente normal, pois o valor de  $\bar{x}$  resultará da soma de variáveis aleatórias independentes, independentemente da distribuição das variáveis individuais, sendo tal aproximação melhorada na medida que o tamanho  $n$  da amostra aumenta.

Ainda do Teorema Central do Limite, demonstra-se que para amostras aleatórias de tamanho  $n$  extraídas de uma população com média  $\mu$  e desvio-padrão  $\sigma$ , a média das médias amostrais  $\mu_{(\bar{x})}$  é igual a média dos valores individuais da população  $\mu$  e o desvio-padrão das médias amostrais  $\sigma_{(\bar{x})}$ , também referido como erro-padrão da média, é  $\sqrt{n}$  vezes menor que o desvio-padrão dos valores individuais da população  $\sigma$ .

Sendo a população infinita, o tamanho da amostra  $n$  das variáveis em estudo % de CaO e  $\emptyset$  maior que 30, aceitação da hipótese de aleatoriedade e independência e normalidade dos dados amostrais, e valendo-se dos teoremas das Combinações Lineares e Central do Limite, calcula-se a média amostral  $\bar{x}$ , e o valor do desvio-padrão  $\sigma$  da população, ainda que desconhecido, pode ser substituído por uma estimativa, no caso, o desvio-padrão amostral  $s$  e utilizar-se a expressão

$$\bar{x} - z_{\alpha/2} s / \sqrt{n} \leq \mu \leq \bar{x} + z_{\alpha/2} s / \sqrt{n}$$

para se obter o intervalo bilateral de confiança para  $\mu$ , onde o valor de  $z_{\alpha/2}$  é a abscissa da distribuição normal reduzida, tal que a área da extremidade a esquerda de  $-z_{\alpha/2}$  vale  $\alpha/2$  e a área a direita de  $+z_{\alpha/2}$  vale  $\alpha/2$ , de modo que a área entre os limites de confiança seja  $(1 - \alpha)$ .

Tem-se para o % de CaO,  $n = 42$ , média amostral  $\bar{x}$  igual a 48,9885 e desvio-padrão amostral  $s$  igual a 3,4651. Para um nível de confiança adotado de  $(1 - \alpha) = 0,95$  com um valor correspondente de  $\alpha/2 = 0,025$  obtém-se para  $z_{\alpha/2} = 1,9599$ . Calculando-se o intervalo tem-se

$$48,9885 - 1,9599 \cdot 3,4651 / \sqrt{42} \leq \mu \leq 48,9885 + 1,9599 \cdot 3,4651 / \sqrt{42}$$



que resulta em

$$47,9406 \leq \mu \leq 50,0364 (\%)$$

com uma probabilidade de  $(1 - \alpha)$  de a média amostral  $\bar{x}$  diferir da média populacional  $\mu$  por no máximo  $z_{\alpha/2} s / \sqrt{n} = 1,0479$ , que é o erro máximo de estimação e é igual a metade da amplitude do intervalo.

Da mesma forma para o  $\emptyset$ , tem-se  $n = 42$ , média amostral  $\bar{x}$  igual a 32,59 e desvio-padrão amostral  $s$  igual a 4,07. Para um nível de confiança adotado de  $(1 - \alpha) = 0,95$  com um valor correspondente de  $\alpha/2 = 0,025$  obtém-se para  $z_{\alpha/2} = 1,96$ . Calculando-se o intervalo tem-se

$$32,59 - 1,96 \cdot 4,07 / \sqrt{42} \leq \mu \leq 32,59 + 1,96 \cdot 4,07 / \sqrt{42}$$

que resulta em

$$31,36 \leq \mu \leq 33,82 (\mu\text{m})$$

com uma probabilidade de  $(1 - \alpha)$  de a média amostral  $\bar{x}$  diferir da média populacional  $\mu$  por no máximo  $z_{\alpha/2} s / \sqrt{n} = 1,23$ , que é o erro máximo de estimação e é igual a metade da amplitude do intervalo.

#### 1.2.4.2 Intervalo de confiança da variância

Para a construção de um intervalo de confiança para  $\sigma^2$  com uma metodologia similar a empregada em 1.2.5.1, é necessário que a população de onde extraímos as amostras tenha distribuição normal.

O estimador da variância populacional  $\sigma^2$  é a variância amostral  $s^2$  e a distribuição amostral da estatística  $s^2$ , variância de uma amostra extraída de uma população normalmente distribuída, se distribui conforme uma distribuição do tipo qui-quadrado com  $n - 1$  graus de liberdade expressa por

$$\chi^2_{n-1} = (n - 1) s^2 / \sigma^2$$

onde o intervalo de confiança  $(1 - \alpha)$  bilateral para a variância da população  $\sigma^2$  é dado por

$$(n - 1) s^2 / \chi^2_{\alpha/2, n-1} \leq \sigma^2 \leq (n - 1) s^2 / \chi^2_{1-\alpha/2, n-1}$$

e  $\chi^2_{\alpha/2, n-1}$  é a abscissa da distribuição qui-quadrado com  $n - 1$  graus de liberdade onde a área sob a curva a sua direita é  $\alpha/2$ , enquanto que  $\chi^2_{1-\alpha/2, n-1}$  é a abscissa onde a área sob a curva a sua esquerda é  $\alpha/2$ , sendo a probabilidade de uma variável com distribuição qui-quadrado assumir um valor entre  $\chi^2_{1-\alpha/2, n-1}$  e  $\chi^2_{\alpha/2, n-1}$  igual a  $(1 - \alpha)$ .

Para o % de CaO com  $n = 42$ , variância amostral  $s^2$  igual a 12,0068 e um nível de confiança adotado de  $(1 - \alpha) = 0,95$  com um valor correspondente de  $\alpha/2 = 0,025$  obtém-se para  $\chi^2_{\alpha/2, n-1} = 60,5606$  e  $\chi^2_{1-\alpha/2, n-1} = 25,2145$  Calculando-se o intervalo tem-se

$$(42 - 1) 12,0068 / 60,5606 \leq \sigma^2 \leq (42 - 1) 12,0068 / 25,2145$$

que resulta em

$$8,1287 \leq \sigma^2 \leq 19,5236$$

de imediato, extraindo-se a raiz quadrada dos termos tem-se o intervalo de confiança para  $\sigma$  igual a

$$2,8511 \leq \sigma \leq 4,4186 (\%)$$

Para grandes amostras,  $n \geq 30$ , a distribuição de  $s$  pode ser aproximada por uma distribuição normal com média  $\sigma$  e desvio-padrão  $\sigma / \sqrt{2 (n - 1)}$  com a construção de um intervalo de confiança para  $\sigma$  usando a expressão

$$s / (1 + (z_{\alpha/2} / \sqrt{2 (n - 1)})) \leq \sigma \leq s / (1 - (z_{\alpha/2} / \sqrt{2 (n - 1)}))$$

Para um mesmo nível de confiança adotado de  $(1 - \alpha) = 0,95$  com um valor correspondente de  $\alpha/2 = 0,025$  e  $z_{\alpha/2} = 1,9599$  e o desvio-padrão amostral  $s$  igual a 3,4651, calculando-se o intervalo tem-se

$$3,4651 / (1 + (1,9599 / \sqrt{2 (42 - 1)})) \leq \sigma \leq 3,4651 / (1 - (1,9599 / \sqrt{2 (42 - 1)}))$$

resultando em

$$2,8486 \leq \sigma \leq 4,4222 (\%)$$

semelhante ao intervalo de  $\sigma$  anteriormente calculado.

Para o  $\emptyset$  com  $n = 42$ , variância amostral  $s^2$  igual a 16,55 e um nível de confiança adotado de  $(1 - \alpha) = 0,95$  com um valor correspondente de  $\alpha/2 = 0,025$  obtém-se para  $\chi^2_{\alpha/2, n-1} = 60,56$  e  $\chi^2_{1-\alpha/2, n-1} = 25,21$  Calculando-se o intervalo tem-se

$$(42 - 1) 16,55 / 60,56 \leq \sigma^2 \leq (42 - 1) 16,55 / 25,21$$

que resulta em

$$11,20 \leq \sigma^2 \leq 26,92$$

de imediato, extraindo-se a raiz quadrada dos termos tem-se o intervalo de confiança para  $\sigma$  igual a

$$3,35 \leq \sigma \leq 5,19 (\mu\text{m})$$

Da mesma forma, considerando-se ser  $n \geq 30$ , a distribuição de ser aproximada por uma distribuição normal e mesmo nível de confiança adotado de  $(1 - \alpha) = 0,95$ , calculando-se o intervalo tem-se

$$4,07 / (1 + (1,96 / \sqrt{2} (42 - 1))) \leq \sigma \leq 4,07 / (1 - (1,96 / \sqrt{2} (42 - 1)))$$

resultando em

$$3,35 \leq \sigma \leq 5,19 (\mu\text{m})$$

semelhante ao intervalo de  $\sigma$  anteriormente calculado.

### 1.2.5 Correlação entre CaO e $\emptyset$

Marcando-se, em um sistema coordenado cartesiano ortogonal, os pares ordenados  $x_i$  e  $y_i$  que representam as variáveis em estudo, obtém-se uma nuvem de pontos que denomina-se diagrama de dispersão. Esse diagrama nos fornece uma idéia subjetiva, da correlação existente, conforme a figura 11.

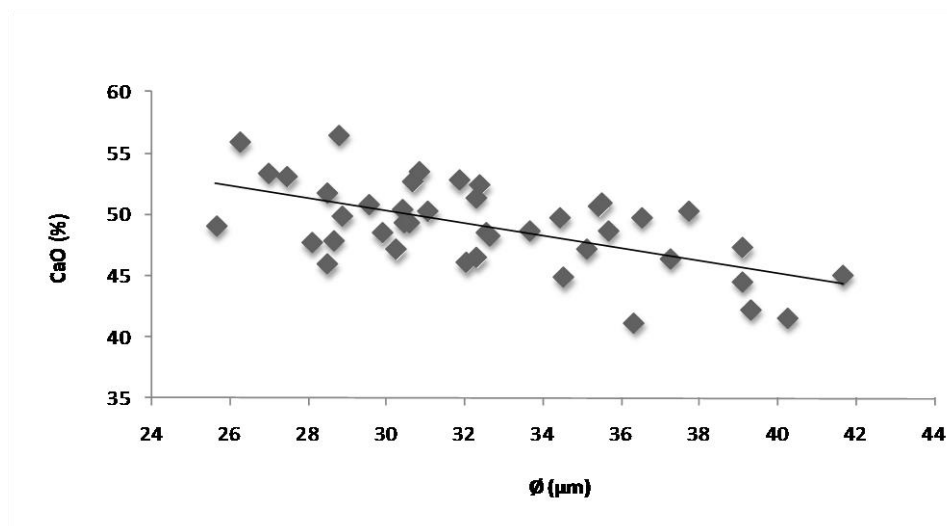


Figura 11 – Diagrama de dispersão CaO x Ø

Da análise do diagrama de dispersão, observa-se que para maiores valores do % de CaO, a tendência é observarem-se menores valores de diâmetros, e vice-versa, indicando, por essa forma qualitativa de análise, uma relação linear negativa.

Apesar do diagrama de dispersão indicar uma relação linear, é necessário utilizar métodos de cálculo que permitam obter um número que quantifique o grau dessa relação.

O coeficiente de correlação  $r$  é a medida da relação que pode existir entre duas variáveis aleatórias, não sendo afetado pela escolha de X ou Y, ou seja, permutando-se todos os valores de X e Y,  $r$  permanecerá inalterado.

RODRIGUES (2006) coloca que o coeficiente de correlação  $r$  pode ser usado para dados normais utilizando-se a correlação de Pearson e para dados não normais através da correlação de Spearman.

Já estando definido que os dados experimentais possuem distribuição normal, calculou-se o coeficiente de correlação  $r$  utilizando-se o método de Pearson.

#### 1.2.5.1. Correlação de Pearson

O coeficiente de correlação de Pearson é utilizado quando desejamos verificar a existência de associação linear entre duas variáveis quantitativas, X e Y, e é obtido dividindo-se a covariância de X e Y pelo produto dos respectivos desvios-padrão de ambas as variáveis, isto é:

$$\rho = \text{cor}(X, Y) = \text{cov}(X, Y) / \sigma_x \sigma_y$$

Para uma amostra de tamanho  $n$ , em que para cada indivíduo  $i$  ( $i = 1, n$ ) observa-se os pares de valores  $(x_i, y_i)$ , o coeficiente de correlação linear entre  $x$  e  $y$  é calculado por:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2)(\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2)}}$$

sendo  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  as médias amostrais dos  $x_i$ 's e  $y_i$ 's, respectivamente.

A tabela 28 apresenta os dados para o cálculo do coeficiente de correlação de Pearson.

Tabela 28 – Dados para o cálculo do coeficiente de correlação de Pearson

n	CaO (x)	Ø (y)	x - $\bar{x}$	y - $\bar{y}$	(x - $\bar{x}$ ) (y - $\bar{y}$ )	(x - $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	(y - $\bar{y}$ ) <sup>2</sup>
1	48,6830	35,67	-0,3055	3,08	-0,9402	0,09	9,47
2	48,4573	29,88	-0,5312	-2,71	1,4408	0,28	7,36
.	.	.	.	.	.	.	.
21	47,1484	35,11	-1,8401	2,52	-4,6327	3,39	6,34
22	41,5318	40,24	-7,4567	7,65	-57,0260	55,60	58,49
.	.	.	.	.	.	.	.
41	47,1049	30,24	-1,8836	-2,35	4,4309	3,55	5,53
42	50,8583	29,55	1,8698	-3,04	-5,6886	3,50	9,26

O cálculo do coeficiente de correlação fornece um valor  $r = -0,6005$ , confirmando a relação linear negativa entre as variáveis % de CaO e Ø observada no gráfico da figura 11.

#### 1.2.5.2 Teste de hipótese para o coeficiente de correlação

Deseja-se testar se a associação linear entre as variáveis consideradas são estatisticamente diferentes de zero, bem como concluir a respeito desta associação não somente para a amostra em estudo, mas também para a população da qual a referida amostra foi extraída. Sendo o valor de  $r$  calculado com base nos  $n$  elementos de uma amostra aleatória, este representa apenas uma estimativa do verdadeiro coeficiente de correlação populacional  $\rho$ .

A hipótese da existência de uma relação entre as variáveis pode ser formulada usando-se:

$H_0: \rho = 0$  (A correlação não é significativa)

$H_1: \rho \neq 0$  (A correlação é significativa)

Este teste pode ser feito através da estatística

$$t = r / \sqrt{((1 - r^2) / (n - 2))}$$

a qual, sob  $H_0$ , tem distribuição t - Student com  $(n - 2)$  graus de liberdade gl, sendo n o tamanho amostral e r o coeficiente de correlação linear entre as variáveis. Calculado o valor dessa estatística, comparamos o mesmo ao valor  $t_{\text{crít.}}$  a um nível de significância  $\alpha$  pré-estabelecido. Se o valor calculado for maior que o  $t_{\text{crít.}}$ , rejeita-se a hipótese nula ao nível de significância considerado.

Rejeição da hipótese nula indica que a correlação linear observada na amostra é estatisticamente diferente de zero e que essa correlação pode ser inferida para a população da qual a mesma foi retirada.

O valor em módulo da estatística t calculada para o coeficiente de correlação  $r = -0,6005$  e  $gl = 40$  é igual a 4,7493.

Para  $n = 42$  e  $n - 2$  graus de liberdade para um teste bicaudal com um nível de significância  $\alpha = 5 \%$ , tem-se um  $t_{\text{crít.}} = t_{\alpha/2, n - 2} = 2,0211$  onde pode-se constatar que o valor de t calculado para o coeficiente r é maior que o valor de  $t_{\text{crít.}}$ .

Conclui-se que para o valor do coeficiente de correlação calculado rejeita-se a hipótese nula  $H_0$ , indicando a existência de um relacionamento linear entre as variáveis, para o nível de significância considerado.

Procurando verificar a força da evidência contra a hipótese nula, calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor da estatística de teste observada resultando num valor igual a 0,00002623 ou 0,002623 % para  $t = 4,7493$ .

O p-valor é muito próximo de zero. Para um nível de significância de 5 %, pode-se afirmar que as variáveis % de CaO e diâmetro médio são correlacionadas, ou seja, não se pode rejeitar  $H_1$ .

Pelo observado, pode-se enunciar que teores maiores de CaO, tendem a ter diâmetros médios menores.

SANTOS (2007) propõe uma classificação, ainda que subjetiva, onde em função do coeficiente de correlação calculado pode-se determinar de forma qualitativa a intensidade da correlação existente entre as variáveis, conforme apresentado na tabela 29.

Tabela 29 – Classificação da intensidade da correlação

<b>Coeficiente de Correlação</b>	<b>Correlação</b>
$r = 1$	perfeita positiva
$0,8 \leq r < 1$	forte positiva
$0,5 \leq r < 0,8$	moderada positiva
$0,1 \leq r < 0,5$	fraca positiva
$0 < r < 0,1$	ínfima positiva
0	nula
$-0,1 < r < 0$	ínfima negativa
$-0,5 < r \leq -0,1$	fraca negativa
$-0,8 < r \leq -0,5$	moderada negativa
$-1 < r \leq -0,8$	forte negativa
$r = -1$	perfeita negativa

Pela tabela 29 temos uma correlação entre o % de CaO e  $\emptyset$  moderada negativa pelo coeficiente de Pearson calculado.

Embora o valor do coeficiente de correlação apresente-se estatisticamente significativo, pode não implicar qualquer relação de causa e efeito, mas simplesmente a tendência que as variáveis em estudo apresentam quanto a sua variação conjunta.

### 1.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA – DIAS DA SEMANA X SEMANA

Até o presente momento, o estudo estatístico realizado procurou investigar, principalmente, como os dados amostrais das características de interesse da população se comportavam quanto à aleatoriedade e independência e a forma da distribuição de probabilidade, podendo-se afirmar, após os vários testes realizados, que os dados se comportam de forma aleatória e independente e as características em estudo na população seguem a distribuição normal.

Considerando-se as 42 parcelas de cinza coletadas durante as 6 semanas e durante os 7 dias da semana pode-se considerar cada dia em cada semana como uma amostra

constituída de 1 observação, ou seja, 42 amostras de tamanho  $n = 1$  cada, sendo que durante cada dia ao longo da semana ocorrem diversos fatores fixos e aleatórios e fatores cíclicos ou de rotina, rapidamente citados:

- Uma única caldeira;
- Dois abastecimentos de lenha por semana;
- Dois fornecedores;
- Um abastecimento na terça-feira por um fornecedor outro abastecimento na quinta-feira por outro fornecedor;
- Quatro produtores (manejo durante o corte, transporte, armazenamento, ...);
- Quatro regiões de produção diferentes (tipo de solo, adubação, insolação, ...)
- Só um tipo de lenha (Eucalipto);
- Três subespécies de Eucalipto diferentes;
- Cinco fomalheiros, que se revezam durante a semana (modus operandi);
- Lenha verde ou seca;
- Lenha molhada ou não molhada;
- Temperatura de combustão da lenha variável;
- Outros fatores não observados.

De cada parcela de cinza coletada, obteve-se uma única composição química, onde o % de CaO foi considerado como uma característica de interesse, e um único diâmetro médio, também considerado como uma característica de interesse, limitação esta em função dos custos financeiros para as análises.

O método estatístico que permite inferir sobre a produção de cinza, mais especificamente com relação ao % de CaO e o  $\sigma$  é a análise de variância. Procura-se, através desta ferramenta estatística, avaliar se as características de interesse em estudo sofrem alterações significativas ou não entre os dias da semana e entre as semanas, gerando desta



forma subsídios para uma tomada de decisão que é a de saber se as 42 amostras que representam os dias e as semanas podem ser misturadas, obtendo-se não só uma amostra composta e homogênea do ponto de vista da norma que trata da amostragem de resíduos sólidos (NBR 10007, 2004), mas também homogênea estatisticamente.

Algumas suposições implícitas básicas para a utilização do método é de que as populações de onde se extraiu as amostras possuam:

- distribuições normais;
- mesma variância  $\sigma^2$  (homocedasticidade);
- as amostras são aleatórias e mutuamente independentes.

Para um melhor entendimento do método uma terminologia básica é apresentada seguir:

- Unidade experimental: é a unidade básica para qual será feita a medida da variável de resposta, ou seja, a parcela de cinza coletada.
- Variável de resposta: resultado de interesse registrado após a realização de um ensaio, sendo no caso em estudo o % de CaO e o  $\emptyset$ ;
- Fator: são as variáveis que podem estar tendo influência sobre a variável de resposta. Aqui considera-se o dia da semana e a semana, com todas as influências já consideradas durante esse período, como os fatores que combinam e resumem todas elas.
- Nível de um fator: os diferentes modos de presença de um fator no estudo considerado. Para o fator dia, sete níveis, correspondendo aos sete dias da semana, para o fator semana, seis níveis, correspondendo as seis semanas de coleta de cinza.
- Tratamento: são as combinações específicas dos níveis de diferentes fatores. Por exemplo, o dia de sábado da segunda semana.

Em resumo, tem-se um experimento com dois fatores, sendo um fator o dia da semana, com sete níveis e o outro fator a semana, com seis níveis, onde a combinação de cada nível dia/semana corresponde a um tratamento, tendo-se então uma análise de variância para dois fatores sem repetições, onde:

$$x_{ij} = \mu + \tau_i + \beta_j + e_{ij}$$

$x_{ij}$  = é o valor da variável de resposta sob o  $i$ -ésimo nível do fator A e  $j$ -ésimo nível do fator B;

$\mu$  = é a média geral;

$\tau_i$  = é o efeito do  $i$ -ésimo nível do fator A – supondo-se os efeitos como variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com distribuição normal  $\tau_i \rightarrow N(0, \sigma^2)$  e independente da distribuição do erro  $e_{ij}$ ;

$\beta_j$  = é o efeito do  $j$ -ésimo nível do fator B – supondo-se os efeitos como variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com distribuição normal  $\beta_j \rightarrow N(0, \sigma^2)$  e independente da distribuição do erro  $e_{ij}$ ;

$e_{ij}$  = é o erro aleatório – supondo-se os erros como variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com distribuição normal  $e_{ij} \rightarrow N(0, \sigma^2)$  com  $\sigma^2$  não variando significativamente com os níveis.

Considerando-se que tem-se  $k$  amostras de tamanho  $n$ , a hipótese nula a ser testada é para o fator A:

$H_0$ : não há diferença significativa entre os níveis do fator A

contra a hipótese alternativa

$H_1$ : há diferença significativa entre os níveis do fator A

De forma similar para o fator B:

$H_0$ : não há diferença significativa entre os níveis do fator B

contra a hipótese alternativa

$H_1$ : há diferença significativa entre os níveis do fator B

Sendo  $n = 1$ , não sobram graus de liberdade para o cálculo do erro de forma independente, desta forma, a análise de variância sem repetições só deve ser utilizada quando é possível considerar que não existe interações entre os fatores incluídos no estudo.

Através de um teste, pode-se examinar, quando  $n = 1$ , se os dois fatores interagem segundo uma forma específica. Este teste assume que o termo de interação é do seguinte tipo:

$$(\tau\beta)_{ij} = \gamma\tau_i\beta_j$$

onde  $\gamma$  é uma constante desconhecida. Para realização do teste, deve-se particionar a soma de quadrados residual em um componente devido a não-aditividade ou interação (SQN), com um único grau de liberdade, e um segundo componente associado ao erro (SQErro), com  $(a - 1)(b - 1) - 1$  graus de liberdade. Estas somas de quadrados são expressas por:

$$SQN = [\sum_{ai=1} \sum_{bj=1} x_{ij} x_i x_j - x..(SQA + SQB + x^2../ab)]^2 / (ab (SQA) (SQB))$$

com 1 grau de liberdade e

$$SQErro = SQR - SQN$$

com  $(a - 1)(b - 1) - 1$  graus de liberdade.

Testa-se a presença de interação, calculando-se

$$F_0 = SQN / (SQErro / [(a - 1)(b - 1) - 1])$$

Se  $F_0 \geq F_{\alpha(1, (a - 1)(b - 1) - 1)}$ , a hipótese de ausência de interação deve ser rejeitada, ao nível de significância  $\alpha$ .

As tabelas 30 a 33 apresentam os dados e as respectivas análises estatísticas dos resultados obtidos para o % de CaO e  $\emptyset$  através da análise de variância, baseado na distribuição de Fischer, com um F tabelado para o nível de significância  $\alpha$  de 5%.

Tabela 30 – Dados dias x semanas para o % de CaO

<b>día da semana/semanas</b>	<b>1ª semana</b>	<b>2ª semana</b>	<b>3ª semana</b>	<b>4ª semana</b>	<b>5ª semana</b>	<b>6ª semana</b>
(1) domingo	48,68	52,67	47,88	41,53	41,17	49,36
(2) segunda-feira	48,46	56,51	44,84	50,42	42,24	44,49
(3) terça-feira	53,41	53,52	51,40	46,38	47,25	49,31
(4) quarta-feira	49,86	47,68	53,07	48,28	50,22	45,92
(5) quinta-feira	55,90	49,05	48,70	50,27	50,63	44,99
(6) sexta-feira	52,35	49,73	51,75	50,92	52,79	47,10
(7) sábado	46,03	49,75	47,15	46,44	48,55	50,86

Tabela 31 – Análise de variância para o % de CaO

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F calc	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
A (dia da semana)	72,68	6	12,11	1,13	2,43	não significativo
B (semana)	99,03	5	19,81	1,85	2,55	não significativo
não-aditividade	10,44	1	10,44	0,98	4,18	não significativo
ERRO	310,13	29	10,69	-	-	-
TOTAL	492,28	41	-	-	-	-

Procurando verificar a força da evidência contra a hipótese nula, calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas resultando num valor igual a 0,3685 ou 36,85 % para o fator A, 0,1339 ou 13,39 % para o fator B e 0,3313 ou 33,13 % para a não-aditividade entre os fatores.

Tabela 32 - Dados dias x semanas para o  $\emptyset$ 

dia da semana/semanas	1ª semana	2ª semana	3ª semana	4ª semana	5ª semana	6ª semana
(1) domingo	35,67	30,68	28,64	40,24	36,33	30,57
(2) segunda-feira	29,88	28,78	34,52	30,42	39,31	39,09
(3) terça-feira	26,97	30,83	32,28	37,25	39,10	30,44
(4) quarta-feira	28,88	28,08	27,46	32,64	37,71	28,48
(5) quinta-feira	26,24	25,64	33,66	31,07	35,43	41,65
(6) sexta-feira	32,38	34,44	28,49	35,51	31,85	30,24
(7) sábado	32,03	36,51	35,11	32,30	32,53	29,55

Tabela 33 – Análise de variância para o  $\emptyset$ 

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F calc	F crítico ( $\alpha = 5\%$ )	EFEITO
A (dia da semana)	42,42	6	7,07	0,45	2,43	não significativo
B (semana)	172,72	5	34,54	2,18	2,55	não significativo
não-aditividade	3,51	1	3,51	0,22	4,18	não significativo
ERRO	459,87	29	15,86	-	-	-
TOTAL	678,52	41	-	-	-	-

Da mesma forma, procurou-se verificar a força da evidência contra a hipótese nula, calculando-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste F observadas resultando num valor igual a 0,8419 ou 84,19 % para o fator A, 0,0841 ou 8,41 % para o fator B e 0,6418 ou 64,18 % para a não-aditividade entre os fatores.

Das análises de variância, para o nível de significância adotado  $\alpha$  de 5 %, conclui-se que para as variáveis em estudo, % de CaO e  $\emptyset$ , não há diferença estaticamente

significativa entre os dias da semana, entre as semanas, e não há evidência de interação entre os fatores.

#### 1.4 VERIFICAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DO MODELO DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA – ANÁLISE DE RESÍDUOS

A adequação do modelo estatístico associado à análise de variância deve ser avaliada por meio da análise de resíduos.

No modelo estatístico associado a análise de variância para dois fatores sem repetição, um resíduo é definido como:

$$e_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x}$$

isto é, o resíduo é a diferença entre uma observação e as médias das respostas para os tratamentos correspondentes somado a média global para todos os tratamentos.

A tabela 34 e 35 apresentam os resíduos para os tratamentos das variáveis em estudo.

Tabela 34 – Resíduos para o % de CaO

<b>dia da semana/semanas</b>	<b>1ª semana</b>	<b>2ª semana</b>	<b>3ª semana</b>	<b>4ª semana</b>	<b>5ª semana</b>	<b>6ª semana</b>
(1) domingo	0,12	3,50	0,73	-4,11	-4,27	4,03
(2) segunda-feira	-1,05	6,40	-3,25	3,83	-4,15	-1,78
(3) terça-feira	1,52	1,03	0,92	-2,59	-1,52	0,65
(4) quarta-feira	-0,99	-3,77	3,63	0,35	2,48	-1,70
(5) quinta-feira	4,30	-3,16	-1,49	1,59	2,15	-3,38
(6) sexta-feira	-0,11	-3,33	0,71	1,39	3,46	-2,11
(7) sábado	-3,78	-0,66	-1,25	-0,45	1,86	4,28

Tabela 35 – Resíduos para o  $\emptyset$ 

<b>día da semana/semanas</b>	1ª semana	2ª semana	3ª semana	4ª semana	5ª semana	6ª semana
(1) domingo	4,28	-1,12	-3,91	4,94	-0,80	-3,39
(2) segunda-feira	-1,49	-3,00	1,99	-4,86	2,20	5,16
(3) terça-feira	-3,54	-0,10	0,61	2,83	2,84	-2,64
(4) quarta-feira	0,64	-0,58	-1,94	0,49	3,72	-2,33
(5) quinta-feira	-3,74	-4,76	2,52	-2,82	-0,30	9,10
(6) sexta-feira	2,53	4,17	-2,52	1,75	-3,75	-2,18
(7) sábado	1,32	5,39	3,25	-2,32	-3,92	-3,72

### 1.4.1 Outliers

BOX (1978) coloca que a forma mais comum de discrepância nos resíduos ocorre quando um ou mais valores são muito maiores ou menores do que os outros, sendo a mais provável explicação o erro no registro do valor ou erro de cálculo.

#### 1.4.1.1 Teste de Grubbs

O teste de Grubbs, usa a estatística

$$G = \text{máx.} | x_i - \bar{x} | / s$$

onde

$x_i$ : é um resíduo

$\bar{x}$ : é a média dos resíduos

$s$ : é o desvio padrão dos resíduos

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : não há outliers nos resíduos

$H_1$ : existe pelo menos um outlier nos resíduos

Rejeita-se a hipótese  $H_0$ , com nível de significância  $\alpha$ , se  $G > G_{\text{crít}}$ . onde  $G_{\text{crít}}$ . é um valor dado por

$$G_{\text{crít.}} = \left( \frac{(n-1)}{\sqrt{n}} \right) \sqrt{\left( t^2(\alpha/n, n-2) / (n-2 + t^2(\alpha/n, n-2)) \right)}$$

As tabelas 36 e 37 apresentam os valores da estatística G calculada para os resíduos dos tratamentos das variáveis de interesse.

Tabela 36 – Valores de G para os resíduos de % de CaO

1ª	e	G	2ª	e	G	3ª	e	G	4ª	e	G	5ª	e	G	6ª	e	G
1	0,12	0,0421	1	3,50	1,2528	1	0,73	0,2625	1	-4,11	1,4709	1	-4,27	1,5280	1	4,03	1,4415
2	-1,05	0,3751	2	6,40	2,2881	2	-3,25	1,1637	2	3,83	1,3701	2	-4,15	1,4837	2	-1,78	0,6357
3	1,52	0,5419	3	1,03	0,3668	3	0,92	0,3303	3	-2,59	0,9261	3	-1,52	0,5445	3	0,65	0,2316
4	-0,99	0,3549	4	-3,77	1,3497	4	3,63	1,2976	4	0,35	0,1250	4	2,48	0,8886	4	-1,70	0,6066
5	4,30	1,5372	5	-3,16	1,1305	5	-1,49	0,5337	5	1,59	0,5670	5	2,15	0,7672	5	-3,38	1,2072
6	-0,11	0,0392	6	-3,33	1,1905	6	0,71	0,2525	6	1,39	0,4969	6	3,46	1,2364	6	-2,11	0,7560
7	-3,78	1,3519	7	-0,66	0,2369	7	-1,25	0,4455	7	-0,45	0,1621	7	1,86	0,6640	7	4,28	1,5324

Tabela 37 – Valores de G para os resíduos do Ø

1ª	e	G	2ª	e	G	3ª	e	G	4ª	e	G	5ª	e	G	6ª	e	G
1	4,28	1,2735	1	-1,12	0,3345	1	-3,91	1,1623	1	4,94	1,4694	1	-0,80	0,2389	1	-3,39	1,0072
2	-1,49	0,4424	2	-3,00	0,8932	2	1,99	0,5932	2	-4,86	1,4452	2	2,20	0,6540	2	5,16	1,5336
3	-3,54	1,0536	3	-0,10	0,0291	3	0,61	0,1812	3	2,83	0,8407	3	2,84	0,8458	3	-2,64	0,7851
4	0,64	0,1897	4	-0,58	0,1719	4	-1,94	0,5773	4	0,49	0,1447	4	3,72	1,1076	4	-2,33	0,6929
5	-3,74	1,1131	5	-4,76	1,4153	5	2,52	0,7494	5	-2,82	0,8399	5	-0,30	0,0882	5	9,10	2,7071
6	2,53	0,7519	6	4,17	1,2410	6	-2,52	0,7498	6	1,75	0,5195	6	-3,75	1,1144	6	-2,18	0,6482
7	1,32	0,3940	7	5,39	1,6029	7	3,25	0,9655	7	-2,32	0,6892	7	-3,92	1,1660	7	-3,72	1,1073

Para  $n = 42$  tem-se para  $G_{crít.} = 3,057$ . O máximo valor de G para o % de CaO foi de 2,2881, e para o Ø, 2,7071. Constata-se que nenhum valor de G calculado para os resíduos em estudo ultrapassou o valor de  $G_{crít.}$  considerando-se um nível de significância de 5 %.

Conclui-se que para todos os resíduos dos tratamentos a hipótese  $H_0$  não deve ser rejeitada, ou seja, não há resíduo que possa ser considerado outlier, para o nível de significância considerado.

#### 1.4.2 Aleatoriedade e independência dos resíduos

A validade da suposição de independência dos resíduos pode ser verificada através do gráfico dos resíduos contra a ordem de coleta das observações e através de métodos analíticos.

### 1.4.2.1 Gráfico dos resíduos contra a ordem de coleta das observações

Ao se plotar os resíduos contra a ordem de coleta das observações, esses estiverem situados, aproximadamente, em torno de uma faixa horizontal centrada em  $e_i = 0$ , será obtida uma indicação da validade da suposição de independência.

As figuras 12 e 13 apresentam os gráficos dos resíduos contra a ordem de coleta das observações para as variáveis % de CaO e  $\emptyset$ .

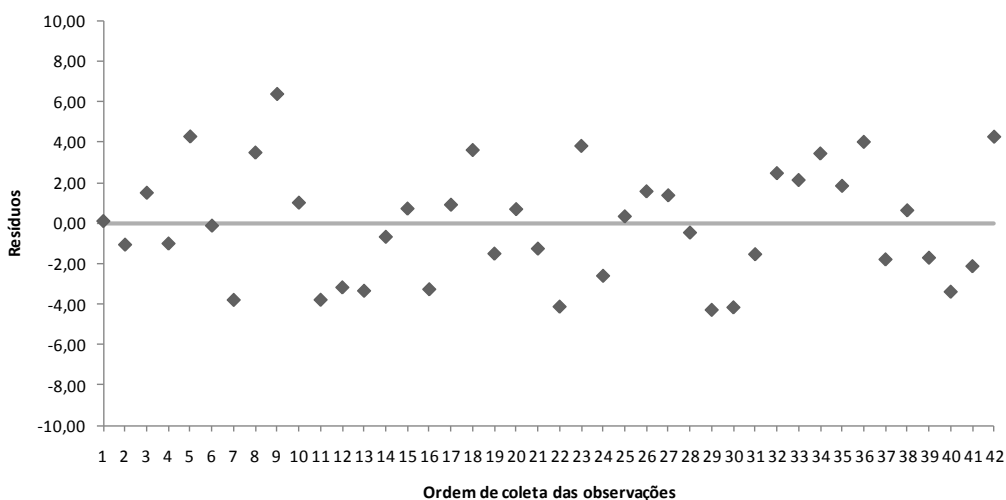


Figura12 – Resíduos x ordem de coleta das observações do % de CaO

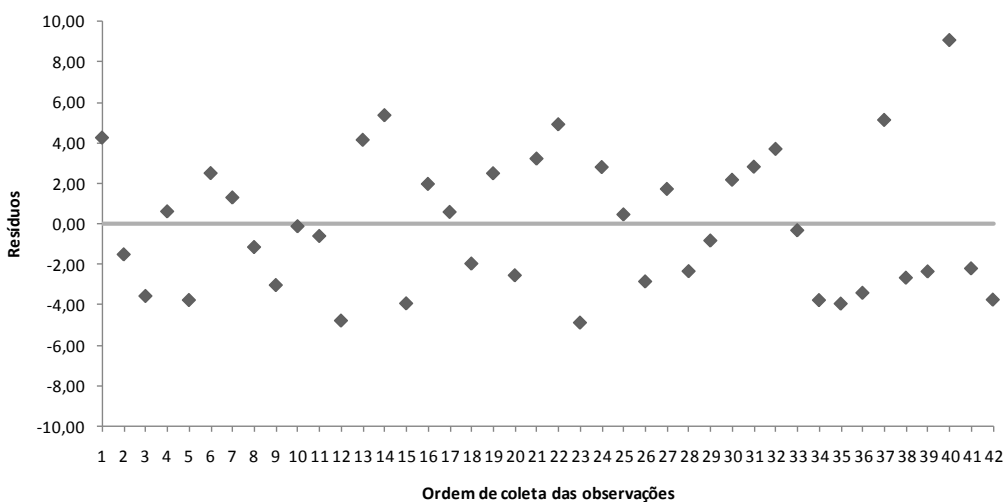


Figura 13 – Resíduos x ordem de coleta das observações do  $\emptyset$



Não se observa configurações especiais nos gráficos das figuras 12 e 13 sugerindo que não houve associação dos resíduos com a ordem de coleta das observações, indicando que a suposição de independência parece não ter sido violada.

#### 1.4.2.2 Teste de seqüências de Wald – Wolfowitz

Este teste se baseia no número de repetições em uma seqüência de dados.

Atribuindo-se sinais, “-“ para valores inferiores a  $e_{ij} = 0$ , e “+” para valores superiores a  $e_{ij} = 0$ , cria-se a correspondente sucessão de sinais com valores dicotômicos, possibilitando a contagem das seqüências.

Seja  $n_1$  igual o número de observações abaixo da média e  $n_2$  igual ao número de observações acima da média e  $r$  igual o número de seqüências. Sob a hipótese nula de que  $n_1$  e  $n_2$  estejam dispostas aleatoriamente, e sendo  $n_1$  ou  $n_2$  maiores que 20, uma boa aproximação da distribuição de  $r$  é dada pela distribuição normal com média

$$\mu_r = (2n_1n_2) / (n_1 + n_2) + 1$$

e variância

$$\sigma_r^2 = (2n_1n_2 (2n_1n_2 - n_1 - n_2)) / ((n_1 + n_2)^2 (n_1 + n_2 - 1))$$

Sendo a hipótese de aleatoriedade das seqüências podendo ser comprovada através de

$$z = (r - \mu_r) / \sigma_r$$

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : as seqüências são aleatórias

$H_1$ : as seqüências não são aleatórias

rejeitando-se  $H_0$  se  $|z| > z_{\alpha/2}$  para um teste bilateral. Para um teste com  $\alpha = 5\%$  a região de rejeição inclui todos os valores de  $z$  iguais a, ou mais extremos que  $\pm 1,96$ .

As tabelas 38 e 39 apresentam as seqüências dicotômicas para os resíduos do % de CaO e  $\emptyset$ .

Tabela 38 – Sequências dicotômicas para os resíduos do % de CaO

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CaO	0,12	-1,05	1,52	-0,99	4,30	-0,11	-3,78	3,50	6,40	1,03	-3,77	-3,16	-3,33	-0,66
+/-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
% CaO	0,73	-3,25	0,92	3,63	-1,49	0,71	-1,25	-4,11	3,83	-2,59	0,35	1,59	1,39	-0,45
+/-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
% CaO	-4,27	-4,15	-1,52	2,48	2,15	3,46	1,86	4,03	-1,78	0,65	-1,70	-3,38	-2,11	4,28
+/-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+

Sendo  $n_1$  igual o número de resíduos abaixo da média e  $n_2$  igual ao número de resíduos acima da média e  $r$  igual o número de seqüências, tem-se respectivamente 21,21 e 23 resultando  $\mu_r = 22,00$  e  $\sigma_r = 3,20$  com  $|z| = 0,3124$ .

Tabela 39 – Sequências dicotômicas para os resíduos do  $\emptyset$ 

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\emptyset$	4,28	-1,49	-3,54	0,64	-3,74	2,53	1,32	-1,12	-3,00	-0,10	-0,58	-4,76	4,17	5,39
+/-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$\emptyset$	-3,91	1,99	0,61	-1,94	2,52	-2,52	3,25	4,94	-4,86	2,83	0,49	-2,82	1,75	-2,32
+/-	-	+	+	-	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
$\emptyset$	-0,80	2,20	2,84	3,72	-0,30	-3,75	-3,92	-3,39	5,16	-2,64	-2,33	9,10	-2,18	-3,72
+/-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-

Da mesma forma para o  $\emptyset$ , tem-se  $n_1$ ,  $n_2$  e  $r$  respectivamente 23,19 e 24 resultando  $\mu_r = 21,81$  e  $\sigma_r = 3,17$  com  $|z| = 0,6908$ .

Como para ambas as variáveis  $|z| < z_{\alpha/2}$ , a hipótese nula  $H_0$  não pode ser rejeitada, pois não há evidência suficiente para garantir a rejeição de que as seqüências dos resíduos não sejam aleatórias.

Calculou-se a probabilidade de significância ou p-valor das estatísticas de teste observadas resultando num valor igual a 0,7547 ou 75,47 % para  $|z| = 0,3124$  e 0,4897 ou 48,97 % para  $|z| = 0,6908$ , comprovando-se a não rejeição da hipótese nula e indicando que as seqüências dos resíduos distribuem-se de forma aleatória.

### 1.4.3 Homocedasticidade dos resíduos

A validade da suposição de igualdade das variâncias dos resíduos pode ser verificada através do gráfico dos resíduos contra os níveis dos fatores e através de métodos analíticos.

#### 1.4.3.1 Gráfico dos resíduos contra os níveis dos fatores

Se o modelo está correto, os resíduos não devem ter relação com os níveis de nenhuma variável. Em particular, eles não devem ter relação com os níveis da própria resposta (MASUERO, 2007).

Para avaliar a validade da suposição de igualdade de variâncias, traçou-se os gráfico dos resíduos contra os níveis do fator A e contra os níveis do fator B apresentados nas figura 14, 15, 16 e 17.

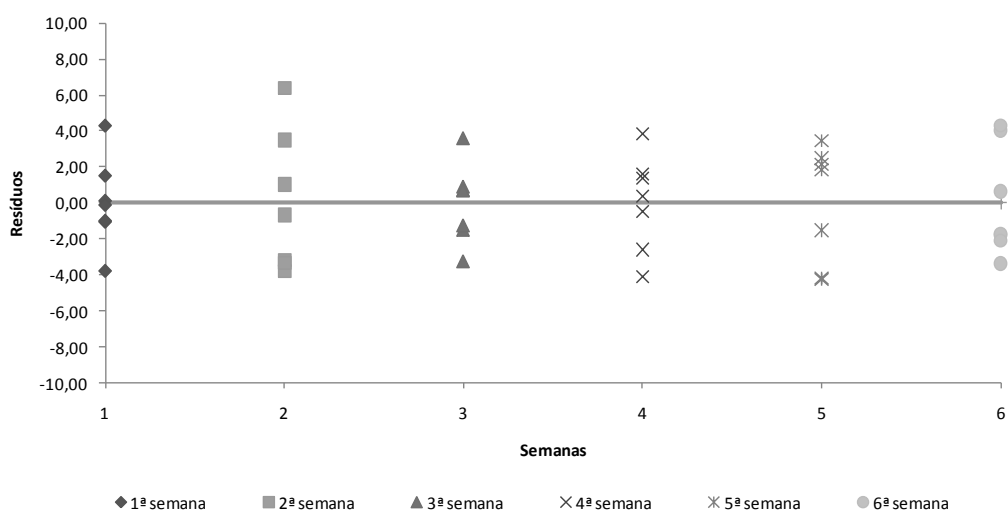


Figura 14 – Resíduos x semanas do % de CaO

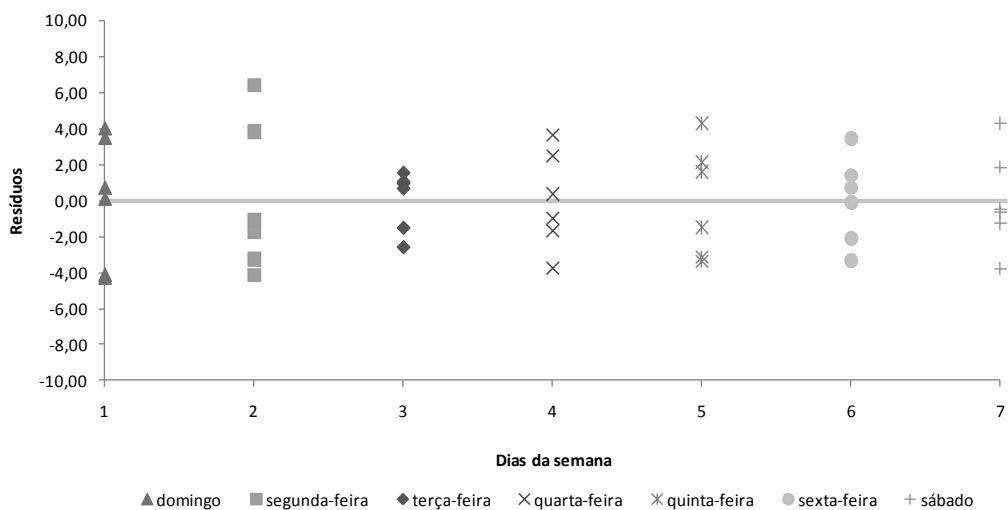


Figura 15 – Resíduos x dias da semana do % de CaO

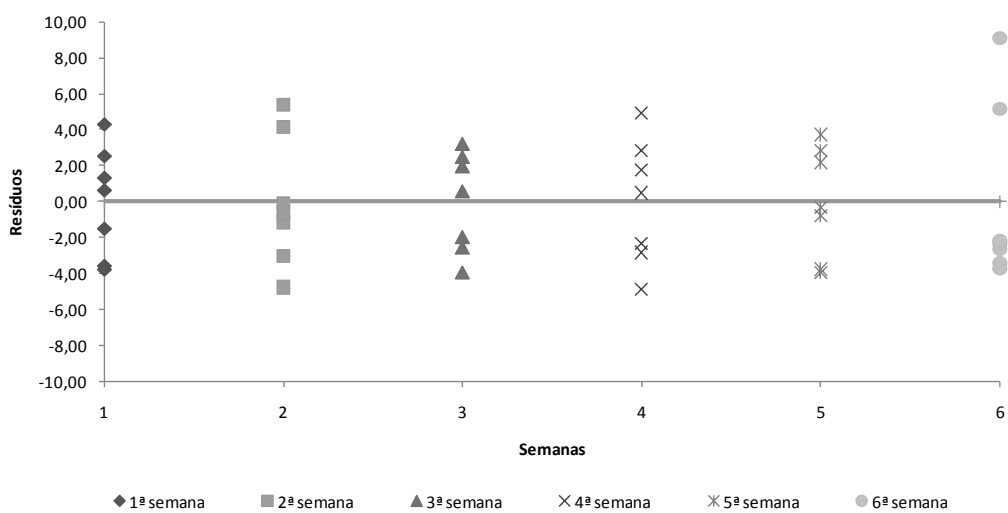


Figura 16 - Resíduos x semanas do Ø

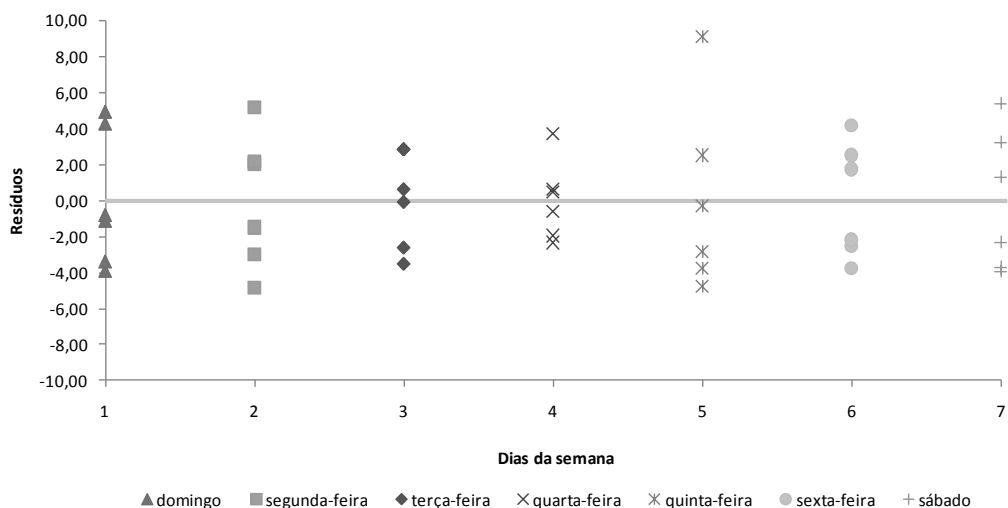


Figura 17 - Resíduos x dias da semana do  $\emptyset$

Observando os gráficos percebe-se que a forma de dispersão dos resíduos não tem relação com os níveis das variáveis de resposta, sugerindo que a suposição de igualdade de variâncias pode ser considerada válida.

Procurando comprovar as interpretações gráficas, realizou-se os testes de Cochran, Bartlett e Levene para comparação das variâncias.

#### 1.4.3.2 Teste de Cochran

Deseja-se testar a hipótese

$$H_0 = \sigma^2_1 = \sigma^2_2 = \sigma^2_3 = \dots = \sigma^2_k$$

contra a hipótese alternativa

$$H_1: \text{ao menos uma das variâncias é } \neq$$

onde  $\sigma^2_1, \sigma^2_2, \sigma^2_3, \dots, \sigma^2_k$  são as variâncias dos resíduos dos k tratamentos.

Sendo os k tratamentos todos de mesmo tamanho n, a hipótese  $H_0$  pode ser testada pela estatística

$$g = \text{máx.} (s^2_i / \sum s^2_i)$$

Rejeita-se a hipótese  $H_0$ , com nível de significância  $\alpha$ , se  $g > g_{\text{crít}}$ , onde  $g_{\text{crít}}$  é um valor em função de  $n$  e  $k$  obtido da tabela A6.6 de COSTA NETO (2002).

As tabelas 40 e 41 apresentam os dados para o cálculo da estatística de teste para o % de CaO.

Tabela 40 – Variâncias das semanas para o % de CaO

<b>semana</b>	<b>s<sup>2</sup></b>	<b><math>\Sigma s^2</math></b>	<b>máxs<sup>2</sup>/<math>\Sigma s^2</math></b>
1	6,1956	53,43	<b>0,2808</b>
2	15,0028		
3	4,9038		
4	7,1788		
5	10,6603		
6	9,4877		

A tabela A6.6 fornece, para  $\alpha = 5\%$ ,  $n = 7$  e  $k = 6$ , o valor de  $g_{\text{crít}} = 0,4184$ . Sendo  $g < g_{\text{crít}}$ , não se rejeita a hipótese de homogeneidade das variâncias das semanas.

Tabela 41 – Variâncias dos dias da semana para o % CaO

<b>dia</b>	<b>s<sup>2</sup></b>	<b><math>\Sigma s^2</math></b>	<b>máxs<sup>2</sup>/<math>\Sigma s^2</math></b>
1	12,84868	64,11	<b>0,2735</b>
2	17,53476		
3	2,72897		
4	7,51313		
5	9,84133		
6	5,98888		
7	7,65893		

A tabela A6.6 fornece, para  $\alpha = 5\%$ ,  $n = 6$  e  $k = 7$ , o valor de  $g_{\text{crít}} = 0,3974$ . Sendo  $g < g_{\text{crít}}$ , não se rejeita a hipótese de homogeneidade das variâncias dos dias da semana.

As tabelas 42 e 43 apresentam os dados para o cálculo da estatística de teste para o  $\emptyset$ .

Tabela 42 - Variâncias das semanas para o  $\emptyset$ 

<b>semana</b>	<b>s<sup>2</sup></b>	<b><math>\Sigma s^2</math></b>	<b>máxs<sup>2</sup>/<math>\Sigma s^2</math></b>
1	9,2736	77,23	<b>0,3277</b>
2	13,2847		
3	7,7699		
4	12,1038		
5	9,4863		
6	25,3113		

A tabela A6.6 fornece, para  $\alpha = 5\%$ ,  $n = 7$  e  $k = 6$ , o valor de  $g_{crít.} = 0,4184$ . Sendo  $g < g_{crít.}$ , não se rejeita a hipótese de homogeneidade das variâncias das semanas.

Tabela 43 – Variâncias dos dias da semana para o  $\emptyset$ 

<b>dia</b>	<b>s<sup>2</sup></b>	<b><math>\Sigma s^2</math></b>	<b>máxs<sup>2</sup>/<math>\Sigma s^2</math></b>
1	14,27433	92,68	<b>0,2889</b>
2	14,04535		
3	7,19360		
4	4,80686		
5	26,77421		
6	10,39717		
7	15,18406		

A tabela A6.6 fornece, para  $\alpha = 5\%$ ,  $n = 6$  e  $k = 7$ , o valor de  $g_{crít.} = 0,3974$ . Sendo  $g < g_{crít.}$ , não se rejeita a hipótese de homogeneidade das variâncias dos dias da semana.

#### 1.4.3.3 Teste de Bartlett

Deseja-se testar a hipótese

$$H_0 = \sigma^2_1 = \sigma^2_2 = \sigma^2_3 = \dots = \sigma^2_k$$

contra a hipótese alternativa

$H_1$ : ao menos uma das variâncias é  $\neq$

onde  $\sigma^2_1, \sigma^2_2, \sigma^2_3, \dots, \sigma^2_k$  são as variâncias dos  $k$  tratamentos.

Esse teste baseia-se na estatística

$$\chi^2_{k-1} = \frac{1}{\left( \left( \sum_{i=1}^k \left( \frac{1}{g_i} \right) \right) - \left( \frac{1}{n-k} \right) \right) \left( \frac{1}{3(k-1)} \right) + 1} \left( (n-k) \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^k g_i \times s_i^2}{(n-k)} \right) - \sum_{i=1}^k g_i \times \ln s_i^2 \right)$$

que sob  $H_0$  tem aproximadamente distribuição  $\chi^2_{k-1}$ , rejeitando-se  $H_0$  se

$$\chi^2_{k-1} > \chi^2_{k-1, \alpha}$$

As tabelas 44 e 45 apresentam os dados para o cálculo das estatísticas  $\chi^2_{k-1}$  para os resíduos das semanas e dias da semana para o % de CaO.

Tabela 44 - Dados para  $\chi^2_{k-1}$  dos resíduos das semanas do % de CaO

semana	ni	gli	si <sup>2</sup>	gli x si <sup>2</sup>	log si <sup>2</sup>	gli x logsi <sup>2</sup>	1/gli
1	7	6	6,19561	37,1737	0,7921	4,7525	0,16666667
2	7	6	15,00275	90,0165	1,1762	7,0570	0,16666667
3	7	6	4,90380	29,4228	0,6905	4,1432	0,16666667
4	7	6	7,17877	43,0726	0,8560	5,1363	0,16666667
5	7	6	10,66027	63,9616	1,0278	6,1666	0,16666667
6	7	6	9,48771	56,9262	0,9772	5,8630	0,16666667

Para  $k - 1 = 5$  e considerando-se um nível de significância  $\alpha = 5 \%$ , tem-se  $\chi^2_{\text{crít.}} = 11,0705$ .

O valor calculado  $\chi^2_{\text{calc.}} = 2,3093$  é menor que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 11,0705$ , para o nível de significância de  $5 \%$  e  $gl = 5$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos das semanas para o % de CaO são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para a estatística  $\chi^2_{\text{calc.}} = 2,3093$  resultando em 0,8049 ou 80,49%. Sendo o p-valor  $> 5 \%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .



Tabela 45 – Dados para  $\chi^2_{k-1}$  dos resíduos dos dias da semana do % de CaO

dia	ni	gli	si <sup>2</sup>	gli x si <sup>2</sup>	log si <sup>2</sup>	gli x logsi <sup>2</sup>	1/gli
1	6	5	12,8486791	64,2434	1,1089	5,5443	0,20
2	6	5	17,5347562	87,6738	1,2439	6,2195	0,20
3	6	5	2,7289736	13,6449	0,4360	2,1800	0,20
4	6	5	7,5131349	37,5657	0,8758	4,3791	0,20
5	6	5	9,8413302	49,2067	0,9931	4,9653	0,20
6	6	5	5,9888789	29,9444	0,7773	3,8867	0,20
7	6	5	7,6589290	38,2946	0,8842	4,4208	0,20

Para  $k - 1 = 6$  e considerando-se um nível de significância  $\alpha = 5 \%$ , tem-se  $\chi^2_{\text{crít.}} = 12,5916$ .

O valor calculado  $\chi^2_{\text{calc.}} = 4,4275$  é menor que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 12,5916$ , para o nível de significância de  $5 \%$  e  $gl = 6$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos dos dias da semana para o % de CaO são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para a estatística  $\chi^2_{\text{calc.}} = 4,4275$  resultando em 0,6190 ou 61,90 %. Sendo o p-valor  $> 5 \%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

As tabelas 46 e 47 apresentam os dados para o cálculo das estatísticas  $\chi^2_{k-1}$  para os resíduos das semanas e dias da semana para o  $\emptyset$ .

Tabela 46 - Dados para  $\chi^2_{k-1}$  dos resíduos das semanas do  $\emptyset$

semana	ni	gli	si <sup>2</sup>	gli x si <sup>2</sup>	log si <sup>2</sup>	gli x logsi <sup>2</sup>	1/gli
1	7	6	9,27365	55,6419	0,9673	5,8035	0,16666667
2	7	6	13,28474	79,7084	1,1234	6,7401	0,16666667
3	7	6	7,76990	46,6194	0,8904	5,3425	0,16666667
4	7	6	12,10382	72,6229	1,0829	6,4975	0,16666667
5	7	6	9,48628	56,9177	0,9771	5,8626	0,16666667
6	7	6	25,31127	151,8676	1,4033	8,4199	0,16666667

Para  $k - 1 = 5$  e considerando-se um nível de significância  $\alpha = 5 \%$ , tem-se  $\chi^2_{\text{crít.}} = 11,0705$ .

O valor calculado  $\chi^2_{\text{calc.}} = 2,7694$  é menor que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 11,0705$ , para o nível de significância de  $5 \%$  e  $gl = 5$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos das semanas para o  $\emptyset$  são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para a estatística  $\chi^2_{\text{calc.}} = 2,7694$  resultando em 0,7355 ou 73,55 %. Sendo o p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

Tabela 47 - Dados para  $\chi^2_{k-1}$  dos resíduos dos dias da semana do  $\emptyset$

dia	ni	gli	si <sup>2</sup>	gli x si <sup>2</sup>	log si <sup>2</sup>	gli x logsi <sup>2</sup>	1/gli
1	6	5	14,2743310	71,3717	1,1546	5,7728	0,20
2	6	5	14,0453486	70,2267	1,1475	5,7377	0,20
3	6	5	7,1936014	35,9680	0,8569	4,2847	0,20
4	6	5	4,8068643	24,0343	0,6819	3,4093	0,20
5	6	5	26,7742129	133,8711	1,4277	7,1386	0,20
6	6	5	10,3971729	51,9859	1,0169	5,0846	0,20
7	6	5	15,1840624	75,9203	1,1814	5,9069	0,20

Para  $k - 1 = 6$  e considerando-se um nível de significância  $\alpha = 5\%$ , tem-se  $\chi^2_{\text{crít.}} = 12,5916$ .

O valor calculado  $\chi^2_{\text{calc.}} = 4,1310$  é menor que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 12,5916$ , para o nível de significância de  $5\%$  e  $gl = 6$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos dos dias da semana para o  $\emptyset$  são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para a estatística  $\chi^2_{\text{calc.}} = 4,1310$  resultando em 0,6590 ou 65,90 %. Sendo o p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

#### 1.4.3.4 Teste de Levene

Deseja-se testar a hipótese

$$H_0 = \sigma^2_1 = \sigma^2_2 = \sigma^2_3 = \dots = \sigma^2_k$$

contra a hipótese alternativa

$H_1$ : ao menos uma das variâncias é  $\neq$

onde  $\sigma^2_1, \sigma^2_2, \sigma^2_3, \dots, \sigma^2_k$  são as variâncias dos  $k$  tratamentos.

Esse teste baseia-se na estatística

$$W = ((n - k)/(k - 1)) (\sum_{kj=1} nj(\bar{z}_j - \bar{z})^2 / \sum_{kj=1} \sum_{ni=1} nj(z_{ij} - \bar{z}_j)^2)$$

onde

$$z_{ij} = |e_{ij} - \bar{e}_j|$$

$$z_j = 1/n_j \sum_{i=1}^n z_{ij} \text{ é a média dos resíduos do tratamento } j$$

$$\bar{z} = 1/n \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n z_{kj} \text{ é a média global dos resíduos}$$

que sob  $H_0$  tem aproximadamente distribuição  $F_{k-1, n-k}$ , rejeitando-se  $H_0$  se  $W > F_{\alpha, k-1, n-k}$ .

As tabelas 48 e 49 apresentam os dados para o cálculo das estatísticas  $W$  para os resíduos do % CaO.

Tabela 48 – Dados para  $W$  dos resíduos das semanas do % de CaO

$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$\sum n_j (Z_{ij} - z_j)^2$	$\sum (Z_{ij} - z_j)^2$
0,23	2,11	4,17	1,30	0,03	2,51	4,46	6,09	6,13	12,63	5,73	11,62	1,91	17,52
0,94	0,55	7,06	16,27	3,96	5,52	3,48	2,21	6,01	11,76	0,08	5,01	4,78	28,94
1,63	0,00	1,69	1,79	0,22	1,94	2,94	0,89	3,38	0,65	2,34	0,00	2,44	14,74
0,88	0,63	3,11	0,01	2,92	1,72	0,00	3,98	0,63	3,80	0,00	5,38	0,30	16,08
4,41	7,45	2,50	0,28	2,20	0,34	1,24	0,58	0,29	5,23	1,68	0,41	0,98	41,65
0,00	2,82	2,67	0,13	0,00	2,60	1,04	0,91	1,60	0,95	0,42	3,61	0,10	39,43
3,67	3,97	0,00	9,16	1,95	0,12	0,80	1,42	0,00	6,64	5,98	13,41	-	-

Da tabela 48 obtém-se  $W = 0,4774$ . Sendo este valor menor que o valor  $F_{0,05, 5, 36} = 2,4772$ , para o nível de significância de 5 %, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos das semanas do % de CaO são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $W = 0,4774$  resultando em 0,7906 ou 79,06 %. Sendo o p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

Tabela 49 – Dados para  $W$  dos resíduos dos dias da semana do % de CaO

$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$Z_{ij}$	$(Z_{ij} - z_j)^2$	$\sum n_j (Z_{ij} - z_j)^2$	$\sum (Z_{ij} - z_j)^2$
0,31	5,99	0,36	7,27	0,73	0,18	0,67	2,20	4,25	2,48	0,41	2,08	3,22	1,76	1,72	19,76
3,08	0,10	7,81	22,57	0,24	0,84	3,45	1,69	3,21	0,28	3,63	3,16	0,10	3,21	4,22	43,47
0,31	5,99	1,84	1,49	0,14	1,03	3,95	3,22	1,54	1,29	0,41	2,08	0,69	1,46	6,82	9,35
4,54	3,18	5,24	4,77	3,38	4,93	0,67	2,20	1,54	1,29	1,09	0,58	0,10	3,21	0,03	10,34
4,70	3,77	2,74	0,11	2,31	1,33	2,81	0,42	2,10	0,33	3,16	1,71	2,41	0,27	1,24	6,24
3,60	0,72	0,36	7,27	0,14	1,03	1,37	0,61	3,42	0,56	2,41	0,31	4,84	8,68	0,82	9,92
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	18,59

Da tabela 49 obtém-se  $W = 0,7678$ . Sendo este valor menor que o valor  $F_{0,05, 6, 35} = 2,3718$ , para o nível de significância de 5 %, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos dos dias das semanas do % de CaO são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $W = 0,7678$  resultando em 0,6003 ou 60,03 %. Sendo o p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

As tabelas 50 e 51 apresentam os dados para o cálculo das estatísticas  $W$  para os resíduos do  $\emptyset$ .

Tabela 50 – Dados para  $W$  dos resíduos das semanas do  $\emptyset$

$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$\Sigma \eta_j (?_{ij} - ?_j)^2$	$\Sigma (Z_{ij} - ?_j)^2$
3,64	1,51	0,55	4,30	4,52	4,90	4,45	2,78	0,51	3,82	1,06	4,25	0,29	17,66
2,13	0,08	2,43	0,04	1,39	0,84	5,35	6,54	2,50	0,00	7,48	19,07	0,00	33,95
4,18	3,12	0,48	4,58	0,00	5,31	2,34	0,20	3,14	0,46	0,31	7,88	0,69	12,06
0,00	5,83	0,00	6,87	2,55	0,06	0,00	7,77	4,02	2,43	0,00	9,72	0,20	19,89
4,38	3,86	4,18	2,43	1,91	0,16	3,31	0,27	0,00	6,06	11,43	69,09	0,17	15,10
1,89	0,28	4,75	4,53	3,13	0,68	1,26	2,33	3,45	0,98	0,15	8,81	1,75	121,80
0,69	2,99	5,97	11,19	2,64	0,11	2,80	0,00	3,62	1,35	1,39	2,97	-	-

Da tabela 50 obtém-se  $W = 0,1012$ . Sendo este valor menor que o valor  $F_{0,05, 5, 36} = 2,4772$ , para o nível de significância de 5 %, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos das semanas do % de CaO são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $W = 0,1012$  resultando em 0,9913 ou 99,13 %. Sendo o p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

Tabela 51 - Dados para  $W$  dos resíduos dos dias da semana do  $\emptyset$

$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$Z_{ij}$	$(?_{ij} - ?_j)^2$	$\Sigma \eta_j (?_{ij} - ?_j)^2$	$\Sigma (Z_{ij} - ?_j)^2$
5,25	5,95	1,74	1,89	3,80	2,91	0,68	0,87	2,18	2,54	2,74	0,01	1,82	2,25	0,00	29,71
0,16	7,00	3,26	0,02	0,35	3,03	0,53	1,17	3,20	0,33	4,39	2,47	5,89	6,58	0,63	12,35
2,94	0,02	1,74	1,89	0,35	3,03	1,90	0,08	4,08	0,09	2,30	0,26	3,74	0,18	2,93	10,07
5,90	9,60	5,11	3,98	2,57	0,23	0,53	1,17	1,26	6,30	1,96	0,73	1,82	2,25	8,29	8,38
0,16	7,00	1,95	1,37	2,59	0,24	3,77	4,64	1,26	6,30	3,53	0,51	3,42	0,01	5,80	62,99
2,42	0,15	4,90	3,19	2,90	0,64	2,28	0,45	10,66	47,42	1,96	0,73	3,23	0,01	0,00	4,71
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,67	11,27

Da tabela 51 obtém-se  $W = 0,8084$ . Sendo este valor menor que o valor  $F_{0,05, 6, 35} = 2,3718$ , para o nível de significância de 5 %, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que as variâncias dos resíduos dos dias das semanas do % de CaO são homogêneas.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $W = 0,8084$  resultando em 0,5705 ou 57,05 %. Sendo o p-valor  $> 5\%$ , comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

#### 1.4.4 Normalidade dos resíduos

A validade da suposição de normalidade da distribuição dos resíduos pode ser verificada através do gráfico de probabilidade normal para os resíduos e através de métodos analíticos.

##### 1.4.4.1 Gráfico de probabilidade Normal

A validade da suposição de normalidade pode ser verificada por meio de um gráfico de probabilidade normal para resíduos. Neste gráfico cada resíduo é representado em função do seu valor esperado, o qual é calculado supondo que os resíduos seguem uma distribuição normal. Será considerado que a suposição de normalidade é válida se os pontos do gráfico estiverem localizados, aproximadamente, ao longo de uma linha reta. Na visualização da linha reta, devem ser enfatizados os valores centrais do gráfico e não os extremos (DRUMOND, 1996)

Para determinação dos valores esperados dos resíduos ordenados, supondo que a condição de normalidade é válida, serão utilizados os seguintes resultados:

- o valor esperado dos erros  $e_{ij}$  é zero para o modelo de análise de variância considerado;
- o desvio padrão dos erros  $e_{ij}$  é estimado por  $\sqrt{\text{MQR}}$ .

Para uma variável aleatória com distribuição normal de média zero e desvio padrão estimado por  $\sqrt{\text{MQR}}$ , uma boa aproximação para o valor esperado da  $i$ -ésima menor observação ( $E_i$ ), em uma amostra aleatória de tamanho  $n$  é dada por

$$E_i = \sqrt{\text{MQR}} (z (i - 0,375) / (n + 0,25))$$

Sendo a visualização da aproximação dos pontos por uma linha reta subjetiva, também deve-se calcular o coeficiente de correlação linear ( $r$ ) entre os resíduos ( $e_i$ ) e seus valores esperados sob a suposição de normalidade ( $E_i$ ).

Um valor próximo de 1 para o coeficiente de correlação linear é uma indicação da existência de um forte relacionamento linear entre os resíduos e seus valores esperados sob a suposição de normalidade, o que significa dizer que a suposição de normalidade pode ser considerada satisfeita.

A expressão para o cálculo do coeficiente de correlação linear é dada por

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n ((E_i - \bar{E}) (e_i - \bar{e}))}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2 \sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2)}}$$

onde

$$\bar{e} = 1/n \sum_{i=1}^n e_i$$

$$\bar{E} = 1/n \sum_{i=1}^n E_i$$

O tabela 52 obtida de DRUMOND (1996), apresenta os valores críticos para o coeficiente de correlação linear entre os resíduos ordenados e valores esperados sob a suposição de normalidade, quando os erros tem distribuição normal, em função do tamanho da amostra n e determinado nível de significancia  $\alpha$ . Se o valor observado para o coeficiente de correlação linear for superior ao valor tabelado, será possível concluir que a suposição de normalidade pode ser considerada válida.

Tabela 52 – Valores críticos para o coeficiente de correlação linear entre  $e_i$  e  $E_i$

n	$\alpha$		
	0,1	0,05	0,01
5	0,903	0,880	0,826
10	0,934	0,918	0,879
15	0,951	0,939	0,910
20	0,960	0,951	0,926
25	0,966	0,959	0,939
30	0,971	0,964	0,947
40	0,977	0,972	0,959
50	0,981	0,977	0,966
75	0,987	0,984	0,976
100	0,989	0,987	0,982

As tabelas 53 e 54 apresentam os dados para o traçado dos gráficos, figuras 18 e 19, e o cálculo do coeficiente de correlação linear para o % de CaO e o  $\emptyset$ .

Tabela 53 – Dados para os resíduos do % de CaO

$i$	$e_i$	$E_i$	$E_i - \bar{E}$	$e_i - \bar{e}$	$\Sigma(E_i - \bar{E})(e_i - \bar{e})$	$\Sigma(E_i - \bar{E})^2$	$\Sigma(e_i - \bar{e})^2$
1	-4,2727	-7,115	-7,115	-4,2727	30,3989	50,618	18,256
2	-4,1487	-5,784	-5,784	-4,1487	23,9981	33,460	17,212
...	...	...	...	...	...	...	...
20	-0,4532	-0,291	-0,291	-0,4532	0,1321	0,085	0,205
21	-0,1097	-0,097	-0,097	-0,1097	0,0106	0,009	0,012
...	...	...	...	...	...	...	...
41	4,2983	5,784	5,784	4,2983	24,8630	33,460	18,475
42	6,3980	7,115	7,115	6,3980	45,5198	50,618	40,935

Tabela 54 – Dados para os resíduos do  $\emptyset$ 

$i$	$e_i$	$E_i$	$E_i - \bar{E}$	$e_i - \bar{e}$	$\Sigma(E_i - \bar{E})(e_i - \bar{e})$	$\Sigma(E_i - \bar{E})^2$	$\Sigma(e_i - \bar{e})^2$
1	-4,8586	-8,664	-8,664	-4,8586	42,0926	75,058	23,606
2	-4,7579	-7,044	-7,044	-4,7579	33,5132	49,615	22,637
...	...	...	...	...	...	...	...
21	-0,5779	-0,118	-0,118	-0,5779	0,0683	0,014	0,334
22	-0,2964	0,118	0,118	-0,2964	-0,0350	0,014	0,088
...	...	...	...	...	...	...	...
41	5,3888	7,044	7,044	5,3888	37,9575	49,615	29,039
42	9,1007	8,664	8,664	9,1007	78,8448	75,058	82,823

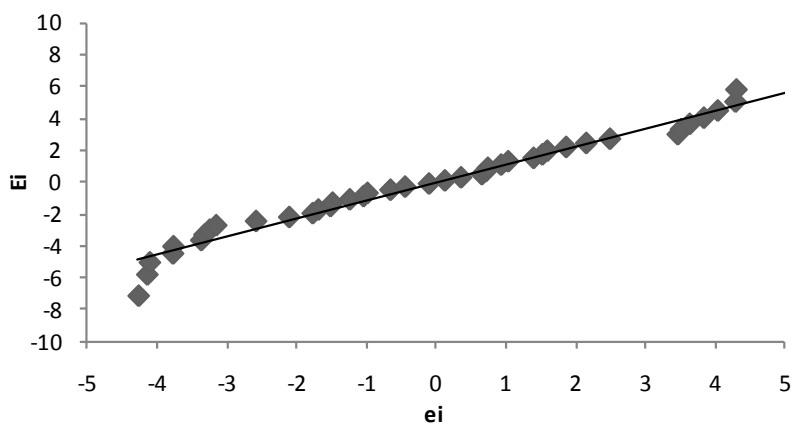


Figura 18 – Gráfico de probabilidade normal para os resíduos do % CaO

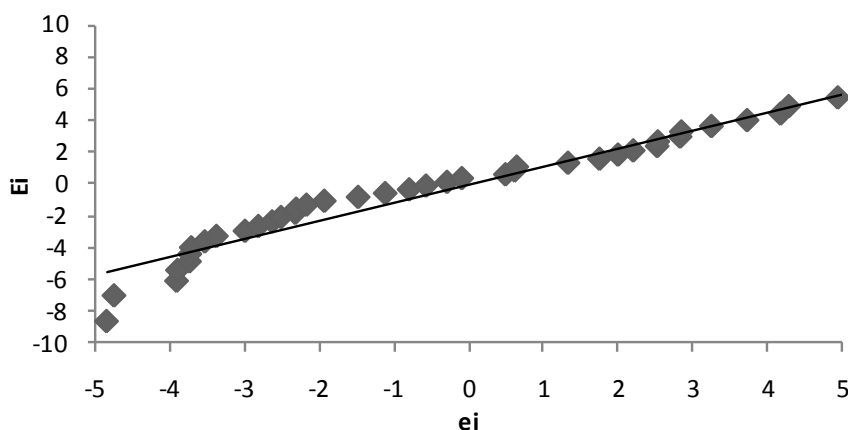


Figura 19 – Gráfico de probabilidade normal para os resíduos do Ø.

O valor do coeficiente de correlação linear calculado para o % de CaO é de 0,986 e de 0,975 para o Ø. O valor crítico para o teste de normalidade apresentado na tabela 50, para  $n = 42$  e  $\alpha = 0,05$  é aproximadamente 0,973. Como  $0,986$  e  $0,975 > 0,973$ , não foram obtidas indicações de violação da suposição de normalidade para o % de CaO e para o Ø, sugerindo validação da suposição de normalidade dos resíduos.

#### 1.4.4.2 Teste de Jarque – Bera

O teste de Jarque - Bera baseia-se na assimetria e curtose de uma distribuição, mais especificamente, nos coeficientes de assimetria e curtose de uma distribuição.

Uma medida importante de assimetria é a que utiliza o quociente do terceiro momento centrado na média pelo cubo do desvio-padrão, que resulta em uma medida adimensional, definida como coeficiente de assimetria A.

Como uma medida de curtose, pode-se utilizar o quociente do quarto momento centrado na média pelo quadrado da variância, que resulta em uma medida adimensional, definida como coeficiente de curtose C.

Sob a hipótese de normalidade, o valor do coeficiente de assimetria é zero e o valor do coeficiente de curtose é três. Tais coeficientes serão estimados respectivamente pelos estimadores amostrais A e C calculados por:

$$A = [\sum_{i=1}^k (e_i - \bar{e})^3 / n] / s^3$$



$$C = [\sum_{i=1}^k (e_i - \bar{e})^4 / n] / (s^2)^2$$

A estatística de Jarque Bera segue a distribuição Qui-quadrado com dois graus de liberdade e é dada por:

$$JB = n [(A^2 / 6) + (C - 3)^2 / 24]$$

Esta estatística testa as seguintes hipóteses:

$H_0$ : normalidade na distribuição dos resíduos

$H_1$ : não-normalidade na distribuição dos resíduos

Rejeita-se a normalidade a favor da não-normalidade quando o valor da estatística calculado for maior que 5,99 considerando-se um nível de significância  $\alpha$  igual a 5%. Quando a assimetria e a curtose são grandes, a curva em forma de sino que caracteriza a distribuição normal fica muito irregular e a estatística terá um valor maior que 5,99. Isso então indica a presença de não-normalidade na distribuição dos dados.

Calculou-se a estatística JB para os resíduos conforme os dados das tabelas 55 e 56.

Tabela 55 – Dados para JB dos resíduos do % de CaO

<b>i</b>	<b><math>e_i</math></b>	<b>A</b>	<b>C</b>
1	-4,2727	-3,568	5,452
2	-4,1487	-3,266	4,846
.	.	.	.
.	.	.	.
21	-0,1097	0,000	0,000
22	0,1177	0,000	0,000
.	.	.	.
.	.	.	.
41	4,2983	3,632	5,583
42	6,3980	11,979	27,410

Tabela 56 – Dados para JB dos resíduos para o Ø

i	e <sub>i</sub>	A	C
1	-4,8586	-3,019	4,362
2	-4,7579	-2,835	4,012
.	.	.	.
.	.	.	.
21	-0,5779	-0,005	0,001
22	-0,2964	-0,001	0,000
.	.	.	.
.	.	.	.
41	5,3888	4,119	6,602
42	9,1007	19,838	53,703

Calculando-se as estatísticas obtém-se  $JB = 1,9023$  e  $2,3353$  respectivamente para o % de CaO e o Ø.

Como os valores calculados  $JB = 1,9023$  e  $2,3353$ , são menores que o valor  $\chi^2_{\text{crít.}} = 5,99$ , para o nível de significância de 5 % e  $v = 2$  graus de liberdade, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

Calculou-se o p-valor para as estatísticas  $JB = 1,9023$  e  $2,3353$  resultando em 0,3863 ou 38,63 % e 0,3111 ou 31,11 % respectivamente. Sendo os p-valor  $> 5$  %, comprova-se a não rejeição de  $H_0$ .

#### 1.4.4.3 Teste de Kolmogorov – Smirnov

Este teste baseia-se na diferença máxima absoluta entre a distribuição teórica do modelo assumido  $F(x_i)$  e a função distribuição empírica  $G(x_i)$  associada à amostra (DUAN, 2003).

A estatística de teste é dada por:

$$D_{\text{máx.}} = \text{máx.} ( D^+, D^- )$$

onde

$$D^+ = \text{máx.} | i/n - F(x_i) |$$

e

$$D^- = \text{máx.} | F(x_i) - ( i - 1 ) / n |$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : Os resíduos seguem a distribuição normal.

$H_1$ : Os resíduos não seguem a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $D_{\text{máx.}}$  calculada com um valor crítico  $D_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $D_{\text{máx.}} > D_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $D_{\text{máx.}}$  dos resíduos são apresentados conforme as tabelas 57 e 58.

Tabela 57 - Dados para  $D_{\text{máx.}}$  dos resíduos do % de CaO

$i$	$e_i$	$z_i$	$F(e_i)$	$i/n$	$(i - 1)/n$	$D^+$	$D^-$
1	-4,2727	-1,5280	0,06325	0,02381	0,00000	0,03944	0,06325
2	-4,1487	-1,4837	0,06894	0,04762	0,02381	0,02133	0,04514
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
21	-0,1097	-0,0392	0,48436	0,50000	0,47619	0,01564	0,00817
22	0,1177	0,0421	0,51679	0,52381	0,50000	0,00702	0,01679
23	0,3495	0,1250	0,54974	0,54762	0,52381	0,00212	0,02593
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
41	4,2983	1,5372	0,93787	0,97619	0,95238	0,03832	0,01451
42	6,3980	2,2881	0,98893	1,00000	0,97619	0,01107	0,01274

Tabela 58 - Dados para  $D_{\text{máx.}}$  dos resíduos do  $\emptyset$

$i$	$e_i$	$z_i$	$F(e_i)$	$i/n$	$(i - 1)/n$	$D^+$	$D^-$
1	-4,8586	-1,4452	0,07420	0,02381	0,00000	0,05039	0,07420
2	-4,7579	-1,4153	0,07850	0,04762	0,02381	0,03088	0,05469
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
21	-0,5779	-0,1719	0,43176	0,50000	0,47619	0,06824	0,04443
22	-0,2964	-0,0882	0,46487	0,52381	0,50000	0,05894	0,03513
23	-0,0979	-0,0291	0,48839	0,54762	0,52381	0,05923	0,03542
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
41	5,3888	1,6029	0,94553	0,97619	0,95238	0,03066	0,00685
42	9,1007	2,7071	0,99661	1,00000	0,97619	0,00339	0,02042

Calculando-se os  $D_{\text{máx}}$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,0852 e 0,1229 respectivamente.

Os valores calculados  $D_{\text{máx}}$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  são menores que o valor  $D_{\text{crít.}} = 0,1356$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

#### 1.4.4.4 Teste de Cramér - von Mises

Esse teste baseia-se na medida da divergência integrada entre a função distribuição empírica da amostra e a distribuição teórica do modelo assumido (THADEWALD & BUNING, 2004)

A estatística do teste é dada por

$$W^2 = \sum_{i=1}^n [F(x_i) - (i - 0,5) / n]^2 + 1 / 12n$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : Os resíduos seguem a distribuição normal.

$H_1$ : Os resíduos não seguem a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $W^2$  calculada com um valor crítico  $W^2_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $W^2 > W^2_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $W^2$  dos resíduos são apresentados conforme as tabela 59 e 60.

Tabela 59 – Dados para  $W^2$  dos resíduos do % de CaO

i	$e_i$	$z_i$	$F(e_i)$	$(i - 0,5)/n$	$(F(e_i) - (i - 0,5)/n)^2$	$1/12n$
1	-4,2727	-1,5280	0,06325	0,01190	0,00264	0,00198
2	-4,1487	-1,4837	0,06894	0,03571	0,00110	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
21	-0,1097	-0,0392	0,48436	0,48810	0,00001	-
22	0,1177	0,0421	0,51679	0,51190	0,00002	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
41	4,2983	1,5372	0,93787	0,96429	0,00070	-
42	6,3980	2,2881	0,98893	0,98810	0,00000	-

Tabela 60 – Dados para  $W^2$  dos resíduos para o  $\emptyset$ 

i	$e_i$	$z_i$	$F(e_i)$	$(i - 0,5)/n$	$(F(e_i) - (i - 0,5)/n)^2$	$1/12n$
1	-4,8586	-1,4452	0,07420	0,01190	0,00388	0,00198
2	-4,7579	-1,4153	0,07850	0,03571	0,00183	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
21	-0,5779	-0,1719	0,43176	0,48810	0,00317	-
22	-0,2964	-0,0882	0,46487	0,51190	0,00221	-
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
41	5,3888	1,6029	0,94553	0,96429	0,00035	-
42	9,1007	2,7071	0,99661	0,98810	0,00007	-

Calculando-se os  $W^2$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,0438 e 0,1065 respectivamente.

Os valores calculados  $W^2$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  são menores que o valor  $W_{\text{crít.}} = 0,1245$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

#### 1.4.4.5 Teste de Anderson – Darling

Este teste baseia-se na diferença quadrática integrada de todas as distancias entre a função distribuição empírica da amostra e a distribuição teórica do modelo assumido (CHEN et al, 2004)

A estatística do teste é dada por

$$AD^2 = -n - 1/n \sum_{i=1}^n (2i - 1) (\ln F(e_i) + \ln (1 - F(e_{(n+1-i)})))$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : Os resíduos seguem a distribuição normal.

$H_1$ : Os resíduos não seguem a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $AD^2$  calculada com um valor crítico  $AD^2_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $AD^2 > AD^2_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $AD^2$  dos resíduos são apresentados conforme as tabelas 61 e 62.

Tabela 61 - Dados para  $AD^2$  dos resíduos do % de CaO

i	$e_i$	$F(e_i)$	$\ln F(e_i)$	$(2i - 1)$	$e_{(n+1-i)}$	$(1 - F(e_{(n+1-i)}))$	$\ln (1 - F(e_{(n+1-i)}))$	$(2i - 1) (\ln F(e_i) + \ln (1 - F(e_{(n+1-i)})))$
1	-4,2727	0,06325	-2,76063	1	6,3980	0,01107	-4,50390	-7,26453
2	-4,1487	0,06894	-2,67445	3	4,2983	0,06213	-2,77859	-16,35912
.	.	.	.	.	.	.	.	.
21	-0,1097	0,48436	-0,72493	41	0,1177	0,48321	-0,72730	-59,54165
22	0,1177	0,51679	-0,66012	43	-0,1097	0,51564	-0,66234	-56,86581
.	.	.	.	.	.	.	.	.
41	4,2983	0,93787	-0,06414	81	-4,1487	0,93106	-0,07144	-10,98170
42	6,3980	0,98893	-0,01113	83	-4,2727	0,93675	-0,06534	-6,34688

Tabela 62 – Dados para  $AD^2$  dos resíduos do  $\emptyset$

i	$e_i$	$F(e_i)$	$\ln F(e_i)$	$(2i - 1)$	$e_{(n+1-i)}$	$(1 - F(e_{(n+1-i)}))$	$\ln (1 - F(e_{(n+1-i)}))$	$(2i - 1) (\ln F(e_i) + \ln (1 - F(e_{(n+1-i)})))$
1	-4,8586	0,07420	-2,60101	1	9,1007	0,00339	-5,68575	-8,28676
2	-4,7579	0,07850	-2,54470	3	5,3888	0,05447	-2,91003	-16,36420
.	.	.	.	.	.	.	.	.
21	-0,5779	0,43176	-0,83988	41	-0,2964	0,53513	-0,62524	-60,07001
22	-0,2964	0,46487	-0,76600	43	-0,5779	0,56824	-0,56522	-57,24231
.	.	.	.	.	.	.	.	.
41	5,3888	0,94553	-0,05601	81	-4,7579	0,92150	-0,08175	-11,15877
42	9,1007	0,99661	-0,00340	83	-4,8586	0,92580	-0,07710	-6,68111

Calculando-se as estatísticas  $AD^2$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,3831 e 0,6849 respectivamente.

Os valores calculados  $AD^2$  para o % de CaO e o  $\emptyset$  são menores que o valor  $AD_{crít.} = 0,7273$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

#### 1.4.4.6 Teste de Kuiper

A estatística de teste é dada por:

$$V = D^+ + D^-$$

onde

$$D^+ = \sup. ( i/n - F(x_i) )$$

e

$$D^- = \sup. ( F(x_i) - ( i - 1 ) / n )$$

com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : Os resíduos seguem a distribuição normal.

$H_1$ : Os resíduos não seguem a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $V$  calculada com um valor crítico  $V_{crít.}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $V. > V_{crít.}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $V$  dos resíduos são apresentados conforme as tabelas 63 e 64.

Tabela 63 – Dados para V dos resíduos do % de CaO

i	$e_i$	$z_i$	$F(e_i)$	$F_n(e_i)$	$F_n(e_{i-1})$	$D^+$	$D^-$
1	-4,2727	-1,528	0,0633	0,0238	0,0000	-0,0394	0,0633
2	-4,1487	-1,484	0,0689	0,0476	0,0238	-0,0213	0,0451
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
21	-0,1097	-0,039	0,4844	0,5000	0,4762	0,0156	0,0082
22	0,1177	0,042	0,5168	0,5238	0,5000	0,0070	0,0168
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
41	4,2983	1,537	0,9379	0,9762	0,9524	0,0383	-0,0145
42	6,3980	2,288	0,9889	1,0000	0,9762	0,0111	0,0127

Tabela 64 – Dados para V dos resíduos do  $\emptyset$ 

i	$e_i$	$z_i$	$F(e_i)$	$F_n(e_i)$	$F_n(e_{i-1})$	$D^+$	$D^-$
1	-4,8586	-1,445	0,0742	0,0238	0,0000	-0,0504	0,0742
2	-4,7579	-1,415	0,0785	0,0476	0,0238	-0,0309	0,0547
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
21	-0,5779	-0,172	0,4318	0,5000	0,4762	0,0682	-0,0444
22	-0,2964	-0,088	0,4649	0,5238	0,5000	0,0589	-0,0351
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
41	5,3888	1,603	0,9455	0,9762	0,9524	0,0307	-0,0069
42	9,1007	2,707	0,9966	1,0000	0,9762	0,0034	0,0204

Calculando-se as estatísticas V para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtém-se os valores 0,1675 e 0,1971 respectivamente.

Os valores calculados V são menores que o valor  $V_{\text{crít.}} = 0,2237$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

#### 1.4.4.7 Teste de Lilliefors

A estatística de teste é dada por:

$$D = \sup. ( D )$$

onde

$$D = | p_n(< z_i) - p(z_i) |$$



com as hipóteses a serem testadas

$H_0$ : Os resíduos seguem a distribuição normal.

$H_1$ : Os resíduos não seguem a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística  $D$  calculada com um valor crítico  $D_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $D. > D_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de  $D$  dos resíduos são apresentados conforme as tabelas 65 e 66.

Tabela 65 – Dados para  $D$  dos resíduos do % de CaO

$i$	$e_i$	$z_i$	$p_n(< z_i)$	$p(z_i)$	$D$
1	-4,2727	-1,53	0,0238	0,0633	0,0394
2	-4,1487	-1,48	0,0476	0,0689	0,0213
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	-0,1097	-0,04	0,5000	0,4844	0,0156
22	0,1177	0,04	0,5238	0,5168	0,0070
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	4,2983	1,54	0,9762	0,9379	0,0383
42	6,3980	2,29	1,0000	0,9889	0,0111

Tabela 66 – Dados para  $D$  dos resíduos do  $\emptyset$

$i$	$e_i$	$z_i$	$p_n(< z_i)$	$p(z_i)$	$D$
1	-4,8586	-1,45	0,0238	0,0742	0,0504
2	-4,7579	-1,42	0,0476	0,0785	0,0309
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	-0,5779	-0,17	0,5000	0,4318	0,0682
22	-0,2964	-0,09	0,5238	0,4649	0,0589
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	5,3888	1,60	0,9762	0,9455	0,0307
42	9,1007	2,71	1,0000	0,9966	0,0034

Calculando-se as estatísticas D para o % de CaO e o Ø obtém-se os valores 0,0852 e 0,1229 respectivamente.

Os valores calculados D são menores que o valor  $D_{\text{crít.}} = 0,1367$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

#### 1.4.4.8 Teste de Shapiro – Wilk

A estatística de teste é dada por

$$W = b^2 / \sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2$$

onde

$$b = \sum_{i=1}^k a_{n-i+1} (e_{n-i+1} - x_i)$$

com  $k = n/2$  se  $n$  é par e  $k = (n - 1)/2$  se  $n$  é ímpar e  $a_{n-i+1}$  é tabelado desprezando-se a observação mediana caso  $n$  seja ímpar.

As hipóteses a serem testadas são

$H_0$ : Os resíduos seguem a distribuição normal.

$H_1$ : Os resíduos não seguem a distribuição normal.

O teste é feito comparando-se o valor da estatística W calculada com um valor crítico  $W_{\text{crít.}}$  em função de  $\alpha$  e  $n$ . Se  $W < W_{\text{crít.}}$  rejeita-se  $H_0$ .

Os dados para o cálculo de W das variáveis são apresentados conforme as tabelas 67 e 68, sendo os valores  $a_{n-i+1}$  obtidos da tabela IX de HAHN & SHAPIRO (1967).

Tabela 67 – Dados para W dos resíduos do % de CaO

$i$	$e_i$	$e_{(n-i+1)}$	$a_{(n-i+1)}$	$a_{(n-i+1)}(e_{(n-i+1)}-e_i)$	$(e_i - e_{n-i+1})^2$
1	-4,2727	6,3980	0,3917	4,17974	18,2562
2	-4,1487	4,2983	0,2701	2,28154	17,2121
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	-0,1097	0,1177	0,1136	0,53790	0,0120
22	0,1177	-0,1097	0,1020	0,40502	0,0139
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	4,2983	-4,1487	0,0136	0,01092	18,4751
42	6,3980	-4,2727	0,0045	0,00102	40,9350

Tabela 68 – Dados para W dos resíduos do  $\emptyset$ 

$i$	$e_i$	$e_{(n-i+1)}$	$a_{(n-i+1)}$	$a_{(n-i+1)}(e_{(n-i+1)}-e_i)$	$(e_i - e_{n-i+1})^2$
1	-4,8586	9,1007	0,3917	5,46785	23,6057
2	-4,7579	5,3888	0,2701	2,74061	22,6372
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
21	-0,5779	-0,2964	0,1136	0,66221	0,3339
22	-0,2964	-0,5779	0,1020	0,54585	0,0879
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
41	5,3888	-4,7579	0,0136	0,00959	29,0393
42	9,1007	-4,8586	0,0045	0,00127	82,8230

Calculando-se as estatísticas W para o % de CaO e o  $\emptyset$  obtêm-se os valores 0,9635 e 0,9472 respectivamente.

Os valores calculados W para o % de CaO e para o  $\emptyset$  são maiores que o valor  $W_{\text{crít.}} = 0,9420$  para um nível de significância de 5 % e  $n = 42$ . Desta forma, a hipótese  $H_1$  é rejeitada e conclui-se que os resíduos seguem a distribuição normal.

## 1.5 GRÁFICOS DE CONTROLE DE SHEWHART

Faz-se aqui uso de técnicas utilizadas no controle estatístico do processo (CEP) aplicadas à produção simplesmente procurando investigar o comportamento das características de interesse, na hipótese de que, em função dessas características a cinza viesse

a ser aprovada como uma adição ao concreto e passasse de uma condição de subproduto a condição de produto, vindo a sua produção a ser monitorada, de modo que a dispersão dos valores das características se mantivesse dentro de limites considerados satisfatórios, ou atendendo a determinada especificação de produção.

O controle estatístico de processo é uma ferramenta com base estatística, que auxilia o controle da qualidade nas etapas do processo, particularmente no caso de processo de produção repetitivo, permitindo a redução sistemática da variabilidade nas características da qualidade de interesse, através de inspeção por amostragem.

Para o gerenciamento de um processo produtivo e redução da variabilidade, faz-se necessário investigar as causas que produzem a variabilidade. A variabilidade está sempre presente em qualquer processo produtivo, sendo as causas de variabilidade resultado da diferença entre fornecedores, condições ambientais, diferenças entre as matérias-primas fornecidas, diferença entre equipamentos, métodos de trabalho, mão-de-obra, entre outras.

Entre as causas que produzem variabilidade deve-se distinguir dois tipos que atuam para a variabilidade de uma determinada característica de interesse em um processo de produção, que são as causas comuns ou aleatórias e as causas especiais ou assinaláveis.

As causas comuns geram uma variabilidade também conhecida como variabilidade natural do processo, é inerente ao processo considerado, atuando de forma aleatória no processo. Essa variabilidade é o efeito cumulativo de pequenas causas de variabilidade que ocorrem diariamente. Quando apenas causas comuns atuam em um processo, a variabilidade se mantém em uma faixa estável, e diz-se que o processo está estável ou sob controle estatístico, não provocando alterações apreciáveis no produto.

Como causas comuns de variabilidade de um processo tem-se a diferença entre operadores, diferença entre equipamentos, variabilidade natural da matéria-prima, etc.

As causas especiais não atuam de forma aleatória, fazendo com que o processo se comporte totalmente diferente do seu padrão natural de operação, por isso também chamadas de causas assinaláveis. Quando um processo está operando sob a atuação de causas especiais diz-se que o processo está fora de controle estatístico, geralmente com uma variabilidade bem maior quando comparada à variabilidade natural do processo. Elas reduzem de forma

significativa o desempenho do processo, devendo ser rapidamente identificadas, analisadas e neutralizadas para que o processo retorne ao estado de controle estatístico.

Como causas especiais de variabilidade em um processo tem-se a utilização de um novo tipo de matéria-prima, defeito em um equipamento, oscilação temporária de energia, diferença de fornecedores, etc.

Uma das formas de se distinguir entre os dois tipos de causas de variabilidade é através de gráficos de controle. Os gráficos de controle são ferramentas que permitem a visualização de uma característica de qualidade de um determinado processo através de uma amostra seqüencial detectando rapidamente a ocorrência somente de causas especiais de forma que ações corretivas possam ser tomadas.

Para efeito de traçado dos gráficos de controle, será considerado que cada parcela da amostra seja tomada como uma amostra de tamanho  $n = 1$ , sendo usada a metodologia de construção de gráficos de controle para medidas individuais, sendo o gráfico de controle  $\bar{x}$  substituído pelo gráfico de controle  $\bar{x}$  e o gráfico R substituído pelo gráfico de controle de amplitude móvel AM.

Um gráfico de controle consiste de uma linha média LM, um par de limites de controle representado por uma linha abaixo da linha média denominado limite inferior de controle LIC e uma linha acima da linha média designado limite superior de controle LSC e os valores da característica traçados no gráfico.

A linha média representa o valor médio da característica que corresponde à situação do processo sob controle onde somente causas comuns de variação estão atuando sobre o processo. Os limites de controle LIC e LSC são calculados de forma que estando o processo sob controle, praticamente todos os valores da característica em estudo traçados no gráfico estarão entre esses limites.

Quando os valores da característica de interesse traçados no gráfico estiverem além dos limites de controle ou apresentarem alguma configuração especial, ou seja, não aleatório, o processo se apresenta fora de controle.

Caso todos os pontos estiverem entre os limites de controle e nenhuma configuração especial for evidente, pode-se concluir que o processo, quando da extração da amostra, estava sob controle e dessa forma esses limites de controle podem ser utilizados para

controlar a produção atual e futura, desde que o estado de controle observado seja adequado ao processo levando-se em consideração questões técnicas e econômicas.

Os dados para o traçado e cálculo dos gráficos de controle  $\bar{x}$  e AM do % de CaO e  $\sigma$  são apresentados conforme as tabela 69 e 70.

Tabela 69 - Dados para o % de CaO

<b>i</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b>AM<sub>i</sub> <math> x_i - x_{i-1} </math></b>
1	48,6830	
2	48,4573	0,2257
.	.	.
.	.	.
21	47,1484	4,5970
22	41,5318	5,6166
.	.	.
.	.	.
41	47,1049	2,1127
42	50,8583	3,7534

Tabela 70 - Dados para o  $\sigma$

<b>i</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b>AM<sub>i</sub> <math> x_i - x_{i-1} </math></b>
1	35,6700	
2	29,8800	5,7900
.	.	.
.	.	.
21	35,1100	6,6200
22	40,2400	5,1300
.	.	.
.	.	.
41	30,2400	11,4100
42	29,5500	0,6900

Da tabela 69 para o % de CaO tem-se  $\bar{x} = 48,9885$  e a amplitude média móvel  $\bar{R} = 3,4278$ , com os limites de controle para o gráfico de controle  $\bar{x}$

$$LSC = \bar{x} + 3 \bar{R} / d_2 = 48,9885 + 3 \cdot 3,4278 / 1,128 = 58,1049$$

$$LM = \bar{x} = 48,9885$$

$$LIC = \bar{x} - 3 \bar{R} / d_2 = 48,9885 - 3 \cdot 3,4278 / 1,128 = 39,8721$$

e para o gráfico AM

$$LSC = D_4 \bar{R} = 3,267 \cdot 3,4278 = 11,1985$$

$$LM = \bar{R} = 3,4278$$

$$LIC = D_3 \bar{R} = 0 \cdot 3,4278 = 0$$

Da tabela 70 para o  $\emptyset$  tem-se  $\bar{x} = 32,59$  e a amplitude média móvel  $\bar{R} = 4,32$ , com os limites de controle para o gráfico de controle x

$$LSC = \bar{x} + 3 \bar{R} / d_2 = 32,59 + 3 \cdot 4,32 / 1,128 = 44,08$$

$$LM = \bar{x} = 32,59$$

$$LIC = \bar{x} - 3 \bar{R} / d_2 = 32,59 - 3 \cdot 4,32 / 1,128 = 21,11$$

e para o gráfico AM

$$LSC = D_4 \bar{R} = 3,267 \cdot 4,32 = 14,11$$

$$LM = \bar{R} = 4,32$$

$$LIC = D_3 \bar{R} = 0 \cdot 4,32 = 0$$

onde  $d_2$ ,  $D_3$  e  $D_4$  são constantes que dependem do tamanho da amostra, no caso  $n = 2$ , já que o gráfico é baseado em uma amplitude móvel entre dois valores consecutivos, obtidas das tabelas C – 2 de WERKEMA (1995).

As figuras 20 a 23 apresentam os gráficos de controle x e AM para as variáveis em estudo % da CaO e  $\emptyset$ .

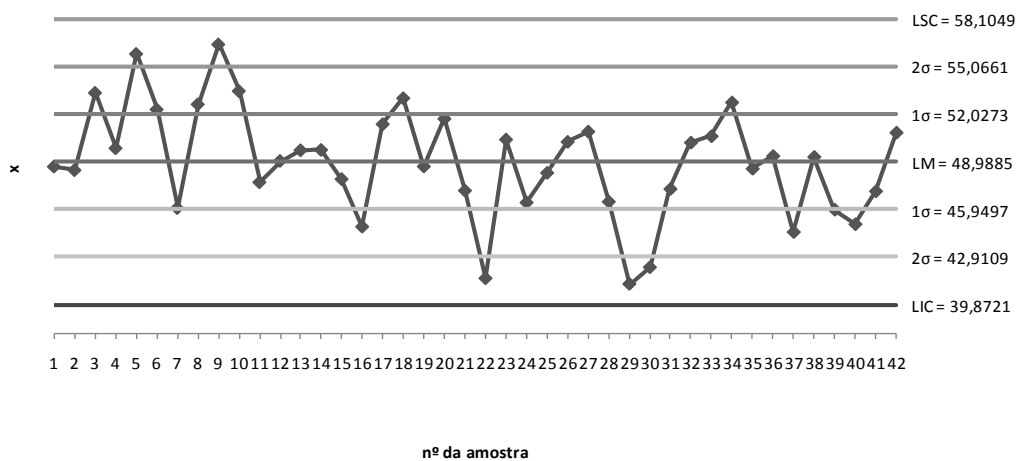


Figura 20 – Gráfico de controle para medidas individuais do % de CaO

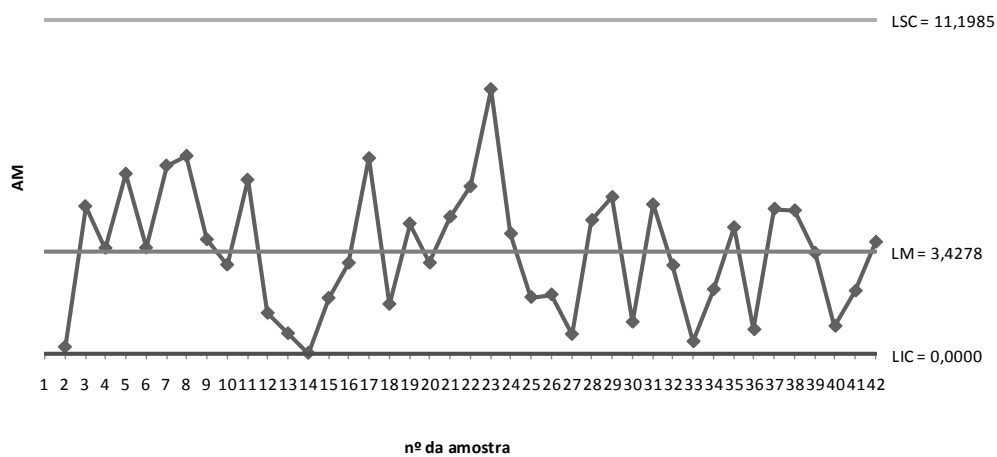


Figura 21– Gráfico de controle para a amplitude móvel do % de CaO



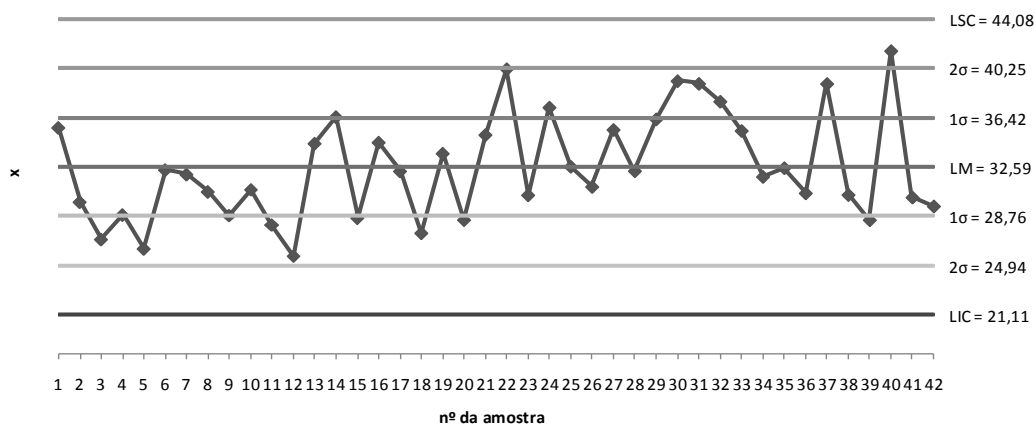


Figura 22 – Gráfico de controle para medidas individuais do Ø

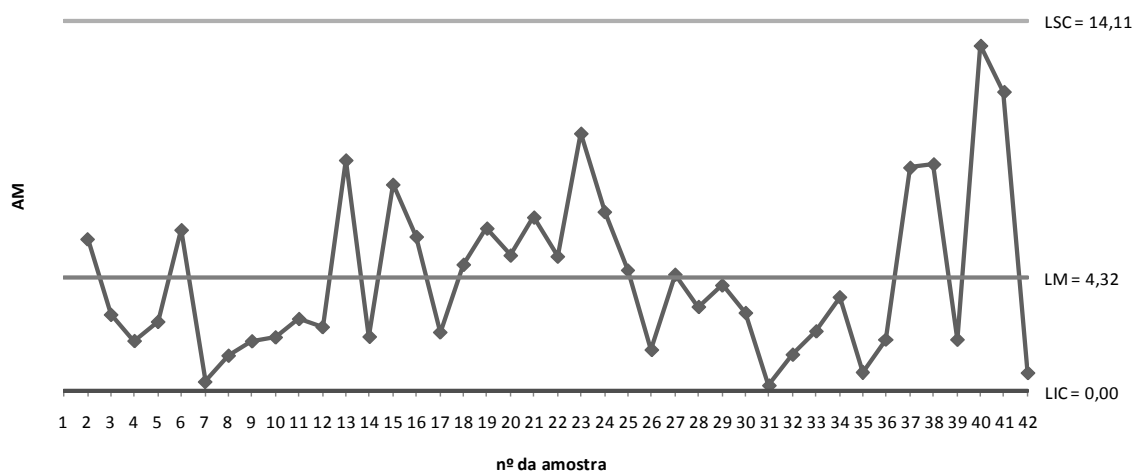


Figura 23 – Gráfico de controle para a amplitude móvel do Ø

Um gráfico de controle representa a cada amostra coletada um teste de hipótese, em que a hipótese que está sendo testada é de que a média ou a variabilidade do processo permanecem as mesmas caracterizando um processo sob controle, sendo a hipótese alternativa a de que sofreram alguma mudança devido a alguma causa especial provocando descontrole no processo.

O LIC e o LSC são limites de confiança de forma que se o valor plotado estiver dentro dos limites de controle, conclui-se que os parâmetros do processo permanecem os mesmos. Já um valor plotado além dos limites de controle indica que a probabilidade desse

valor pertencer ao processo é remota, com evidencia que o processo sofreu mudanças devido à presença de causas especiais.

RIBEIRO e ten CATEN (2012) apresentam um conjunto de provas para verificar se o processo está fora de controle:

- a) pontos fora dos limites de controle;
- b) sete ou mais pontos em seqüência acima ou abaixo da linha central;
- c) sete pontos em seqüência ascendente ou descendente;
- d) periodicidade dos pontos;
- e) deslocamento da média.

Analisando-se o gráfico  $\bar{x}$  para o % de CaO, não se verifica pontos fora dos limites de controle ou seqüências de sete pontos ou mais consecutivos.

Da análise do gráfico  $\bar{x}$  para o  $\emptyset$  não se observa pontos fora dos limites de controle, porém os pontos 2 a 12 faz com que ocorra uma seqüência de 11 pontos consecutivos em um mesmo lado da linha central.

RIBEIRO e ten CATEN (2012) e WERKEMA (1995) recomendam cuidado na interpretação das configurações do gráfico AM devido às amplitudes móveis serem correlacionadas, e esta correlação pode induzir um padrão ou ciclos, mesmo que o processo esteja sob controle.

MONTGOMERY (2000) refere que muitos analistas recomendam não fazer uso do gráfico de amplitudes móveis, pois salientam que este gráfico não fornece informação útil sobre um deslocamento na variabilidade do processo.

Pelo exposto, e já tendo sido encontrado causas especiais no gráfico de controle  $\bar{x}$ , abstém-se de maior aprofundamento, não analisando-se os gráficos de controle AM.

Como dito anteriormente, o propósito deste estudo é meramente de investigar como um resíduo, sem nenhum tipo de controle de qualidade, avaliado sob técnicas utilizadas pelos mais exigentes processos de produção, se comporta.

Em geral, no início do monitoramento, os processos apresentam causas especiais que com ações dirigidas pelos gráficos de controle, vão sendo identificadas e eliminadas com o passar do tempo, obtendo-se um processo estável e previsível.

Dessa forma, pode-se prever que através de ações localizadas, que não envolvam investimentos significativos e não alterem o padrão de produção do principal produto, no caso vapor, a melhoria da qualidade do resíduo possa ser alcançada, tendo reflexo direto nas características de interesse consideradas.

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES  $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5$  E  $K_6$

Seja a tabela 71:

Tabela 71 – Constantes literais das equações

traço	m	fcj	a/c	C
mais rico	$m_1$	$f_{cj1}$	$a/c_1$	$C_1$
normal	$m_2$	$f_{cj2}$	$a/c_2$	$C_2$
mais pobre	$m_3$	$f_{cj3}$	$a/c_3$	$C_3$

onde:

$m_{1,2,3}$  = relação agregados secos/cimento em massa, em kg/kg;

$a/c_{1,2,3}$  = relação água/cimento em massa, em kg/kg;

$C_{1,2,3}$  = consumo de cimento por  $m^3$  de concreto adensado, em kg/ $m^3$ ;

$f_{cj1,2,3}$  = resistência à compressão axial, à idade j, em MPa.

• LEI DE ABRAMS -  $f_{cj} = k_1 / k_2 a/c$

$$k_1 = 10^{1/3} (\log f_{cj1} + \log f_{cj2} + \log f_{cj3} - b(a/c_1 + a/c_2 + a/c_3))$$

$$k_2 = 10^{-\{[\log f_{cj1}(2a/c_1 - a/c_2 - a/c_3) + \log f_{cj2}(2a/c_2 - a/c_1 - a/c_3) + \log f_{cj3}(2a/c_3 - a/c_1 - a/c_2)] / [2(a/c_1^2 + a/c_2^2 + a/c_3^2) - 2(a/c_1 a/c_2 + a/c_1 a/c_3 + a/c_2 a/c_3)]\}}$$

• LEI DE LYSE -  $m = k_3 + k_4 a/c$

$$k_3 = m_2 - [k_4(a/c_1 + a/c_2 + a/c_3)/3]$$

$$k_4 = [m_1 a/c_1 + m_2 a/c_2 + m_3 a/c_3 - m_2(a/c_1 + a/c_2 + a/c_3)] / [(a/c_1^2 + a/c_2^2 + a/c_3^2) - (a/c_1 + a/c_2 + a/c_3)^2/3]$$

- LEI DE MOLINARI -  $C = 1000 / (k_5 + k_6)$

$$k_5 = [(1000/3)(1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3)] - m_2 k_6$$

$$k_6 = (1000/3)(1/C_3 - 1/C_1)$$