UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

DESEMPENHO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS FABRICADOS COM CIMENTOS ADITIVADOS COM CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* E BENEFICIADAS

2012

DESEMPENHO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS FABRICADOS COM CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* E BENEFICIADAS

Paula Gisele Lamezon de Pádua

Dedico este trabalho à minha família.

"A mente que se abre a uma nova idéia, jamais voltará a seu tamanho original."

Adaptado de Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, guiando os meus passos e me auxiliando em todos os momentos.

A toda minha família que sempre me apoiou, me incentivando a trilhar novos caminhos.

Para a conclusão deste trabalho, contei com a ajuda de muitas pessoas. Sem elas, tudo isso não seria possível de ser realizado.

Quero agradecer, a Professora Doutora Maria Teresa Paulino Aguilar, por ser minha orientadora mais uma vez. Pela amizade, confiança, dedicação e parceria que se iniciou à oito anos atrás com a especialização. Nesses anos, aprendi muito com você, não só relacionado à área acadêmica, mas ensinamentos para a vida.

Aos meus amigos de tão perto e de tão longe, mesmo não ajudando diretamente, pude contar com o incentivo de não fraquejar na batalha. Agüentaram as minhas lamentações e comemoraram as minhas conquistas. São eles: Carla Souza, Flávia Spitale, Marcela Maira, Ludmila Tavares, Augusto Bezerra, Graziele Ferreira de Souza, Camila Luiza, Marcelo Resende, Adriana Freitas, Eduardo Bezerra e Prof.º Doutor Roberto Figueiredo. Alguns deles, amigos de longa data e outros, amigos feitos durante a jornada acadêmica, que me apoiaram, me ajudaram a estudar, me incentivaram a não desistir, me transmitaram ensinamentos e sinceros votos de amizade e carinho.

Aos alunos de iniciação científica: Ramon, Laura e Anderson, por me ajudarem com o ensaio de Chapelle Modificado.

Ao Professor Doutor Paulo Brandão, Izabel e Roberto pelas análises de difração de raios-X, fluorência de raios-X e MEV das análises preliminares do estudo. Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de MEV do restante das amostras.

Ao Prof.º Abdias Magalhães Gomes (do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção) por me ensinar a operar os equipamentos necessários ao trabalho e permitir utilizá-los. Ao Ian (aluno da graduação), ao Marco Aurélio e ao Dedé (laboratório de concreto), por muitas vezes me ajudarem com os mesmos. Ao Edmilson (do mesmo Departamento) sempre atencioso e disposto a colaborar no que eu precisasse.

Ao Prof^o Doutor Paulo Roberto Cetlin (do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG) pelo apoio financeiro dado a pesquisa, pela atenção e pela amizade dos alunos de seu laboratório.

Ao Prof^o Doutor Wander Luiz Vanconcelos e a Daniela (do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG), pelos ensaios de TGA, granulometria à laser, calorimetria, infravermelho e BET e pelo interesse dado a pesquisa.

Ao Prof^o Doutor Tulio Panzera da Universidade Federal de São João Del Rei, pela disponibilidade do equipamento de absorção a vácuo e difração de raios-X. Ao Prof^o Doutor Luiz Cláudio do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG pela disponibilidade do moinho de bola. Ao Prof^o Doutor Guilherme Cordeiro pelos ensaios de picnometria. Ao Prof^o Doutor Afonso Henriques Martins do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG pelo empréstimo da placa aquecedora vibratória.

Ao Luciano Marques, Marcos de Oliveira e a Márcia Mansur, da Lafarge Brasil, pelos materiais e ensaios disponibilizados para o estudo.

A Usina Alpha e o seu funcionário Edmilson, por sempre me atender prontamente, com total cordialidade e me fornecer a cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

A Inês e a Patrícia, secretárias da Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas, pela simpatia e atenção em resolver as minhas pendências. A FAPEMIG pela bolsa concedida. Tenho muito a agradecer a todos vocês! Muito obrigada!

RESUMO

A queima do bagaço de cana-de-açúcar para produção de energia gera cerca de 3% de cinzas residuais. O uso dessas cinzas como material cimentício suplementar (MCS) depende das suas condições de queima. Este trabalho identifica, caracteriza físicoquímica e microestruturalmente quatro cinzas produzidas por uma usina do oeste de Minas Gerais, com controle do processo de queima. Os estudos preliminares indicaram a cinza volante como sendo potencialmente mais adequada para a fabricação de MCS. As cinzas produzidas a partir de duas diferentes épocas de coleta de cana foram investigadas. Com as cinzas da 1ª coleta foram produzidos cimentos com 10%, 15%, 20% e 30% de cinzas em substituição parcial ao cimento puro. Os resultados indicaram que o uso de 10% de cinzas é mais interessante do ponto de vista de propriedades mecânicas. Essa percentagem foi utilizada para os estudos com cinzas da 2ª coleta e cinzas beneficiadas (físico, térmico e químico). As cinzas foram caracterizadas através de ensaios de difração de raios-X, composição química, granulometria a laser, perda ao fogo, termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), medida de área específica (BET) e espectrometria de absorção no infravermelho (FTIR). A investigação da atividade pozolânica foi conduzida pelo uso do Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP com cimento), IAP com cal, método Chapelle Modificado, Condutividade elétrica, TGA e FTIR. Também foi avaliada a influência das cinzas no desempenho mecânico e na durabilidade dos compostos cimentícios, através de ensaios de resistência mecânica à compressão, módulo de elasticidade dinâmico, ensaios de absorção de água e carbonatação acelerada. Os resultados indicam que as cinzas com alto teor de sílica e cristalina são MCS se utilizados no teor de 10% em substituição ao cimento. No entanto, as cinzas de baixo teor e amorfas não são adequadas. O beneficiamento por moagem, não produziu resultados satisfatórios. A requeima e a ativação química com 2% de K₂SO₄ da cinza promoveram redução da porosidade, mas não são eficazes quanto ao desempenho mecânico. Os resultados indicaram que o mecanismo de ação das cinzas está relacionado à reação pozolânica e não ao efeito fíler. Além disso, os ensaios recomendados para avaliação da atividade pozolânica não são coerentes com os obtidos em ensaios de desempenho mecânico e durabilidade.

Palavras Chaves: cinza de bagaço de cana-de-açúcar, cimento, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The bagasse of sugarcane is usually burned for energy production and providing nearly 3% of residual ashes. The potential of these ashes into in cementitious composites will depend on the calcination conditions. The present work identifies the physical, chemical and microstructural characteristics of four types of residual ashes obtained from a controlled calcination performes in an industry located at west region of the state of Minas Gerais. Preliminary tests suggested the volatile ash is suitable as a supplementary material for cementitious composites. The volatile ashes produced during two distinct seasonal sugarcane harvests were investigated in this work. Cementitious composites were produced with 10%, 15%, 20% and 30% of ashes from the 1st harvest as pure cement substitution. The results revealed that 10% of cement replacement by ashes provides the best mechanical properties. For this reason the addition of 10% was used for further analysis including not only the ashes from the 2nd harvest, but also the ashes with physical, thermal and chemical processing. Chemical composition analysis, X-ray diffraction, grain size distribution, loss on ignition, thermogravimetry analysis, differential scanning calorimetry, specific surface measurements and Fourier Transform Infrared spectroscopy tests were used to characterize the ashes. The pozzolanic activity was estimated by pozzolanic activity index tests with cement and lime, by the modified Chapelle test, electrical conductivity in lime solution test, TGA and FTIR. Compression test, dynamic elastic modulus test, water absorption and accelerated carbonatation test were used to identify the effect of the ashes on the mechanical behavior and durability of the cementitious composites. The results showed that the ashes with high Si content and crystalline structure can be used as supplementary material when 10% of the cement is replaced. On the other hand, the ashes with low Si content and amorphous structure are not suitable for this application. The milling of the ashes not reduced the results. Laboratory calcination and chemical processing using 2% of K₂SO₄ of the ashes improved the porosity characteristics but the mechanical properties were not improved. The results implied that the mechanism by which the ashes affect the cementitious composite can be described as a pozzolanic reaction rather than filler effect. Moreover, the results obtained from the pozzolanic activity tests are not in accordance with the mechanical properties and durability tests.

Keywords: sugar-cane bagasse ash; cement; mechanical properties

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO26						
2	2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA						
	2.1 Ma	teriais Cimentícios Suplementares	33				
2.1.1 Adições Minerais							
	2.2 Ad	ções Pozolânicas					
	2.2.1	Características dos materiais cimentícios suplementares					
	2.2.2	Ensaios para determinação da atividade pozolânica					
	2.2.3	Tipos de adições pozolânicas	49				
	2.3 Cin	zas de bagaço de cana-de-açúcar	53				
3	MATE	RIAIS E MÉTODOS	74				
	3.1 Ma	teriais	74				
	3.2 Mé	todos	80				
	3.2 Mé 3.2.1	t odos Caracterização das cinzas	80				
	3.2 Mé3.2.13.2.2	todos Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção	80 82 87				
	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 	todos Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios	80 82 87 87				
	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 	todos Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios	80				
	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5 	Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios Beneficiamento das cinzas <i>in natura</i> coletadas nas usinas	80 82 87 87 87 88 88 92				
4	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5 RESUL 	Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios Beneficiamento das cinzas <i>in natura</i> coletadas nas usinas	80 82 87 87 88 88 92 92				
4	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5 RESUL 4.1 Res 	Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios Beneficiamento das cinzas <i>in natura</i> coletadas nas usinas TADOS E DISCUSSÃO	80 82 87 87 87 88 92 95 95				
4	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5 RESUL 4.1 Res 4.2 Cas 	Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios Beneficiamento das cinzas <i>in natura</i> coletadas nas usinas TADOS E DISCUSSÃO sultados Preliminares	80 82 87 87 88 92 95 95 				
4	 3.2 Mé 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5 RESUL 4.1 Res 4.2 Cas 4.2.1 	Caracterização das cinzas Produção do cimento, caracterização e confecção Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios Beneficiamento das cinzas <i>in natura</i> coletadas nas usinas TADOS E DISCUSSÃO sultados Preliminares racterização das cinzas do exaustor <i>in natura</i>					

	4.2.3	Caracterização Física	108
	4.2.4	Determinação do arranjo atômico	111
	4.2.5	Reatividade com o hidróxido de cálcio	111
	4.3 Ca	aracterização dos cimentos aditivados com cinzas <i>in natura</i>	118
	4.3.1	Caracterização físico-químico	118
	4.3.2	Caracterização mecânica	120
	4.3.3	Avaliação da influência das cinzas in natura na durabilidade	124
4	4.4 Es	studo do efeito do processo de moagem	148
4	1.5 Es	studo do efeito da requeima das cinzas <i>in natura</i>	156
4	4.6 Es	studo do efeito da ativação química	166
5	CONC	CLUSÕES	177
6	SUGE	STÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	181
7	REFE	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Equipamento utilizado no ensaio de condutividade elétrica
Figura 2.2 — Fluxograma do processo de produção de açúcar e álcool (adaptado de MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999 apud CORDEIRO, 2006a)
Figura 2.3 — Morfologia das partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2006a). A presença de partículas de quartzo também pode ser observada (imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 1000 vezes)
Figura 2.4 – Resistência à compressão dos concretos aos 7, 28, 90 e 180 dias (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2006a)
Figura 2.5 — Gráfico comparativo do aumento da resistência com o tempo (SOUZA, <i>et. al.</i> , 2007)
Figura 2.6 – Valores de resistência à compressão dos concretos mantidos em água e em solução de MgSO ₄ – 1365 dias de exposição (CORDEIRO <i>et. al.</i> , 2009)
Figura 3.1 — Mapa de localização da Usina Alpha
Figura 3.2 — Visão geral da Usina Alpha, mostrando a localização de onde são retiradas as diferentes cinzas: fornalha, cinzeiro, pré-ar e exaustor
Figura 3.3 — Vista frontal da caldeira: fornalha (a). Vista lateral direita da caldeira: cinzeiro (b) e pré-ar (c). Dessas regiões são retiradas as cinzas pesadas
Figura 3.4 — Vista posterior da caldeira: exaustor (a) e cinza do exaustor ou cinza volante (b)
Figura 3.5 — Fluxogramas do procedimento experimental
Figura 3.6 — Granulômetro a laser
Figura 3.7 – Amostras de compósitos cimentícios com 100% de clínquer com gesso; 10% e 30% de cinza de cana-de-açúcar após metalização com ouro (a) metalizador BAL-TEC Modelo MSC 010 (b) microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM
6360LV acoplado com EDS Thernoran-modelo Quest (c)

Figura 3.8 – Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão 90
Figura 3.9 – Equipamento utilizado para ensaio de módulo de elasticidade dinâmico. 90
Figura 3.10 — Equipamento para ensaio de absorção d'água a vácuo (a) pesagem do corpo-de-prova imerso, ensaio de porosidade aparente (b)
Figura 3.11 – Câmara de carbonatação com cilindro de CO ₂
Figura 3.12 — Forno utilizado para requeimar a cinza do exaustor a 700°C durante 90 minutos
Figura 4.1 — Diferentes cinzas residuais geradas após queima do bagaço de cana-de- açúcar em caldeira: cinzas depositadas na fornalha (a); cinzeiro (b); pré-ar (c) e exaustor (d)
Figura 4.2 — Cinza proveniente da fornalha com fibras de bagaço de cana-de-açúcar não queimadas
Figura 4.3 — Difratogramas de raios-X das cinzas de cana-de-açúcar: cinza do cinzeiro (a), cinza da fornalha (b), cinza do pré-ar (c) e cinza do exaustor (d)
Figura 4.4 — Fotomicrografias de partículas de cinza obtida na região da fornalha da caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c) 100
Figura 4.5 — Fotomicrografias de partículas de cinzas coletadas na região do cinzeiro da caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c) 101
Figura 4.6 — Fotomicrografias de partículas de cinzas coletadas da região do pré-ar na caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c) 102
Figura 4.7 — Fotomicrografias de partículas de cinzas coletadas na região do exaustor da caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c) 103
Figura 4.8 – Cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª coleta (a) e 2ª coleta (b) 104
Figura 4.9 – Diagrama ternário SiO ₂ , CaO e Al ₂ O ₃ dos materiais cimentícios (adaptado SCRIVENER e NONAT, 2011)

Figura 4.10 – TGA de cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta <i>in natura</i> 107
Figura 4.11 — Calorimetria exploratória diferencial (DSC) de cinzas do exaustor da 1 ^a coleta e da 2 ^a coleta <i>in natura</i>
Figura 4.12 — Curva granulométrica de cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª coleta e da 2ª coleta
Figura 4.13 – BET de cinzas do exaustor da 1ª coleta (a) e da 2ª coleta <i>in natura</i> (b) 110
Figura 4.14 – FTIR de cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta <i>in natura</i> 111
Figura 4.15 — Difratogramas de raios-X de cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª coleta e da 2ª coleta
Figura 4.16 – Calorimetria (DSC) das pastas com cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1 ^a coleta e da 2 ^a coleta e das pastas de referência
Figura 4.17 – TGA das pastas com cimentos com 10% de cinzas do exaustor da 1 ^a coleta e 2 ^a coleta e sem cinzas (100% cimento)
Figura 4.18 – TFIR de pastas com cinzas do exaustor da 1ª coleta e 2ª coleta <i>in natura</i> e sem cinzas
Figura 4.19 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura
Figura 4.20 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura
Figura 4.21 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura
Figura 4.22 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura

Figura 4.23 - Valores de absorção de água de compósitos cimentícios com substit	uição
parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e	sem
cinzas, aos 28 dias de cura	124

Figura 4.33 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios referência após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 450 (a), 1.000 (b), 3.000 (c), 5.000 vezes (d) 136

Figura 4.41 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza exaustor 2ª coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 30 (a), 150 (b), 450 (c), 1.000 (d) e 3.000 vezes(e)......143

Figura 4.47 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e

10%	de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta e sem cinzas,	aos 3, 7, 2	28 e
90 di	as de cura		150

Figura 4.54 – Cinzas requeima 1^a coleta (a) e 2^a coleta (b) 157

Figura 4.57 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura ... 163

Figura 4.71 — Compósitos cimentícios de referência (a), compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta com 10% substituição por ativador (b) e compósitos

cimentícios	com	10%	de	cinza	do	exaustor	2ª	coleta	com	10%	de	substituição	por
ativador (c)							•••••						176

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação, composição e características das adições minerais para
concreto (adaptada MEHTA e MONTEIRO, 2008)
Tabela 2.2 – Exigências químicas segundo ABNT NBR 12653 (1992) 50
Tabela 2.3 – Exigências físicas ABNT NBR 12653 (1992) 50
Tabela 2.4 — Teor de sílica e carbono na CBCA, segundo diversos autores
Tabela 3.1 – Nomenclatura das cinzas
Tabela 3.2 — Composição química das amostras de canas coletadas em novembro de2010 (USINA ALPHA, 2010)78
Tabela 3.3 — Composição química das amostras de canas coletadas em julho de 2011(USINA ALPHA, 2011)78
Tabela 3.4 — Composição química do caldo extraído das amostras de canas coletadas em novembro de 2010 (USINA ALPHA, 2010)
Tabela 3.5 — Composição química do caldo extraído das amostras de canas coletadas em julho de 2011 (USINA ALPHA, 2011)
Tabela 3.6 – Composição química do clínquer (LAFARGE BRASIL, 2010)
Tabela 3.7 – Composição química do gesso utilizado (LAFARGE BRASIL, 2010) 80
Tabela 4.1 — Fluorescência de raios-X das cinzas das regiões da caldeira
Tabela 4.2 — Ensaio de perda ao fogo das cinzas das regiões da caldeira
Tabela 4.3 – Composição química das cinzas
Tabela 4.4 — Composição química das cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª e 2ª coleta. 105
Tabela 4.5 — Resultados de perda ao fogo das cinzas <i>in natura</i> da 1ª e 2ª coleta 107
Tabela 4.6 — Diâmetro médio e diâmetro por percentual passante obtidos pela granulometria a laser para cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª e da 2ª coleta 109
Tabela 4.7 — Resultados de massas específicas das cinzas do exaustor da 1^a e 2^a
coleta111

Tabela 4.8 – Resultados IAP com cimento das cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª e da 2ª
coleta
Tabela 4.9 – Resultados IAP com cal 114
Tabela 4.10 – Resultados do ensaio de Chapelle Modificado para as cinzas do exaustor
<i>in natura</i> da 1ª e da 2ª coleta114
Tabela 4.11 — Condutividades das soluções saturadas de $Ca(OH)_2$ com cinzas do exaustor <i>in natura</i> 1 ^a e 2 ^a coleta
Tabela 4.12 – Resultados de ensaios dos cimentos com 10% de cinzas do exaustor in
natura da 1ª e da 2ª coleta e sem cinzas (Lafarge Brasil) 119
Tabela 4.13 — Resultados de massas específicas148
Tabela 4.14 — Resultados de Blaine
Tabela 4.15 – Resultados IAP com cimento
Tabela 4.16 — Composição química das cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1 ^ª e 2 ^ª coleta e suas requeimas
Tabela 4.17 – Resultados perda ao fogo das cinzas do exaustor in natura da 1ª e 2ª
coleta e suas requeimas
Tabela 4.18 — Resultados de massas específicas das cinzas do exaustor <i>in natura</i> da 1ª e
2ª coleta e suas requeimas
Tabela 4.19 – Resultados do ensaio de Chapelle Modificado para as cinzas do exaustor
<i>in natura</i> da 1ª e da 2ª coleta160
Tabela 4.20 — Condutividades das soluções saturadas de $Ca(OH)_2$ com cinzas do
exaustor <i>in natura</i> 1 ^ª e 2 ^ª coleta e cinzas requeima 1 ^ª e 2 ^ª coleta

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB – Albita ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas Al – Alumínio $AL_2O_3 - Oxido de alumínio$ ASTM- American Society for Testing and Materials B.E.T. – Ensaio de superfície específica C – Carbono Ca – Cálcio CBCA - Cinza de bagaço de cana-de-açúcar CCA – Cinza de casca de arroz CH ou Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio Cl – Cloro CMN - Comitê Mercosul de Normalização CPs-Corpos-de-Prova CRI – Cristobalita Cr – Cromo C-S-H – Silicato de cálcio hidratado DRX - Difração de raios-X DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial Fe – Ferro Fe₂O₃ – Óxido de ferro H₂ – Hidrogênio H₂SO₄ – Ácido sulfúrico H₄SiO₄ – Ácido monossílico HE – Hematita Mn – Manganês IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas K – Potássio K₂SO₄ – Sulfato de potássio MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Magnésio

MgSO₄ – Sulfato de magnésio

Na – Sódio

Na₂O – Óxido de sódio

NBR – Norma Brasileira

Ni – Níquel

NM – Norma MERCOSUL

- O Oxigênio
- P Fósforo
- Q Quartzo
- S Enxofre
- SAP Silicato de alumínio potássio
- Si Silício
- SiO₂ Sílica
- SO3 Anidrido sulfúrico
- Ti Tálio
- Zi Zircônio
- $\mu m Microns$
- FTIR- ensaio de adsorção no infravermelho

1 INTRODUÇÃO

A construção civil é responsável pelo consumo de 40% dos recursos naturais extraídos no planeta, segundo estimativa descrita por GHAVAMI (2009). Neste contexto, destaca-se o cimento Portland, um dos materiais mais utilizados na engenharia, sendo o principal constituinte do concreto e tendo como seu componente básico o clínquer. O seu processo de produção é responsável pela emissão de vários gases que intensificam o efeito estufa: para cada tonelada de clínquer produzido é lançada na atmosfera 870 kg de CO_2 (RUIZ-SANTAQUITERIA *et al.*, 2009). Segundo SÁ *et al.* (2011), cerca de 670 kilos de CO_2 se devem à produção de 1 tonelada de cimento Portland no Brasil. Dessa forma, o grande desafio das indústrias é a produção de um cimento de menor impacto ambiental. Vários estudos realizados nos últimos anos analisam a viabilidade da substituição parcial do clínquer por resíduos industriais e/ou agrícolas que poderiam atuar como materiais cimentícios e/ou pozolânicos.

A adição de cinzas volantes e de casca de arroz (CCA) é uma prática recomendada para produção de concretos duráveis (SHANNAG, 2000; TARGAN *et al.*, 2002; NASCIMENTO *et al.*, 2002; TARGAN *et al.*, 2003, ISAIA *et al.*, 2003; COUTINHO, 2003; CORDEIRO, 2006a,b; POSSAN *et al.*, 2007; OSHIRO *et al.*, 2011; ALVES, 2011; DUART *et al.*, 2011). A utilização desses resíduos para fabricação de materiais cimentícios com longa vida útil contribui triplamente para a sustentabilidade do planeta, na medida em que tal prática agrega valor às cinzas, promove a diminuição do consumo de recursos naturais e contribui para uma geração de menor quantidade de resíduos de

construção e demolição. No entanto, as cinzas volantes e de casca de arroz não estão disponíveis ou não são abundantes em vários países, dentre eles o Brasil. Dessa forma, é interessante o estudo de viabilidade de resíduos de mesma natureza para a produção de concretos duráveis em regiões em que tais cinzas não estão disponíveis.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo. A produção de cana-deaçúcar obtida na safra de 2011 foi aproximadamente de 634 milhões de toneladas. Espera-se para a safra de 2012, 741 milhões de toneladas (IBGE, 2012). Na região Centro-Sul, o crescimento da produção de cana-de-açúcar ocorre praticamente em todos os Estados, com destaque para Minas Gerais. Esse crescimento vem ocorrendo como resultado de uma política governamental que vem sendo intensificada e que incentiva a entrada de novas usinas no sistema produtivo para atender à produção de combustível alternativo (CONAB, 2009, IBGE, 2009).

Da cana é extraído o caldo, que é utilizado para a fabricação de açúcar e etanol, e então é produzido o bagaço. O bagaço gerado durante a extração do caldo na moagem de cana-de-açúcar constitui o maior resíduo da agricultura brasileira (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999). Uma tonelada de cana-de-açúcar gera em torno de 280 kg de bagaço (CTC, 2010). Normalmente, este subproduto é empregado como combustível em processos de co-geração de energia: a partir da combustão do bagaço, a usina de açúcar e álcool gera vapor a alta pressão que é expandido em turbinas produzindo energia mecânica/elétrica (LAMONICA, 2007; SOUZA, 2007). É importante destacar que a queima do bagaço produz substancial liberação de CO₂. Entretanto, o balanço de emissões de CO₂ é praticamente nulo, pois, através da fotossíntese, a biomassa queimada é reposta no ciclo seguinte da cultura de cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2006a,b).

As usinas de cana-de-açúcar brasileiras são auto-suficientes em energia utilizando o bagaço como fonte energética renovável para o processamento da cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol, diferentemente de diversos países, onde ainda se utilizam combustíveis fósseis como carvão, óleo diesel ou gás natural nas caldeiras. Com as melhorias introduzidas no balanço de energia e uso de caldeiras cada vez mais eficientes e operando em altas pressões de vapor, a comercialização de excedentes de energia

elétrica gerada a partir do bagaço e disponibilizada na rede pública de distribuição vem sendo cada vez mais comum. Além disso, nos últimos anos, a colheita de cana sem queimar ("cana crua") vem crescendo rapidamente, permitindo aumentar o potencial de geração de energia elétrica pela utilização das folhas e pontas da cana, conhecidas como "palha", como combustível renovável adicional ao bagaço (CTC, 2010).

Aproximadamente 84% das termoelétricas brasileiras utilizam bagaço de cana-deaçúcar na co-geração de energia, sendo que cerca de 8% dessas usinas estão implantadas em Minas Gerais (ANEEL, 2008). Segundo o Ministério de Minas e Energia (2010) em 2009, 31,9% da matriz energética brasileira foi gerada por biomassa. Sendo que o etanol e o bagaço de cana-de-açúcar constituem 56,4% dessa biomassa, ou seja, são responsáveis por 18% da matriz de oferta da energia brasileira (12,5% de bagaço de cana-de-açúcar e 5,5% de etanol). Segundo o Ministério de Minas e Energia (2011), a matriz energética brasileira continuará em 2030 com forte presença de fontes renováveis, 46,6%. Em termos de participação das fontes de energia na OIE (oferta interna de energia), os "Produtos da Cana" passarão de 13,8% para 18,5% (5,0% aa) no período de 2005 a 2030. As entidades do setor e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento sinalizam uma produção de 45,2 milhões de toneladas de açúcar e de 36,8 milhões de m³ de etanol em 2015. Uma projeção tendencial com base na evolução histórica aponta para 2030, produção de 78 milhões de toneladas de açúcar e 67 milhões de m³ de etanol. Além disso, o setor sucroalcooleiro possui perspectiva de grande crescimento em função de políticas públicas, o que implicará provavelmente no aumento do plantio de cana-de-açúcar e do volume de bagaço produzido. Associa-se a isto o fato de que a produção de bagaço de cana e etanol tende a aumentar nos próximos anos, uma vez que a adição de 10% de etanol à gasolina reduziria em até 9% o total de emissões provocadas pelo uso do combustível em automóveis (FIESP, 2010). Outro fator que pode impulsionar o consumo de etanol é a produção de uma garrafa de plástico produzida com 30% de matéria-prima proveniente de etanol da cana-de-açúcar em substituição à resina feita de petróleo. A garrafa, batizada de PlantBottle, é 100% reciclável e, segundo a empresa responsável pela sua produção, emite na sua fabricação 25% a menos de CO₂ do que as usadas atualmente. Esse tipo de material também é produzido na Índia, utilizando o etanol brasileiro (CTBE, 2010).

A queima do bagaço de cana-de-acúcar gera, além de vapor, cerca de 2,4% de cinzas, que contêm aproximadamente 77% de areia e pó de carvão (FIESP/CIESP, 2001; CORDEIRO, 2006a; MARTINS e ZANELLA, 2009). Frente à expansão do setor e a importância da energia gerada pela queima do bagaço na matriz energética brasileira, tem se dado especial atenção a esse resíduo. Estima-se que foram geradas em 2011, 13,71 milhões de toneladas de cinzas de bagaço no Brasil. Inicialmente essas cinzas eram consideradas passivos ambientais. Porém, atualmente têm sido utilizadas como fertilizantes. MARTINS (2009) afirma que na safra de 2008/2009 foram geradas e descartadas no solo sem nenhum cuidado cerca de 3,4 milhões de toneladas de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar obtido no processo de geração de vapor. No entanto, o alto teor de sílica e as baixas porcentagens de nutrientes presentes nas cinzas tornam desapropriado tal uso. Em outros países, as cinzas têm sido utilizadas como adsorventes para remover matéria-prima ou produtos petroquímicos de águas residuais (GUPTA e ALI, 2004; SOUZA et al., 2005; SRIVASTANA et al., 2006a,b; MUKHERJEE et al., 2007; SRIVASTANA et al., 2008a); para remover substâncias tóxicas que exalam odor de soluções aquosas residuais (LATAYE et al., 2006; LATAYE et al., 2008a,b); e para remover determinadas tinturas em águas provenientes de fábricas têxteis (MCKEE e GODSHALL, 2005 e MALL et al., 2005b). Também tem sido amplamente usadas na remoção de agentes anti-fungo, anti bactéria e anti-parasital em águas residuais de fazendas de criação de peixe (MALL et al., 2005a).

Outra alternativa de uso das cinzas de cana-de-açúcar seria como adição para concretos, uma vez que outros tipos de cinzas já são utilizadas como fíler ou materiais pozolânicos, sendo, em ambos os casos, materiais importantes para a fabricação de concretos duráveis (MEHTA e MONTEIRO, 2008). As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar podem ser utilizadas como agregado miúdo (MARTINS e ZANELLA, 2009; LIMA *et al.*, 2009 e LIMA *et al.*, 2011) ou como substituto parcial do cimento Portland (SOUTO *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2010). Segundo ANJOS e MARTINELLI (2008) e KARADE (2010) para que os resíduos agroindustriais possam apresentar propriedades pozolânicas, deve haver um controle da temperatura e do tempo de queima nos fornos, do tipo de moagem empregada e do grau de amorficidade da cinza. No Brasil, estudos iniciados em 1998 indicam o uso potencial das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na produção de concretos (FREITAS *et al.*, 1998).

Estudos de CORDEIRO (2006a) indicam que as cinzas se comportariam de forma similar às cinzas provenientes da queima de casca de arroz. Em 2008 e 2009, estudos do mesmo autor mostram que a composição química da cinza de bagaço de cana-de-açúcar pode variar em função do tipo de cana-de-açúcar cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais, tais como clima, solo e água. Além disso, a estrutura do arranjo atômico das cinzas seria em função das condições de queima do bagaço de cana-de-açúcar. As cinzas disponibilizadas pelas usinas apresentam diferentes composições químicas e características mineralógicas (MACEDO *et al.*, 2009). Dessa forma, algumas delas podem ser utilizadas apenas como agregados miúdos por apresentarem propriedades pozolânicas insignificantes (MARTINS e ZANELLA, 2009).

Muitos trabalhos da literatura se dedicam a estudar a influência do teor de cinzas e das suas características físicas e químicas na resistência à compressão de compostos cimentícios (SINGH *et al.*, 2000; VALENCIANO e FREIRE, 2004; ZARDO *et al.*, 2004; FREITAS, 2005; CORDEIRO, 2006a; PAULA, 2006; PAULA *et al.*, 2007; GANESAN *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2007; KAWABATA, 2008; ANJOS e MARTINELLI, 2008; SANTOS e FORMAGINI, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2009a,b; CHUSILP *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2009; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2009, MACEDO *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2010; SOUSA *et al.*, 2010; CASTALDELLI *et al.*, 2010; SÁ *et al.*, 2011; CORDEIRO e BARROSO, 2011). A durabilidade dos concretos com cinzas foi avaliada através de testes de absorção de água, de penetração iônica e resistência a sulfetos por SINGH *et al.* em 2000 e por CORDEIRO, em 2006. Além disso, a durabilidade foi verificada por testes de carbonatação em concretos com CCA por NASCIMENTO *et al.* (2002); VENQUIARUTO e DAL MOLIN (2005); HOPPE *et al.* (2007); POSSAN *et al.* (2007); RODRIGUES *et al.* (2010) e TASCA *et al.* (2011).

A influência da temperatura de queima do bagaço de cana-de-açúcar foi estudada por FRÍAS *et al.* (2007), CORDEIRO *et al.* (2008a); CORDEIRO *et al.* (2009a); SOARES

(2010); RODRIGUES *et al.* (2010), CORDEIRO e BARROSO (2011) e SALES *et al.* (2010) e SALES *et al.* (2011) que identificaram diferentes temperaturas/condições de calcinação do bagaço para obtenção de cinzas com alta atividade pozolânica. Além disso, trabalhos na literatura indicam que tratamentos térmicos e químicos são métodos eficientes para aumentar a atividade de materiais pozolânicos (MASSE *et al.*, 2002; SHVARZMAN *et al.*, 2002; BORDIGNON *et al.*, 2003; DALENAGORE *et al.*, 2008; MANSANEIRA, 2010; VARGAS *et al.*, 2011).

As cinzas podem ser utilizadas em concretos não convencionais, como por exemplo, em concretos auto-adensáveis. O estudo de ALCANTARA e SANTOS (2011) concluíram que as cinzas de bagaço de cana são adequadas para a utilização como finos nestes concretos.

Neste contexto, observa-se que vários trabalhos na literatura apontam para a potencialidade do uso das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em materiais cimentícios. No entanto, muitas lacunas existem no tocante ao processo de queima, ao beneficiamento das cinzas, à influência do tipo de cana nas características das cinzas, e à influência das cinzas no módulo de elasticidade. Soma-se a isto que os estudos se dedicam ao uso das cinzas em substituição ao cimento. Dessa forma, este trabalho se propõe a avaliar experimentalmente o desempenho de argamassas para concretos estruturais (compósitos cimentícios) confeccionados com cimentos aditivados com diferentes tipos de cinzas de bagaço produzidas em laboratório e industrialmente com e/ou sem beneficiamento físico-químico. Pretende-se assim, avaliar a possibilidade de fabricação de cimentos pozolânicos à base de cinza de bagaço de cana, isto é, produção um novo cimento constituído de clínquer, gesso e cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Visto que os estudos existentes se restringem a substituir o cimento (normalmente é utilizado o CP V) por cinza de bagaço de cana-de-açúcar. O trabalho se restringiu ao estudo de compósitos cimentícios de forma a minimizar o volume de material a ser produzido nos testes. O trabalho investigou um tipo de cinza de bagaço de cana-deaçúcar coletada em duas épocas distintas em uma mesma usina. Para tentar potencializar a pozolanicidade das mesmas, foram realizados três tratamentos separadamente (físico, térmico e químico). Através desse estudo verificou-se que é possível fabricar um cimento aditivado com cinzas de bagaço de cana-de-acúcar.

O estudo poderá contribuir de forma incisiva para o desenvolvimento sustentável devido ao reaproveitamento do resíduo da co-geração de energia a partir do bagaço de cana-deaçúcar na produção de cimentos e consequentemente, contribuiria para o fechamento do ciclo de produção de energia. Soma-se a isso, a possibilidade de redução do consumo de clínquer por metro cúbico de concreto através do uso da cinza, o que contribuiria para uma construção civil de menor impacto ambiental.

OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar as variáveis que potencializam o uso das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para fabricação do cimento Portland. Para isto, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- 1. identificação de tipos de cinzas de bagaço de cana industriais disponíveis;
- 2. caracterização físico-química e microestrutural das diferentes cinzas;
- 3. avaliação da influência das cinzas nas características, fisico-químicas e o desempenho mecânico dos compósitos cimentícios;
- estabelecimento de métodos físicos ou químicos de beneficiamento/homogeneização de cinzas de bagaço de cana industriais;
- 5. determinação dos efeitos físicos do cimento aditivado com cinzas no desempenho mecânico, estabilidade e durabilidade de materiais cimentícios.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cimentícios Suplementares

As adições minerais têm sido chamadas de materiais cimentantes suplementares devido aos vários benefícios associados aos seus usos (MEHTA e MONTEIRO, 2008) ou materiais cimentícios suplementares (JENNINGS e BULLARD, 2011). Segundo MEHTA e MONTEIRO (2008), seria mais apropriado denominá-los assim, devido à proporção de materiais usados como componente cimentante (mais de 50%). MERAL et al. (2011) cita como exemplo desses materiais: as cinzas volantes, a escória granulada de alto-forno, as pozolanas naturais, o fumo de sílica, as cinzas de casca de arroz e o metacaulim. Porém, a eficiência desses materiais depende de sua composição química, finura e a presença/proporção das fases amorfas. Segundo CHAPPEX e SCRIVENER (2011), o uso de materiais cimentícios suplementares pode ter efeitos benéficos, como diminuir ou mesmo parar a expansão causada pela reação sílica álcali. Isto ocorre devido à diminuição da alcalinidade na solução dos poros da pasta de cimento. Materiais cimentícios suplementares com mais baixas relações de Ca/Si de C-S-H, fixa uma quantidade mais alta de álcalis e reduz o pH da solução dos poros. Entretanto, a incorporação de alumínio no C-S-H, parece ter menos impacto na fixação do álcali e no pH da solução.

Esta denominação, engloba os efeitos pozolânicos, cimentantes e fíler que são tradicionalmente estudados de forma separada.

2.1.1 Adições Minerais

De acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008), as adições minerais são usualmente materiais inorgânicos. Segundo os mesmos autores, as adições minerais são adicionadas em quantidades relativamente grandes, 20 a 70% da massa do material cimentício total, somando ou substituindo parcialmente o cimento, dependendo das propriedades que se quer obter. Segundo MINDES *et al.* (2003) e ISAIA (2007), dependendo da granulometria, composição química e estrutura cristalina, as adições minerais podem interagir quimicamente e/ou fisicamente com o cimento. Segundo DAL MOLIN (2005) as adições minerais, de acordo com sua ação físico-química, podem ser classificadas em três grupos: materiais cimentantes, materiais não-reativos (fíler) e pozolânicos. STARK (2011) classifica as adições da mesma forma, apenas utiliza o termo materiais hidráulicos para nomear os cimentantes. De acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008), algumas adições minerais podem ser tanto cimentantes quanto pozolânicas.

O material cimentante é aquele que, de forma similar ao cimento Portland, necessita apenas de água para formar produtos hidratados, como o silicato de cálcio hidratado (CaO.SiO₂.H₂O ou C-S-H). No entanto, sua auto-hidratação normalmente é lenta, e a quantidade de produtos cimentantes formados é insuficiente, por isso não é usado de forma isolada, e sim em substituição parcial ao cimento (DAL MOLIN, 2005).

O material finamente dividido (com diâmetro próximo ao do cimento) que não possui atividade química é chamado de fíler. Sua ação se resume a um efeito físico de empacotamento granulométrico, uma vez que possibilita o preenchimento dos vazios entre as partículas de cimento disperso, promovendo assim, refinamento dos poros (CORDEIRO, 2006a). Devido à sua ação física, algumas propriedades do concreto são melhoradas, quando em teores menores que 15% em relação à massa do cimento. Geralmente os filers são inertes, mas podem apresentar alguma atividade hidráulica ou

participar de reações com os compostos do clínquer. Os filers podem também atuar como agentes de nucleação e acelerar a hidratação do clínquer (SILVA, 2007).

O terceiro grupo de adições minerais é o de materiais pozolânicos, que são substâncias inorgânicas que endurecem quando em contato com a água e com hidróxido de cálcio. No item 2.2 é apresentada uma revisão mais detalhada sobre estes materiais.

As adições comumente usadas são escórias de alto-forno granulada, cinzas volantes, sílica ativa e cinzas de casca de arroz (SOKOLOVICZ et al., 2009). Na Tabela 2.1 é apresentada a classificação, composição e características dessas adições segundo MEHTA e MONTEIRO (2008). Segundo MEHTA e MONTEIRO (2008), a ASTM apresenta classificações distintas, de um lado abrangendo pozolanas naturais e cinzas volantes (ASTM C 618), que abrange 3 classificações de adições minerais: Classe N (pozolanas naturais ou calcinadas); Classe F (cinzas volantes produzidas da queima de carvão mineral antracítico ou betuminoso) e Classe C (cinza volante normalmente produzida pela queima de carvão mineral lignítico ou sub-betuminoso), estabelecendo limites de finura, consumo de água, atividade pozolânica, integridade e constituintes químicos. Do outro lado está, a escória de alto-forno, classificada quanto a resistência à compressão de uma mistura de cimento Portland com escória, com 50% de cada. A especificação (ASTM C989) abrange 3 níveis de resistência à compressão (MPa): níveis 80 (aos 28 dias de cura), 100 (7 e 28 dias de cura) e 120 (7 e 28 dias de cura). A norma NBR 12653 (1992) fixa as condições exigíveis para materiais pozolânicos para uso como adição. Define materiais pozolânicos e estabelece condições gerais e específicas para os mesmos.
Tabela 2.1– Classificação, composição e características das adições minera	s para concreto
--	-----------------

(adaptada MEHTA	e MONTEIRO,	2008).
-----------------	-------------	--------

Classificação	Composição química e mineralógica	Características da partícula		
	Cimentantes			
Escória granulada de alto-forno	Na maior parte silicato vítreo contendo principalmente: cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Componentes cristalinos do grupo melilita podem estar presentes em pequenas quantidades.	O triturado em partículas menores de 45 μm (cerca de 500 m ² /kg Blaine). As partículas têm textura áspera.		
	Cimentantes e Pozolânico	08		
Cinzas volantes com alto teor de cálcio	Na maior parte silicato vítreo contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente geralmente consiste de quartzo e C_3A ; cal livre e periclásio podem estar presentes; CS e C_4A_3S podem estar presentes no caso de carvões com alto teor de enxofre. O carbono não queimado é menor do que 2%.	O pó corresponde a 10-15% de partículas maiores de 45 μm (normalmente 300-400 m ² /kg Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro menor que 20 μm. A superfície da partícula normalmente é lisa, mas não tão limpa quanto às cinzas volantes com baixo teor de cálcio.		
Pozolanas altamente reativas				
Sílica ativa condensada	Consiste essencialmente de sílica pura na forma não-cristalina.	Pó extremamente fino, consistindo em esferas sólidas de 0,1 μm de diâmetro médio (área superficial específica de cerca de 20 m ² /g, por adsorção de nitrogênio).		
Cinza de casca de arroz	Consiste essencialmente de sílica pura na forma não-cristalina.	As partículas normalmente são menores do que 45 μm, mas são altamente celulares (área superficial específica de 40 a 60 m ² /g, por adsorção de nitrogênio).		
Pozolanas comuns				
Cinza volante com baixo teor de cálcio	Na maior parte silicato vítreo contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo, mulita, silimanita, hematita, e magnetita.	O pó corresponde a 15-30% de partículas maiores do que 45 μm (normalmente 200 a 300 m ² /kg Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro médio de 20 μm. Cenosferas e plerosferas podem estar presentes.		
Materiais naturais	Além de vidro de aluminossilicato, as pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato e mica.	As partículas são moídas a menos de 45 μm e têm textura áspera.		
Pozolanas pouco reativas				
Escória de alto- forno resfriada lentamente, cinzas de forno, escória de caldeira, palha de arroz queimada em campo.	Consistem essencialmente de materiais de silicato cristalino e apenas uma quantidade pequena de matéria não- cristalina.	Os materiais devem ser pulverizados em partículas de dimensões muito finas para desenvolver alguma atividade pozolânica. As partículas moídas são de textura áspera.		

A análise da Tabela 2.1 demonstra a dificuldade de delimitação dos mecanismos de atuação das adições minerais desta forma têm sido cada vez mais usual o uso do termo materiais suplementares, e não a classificação segundo um tipo de atuação.

2.2 Adições Pozolânicas

São adições minerais cujo mecanismo de ação é predominante devido a reação pozolânica. Para MASSAZZA (1988), o termo pozolana é usado para designar todos os materiais inorgânicos (naturais ou artificiais), que endurecem quando em contato com a água e misturados com o óxido de cálcio (CaO), ou com materiais que podem liberar hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂ ou CH), como o clínquer de cimento Portland.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (2008); BATTAGIN (2011), o material pozolânico é um material silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só, possui pouco ou nenhum valor cimentante, mas quando finamente dividido e em presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos que possuem propriedades cimentícias. Segundo CORDEIRO (2010) e FREITAS (2005), a reação da sílica amorfa, ou seja, estruturas formadas por átomos com orientação somente à curta distância com o hidróxido de cálcio formando silicatos de cálcio hidratados é chamada de pozolânica.

Segundo BATTAGIN (2011), quando adicionadas ao cimento, as pozolanas combinam e/ou são ativadas pelo hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação do clínquer, originando compostos com propriedades ligantes ao passo que os fílers calcários melhoram a compacidade e trabalhabilidade dos concretos e argamassas fazendo o papel de ponte entre os produtos de hidratação e, em menor escala também formando produtos hidratados.

Para COUTINHO (1997), as pozolanas são adicionadas especialmente com duas finalidades: reduzir o calor de hidratação do cimento, característica muito apreciada no concreto e evitar a formação dos sulfoaluminatos expansivos em concretos sujeitos à ação dos sulfatos. Segundo MEHTA e MONTEIRO (2008), a velocidade da reação

pozolânica é lenta, o que faz com que as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência mecânica do composto também sejam lentas. De acordo com ISAIA *et al.* (2003) e DONATELLO *et al.* (2010) as pozolanas promovem a melhoria na durabilidade devido a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio produzido em excesso pela hidratação do cimento Portland que dá origem a um gel de silicato hidratado de cálcio. Este gel reduz a porosidade do ligante e aumenta a resistência mecânica do composto cimentício. Além disso, ao consumir $Ca(OH)_2$ a reação pozolânica tem um outro importante papel na durabilidade da pasta hidratada frente a ambientes ácidos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

DAMIDOT *et al.* (2011) afirmam que a termodinâmica é essencial para nosso entendimento das reações químicas. Com o conhecimento de apenas três variáveis chamadas tipicamente de temperatura, pressão e composição, pode-se predizer se a reação acontecerá e o estado final da reação uma vez completada.

BATTAGIN (2011) afirma que as propriedades do cimento Portland pozolânico dependem em grande parte do teor e das características dos materiais pozolânicos. A atividade pozolânica por sua vez depende da área específica da pozolana, dos teores de sílica e da alumina reativas, da estrutura cristalina desordenada e, principalmente, da sua capacidade de combinar com a cal para formar compostos com propriedades cimentícias.

2.2.1 Características dos materiais cimentícios suplementares

As pozolanas são constituídas por óxido de silício, alumínio, ferro, cálcio, e anidrido sulfúrico (ISAIA, 2007). O teor de anidrido sulfúrico (SO₃) deve ser menor ou igual a 5% para evitar a expansão pela formação de maior quantidade de etringita (NEVILLE, 1982). De acordo com CINCOTTO e KAUPATEZ (1988) o teor de SiO₂ nas pozolanas consideradas reativas deve ser de 44%. A norma ABNT 12653 (1992) preconiza que a soma das porcentagens de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ seja no mínimo de 50% para materiais pozolânicos Classe E, para os demais (N e C), mínimo de 70%. No entanto, segundo a norma ASTM C 618 (2005), essa soma deve ser maior ou igual a 70%.

Como algumas das pozolanas são provenientes do processo de combustão, o teor de carbono presente nas mesmas deve ser controlado, pois teores elevados de carbono implicam em menor teor de sílica reativa. Além disso, o carbono aumenta a demanda de água de amassamento e afeta a coloração do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008). NEVILLE (1982) considera que teores de até 12% de carbono não causam prejuízo para emprego como pozolana. Entretanto, para MEHTA (1992) esse teor não pode ultrapassar 5%.

Outros elementos devem ter seus teores controlados. Teores elevados de sódio e potássio podem favorecer o aparecimento de eflorescências ou a ocorrência da reação álcali-agregado. O teor máximo de álcalis recomendável (em equivalente de Na₂O) é 1,5% (NEVILLE, 1982).

A baixa concentração e a natureza das impurezas (como vistos, em estudos na casca de arroz) não alteram significativamente a reação pozolânica. Entretanto, para ser utilizada em concretos de alta performance, a sílica deve ter pequeno tamanho médio de partícula (SOUZA *et al.*, 2000).

De acordo com SCHULZE e RICKERT (2011), tanto a reação pozolânica como outras reações (formação de zeolites) das pozolanas (cinza volante) são influenciadas pela reatividade e a interação de diferentes elementos tais como Si, Al, os álcalis e outros. Um conhecimento extenso da composição dos produtos da reação cinza/ clínquer de cimento Portland é essencial para entender melhor a reatividade da cinza. Esses autores, em seus estudos concluíram que o produto da reação da cinza volante incorpora mais potássio do que sódio. O conteúdo de sulfato da cinza volante influencia o seu comportamento de hidratação com o hidróxido de cálcio. Em geral um conteúdo mais baixo de sulfato na solução dos poros, diminui a quantidade de etringita formada e aumenta o conteúdo de alumínio na solução dos poros.

Para uma determinada composição química, a reatividade da pozolana é influenciada pelo teor de material vítreo presente, assim como pela finura da adição. A sílica e a

alumina não devem estar em elevado grau de cristalinidade para que haja atividade pozolânica (NEVILLE, 1997; JOHN *et al.*, 2003). Materiais amorfos tendem a ser mais reativos do que materiais cristalinos (isto já é bem aceito), mas há exceções (SCRIVENER e NONAT, 2011). Por outro lado, materiais finos, apresentam maior superfície de contato, o que facilita a ocorrência das reações químicas. Há na literatura recomendações de que a quase totalidade das partículas de pozolanas se encontrem abaixo da peneira de 0,035 mm, ou com um Blaine superior a 300 m²/kg (JOHN *et al.*, 2003). Segundo COUTINHO (1997) uma boa pozolana deve possuir superfície específica de 600 a 1000 m²/kg. Quando isso não ocorre, é necessário haver a moagem, tanto para pozolanas artificiais como para as naturais (GARCÉS *et al.*, 2010).

No entanto, alguns autores consideram que apenas as partículas abaixo de 0,015 mm possuem atividade pozolânica (ISAIA, 2007). Além disso, as partículas finas podem preencher os vazios do composto promovendo um empacotamento mais eficiente das partículas (efeito fíler). Com esses dois efeitos, efeito físico (fíler) e químico (pozolânico), um material pozolânico substitui em parte o cimento com eficiência, desde que não implique em aumento da relação água/cimento, pois quanto mais fino for o material, maior será a quantidade de água requerida na mistura (RODRIGUES, 2008). Poucos estudos publicados quantificam os efeitos dessas duas ações sobre a pasta cimentícia quando parte do cimento é substituída por adições pozolânicas (ISAIA *et al.*, 2003).

A incorporação de adições minerais em geral resulta na produção de materiais cimentícios com melhores características técnicas, já que estas modificam a estrutura interna da pasta de cimento hidratada e da zona de transição agregado/matriz, promovendo uma redução na porosidade capilar do concreto, responsável pelas trocas de umidade, íons e gases com o meio, além de diminuir o calor de hidratação e, consequentemente, as fissuras de origem térmica. As adições minerais quimicamente ativas são ainda conhecidas por aumentar a resistência ao ataque de sulfatos e diminuir as expansões decorrentes das reações álcali-agregado. No entanto, todas essas vantagens da mistura de cimento Portland e adição mineral em concretos dependem de uma série de parâmetros, tais como a finura e a forma das partículas, a área superficial específica,

a relação água/aglomerante, a composição química, mineralógica e a quantidade da adição, os quais influenciam na sua atividade química e/ou no efeito físico (DAL MOLIN, 2011).

É importante ressaltar que a pozolana apresenta eficácia até determinados percentuais de substituição, pois o efeito químico da mesma depende da disponibilidade de hidróxido de cálcio liberado pela reação do cimento. Para GANESAN et al. (2007) o cimento Portland pode ser substituído em até 20% por pozolana (cinza de bagaço de cana-de-açúcar), sem nenhum efeito adverso nas propriedades do concreto. Também deve ser ressaltado que o uso de pozolanas em substituição à massa de cimento resulta em maior volume de aglomerante, uma vez que as pozolanas apresentam diâmetro médio semelhante ao do cimento e a massa específica é geralmente menor (SILVA, 2007).

Inúmeros são os casos de utilização de adições minerais em obras de concreto, principalmente as pozolanas (cinza volante e argila calcinada) e escórias de alto-forno, que tradicionalmente são utilizadas na produção de cimentos substituindo parcialmente o clínquer. Seu uso é justificado em obras onde a redução do calor de hidratação é essencial, como barragens, e em ambientes com presença de cloretos, para reduzir a sua penetração e aumentar a durabilidade quanto à corrosão das armaduras (DAL MOLIN, 2011).

A tendência do aumento no uso de adições minerais em concretos é descrita por MEHTA e MONTEIRO (2008), que citam diversas obras executadas com elevados consumos (acima de 50% em massa do total de aglomerante) de cinzas volantes provenientes de modernas usinas termoelétricas, caracterizadas pelo baixo conteúdo de carbono e elevada finura. Entre essas obras, destacam-se a fundação de concreto do Templo Hindu, no Havaí, projetada para uma vida útil de mil anos, e as paredes e fundações dos Templos BAPS, em Chicago e em Houston, projetados para que não ocorram fissuras térmicas (DAL MOLIN, 2011).

A substituição de parte do cimento (clínquer) por adições minerais ativas (escória, pozolanas) ou inertes (*fíller* calcário), oriundos na maioria dos casos, de subprodutos ou resíduos agroindustriais, é solução técnica e economicamente eficiente para minimizar o impacto ambiental do cimento e transformar o concreto em um produto mais sustentável (ISAÍAS, 2011).

Para avaliar se um material pode ser utilizado como material cimentício, isto é, se o material é pozolânico ou não, ensaios podem ser realizados. Alguns desses ensaios são preconizados em normas; outros, porém não, mas são comumente utilizados.

2.2.2 Ensaios para determinação da atividade pozolânica

A atividade pozolânica de um material é definida como a habilidade natural de materiais naturais ou subprodutos produzirem componentes que possuem propriedades ligantes, como resultado de sua reação com o hidróxido de cálcio presente na mistura (MASSAZZA, 1998).

Segundo COUTINHO (1997), não há um método geral que permita prever o comportamento de uma dada pozolana em qualidade e quantidade num concreto de cimento Portland, pois não existe correlação perfeita entre os ensaios e a eficiência da pozolana num dado concreto. No entanto, alguns métodos para a determinação da atividade pozolânica estão descritos em normas e na literatura.

Segundo DONATELLO *et al.* (2010) estes métodos podem ser categorizados como diretos e indiretos. Os métodos diretos monitoram a presença de $Ca(OH)_2$ e sua subseqüente redução em relação ao tempo (teste Frattini, teste da cal saturada e Chapelle modificado). Nos indiretos mede-se uma propriedade física da amostra que indica a extensão da atividade pozolânica (testes de resistência mecânica, condutividade elétrica, termogravimetria, calor pela condução).

O teste Frattini data de 1954 e é um método direto mais utilizado. Para sua realização, são colocados em um erlenmayer e severamente misturados em torno de 6 g de pozolana, 14 g de cimento e 100 cm³ de água destilada. O frasco fechado, com a pasta e

a água é mantido durante 7 dias em um forno a 40 °C. Ao fim deste tempo a mistura é filtrada através de um filtro de papel de tamanho de poro nominal de 2,7 μ m e em seguida é resfriada à temperatura ambiente. No material filtrado determina-se o teor de álcalis, em milimoles de OH⁻ por litros e o teor em óxido de cálcio. Com a análise de teor de OH e Ca²⁺ é possível verificar se a solução está ou não saturada de hidróxido de cálcio, utilizando um diagrama da solubilidade do hidróxido de cálcio a 40 °C em função do teor de álcalis. Para que a pozolana seja reativa e a sua quantidade no cimento aceitável, é necessário que a solução não esteja saturada de hidróxido de cálcio, ou seja, o ponto representativo da solução deve situar-se abaixo da curva de saturação da solução de hidróxido de cálcio (COUTINHO, 1997; DONATELLO *et al.*, 2010).

O método da cal saturada é uma versão simplificada do teste Frattini, em que a pozolana é misturada com uma solução de cal saturada, cimento Portland e água. A quantidade de cal fixada pela pozolana é determinada pela medida residual de cálcio dissolvido. O teste de cal saturada pode ser realizado em diferentes tempos, pois não há necessidade de se esperar a reação de hidratação do cimento se completar (DONATELLO *et al.*, 2010).

O método Chapelle Modificado é baseado na fixação de CaO pelo material analisado. A atividade pozolânica é avaliada através da capacidade do material de fixar hidróxido de cálcio quando mantido em solução aquosa com óxido de cálcio. O método consiste em manter uma solução com 2g de óxido de cálcio, 1g de pozolana e 250g de água a 90°C durante 16 horas, sob agitação. Ao final do ensaio, o teor de CaO livre é medido, por meio de titulação de cerca de 50 ml da solução com HCl 0,1 N e fenolftaleína (1g/L), e estima-se a quantidade de CaO que foi combinada com a pozolana (ABNT NBR 15895, 2010).

O ensaio de análise química para determinação da atividade pozolânica prescreve métodos de referência para determinação de dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de cálcio, óxido de magnésio, anidrido sulfúrico, óxido de sódio, óxido de potássio, resíduo insolúvel e óxido de cálcio livre em cimento Portland pozolânico,

cimento Portland comum e cimento Portland composto, com adições de materiais pozolânicos (ABNT NBR 8347, 1992).

O teste indireto amplamente utilizado para avaliação da pozolanicidade do material é o teste de resistência para 28 dias em 23°C (DONATELLO *et al.*, 2010). Este teste é descrito na norma brasileira NBR 5752 de 1992. De acordo com esta norma, o índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) é calculado para um traço de 1:3, utilizando areia normal, pela relação (2.1):

$$IAP_{\%} = \frac{f_{cp}}{f_{cc}} x100$$
 (2.1)

onde f_{cp} é a resistência à compressão média, aos 28 dias, de três corpos-de-prova (CPs) moldados com cimento Portland e substituição de 35% da massa de cimento por volume de material pozolânico e f_{cc} é a resistência à compressão média, aos 28dias, de três corpos-de-prova moldados somente com cimento Portland.

As normas internacionais possuem algumas modificações neste ensaio, como por exemplo, a quantidade de cimento substituído pelo material pozolânico (20%, 30%). De acordo com a norma Britânica BS 3892, para ter um bom resultado o IAP tem que ser maior do que 0,80 depois de 28 dias, como indicativo de uma atividade pozolânica positiva para cinza volante de carvão substituindo 30% do cimento. Entretanto, a norma ASTM C618 requer um resultado ótimo a 0,75 depois de 7 e 28 dias com substituição de 20% do cimento por pozolana natural ou cinza volante de carvão (DONATELLO *et al.*, 2010).

Outro método usado é o IAP com cal (ensaio acelerado de índice de atividade pozolânica com cal). Neste ensaio são eliminadas as variações decorrentes dos desempenhos diferenciados dos cimentos Portland, o que permite a comparação mais real com resultados de outros estudos. Segundo ZAMPIERI (1989), a uniformidade e pureza do Ca(OH)₂ são mais facilmente controladas e os resultados obtidos, por sua vez,

não teriam uma acepção tão restrita quanto aquelas obtidas com um cimento específico (CORDEIRO, 2006).

O Índice de Atividade Pozolânica prescrito na NBR 5751 (1992), conhecido como IAP com cal ou ensaio acelerado de índice de atividade pozolânica com cal é obtido pelo valor médio de amostras (argamassas) submetidas ao ensaio de resistência à compressão aos 7 dias. Essa argamassa é constituída de uma parte, em massa, de hidróxido de cálcio, nove partes de areia normalizada (ABNT NBR 7214, 1982) e mais o dobro do volume de hidróxido de cálcio de material pozolânico. O índice de consistência obtido deve ser de 225 \pm 5 mm (quantidade de água da mistura), medido pelo ensaio de espalhamento em mesa (ABNT NBR 7215, 1996). Durante as primeiras 24 horas, a cura deve ser feita a temperatura de 23°C \pm 2°C. Após esse período, durante os 6 dias posteriores os corpos-de-prova são mantidos à temperatura de 55°C \pm 2°C (nos próprios moldes protegidos para evitar a perda de umidade).

De acordo com DONATELLO (2010), há uma correlação do teste de IAP com o teste Frattini. Entretanto não há correlação entre o teste Frattini e o teste de cal saturada e o teste de resistência (similar ao IAP, porém a substituição de cimento é de apenas 20% por material pozolânico) em massa e o de cal saturada. JOHN *et al* (2003) observaram que não existe correlação entre os resultados da atividade pozolânica obtidos com a mistura de cal e os obtidos com cimento Portland. Na verdade, são dois sistemas diferentes, estudados sob condições de ensaio também diferentes. Não se pode deixar de considerar o efeito da elevada temperatura no ensaio com a cal. O ensaio similar, em temperatura ambiente, deve demonstrar resultados bem inferiores. Assim, esse ensaio só seria relevante se a aplicação que se busca para a pozolana envolver a mistura com a cal em alta temperatura.

A avaliação da atividade pozolânica também pode ser realizada pela análise da aptidão do material pozolânico em evitar a expansão causada pela reação entre determinados constituintes dos agregados e os álcalis existentes no cimento Portland (NBR12651, 1992). O método pode ser utilizado como ensaio preliminar de avaliação da eficiência relativa entre vários tipos de materiais pozolânicos propostos ou para avaliação de

materiais pozolânicos propostos para uma determinada obra, no que diz respeito à quantidade e à combinação com o cimento utilizado. A redução percentual da expansão da argamassa (R_e) devida à utilização de material pozolânico deve ser calculada conforme a seguinte expressão (2.2):

$$R_e = \{ (E_c - E_t) / E_c \}.100 \tag{2.2}$$

onde E_c é a expansão média das barras de argamassa moldadas com mistura de referência (com agregados reativos) e a E_t é a expansão média das barras de argamassa moldadas com mistura ensaio.

O método descrito por Luxan et al. (1989) mede a pozolanicidade da amostra, através da variação de condutividade elétrica da mesma (5 gramas) numa solução de cal saturada (200 ml de hidróxido de cálcio saturada) sob condições controladas (à 40°C, antes e após 2 minutos de ensaio), avaliando a capacidade de reação da amostra. Quando o material é pozolânico, a condutividade tende a diminuir devido à menor quantidade de íons Ca⁺² e (OH)⁻ na solução. Neste método o material é classificado como: sem atividade pozolânica, se obter um resultado menor do que 0,4 mS/cm; com atividade pozolânica moderada, se o material apresentar valores de condutividade entre 0,4 e 1,2 mS/cm e terá uma boa atividade pozolânica se o resultado obtido para a amostra for maior do que 1,2 mS/cm. Segundo o autor, esse método foi aplicado em mais de 100 diferentes produtos naturais, sendo um método rápido e eficaz. Segundo DAFICO e PRUDÊNCIO JR. (2002), este método apresenta a vantagem de focar na reatividade química da cinza e, portanto, depende muito menos do grau de moagem do material do que, por exemplo, o ensaio de índice de atividade pozolânica com o cimento. De acordo com RODRIGUES (2004), o decréscimo da condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica da adição mineral. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer que os íons Ca²⁺ sejam atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre íons e sílica amorfa, principalmente considerando-se o curto período empregado na obtenção da variação da condutividade elétrica.



Figura 2.1- Equipamento utilizado no ensaio de condutividade elétrica.

Segundo PÁYA *et al.* (2001), há outro método para analisar se um material é pozolânico chamado de determinação de sílica amorfa. Este ensaio determina a quantidade de sílica amorfa contida em um material. Consiste em uma solução de 0,005M de Ba(OH)₂ aquosa em glicerol preparada de uma solução aquosa saturada de Ba(OH)₂ (a solubilidade da solução aquosa saturada de Ba(OH)₂ em água a 20°C é 3,89 g/100ml), utiliza-se um volume apropriado depois de filtrado (por exemplo, 10,4 ml de filtrado foi tomado para preparar 250 ml de solução) e mistura-o em uma solução de glicerol aquosa, em que a taxa de água para o glicerol (a/g) é de 1:1 (isto é a mesma quantidade de glicerol, usa-se para a água).

Três volumes diferentes são preparados e comparados entre si, entre eles:

- volume 1: Titulante (solução de Ba(OH)₂ aquosa em glicerol)+ 5 ml de glicerol. Coloca-se um béquer com 5ml de glicerol no agitador magnético e adiciona-se o titulante. Em seguida adiciona-se a solução de titulante com 5 ml de glicerol (solução titulada) em um prato de porcelana com fenolftaleína até que a mudança de cor aconteça.
- volume 2: Titulante (solução de Ba(OH)₂ aquosa em glicerol)+ 5 ml de glicerol +30 mg de sílica amorfa (material de referência). Coloca-se um béquer com 5ml de glicerol +30 mg de sílica amorfa no agitador magnético, mexendo por 20 minutos. Adiciona-se o titulante, mexendo por mais 10 minutos. Em seguida adiciona-se no prato de porcelana com fenolftaleína a solução titulada até que a mudança de cor aconteça.

volume 3: Titulante (glicerol+ Ba(OH)₂ (solução de Ba(OH)₂ aquosa em glicerol)+
5 ml de glicerol +300 mg de cinza (material estudado). Coloca-se um béquer com
5ml de glicerol +300 mg de material pozolânico no agitador magnético, mexendo por 20 minutos. Realiza-se o mesmo procedimento feito para o volume 2.

Outro método muito utilizado para avaliar a atividade pozolânica é a termogravimetria (TGA). Este método baseia-se em medir a variação de massa em função da temperatura da amostra. O equipamento possui uma microbalança acoplada ao forno resistivo. A caracterização do material é feita através da curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa no tempo (CORDEIRO, 2006a). É usual se trabalhar com a derivada da curva TGA, pois tais curvas aperfeiçoam a resolução e permitem mais facilmente a comparação de resultados. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador, sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada (WENDHAUSEN *et al.*, 2004).

Segundo RÊGO *et al.* (2006), com os dados de termogravimetria é possível calcular o teor de hidróxido de cálcio (T.CH) e o índice de hidróxido de cálcio (I.CH). O teor de hidróxido de cálcio (T.CH) é determinado calculando-se a porcentagem de CH em relação à massa total da amostra. O Índice de CH (I.CH) é conseguido pela divisão do T.CH de uma determinada pasta de aglomerante pelo respectivo valor de T.CH das pastas com 100% de cimento. O objetivo é obter a porcentagem de Ca(OH)₂ em cada pasta em relação a pasta de referência.

Segundo RODRIGUES *et al.* (2010), para obter a porcentagem de $Ca(OH)_2$ é necessário derivar as curvas obtidas na análise termogravimétrica e identificar nas curvas de análise térmica diferencial as zonas de desidratação da portlandita de amostras com e sem adição de pozolanas. Quantifica-se a água perdida na desidroxilação da portlandita (H) para a mistura com (H_P) e sem pozolana (H_C). A quantidade de hidróxido de sódio na mistura (CH) com (CH_P) e sem pozolana (CH_C), expressa como porcentagem do peso da amostra seca, é dada por:

$$CH = \frac{H}{PM_{H}} PM_{CH}$$
(2.3)

Onde, PM_H é o peso molecular da água e PM_{CH} é o do hidróxido de cálcio.

$$Ca(OH)_2(74g / mol) \rightarrow CaO + H_2O(18g / mol)$$
(2.4)

A atividade pozolânica pode ser avaliada pelo teor de hidróxido de cálcio fixado:

$$Ca(OH)_2 fixado = \frac{(CH_c.C) - CH_p}{CH_c.C}.100$$
(2.5)

onde, C é a percentagem de cimento utilizado na amostra com pozolana.

Na análise termo diferencial, a pozolanicidade também pode ser avaliada pela quantificação da água associada aos produtos hidratados, a qual permite estimar a porcentagem dos produtos hidratados formados. Essa água é calculada pela diferença entre a massa total de água perdida e a massa de água perdida na desidroxilação do Ca(OH)₂.

2.2.3 Tipos de adições pozolânicas

As adições pozolânicas podem ser naturais e artificiais. Segundo MASSAZZA (1988) as pozolanas são naturais quando não necessitam de nenhum tratamento para serem usadas. São materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar. As artificiais são provenientes de materiais que sofreram alguma mudança química e/ou estrutural, que envolve britagem, moagem, separação por tamanhos e até mesmo ativação térmica (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Segundo a norma ABNT NBR 12653 (1992) os materiais pozolânicos são classificados em três classes:

- classe N: pozolanas naturais e artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido (65% de SiO₂), terras diatomáceas e argilas calcinadas;
- classe C: cinzas volantes provenientes da queima de carvão mineral em usinas termoelétricas;
- classe E: pozolanas cujos requisitos diferem das classes anteriores (como escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais, rejeito de carvão mineral).

As exigências químicas e físicas para as diferentes classes são apresentadas nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Dronwindodog (0/)	Classe de material pozolânico			
Fropriedades (%)	Ν	С	Е	
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (mín)	70	70	50	
SO ₃ (máx.)	4,0	5,0	5,0	
Teor de umidade (máx.)	3,0	3,0	3,0	
Perda ao fogo (máx.)	10,0	6,0	6,0	
Álcalis disponíveis em Na ₂ O (máx.)	1,5	1,5	1,5	

Tabela 2.2 - Exigências químicas segundo ABNT NBR 12653 (1992).

Dronwindodog	Classe de material pozolânico			
Fropriedades	Ν	С	Е	
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	
Índice de atividade pozolânica com o cal aos 7 dias (em MPa)	6,0	6,0	6,0	
Índice de atividade pozolânica água requerida (% máx.)	115	110	110	

Tabela 2.3 - Exigências físicas ABNT NBR 12653 (1992).

As pozolanas artificiais são provenientes da calcinação de algumas argilas, ou são resíduos agrícolas e/ou industriais. As mais utilizadas são as cinzas volantes, escória de alto forno granulada, fumo de sílica e cinza de casca de arroz. Pesquisas recentes têm indicado o potencial pozolânico das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

A cinza volante, material pozolânico mais utilizado na produção de cimentos e concretos, adicionada em teores de até 50%, é um resíduo proveniente da queima de carvão pulverizado ou moído nas centrais termoelétricas. Esses resíduos, na forma de cinzas finamente divididas, são coletados por meio de precipitadores eletrostáticos (COUTINHO, 1997; ISAIA, 2007; ABREU et al., 2009). Segundo REYES e GARDUÑO (2011), o tamanho das partículas de cinza volante é a chave para produzir uma pasta de cimento que permite uma melhor ligação entre o agregado e o cimento, resultando num concreto impermeável mais durável. A forma esférica das partículas aumenta a trabalhabilidade do concreto sem a necessidade de adicionar mais água. A melhoria na durabilidade é o resultado da redução do hidróxido de cálcio, que é o mais solúvel dos produtos de hidratação, e muda a estrutura do poro. Além disso, um indicador de durabilidade do concreto é a permeabilidade, que refere-se a água a mais que pode penetrar no concreto. O concreto de cinza volante é menos permeável porque ele reduz a quantidade de água que necessita para produzir um dado abatimento, cria mais C-S-H, preenche os capilares e conduz mais água para os canais ocupados pelo hidróxido de cálcio. A cinza volante reage quimicamente com a cal para criar mais C-S-H, o mesmo ligante produzido pela hidratação do cimento, fechando os capilares que permitiam o movimento da mistura através do concreto. O resultado é um concreto menos permeável, isto é, mais resistente a corrosão. Um dos principais benefícios da cinza volante é a reação com a cal disponível (CaOH) e o álcali do concreto, produzindo componentes cimentícios adicionais. O ligante adicional produzido pela reação da cinza volante com a cal disponível permite que o concreto com cinza volante continue ganhando resistência por mais tempo. Adicionalmente, a cinza volante reage com o álcali disponível no concreto que o torna então menos disponível para reagir com certos minerais de sílica contidos nos agregados. De acordo com TKACZEWSKA (2011), os grãos de cinzas volantes mais grossos possuem menores propriedades pozolânicas. Outro fator que afeta a propriedade pozolânica independente do tamanho do grão é a estrutura cristalina da cinza volante. O nível de hidratação dos cimentos de cinza volante muda com a fração de tamanho de grão da cinza volante e a estrutura cristalina da cinza volante.

As cinzas volantes mais usadas em concretos no Brasil são as que contêm baixo teor de cálcio (<10% de cálcio), classificadas como classe C pela ABNT NBR 12653:1992. As cinzas com alto teor de cálcio (classe E, de acordo com essa mesma norma) têm sido comercializadas em países como Estados Unidos e o Canadá, apresentando propriedades pozolânicas e cimentantes (DAL MOLIN, 2011).

As partículas de cinza volante são tipicamente esféricas, apresentando-se em pequena quantidade como esferas ocas, que podem estar vazias (cenosferas) ou preenchidas com outras esferas menores (plenosferas). Seus diâmetros variam de menos de 1 a mais de 150µm, sendo a maioria menor que 45µm. A ampla faixa de variação é determinada principalmente pelo tipo de equipamento utilizado para queima (DAL MOLIN, 2011).

A escória de alto-forno tem sua origem nas siderúrgicas. É um subproduto obtido da transformação do minério de ferro em ferro-gusa. Possui cerca de 35 a 40% de cálcio e sílica (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

O fumo de sílica é um subproduto da indústria do silício ou de ligas de silício, especialmente de ferro-silício, em fornos elétricos de arco, onde o quartzo é reduzido pelo carvão, a elevadas temperaturas (MALHOTRA e MEHTA, 1996). O fumo de sílica não é apenas uma pozolana bastante reativa, mas também traz outros benefícios. Devese acrescentar que o fumo de sílica é um material caro (NEVILLE, 1997).

A cinza da casca de arroz é um material orgânico, resultante da combustão da casca de arroz, em indústrias beneficiadoras de arroz que a utilizam na geração de calor e vapor necessário aos processos de secagem e parboilização dos grãos (FENG *et al.*, 2004; PRADO *et al.*, 2009). Desde que processada adequadamente, é um material muito reativo, que aumenta a resistência mecânica e a durabilidade dos concretos (SOKOLOVICZ *et al.*, 2009).

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar são resíduos agroindustriais, resultantes da queima do bagaço de cana para co-geração de energia, que tem merecido atenção da

comunidade científica, em especial no Brasil, pelo volume produzido e potencial como material pozolânico.

2.3 Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) são resíduos do processo de beneficiamento da cana que passa por diversas etapas até a obtenção do álcool e do açúcar. O processo se inicia pela colheita, transporte até a usina, lavagem e extração do caldo da cana. Este caldo é então tratado para a produção do açúcar e/ou fermentado para produção de álcool. Ao longo do processo são gerados subprodutos: folhas, pontas, águas de lavagem, bagaços, torta de filtro, leveduras e vinhaça. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 2.2.



Figura 2.2– Fluxograma do processo de produção de açúcar e álcool (adaptado de MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999 apud CORDEIRO, 2006a).

Segundo ANDRADE e DINIZ (2007), na etapa de recebimento da cana, é feita a pesagem e a amostragem, para fins de determinação do teor de sacarose e porcentagem de sólidos solúveis. Analisa-se também o teor de fibras. O descarregamento é mecanizado e não há armazenamento de cana, devido a perda de sacarose. Após, o descarregamento, a cana sofre uma lavagem para reduzir as impurezas que possam prejudicar o rendimento das outras etapas. Apenas a cana queimada é lavada. Quando colhida mecanicamente e sem queima, não é submetida à lavagem. Algumas usinas minimizam o consumo de água, nesta etapa, com o emprego de limpeza a seco, utilizando água apenas quando a cana chega muito suja à usina, o que ocorre em dias de chuva. Depois de limpa, há a desintegração parcial do colmo, isto ocorre para facilitar a extração da sacarose. As operações consistem em corte e em desfibramento. Na seqüência, é realizada a extração, da qual resultam o caldo, rico em sacarose, e o bagaço, usado como combustível nas caldeiras. A extração do caldo é realizada através de compressão da cana desfibrada por um conjunto de cilindros metálicos (ternos), em moendas mecânicas. Para que a eficiência de extração da sacarose seja elevada, realizase a embebição, com adição de água, ou caldo, à matéria submetida à moagem. Pode-se também empregar difusores; porém, esta tecnologia, ainda que mais eficiente, é pouco empregada no Brasil. Os equipamentos que compõem as etapas de preparo e moagem são, normalmente, acionados por turbinas a vapor, que convertem energia térmica, contida no fluxo de vapor, em energia mecânica, disponível nos eixos das turbinas.

Para produzir o açúcar, ocorrem as etapas de evaporação (concentração), cozimento, centrifugação e secagem. Desse processo, gera-se o mel pobre ou de primeira, que contém açúcar e deve voltar a uma nova etapa de cozimento e centrifugação, de forma a maximizar a produção de açúcar. Com o advento da produção anexa de álcool, é prática comum a extração até o açúcar de segunda e direcionamento do mel pobre para a produção de álcool, na etapa de fermentação, juntamente com uma parte do xarope produzido na evaporação.

Na produção de álcool, são adicionadas leveduras ao caldo misto, proveniente da extração, ou ao mel residual ou xarope, gerados na fabricação de açúcar. A mistura, conhecida como mosto, é armazenada nas dornas, para fins de fermentação, cujo

processo enzimático produz gás carbônico, calor e vinho. Em seqüência, ocorre a destilação, operação de separação dos diferentes constituintes do vinho, com o objetivo de recuperar o etanol presente na solução. Da destilação, obtém-se a produção do álcool anidro ou hidratado. Como resíduo, gera-se a vinhaça, também conhecida como vinhoto ou garapão (ANDRADE e DINIZ, 2007).

O açúcar e o álcool são diretamente disponibilizados no mercado, enquanto os subprodutos são utilizados de formas distintas. A água de lavagem da cana pode ser reutilizada na produção de biogás e na fertirrigação. A vinhaça é utilizada como fertilizante na adubação dos canaviais. A torta de filtro e a levedura são também empregadas na adubação. As folhas, pontas e bagaço são utilizados como forragem, combustível e na produção de rações, lignina, polpa de papel, aglomerados e celulose (CORDEIRO, 2006a). Uma possibilidade de utilização do bagaço seria como agregado graúdo. ROMERO-LÓPEZ *et al.* (2009) investigaram a substituição parcial de agregado graúdo por percentuais de bagaço de cana-de-açúcar (0,2 e 4%). A resistência à compressão caiu 1% com a substituição de 4% de agregado graúdo por bagaço. No entanto, seu uso como combustível é mais disseminado.

O bagaço de cana apresenta alto teor de materiais voláteis que representam 78% do poder calorífico e consomem aproximadamente 74% de ar em um processo de queima. Como resultado o bagaço apresenta boa ignição, apesar do seu elevado teor de umidade (PELLEGRINI, 2002). A temperatura de ignição do bagaço varia entre 500°C e 600°C para um teor de umidade de 50%, com a temperatura da chama entre 850°C e 920°C. Para o teor de umidade entre 35% e 40%, a temperatura de ignição fica entre 300°C e 400°C, sendo que a temperatura da chama pode chegar a valores superiores a 1000°C (COELHO, 1999). Isto faz com que o principal destino desse subproduto seja a geração de energia a ser utilizada na própria usina.

O bagaço é comumente calcinado em caldeiras, de forma a produzir gases que promovem o aquecimento da água gerando vapor/energia. Como resultado da queima também são, geradas cinzas pesadas e leves (cinza volante ou cinza seca). As cinzas pesadas, constituídas de partículas mais grossas e com maior teor de carbono, ficam depositadas no fundo das caldeiras. As cinzas leves constituídas por partículas

extremamente finas (em torno de 0,15mm) são transportadas pelo fluxo dos gases da combustão, coletada nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, ou ainda lançadas na atmosfera (KRUEZ, 2002; SOUSA *et al.*, 2009).

No Brasil em 2010, estima-se que sejam gerados 3,67 milhões de toneladas de cinza (CTC, 2010). Estas cinzas, embora não sejam diretamente liberadas no ar, podem poluir o ambiente quando descartadas na natureza sem manejo eficiente (MARTINS e ZANELLA, 2009). No Brasil, assim como na Indonésia, os dois tipos de cinza normalmente são misturadas e utilizadas no campo para adubação orgânica nas lavouras de cana apesar de terem poucos nutrientes e contribuírem muitas vezes para o aumento da acidez do solo (ISWANDI e SETYOBUDI, 2006; SOUZA *et al.*, 2007). No entanto, outros usos para as cinzas de bagaço são descritos na literatura.

RAO *et al.* (2002) utilizaram a CBCA para remover "cromo" de águas residuais de fábricas têxteis e de tinturas. KHAN *et al.* (2004) utilizaram as cinzas de bagaço como adsorvente para metais pesados da água, em substituição ao carbono ativado. GUPTA e ALI (2004) também utilizaram essas cinzas para remover por difusão até 96% de cromo e chumbo de águas residuais, sendo este sistema econômico, rápido e reproduzível.

MCKEE e GODSHALL (2005) utilizaram cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente para tintura em resíduo têxtil (remoção de 99,8%) e para remoção de metais (99,9% de cromo, mercúrio e chumbo). Estudo de MALL *et al.* (2005b) relatam o uso eficiente das cinzas para a remoção de tintura presente em águas residuais de fábricas têxteis e de papéis. SRIVASTAVA *et al.* (2005) utilizaram a CBCA para retirar a cor da polpa de efluentes de fábricas de papel. MALL *et al.* (2005a) também utilizaram a CBCA para remover agente anti-fungo, anti bactéria e anti-parasital em águas residuais de fazendas de criação de peixes.

A CBCA também provou ter bom potencial adsorvente de hidrocarbonetos de efluentes líquidos, devido a sua grande área superficial, por ser um material poroso formado por fibras (SOUZA *et al.*, 2005). SRIVASTAVA *et al.* (2006b); SRIVASTAVA *et al.* (2007b); SRIVASTAVA *et al.* (2008a) utilizaram a CBCA rica em carbono para

remover o fenol, matéria-prima ou produto químico de indústrias petroquímicas, refinarias de óleo de águas residuais. Eles concluíram que a CBCA poderia ser usada como um bom adsorvente por ter alto teor de carbono, sílica e alumina LATAYE et al. (2006); LATAYE et al. (2008a,b) usaram a cinza volante de bagaço para remover substâncias tóxicas que exalam odor de soluções aquosas de fábricas. Estudos realizados no Egito (TAHA, 2008) demonstraram que a CBCA é um eficiente adsorvente de baixo custo para remover Cu⁺², Ni⁺², Zn⁺² e Cr⁺³ de águas residuais, com mais de 95% dos íons foram removidos. MUKHERJEE et al. (2007) também utilizaram a CBCA para retirar o fenol de águas residuais. MANE et al. (2007) utilizaram a CBCA para retirar tintura usada para a produção de cobertura de papel na indústria do papel. Seus estudos indicaram uma viável e espontânea adsorção da tintura da solução aquosa. SRIVASTAVA et al. (2008a) utilizaram o método de otimização Taguchi para remover íons de metal de zinco, Cd e níquel de solução aquosa usando CBCA como um adsorvente. SRIVASTANA et al. (2007a) e SRIVASTANA et al. (2008b), afirmam que a CBCA é um eficiente adsorvente simultâneo de íons de cadmium (Cd (II)), níquel (Ni(II)) e zinco (Zn(II)) de águas.

BORLINI *et al.* (2008) utilizaram as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em cerâmica argilosa, substituindo a massa de argila para a produção de cerâmica vermelha, e constataram a não ocorrência de mudanças significativas nas propriedades do produto. TURN *et al.* (2009) utilizaram uma mistura de CBCA, carvão e óleo combustível para gerar energia.

De acordo com BARBOZA FILHO e PRABHU (2002) pesquisas em Cuba, Índia, Colômbia e Brasil indicam que as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, dependendo da composição química, do teor de sílica amorfa e da sua granulometria, podem ser utilizadas como adição mineral para a fabricação de concretos de cimento Portland. Nestes estudos são avaliadas cinzas com diferentes teores de sílica e de carbono da cinza (Tabela 2.4).

Autor	Ano	Local de coleta	País	% de SiO ₂	% carbono
Martinera-Hernández et al	1998	Villa Clara	Cuba	72,74	0,77
Singh; Singh; Rai	2000	Captainganj, District Kushinagar	Índia	63,16	6,90
Payá et al	2002	Ingenio Providencia	Colômbia	59,87	0,63
Zardo et al	2004	Araras-SP	Brasil	77,3	não mencionado
Valenciano; Freire	2004	Santa Bárbara D'Oeste-SP	Brasil	não mencionado	4,43
Cordeiro; Toledo Filho; Fairbain	2005	São João da Barra-RJ	Brasil	78,3	0,42
Freitas	2005	Campos dos Govtacazes-	Brasil	65,7	1,00
		Tocos-RJ	Brasil	83,1	0,9
Cordeiro	2006	São João da Barra-RJ	Brasil	78,34	0,42
Borlini et al	2006	Campos dos Goytacazes-RJ	Brasil	77,5	0,31
Ganesan; Rajagopal; Thagavel	2007	Aranthangi- TamilNadu	Índia	não mencionado	11,2
Souza et al	2007	Sidrolândia-MS	Brasil	não mencionado	nao mencionado
Paula et al	2007	Urucânia-MG	Brasil	83,7	5
Santos; Formagini	2008	Sidrolândia-MS	Brasil	83,8 pão	8,02
				mencionado	84,5
				mencionado	14
Cordeiro; Toledo Filho; Fairbain	2008	São João da Barra-RJ	Brasil	60,96	5,7
				não mencionado	3
				não mencionado	1,3
Anjos	2008	Grande do	Brasil	70,02	18,9
Cordeiro	2008	Rio de Janeiro		78,34	0.42
Cordeiro	2009	São João da Barra-RJ	Brasil	60,96*	5,7
Martins; Zanella	2009	Cidade Gaúcha- PR	Brasil	não mencionado	não mencionado
C	2000	Goianésia-Goiás	Brasil	62,58	19,38
Sousa; Figueiredo; Rego	2009	Indiara-Goiás	Brasil	31,72	79,71 54,63
Pedroso et al	2009	Maringá-PR	Brasil	nao mencionado	nao mencionado
Souto; Vanderlei; Nunes	2009	Maringá-PR	Brasil	nao mencionado	nao mencionado
		Jaú-SP Ibatá SP	Brasil	88,2	0,35
Lima; Sales; Santos	2009	Barra Bonita-SP	Brasil	62,7	16,28
,,		Araraquara-SP	Brasil	93,5	0,34
Morales et al	2009	Pirassununga- SP	Brasil	58,61	2,73
Chusilp	2009		Tailândia	59,55 64,88	0,81 8,16

Tabela 2.4 — Teor de sílica e carbono na CBCA, segundo diversos autores.

As cinzas do bagaço da cana-de-acúcar contem entre outros elementos: carbono, alumínio e alto teor de silício, normalmente acima de 60%, em massa. O silício é absorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar na forma de ácido monossílico (H₄SiO₄), que durante a queima se transforma em sílica que pode apresentar estrutura cristalina ou vítrea (BARBOZA FILHO e PRABHU, 2002). De acordo com o ZARDO et al. (2004) e ELETROWATT-EKONO (2005) dependendo das condições de queima, as cinzas podem conter de 20 a 78% de sílica. A areia (quartzo), oriunda da lavoura, pode contribuir com o teor de sílica na composição da cinza, quando não é removida totalmente através do processo de lavagem da cana-de-açúcar, como pode ser visualizado na Figura 2.3 (CORDEIRO, 2006a; CORDEIRO et al., 2008a). A presença de sílica cristalina na forma de quartzo ou cristobalita são indesejáveis, pois não são reativas e oneram o processo de moagem do resíduo em função da alta dureza (CORDEIRO et al., 2004). A qualidade da cinza depende também da umidade do bagaço que alimenta as caldeiras, pois ela interfere diretamente no rendimento da combustão, consequentemente nas características da cinza gerada (SOUZA et al., 2007). A composição química da cinza do bagaço pode variar em função do tipo de cana-deaçúcar cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais, tais como clima, solo e água (CORDEIRO et al., 2009c). Além disso, as condições de queima também variam a composição química da cinza.

De acordo com a literatura, a temperatura de combustão de resíduos agrícolas determina o surgimento de fases amorfas ou cristalinas da sílica presente nas cinzas (TASHIMA, 2006). PAULA (2006) afirma que além da temperatura, o período de queima também influencia a quantidade e a forma da sílica. Embora não haja um consenso quanto à temperatura e ao tempo de queima da cinza para que se obtenha um material amorfo, vários estudos mostraram a importância do controle de queima das cinzas para otimizar a sua reatividade. Segundo GANESAN *et al.* (2007) a cinza de resíduos agrícolas deve ser produzida com temperatura de queima abaixo de 700°C, por uma hora, para que o conteúdo de sílica da cinza se transforme em fase amorfa.

A Figura 2.3 ilustra a morfologia de uma cinza do bagaço de cana-de-açúcar, que apresenta uma estrutura celular bastante porosa e contaminada com quartzo.



Figura 2.3– Morfologia das partículas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2006a). A presença de partículas de quartzo também pode ser observada (imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados – aumento de 1000 vezes).

FREITAS *et al.* (1998) pesquisaram o efeito da adição de cinzas de bagaço de cana-deaçúcar na resistência à compressão de argamassas confeccionadas com cimento Portland CP-I 32 e areia normal, com substituição parcial do cimento por 0; 5; 15 ou 20% de cinzas. Os corpos-de-prova foram rompidos em diferentes idades, e os resultados indicaram que a adição de bagaço de cana-de-açúcar promoveu o aumento da resistência à compressão em até 22% (aos 28 dias e para o teor de 15% de cinzas).

HERNÁNDEZ *et al.* (1998) constataram que o carbono e os materiais não calcinados reduzem a reatividade da cinza de bagaço, e, conseqüentemente a formação de compostos estáveis, por limitar o contato do hidróxido de cálcio com a sílica reativa. O estudo utilizou termogravimetria, porosimetria por intrusão de mercúrio, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura para avaliar as cinzas.

SINGH *et al.* (2000) estudaram argamassas fabricadas com 10%, 20% e 30% de CBCA, em substituição parcial ao cimento. Os resultados indicam a ocorrência da reação pozolânica devido à presença das cinzas. A argamassa contendo 10% de substituição apresentou valores mais altos para a resistência à compressão em relação à argamassa de referência do que as demais. O consumo de água aumentou com o uso de maiores quantidades de cinza no concreto. Isto ocorreu provavelmente devido a grande superfície específica da cinza. Houve menor deterioração química das argamassas com CBCA expostas à ação de ácido sulfúrico. Isto pode ser devido à reação pozolânica que diminui a permeabilidade da mistura e que reduziu o teor de hidróxido de cálcio, facilmente atacado pelo H₂SO₄.

PAYA e colaboradores (2002) estudaram cinzas produzidas em 3 unidades da Colômbia e cinzas de bagaços calcinados em laboratório a 600°C durante 1 hora (cinza de referência). Verificaram que a CBCA pode apresentar alta atividade pozolânica, com a formação de silicatos de cálcio hidratado, aluminatos de cálcio hidratado e sílico-aluminatos de cálcio hidratado, embora apresentem elevada quantidade de carbono e fases cristalinas. Estudo de PAYÁ e colaboradores, em 2002, mostraram que CBCA analisada, com temperatura de queima superior a 800°C, apresentou elevada cristalinidade, com picos de quartzo e mulita.

VILLAR-COCIÑA *et al.* (2003) confeccionaram amostras contendo cinzas obtidas da queima a 800 e 1000°C em um forno elétrico durante 20 minutos, de bagaço de cana com 20% e 30% de argila. Verificou-se que a mistura é um material com boa atividade pozolânica baseada na determinação de parâmetros químicos.

VALENCIANO *et al.* (2004) estudaram misturas contendo cimento Portland CPII-E-32, cinza de bagaço de cana-de-açúcar submetida à moagem por 3 horas e solo argiloso. Seus resultados, aos 60 dias de idade, indicam a possibilidade de substituir até 20% de CBCA em misturas de solo-cimento-cinzas, sem prejuízo da resistência à compressão simples.

ZARDO *et al.* (2004) incorporaram cinzas, *in natura* e moídas por 1, 5 e 3 horas, em matriz de cimento juntamente com fibras vegetais e sintéticas para a fabricação de placas prensadas de fibrocimento. Os compósitos com cinzas moídas apresentaram módulo de ruptura superior aos compósitos com cinzas sem moagem. As cinzas utilizadas tinham alto teor de sílica (77,3% em peso), eram cristalinas e possuíam baixa área superficial. A baixa atividade pozolânica indica que as CBCA atuaram apenas como fíler.

FREITAS (2005) avaliou o uso das CBCA em substituição parcial ao cimento Portland na produção de argamassas. A autora estudou cinzas de duas usinas diferentes. O uso da cinza com estrutura cristalina conduziu a resultados não satisfatórios. Argamassas confeccionadas com 10% de CBCA obtidas a 600°C (queimadas durante 5 horas) e moídas por 1 hora apresentam resistências próximas as argamassas com 0% de substituição.

Nas cinzas *in natura* coletadas por FREITAS (2005) e CORDEIRO (2006a) foram encontradas partículas de areia (quartzo), provavelmente incorporadas ao bagaço durante a colheita. Segundo FREITAS (2005), o quartzo representa a fase cristalina que torna o material menos reativo e, consequentemente, com baixa atividade pozolânica.

CORDEIRO (2006a) utilizou cinza de bagaço de cana-de-açúcar beneficiada (processo de queima e moagem controlados) e in natura (sem moagem) em pastas e concretos de cimento Portland. Seus dados indicam que, tanto no concreto convencional quanto no de alto desempenho, o uso de cinzas beneficiadas possibilitou um menor consumo de cimento. Os resultados da resistência à compressão são apresentados na Figura 2.4. O uso desta CBCA também proporcionou a melhoria das propriedades dos concretos no estado fresco. A adição ultrafina propiciou redução na absorção por capilaridade e na penetração acelerada de íons cloreto no concreto, até o teor avaliado de 20% de substituição de cimento. O efeito benéfico da cinza ultrafina pode ser atribuído à atividade pozolânica da cinza e ao refinamento da estrutura de poros dos concretos. O emprego da cinza in natura não se mostrou apropriado, pois a substituição de cimento Portland pelo aditivo comprometeu significativamente as propriedades do concreto. A comparação da cinza residual com a cinza ultrafina atestou o importante papel desempenhado pela moagem mecânica das partículas no sentido de conferir reatividade ao material e possibilitar, inclusive, a aplicação de um aditivo da natureza pouco reativa em concretos de alto desempenho.



Figura 2.4– Resistência à compressão dos concretos aos 7, 28, 90 e 180 dias (CORDEIRO *et al.*, 2006a).

PAULA (2006) e PAULA *et al.* (2007) estudaram argamassas contendo 10%, 20% e 30% de CBCA em substituição parcial ao cimento. A cinza foi obtida através de duas queimas em mufla do bagaço de cana-de-açúcar, a primeira vez por 6 horas à 600°C e a segunda vez por 3 horas a 700°C. Isto foi necessário para homogeneizar a amostra e reduzir o teor de carbono. A cinza obtida era constituída de 84% de sílica, e apresentou índice de atividade pozolânica acima do exigido em norma NBR 5752 (1992). Os ensaios de resistência à compressão aos 7 e 28 dias indicaram viabilidade de substituição de até 20% de cimento por CBCA sem prejuízo da resistência.

SOUZA *et al.* (2007) realizaram trabalhos utilizando cinzas residuais de cana-de-açúcar moídas, obtidas sem controle de temperatura e tempo de queima. Seus resultados de resistência à compressão são apresentados na Figura 2.5. Foi constatado que com as substituições houve um aumento do índice de absorção de água e uma leve diminuição na resistência à tração por compressão diametral.



Figura 2.5— Gráfico comparativo do aumento da resistência com o tempo (SOUZA *et. al.*, 2007).

GANESAN *et al.* (2007) estudaram a influência conjunta da requeima a 650°C durante 1 hora e da moagem da cinza obtida de forma não controlada. Com a requeima a cinza teve o seu teor de carbono reduzido para 4,9% e após a moagem sua granulometria ficou inferior a 5,4µm. Os resultados mostraram que até 20% de cimento Portland comum pode ser substituído por cinza de bagaço de cana tratado sem nenhum efeito adverso nas propriedades desejáveis do concreto. As vantagens específicas de tal substituição são: desenvolvimento de alta resistência inicial; redução na permeabilidade da água e apreciável resistência ao cloreto e difusão.

SOUZA *et al.* (2007) estudaram dois traços contendo 10% e 20% de substituição do cimento por CBCA retiradas da caldeira de uma usina em Mato Grosso do Sul, e moídas durante 5 horas. Ambas as argamassas obtiveram melhores resultados do que a argamassa referência no ensaio de resistência à compressão. No entanto, as resistências à tração medidas por compressão diametral apresentaram valores levemente menores do que a referência.

Os estudos de KAWABATA (2008), no qual a CBCA foi utilizada em substituição a até 15% de cimento Portland para a produção de concreto, mostram que as cinzas atuam apenas como material inerte (micro fíler) sem ter o efeito pozolânico.

Estudos com pastas substituindo até 30% de cimento por CBCA moída durante 3 horas (em um moinho cilíndrico) mostram um aumento na resistência à compressão, sendo o melhor resultado obtido com 20% de substituição. A cinza foi coletada após a limpeza dos fornos de queima de bagaço de cana para geração de energia da usina e possui alto teor de sílica cristalina (ANJOS e MARTINELLI, 2008).

SANTOS e FORMAGINI (2008) em seus estudos apresentaram resultados similares de resistência à compressão de concretos com e sem substituição de até 10% do cimento por CBCA. Segundo o pesquisador é possível fazer um concreto de alta resistência com cinzas de cana sem queima controlada, para isso é necessário que haja um refinamento do grão, isto é, que seja feita a moagem da cinza, aumentando assim, a atividade pozolânica da mesma.

CORDEIRO, em seus estudos de 2008, usou uma cinza obtida em uma usina de açúcar e álcool do Rio de Janeiro, onde o bagaço é queimado em temperaturas que variam de 700 a 900°C. Ele afirma que com a substituição do cimento por CBCA, ocorre a melhoria do desempenho da argamassa e do concreto, devido a ambos os efeitos fíler e pozolânico. Em trabalho de 2009 com cinzas obtidas nas mesmas temperaturas, o pesquisador constatou que apesar de diferentes distribuições de tamanho das cinzas devido a diferentes moinhos e configurações de moagem, a atividade pozolânica da cinza moída parece variar apenas com sua finura. A incorporação de uma cinza ultrafina em concreto de alta-performance em substituição parcial de cimento Portland (10, 15 e 20% por massa) resultou em uma variação insignificante do comportamento mecânico, mas melhorou a reologia e a resistência a penetração de cloretos íons. O benefício da incorporação de cinzas de bagaço ao concreto pode ser visualizado na Figura 2.6 onde são apresentados os resultados do desempenho de concretos com CBCA e cinzas de casca de arroz (CCA) expostos à solução de 7,5% de MgSO₄ em um período de 1365 dias (CORDEIRO et. al., 2009). O concreto com CBCA apresentou menor perda de massa e de resistência comparada com a cinza de casca de arroz.



Figura 2.6– Valores de resistência à compressão dos concretos mantidos em água e em solução de MgSO₄ – 1365 dias de exposição (CORDEIRO *et. al.*, 2009).

FRÍAS *et al.* (2007) comprovaram que o bagaço de cana-de-açúcar pode ser calcinado de 800 a 1000°C, com alta atividade pozolânica, tendo um valor máximo de ativação aos 800 °C, apresentando estrutura amorfa. Por apresentar essas propriedades, o autor sugere o uso da cinza na fabricação de cimentos misturados.

Trabalho de CORDEIRO(a) *et al.* de 2008 avaliou a cinza de bagaço obtida em mufla sem circulação de ar, com dois patamares de queima (350° no primeiro patamar, 400 e 800°C no segundo patamar), taxa de aquecimento de 10 °C/min, e tempo de residência em cada patamar de 3 horas. A cinza foi moída em moinho de bola por 2 minutos. Os resultados indicam que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante para a produção de CBCA com atividade pozolânica. A elevada atividade pozolânica da CBCA pode ser atribuída à presença de sílica amorfa, ao reduzido tamanho de partículas, à elevada superfície específica e perda ao fogo. Em 2009, o mesmo pesquisador realizou queima similar utilizando um forno elétrico com entrada de ar. A CBCA produzida com calcinação com ar em 600 °C durante 3 horas apresenta sílica amorfa, baixo conteúdo de carbono, alta área de superfície específica e mecânicos.

VILLAR-COCIÑA *et al.* (2008) estudaram em Cuba, cinzas de bagaço de cana e cinzas de folha de cana que foram obtidas pela calcinação em laboratório a 800°C e 1000°C

durante 20 minutos. Após a calcinação as cinzas foram moídas, obtendo tamanhos menores do que 90 µm. Eles afirmam que a temperatura de calcinação das cinzas de folha de cana-de-açúcar não influencia na atividade pozolânica. Os resultados mostram boas propriedades pozolânicas entre 800° e 1000°C. A atividade pozolânica das cinzas diminui quando a temperatura de calcinação aumenta. Isto poderia ser, devido ao fato de haver recristalização da sílica amorfa com o aumento da temperatura de calcinação.

NUNES *et al.* (2008) e NUNES (2009), apresentaram as características físico-químicas de cinzas do bagaço de cana de quatro usinas da região de Maringá (PR). Ensaios que foram realizados no estudo: teor de umidade, matéria orgânica, granulometria, massa específica, área específica, composição química, atividade pozolânica e propriedades mecânicas do concreto feitos da cinza. Os resultados indicam que as cinzas apresentam alta cristalinidade e baixa área superficial. Com relação a resistência à compressão, concretos com até 13% de substituição do cimento por cinzas obtiveram um ganho considerável de resistência, sendo que com 7% de substituição apresentou o melhor desempenho mecânico.

MORALES *et al.* (2009) mostraram em seu trabalho que a temperatura de calcinação tem uma influência direta na reatividade pozolânica dos resíduos principalmente nas cinzas de bagaço, sendo que a temperatura de calcinação não apenas influencia a composição mineralógica das cinzas, mas também na morfologia e composição de suas partículas individuais.

MARTINS e ZANELLA (2009) avaliaram em seu estudo a absorção por capilaridade em argamassas produzidas com cinza de bagaço de cana-de-açúcar em substituição ao agregado miúdo natural (areia). Os resultados mostraram que a argamassa contendo 100% de substituição de areia por cinza foi a que apresentou o menor valor de absorção de água por capilaridade. Os pesquisadores concluiram que as cinzas de bagaço de canade-açúcar podem ser utilizadas na substituição à areia fina para a confecção de argamassas destinadas à fabricação de placas, painéis, revestimento de paredes e assentamento de blocos. CHUSILP *et al.* (2009) estudaram uma cinza de bagaço de cana-de-açúcar de uma usina de açúcar na Tailândia. A cinza após a moagem foi utilizada como substituto do cimento nas proporções de 10, 20 e 30%. Aos 28 dias de cura, as amostras com cinzas apresentaram uma resistência à compressão maior e menor permeabilidade, sendo obtidas com o uso de 20% de CBCA.

MACEDO *et al.* (2009) fizeram uma revisão bibliográfica sobre o uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na construção civil e constataram que há estudos sobre a CBCA em vários lugares do mundo (Tailândia, Índia, Brasil). No entanto, há diferenças bastante discrepantes entres as amostras estudadas, uma vez que suas características são influenciadas pelas condições de queima e até mesmo pela moagem. Em função das diferenças químicas, mineralógicas e morfológicas, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar exercem diversas influências nas propriedades químicas e mecânicas das pastas, argamassas e concretos. Seu estudo também observou que há resultados específicos para cada tipo de cinza, devendo ser realizado um estudo mais amplo para a sua incorporação em materiais de construção.

ALI *et al.* (2009) estudaram a composição química, as propriedades físicas e a atividade pozolânica de cinzas de bagaço de cana de três usinas do norte do Paquistão. Devido ao alto teor de carbono que as cinzas possuem, os autores sugerem que a cinza seja adicionada junto ao cimento no processo de clinquerização, sendo assim o carbono seria liberado. Além disso, este procedimento ajudaria a remediar o problema de poluição ambiental e reduziria o custo da produção de cimento.

PAULA *et al.* (2009); PAULA *et al.* (2010) coletaram bagaço de cana na usina em Urucânia, no Estado de Minas Gerais. O bagaço foi queimado por 6 horas a 600°C em um forno. Como a queima ficou muito heterogênea foi necessário uma nova queima de 3 horas a 700°C, com resfriamento natural. Em seguida, as cinzas foram moídas durante 30, 60, 120, 180, 300, 420, 540 e 660 minutos e secas em um forno durante 24 horas a 70°C. As cinzas demonstraram ter atividade pozolânica (IAP com cimento). Argamassas foram feitas substituindo 10, 20 e 30% do cimento ARI PLUS por cinza de bagaço de

cana, com traço 1:3. Os resultados indicam que uma substituição de até 20% de cimento não altera a resistência à compressão aos 28 dias.

ANJOS *et al.* (2010) estudaram o efeito da adição de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (coletada no Estado do Rio Grande do Norte) no comportamento no estado fluido e endurecido do concreto auto-adensável. A avaliação foi feita através de quatro traços: referência, substituição de 20% do cimento por cinza, substituição de 20% de areia por cinza e traço com aditivo modificador de viscosidade. A cinza foi seca em estufa a 100°C e moída durante três horas em um moinho cilíndrico. Verificou-se que a adição de 20% de cinza, pode substituir o cimento e a areia, proporcionando uma melhor coesão dos concretos. Apesar da resistência à compressão apresentar uma pequena queda (3 MPa e 7 MPa, respectivamente), isto não afetou significativamente, porque esta diminuição está relacionada ao aumento do fator água/cimento. Os resultados referentes ao estado fresco indicam que os concretos com cinza atendem aos requisitos para o concreto auto-adensável.

SALES *et al.* (2010) avaliaram a influência do tipo de queima do bagaço de cana nas propriedades mecânicas de argamassas produzidas com a CBCA (cinza do bagaço de cana). O bagaço foi coletado em uma usina no Estado de São Paulo. Os bagaços foram queimados à 450°C e 600°C por três horas, em laboratório. As cinzas originadas da queima do bagaço foram moídas em um moinho almofariz-pistilo, por três minutos para homogeneizar a amostra. A queima ocorreu de forma incompleta, pois as amostras apresentaram altos teores de carbono. Os resultados indicam que o tipo de queima não alterou os resultados dos ensaios de resistência à compressão aos 28 dias. Todas as amostras confeccionadas com substituição de 10, 20 e 30% de cimento por cinza obtiveram resistência à compressão menores do que os de referência. Entretanto, as argamassas produzidas com substituição de 20 e 30% de cimento por cinzas queimadas a 600°C obtiveram valores maiores do que as argamassas feitas com a cinza queimada a 450°C. As cinzas provenientes da queima em laboratório não apresentaram índices de atividade pozolânica, tanto com a cal quanto com o cimento Portland.

RODRIGUES *et al.* (2010) caracterizaram e avaliaram a atividade pozolânica de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo, queimadas a 700°C e 800°C em um forno elétrico controlado durante 1 hora. Pela difração de raios-X comprovou que as cinzas eram cristalinas. Os melhores resultados de cal fixada (feita com dados obtidos pela termogravimetria) foram encontradas em pastas com 20% de substituição de cimento por cinzas queimadas a 700°C a 28 dias, apresentando melhor reatividade. A morfologia indicou partículas prismáticas (através do MEV).

CASTALDELLI *et al.* (2010) estudaram traços de concreto (1:5) com substituições de 5%, 10%, 15% e 20% em massa de cimento por cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados da resistência à compressão e absorção de água apresentaram satisfatórios. Na resistência à compressão observou-se que quanto maior a quantidade de cinza, menor a resistência. E quanto maior a quantidade de cinza, menor a absorção de água. Destacou-se o traço com 20% de cinza, que possibilitou obter resistência à compressão de 30MPa e absorção de 4%.

SALES *et al.* (2011) avaliaram a viabilidade de produção de cinzas pozolânicas (cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, da casca de arroz e do capim elefante) em escala industrial (forno intermitente tipo abóboda). As cinzas foram caracterizadas por meio de composição química, granulometria e difração de raios-X. E a reatividade das mesmas por ensaios de condutividade elétrica, Chapelle modificado e IAP com cimento Portland. Os resultados indicaram que as cinzas apresentaram características adequadas ao emprego como pozolanas em concretos com cimento Portland.

COSTA *et al.* (2011) estudaram o uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como substituto parcial da areia (15%, 20% e 25% do volume) na produção de blocos vazados modulares de concreto. Apesar dos resultados de resistência à compressão das amostras com cinzas apresentarem queda em relação à referência, os autores acreditam que o uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar seja viável economicamente. Em certos casos, este aspecto pode ser compensado pela redução da massa total do bloco obtido com o uso das cinzas, trazendo benefícios estruturais.

LIMA *et al.* (2011) analisaram a viabilidade ambiental de concretos produzidos com 0%, 30% e 50% de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em substituição parcial ao agregado miúdo através de análises de solubilização aos 28 dias. As amostras de cinzas foram submetidas à caracterização física e química, de lixiviação e de solubilização, sendo caracterizadas como "resíduo não perigoso-classe IIA- Não inerte". Os resultados indicaram que todas as amostras, inclusive a referência, apresentaram altos valores de cádmio e alumínio, acima dos limites estabelecidos pela NBR 10004. Apesar disso, em relação aos contaminantes potenciais e os riscos ambientais, a CBCA pode ser utilizada em matrizes cimentícias como substituto parcial do agregado miúdo.

CORDEIRO e BARROSO (2011) avaliaram as características físico-químicas de uma cinza de bagaço produzida com queima controlada (queima com dois patamares, temperaturas de 350°C e 600°C com tempo de residência de 3 horas em cada patamar). Análises de composição química, difração de raios-X, granulometria e atividade pozolânica (IAP, Chapelle modificado e condutividade elétrica) foram feitas. As amostras com 20% de substituição de cimento Portland por cinza obtida de queima controlada apresentaram um aumento na resistência à compressão em comparação as amostras de referência.

ALCANTARA e SANTOS (2011) estudaram a utilização de cinzas de bagaço de cana do tipo cristalinas (obtidas de queima sem controle de temperatura, procedentes de uma usina sucro-alcooleira da região de General Salgado-SP) como finos em concreto auto-adensável. Ensaios de validação para concreto fresco (condições de espalhamento e fluidez, como o "slump-flow" e o ensaio da caixa em "L" para verificar as condições de segregação) foram realizados. Ensaios de resistência à compressão aos 7 e 28 dias foram avaliados. Apesar da finura muito elevada da cinza requerer altos valores de água em composição, influenciando nos valores de resistência mecânica, o efeito da segregação é atenuado pela presença das cinzas, em parceria com os ajustes do esqueleto granular. Portanto, o uso de cinzas como finos em concreto auto-adensável é adequado.

SÁ *et al.* (2011a) estudaram as características de uma cinza de bagaço de cana, *in natura*, da região de Juazeiro-Ba. Entre os ensaios estão: microscopia eletrônica de
varredura (morfologia e tamanho das partículas), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (composição química), IAP com cimento (reatividade da cinza). Os resultados indicaram diferentes tamanhos de partículas, com estrutura altamente porosa, contaminada por quartzo. Esta cinza é composta por 86,90% de Si, 8,70% de K e 4,40% de Ca. Os resultados de IAP revelaram que a CBCA pode ser classificada como material pozolânico.

SÁ *et al.* (2011b) avaliaram a substituição parcial de 5%, 10%, 15% e 20% em volume de cinza de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, da região de Juazeiro-Ba por cimento Portland. Os seguintes ensaios foram feitos: IAP com cimento, resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica real. Os resultados indicam que tanto a resistência à tração como a resistência à compressão foram comprometidas. O IAP caracteriza a cinza do bagaço como um material pozolânico, porém, ela deve ser submetida a um tratamento de moagem, refinando o tamanho e a porosidade dos grãos, para melhorar as propriedades analisadas.

SOARES *et al.* (2011), analisaram o potencial pozolânico de cinzas de bagaço de canade-açúcar *in natura* e moídas, oriundas da Usina de Delta (Minas Gerais). Foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise granulométrica a laser, perda ao fogo, condutividade elétrica e Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP com cimento). Os resultados de IAP com cimento e condutividade elétrica indicam que a moagem influência positivamente na reatividade das cinzas. O ensaio de perda ao fogo apresentou resultados em desacordo com a norma NBR 12653 (ABNT, 1992). Os resultados mostraram que as cinzas apresentam diferentes teores de SiO₂ e grau de cristalinidade distintos, e não poderiam ser classificadas como pozolanas, porém possuem potencial para a utilização como adições minerais em materiais cimentícios.

SOMNA *et al.* (2012), pesquisaram substituições parciais de 20%, 35% e 50% em peso de cimento por cinza de bagaço de cana-de-açúcar moída, utilizando agregado reciclado. Os resultados de módulo de elasticidade foram mais baixos do que os

concretos de referência utilizando somente agregado reciclado. Concretos com cinzas obtiveram menores permeabilidades e com isso, menor profundidade de penetração de cloretos. A substituição de até 20% de cimento por cinza melhorou a durabilidade e resistência à compressão dos concretos com agregados reciclados.

RUKZON e CHINDAPRASIRT (2012) estudaram a substituição parcial de 10%, 20% e 30% em massa de cimento por cinza de bagaço de cana de açúcar moídas (Blaine de 1250 m²/Kg) com 7, 28 e 90 dias de cura. Os resultados indicam que concretos contendo até 30% de CBCA melhoraram a resistência à penetração de cloretos e aumentaram a reação pozolânica.

De uma maneira geral, através da revisão bibliográfica pode-se concluir que o uso de até 15% de cinza do bagaço de cana-de-açúcar *in natura e* o uso de até 30% de CBCA moída como substituto parcial do cimento aumentou a resistência à compressão e diminuiu a porosidade dos concretos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Dados de literatura indicam que a composição química, e consequentemente a reatividade das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, variam em função das condições de queima, das características do solo e da variedade da cana (CORDEIRO, 2006a). Dessa forma optou-se por estudar as cinzas produzidas em duas safras pela Destilaria Alpha Ltda. Esta empresa, localizada na cidade de Cláudio (Figura 3.1) possui controle sobre todo o processo de produção de álcool e geração de energia. A usina utiliza diferentes variedades de cana para a produção de álcool em função da época do ano e possui um processo de acompanhamento do plantio da cana. A destilaria Alpha possui capacidade para moagem de 700 toneladas de cana-de-açúcar por dia, gerando aproximadamente 3% de bagaço. No ano de 2010 utilizou 50 mil toneladas de cana-de-açúcar, gerando aproximadamente 17 mil toneladas de bagaço. Em 2011, devido a vários problemas ocorridos na Usina foram moídas somente 37.441,200 toneladas de cana-de-açúcar, que geraram 14.123 toneladas de bagaço de cana e 423 toneladas de cinza. A previsão para o ano de 2012 é de se utilizar 50 mil toneladas de cana-de-açúcar, de forma a gerar 17 mil toneladas de bagaço.



Figura 3.1 – Mapa de localização da Usina Alpha.

Na usina, antes de se iniciar o processo de produção de álcool, a cana passa por um processo de lavagem no qual são removidas parcialmente as impurezas. Em seguida é picada e submetida ao desfibrilador e à moagem subsequente. Após a extração, o caldo segue para os tanques de fermentação e o bagaço vai, através de esteiras rolantes, diretamente para a caldeira. O bagaço é lançado na parte superior da caldeira, onde se encontra com um tufão de ar quente que promove a sua queima. A reação exotérmica eleva a temperatura dos gases à temperatura em torno de 900°C. Parte do material sujeito a queima se deposita em diferentes locais no fundo da caldeira, as chamadas cinzas pesadas. A "fumaça" gerada no processo de queima, antes de ser liberada para atmosfera, passa por um lavador de gases que retira a cinza mais leve (cinza do exaustor ou volante) produzida na combustão. Na usina Alpha as cinzas são recolhidas em diferentes locais da caldeira (Figuras 3.2 a 3.4). Nos testes preliminares foram analisadas as cinzas coletadas nestes quatro diferentes locais (Tabela 3.1). Optou-se então por estudar a potencialidade das cinzas volantes (cinzas do exaustor) como materiais cimentícios suplementares.

Tabela 3.1 – Nomenclatura das cinzas.

Cinzas residuais

Cinza da fornalha Cinza do cinzeiro Cinza do pré-ar Cinza do exaustor



Figura 3.2 — Visão geral da Usina Alpha, mostrando a localização de onde são retiradas as



diferentes cinzas: fornalha, cinzeiro, pré-ar e exaustor.

Figura 3.3 — Vista frontal da caldeira: fornalha (a). Vista lateral direita da caldeira: cinzeiro (b) e pré-ar (c). Dessas regiões são retiradas as cinzas pesadas.



Figura 3.4 – Vista posterior da caldeira: exaustor (a) e cinza do exaustor ou cinza volante (b).

As cinzas volantes foram coletadas em duas coletas distintas (novembro de 2010 e julho de 2011), pois a empresa de forma similar às concorrentes utiliza diferentes variedades de cana ao longo do ano visando maior produtividade. Isto se faz necessário, pois dependendo da estação, a cana-de-açúcar pode produzir mais ou menos sacarose e, consequentemente, leva à geração de cinzas de composições diferentes. A cana-de-açúcar denominada fibra baixa ou cana verde é a que produz menos sacarose, enquanto a cana de fibra alta produz mais sacarose. A cana denominada verdíssima é a que possui fibra muito baixa.

Em ambas as coletas foram obtidas cinzas originadas da espécie híbrida *Saccharum spp*. Em novembro de 2010 foram coletadas cinzas produzidas a partir da queima de cana com fibra muito baixa. Na 2ª coleta foram obtidas cinzas originadas das canas-de-açúcar de fibra muito baixa e fibra baixa. Nas Tabelas de 3.2 a 3.5 são apresentadas as composições químicas das amostras de cana-de-açúcar obtidas no dia das coletas assim como a composição química do caldo extraído dessas amostras (ANDRADE, 2010; USINA ALPHA, 2010).

Amostras	Umidade	Fibra	Massa de sacarose (%)	Sólidos solúveis BRIX(%)	Massa de sacarose/Sólidos solúveis (Pureza)	Açúcares redutores totais (%)
1	71,34	16,76	9,50	11,90	80,01	10,70
2	69,31	17,79	10,50	12,90	81,63	11,69
3	69,00	18,40	10,30	12,60	81,79	11,48
4	72,43	15,27	9,83	12,30	80,18	11,06
5	72,71	16,59	9,18	10,70	85,99	10,20

Tabela 3.2 – Composição química das amostras de canas coletadas em novembro de 2010 (USINA ALPHA, 2010).

Tabela 3.3 - Composição química das amostras de canas coletadas em julho de 2011 (USINA

Amostras	Umidade	Fibra	Massa de sacarose (%)	Sólidos solúveis BRIX(%)	Massa de sacarose/Sólidos solúveis (Pureza)	Açúcare redutores totais (%)
1	69,87	17,53	10,21	12,60	81,09	11,40
2	71,85	16,35	9,87	11,80	83,78	10,99
3	68,78	16,82	12,19	14,40	84,43	13,41
4	68,03	16,57	13,22	15,40	85,96	14,46

ALPHA, 2011)

Tabela 3.4 — Composição química do caldo extraído das amostras de canas coletadas em novembro de 2010 (USINA ALPHA, 2010).

Amostras	РН	Massa de sacarose (%)	Sólidos solúveis (%)	Massa de sacarose/Sólidos solúveis (Pureza)	Açúcares redutores totais (%)
1	4,60	12,21	15,30	80,01	13,75
2	4,50	13,75	16,80	81,63	15,31
3	4,30	13,64	16,70	81,79	15,20
4	4,10	12,29	15,30	80,18	13,83
5	5,40	11,75	13,70	85,99	13,06

Amostras	РН	Massa de sacarose (%)	Sólidos solúveis (%)	Massa de sacarose/Sólidos solúveis (Pureza)	Açúcares redutores totais (%)
1	5,20	13,30	16,40	81,09	14,86
2	5,40	12,59	15,00	83,78	14,02
3	5,10	15,68	18,60	84,43	17,25
4	5,30	16,93	19,70	85,96	18,52

Tabela 3.5 – Composição química do caldo extraído das amostras de canas coletadas em julho de 2011 (USINA ALPHA, 2011).

Parte das cinzas obtidas com a queima dessas canas (cinzas *in natura*) foi submetida ao beneficiamento (cinzas beneficiadas). O beneficiamento consistiu em ativação por moagem, por requeima e ativação alcalina utilizando sulfato de potássio, K₂SO₄ (GASTALDINI *et al.*, 2007). As cinzas *in natura* ou tratadas foram adicionadas em diferentes proporções a um cimento *Portland* produzido especialmente para este trabalho. Este cimento, aqui denominado cimento puro, foi produzido pela Lafarge Brasil, em Matozinhos, adicionando-se ao clínquer de alto grau de pureza (Tabela 3.6), 5% de gipsita (Tabela 3.7). A moagem foi feita posteriormente à adição de gipsita em um moinho de bola da própria empresa. Optou-se por trabalhar com o Blaine 513 m²/Kg, pois com um maior tempo de moagem, as partículas estavam se aglomerando entre elas, não tendo um resultado satisfatório.

Constituintes do clínquer	Porcentagens (%)
SiO ₂	21,17
Al_2O_3	5,91
Fe_2O_3	3,90
CaO	65,51
MgO	0,89
SO_3	0,78
Na ₂ O	0,046
K ₂ O	0,999
Perda ao fogo (PF)	0,20
CaO livre	1,04
C_3S	54,71
C_2S	19,08
C_3A	9,08
C_4AF	11,85
Resíduos insolúveis (RI)	0,10

Tabela 3.6 – Composição química do clínquer (LAFARGE BRASIL, 2010).

Constituintes do gesso	Porcentagens (%)
SiO ₂	1,05
Al_2O_3	0,31
Fe_2O_3	0,12
CaO	30,90
MgO	6,12
SO_3	43,80
Na_2O	0,00
K ₂ O	0,08
Perda ao fogo (PF)	17,43
Umidade média	3,2
Índice de basicidade	35,60
Total	99,81

Tabela 3.7 – Composição química do gesso utilizado (LAFARGE BRASIL, 2010).

De forma a minimizar as variáveis a serem analisadas, com os cimentos puros e com adições de cinzas (cimentos aditivados) foram produzidos concretos sem agregado graúdo (compósitos cimentícios). Com o mesmo objetivo foi utilizada na fabricação dos compósitos cimentícios, areia normatizada nas seguintes frações granulométricas: com material retido entre as peneiras de abertura nominal de 2,4 mm e 1,2 mm (grossa); 1,2 mm e 0,6 mm (média grossa); 0,6 mm e 0,3 mm (média fina) e 0,3 mm e 0,15 mm (fina), em partes iguais (conforme NBR 7214, 1982) e não se empregou aditivos de qualquer natureza.

3.2 Métodos

O trabalho foi realizado em três etapas: ensaios preliminares, ensaios com as cinzas do exaustor da coleta de novembro de 2010 (1ª coleta), e ensaios com cinzas do exaustor da coleta de julho de 2011 (2ª coleta). Os testes preliminares foram realizados com o objetivo de avaliar o potencial reativo das quatro diferentes cinzas produzidas pela Usina Alpha. Com base nos resultados de difração de raios-X, fluorescência de raios-X e microestrutura optou-se por estudar as cinzas do exaustor.

Após a 1^a coleta das cinzas volantes, foi feita a caracterização física e química das mesmas e produzidos cimentos com diferentes adições de cinzas, com os quais se

confeccionou microconcretos cujo desempenho foi avaliado por ensaios mecânicos e físicos. Os resultados indicaram que o cimento produzido com adição de 10% de cinza se mostrou mais adequado para a produção de materiais cimentícios. O cimento com este teor de cinza foi então caracterizado por ensaios químicos e físicos. Com as cinzas volantes da 2ª coleta, estudaram-se apenas os cimentos aditivados com 10% de cinzas. Em função dos resultados obtidos as cinzas da 1ª e 2ª coleta foram submetidas a ativação térmica e/ou mecânica e/ou química (beneficiamento). Os fluxogramas da Figura 3.5 ilustram o procedimento experimental.





Figura 3.5 – Fluxogramas do procedimento experimental.

Diferentes métodos foram utilizados para caracterizar as cinzas.

3.2.1 Caracterização das cinzas

De modo geral, as cinzas foram caracterizadas física, química e microestruturalmente utilizando diferentes métodos: no caso dos ensaios preliminares foi feita apenas uma caracterização parcial.

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada nas auxílio cinzas preliminares com 0 do espectrômetro Panalytical (PHILIPS) PW-2400 em pastilhas prensadas.

As composições químicas qualitativa das cinzas volantes da 1ª e 2ª coleta e da requeima 1^ª e 2^ª coleta foram feitas com o auxílio do equipamento de Fluorescência de raios-X da marca Panalytical, modelo Axios da Lafarge Brasil. Não foi realizada a identificação das fases, pois não se tinha pessoal qualificado para tal no momento da pesquisa. O ensaio de perda ao fogo e a análise termogravimétrica (TGA) também contribuíram para avaliar o teor de carbono presente nas amostras. O ensaio de perda ao fogo foi realizado segundo a Norma NBR 5743 (1989). Este ensaio permitiu avaliar qualitativamente o teor de carbono. No ensaio foi utilizada uma mufla para queimar as cinzas, cadinhos de porcelana e balança analítica. No ensaio de TGA se avalia a variação de massa de uma amostra submetida a aquecimento pré-definido em função da temperatura. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo TGA-50. As amostras foram aquecidas até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de N₂ (atmosfera inerte) em uma vazão de 20 ml/min., conforme procedimentos comumente utilizados no laboratório. Este procedimento diferenciou dos padrões utilizados por CORDEIRO (2006a) e RODRIGUES et al. (2010). CORDEIRO (2006a) utilizou em seus estudos um fluxo máximo de vazão de 100 ml/min em uma faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C e RODRIGUES et al. (2010) utilizaram como vazão 75 ml/min, aquecendo as amostras à 35°C-600°C.

O método adotado para avaliar a finura do cimento foi à área específica Blaine (ABNT NBR NM 76, 1998). O blaine foi medido por um "blainímetro" (aparelho automático), marca Wasagchemie, modelo PC- Blaine Star da Lafarge Brasil. A importância desse método reside no fato de que as taxas de tempo de pega e de hidratação dos cimentos são controladas pela área específica. Entretanto o método é limitado, não fornecendo a distribuição granulométrica da amostra. Dessa forma, dois cimentos de mesmas áreas específicas Blaine podem apresentar distribuições granulométricas muito distintas e, em conseqüência, comportamentos reológicos diversos (BATTAGIN, 2011).

Para avaliar a finura das cinzas foi determinada a superfície específica das cinzas pela técnica de adsorção de nitrogênio (método B.E.T.) e realizada a granulometria a laser. Para o ensaio de adsorção de nitrogênio foi utilizado o equipamento Quantachrome-Autosorb 1. As amostras foram previamente aquecidas a 100°C, sob vácuo. O ensaio granulométrico via laser foi realizado com o uso do Granulômetro CILAS 1064 (Figura 3.6), que permite determinar a distribuição granulométrica do material analisado com granulometria variando de 0,04 até 500 µm. As amostras antes de serem analisadas passaram por uma peneira de 300 mesh (0,04 mm) e foram dispersas em água com o uso de ultrassom por 60 s. Este ensaio foi realizado no Departamento de Metalurgia da UFMG.



Figura 3.6 – Granulômetro a laser.

A difração de raios-X foi utilizada para a caracterização da estrutura do arranjo atômico das cinzas. Para as cinzas utilizadas nos resultados preliminares foi utilizado o difratômetro para amostras em pó Panalytical (PHILIPS), sistema X'Pert-APD, controlador PW-3710/31, gerador PW-1830/40, goniômetro PW-3020/00 da Universidade Federal de Minas Gerais. As demais cinzas foram analisadas por um difratometro com radiação CuK, 30 kV e 30 mA, constante de tempo de 0,6 s e com um cristal de grafite monocromático, com velocidade de escaniamento de 2°/min. da Universidade Federal de São João del Rei.

As morfologias das cinzas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dessa forma, têm-se a possibilidade de analisar as mudanças que ocorreram no

tamanho e na morfologia das partículas das cinzas. As análises das cinzas dos resultados preliminares foram realizadas no MEV do Departamento de Minas e Metalurgia da UFMG. As análises das argamassas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360LV, com detecção de imagens a partir de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, do Centro de Microscopia da UFMG. O feixe de elétrons principal foi gerado a partir de filamento de tungstênio operando a 15 kV e com distância de trabalho de aproximadamente 8 mm. As amostras foram aderidas por adesivo condutor de carbono em porta-amostras de latão e, em seguida, recobertas com fina camada de ouro através do metalizador da marca BAL-TEC Modelo MSC 010, a fim de também torná-las condutoras. Acoplado ao MEV está o EDS Thernoran-modelo Quest.

A massa específica das cinzas foi determinada por dois métodos: Frasco de Le Chatelier e por picnometria a hélio. O primeiro método se baseia na norma NBR 6474 (2000), o frasco de Le Chatelier deve ser preenchido com um líquido que não reaja quimicamente com o material e que tenha densidade igual ou superior a 0,731 g/cm³ a 15°C e inferior à dos materiais ensaiados, até o nível compreendido entre as marcas correspondentes a zero e 1 cm³. Coloca-se uma massa conhecida do material em ensaio, que provoque o deslocamento do líquido no intervalo compreendido entre as marcas de 18 cm³ e 24 cm³, da escala graduada do frasco. O material é colocado em pequenas porções no frasco, tendo o cuidado para que não haja aderência de material nas paredes internas do mesmo. Tampa-se o frasco e o gira, até que não subam borbulhas de ar para a superfície do líquido. Registra-se a leitura final. No entanto, apesar da norma determinar a massa específica do cimento Portland e outros materiais em pó, este método não se mostrou muito adequado no uso de materiais mais finos, comprometendo os experimentos. Devido a isso, outra instrumentação foi utilizada para determinar a massa específica dos materiais estudados medida através de um picnômetro a gás (hélio), modelo Accupyc da Micromeritics. O método de picnometria a hélio determina o volume de uma massa conhecida de amostra através da variação de pressão do gás em um volume calibrado. Todas as amostras foram previamente secas em estufa à temperatura de $80^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$, por 24 horas (padronização das amostras). No laboratório de Estruturas e Materiais do Programa de Engenharia Civil (COPPE/UFRJ).

A reatividade das cinzas com o hidróxido de cálcio foi avaliada por diferentes métodos (item 2.2.2):

-condutividade elétrica: o equipamento utilizado foi um medidor de condutividade em soluções aquosas, da marca Digimed (Figura 2.1do item 2.2.2);
-método Chapelle Modificado (NBR 15895, 2010);
-índice de atividade pozolânica com cimento (NBR 5752, 1992);
-índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751, 1992);
-infravermelho (TFIR);
-termogravimetria (TGA).

No caso dos índices de atividade pozolânica (IAPs com cimento e cal) foi necessário adaptar os ensaios no tocante a relação água/cimento. Isto ocorreu porque a quantidade de água para a mistura deveria corresponder a um índice de consistência de (225 ± 5 mm) obtido pelo ensaio de abatimento e para isto, muito material seria utilizado. Além disso, segundo GOBBI *et al.* (2010), para manter esta consistência da argamassa é necessário um aumento significativo da relação água/aglomerante, colocando as argamassas com adição sempre em desvantagem quanto ao desenvolvimento de resistência à compressão que é a variável de resposta deste ensaio. Para o ensaio de IAP com cimento a relação a/c foi fixada a 0,5 (sem o uso de aditivo plastificante). E para o ensaio de IAP com cal, a relação entre as massas de água e de sólidos foi de 0,14, a mesma relação utilizada por CORDEIRO (2006a). Diferentemente do prescrito na norma, para os cálculos também foi utilizada a massa específica determinada pela picnometria.

Pastas foram confeccionadas para os ensaios de FTIR, TGA e calorimetria. Após a cura de 28 dias, as pastas foram imersas durante 5 minutos em acetona para que houvesse a contenção de suas reações de hidratação. Após a imersão, houve a moagem das amostras.

O ensaio de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi feito em cinzas e em pastas de referência e com cinzas (misturas de cimento, cinza e

água). Para isso utilizou um espectrômetro Perkin Elmer-Spectrum 1000. As amostras foram pulverizadas prensadas com Brometo de potássio (KBr).

A reatividade das cinzas com o hidróxido presente na pasta hidratada também foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA), seguindo a mesma metodologia e equipamento utilizado nas análises térmicas das cinzas (item 2.2.2).

3.2.2 Produção do cimento, caracterização e confecção

Com as cinzas *in natura* e beneficiadas foram confeccionados cimentos especiais, utilizando uma mistura básica de 95% de clínquer e 5% de gesso que foi previamente moída até a granulometria desejada. Em seguida, foram adicionadas as cinzas. Os cimentos foram produzidos com diferentes teores de cinzas do exaustor da 1ª coleta (10, 15, 20 e 30% em massa). Em função dos dados obtidos, optou-se por produzir apenas um cimento com 10% de cinzas, no caso da 2ª coleta.

O cimento especial foi produzido com clínquer à temperatura ambiente. Os cimentos aditivados com cinzas foram caracterizados segundo a norma NBR 11578 (1991): análise química, perda ao fogo, finura na peneira 75 μ m, finura (área específica), ensaios de resistência à compressão, tempo de início de pega. A calorimetria diferencial de varredura (DSC de fluxo de calor) também foi realizada apesar de não constar na norma. Esse método permite a quantificação da energia envolvida nas reações. O equipamento utilizado foi Simadzu- DSC-50, no qual as amostras foram aquecidas até 650°C, a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de N₂ em uma vazão de 20 ml/min, conforme procedimento comumente utilizado pelo laboratório.

3.2.3 Confecção, moldagem e cura dos compósitos cimentícios

Com as cinzas aditivadas ou não foram confeccionados compósitos cimentícios sem uso de agregado graúdo. Isto se deu, devido a necessidade de diminuir as variáveis no estudo.

As variáveis de controle na dosagem dos compostos cimentícios foi o fator água/materiais aglomerantes, o teor de cimento e de agregado miúdo. Foi utilizado um fator de 0,5, não sendo utilizados aditivos químicos. A proporção de cimento e agregados foi de 1:3, sendo utilizada areia normatizada produzida pela VIATEST, nas seguintes frações granulométricas: com material retido entre as peneiras de abertura nominal de 2,4 mm e 1,2 mm (grossa); 1,2 mm e 0,6 mm (média grossa); 0,6 mm e 0,3 mm (média fina) e 0,3 mm e 0,15 mm (fina), em proporções iguais. Tais opções visam a minimizar as variáveis no estudo. A mistura dos materiais foi realizada em uma argamassadeira. A confecção, moldagem e cura dos corpos-de-prova ocorreram segundo a normalização vigente no Brasil (ABNT NBR 7215, 1996).

Para cada mistura e idade, foram confeccionados 6 corpos-de-prova (cps), destinados aos ensaios de módulo de elasticidade dinâmico e resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 90 dias. Para o ensaio de absorção de água aos 28 dias e de carbonatação aos 28 dias foram feitos 3 cps para cada amostra. Para analisar a microestrutura foi confeccionado 1 corpo-de-prova aos 28 dias e 90 dias (1ª coleta) e apenas aos 90 dias (2ª coleta).

Todas as etapas de mistura, moldagem foram realizadas no Laboratório de Concreto da UFMG. Após o desmolde, os corpos-de-prova foram conduzidos à cura por imersão em água (sem cal), onde permaneceram até as idades de ensaios.

3.2.4 Avaliação do desempenho dos compósitos cimentícios

Após a cura, foi feita a caracterização física, mecânica e microestrutural dos compósitos cimentícios produzidos. Foram determinadas a microestrutura, a massa específica, a resistência mecânica à compressão e o módulo de elasticidade dinâmico. Também foi avaliada a influência do cimento aditivado na durabilidade dos compostos através de ensaios de porosidade e de carbonatação.

A microestrutura dos compósitos cimentícios foi feita de maneira similar aos das cinzas em equipamento semelhante (item 3.2.1). Com esta técnica é possível avaliar a evolução

das reações de hidratação e a textura dos compósitos cimentícios em diferentes idades. Para isso, utilizou-se o MEV com o EDS (Figura 3.7) de forma a possibilitar as análises químicas semi-quantitativas pontuais. As amostras foram retiradas de corpos-de-prova e preparadas para análise (metalizadas), porque não são materiais condutores.



Figura 3.7 — Amostras de compósitos cimentícios com 100% de clínquer com gesso; 10% e 30% de cinza de cana-de-açúcar após metalização com ouro (a), metalizador BAL-TEC Modelo MSC 010 (b), microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360LV acoplado com EDS Thernoran-modelo Quest (c).

Os ensaios de resistência à compressão dos compósitos cimentícios foram realizados em corpos-de- prova cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura em uma prensa hidráulica informatizada-marca EMIC (Figura 3.8) com capacidade máxima de 200 toneladas e controle manual de velocidade de aplicação de carga de 50 Kg/s, tendo curso útil do pistão de 25 mm. Segundo a norma ABNT NBR 7215 (1996), a máquina de ensaio de compressão deve apresentar as seguintes características: ser capaz de aplicar cargas de maneira contínua, sem choques, à velocidade constante durante os ensaios; ser utilizada com escala dinamométrica, tal que a carga de ruptura prevista seja maior que 10% e menor do que 90% da leitura máxima da escala.



Figura 3.8 – Equipamento utilizado no ensaio de resistência à compressão.

Para estimar o módulo de elasticidade dinâmico no modo longitudinal foi utilizado o equipamento Erudite MKII (Figura 3.9), que permite a avaliação da freqüência ressonante do material. Os corpos-de-prova foram submetidos a uma voltagem de 0,10V, a frequências que variaram de 13.000 – 25.000 Hz, segundo um step de 10,00 Hz. Determinada a frequência de ressonância no modo longitudinal determinou-se o módulo de elasticidade através da equação E_d = 4.10⁻⁹(L².Fr². ρ), onde E_d é o módulo de elasticidade através da equação E_d= 4.10⁻⁹(L².Fr². ρ), onde E_d é o módulo de elasticidade dinâmico; L é o comprimento da amostra; fr é a freqüência de ressonância medida no equipamento e ρ é a densidade do material. Segundo AGUILAR (2011), a utilização deste método para materiais não homogêneos não é usual, mas permite uma estimativa mais adequada do que os usualmente empregados para concreto.



Figura 3.9 – Equipamento utilizado para ensaio de módulo de elasticidade dinâmico.

O método utilizado para avaliar a porosidade aparente dos compósitos cimentícios foi o de absorção d'água com base no princípio de Arquimedes. Os corpos-de-prova após 28 dias de cura foram secos em estufa durante 24 horas à $45^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, para que não houvesse modificação nos produtos de hidratação do cimento Portland (conforme CORDEIRO, 2006). Com base no recomendado pela norma britânica BS EN ISO 10545-3 (1997), os corpos-de-prova deveriam ser secos em estufa a $110^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, até que uma massa constante fosse alcançada. Após resfriamento, foram pesadas e saturadas durante 5 horas em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo, para que o ar fosse retirado das amostras (Figura 3.10). Após a saturação de água, as amostras foram pesadas normalmente e submersas em água. Através desse método é possível medir também a porosidade aparente (relação entre o volume dos poros abertos da amostra e o seu volume exterior, expressa em porcentagem).



Figura 3.10 — Equipamento para ensaio de absorção d'água a vácuo (a), pesagem do corpo-deprova imerso, ensaio de porosidade aparente (b).

O ensaio de carbonatação foi realizado numa câmara climatizada da marca Thermo Fisher Scientific, modelo RCO 3000T-5-VBC (Figura 3.11). Os compósitos cimentícios foram curados por imersão em água durante um período mínimo de 28 dias, antes de irem para a câmara. A câmara simulou uma atmosfera com teor de 5% de CO₂ a $25^{\circ}C\pm2$, em um ambiente saturado (do próprio equipamento). A escolha da temperatura de $25^{\circ}C$ e do teor de 5% de CO₂ utilizado para este estudo foi definida através da tabela mostrada no trabalho de NÓBREGA e ARAÚJO (2011). Os ensaios foram feitos com 4 semanas de exposição ao CO₂. Após este período, os corpos-de-prova foram cortados transversalmente com uma maquita. Determinou-se, então, a profundidade carbonatada através do uso de indicador químico, ou seja, da aspersão da solução composta de 70% de álcool absoluto, 28% de água destilada e 2% de fenolftaleína sobre a superfície de ambas as faces. A profundidade carbonatada foi medida com paquímetro digital.



Figura 3.11 – Câmara de carbonatação com cilindro de CO₂.

3.2.5 Beneficiamento das cinzas in natura coletadas nas usinas

O beneficiamento das cinzas foi realizado com objetivo de possibilitar ou potencializar o uso de cinzas como adição para cimentos. O beneficiamento se deu por moagem, requeima e ativação alcalina. A avaliação da eficiência dos tratamentos se restringiu a apenas alguns testes, em função da quantidade de cinzas disponíveis para os ensaios. No caso das cinzas ativadas quimicamente, foram avaliados o desempenho mecânico de compósitos cimentícios, em função do próprio processo de ativação.

A moagem das cinzas do exaustor da 1^a coleta foi realizada em laboratório em equipamento específico (moinho de bola com capacidade para 1 kg de material), com objetivo de melhorar a reatividade química da cinza e/ou promover seu efeito fíler. Para isso, optou-se por uma moagem até uma granulometria similar ao do cimento a ser estabelecida aproximadamente 500 m²/kg. Em função dos resultados obtidos, não se justificou a ativação mecânica das cinzas volantes da segunda coleta.

As cinzas do exaustor ou cinzas volantes da 1^a e 2^a coleta foram requeimadas em laboratório. Para isso, foi utilizado um forno (Figura 3.12) da marca Linn Elektro Therm com controle de temperatura, tempo e atmosfera de forma a possibilitar a obtenção de uma cinza com menor teor de carbono e maior proporção de sílica não cristalina. O tempo utilizado foi de 90 minutos, na temperatura de 700°C com oxigenação intermitente e resfriamento ao ar.



Figura 3.12 - Forno utilizado para requeimar a cinza do exaustor a 700°C durante 90 minutos.

Foram realizados ensaios de perda ao fogo, condutividade elétrica e método Chapelle modificado nas cinzas requeimadas (item 2.2.2). Os equipamentos e as técnicas foram as mesmas utilizadas para as cinzas *in natura*.

A ativação química das cinzas coletadas nos dois períodos foi realizada com o uso do sulfato de potássio (K₂SO₄). Normalmente a ativação química possui dois componentes: um componente cimentício e um ativador alcalino (SHI *et al.*, 2011). A solução utilizada continha, teor de no mínimo 99%, com teor máximo de insolúveis em água de 0,01%; teor de cloreto-máximo de 0,001%; compostos nitrogenados (N=máx. de 5 ppm; arsênio-máx. 2 ppm); metais pesados (Pb-máx. de 5 ppm; ferro-máx. de 5 ppm, sódio-máx. de 0,02%); perda por secagem à 130°C- máx. 1%; cálcio-máx. 0,01% e magnésio-máx.de 0,005%. A escolha deste ativador se deu com base nos resultados obtidos por BORDIGNON et al. (2003). Os autores estudaram as propriedades mecânicas e a carbonatação em traços com cinzas de cascas de arroz ativadas quimicamente utilizando

diferentes ativadores, obtendo melhores resultados com o sulfato de potássio. Neste estudo, para a produção dos compósitos cimentícios foram empregadas as seguintes taxas de substituição parcial do cimento por sulfato de potássio: 5% e 10%. A adição de 2% de ativador também foi estudada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados Preliminares

As Figuras de 4.1 a 4.3 e as Tabelas 4.1 e 4.2, apresentam os resultados referentes à caracterização dos quatro tipos de cinzas geradas nas diferentes regiões da caldeira da Usina Alpha (Figura 3.2), na etapa preliminar do trabalho.

Na Figura 4.1 visualiza-se as amostras das cinzas coletadas na caldeira. Observa-se que as cinzas apresentam coloração diferenciada: as cinzas da fornalha e do pré-ar apresentam coloração semelhante em tons de cinza, as cinzas do pré-ar possuem uma coloração bem mais clara que as demais e as cinzas do exaustor (cinzas volantes) são as mais escuras, pretas.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por CORDEIRO (2006a), que identificou que as cinzas do exaustor apresentam coloração mais escura que as demais. De acordo com a literatura, bagaços sujeitos à menor temperatura ou menor tempo de exposição ao calor, tendem a ter combustão incompleta, isto é, as cinzas produzidas apresentariam maior teor de carbono e consequentemente seriam mais escuras (FREITAS, 2005; CORDEIRO, 2006a). Sendo assim é de se esperar que as cinzas volantes coletadas sejam ricas em carbono, o que a primeira vista contradiz a literatura (KRUEZ, 2002; SOUSA *et al.*, 2009) ou indica que as condições de queima não são

adequadas. Por outro lado, não se pode afirmar que as cinzas mais pesadas e claras tenham baixo teor de carbono: a análise macroscópica permite identificar na cinza da fornalha, fibras não queimadas de bagaço (Figura 4.2). Além disso, a presença de areia no bagaço proveniente da coleta da cana e que não é eliminada na lavagem, poderia influenciar nessa coloração (CORDEIRO, 2008b).



Figura 4.1 — Diferentes cinzas residuais geradas após queima do bagaço de cana-de-açúcar em caldeira: cinzas depositadas na fornalha (a); cinzeiro (b); pré-ar (c) e exaustor (d).



Figura 4.2 — Cinza proveniente da fornalha com fibras de bagaço de cana-de-açúcar não queimadas.

Os resultados da fluorescência de raios-X das diferentes cinzas são mostrados na Tabela 4.1. Estima-se que a cinza do exaustor possuiria maior teor de sílica, pelo fato dela apresentar os outros elementos apenas em baixos teores. A sílica presente poderia ser amorfa ou cristalina.

Amostras	Alto teor	Médio teor	Baixo teor	Traço
Cinza da fornalha	Si,O	Mg, Fe, Na	P, S, Al	Mn, Cr, Ti, Ca, K, Cl, Zr
Cinza do cinzeiro	Si, O	Mg, Fe, Na	P, S, Al	Mn, Cr, Ti, Ca, K, Cl, Zr
Cinza do pré-ar	Si, O	Mg, Fe, Na	P, Al, K	Mn, Cr, Ti, Ca, Zr, Cl, S, Ni
Cinza do exaustor	Si, O	-	Al, Fe, Na	Mn, Cr, Ti, Ca, K, P, Cl e Mg

Tabela 4.1 — Fluorescência de raios-X das cinzas das regiões da caldeira.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de perda ao fogo. Verifica-se que a cinza do exaustor foi a que perdeu mais massa e que a cinza do cinzeiro praticamente manteve o peso constante. Considerando que a perda ao fogo esta relacionada à perda de material orgânico, os dados nos permitem avaliar comparativamente o teor de carbono das diferentes cinzas. Portanto, a cinza do exaustor seria a com teor de carbono mais elevado, enquanto a cinza do cinzeiro seria praticamente isenta de matéria orgânica. Isto poderia explicar a coloração das mesmas. A cinza do exaustor (cinza volante) seria preta pela presença de grande quantidade de carbono e a cinza do pré-ar seria clara pela presença de areia do solo.

Amostras(%, em massa)Cinza da fornalha10Cinza do cinzeiro0Cinza do pré-ar20Cinza do exaustor80

Tabela 4.2 — Ensaio de perda ao fogo das cinzas das regiões da caldeira.

Os difratogramas das cinzas estudadas são apresentados na Figura 4.3.



Figura 4.3 — Difratogramas de raios-X das cinzas de cana-de-açúcar: cinza do cinzeiro, cinza da fornalha, cinza do pré-ar e cinza do exaustor.

O padrão de difração de raios-X apresentado pela cinza da região do cinzeiro da caldeira possui alto nível de cristalinidade, apresentando as seguintes fases cristalinas: baixo teor de albita (NaAlSi₃O₈), médio teor de cristobalita (SiO₂) e alto teor de quartzo (SiO₂). A comparação das difrações das cinzas da fornalha e do cinzeiro mostra que as cinzas macroscópicamente são similares, pois apresentaram apenas um constituinte diferenciado (silicato de alumínio potássio). A análise dos dados indica que as cinzas da região da fornalha da caldeira, tem alto nível de cristalinidade, apresentando baixo teor de albita (NaAlSi₃O₈) e silicato de alumínio potássio [KAl₂(AlSi₃O₁₀)], médio teor de cristobalita (SiO₂) e alto teor de quartzo (SiO₂). A presença de quartzo na cinza de bagaço de cana contribuiria para a coloração mais clara dessas cinzas, quando comparadas com a do exaustor, mesmo que sua combustão tenha sido incompleta (maior teor de matéria orgânica). O padrão de difração de raios-X apresentado pela cinza da região do pré-ar da caldeira, mostra que as fases cristalinas referentes a hematita (Fe₂O₃), cristobalita (SiO₂) e albita (NaAlSi₃O₈) estão em baixo teor, e o quartzo (SiO₂) em alto teor. A amostra possui médio/alto grau de cristalinidade. Deve ser ressaltado que as cinzas das regiões da fornalha, do cinzeiro e do pré-ar possuem alto teor de quartzo, no entanto apresentam colorações diferentes. Isto poderia estar relacionado à presença de carbono, dessa forma é de se esperar que a amostra da região do pré-ar tenha menor teor deste elemento, o que não foi confirmado pelo ensaio de perda ao fogo. O padrão de difração de raios-X apresentado pela cinza da região do exaustor, indica que a única fase cristalina da amostra é o quartzo (médio/alto teor). A amostra possui quantidade considerável de material amorfo (vítreo). Para uma determinada composição química, a reatividade da pozolana é influenciada pelo teor de material vítreo presente, assim como pela finura da adição. De acordo com a literatura clássica (JOHN *et al.*, 2003) as cinzas do exaustor por apresentarem maior grau de amorficidade apresentariam para determinado teor de sílica e finura maior atividade pozolânica. No entanto, deve-se considerar que existem exceções (SCRIVENER e NONAT, 2011). O trabalho de POGGIALI (2010) mostra que cinzas volantes de cana-de-açúcar com alto teor de sílica (70%) e cristalinas são tão eficientes como materiais suplementares do que as cinzas com baixo teor de sílica (30%), porém amorfas.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos pela composição química das cinzas. Verifica-se que a cinza do exaustor possui a menor quantidade de sílica comparada aos outros tipos de cinza, enquanto que para os demais teores seus valores são superiores. O teor de Fe₂O₃ é aproximadamente 5 vezes maior do que as demais cinzas. Com relação ao teor de alumina, os valores são praticamente iguais.

Compostos	Cinza da fornalha (%)	Cinza do cinzeiro (%)	Cinza do pré- ar (%)	Cinza do exaustor (%)
SiO ₂	77,91	79,07	76,05	30,74
Al_2O_3	5,31	5,22	6,96	6,68
Fe_2O_3	3,58	2,78	5,17	27,77
CaO	2,76	2,56	2,12	11,32
MgO	1,79	1,63	1,67	2,41
SO_3	0,13	0,70	0,66	3,16
K ₂ O	5,96	5,12	4,19	12,66
P_2O_5	2,05	1,91	1,70	3,10
Cl-	0,06	0,26	0,38	1,34
Total	97,44	97,08	96,82	94,74
$\begin{array}{c}SiO_2+Al_2O_{3+}\\Fe_2O_3\end{array}$	86,80	87,07	88,18	65,19

Tabela 4.3 – Composição química das cinzas.

A microscopia da amostra de cinza da região da fornalha é mostrada na Figura 4.4. Através da fotomicrografia observa-se uma cinza de granulometria relativamente semelhante e estrutura porosa, característico de cinza de materiais orgânicos (CORDEIRO, 2006a). Identifica-se na fotomicrografia a presença de quartzo.



(b)





Figura 4.4 — Fotomicrografias de partículas de cinza obtida na região da fornalha da caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c).

A microscopia da amostra da cinza coletada na região do cinzeiro é mostrada na Figura 4.5. Através da fotomicrografia observa-se uma estrutura de granulometria variada. Também observa-se a presença de quartzo.





Figura 4.5 — Fotomicrografias de partículas de cinzas coletadas na região do cinzeiro da caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c).

A microscopia da amostra de cinza coletada na região do pré-ar da caldeira é mostrada na Figura 4.6. Através da fotomicrografia observa-se uma estrutura de granulometria variada com morfologia alongada.





Figura 4.6 — Fotomicrografias de partículas de cinzas coletadas da região do pré-ar na caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c).

A microscopia da amostra de cinza da região do exaustor da caldeira é mostrada na Figura 4.7. Através da fotomicrografia observa-se uma distribuição de tamanho de grãos variada, estrutura homogênea com morfologia lamelar. Observa-se que a estrutura da cinza volante é distinta das demais cinzas analisadas. A estrutura mais alongada, refinada e rugosa é um indício de que o material seria mais reativo.



Figura 4.7 — Fotomicrografias de partículas de cinzas coletadas na região do exaustor da caldeira. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 35 (a), 200 (b) e 1.000 vezes (c).

Estes resultados indicam que as cinzas do exaustor apresentam maior quantidade de carbono (80% de carbono), maior amorficidade e microestrutura mais refinada, apesar da menor quantidade de sílica. Dessa forma optou-se por estudar as cinzas do exaustor, pois elas seriam mais reativas em presença de hidróxido de cálcio (SCRIVENER e NONAT, 2011).

4.2 Caracterização das cinzas do exaustor in natura

4.2.1 Análise macroscópica

Na Figura 4.8 é apresentada a análise macroscópica das cinzas do exaustor da 1^a e 2^a coleta. Pela observação à vista desarmada, a coloração das cinzas é a mesma, não permitindo a comparação qualitativa das mesmas quanto ao teor de carbono e sílica.



Figura 4.8 – Cinzas do exaustor *in natura* da 1^acoleta (a) e 2^acoleta (b).

4.2.2 Caracterização química

Na Tabela 4.4 são apresentadas as composições químicas das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e 2^a coleta, de acordo com modelo comumente adotado pela indústria cimenteira. Verifica-se que as cinzas da 1^a coleta apresentam teor de sílica e alumina aproximadamente 3,5 vezes maior do que a da cinza da 2^a coleta. No entanto, o teor de CaO, K₂O, Cl- e SO₃ das cinzas da 2^a coleta são superiores as cinzas da 1^a coleta. O elevado teor de K₂O ocasionaria problemas de reação álcali-agregado. O maior teor de cal e SO₃ estariam relacionado à uma queima incompleta (DAL MOLIN, 2011). Segundo a norma NBR 12653 (1992), para um material ser considerado pozolânico da classe N, o material deve ter o valor mínimo de SiO₂ + Al₂O_{3 +} Fe₂O₃ de 70%, e o teor de SO₃ deveria ser no máximo de 4%. Para NEVILLE (1982), o teor de SO₃, deve ser menor ou igual a 5%, para evitar a expansão pela formação de etringita. Sendo assim, a cinza do exaustor da 1^a coleta seria considerada um material pozolânico e a cinza volante da 2^a coleta não seria um material pozolânico.

Compostos	Cinza do exaustor 1ª coleta (%)	Cinza do exaustor 2ª coleta (%)
SiO_2	61,53	17,02
Al_2O_3	17,37	6,77
Fe_2O_3	10,57	13,41
CaO	2,92	11,76
MgO	1,31	2,20
SO_3	0,45	7,00
Na ₂ O	0,00	0,00
K ₂ O	2,63	33,00
P_2O_5	1,78	3,51
Cl-	0,14	4,52
Total	96,78	91,96
TiO ₂	0,912	0,00
MnO	traços	traços
ZnO	traços	traços
SrO	0,276	0,00
ZrO_2	0,111	0,00
SnO_2	traços	traços
Rb ₂ O	traços	traços
CuO	traços	traços
Cr_2O_3	traços	traços
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	89,47	37,20

Tabela 4.4 – Composição química das cinzas do exaustor in natura da 1ª e 2ª coleta.

Na Figura 4.9, é apresentado o diagrama ternário SiO_2 , CaO e Al_2O_3 dos materiais cimentícios. Com dados da Tabela 4.4, é possível locar as cinzas do exaustor da 1^a coleta, como cinzas do exaustor no diagrama ternário, porém o mesmo não é possível para as cinzas da 2^a coleta, pela percentagem muito baixa desses compostos contidos no diagrama.



Figura 4.9 – Diagrama ternário SiO₂, CaO e Al₂O₃ dos materiais cimentícios (adaptado SCRIVENER e NONAT, 2011).

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados do ensaio de perda ao fogo das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e da 2^a coleta. Os dados indicam que as cinzas da 2^a coleta possuem praticamente mais que o dobro de matéria orgânica que as cinzas da 1^a coleta. Considerando que o teor de sacarose é basicamente o mesmo nas duas coletas, isto poderia estar relacionado com o maior teor de açúcares redutores (frutose, glicose e maltose) e consequentemente maior teor de carbono presente na 2^a coleta ou a um processo de queima incompleto devido a condições de operação da caldeira.

Amostras	(%, em massa)
Cinza do exaustor 1ª coleta	20
Cinza do exaustor 2ª coleta	50

Tabela 4.5 – Resultados de perda ao fogo das cinzas *in natura* da 1ª e 2ª coleta.

Na Figura 4.10 são apresentados os resultados do ensaio de termogravimetria das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e da 2^a coleta. Os dados indicam que as cinzas da 1^a coleta apresentam uma perda gradativa de massa de 40°C a 400°C, a partir daí a perda se acentua até 640°C quando se estabiliza. No caso das cinzas da 2^a coleta, observa-se dois intervalos de perdas mais acentuadas: 40°C a 400°C e de 400°C a 600°C. Após essa temperatura, a perda de massa parece estabilizar. No entanto, a perda de massa para essas cinzas é significativamente maior. No total, as cinzas da 1^a coleta perderam 24% de massa e as cinzas da 2^a coleta perderam 38%. Estes resultados são relativamente

coerentes com os obtidos nos ensaios de perda ao fogo. Estas diferenças poderiam estar relacionadas a presença do maior teor de açúcares redutores na 2ª coleta e ao fato desses açúcares apresentarem temperatura de queima diferentes.



Figura 4.10 – TGA de cinzas do exaustor da 1ªcoleta e da 2ª coleta *in natura*.

Na Figura 4.11 é apresentada a calorimetria exploratória diferencial (DSC) das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e 2^a coleta. Observa-se que as reações de combustão dos açúcares residuais são endotérmicas (HUMISTON e BRADY, 1986). Os vários picos da 2^a coleta seriam devido aos diferentes açúcares presentes na amostra.



Figura 4.11 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) de cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta *in natura*.
As cinzas do exaustor produzidas na mesma usina em épocas diferentes apresentam composições químicas e amorficidades diferentes. A presença de CaO e SO₃, maior teor de açúcares redutores e maior perda ao fogo indicariam que as condições de queima seriam as responsáveis por estas diferenças.

4.2.3 Caracterização Física

Os resultados da análise granulométrica por granulômetro a laser das cinzas volantes *in natura* da 1^a e da 2^a coleta são apresentados na Figura 4.12, onde se visualiza a distribuição granulométrica da amostra. Apartir dessa distribuição determinou-se os diâmetros médios e os valores de tamanhos de partículas abaixo dos quais se encontram 10%, 50% e 90% da massa do material (D10, D50 e D90), respectivamente (Tabela 4.6). Cabe lembrar que o D50 equivale a dizer que 50% das partículas têm diâmetro de até "x" microns. Já o diâmetro médio, leva em conta a contribuição de todas as partículas. Isto é, ele seria uma média ponderada dos diâmetros das partículas. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992), um material pozolânico apresenta, no mínimo, 66% de material passante na peneira 45µm. Neste contexto, ambas as cinzas apresentaram granulometria adequada, pois 79% e 78% atendem o quesito da norma. Observa-se que 90% das cinzas da 1^a e 2^a coleta apresentam diâmetro de 84,43 µm e 89,44 µm, respectivamente. Dessa forma, de acordo com JOHN *et al.* (2003), a atividade pozolânica estaria comprometida, sendo necessário uma moagem das mesmas (GARCÉS *et al.*, 2010).



Figura 4.12 – Curva granulométrica de cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e da 2ª coleta.

Amostras	Diâmetro (µm)				
	10% (d10)	50% (d50)	90% (d90)	médio	
Cinza do exaustor 1ª coleta	7,94	34,52	84,43	41,26	
Cinza do exaustor 2ª coleta	7,13	32,99	89,44	41,93	

Tabela 4.6 – Diâmetro médio e diâmetro por percentual passante obtidos pela granulometria a laser para cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e da 2ª coleta.

Na Figura 4.13 são apresentados os resultados de superfície específica das cinzas do exaustor da 1^a e 2^a coleta. Em cada figura encontram-se superpostos a variação do volume de nitrogênio adsorvido ou dessorvido em função da pressão relativa do ensaio. Observa-se uma histerese no intervalo nas curvas de adorsão e dessorção. Com esses dados determinou-se que as superfícies específicas das cinzas volantes da 1^a e 2^a coleta 39,5 e 46,8 m²/g, respectivamente.



(b)

Figura 4.13 – BET de cinzas do exaustor da 1ª coleta (a) e da 2ª coleta *in natura* (b).

Na Tabela 4.7 são apresentadas as massas específicas das cinzas do exaustor da 1^a e 2^a coleta. Observa-se que segundo a técnica do frasco de Le Chatelier as cinzas apresentam a mesma massa específica, no entanto pela picnometria à helio, a cinza da 1^a coleta é ligeiramente mais densa que a da 2^a coleta. Cabe observar que a técnica com hélio é mais precisa, e essa diferença estaria relacionada à diferença de composição química das cinzas. Observa-se também que a massa específica da cinza do exaustor

determinada pelo picnômetro aproximadamente foi de 2500 kg/m³, enquanto que a do cimento Portland comum fica em torno de 3150 kg/m³. Assim, a substituição em massa resulta em um volume consideravelmente maior de material aglomerante.

	Massa específica	Massa específica		
Amostras	Le Chatelier (g/cm ³)	Picnômetro à hélio (Kg/m ³)		
Cinza do exaustor 1ª coleta	2,50	2,531		
Cinza do exaustor 2ª coleta	2,50	2, 259		

Tabela 4.7 – Resultados de massas específicas das cinzas do exaustor da 1ª e 2ª coleta.

Na Figura 4.14 são apresentados os espectros de adsorção no infravermelho das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e 2^a coleta, no intervalo espectral de 300 a 4.000 cm⁻¹. Ambas as amostras apresentam bandas bem definidas mostrando a presença de quartzo amorfo na banda 1.000 e de quartzo cristalino na banda 3.500, além da presença de vibração devido a ligações carbono-carbono.



Figura 4.14 – FTIR de cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta *in natura*.

4.2.4 Determinação do arranjo atômico

A Figura 4.15 mostra os difratogramas das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e da 2^a coleta. Os dados indicam claramente que a cinza da 2^a coleta apresenta estrutura predominantemente não cristalina, enquanto que a cinza da 1^a coleta apresenta menor

grau de amorficidade. A presença de quartzo na amostra da 1^ª coleta poderia estar relacionada à contaminação oriunda do solo (CORDEIRO, 2006a). Dessa forma não é possível inferir qual das amostras apresenta maior teor de sílica amorfa.



Figura 4.15 – Difratogramas de raios-X de cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e da 2ª coleta.

4.2.5 Reatividade com o hidróxido de cálcio

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados de Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP com cimento) das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e 2^a coleta. Dois diferentes métodos foram considerados para o cálculo da massa específica das cinzas: frasco de Le Chatelier e Picnometria. Considerando que no ensaio a substituição do cimento por cinzas se dá em volume (substituiu-se 35% do volume de cimento), constata-se que a massa específica tem uma grande influência nos resultados do ensaio. Não se observam diferenças no IAP com cimento das cinzas da 1^a e da 2^a coleta, quando se calcula a massa de cinza para o ensaio, utilizando a massa específica obtida pelo frasco de Le Chatelier. Com o uso do Picnômetro, verifica-se que a cinza da 1^a coleta é menos reativa. No entanto, esse resultado deve ser analisado com cautela, uma vez que,

em função da maior massa específica, utiliza-se mais cinza, no caso da cinza da 1ª coleta.

Amostras	Resultado IAP cimento (Le Chatelier)	Resultado IAP cimento (picnômetro)		
Cinza do exaustor 1ª coleta	59,71%	56,33%		
Cinza do exaustor 2ª coleta	59,79%	75,11%		

Tabela 4.8 – Resultados IAP com cimento das cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e da 2ª coleta.

A Tabela 4.9 apresenta os Índices de Atividade Pozolânico com cal (IAP com cal) para as cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta. Cabe lembrar, que o mesmo ocorreu para o ensaio de IAP com cal: a massa específica foi feita pelos dois métodos e a relação água/cimento foi fixada em 0,14, segundo o utilizado por CORDEIRO (2006a), no entanto, a água deveria ter sido medida através da consistência ($225 \pm 5 \text{ mm}$). Isto não foi feito, porque para cada tipo de cinza teria uma quantidade diferente de água utilizada, afetando a resistência à compressão. Os resultados demonstram que apenas as cinzas volantes da 2ª coleta (massa específica feita através de um picnômetro) seriam pozolânicas, pois obtiveram um resultado maior do que no mínimo exigido pela NBR 5751 (1992), uma resistência à compressão de 6 MPa. O restante das cinzas foram consideradas não pozolânicas, pois suas resistências estão abaixo do mínimo exigido. Nota-se que houve muita diferença de resultados. Isso ocorreu devido a diferença de massa específica obtida através dos dois métodos utilizados (frasco de Le chatelier e picnômetro). Nota-se uma discrepância entre os resultados obtidos pelos dois métodos (frasco Le Chatelier e Picnometria). Entretanto, comparando os ensaios de IAP com cimento e com cal, observou-se que os resultados estão coerentes entre eles. O mesmo não ocorreu no trabalho de GOBBI et al. (2010). O autor e seus colaboradores utilizam ambos os IAPs para avaliar metacaulim. No ensaio de IAP com cal, esse material foi classificado como altamente reativo, porém, o método envolvendo o cimento (NBR 5752) colocou esta mesma adição praticamente no limite entre a classificação de material não pozolânico e material pozolânico.

Amostras	Resultado IAP cal (Le Chatelier)	Resultado IAP cal (Picnômetro)		
Cinza do exaustor 1ª coleta	4,5 MPa	2,69 MPa		
Cinza do exaustor 2ª coleta	4,0 MPa	7,64 MPa		

Tabela 4.9 – Resultados IAP com cal.

Na Tabela 4.10, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de Chapelle Modificado (ABNT NBR 15895: 2010) para as cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e 2^a coleta. Os dados indicam que a cinza da 2^a coleta consumiu maior quantidade de CaO. De acordo com RAVERDY *et al.* (1980), o valor mínimo admitido de consumo de CaO necessário para o material apresentar atividade pozolânica é de 330 mg/g. A norma não estipula um valor de parâmetro. No entanto, cabe lembrar que o ensaio teve duração de 10 horas, enquanto a norma estipula 16 horas. Dessa forma, considerando que as velocidade de reação comumente variaram exponencialmente com o tempo (REED HILL, 1997) pode-se a grosso modo, considerar a cinza do exaustor da 2^a coleta como material pozolânico. Entretanto a cinza da 1^a coleta não apresenta condutividade, o que não era esperado. Uma réplica do ensaio foi realizada e o mesmo resultado se constatou.

Tabela 4.10 — Resultados do ensaio de Chapelle Modificado para as cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e da 2^a coleta.

Amostras	Resultado (mg/g)
Cinza do exaustor 1ª coleta	0,00
Cinza do exaustor 2ª coleta	221,76

A Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos no ensaio de condutividade elétrica para as cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e da 2^a coleta. As cinzas da 1^a coleta promoveram uma redução da condutividade elétrica da solução em aproximadamente 0,456 mS/cm, enquanto as cinzas da 2^a coleta aumentaram a condutividade da solução em 0,423 mS/cm. De acordo Luxan *et al.* (1989) a cinza da 2^a coleta não apresentaria pozolanicidade e a cinza da 1^a coleta seria um material pozolânico variado. SOARES (2010) também obteve resultados semelhantes aos encontrados para a cinza volante da 2^a coleta para todas as cinzas queimadas à temperatura de 800°C, isto é, não apresentaram atividade pozolânica. Tais resultados devem ser analisados lembrando que as partículas finas das cinzas podem se aglomerar na superfície do condutivímetro

acarretando em uma falsa análise. De acordo com RODRIGUES (2004), o decréscimo da condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica da adição mineral. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer que os íons Ca^{2+} sejam atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente ocorrer a reação entre íons e sílica amorfa, principalmente considerando-se o curto período empregado na obtenção da variação da condutividade elétrica. Dessa forma, o decréscimo na condutividade seria muito mais uma função da superfície específica das partículas do que o teor e da qualidade de sua fase vítrea.

 natura 1ª e 2ª coleta.

 Condutividade mS/cm

 Amostras

 Inicial

 Final

 Resultado

Tabela 4.11 - Condutividades das soluções saturadas de Ca(OH)₂ com cinzas do exaustor in

	Conductividade m5/cm				
Amostras	Inicial	Final	Resultado (Inicial - Final)		
Cinza do exaustor 1ª coleta	6,143	5,687	0,456		
Cinza do exaustor 2ª coleta	7,225	7,648	-0,423		

Na Figura 4.16, são apresentados os resultados de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) das pastas com cinzas do exaustor *in natura* da 1ªcoleta e da 2ª coleta e das pastas de referência após 28 dias de cura. Os dados indicam o mesmo padrão calorimétrico para as pastas com e sem cinzas, sujeitas ao aquecimento: um primeiro pico endotérmico entre 90°C e 110°C e um segundo entre 460°C a 480°C. Segundo BADANOIU *et al.* (2003), o primeiro efeito endotérmico estaria relacionado a perda de água do silicato de cálcio hidratado e o segundo, a desidratação do hidróxido de cálcio.



Figura 4.16 — Calorimetria (DSC) das pastas com cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e da 2ª coleta e das pastas de referência.

Na Figura 4.17 são apresentados os resultados de Termogravimetria (TGA) de pastas de consistências normais confeccionados com e sem as cinzas da 1ª e da 2ª coleta após 28 dias de cura. Na pasta sem cinzas e com cinzas da 1ª coleta obteve-se um TGA similar ao obtido por HERNÁNDEZ et al. (1998). Os resultados nos permitem avaliar as reatividades das cinzas com os constituintes do cimento. Observa-se que as pastas da 1ª coleta apresentam uma perda gradativa de massa de 40°C a 400°C. A curva da pasta da 1ª coleta se assemelha ao da pasta de referência até os 450°C, apartir dessa temperatura a pasta da 1ª coleta perde uma pequena quantidade de massa e logo em seguida, aos 560°C aproximadamente, ganha massa, estabilizando-se após os 760°C. No entanto, pasta de referência sofre uma queda de massa gradativa até se estabilizar. No caso das pastas da 2ª coleta, observa-se que a curva é bem semelhante a pasta da 1ª coleta, porém com uma maior perda de massa. O ganho de massa ocorre na mesma temperatura da pasta da 1ª coleta, porém em menor quantidade. Observa-se ganho de massa na mesma temperatura em cinzas de CBCA estudadas por HERNÁNDEZ et al. (1998). No total, as pastas de referência perderam apenas 30% de massa, enquanto as pastas da 1ª coleta perderam 35% de massa e as pastas da 2ª coleta perderam 40%. Segundo RODRIGUES (2010), entre 100°C e 180°C ocorre a desidratação da etringita e do C-S-H (silicato de cálcio hidratado); entre 180°C e 240°C, corresponde a desidratação do aluminato de cálcio hidratado e do aluminosilicatos hidratados e em 520°C e 580°C ocorre a desidroxilação da portlandita. Considerando que as cinzas sejam pozolânicas haverá na mistura mais silicatos de cálcio hidratado e menos hidróxido de cálcio. Assim é de se esperar que as cinzas mais pozolânicas tenham em mais ou menos 200°C, maior perda de água e que a perda de massa relativa à desidroxilação da portlandita seja menor. Os diagramas mostram que as perdas de massa após 700°C indicam a liberação de CO_2 proveniente da decomposição do $CaCO_3$ (HÉRNANDEZ *et al.*, 1998). Considerando que a reação de desidroxilação da portlandita se inicia a 440°C, é possível avaliar de forma grosseira a quantidade de CH presente em cada mistura (item 2.1.3): a amostra sem cinzas apresentou 14,4%, de Ca(OH)₂ e as com cinza da ordem de 10,3%.



Figura 4.17 – TGA das pastas com cimentos com 10% de cinzas do exaustor da 1ª coleta e 2ª coleta e sem cinzas (100% cimento).

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados de TFIR de pastas de consistências normais confeccionados com e sem as cinzas da 1ª e da 2ª coleta após 28 dias de cura. Os dados mostram que as pastas com cinzas e as sem cinzas possuem bandas bem semelhantes.



Figura 4.18 — TFIR de pastas com cinzas do exaustor da 1ª coleta e 2ª coleta *in natura* e sem cinzas.

As cinzas do exaustor com maior teor de material orgânico, menor teor de sílica e com alto grau de amorficidade (cinza da 2^a coleta), para uma mesma granulometria, apresentam maior atividade pozolânica nos ensaios de Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP com cimento), IAP com cal, Chapelle Modificado se comparadas com as cinzas da 1^a coleta. Na termogravimetria (TGA) as cinzas apresentaram pozolanicidade similares.

4.3 Caracterização dos cimentos aditivados com cinzas *in natura*

4.3.1 Caracterização físico-químico

O ensaio de resíduo insolúvel (RI), SO_{3} cal livre e CO_{2} , visam avaliar se não ocorreram falhas nas etapas de queima e resfriamento no processo de fabricação do cimento. O ensaio de perda ao fogo e umidade, permite verificar se ocorreu a hidratação do cimento antes do seu uso. O teor de MgO e CaO livre indica o risco de expansão durante a hidratação. A determinação de $Al_{2}O_{3}$ e CaO permite avaliar a durabilidade em termos de algumas propriedades, nesse caso, cimentos resistentes a sulfatos. A finura Blaine e o resíduo na peneira (NBR 11579, 1991) avaliam se o cimento foi moído adequadamente. As resistências à compressão aos 3, 7 e 28 dias visam avaliar se o desempenho do cimento está adequado. A propriedade de tempo de pega é medida para avaliar se o cimento possui um período adequado depois de misturado com água para ser aplicado antes do seu endurecimento. O ensaio de expansibilidade de Le Chatelier tem como função saber se o cimento tem estabilidade volumétrica (BATTAGIN, 2011).

Na Tabela 4.12 é apresentada as características físico-químicas dos cimentos com 10% de cinza do exaustor *in natura* da 1^a e 2^a coleta e sem cinzas. O cimento de referência apresentou uma granulometria inferior à prevista na norma para cimentos Portland Comum (NBR 5732, 1991). Com relação ao teor de resíduos insolúveis, MgO e SO₃, o cimento de referência está de acordo com a norma. Entretanto, não atendeu aos outros quesitos: teor de perda ao fogo é ligeiramente superior a 2% (2,68%), o tempo de início de pega é significativamente inferior a 60 minutos (20 minutos).

Os cimentos com cinza não atendem a norma de cimentos comuns ou pozolânicos no que se refere a granulometria. Isto era de se esperar em função da granulometria das cinzas. Considera-se este cimento com cinzas um novo cimento.

	Ensaios							
Amostras	#200 (%)	Blaine (Kg/m ²)	Massa específica (kg/m ³)	Resíduos insolúveis (%)	água (%)	Início de pega (minutos)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)
Cimento referência	8,6	513	3.100	0,18	29,2	20	2,68	0,98
Cimento com 10% de cinza 1ª coleta	17,9	*	**	6,95	30,8	65	1,58	2,83
Cimento com 10% de cinza 2ª coleta	14,7	*	**	0,88	44,1	180	8,19	1,10
Norma (NBR 5732,1991)	≤12,0	-	≤2.600	≤1,00	-	≤60	≤2,00	≤6,50

Tabela 4.12 — Resultados dos ensaios dos cimentos com 10% de cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e da 2ª coleta e sem cinzas (Lafarge Brasil).

*Não foi possível realizar o ensaio sem o resultado da massa específica.

**Não foi possível realizar o ensaio, pois a amostra continha material de baixa densidade, gerando sobrenadantes.

4.3.2. Caracterização mecânica

Na Figura 4.19 são apresentados de forma comparativa, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência) e compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água. Para a fabricação das 6 amostras foram utilizados o traço de 1:3 e a relação de água/cimento de 0,5.



Figura 4.19 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Nota-se que os compósitos cimentícios com até 20% de substituição de cimento por cinzas da 1ª coleta aos 3 dias de cura possuem os mesmos valores que as argamassas de referência, apresentando queda para as argamassas com 30% de substituição. Os compósitos cimentícios com 10% de substituição apresentam resistências à compressão superiores aos das argamassas de referência aos 7, 28 e 90 dias de cura; as demais substituições apresentam queda gradativa. Devido a isso, este teor de 10% de substituição foi o escolhido para continuar os demais estudos com as cinzas da 2ª coleta e com as cinzas beneficiadas.

Na Figura 4.20 são apresentados de forma comparativa, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência) e microconcretos com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas volantes da 1^a coleta e da 2^a coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.20 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Observa-se para os compósitos cimentícios de referência e para os compósitos cimentícios com cinzas da 1^a coleta um crescimento da resistência à compressão dos 3 para os 7 dias, após os 7 dias, a resistência é praticamente constante. Observa-se que os compósitos cimentícios sem cinzas e com cinzas da 1^a coleta têm a mesma resistência à compressão. No caso do compósito cimentício com cinzas da 2^a coleta, observa-se um crescimento monotônico até os 28 dias, ficando constante para as maiores idades. No entanto, esta resistência à compressão é praticamente a metade da resistência da argamassa da 1^a coleta. Isto estaria relacionado ao fato que o compósito cimentício com cinzas da 1^a coleta substituem o cimento, aumentando a resistência por efeito filer ou pozolânico.

Os valores estimados para o módulo de elasticidade dinâmico dos compostos foram obtidos através das médias dos valores medidos nos corpos-de-prova de cada tipo de argamassa para concreto estrutural, sendo que para cada amostra foram determinadas

pelo menos 10 medidas. Os módulos de elasticidade dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1^a coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.21.



Figura 4.21 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os compósitos cimentícios com até 20% de cinzas do exaustor da 1ª coleta apresentam os mesmos valores de módulo de elasticidade dos compósitos cimentícios de referência aos 3, 7 e 28 dias de cura, tendo maior queda para os compósitos cimentícios com 30% de substituição por cinzas. Aos 90 dias de cura, os compósitos cimentícios com 10% de cinzas possuem praticamente os mesmos valores que os dos compósitos cimentícios de referência, tendo queda no módulo para as demais substituições.

Os valores estimados para o módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.22.



Figura 4.22 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Nota-se um crescimento monotônico do módulo de elasticidade dinâmico para todas as amostras, no entanto, para os compósitos cimentícios de referência e para os compósitos cimentícios com cinzas da 1ª coleta o crescimento é menor. Os valores de módulo de elasticidade dos compósitos cimentícios de referência são praticamente iguais aos dos compósitos cimentícios com cinzas da 1ª coleta em todas as idades. Os compósitos cimentícios com cinzas da 2ª coleta possuem valores de módulo de elasticidade bem inferiores comparados aos demais. Parece que a frequência de ressonância é afetada pelo percentual de sílica cristalina presente na cinza. Isto pode estar relacionado aos constituintes, maior teor de silicatos hidratados ou a quantidade menor de poros.

Os compósitos cimentícios fabricados com 10% de cinzas do exaustor da 1ª coleta em substituição parcial ao cimento apresentaram resistência e módulo de elasticidade dinâmico, para todas as idades, similares aos do composto de referência. Isto indica, que a cinza é um material cimentício suplementar.

Os compósitos cimentícios fabricados com 10% de cinzas do exaustor da 2ª coleta em substituição parcial ao cimento apresentaram resistência e módulo de elasticidade dinâmico, para todas as idades, inferiores ao do composto de referência.

4.3.3 Avaliação da influência das cinzas in natura na durabilidade

A influência da presença de cinza de bagaço de cana-de-açúcar do exaustor da 1ª coleta na porosidade dos compostos pode ser avaliada pelos resultados obtidos e apresentados na Figura 4.23, onde está locada a capacidade de absorção de água à vácuo.



Figura 4.23 — Valores de absorção de água de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Somente o compósito cimentício com 10% de cinza *in natura* do exaustor 1ª coleta apresenta valor de absorção de água semelhante aos dos compósitos cimentícios de referência. Os demais compósitos cimentícios fabricados apresentam absorções de água maiores do que os compósitos cimentícios com 100% de cimento puro.

A capacidade de absorção de água à vácuo dos compósitos cimentícios fabricadas sem cinzas (referência) e compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água, são apresentadas na Figura 4.24.



Figura 4.24 — Valores de absorção d' água à vácuo de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta praticamente apresentam os mesmos valores de absorção de água dos compósitos cimentícios de referência. No entanto, os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor *in natura* da 2ª coleta apresentam valores muito superiores aos dos compósitos cimentícios de referência e aos valores admitidos na norma NBR 5732 (1991) para Cimento Portland Comum de até 10% de absorção de água.

Os valores de porosidade aparente dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.25.



Figura 4.25 – Valores de porosidade aparente de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os resultados da porosidade aparente indicam que os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor da 1ª coleta possuem praticamente a mesma porosidade aparente dos compósitos cimentícios de referência. Quanto maior a quantidade de cinza de bagaço de cana-de-açúcar, maior a porosidade aparente.

Os valores de porosidade aparente dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.26.



Figura 4.26 — Valores de porosidade aparente de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª e 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os resultados da porosidade aparente indicam que os compósitos cimentícios com cinzas do exaustor da 1^a coleta são um pouco mais porosos do que os compósitos cimentícios de referência. Quanto maior a quantidade de cinza de bagaço de cana-deaçúcar, maior a porosidade aparente. Os compósitos cimentícios com cinzas do exaustor da 2^a coleta são mais porosos do que os compósitos cimentícios com cinzas do exaustor da 1^a coleta e de referência. Este resultado está de acordo com o comportamento mecânico obtido, ou seja, quanto menos poroso o compósito cimentício, mais resistente à compressão são os mesmos.

O uso de 10% de cinzas do exaustor *in natura* em substituição ao cimento para a fabricação de compósitos cimentícios parece ser o mais adequado em termos de resistência mecânica e porosidade aparente. Isto poderia estar relacionado a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para a reação pozolânica que produziria maior quantidade de silicato de cálcio hidratado, responsável pelo aumento da resistência.

A Figura de 4.27 apresenta os resultados de ensaio de carbonatação dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.27 – Compósitos cimentícios de referência (a) compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta (b) compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 2ª coleta (c).

Observa-se que as amostras com 10% de cinzas do exaustor 2ª coleta, foram as que mais sofreram o efeito de carbonatação (a parte branca é a carbonatada), aproximadamente 7 cm de cada lado. Os compósitos cimentícios com 10% de cinzas da 1ª coleta apresentam pequena quantidade de nível de carbonatação (cerca de 1,5 cm de cada lado), permanecendo muito semelhantes às amostras de referência.

O fato das cinzas terem granulometria similares indica que a maior resistência, menor porosidade e menor nível de carbonatação dos concretos fabricados com cinzas *in natura* da 1ª coleta não esta associado ao efeito filer.

A Figura 4.28 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios de referência aos 28 dias de hidratação.



Figura 4.28 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios de referência após 28 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 3.000 (a), 5.000 (b) e 7.000 vezes (c).

Com o aumento de 3.000 vezes é possível observar a areia (parte mais lisa) com uma estrutura emaranhada ao lado. Essa estrutura emaranhada é composta de C-S-H (1), etringita (2) e portlandita. Esta última pode ser identificada discretamente na parte superior da Figura (5), entretanto é identificada pela composição química feita da área.



A Figura 4.29 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta aos 28 dias de hidratação.



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 4.29 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta após 28 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 1.000 (a), 3.000 (b), 5.000 (c), 7.000 (d) e 20.000 vezes (e).



Na Figura 4.29 é bem nítida a areia contendo massa em seu entorno (d). Observa-se a presença de cristais de etringita (1), que são as agulhas que cobrem o agregado miúdo. Fica difícil de detectar a composição do filme que cobre a areia, porque ele é muito fino. Então o que ocorre quando se usa o EDS é que ele detecta a areia que está em baixo do filme. Notam-se cristais delgados de monossulfoaluminato de cálcio (3), indicativo da aceleração da hidratação promovida pelo aditivo mineral. CORDEIRO (2006a) também notou o Afm e etringita, porém com 1 dia de hidratação.

A Figura 4.30 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 30% de cinza do exaustor 1ª coleta aos 28 dias de hidratação.





Figura 4.30 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 30% de cinza do exaustor 1ª coleta após 28 dias de hidratação. Iimagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 1.000 (a), 3.000 (b), 5.000 (c) e 7.000 vezes (d).

Na Figura 4.30 observa-se a presença de agregado miúdo (3), parte mais lisa da superfície. Contém também muita portlandita, que pode ser vista em detalhe com o aumento (área 1, 2 e 4).





A Figura 4. 31 exibe a microestrutura dos **c**ompósitos cimentícios de referência (100% clínquer com gesso) aos 90 dias de hidratação.



Figura 4.31 —Fotomicrografia de compósitos cimentícios referência após 90 dias de hidratação (imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 30 vezes).

Na Figura 4.31 observa-se uma imagem geral da massa cimentícea. Nota-se que possui uma superfície muito rugosa, com alguns poros em sua superfície.

A Figura 4.32 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios de referência (100% cimento puro) aos 90 dias de hidratação.



(e)

Figura 4.32 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios referência após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 1.000 (a), 3.000 (b), 5.000 (c), 7.000 (d) e 20.000 vezes (e).

Na Figura 4.32 observa-se um agregado coberto por um filme de fina espessura, que devido ao auxílio do aumento da imagem, podemos identificar várias placas hexagonais (hidróxidos de cálcio) distribuídas no filme (a). Verifica-se que o filme é composto por essas placas hexagonais e por um emaranhado de pasta que forma pequenos poros (e).

A Figura 4.33 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios de referência (100% cimento puro) aos 90 dias de hidratação.





Figura 4.33 —Fotomicrografias de compósitos cimentícios referência após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 450 (a), 1.000 (b), 3.000 (c), 5.000 vezes (d).

Na Figura 4.33 observa-se também um agregado coberto por um filme de fina espessura, aparentemente com a mesma constituição anterior de placas hexagonais. Nota-se a interface entre o agregado e a pasta (a). Com o auxílio de aumentos da

imagem, observa-se detalhes da pasta, composta por camadas irregulares e indefinidas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

A Figura 4.34 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios de referência (100% cimento puro) aos 90 dias de hidratação.





Na Figura 4.34 observa-se também um agregado coberto por várias portlanditas (a). Com o aumento observa-se melhor a sua estrutura em forma de placas. Nota-se fissura no agregado miúdo, que pode ser causada pela ruptura da amostra.

A Figura 4.35 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios de referência (100% cimento puro) aos 90 dias de hidratação. Observa-se a massa cimentícea com poros.



Figura 4.35 — Fotomicrografia de compósitos cimentícios referência após 90 dias de hidratação (imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 150 vezes).

A Figura 4.36 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios de referência (100% clínquer com gesso) aos 90 dias de hidratação.





Na Figura 4.36 observa-se dentro do poro a presença de agulhas bem definidas. Essas agulhas podem ser etringitas. Não fica muito nítido, mas parece que ao lado das agulhas, temos uma estrutura de silicato de cálcio hidratado (couve-flor).

A Figura 4.37 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 10% de cinza de bagaço de cana-de-açúcar aos 90 dias de hidratação. Observa-se apenas uma massa, com superfície rugosa.



Figura 4.37 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza de bagaço *in natura* após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 1.000 (a) e 5.000 vezes (b).

A Figura 4.38 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ªsafra aos 90 dias de hidratação.



Figura 4.38 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 3.000 (a) e 6.000 vezes (b).

Na Figura 4.38 observa-se dentro do poro, várias placas lisas sem forma bem definida, indicando ser portlandita, mas não apresenta sua forma usual, bem definida. Com o aumento vemos várias agulhas muito finas (etringita).

A Figura 4.39 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 30% de cinza do exaustor 1^a coleta aos 90 dias de hidratação.



Figura 4.39 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 30% de cinza do exaustor 1^a coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 30 (a), 400 (b), 1.000 (c) e 5.000 vezes (d).

Na Figura 4.39 observa-se uma imagem geral da massa cimentícea. Nota-se a presença de alguns agregados (parte mais lisa), poros e bolhas de diversos tamanhos (a). Analisando-se o interior de um dos poros da massa (b), verifica-se a presença de cristais de portlandita na superfície da massa. Os detalhes da portlandita podem ser melhores vistos na fotomicrografia (c), com um aumento de 1.000 vezes da amostra. A fotomicrografia (d) é um aumento de pequenos cristais presentes na massa da fotomicrografia anterior (c), aparentemente não parecem ser etringitas, pois são agulhas muito pequenas e mal formadas, sem uma definição nítida, como ocorre na etringita.

A Figura 4.40 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 30% de cinza do exaustor 1ª coleta aos 90 dias de hidratação.

×1,500

10.µm

2Mm

(d)

(b)

CM-UFMG

CM-UFMG

15kU



(e)

10.Mm

(a)

CM-UFMG

×1,000

Figura 4.40 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 30% de cinza exaustor 1ª coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 1.000 (a), 1.500 (b), 4.000 (c), 7.000 (d) e 20.000 vezes (e).

Na Figura 4.40 observa-se de uma maneira mais ampla, a amostra contendo a massa com cristais (parecendo um filme) e o agregado (retângulo liso). A fotomicrografia (b) é

um aumento da fotomicrografia anterior. Nota-se com mais riqueza de detalhes, o agregado, contendo no seu entorno a pasta. Na fotomicrografia (c) observa-se um espaço entre o agregado e a massa. Na fotomicrografia (d) observa-se o aumento dos cristais presentes em cima do agregado da fotomicrografia (c) e a fotomicrografia (e), apresenta esses cristais com mais detalhes, devido ao aumento de 20.000 vezes.

A Figura 4.41 exibe a microestrutura dos compósitos cimentícios com 10% de cinza de exaustor da 2ª coleta aos 90 dias de hidratação.



(a)

(b)



(c)

(d)



Figura 4.41 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza exaustor da 2^a coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários- aumentos de 30 (a), 150 (b), 450 (c), 1.000 (d) e 3.000 vezes (e).

Observa-se na fotomicrografia da Figura 4.41 com 30x e 150x de aumento, a presença de argamassa e da areia (parte mais lisa). Nessa interface é possível notar a presença de CBCA nos maiores aumentos (parte mais escura), comprovada com a presença de alto teor de carbono no EDS.






Figura 4.42 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza exaustor da 2^a coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 1.000 (a), 2.000 (b) e 3.000 vezes (c, d).

Na Figura 4.43, nota-se a presença de agulhas (etringitas) e placas de HC (portlandita). A presença de portlandita é comprovada pelo EDS.





Figura 4.43 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza exaustor da 2ª coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 450 (a), 1.000 (b) e 3.000 vezes (c).

Na Figura 4.44, nota-se a presença de agulhas (etringitas) e placas de HC (portlandita). A composição química da placa hexagonal pode ser verificada através do EDS. Com o aumento de 3000 vezes é possível verificar através do EDS que realmente as agulhas são de etringita.





Figura 4.44 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza exaustor da 2ª
coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 450 (a) e 1.000 vezes (b, c).

Nota-se na Figura 4.45, que há muitas fibras alongadas de cinza, que possuem a mesma morfologia das cinzas utilizadas nos resultados preliminares, na microestrutura da argamassa estudada. Comprova-se através do EDS que realmente essa fibra seria de cinza de bagaço, já que possui alto teor de carbono.



(a)

(b)



Figura 4.45 — Fotomicrografias de compósitos cimentícios com 10% de cinza exaustor da 2^a coleta após 90 dias de hidratação. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons retroespalhados- aumentos de 250 (a), 600 (b), 1.000 (c), 3.000 (d) e 5.000 vezes (f).

Na Figura 4.45, nota-se novamente a presença de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. No meio das cinzas há silicato de cálcio hidratado, comprovado pelo EDS (com morfologia de couve-flor).

A não observânica das cinzas na microestrutura do compósito cimentício com cinzas cristalinas e alta sílica indicaria que as cinzas reagiram. Ou seja, é provável que a parcela de cinza amorfa presente na sílica cristalina seja maior que os 20% de sílica amorfa presentes nas cinzas com alta amorficidade, sendo suficiente para reagir com o hidróxido de cálcio e promover um melhor desempenho mecânico e menor porosidade do compósito cimentício.

4.4 Estudo do efeito do processo de moagem

As cinzas volantes *in natura* da 1^a coleta sofreram beneficiamento físico (moagem) com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas através do efeito filer.

Na Tabela 4.13, são apresentados os resultados de massas específicas realizados pelo método do frasco de Le Chatelier, das cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e das cinzas moídas da 1ª coleta. Os dados são muito semelhantes mesmo após o beneficiamento das cinzas da 1ª coleta.

	Massa específica	
Amostras	Le Chatelier (g/cm ³)	
Cinza exaustor 1ª coleta	2,50	
Cinza exaustor moída 1ª coleta	2,68	

Tabela 4.13 – Resultados de massas específicas.

Os resultados da finura blaine das cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e das cinzas moídas da 1ª coleta são apresentados na Tabela 4.14. Observa-se que a cinza moída da 1ª coleta é mais fina do que a cinza sem beneficiamento.

Tabela 4.14— Resultados de Blaine.

Amostras	Blaine (m ² /kg)
Cinza exaustor 1ª coleta	193
Cinza exaustor moída 1ª coleta	798

Na Tabela 4.15 são apresentados os resulados de Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP com cimento) das cinzas do exaustor *in natura* da 1^a e das cinzas do exaustor moídas. O método do frasco de Le Chatelier foi considerado para o cálculo da massa específica das cinzas. As mesmas modificações do ensaio de IAP com cimento feitas para a cinza *in natura* da 1^a coleta e para a cinza moída foram adotadas. Verifica-se que a cinza da 1^a coleta moída é mais reativa do que a cinza sem beneficiamento

físico. No entanto, de acordo com a norma NBR 5752 (1991), esse resultado não considera o material como pozolânico.

Amostras	Resultado IAP cimento (Le Chatelier)
Cinza exaustor 1ª coleta	59,71%
Cinza exaustor moída 1ª coleta	65,67%

Tabela 4.15 – Resultados IAP com cimento.

Na Figura 4.46 são apresentados de forma comparativa, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência) e microconcretos com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.46 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Nota-se que os compósitos cimentícios com 10% de substituição de cimento por cinzas moídas da 1^a coleta aos 3 dias de cura possuem valores um pouco superiores aos das compósitos cimentícios de referência, apresentando queda para as demais substituições. Os compósitos cimentícios com 7, 28 e 90 dias de cura, apresentam resistências à

compressão praticamente iguais aos dos compósitos cimentícios de referência com até 20% de substituição de cimento por cinzas moídas da 1ª coleta, apresentando queda para os compósitos cimentícios com 30% de cinzas.

Na Figura 4.47 são apresentados de forma comparativa, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência) e compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.47 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Observa-se que os compósitos cimentícios com cinzas *in natura* da 1ª coleta apresentam valores de resistência à compressão praticamente similares aos dos compósitos cimentícios de referência aos 3 dias. No entanto, os valores foram superiores para os compósitos cimentícios com 10% de cinzas moídas da 1ª coleta nessa idade. Os dados estão praticamente iguais para 7 e 28 dias de cura. O mesmo acontece para os compósitos cimentícios de referência e os compósitos cimentícios com 10% de cinza *in natura* aos 90 dias, porém os compósitos cimentícios com 10% de cinzas moídas sofreram queda na resistência.

Os valores estimados para o módulo de elasticidade dinâmico dos compostos foram obtidos através das médias dos valores medidos nos corpos-de-prova de cada tipo de compósitos cimentícios para concreto estrutural, sendo que para cada amostra foram determinadas pelo menos 10 medidas. Os módulos de elasticidade dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.48.



Figura 4.48 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os compósitos cimentícios com até 20% de cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta apresentam praticamente os mesmos valores de módulo de elasticidade dos compósitos cimentícios de referência aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os valores estimados para o módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.49.



Figura 4.49 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Nota-se que os valores de módulo de elasticidade dos compósitos cimentícios de referência são praticamente iguais aos dos compósitos cimentícios com 10% de cinzas *in natura* da 1^a coleta e aos dos compósitos cimentícios com 10% de cinzas moídas da 1^a coleta em todas as idades.

A influência da presença de cinza de bagaço de cana-de-açúcar do exaustor moída da 1^a coleta na porosidade dos compostos pode ser avaliada pelos resultados obtidos e apresentados na Figura 4.50, onde está locada a capacidade de absorção de água à vácuo.



Figura 4.50 — Valores de absorção de água de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os compósitos cimentícios com 10% e 15% de cinza moída do exaustor 1ª coleta apresentam valores de absorção de água quase iguais aos dos compósitos cimentícios de referência. Os demais compósitos cimentícios fabricadas apresentam absorções de água maiores do que os compósitos cimentícios com 100% de cimento puro. Todas os compósitos cimentícios possuem valores menores de absorção do que o limite de 10%, exigido pela norma NBR 5732 (1991) para Cimento Portland Comum.

A capacidade de absorção de água à vácuo dos compósitos cimentícios fabricadas sem cinzas (referência) e compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água, são apresentadas na Figura 4.51.



Figura 4.51 – Valores de absorção d' água à vácuo de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e moídas da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor *in natura* e moídas da 1^a coleta praticamente apresentam os mesmos valores de absorção de água dos compósitos cimentícios de referência.

Os valores de porosidade aparente dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.52.



Figura 4.52 — Valores de porosidade aparente de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10%, 15%, 20% e 30% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os resultados da porosidade aparente indicam que os compósitos cimentícios com até 20% de cinzas moídas da 1ª coleta possuem praticamente a mesma porosidade aparente, sendo superiores aos dos compósitos cimentícios de referência. Os compósitos cimentícios com 30% de cinza moída da 1ª coleta apresentam os maiores valores de porosidade aparente.

Os valores de porosidade aparente dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.53.



Figura 4.53 — Valores de porosidade aparente de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta, cinzas *in natura* e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os resultados da porosidade aparente indicam que os compósitos cimentícios com cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta são praticamente iguais aos dos compósitos cimentícios de referência e os compósitos cimentícios com cinzas do exaustor moídas da 1ª coleta são mais porosas.

O uso de cinzas beneficiadas por moagem não conduz a uma melhoria do desempenho mecânico e porosidade aparente, reforçando a idéia de que o efeito filer não está associado ao uso das cinzas.

4.5 Estudo do efeito da requeima das cinzas in natura

Na Figura 4.54 é apresentada a análise macroscópica das cinzas do exaustor requeimadas da 1ª e 2ª coleta. Pela observação à vista desarmada, a coloração das cinzas é um pouco diferente. Aparentemente a cinza requeimada da 2ª coleta parece ser mais clara.



(a) (b) Figura 4.54 — Cinzas requeima 1ª coleta (a) e 2ª coleta (b).

Na Tabela 4.16 são apresentadas as composições químicas das cinzas do exaustor in natura da 1ª e 2ª coleta, e das suas requeimas. Verifica-se que as cinzas requeimadas da 1ª coleta apresentam menores teores de sílica e alumina do que a da cinza in natura da 1ª coleta. O contrário ocorreu para as cinzas requeimadas da 2ª coleta com relação às cinzas in natura da 2ª coleta. Os teores de Fe₂O₃ para as cinzas requeimadas da 1ª coleta são aproximadamente 3 vezes maiores do que a cinza in natura da 1ª coleta. No entanto, com relação as cinzas requeimadas da 2ª coleta, esse teor diminui. Os teores de CaO nas cinzas requeimadas diminuíram com relação as cinzas in natura, porém essa queda foi bem mais acentuada na cinza da requeima da 2ª coleta, diminuindo praticamente pela metade. Os teores de MgO e SO₃ das cinzas requeimadas da 1^ª coleta também diminuiram e o contrário aconteceu para as cinzas requeimadas da 2ª coleta. O teor de K₂O diminuiu para as duas cinzas requeimadas. Apenas as cinzas requeimadas da 2ª coleta apresentam teores de SnO₂, Rb₂O, CuO, Cr₂O₃, ZnO. Segundo a norma NBR 12653 (1992), para um material ser considerado pozolânico da classe N, o material deve ter o valor mínimo de SiO₂ + Al₂O_{3 +} Fe₂O₃ de 70%, e o teor de SO₃ deveria ser no máximo de 4%. Para NEVILLE (1982), o teor de SO₃ deve ser menor ou igual a 5%, para evitar a expansão pela formação de etringita. Sendo assim, apenas as cinzas volantes da 1ª coleta seriam consideradas materiais pozolânicos e as cinzas volantes da 2ª coleta não seriam materiais pozolânicos.

Compostos	Cinza do exaustor 1ª coleta (%)	Cinza requeim a 1 ^a coleta (%)	Cinza do exaustor 2ª coleta (%)	Cinza requeima 2ª coleta (%)
SiO_2	61,53	45,09	17,02	27,85
Al_2O_3	17,37	11,59	6,77	12,27
Fe_2O_3	10,57	37,22	13,41	11,10
CaO	2,92	2,32	11,76	5,78
MgO	1,31	0,65	2,2	3,19
SO_3	0,45	0	7	8,09
Na ₂ O	0	0,16	0	0
K_2O	2,63	1,11	33	21,97
P_2O_5	1,78	0,69	3,51	3,99
Cl-	0,14	0,09	4,52	2,48
Total	96,78	98,14	91,96	90,25
TiO ₂	0,912	0,51	0	0,46
MnO	0	0,28	0	1,04
ZnO	0	0	0	0,06
SrO	0,27	0,22	0	0
ZrO_2	0,11	0	0	0,04
SnO_2	0	0	0	0,21
Rb ₂ O	0	0	0	0,07
CuO	0	0	0	0,22
Cr_2O_3	0	0	0	1,17
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	89,47	93,90	37,20	51,22

Tabela 4.16 – Composição química das cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e suas requeimas.

Na Tabela 4.17 são apresentados os resultados do ensaio de perda ao fogo das cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1^ª e da 2^ª coleta. Os dados indicam que as cinzas da 2^ª coleta possuem praticamente mais que o dobro de matéria orgânica que as cinzas da 1^ª coleta. Como era de se esperar, as cinzas requeimadas, apresentam menos matéria orgânica que as cinzas *in natura*.

Amostras	(%, em massa)
Cinza do exaustor 1ª coleta	20
Cinza requeimada 1ª coleta	10
Cinza do exaustor 2ª coleta	50
Cinza requeimada 2ª coleta	30

Tabela 4.17 — Resultados perda ao fogo das cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e suas requeimas.

Na Tabela 4.18 são apresentadas as massas específicas das cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1^a e 2^a coleta. Observa-se que segundo a técnica de picnometria à helio, as cinzas requeimadas possuem maior massa específica do que as cinzas *in natura*. Sendo assim, a cinza requeimada da 1^a coleta é a cinza mais densa.

Tabela 4.18 — Resultados de massas específicas das cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e suas requeimas.

	Massa específica
Amostras	Picnômetro (Kg/m ³)
Cinza do exaustor 1ª coleta	2.531
Cinza requeimada 1ª coleta	3.040
Cinza do exaustor 2ª coleta	2.259
Cinza requeimada 2ª coleta	2.849

A Figura 4.55 mostra os difratogramas das cinzas do exaustor *in natura* e das cinzas requeimadas da 1ª e da 2ª coleta. Os dados indicam claramente que a cinza *in natura* da 1ª coleta apresenta estrutura predominantemente cristalina, e que a requeima da mesma não acarreta mudança em seu arranjo atômico. No entanto, a requeima da cinza *in natura* da 2ª coleta, que era predominantemente não cristalina, apresenta menor grau de amorficidade, tendo presença de pequenos picos.



Figura 4.55 – Difratogramas de raios-X das cinzas do exaustor *in natura* e das cinzas requeimadas da 1ª e 2ª coleta.

Na Tabela 4.19, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de Chapelle Modificado (ABNT NBR 15895: 2010) para as cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta. Os dados indicam que a cinza requeimada da 1ª coleta consumiu maior quantidade de CaO. De acordo com RAVERDY *et al.* (1980), o valor mínimo admitido de consumo de CaO necessário para o material apresentar atividade pozolânica é de 330 mg/g. A norma não estipula um valor de parâmetro. No entanto, cabe lembrar que as mesmas modificaçãoes feitas para as cinzas *in natura* também foram feitas para as cinzas requeimadas. Dessa forma, pode-se a grosso modo, considerar quase todas as cinzas volantes como materiais pozolânicos. Entretanto a cinza *in natura* da 1ª coleta não apresenta condutividade, o que não era de se esperar. Devido a isso, uma réplica foi feita, obtendo-se o mesmo resultado.

Tabela 4.19 — Resultados do ensaio de Chapelle Modificado para as cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e da 2ª coleta.

Amostras	Resultado (mg/g)
Cinza do exaustor 1ª coleta	0,00
Cinza requeimada 1ª coleta	369,60
Cinza do exaustor 2ª coleta	221,76
Cinza requeimada 2ª coleta	184,80

A Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos no ensaio de condutividade elétrica para as cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1^a e da 2^a coleta. As cinzas da 1^a coleta promoveram uma baixamento da condutividade elétrica da solução em aproximadamente 0,456 e 0,654 mS/cm, respectivamente. Enquanto as cinzas da 2^a coleta aumentaram a condutividade da solução em 0,423 e 3,617 mS/cm. De acordo Luxan *et al.* (1989), as cinzas da 2^a coleta não apresentariam pozolanicidade e as cinzas da 1^a coleta seriam materiais pozolânicos variados.

Tabela 4.20 – Condutividades das soluções saturadas de Ca(OH)₂ com cinzas do exaustor *in natura* 1^a e 2^a coleta e cinzas requeima 1^a e 2^a coleta.

	Condutividade mS/cm		
Amostras de cinzas	Inicial	Final	Resultado (Inicial - Final)
Cinza do exaustor 1ª coleta	6,143	5,687	0,456
Cinza requeimada 1ª coleta	6,234	5,583	0,654
Cinza do exaustor 2ª coleta	7,225	7,648	-0,423
Cinza requeimada 2ª coleta	5,738	9,355	-3,617

Na Figura 4.56 são apresentados de forma comparativa, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência) e compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1^ª e da 2^ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.56 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Observa-se que os valores de resistência à compressão dos compósitos cimentícios de referência e dos compósitos cimentícios com cinzas da 1^a coleta são praticamente os mesmos aos 3, 7, 28 e 90 dias, tendo uma diminuição com a requeima. No entanto, para os valores dos compósitos cimentícios com 10% de cinzas requeimadas da 2^a coleta houve um aumento da resistência. Portanto, apenas o beneficiamento térmico da cinza da 2^a coleta, obteve o efeito pretendido, melhorar a resistência à compressão com relação às cinzas *in natura* da 2^a coleta.

Os valores estimados para o módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.57.



Figura 4.57 — Valores de módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Nota-se um crescimento monotônico do módulo de elasticidade para todas as amostras. No entanto, os valores de módulo de elasticidade dos compósitos cimentícios com cinzas *in natura* da 1^a coleta são praticamente iguais aos dos compósitos cimentícios com cinzas requeimadas da 1^a coleta em quase todas as idades, com exceção aos 90 dias, que diminuiu. No entanto, os compósitos cimentícios com cinzas requeimadas da 2^a coleta possuem valores de módulo de elasticidade superiores aos das cinzas *in natura* da 2^a coleta em todas as idades.

A capacidade de absorção de água à vácuo dos compósitos cimentícios fabricadas sem cinzas (referência) e compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água, são apresentadas na Figura 4.58.



Figura 4.58 — Valores de absorção d' água à vácuo de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Tanto os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor requeimadas da 1^a coleta quanto às da 2^a coleta, apresentam diminuição nos valores de absorção de água comparados com os compósitos cimentícios com 10% de cinzas *in natura*, sendo mais visíveis nas cinzas requeimadas da 2^a coleta. Portanto, o beneficiamento térmico pode estar causando o fechamento dos poros, diminuindo a absorção.

Os valores de porosidade aparente dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água são mostrados na Figura 4.59.



Figura 4.59 — Valores de porosidade aparente de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1ª coleta e da 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os resultados da porosidade aparente indicam que os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor requeimadas são menos porosas do que os compósitos cimentícios com 10% de cinzas *in natura*. Quanto maior a quantidade de cinza de bagaço de canade-açúcar, maior a porosidade aparente.

A Figura 4.60 apresenta os resultados de ensaio de carbonatação dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* e requeimadas da 1^a coleta e da 2^a coleta, após 28 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.60 — Compósitos cimentícios de referência (a) compósitos cimentícios com 10% de cinza requeima 1ª coleta (b) compósitos cimentícios com 10% de cinza requeima 2ª coleta (c).

Observa-se que os compósitos cimentícios com 10% de cinzas requeimadas da 2ª coleta sofreram carbonatação, em média, 2 cm de cada lado. Isto não foi verificado nos compósitos cimentícios com 10% de cinzas requeimadas da 1ª coleta.

A requeima das cinzas da 1^a e da 2^a coleta promoveu a queima de matéria orgânica remanescente. Nas cinzas amorfas se observou um aumento da cristalinidade associada a uma melhoria no desempenho mecânico dos compósitos cimentícios com essas cinzas, que ainda ficaram inferiores ao dos compósitos cimentícios de referência e aos compostos com cinzas cristalinas. Compósitos cimentícios com 10% de cinzas requeimadas da 1^a coleta (com muita sílica) apresentaram diminuição da resistência à compressão, o módulo de elasticidade dinâmico não se alterou, houve diminuição da absorção de água e os compósitos cimentícios não sofreram carbonatação, indicando refinamento dos poros. A requeima melhorou consideravelmente a porosidade aparente dos compósitos fabricados com cinzas.

4.6 Estudo do efeito da ativação química

Nas Figuras 4.61 e 4.62 são apresentados de forma comparativa, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência), compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1^a coleta e 2^a coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas químicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao



cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta e 2ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água.

Figura 4.61 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os resultados de resistência à compressão de compósitos cimentícios com 10% de cinzas ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta, indicam que a ativação diminui a resistência aos 3, 7 e 28 dias. Entre os compósitos cimentícios com cinzas ativadas quimicamente, as que são confeccionadas com 2% de adição ao cimento são as que possuem melhor resistência à compressão.



Figura 4.62 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os resultados de resistência à compressão de compósitos cimentícios com 10% de cinzas ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 2ª coleta, indicam que a ativação aumenta a resistência à compressão em todas as idades. Entre os compósitos cimentícios com cinzas ativadas quimicamente, as que possuem 2% de adição ao cimento são as que possuem melhor resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 90 dias.

São apresentados de forma comparativa, na Figura 4.63, os valores médios de resistência à compressão de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência), compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta e 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.63 — Valores de resistência à compressão de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª e 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Observa-se que os compósitos cimentícios com cinzas ativadas da 1^a coleta não melhoram as resistências à compressão. No entanto, todas os compósitos cimentícios com cinzas ativadas da 2^a coleta apresentam valores maiores do que as dos compósitos cimentícios com cinzas da 2^a coleta *in natura*.

Nas Figuras 4.64 e 4.65 são apresentados de forma comparativa, os valores estimados para o módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (de referência), compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta e 2ª coleta, após 3, 7, 28 e 90 dias de cura em imersão em água.

45 3 dias Módulo de elasticidade dinâmico (GPa) 40 7 dias 35 28 dias 30 90 dias 25 20 15 10 5 0 Referência 10% de 2% adição 5% 10% cinza in substituição substituição natura 1ª coleta

Figura 4.64 — Valores de módulo de elasticidade de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os resultados de módulo de elasticidade de compósitos cimentícios com 10% de cinzas ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta, indicam que a ativação não afeta os valores de módulo de elasticidade, comparando os compósitos cimentícios com 10% de cinzas *in natura* da 1ª coleta e os compósitos cimentícios de referência, aos 3, 7, 28 e 90 dias.

45 Módulo de elasticidade dinâmico (GPa) 3 dias 40 7 dias 35 Ι 28 dias 30 25 90 dias 20 15 10 5 0 Referência 10% de 2% adição 5% 10% cinza in substituição substuição natura 2ª coleta

Figura 4.65 — Valores de módulo de elasticidade de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 2ª coleta e sem cinzas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de cura.

Os resultados de módulo de elasticidade de compósitos cimentícios com 10% de cinzas ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 2ª coleta, indicam que a ativação aumenta os valores de módulo de elasticidade, comparando os compósitos cimentícios com 10% de cinzas *in natura* da 2ª coleta aos 3, 7, 28 e 90 dias. No entanto, mesmo com o aumento do módulo causado pela ativação química, seus valores continuam inferiores aos dos compósitos cimentícios de referência.

São apresentados de forma comparativa, na Figura 4.66, os valores médios módulo de elasticidade dinâmico de compósitos cimentícios fabricados sem cinzas (microconcretos de referência), compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1^a coleta e 2^a coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1^a coleta e 2^a coleta, após 28 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.66 — Valores de módulo de elasticidade de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª e 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Observa-se que os compósitos cimentícios com cinzas ativadas da 1^a coleta apresentam valores praticamente similares aos dos compósitos cimentícios de referência. No entanto, todas os compósitos cimentícios com cinzas ativadas da 2^a coleta apresentam valores maiores do que as dos compósitos cimentícios com cinzas da 2^a coleta *in natura* e valores semelhantes aos dos compósitos cimentícios de referência.

A influência da presença de cinza de bagaço de cana-de-açúcar do exaustor ativada quimicamente da 1^ª e 2^ª coleta na porosidade dos compostos pode ser avaliada pelos resultados obtidos e apresentados na Figura 4.67, onde está locada a capacidade de absorção de água à vácuo.



Figura 4.67 — Valores de absorção de água de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª e 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Tanto os compósitos cimentícios com 10% de cinzas ativadas quimicamente da 1ª e da 2ª coleta apresentam diminuição nos valores de absorção de água comparados com os compósitos cimentícios com 10% de cinzas *in natura* e com os compósitos cimentícios de referência. Portanto, o beneficiamento térmico pode estar causando o fechamento dos poros, diminuindo a absorção.



Figura 4.68 — Valores de porosidade aparente de compósitos cimentícios com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas do exaustor *in natura* da 1ª e 2ª coleta e 10% de cimento por cinzas do exaustor ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª e 2ª coleta e sem cinzas, aos 28 dias de cura.

Os resultados da porosidade aparente indicam que todas os compósitos cimentícios com 10% de cinzas ativadas quimicamente possuem valores inferiores aos dos compósitos cimentícios de referência e aos dos compósitos cimentícios com cinzas *in natura* da 1ª e da 2ª coleta.

As Figuras de 4.69 a 4.71 apresentam os resultados de ensaio de carbonatação dos compósitos cimentícios de referência e com substituição parcial de 10% de cimento por cinzas ativadas quimicamente (2% de adição ao cimento, 5% de substituição ao cimento e 10% de substituição ao cimento) da 1ª coleta e da 2ª coleta, após 28 dias de cura em imersão em água.



Figura 4.69 — Compósitos cimentícios de referência (a), compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta com 2% de adição de ativador (b) e compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 2ª coleta com 2% de adição de ativador (c).

Observa-se na Figura 4.70, que os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor 2ª coleta com 2% de ativação da 1ª e 2ª coleta não sofreram carbonatação.



Figura 4.70 – Compósitos cimentícios de referência (a) compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta, com 5% substituição por ativador (b) e compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 2ª coleta com 5% de substituição por ativador (c).

Verifica-se que na Figura 4.71, que os compósitos cimentícios com 10% de cinzas do exaustor com 5% de substituição de ativador químico 2ª coleta sofreram carbonatação, média de 4 cm em um dos lados dos corpos-de-prova.



Figura 4.71 — Compósitos cimentícios de referência (a), compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 1ª coleta com 10% substituição por ativador (b) e compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 2ª coleta com 10% de substituição por ativador (c).

Observa-se que os compósitos cimentícios com 10% de cinza do exaustor 2ª coleta com 10% de substituição por ativador sofreram carbonatação, em média, 3,5 cm de cada lado, sendo mais evidente a carbonatação. Isto não foi verificado nas argamassas com 10% de cinzas ativadas da 1ª coleta. Todos os compósitos cimentícios com 10% de cinzas com ativação química da 1ª coleta e com 2% de ativação da 2ª coleta não sofreram carbonatação.

A ativação química com 2% de adição de K_2SO_4 promoveram a melhoria do desempenho mecânico dos compósitos cimentícios fabricadas com cinzas da 2ª coleta, mas não o suficiente para se equipararem ao composto de referência. A ativação das cinzas da 1ª coleta não foi adequada, pois levou a uma redução da resistência e módulo. No entanto, para as duas cinzas a porosidade aparente do concreto foi maximizada.

5 CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que entre as quatro diferentes cinzas de bagaço de cana-deaçúcar geradas em uma mesma usina, a cinza do exaustor (cinza volante) seria a mais adequada para a confecção de compósitos cimentícios, pois apresenta maior grau de amorficidade e microestrutura com morfologia mais adequada com relação a reatividade.

O uso de 10% de cinzas do exaustor *in natura* em substituição ao cimento para a fabricação de compósitos cimentícios parece ser o mais adequado em termos de resistência mecânica e porosidade aparente. Isto poderia estar relacionado a quantidade de hidróxido de cálcio disponível para a reação pozolânica que produziria maior quantidade de silicato de cálcio hidratado, responsável pelo aumento da resistência.

As cinzas do exaustor produzidas na mesma usina em épocas diferentes apresentam composições químicas e amorficidades vísivelmente diferentes. A presença de CaO e SO₃, maior teor de açúcares redutores e maior perda ao fogo indicariam que as condições de queima seriam as responsáveis por estas diferenças.

As cinzas do exaustor com maior teor de material orgânico, menor teor de sílica e com alto grau de amorficidade (cinza da 2ª coleta), para uma mesma granulometria, apresentam maior atividade pozolânica nos ensaios de Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP com cimento), IAP com cal, Chapelle Modificado se comparadas com as cinzas com maior teor de sílica e maior cristalinidade. Na termogravimetria (TGA) as cinzas apresentaram pozolanicidade similares.

O método de determinação da massa específica das cinzas (frasco de Le Chatelier e o Picnômetro) afeta os resultados de determinação do Índice de atividade pozolânico com cimento e com cal. Com o uso do frasco de Le Chatelier, as cinzas cristalinas e amorfas apresentam o mesmo índice. Entretanto, com o picnômetro apenas as cinzas volantes amorfas seriam pozolânicas.

Os compósitos cimentícios fabricados com 10% de cinzas da 1ª coleta em substituição parcial ao cimento apresentaram resistência e módulo de elasticidade dinâmico, para todas as idades, similares aos do composto de referência. Isto indica, que a cinza é um material cimentício suplementar.

Os compósitos cimentícios fabricados com 10% de cinzas da 2ª coleta em substituição parcial ao cimento apresentaram resistência e módulo de elasticidade dinâmico, para todas as idades, significativamente inferiores ao do composto de referência.

A porosidade aparente dos compósitos cimentícios, avaliada através de ensaios de absorção de água a vácuo e carbonatação acelerada, indicam que os compósitos com 10% de cinzas da 1ª coleta são similares a do concreto de referência. Por outro lado os compostos com 10% de cinzas da 2ª coleta apresentam uma porosidade em média 80% maior.

A atividade pozolânica constatada nos ensaios de Índice de atividade pozolânica com cimento, com massa específica obtida pelo método de picnômetria (IAP com cimento), IAP com cal, condutividade elétrica, método de Chapelle modificado para as cinzas amorfas não reflete nos desempenho mecânico, porosidades e nível de carbonatação dos microconcretos produzidos com as mesmas em substituição a 10% do cimento. O ensaio de Índice de atividade pozolânica com cimento, IAP com cal, condutividade elétrica, Método Chapelle modificado e TGA não são adequados para a qualificação da atividade pozolânica dos materiais.

O fato das cinzas terem granulometria similares indica que a maior resistência, menor porosidade e menor nível de carbonatação dos concretos fabricados com cinzas *in natura* da 1ª coleta não esta associado ao efeito filer.

A não observânica das cinzas na microestrutura dos compósitos cimentícios com cinzas da 1^a coleta indicaria que as cinzas reagiram. Ou seja, é provável que a parcela de cinza amorfa presente na sílica cristalina seja maior que os 20% de sílica amorfa presentes nas cinzas com alta amorficidade, sendo suficiente para reagir com o hidróxido de cálcio e promover um melhor desempenho mecânico e menor porosidade do composto cimentício.

O uso de cinzas beneficiadas por moagem não conduz a uma melhoria do desempenho mecânico e porosidade aparente, reforçando a idéia de que o efeito filer não está associado ao uso das cinzas.

A requeima das cinzas promoveu a queima de matéria orgânica remanescente. Nas cinzas amorfas se observou um aumento da cristalinidade associada a uma melhoria no desempenho mecânico das argamassas com essas cinzas, que ainda ficaram inferiores ao da argamassa de referência e aos compostos com cinzas cristalinas. Compósitos cimentícios com 10% de cinzas requeimadas da 1ª coleta apresentaram diminuição da resistência à compressão, o módulo de elasticidade dinâmico não se alterou, houve diminuição da absorção de água e os compósitos cimentícios não sofreram carbonatação, indicando refinamento dos poros. А requeima melhorou consideravelmente a porosidade aparente dos compósitos fabricados com cinzas.

A ativação química com 2% de adição de K_2SO_4 promoveram a melhoria do desempenho mecânico dos compósitos cimentícios fabricadas com cinzas da 2^a coleta, mas não o suficiente para se equipararem ao composto de referência. A ativação das
cinzas da 1ª coleta não foi adequada, pois levou a um abaixamento da resistência e módulo. No entanto, para as duas cinzas a porosidade aparente do concreto foi maximizada.

Os resultados indicam que o mecanismo de ação das cinzas estaria relacionado a reação pozolânica e não ao efeito filer. No entanto, para se caracterizar as cinzas como materais cimentícios suplementares, não basta determinar o teor de sílica e o grau de amorficidade do composto por difração de raios-X, seria necessário determinar o teor de sílica amorfa que permitiria caracterizar o material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram investigadas inúmeras propriedades e características dos compósitos cimentícios utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar do exaustor. Como sugestão, seria interessante estudar as reações álcali-agregado, a penetração acelerada de íons cloreto e porosimetria por intrusão de mercúrio que poderiam contribuir para o melhor entendimento da influência dos aditivos minerais na durabilidade dos compósitos cimentícios e concretos.

Todavia, seria relevante a avaliação das propriedades mecânicas e da durabilidade dos compósitos cimentícios com as outras variedades de cinzas do bagaço relatadas e caracterizadas neste estudo, adotando também beneficiamentos para as mesmas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A.G.; DOTTO, J.M.R.; DAL MOLIN, D.; MÜLLER, I.L. Efeito do teor de cinza volante na resistência à corrosão de concretos submetidos à carbonatação acelerada. X Congreso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción. CONPAT 2009. Valparaíso-Chile. 2009.

AGUILAR, Maria Teresa Paulino. Notas em sala de aula. 2011.

- ALCANTARA, M.A.M; SANTOS, B.V. O uso de cinzas de bagaço de cana como finos do concreto auto-adensável. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- ALI, K.; NOOR-UL-AMIN; SHAH, M.T. Physicochemical study of bagasse and bagasse ash from the sugar industries of NWFP, Pakistan and its recycling in cement manufacturing. J. Chem. Soc. Pak, vol.31, n°3. 2009.
- ALVES, L.S.; SALLES, F.M.; MIZUMOTO, C. Análise do desempenho das adições minerais nas características do concreto. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM C 618. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete. ASTM, Philadelphia, 2005.
- ANDRADE, L.A.B. Dados fornecidos. 2010.
- ANDRADE, J. M. F.; DINIZ, K.M. Impactos ambientais da Agroindústria da cana-deaçúcar: subsídios para a gestão. Monografia para obtenção do título de Especialista em Gerenciamento Ambiental, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ, São Paulo, SP, Brasil, 131 p. 2007.
- ANEEL (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA). Disponível em: http://www.aneel.gov.br > acesso em 23 de agosto de 2008.
- ANJOS, M.A.S.; MOREIRA, H.P.; BORJA, E.V.; PEREIRA, A.C.; NETO, C.A. Efeito da adição de cinza da biomassa da cana-de-açúcar como finos no concreto autoadensável. 52° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Fortaleza-Ce. 2010.
- ANJOS, M.A.S.; MARTINELLI, A.E. Caracterização do resíduo da biomassa da cana-de-açúcar para aplicação em pastas cimentícias. 18º CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais). Porto de Galinhas-PE. 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15895: Materiais pozolânicos-Determinação do teor de cálcio fixado- Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: Agregadosdeterminação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2001.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 76: Cimento Portland-determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar-Método Blaine. Rio de Janeiro, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland- Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concretoensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751: Materiais pozolânicos-Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland- Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: *Materiais pozolânicos*. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12651: Materiais pozolânicos – Determinação da eficiência de materiais pozolânicos em evitar a expansão do concreto devido à reação álcali-agregado. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8347: Cimento Portland, cimento Portland comum e cimento Portland composto com adições de materiais pozolânicos- Análise química- Método de referência- Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: Cimento Portland- Composto. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11579: Cimento Portland- Determinação da finura por meio da peneira 75μm (nº 200). Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: Cimento Portland Pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5743: Cimento Portland- Determinação da perda ao fogo. Rio de Janeiro, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos-Determinação da absorção de água por imersão-Índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.
- BADANOIU, A.; GEORGESCU, M.; PURI, A. The study of "DSP" binding systems by thermogravimetry and differential thermal analysis. Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 74, pp. 65-75, 2003.
- BARBOSA, M.B.; VITA, M.O.; AKASAKI, J.L.; ALCÂNTARA, M.A.M.; SILVA,
 E.J.; FREITAS, I.R.M. Estudo comparative das propriedades mecânicas do CAD com resíduos de borracha de pneu e cinza de casca de arroz de diferentes composições morfológicas. 48º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto).
 Rio de Janeiro, 2006

- BARBOZA FILHO, M.P.; PRABHU, A.S. Aplicação de silicato de cálcio na cultura do arroz – Circular Técnica 51, Santo Antônio de Goiás: EMBRAPA, 4p. 2002.
- BARIN, D.S.; GASTALDINI, A.L.G.; ISAÍA, G.C.; LÜBECK, A.; SIQUEIRA, H.C.;
 ENGEL, M.K. Carbonatação de concretos compostos com cimento Portland branco e escória de alto forno ativado quimicamente. X Congreso Latinoamericano de Patologia y XII Congreso de Calidad em La Construcción. CONPAT 2009. Valparaíso- Chile. 29 de setembro a 2 de outubro.
- BATTAGIN, A.F. *Cimento Portland*. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto. v.1, capítulo 06, p.185-232, 2011.
- BORDIGNON, R.; SPERB, J.E.K.; GASTALDINI, A.L.G. Crabonatação de concretos com Adições Minerais e Ativadores Químicos. XVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica. Itajaí-SC, 2003.
- BORLINI, M.C.; VIEIRA, C.M.F.; CONTE, R.A; PINATTI, D.G.; MONTEIRO, S.N. Incorporação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em cerâmica argilosa. 18° CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais). Porto de Galinhas-PE. 2008.
- BRITISH STANTARDS INSTITUTE. BS EN ISO 10545-3: Ceramic tiles-part 3-Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. 1997.
- CASTALDELLI, V.N.; CASTRO, J.N.T.; FAZZAN, J.V.; AKASAKI, J.L.; MANZOLI JÚNIOR, W.; BERNABEU, J.J.P. Concreto com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. XIII ENTAC (Encontro nacional de Tecnologia do Ambiente Construído). Canela-RS, 2010.

- CAVALCANTI FILHO, A.N.; CAVALCANTI, G.A.D.; SELMO, S.M.S. Avaliação da qualidade de concretos estruturais quanto á carbonatação e a cloretos por ensaio de ciclagem. 58° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Fortaleza-Ce, 2010.
- CINCOTTO, M. A., KAUPATEZ, R. M. Z. Seleção de materiais quanto a atividade pozôlanica. In: Tecnologia de edificações. São Paulo: IPT – Pini 1988, p23-26
- COELHO, S. T. Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o Estado de São Paulo. Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 200 p. 1999.
- CONAB- Companhia Brasileira de Abastecimento. Disponível em: http://www.conab.gov.br > acesso em 28 de março de 2010.
- CONAB- Companhia Brasileira de Abastecimento. Disponível em: http://www.conab.gov.br > acesso em 20 de agosto de 2009.
- CORDEIRO, G.C.; BARROSO,T.S. Avaliação da atividade pozolânica e aplicação em concreto de cinza do bagaço de cana-de-açúcar produzida com queima controlada. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. Cinza ultrafine do bagaçco de cana-de-açúcar: material pozolânico de alto potencial para países tropicais. REVISTA IBRACON ESTRUTURAS E MATERIAIS. v.3,n.1, p.50-67, 2010.
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; TAVARES, L.M.; FAIRBAIRN, E.M.R. Ultrafine grinding of sugarcane bagasse ash for application as pozzolanic admixturein concrete. Cement and Concrete Research 39 (2009)110-115, 2009a.

- CORDEIRO, G.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. Quim. Nova 32, n. 1, 82-86, 2009b.
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. U. Construction and Building Materials 23, 3301-3303, 2009c
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. Produção de pozolana a partir da cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 50° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Salvador- BA, 2008a.
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. Pozzolanic activity and filer effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. Cement & Concrete Composites 30 (2008) 410- 418, 2008b.
- CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. 2006. 445f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006a.
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIN, E.M.R. Produção de cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono para emprego em concreto de alto desempenho. Anais das XXXII Jornadas Sulamericanas de Engenharia Estrutural. Campinas. 2006b.
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIN, E.M.R.; TAVARES, L.M.M. OLIVEIRA, C.H. Influence of mechanical grinding on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash. International RILEM Conference on the use of recycled materials in building and structures, Barcelona, pp. 731-740. 2004.

- CORDEIRO, G. C. Concreto de alto desempenho com metacaulinita. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 123p. 2001
- COSTA, F.L.; SILVA, A.J.P.; SOUSA, W.R.V. Blocos vazados modulares de concreto com adição de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. 53º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). 2011.
- COUTINHO, J.S. The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures. Cement & Concrete Composites 25 (2003) 51-59.
- COUTINHO, A.de S. *Fabrico e Propriedades do Betão*. Volume I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa, 1997.
- CHUSILP, Nuntachai; JATURAPITAKKUL, Chai; KIATTIKOMOL, Kraiwood. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. Construction and Building Materials 23, 3352- 3358, 2009.
- CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol). Disponível em: <u>http://www.bioetanol.org.br/noticias/detalhe.php?ID=MTYw</u>. Acesso em 27 de abril de 2010.
- CTC (Centro de Tecnologia Canavieira). Laboratório de Análises. *Manual de controle químico da fabricação de açúca*. Disponível em: http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=422&Itemid=1314> Acesso em 27 de abril de 2010.
- DALENAGORE, V.G.; BENVEGNU, L.; DOS SANTOS, M.D.F.; SANTANA, R.M.C. Influência do tratamento térmico da cinza de casca de arroz usado como aditivo no concreto. 18° CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais). Porto de Galinhas-PE. 2008.

- DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto. v.1, capítulo 08, p.261-309, 2011.
- DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto. v.1, capítulo 12, p. 345-380, 2005.
- DAMIDOT, D.; LOTHENBACH, B.; HERFORT, D.; GLASSER, F.P.. *Thermodynamic and cement science.* Cement and Concrete Research v. 41, n°.7, 679-695, 2011.
- DONATELLO, S; TYRER, M; CHEESEMAN, C.R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement & Concrete Composites 32. 121-127, 2010.
- DUART, M.A.; TAGHI, M.K.; KOLLING, E.M.; FILLIPINI, G.; MALDARER, R.P.. Modiuficação da porosidade em concretos com adição mineral de cinza de casca de arroz. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.

DWECH, J. *et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate.* Thermochimica Acta, vol 346, pp. 105-113, 2000.

- ELETROWATT-EKONO (Jaakko Pöyry Group). Assessing alternative and supplementary sources to bagasse for biomass energy generation, Belize. 2005.
- EL-TURKI, A..; BALL, R.; ALLEN, G. C.*The effect of carbonation on the mechanical* and microstructural properties of lime and cement mortars. IC-NOCMAT 2010 (International Conference on Non-Conventional materials and technologies: ecological materials and technologies for sustainable building). Cairo-Egito. 2010.

- FENG, Q.; YAMAMICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. Cement and Concrete Research, n.34, p.521-526, 2004.
- FIESP. Mudanças climáticas: o valor das convergências. Disponível: http://www.fiesp.com.br/agencianoticias/2009/10/13/mudancas_climaticas_out_2 009_finalizado.pdf. Acesso em: 19 de abril de 2010.
- FIESP/CIESP. Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da canade-açúcar), São Paulo: FIESP/CIESP, 90 p, 2001.
- FREITAS, Elaine de Souza. Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2005.
- FREITAS, E.G.A; RODRIGUES, E.H.V.; ARAUJO, R.C.L. ; FAY, L.I. Efeito da adição de cinzas de bagaço de cana na resistência a compressão de argamassa normal. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 27. 1998. Poços de Caldas. Anais. lavras: Sociedade Brasileira de Engenharia Agrícola. v.4.p.219-21, 1998.
- FRÍAS, M; VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES, E. Valencia. Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. Waste management 27, 533-538, 2007.
- GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composities, Barking, v. 29, p. 515-524, 2007.
- GARCÉS, P.; ANDIÓN, L.G.; ZORNOZA, E.; BONILLA, M.; PAYÁ, J. The effect of processed fly ashes on the durability and the corrosion of steel rebars embedded

in cement-modified fly ash mortars. Cement & Concrete Composites 32, 204-210, 2010.

- GASTALDINI, A.L.G.; ISAÍA, G.C.; GOMES, N.S.; SPERB, J.E.K. Chloride penetration and carbonation in concrete with rice husk ash and chemical activators. Cement & Concrete Composites 29, 176-180, 2007.
- GHAVAMI, K. Non-conventional material and technologies: applications and future tendencies. Proceeding of the 11th International Conference on Non-conventional materials technologies (NOCMAT 2009), Bath, UK. 2009.
- GOBBI, A.; GROENWOLD, J.A; MEDEIROS, M.H.F. Influência da temperatura de calcinação e tipo de resfriamento na atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 52° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Fortaleza-CE. 2010.
- GUPTA, V.K.; ALI, Imran. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash- a sugar industry waste. Journal of Colloid and Interface Science 271, 321-328, 2004.
- HERNÁNDEZ, J. F.M; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. Cement & Concrete Research, vol.28, n.11, pp. 1525-1536, 1998.
- HERNÁNDEZ, J. F.M; PÉREZ, P.S.; KENNAS, Smail; LOPEZ, I.M; LOPEZ, R.G. Waste to energy technologies targeting the poor. The Cuba case study. World Renewable Energy Congress, Koeln, 29 de junho-5 de julho, 2002.
- HOPPE, A.E.; ISAÍA, G.C; GASTALDINI, A.L.G.; CERVO, T.C.; ZERBINO, R.; SENSALE, G.R.; PEREIRA, R.Q. Avaliação da carbonatação em concretos com cinza de casca de arroz natural, sem moagem. 49º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Bento Gonçalves-RS. 2007.

HUMISTON, G.E., BRADY, J. Química Geral. Vol.1. p.410. 1986.

- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da produção agrícola. Disponível: <u>HTTP://www.ibge.net/home/estatistica</u>. Acessado em 15 de dezembro de 2009.
- ISAIA, Geraldo C. Materiais de Construção Civil e princípios de Ciência e Tecnologia.1ª Edição. Volume 1 e 2. São Paulo: IBRACON, 2011.
- ISAIA, Geraldo C. *Materiais de Construção Civil e princípios de Ciência e Engenharia de Materiais.* 1ª Edição. Volume 1 e 2. São Paulo: IBRACON, 2007.
- ISAIA, Geraldo C.; GASTALDINI, A.L.G.; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. Cement & Concrete Composites 25, 69-76, 2003.
- ISWANDI, Anas; SETYOBUDI, R.H. Zero waste implementation at sugar cane factories in Java, Indonésia. ANOR newsletter from Indonésia. 2006.
- JENNINGS, H.M.; BULLARD, J.W. From electrons to infrastructure: Engineering concrete from the bottom up. Cement and Concrete Research v. 41, n°.7, 727-735, 2011.
- JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. Cinza e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. Tecnologia e materiais alternativos de construção. Campinas: Editora da UNICAMP. cap.6, p.145-190, 2003.
- KARADE, S.R. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. Construction and Building Materials 24 (2010) 1323–1330.
- KAWABATA, Celso Yoji. Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a

construção rural. 2008. 181f. Tese (Doutorado em Zootecnia)-Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008.

- KHAN, Nasim A.;IBRAHIM, S.;SUBRAMANIAM, P. Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents. Malaysian journal of science 23: 43-51(2004).
- KRESHKOV, A. P.; CHIVIKOVA, A. N.; ZAGOROVSKAVA, A.A. A rapid method for determining free amorphous silica in clay, J. Anal. Chem. URSS 20 (1965) 1295±1296.2001.
- KREUZ, A. L. Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos. Dissertação. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de santa Catarina. 2002.
- LAMONICA, H.M. Produção de vapor e eletricidade- A evolução do setor sucroalcooleiro. 2007.
- LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D. Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on bagasse fly ash. Ind. Eng. Chem. Res., vol.45, 3934-3943, 2006.
- LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D. Multicomponent Sorptive removal of toxics pyridine, 2-picoline and 4-picoline from aqueous solution by bagasse fly ash: Optimization of process parameters. Ind. Eng. Chem. Res., vol.47, No. 15, 2008a.
- LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D. Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution. Chemical Engineering Journal 138, 35-46, 2008b.
- LIMA, S.A.; SALES, A.; SANTOS, T.J. Caracterização físico-química da cinza do bagaço da cana-de-açúcar visando o seu uso em argamassas e concretos como

substituto do agregado miúdo. 51° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Curitiba-PR. 2009.

- LIMA, S.A.; SALES, A.; CORDEIRO, S.G.F.; PEREIRA, M.G.F. Análise de contaminantes em concretos produzidos com a cinza do bagaço de cana-deaçúcar em substituição ao agregado miúdo. 53º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- LUXÁN, M.P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. Cement and Concrete Research, Volume 19, Issue 1, January 1989, Pages 63-68.
- MACEDO, P.C.; CASTALDELLI, V.N.; AKASAKI, J.L.; MELGES, J.L.P.; FIORITI, C.F.; TASHIMA, M.M.; BERNABEU, J.J.P. Revisão bibliográfica sobre o uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na construção civil. 51° IBRACON, 2009.
- MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra; AGARWAL, N.K.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of malachite Green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 264, 17-28, 2005a.
- MALL, Indra Deo; SRIVASTAVA, Vimal Chandra; AGARWAL, N.K.; MISHRA, I.M. Removal of Congo Red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Chemosphere, 61, 492-501, 2005b.
- MALHOTRA, V. M. Introduction: sustainable development and concrete technology. Concrete International, v.24, n.7, pp. 22, 2002.
- MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. *Pozzolanic and cementitious materials. Advances in Concrete Technology*, 1 ed, Amsterdam: Gordon and Breach Publishers. 1996.

- MANE, V.S.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. Dyes and Pigments 73, 269-278, 2007.
- MANSANEIRA, E. C. Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em cimento Portland. Dissertação, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR, 2010.
- MARTINS, C.H.; ZANELLA, R.M. Avaliação da absorção por capilaridade em argamassas produzidas com cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 51º IBRACON, 2009. Curitiba-PR
- MASSAZZA, F. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Hewlett, P.C. (ed), 4th ed, New Yourk: J.Wiley. pp.471-63, 1988.
- MASSE, S.; VETTER, G.; BOCH, P.; HAEHNEL, C. Elastic modulus changes in cementitious materials submitted to thermal treatments up to 1000°C. Advances in Cement Research v. 14, nº.4, 169-177, 2002.
- MCKEE, Marianne; GODSHALL, Mary An. *Bagasse Fly ash as a potential adsorbent* for waste materials.Journal American Society Sugar Cane Technologists, vol. 25, 2005.
- MEHTA, P.Kumar; MONTEIRO, Paulo J.M. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.* 3ª Edição. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 páginas.
- MEHTA, P.K. *Rice husk ash: a unique supplementary cementing material*. Advances in Concrete Technology, v.2, p.407-431, 1992.
- MERAL, C.; BENMORE, C.J.; MONTEIRO, P.J.M.. The study of disorder and nanocrystallinity in C-S-H, supplementary cementitious materials and

geopolymers using pair distribution function analysis. Cement and Concrete Research v. 41, n°.7, 696-710, 2011.

- MINDES, Sidney; YOUNG, Francis; DAEWIN, David. Concrete. 2ª Edição. Cidade de Publicação: Pearson Education, 644 páginas. 2003
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). *Matriz Energética Nacional 2030*. Disponível: http://www.mme.gov.br acessado em: 30 de desembro de 2011.
- Ministério de Minas e Energia (MME). Resenha Energética Brasileira- Exercício de 2009 (Preliminar). Disponível: http://www.mme.gov.br acessado em: 13 de abril de 2010.
- MORALES, E.V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRÍAS, M.; SANTOS, S.F.; SAVASTANO JR, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane wastes ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. Cement & Concrete Composites 31, 22-28, 2009.
- MOREIRA J.R.; GOLDEMBERG, J. *The alcohol program*. Energy Policy, v.27, n. 4, pp.229-245.1999.
- MUKHERJEE, S.; KUMAR, S.; MISRA, A.K.; FAN, M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. Chemical Engineering Journal 129, 133-142, 2007.
- 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, 861-869, 2008.
- NASCIMENTO, W.N.; SILVA, V.A.; RIBEIRO, F.H.M.; TEIXEIRA, L.M. Adição de cinza de casca de arroz (CCA) no concreto, sob o aspecto de durabilidade. 44° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). 2002.

NEVILLE, A.M. Propriedades do concreto. 2 ed. São Paulo: Pini, 1997.828 p.

- NEVILLE, A.M. *Cements of differents types*. In:Properties of Concrete.3ed.England, Longman Scientific & Technical, 1982. p.63-117.
- NÓBREGA, A.F.; ARAÚJO, F.W.C. Câmaras de carbonatação aceleradas desenvolvidas nos principais centros de pesquisa no Brasil. 53º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). 2011.
- NUNES, I.H.S. estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de canade-açúcar para uso na construção. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil. 2009.
- NUNES, I.H.S.; VANDERLEI, R.D.; SECCHI, M.; ABE, M.A.P. Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. Revista Tecnológica, v. 17, p. 39-48, 2008.
- OSHIRO, A.; POSITIERI, M.; BARONETTO. C.; RAGGIOTTI, B., SÁNCHEZ, I..; PAROLA, P. Hormigón convencional com alto volumen de ceniza volante. Propiedades em estado endurecido.. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- PAULA, M. O.; TINÔCO, I.F.F.;RODRIGUES, C.S.; SARAZ, J.A.O. Sugargane bagasse ash as a partial-portland-cement-replacement material. DYNA, vol.77, n°.163, pp.47-54. Colômbia, 2010.
- PAULA, M. O.; TINÔCO, 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. Agriambi (Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental), vol.13, nº.3, pp.353-357. 2009.

- PAULA, M. O.; TINÔCO, I.F.F.;RODRIGUES, C.S.; SILVA, E.N. Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. 49º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Bento Gonçalves-RS. 2007.
- PAULA, Marcos de Oliveira. Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
- PAYA, J; BORRACHERO, M.V.; DÍAZ-PINZÓN, L.; ORDÓÑEZ, L.M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77: 321-325. 2002.
- PAYA, J; MONZO, J.; BORRACHERO, M.V.; MELLADO, A.; ORDÓÑEZ, L.M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method Cement and Concrete Research 31 (2001) 227±231.
- PELLEGRINI, M. C. Inserção de centrais cogeradoras a bagaço de cana no parque energético do Estado de São Paulo: exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 178 p. 2002.
- POGGIALI, F.S.J. Desempenho de microconcretos fabricados com cimento Portland com adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 178 p. 2010.
- POSSAN, E.; VENQUIARUTO, S.D.; DAL MOLIN, D.C.C. Adição de cinza de casca de arroz no concreto: benefícios de durabilidade. VI Encontro da engenharia civil e arquitetura (ENTECA). 2007.
- POUEY, M.T.; DAL MOLIN, D.C.C. Curvas do comportamento da atividade pozolânica de cinzas de casca de arroz com diferentes composições

mineralógicas. 52° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Fortaleza-Ce. 2010.

- PRADO, L.P; CASTRO, J.N.T.; AKASAKI, J.L.; SILVA, E.J.; VASCONCELOS, A.R.B.; BERNABEU, J.J.P. Análise das propriedades do concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA) residual. 51 IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Curitiba-PR. 2009
- RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. *Removal of Cr*⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. Waste management 22, 821-830, 2002.
- RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., DRON, R. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. 7e. Congrés International de la Chimie des Ciments Volume III, 36. Paris.1980.
- RÊGO, J.H.S.; NEPOMUCENO, A.A; FIGUEIREDO, E.P.; VIEIRA, F.L. Análise da microestrutura e da estrutura porosa de pastas de cimentos compostos com cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina. 48° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). 2006.
- RÊGO, J.H.S.; FIGUEIREDO, E.P.; NEPOMUCENO, A.A. A utilização da cinza de casca de arroz residual (CCA residual) como adição mineral ao cimento em concretos. 44º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). 2002.
- RENÓ, Maria Luiza Grillo. Uso de técnicas de otimização robusta multi-objetivos na produção de cimento. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica). Itajubá, 2007.
- REYES, J.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. Química Nova, v.21, nº2, 1998.

- RODRIGUES, M. S.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; BERALDO, A.L.; SAVASTANO JUNIOR, H. *Characterization and pozzolanic evalution of sugar cane bagasse ashes.* . IC-NOCMAT 2010 (International Conference on Non-Conventional materials and technologies: ecological materials and technologies for sustainable building). Cairo-Egito. 2010
- RODRIGUES, M. S. Caracterização de cinza residual da queima de arroz para a produção de argamassa. Dissertação de (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, Brasil, 128p. 2008.
- RODRIGUES, C. S. Efeito da adição de cinza de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 265 p.
- ROMERO-LOPEZ, R.; BALTAZAR-ZAMORA, M.A.; NIEVES-MENDOZA, D.;
 HERVERT-ZAMORA, H.L.; HERNÁNDEZ-VICENTE, R.; REYES,
 BAÑUELOS, U. *Influencia de La adición de 2 y 4% de bagazo de caña en la resistencia mecânica de concreto hidráulico*. X Congreso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción. CONPAT 2009. Valparaíso-Chile, 2009.
- RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos. X Congreso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción.CONPAT 2009. Valparaíso-Chile. 2009.
- RUKZON, S; CHINDAPRASIRT, P. Utilization of bagasse ash in high-strength concrete. Material and Design 34 (2012) 45-50.
- SÁ, J.S.; CASTRO JÚNIOR, E.; OLIVEIRA, S.L.; BARBOSA, A.H. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar para utilização em concretos: caracterização físico-química.
 53º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.

- SÁ, J.S.; CASTRO JÚNIOR, E.; OLIVEIRA, S.L.; BARBOSA, A.H. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar para utilização em concretos: aplicação experimental. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- SANTOS, M.R.; FORMAGINI, S. *High performance concrete with addition of ultra fine sugarcane bagasse ashes*. HPC011-V International ACI (American Concrete Institute), 2008.
- SALES, C.P.; CHAGAS, D.J.; CORDEIRO, S.G. Avaliação da atividade pozolânica de cinzas agroindustriais produzidas em forno intermitente industrial. 53°
 IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- SALES, A.; LIMA, S.A.; SANTOS, T.S.; CORDEIRO, S.G.; CERRALIO, B.S. Argamassa confeccionadas com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição ao cimento Portland: influência do tipo de queima do bagaço. 52° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Fortaleza-Ce. 2010.
- SCHMIDT, B.; MEDEIROS, M.H.F.; MATOS, A.; DUARTE, T.; RIO, J.; SOUSA-COUTINHO, J. Aplicação de tratamento térmico em resíduos de pó de pedra para substituição parcial do cimento. 53º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- SHANNAG, M.J. *High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume.* Cement and Concrete Research 22. 399-406. 2000.
- SHI, C.; JIMENÉZ, A.F.; PALOMO, A. New cements for the 21 st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research v. 41, n°.7, 750-763, 2011.
- SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; SCHAMBAN, I.; GRADER, G.S.; SHTER, G.E. Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity. Advances in Cement Research v. 14, nº.1, 35-41, january, 2002.

- SILVA, M.G. Cimentos Portland com adições minerais. In: ISAIA, G.C. (Ed). Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. São Paulo: IBRACON, 2007.
- SINGH, N.B.; SINGH, V.D.; RAI, Sarita. *Hydration of bagasse ash-blended portland cement*. Cement and concrete research 30, 1485-1488, 2000.
- SOARES, Marcela M. N. de S. Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 117p. 2010.
- SOARES, Marcela M. N. de S.; POGGIALI, F.S.J.; PÁDUA, P.G.L.; BEZERRA, A.C.S; AGUILAR, M.T.P. avaliação do potencial pozolânico das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. 53º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- SOKOLOVICZ, B.C; ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G. Concreto com cinza de casca de arroz natural: estudo da penetração de cloretos em protótipos de concreto. X Congreso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción. CONPAT 2009. Valparaíso-Chile.
- SOMNA, R; JATURAPITAKKUL, C; RATTANACHU, P; CHALEE, W. Effect of ground bagasse ash on mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete. Material and Design 36 (2012) 597-603.
- SOUSA, L.R.L.; FIGUEIREDO, E.P.; RÊGO, J.H.S. Caracterização de compósitos de cimento com substituição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) me diferentes teores. 51° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Fortaleza-Ce. 2010

- SOUSA, L.R.L.; FIGUEIREDO, E.P.; RÊGO, J.H.S. Caracterização de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) residuais produzidas no estado de Goiás como adição mineral ao cimento. 51º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Curitiba-PR, 2009.
- SOUTO, J.M.F.; VANDERLEI, R.D.; NUNES, I.H.S. Avaliação da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em substituição parcial de cimento Portland na produção de concretos. 51º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Curitiba-PR. 2009
- SOUZA, G.N.; FORMAGINI, S.; CUSTÓDIO, F.O.; SILVEIRA, M.M. Desenvolvimento de argamassas com substituição parcial do cimento Portland por cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. 49º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Bento Gonçalves-RS. 2007.
- SOUZA, T.C.; FERREIRA, C.A.; BRANDÃO, P.C.; HORI, C.E.; ROMANIELO, L.L. Avaliação do uso de biomassa como adsorvente para a separação de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ). 2005.
- SOUZA, M.F.; MAGALHÃES, W.L.E.; PERSEGIL, M.C. Silica derived from burned rice hulls. Material Research v. 5, nº.4, 467-474, 2002.
- SOUZA, M.F.; MAGALHÃES, W.L.E.; PERSEGIL, M.C. Rice hull-derived silica: applications in Portland cement and mullite whiskers. Material Research v. 3, n°.2, 25-30, 2000.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 260, 17-28, 2005.

- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. Chemical Engineering Journal 117, 79-91, 2006a.
- SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, Kinets and Thermodynamics. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 272, 89-104, 2006b.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). Chemical Engineering Journal 132, 267-278, 2007a.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. Multicomponent Adsorption Study of metal ions onto Bagasse fly ash using Taguchi's Design of Experimental Methodology. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 5697-5706, 2007b.
- SRIVASTAVA, V.C.; PRASAD, B.; MISHRA, I.; MALL, I.D.; SWAMY, M.M. Prediction of Breakthrought Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed.. Ind. Eng. Chem. Res. 47. 1603-1613, 2008a.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. Antagonistic Competitive Equilibrium Modeling for the Adsorption of Ternary Metal Ion Mixtures from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 3129-3137, 2008b.
- SCRIVENER, K.L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and *future*. Cement and Concrete Research v. 41, n°.7, 651-665, 2011.
- STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. Cement and Concrete Research v. 41, n°.7, 666-678, 2011.

- STUMPP, M.J.; ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G. Carbonatação em concretos com altos teores de adições minerais e cal hidratada. V simpósio EPUSP sobre estruturas de concreto, 1990.
- TAHA, G.M. Utilization of Low-Cost waste material bagasse fly ash in removing of Cu
 ⁺², Ni ⁺², Zn ⁺² and Cr ⁺³ from Industrial Waste water. Ground Water Monitoring & Remediation, 26, no 4, 137-14, 2008.
- TARGAN, S.; OLGUN, A.; ERDOGAN, Y.; SEVINC, V. Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement and concrete. Cement and Concrete Research 32. 1551-1558, 2002.
- TARGAN, S.; OLGUN, A.; ERDOGAN, Y.; SEVINC, V. Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cemen. Cement and Concrete Research 33. 1175-1182, 2003.
- TASCA, M.; ISAIA, G.; GASTALDINI, A.; VAGHETTI, M., JUNIOR, P.; TEIXEIRA, D. Análise de carbonatação natural em concretos, com quatorze anos de idade, com diferentes teores de adições de cinza de casca de arroz, cinza volante e sílica ativa. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- TASHIMA, M.M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland.
 2006. 81f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2006.
- TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry, 2 ed. London: Thomas Telford, 459 p.1997.
- TURN, S.Q.; JENKINS, B.M.; JAKEWAY, L.A.; BLEVINS, L.G.; WILLIAMS, R.B.; RUBENSTEIN, Gary; KINOSHITA, C.M. *Tests results from sugar cane bagasse*

and high fiber cane co-fired with fossil fuels. Biomass and Bioenergy 30, 565-574, 2006.

- UNICA (União da indústria da cana-de-açúcar). Disponível em:< <u>http://www.unica.com.br/downloads/estatisticas/exportetanolanual.xls</u>> Acesso em 27 de abril de 2010.
- USINA ALPHA. Dados fornecidos pela usina. 2010.
- VALENCIANO, M. DEL C.M., FREIRE, W.J. Características físicas e mecânicas de mistura de solo, cimento e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Eng. Agrícola, Jaboticabal, v.24, n.3, p.484-492, set/dez 2004.
- VARGAS, A.S.; NOBRE, T.; MASCAROLO. R.; MASUERO, A.B., DAL MOLIN, D.C.C.; VILELA, A. Propriedades microestruturais de matrizes álcalis-ativadas à base de cinzas volantes e metacaulim curados à temperatura ambiente. 53° IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Florianópolis-SC. 2011.
- VENQUIARUTO, S.D.; DAL MOLIN, D.C. Estudo da carbonatação em argamassas com diferentes teores e finuras de cinza de casca de arroz. CONPAT (Congreso Latinoamericano de Patologia de La Construcción), Paraguay, 2005.
- VILLAR-COCIÑA, E. ; MORALES, E. Valencia; RODRÍGUEZ, R. González; RUÍZ,
 J. Hernandéz. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A Kinetic-diffusive model. Cement and concrete research 33, 517-524, 2003.
- VILLAR-COCINA, E. ; ROJAS, M.F.; MORALES, E. Valencia; SAVASTANO JR.,
 H. Study of the pozzolanic reaction kinetics in sugar cane bagasse-clay ash/calcium hydroxide system: Kinetics parameters and pozzolanic activity. Advances in Cement research 21, no 1, 23-30, 2009.

- VILLAR-COCIÑA, E.; ROJAS, M.F.; MORALES, E. Sugar cane wastes as pozzolanic materials: application of mathematical model. ACI Materials Journal, v.105, n°3, maio-junho, 2008.
- WENDHAUSEN, P.A.P.; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO,O. Análises Térmicas. Apostila do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. 2004.
- ZARDO, A.M.; BEZERRA, E.M.; MARTELLO, L.S.; SAVASTANO JR, H. Utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como "fíler" em compostos de fibrocimento. I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável (CLACS)/ X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (ENTAC). São Paulo, 2004.