

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA NAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS CINZAS
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Marcela Maira Nascimento de Souza Soares

Belo Horizonte

2010

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA NAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS CINZAS
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Marcela Maira Nascimento de Souza Soares

Marcela Maira Nascimento de Souza Soares

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA NAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS CINZAS
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios.

ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguilari

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

S676i Soares, Marcela Maira Nascimento de Souza
Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar [manuscrito] / Marcela Maira Nascimento de Souza Soares. – 2010.
115 f., enc. : il.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilar.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Construção civil - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Concreto – Teses. 4. Materiais de construção – Teses. I. Aguilar, Maria Teresa Paulino. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU:691(043)

Ficha elaborada pelo Processamento Técnico da EEUFMG

MARCELA MAIRA NASCIMENTO DE SOUZA SOARES

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA NAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS CINZAS
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 16 de dezembro de 2010

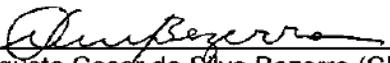
Prof. Dr. Antônio Neves de Carvalho Júnior
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

Banca Examinadora


ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguiar (UFMG /DEMC)


Prof. Dr. Enio José Pazini Figueiredo (UFG)


Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo (Pesquisador CNPq)


Prof. M. Sc. Augusto Cesar da Silva Bezerra (CEFET-MG /Campus Araxá)

Dedico este trabalho aos meus pais, pois:

“Eles deixaram seus sonhos para que eu sonhasse.

Derramaram lágrimas para que eu fosse feliz.

Perderam noites de sono para que eu dormisse tranquila.

Acreditaram em mim, apesar dos meus erros.”

Adaptado de Augusto Cury, em Pais brilhantes e Professores fascinantes

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado, guiando os meus passos em todos os momentos da minha vida.

Ao Paulo, pelo carinho, paciência e compreensão da minha ausência em tantos momentos importantes, para que esta realização fosse possível. Amo você!

A toda minha família, pelo incentivo, em especial à minha mãe, que sempre orou por mim, à Gabriela, Álvaro, Olga e Edgard, por estarem sempre por perto nos momentos difíceis. À Lua, Rena e Kênio, por terem me recebido em BH todo esse tempo.

À Prof^ª. Dr^ª. Maria Teresa Paulino Aguilár, pelo incentivo, dedicação, competência e presença constante durante todo o processo de execução do trabalho.

Aos meus queridos amigos, pela amizade, carinho e ajuda nas confecções de idéias, planos e estudos, em especial à Flavinha e ao Augusto, sem vocês esse sonho não teria sido possível.

Aos professores do Departamento de Materiais de Construção da Escola de Engenharia / UFMG, pelos ensinamentos. Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG. À Andréia, pela realização das difrações de raios-X.

À equipe do laboratório de materiais, do Departamento de Engenharia Civil do CEFET/MG: Campus Araxá e Campus II, por todos os ensaios realizados (TGA /DTA, perda ao fogo, condutividade elétrica, índice de atividade pozolânica e queima do bagaço de cana-de-açúcar) e principalmente ao Ricardo pela ajuda constante.

À empresa Acil Weber, pelos ensaios de granulometria. Muito obrigada!

À equipe do IFMG/GV, por compreender os momentos de ausência, e aos amigos que contribuíram diretamente, principalmente Érica e Mariana.

Às usinas sucroalcooleiras Planalto localizada no município de Ibiá e a usina Caeté localizada no município de Delta, pelo fornecimento das amostras de bagaço e cinzas de cana-de-açúcar utilizadas neste trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui. Valeu!!!

RESUMO

O uso da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como adição para concretos tem se mostrado uma alternativa economicamente viável para a produção de materiais de construção de baixo carbono. Uma das dificuldades da utilização em grande escala desses resíduos para fabricação do concreto é a sua variabilidade. Dependendo do tipo do solo utilizado, da espécie de cana cultivada e das condições de queima do bagaço, as características físico-químicas dessas cinzas se alteram, tornando-as adequadas ou não para uso em materiais cimentícios. Dessa forma, o presente trabalho avaliou em laboratório, para um determinado lote de cana da Mesorregião do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba, a influência de variáveis do processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) nas propriedades físico-químicas das cinzas geradas. As cinzas foram produzidas em forno mufla especialmente adaptado para injeção de ar. Os parâmetros avaliados foram temperatura e tempo de queima, circulação de ar no forno e tipo de resfriamento. Para a determinação das temperaturas de queima foi realizada uma análise térmica diferencial e termogravimétrica com o bagaço in natura e seco em estufa. As cinzas obtidas foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise granulométrica por granulômetro a laser, ensaios de perda ao fogo e de condutividade elétrica. Os dados obtidos foram comparados com resultados de dois tipos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas por processo industrial em usina sucroalcooleira com cogeração de energia. Os resultados obtidos indicam que as características físico-químicas das cinzas dependem significativamente do grau de contaminação do bagaço pela areia do solo, das condições de queima do bagaço e da granulometria das cinzas. A análise dos dados obtidos a luz da norma vigente mostra a necessidade de se avaliar mais profundamente os mecanismos de ação das cinzas e dos critérios para definição de materiais pozolânicos.

Palavras-chave: cinza de bagaço de cana-de-açúcar, adições minerais, efeito pozolânico, *filler*.

ABSTRACT

The use of sugarcane bagasse ashes as an additive for concretes has demonstrated to be an economically viable alternative to the production of low carbon construction materials. One of the obstacles for a large scale use of this waste for the production of concrete is its variety. Depending on the soil characteristics, the sugarcane species and the burning conditions, the physicochemical properties of the ashes are altered, rendering them adequate or inadequate for use with cementitious materials. Therefore, this work presents a laboratory evaluation of the influence of the variables of the sugarcane bagasse burning process in the physicochemical properties of the resulting ashes from a certain sugarcane lot from the Triângulo Mineiro and Alto Paranaíba regions. The ashes were produced in a muffle furnace, especially adapted for air injection. The evaluated parameters were temperature, burning time, air circulation in the furnace and cooling method. To determine the burning temperatures, differential thermal and thermo gravimetric analysis were conducted in the bagasse, both raw and dried in a greenhouse. The properties of the resulting ashes were evaluated with a scanning electron microscope (MEV), x-ray diffraction (DRX), energy dispersive x-ray spectrometry (EDS) and granulometric analysis by laser granulometer. The results were compared with results of two types of ashes obtained from an industrial process in a sugar-ethanol mill with energy cogeneration. The data were compared with results from two types of ash obtained by industrial processes in sugar-ethanol mill with power cogeneration. The results indicate that the physico-chemical properties of ash depend significantly on the degree of contamination of the sand mulch the soil conditions of burning of bagasse and the fineness of the ash. Data analysis obtained the light of current regulations shows the need to evaluate further the mechanisms of action of the ash and the criteria for definition of pozzolanic materials.

Keywords: sugarcane bagasse ash, mineral additives, pozzolanic effect, filler.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xix
LISTA DE SÍMBOLOS	xxii
1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS.....	27
2.1. Objetivo geral	27
2.2. Objetivos específicos	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1. Adições para concreto	28
3.2. Efeito <i>fíler</i> nas adições	30
3.3. Adições pozolânicas.....	30
3.3.1. Reação pozolânica	31
3.3.2. Métodos de avaliação de pozolanicidade	34
3.3.3. Classificação das pozolanas.....	40
3.4. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar	43
3.4.1. Produção de cinza	43
3.4.2. Utilização de cinzas em materiais cimentícios.....	44
3.4.3. Influência da queima nas características das cinzas	46
3.4.4. Influência da moagem nas características das cinzas	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1. Materiais	50

4.1.1.	Bagaço de cana-de-açúcar.....	50
4.1.2.	Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar residuais	55
4.1.3.	Cimento Portland, agregado miúdo e água.....	55
4.2.	Métodos	56
4.2.1.	Análise térmica	58
4.2.2.	Queima do bagaço de cana-de-açúcar.....	59
4.2.3.	Beneficiamento mecânico das cinzas residuais.....	62
4.2.4.	Caracterização das cinzas.....	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1.	Obtenção das cinzas em laboratório.....	68
5.1.1.	Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar	68
5.1.2.	Determinação do ponto de combustão	69
5.1.3.	Análise térmica por TGA e DTA.....	70
5.1.4.	Perda de massa no processo de queima do bagaço	71
5.2.	Caracterização das cinzas em laboratório.....	73
5.2.1.	Composição química	73
5.2.2.	Perda ao fogo	75
5.2.3.	Granulometria	76
5.2.4.	Difração de raios-X	78
5.2.5.	Caracterização das cinzas provenientes do bagaço lavado	83
5.2.6.	Método Luxan.....	84
5.2.7.	Análise macroscópica	85
5.2.8.	Análise microscópica - MEV / EDS.....	90
5.3.	Caracterização das cinzas residuais.....	96
5.3.1.	Composição química	96
5.3.2.	Perda ao fogo	97

5.3.3.	Granulometria	98
5.3.4.	Difração de raios-X	99
5.3.5.	Método Luxan	100
5.3.6.	Atividade pozolânica por resistência à compressão	101
5.3.7.	Análise macroscópica	102
5.3.8.	Análise microscópica - MEV / EDS	103
5.4.	Correlação das características das cinzas estudadas	105
6.	CONCLUSÃO	106
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemática: (a) escória com estrutura cristalina e (b) escória com estrutura vítrea (ISAIA et. al., 2007).....	33
Figura 3.2 - Polimorfismo da sílica (DEER <i>et al.</i> , 1992).	46
Figura 4.1 - Processo de lavagem da cana-de-açúcar.....	51
Figura 4.2 - Picador de cana-de-açúcar.....	52
Figura 4.3 - Desfibrilador de cana-de-açúcar.	52
Figura 4.4 - Moagem de cana-de-açúcar.	53
Figura 4.5 - Vista das fornalhas da caldeira.	54
Figura 4.6 - Pilha de bagaço no pátio da indústria.	54
Figura 4.7 – Representação esquemática do procedimento experimental.....	57
Figura 4.8 - Analisador simultâneo térmico diferencial e termogravimétrico.	58
Figura 4.9 - Equipamento de determinação do ponto de fusão.....	59
Figura 4.10 - Forno tipo mufla com adaptação para injeção de ar.	60
Figura 4.11 - Cadinho de aço com bagaço de cana-de-açúcar.....	60
Figura 4.12 - Bolas de alumina sinterizada do moinho.....	62
Figura 4.13 - Microscópio eletrônico de varredura.	63
Figura 4.14 - Difratorômetro de raios-X.	64
Figura 4.15 - Granulômetro a laser.	65
Figura 4.16 - Ensaio de perda ao fogo.....	65
Figura 4.17 - Condutivímetro medindo condutividade e temperatura da solução de Ca(OH) ₂ saturada.....	66

Figura 5.1 – Macroestrutura do bagaço de cana-de-açúcar	69
Figura 5.2 – Microestruturas do bagaço de cana-de-açúcar obtidas no MEV.....	69
Figura 5.3 - Curvas resultantes das análises térmicas DTA e TGA do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).....	70
Figura 5.4 - Perda de massa durante a queima do bagaço de cana-de-açúcar à temperatura de 600 °C.	72
Figura 5.5 - Perda de massa durante a queima do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C.	72
Figura 5.6 – Ensaio de perda ao fogo das cinzas obtidas em laboratório.....	75
Figura 5.7 - Material passante na peneira 45 µm.	77
Figura 5.8 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 400 °C e tempo de queima de 120 minutos.	78
Figura 5.9 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 120 minutos.	79
Figura 5.10 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 180 minutos.	80
Figura 5.11 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 240 minutos.	81
Figura 5.12 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 800 °C e tempo de queima de 120 minutos.	82
Figura 5.13 - Difração das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar lavado.....	84
Figura 5.14 - Difração das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar não lavado.....	84
Figura 5.15 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 400 °C e tempo de queima de 120 minutos.....	86
Figura 5.16 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 120 minutos.....	87

Figura 5.17 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600°C e tempo de queima de 180 minutos.....	88
Figura 5.18 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600°C e tempo de queima de 240 minutos.....	89
Figura 5.19 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 800°C e tempo de queima de 120 minutos.....	90
Figura 5.20 – Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 400°C , tempo de queima de 120 minutos e sem circulação de ar.	91
Figura 5.21 - Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 400°C, tempo de queima de 120 minutos e com circulação de ar.	92
Figura 5.22 – Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600°C e tempo de queima de 120 minutos, resfriamento lento.....	93
Figura 5.23 – Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600°C e tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido.....	94
Figura 5.24 - Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 800°C e tempo de queima de 120 minutos, sem circulação de ar.	95
Figura 5.25 - Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 800°C e tempo de queima de 120 minutos, com circulação de ar.	95
Figura 5.26 – Ensaio de Perda ao fogo das cinzas residuais.....	98
Figura 5.27 – Material passante na peneira 45 µm.	99
Figura 5.28 – Difração de raios-X das cinzas residuais <i>in natura</i> de bagaço de cana-de-açúcar.	100
Figura 5.29 - Índice de atividade pozolânica com cimento CPV - ARI.	101
Figura 5.30 – Cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	102
Figura 5.31 – Cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar obtidas <i>in natura</i> grossa e fina e moídas 12 horas.	103

Figura 5.32 – Microscopia das cinzas residuais grossas.....	103
Figura 5.33 – Composição química qualitativa das cinzas residuais grossas.	104
Figura 5.34 – Microscopia das cinzas residuais finas.....	104
Figura 5.35 – Composição química qualitativa das cinzas residuais finas.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Ensaio para a determinação da atividade pozolânica.	35
Tabela 3.2 - Materiais a serem utilizados nas misturas para a moldagem dos corpos de prova	37
Tabela 3.3 - Exigências químicas de pozolanas.	41
Tabela 3.4 - Exigências físicas de pozolanas.....	42
Tabela 4.1 - Análise química do solo da fazenda 202 – 125 / Usina Planalto.....	51
Tabela 4.2 - Análise de constituintes do solo da fazenda 202 – 125 / Usina Planalto.	51
Tabela 4.3 - Condições de queima.....	61
Tabela 4.4 - Especificações das bolas do moinho.	62
Tabela 4.5 - Dados do ensaio de massa específica dos materiais utilizados.....	66
Tabela 4.6 - Proporção de materiais utilizados para confecção de corpos-de-prova com as cinzas <i>in natura</i> e moídas para a determinação do ensaio de IAP.	67
Tabela 5.2 – Composição química das cinzas de laboratório.	74
Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios de perda ao fogo das cinzas produzidas em laboratório.	75
Tabela 5.4 – Diâmetro médio e diâmetro por percentual passante obtidos pela granulometria a laser para os diversos tipos de cinzas obtidas em laboratório.....	77
Tabela 5.5 – Composição química das cinzas obtidas de bagaço de cana-de-açúcar lavado e não lavado.	83
Tabela 5.6 – Condutividades das soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com e sem adição de cinzas obtidas em laboratório.....	85
Tabela 5.7 – Composição química das cinzas residuais.....	96

Tabela 5.8 – Diâmetro médio e diâmetro por percentual passante obtidos pela granulometria a laser para os diversos tipos de cinzas obtidas na indústria.....	98
Tabela 5.9 – Condutividades das soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com e sem adição de cinzas residuais.....	100
Tabela 5.10 – Principais resultados das cinzas estudadas.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - Association Standard Technique and Methods

atm - atmosfera

BCA - bagaço de cana-de-açúcar

BET- ensaio de superfície específica

°C - grau Celsius

CBCA - cinza de bagaço de cana-de-açúcar

CCA - cinza da casca de arroz

CEFEP / MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CIESP - Centro das Indústrias do Estado de São Paulo

CP - corpo-de-prova

cm - centímetro

cm² - centímetro quadrado

cm³ - centímetro cúbico

CPIII - cimento Portland alto forno

CPIV - cimento Portland pozolânico

CP V - ARI - Cimento Portland de alta resistência inicial

DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

dm³ - decímetro cúbico

dag - decagrama

DRX - difração de raios-X

DTA - análise térmica diferencial

EDS - Espectrômetro de Raios X Dispersivo em Energia

FIESP - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo

g - grama

h - hora

ha - hectare

IAP - Índice de Atividade Pozolânica

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFMG - Instituto Federal de Minas Gerais

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

kcal - quilo-caloria

kg - quilograma

kHz - quilohertz

km³ - quilômetro cúbico

kW - quilovolts

m² - metro quadrado

m³ - metro cúbico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MG - Minas Gerais

mg - miligrama

ml - mililitro

mm - milímetro

mS - microsiemens

NBR - Norma Brasileira

PF - perda ao fogo

ton - tonelada

TG - termogravimetria

µm - micrômetro

µV - microvolts

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

USP - Universidade de São Paulo

V - volts

γ - massa específica

LISTA DE SÍMBOLOS

α - alfa

β - beta

θ - teta

> - maior

< - menor

% - porcentagem

- malha de peneiras

Al - alumínio

Al_2O_3 - óxido de alumínio (alumina)

C - carbono

C_3A - aluminato tricálcico

C_3S - silicato tricálcico

C_4AF - ferroaluminato tetracálcico

C_4A_3S - sulfoaluminato de cálcio

Ca - cálcio

$CaCO_3$ - carbonato de cálcio

CaO - óxido de cálcio (cal)

$Ca(OH)_2$ - hidróxido de cálcio, cal hidratada ou cal extinta

Cl - cloro

CO - monóxido de carbono

CO_2 - dióxido de carbono

Cr - cromo

CS - monossulfeto de carbono

C-S-H - silicato de cálcio hidratado

$C_5H_8O_4$ - hemicelulose

$C_5H_{10}O_5$ - celulose

$C_6H_{12}O_6$ - glicose

$C_7H_{10}O_3$ - lignina

Cu - cobre

H_2 - hidrogênio

H_2O - água

H_4SiO_4 - ácido monossílico

Fe - ferro

FeO_3 - óxido de ferro

Fe_2O_3 - óxido de ferro III (hematita)

K - potássio

K_2O - óxido de potássio

Mg - magnésio

MgO - óxido de magnésio

$MgSO_4$ - sulfato de magnésio

Mn - Manganês

N_2 – gás nitrogênio

Na_2O - óxido de sódio

Ni - níquel

NO_2 - dióxido de nitrogênio

O_2 - oxigênio

OH - hidróxido

P - fósforo

P_2O_5 - pentóxido de fósforo

S - enxofre

SiO_2 - dióxido de silício

SO_2 - dióxido de enxofre

SO_3 - trióxido de enxofre

SrO - óxido de estrôncio

TiO_2 - óxido de titânio

U_3O_8 - óxido de urânio

Zn - zinco

ZrO_2 - dióxido de zircônio

1. INTRODUÇÃO

A previsão de colheita no ano de 2010 em todo o país será de aproximadamente 687,3 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (IBGE, 2010). O processamento dessa cana produzirá aproximadamente 15 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar. A queima desse bagaço para geração de vapor em caldeiras gera cerca de 2,4% de cinzas em relação à massa de bagaço (FIESP/CIESP, 2001).

Frente à expansão do setor e à importância da energia gerada pela queima do bagaço na matriz energética brasileira, deve ser dada especial atenção ao passivo ambiental constituído por este resíduo. A primeira destinação natural das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) seria como adubação orgânica. No entanto, o alto teor de sílica, a baixa porcentagem de nutrientes presentes e a dificuldade de degradação torna esse uso inadequado (CORDEIRO, 2006; LIMA, S. A. *et al.*, 2009). Uma destinação alternativa para a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) seria como adição na confecção de concretos. Uma vez que ela se constitui predominantemente de dióxido de silício (SiO_2) (CORDEIRO, 2006). Atualmente, diversas pesquisas mostram a possibilidade de utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como adição em compostos cimentícios, uma vez que dependendo das suas características podem ter ação pozolânica ou *filler*, sendo adequadas para a produção de concretos mais resistentes e mais duráveis. (PAYÁ *et al.*, 2001; ZUCCO e BERBALDO, 2008)

A reatividade das cinzas no cimento depende de sua superfície específica e do teor de sílica amorfa presente (MEHTA e MONTEIRO, 2008; ISAIA *et al.*, 2007). Esse teor depende das condições de queima do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2009). 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 (COOK, 1986; SUGITA *et al.*, 1994; MOAYAD *et al.*, 1984; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007; PAYÁ *et al.*, 2002; NEDHI *et al.*, 2003; PAULA, 2006; CORDEIRO, 2006; FRÍAS *et al.*, 2007; KAWABATA, 2008; MORALES *et al.*, 2009; MANSANEIRA, 2010). Nos estudos pesquisados não se encontrou relatos sobre a influência da velocidade do resfriamento e da circulação de ar no forno sobre as características das cinzas.

Visando ampliar o conhecimento sobre as possibilidades de uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material pozolânico, este trabalho se propõe a avaliar as características físico-químicas de cinzas produzidas em laboratório a partir de diferentes condições de queima do bagaço de cana-de-açúcar produzido na mesorregião do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba. As condições de queima estudadas não reproduzem a realidade, mas poderiam auxiliar na compressão do processo de obtenção de cinzas de cana-de-açúcar reativas. As características das cinzas obtidas em laboratório foram comparadas com as características de cinzas residuais de forma a correlacionar as características físico-químicas das cinzas com a influência das mesmas no comportamento mecânico de materiais cimentícios.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar, em laboratório, a influência das variáveis do processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar nas características físico-químicas das cinzas produzidas, de forma a avaliar sua potencialidade como adição para materiais cimentícios.

2.2. Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- a) avaliar a influência da temperatura de queima nas características físico-químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;
- b) avaliar a influência do tempo de queima nas características físico-químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;
- c) avaliar a influência da circulação de ar no forno durante a queima nas características físico-químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;
- d) avaliar a influência da velocidade de resfriamento nas características físico-químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;
- e) avaliar comparativamente as características físico-químicas das cinzas produzidas em laboratório com as produzidas industrialmente (residuais).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são apresentados os temas mais relevantes da revisão bibliográfica. Esses pontos se referem a adições para o concreto, adições pozolânicas, ensaios para determinação da pozolanicidade dos materiais, e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

3.1. Adições para concreto

Mehta e Monteiro (2008) definem aditivo / adição (em inglês apenas “admixture” ou chemical and mineral admixture, respectivamente) como qualquer material – que não seja água, agregados, cimentos hidráulicos ou fibras – usado como ingrediente do concreto ou argamassa e a adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura. Neville (1997) define aditivo como um produto químico adicionado ao concreto com a finalidade de obter modificações específicas, ou modificações das propriedades normais do concreto.

Entre os objetivos da utilização de adições e aditivos em concretos estão a melhora da trabalhabilidade, o aumento da plasticidade sem aumentar o consumo de água, a modificação do tempo de pega, a redução da exsudação e segregação, o aumento da resistência final e da impermeabilidade devido ao refinamento dos poros, a intensificação da resistência à ação do congelamento, a melhora da resistência à fissuração térmica devido ao baixo calor de hidratação, a resistência ao ataque por sulfato, a minimização da reação álcali-agregado e da corrosão das armaduras. A melhoria destas propriedades reflete diretamente no aumento da durabilidade do material.

Segundo Isaia *et al.*, 2007 as adições minerais são materiais silicosos finamente divididos, normalmente adicionados ao concreto em quantidades relativamente

grandes, que variam de 20 a 70% por massa do material cimentício total. As adições podem ser somadas ao concreto ou substituir parcialmente o cimento, devido à semelhança de suas propriedades. Normalmente adiciona-se teor maior ou igual a 5% em relação ao peso do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2009), o que pode acarretar significativamente na melhoria do desempenho do concreto. Ou seja, o teor de adições em cimentos é bem variado, dependendo das características e granulometria do material.

Segundo Dal Molin (2005) as adições minerais, de acordo com sua ação físico-química, geralmente são divididas em três grupos: materiais cimentantes, materiais pozolânicos e não-reativos.

O material cimentante é aquele que não necessita de hidróxido de cálcio presente no cimento Portland para formar produtos cimentantes como o C-S-H (silicato de cálcio hidratado). No entanto, sua auto-hidratação normalmente é lenta, e a quantidade de produtos cimentantes formada é insuficiente para aplicação do material para fins estruturais. Para acelerar a hidratação, faz-se o uso com adição ou substituição de cimento Portland. Um exemplo é a escória granulada de alto-forno.

O material pozolânico é um material silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só, possui pouco ou nenhum valor cimentício, mas quando finamente dividido e em presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos (C-S-H) que possuem propriedades cimentícias, segundo NBR 12653 (ABNT, 1992).

A adição mineral do tipo não reativa é aquela que não possui atividade química, mas que, devido ao seu pequeno diâmetro (menor ou próximo ao do cimento), promove o chamado efeito *filler*. 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 aumento na compacidade da mistura e, conseqüentemente, refinamento dos poros (CORDEIRO, 2006).

3.2. Efeito *fíler* nas adições

Adição com efeito *fíler* ou simplesmente *fíler* é um material finamente dividido com o diâmetro médio próximo ao do cimento Portland, que, em decorrência da sua ação física, melhora algumas propriedades do concreto, quando em teores menores que 15% em relação à massa de cimento. Entre as propriedades melhoradas, podem-se citar a trabalhabilidade, a massa específica, a permeabilidade, a exsudação e a tendência à fissuração.

Os *fílers* podem ser materiais naturais ou materiais inorgânicos processados. A NBR 11578 (ABNT, 1991) limita o conteúdo de *fíler* em 10% para os cimentos Portland composto com *fíler*, exigindo que o material carbonático utilizado como *fíler* possua no mínimo 85% de CaCO_3 (ISAIA *et. al.*, 2007).

O efeito físico também está associado à alteração da microestrutura da zona de transição, pois as adições interferem na movimentação das partículas de água, reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que normalmente fica retido sob os agregados. Além de contribuir para a redução da zona de transição pela redução da exsudação, a adição pode interferir no crescimento dos cristais, restringindo seus tamanhos e reduzindo o grau de orientação dos cristais de hidróxido de cálcio junto ao agregado (DAL MOLIN, 2005).

Usualmente os *fílers* são inertes, mas podem apresentar alguma atividade hidráulica ou participar de reações com os compostos do clínquer, como o C_3A (aluminato tricálcico) e o C_4AF (ferroaluminato tetracálcico). Por esse motivo, muitas vezes são utilizados como adições em cimentos. Os *fílers* podem também atuar como agentes de nucleação e acelerar a hidratação do clínquer.

3.3. Adições pozolânicas

Originalmente o termo pozolana foi atribuído aos materiais naturais de origem vulcânica, com propriedades similares aos da cidade italiana Pozzuoli, que reagem com cal em presença de água, em temperatura ambiente. Com o decorrer do tempo,

a definição foi estendida a outros materiais que, embora de origens diversas, exibem comportamento semelhante (MASSAZZA, 1998).

Os materiais pozolânicos, em geral, necessitam de um tratamento prévio para que seu uso se torne adequado, realizado por meio de um processo que vai desde a simples moagem até tratamentos térmicos (FREITAS, 2005).

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.

De acordo com Mehta e Monteiro (1994), a importância dos cimentos pozolânicos provém de três aspectos principais da reação pozolânica: a velocidade da reação, o consumo de hidróxido de cálcio e a distribuição dos tamanhos dos poros.

3.3.1. Reação pozolânica

A reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio é chamada reação pozolânica. A reação é lenta. Portanto, as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência são lentas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Quatro compostos são usualmente considerados como os principais constituintes do cimento: C_3S^* (silicato tricálcico), C_2S (silicato dicálcico), C_3A (aluminato tricálcico) e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico). Estes silicatos e aluminatos, em presença de água, formam produtos de hidratação, que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente, a massa de cimento endurecida (NEVILLE, 1997).

De acordo com Neville (1982), as reações de hidratação do cimento podem ser escritas por meio das seguintes equações:

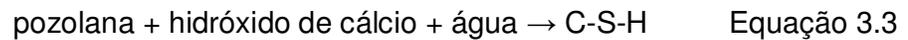
Para o C₃S:



Para o C₂S:



Assim, a sílica amorfa presente na pozolana reage com o hidróxido de cálcio formando silicatos de cálcio hidratados, C-S-H (CORDEIRO, 2006). Esta reação é denominada reação pozolânica e ocorre basicamente da seguinte forma:



Para que haja atividade pozolânica é necessário que a sílica e a alumina não estejam em elevado grau de cristalinidade. A reatividade pozolânica está, portanto, ligada à sua estrutura interna, ela será tanto maior quanto mais longe estiver do seu estado cristalino (NEVILLE, 1982).

Os sólidos não-cristalinos ou amorfos são carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes (CALLISTER, 2008).

Qualquer material que possui apenas uma ordem de curto alcance de átomos ou íons é um material amorfo (ou seja, não cristalino). Em geral, a maioria dos materiais tende a formar arranjos periódicos, já que esta configuração maximiza a estabilidade termodinâmica do material. Os materiais amorfos tendem a se formar quando a cinética dos processos de fabricação não permite a organização dos átomos em arranjos periódicos (ASKELAND, 2008).

Na Figura 3.1 podem ser vistas representações esquemáticas de estrutura cristalina e estrutura amorfa.

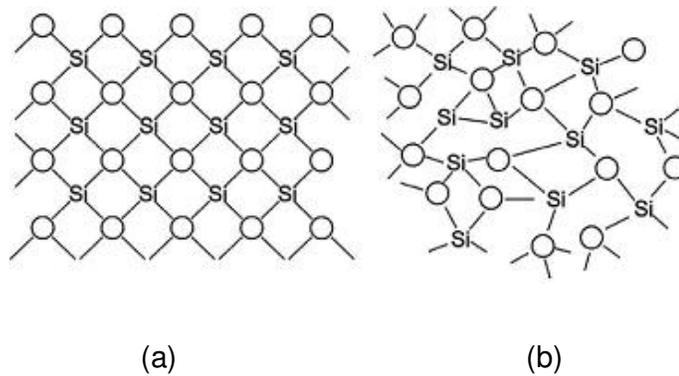


Figura 3.1 - Representação esquemática: (a) escória com estrutura cristalina e (b) escória com estrutura vítrea (ISAIA *et. al.*, 2007).

É fundamental a determinação do teor de vidro ou de material vítreo (sílica amorfa) da pozolana, pois este influencia a reatividade da mesma, e este teor pode ser avaliado pela difração de raios-X. Esse método permite avaliar se o material apresenta-se amorfo ou cristalino. Quanto mais cristalino for o material, menor será sua reatividade (JOHN *et al.*, 2003). As principais fases ativas das pozolanas são a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), na forma amorfa, ou seja, estruturas formadas por átomos com orientação somente à curta distância (VAN VLACK, 1984).

Rego (2004) observou que o índice de amorfismo e a finura influenciam diretamente sobre a atividade pozolânica de cinza de casca de arroz produzidas por diferentes formas de queima. No entanto, ainda não se sabe até que ponto a variação do índice de amorfismo influenciaria sobre a atividade pozolânica.

Além da composição dos compostos, a finura afeta a sua reatividade com a água, por isso é muito importante caracterizar esse tipo de material quanto à granulometria, pois, sendo um material fino, preenche os vazios, apresentando o efeito secundário de *filler*. Com esses dois efeitos, efeito físico e químico, um material pozolânico substitui o cimento com vantagem, 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). É válido ressaltar que a pozolana apresenta eficiência até certos percentuais de substituição, pois o efeito químico da mesma depende da disponibilidade de hidróxido de cálcio liberado pela reação do cimento (ISAIA, 1995).

A finura pode ser grosseiramente estimada pela fração retida na peneira #200, de abertura de malha de 0,075mm. Outros métodos são a granulometria a laser e a determinação da superfície específica por absorção de nitrogênio (BET) ou pelo ensaio de Blaine. Existem na literatura recomendações de que a quase totalidade das partículas de pozolanas se encontrem abaixo da peneira de abertura de malha de 0,035mm, ou com um Blaine superior a 300m²/Kg (JOHN *et al.*, 2003)

A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, expressa em centímetros quadrados por grama. Um maior valor para superfície específica representará uma maior área disponível para ocorrência das reações. Tanto materiais extremamente finos ou lamelares que apresentam grande superfície específica diminuem o volume de material que não é alcançado pelas reações, devido à maior exposição de material.

A massa específica é definida como sendo a relação entre a massa do sólido e o volume que ele ocupa, incluindo os poros impermeáveis (PAULA, 2006). No caso das pozolanas, o fato de o diâmetro médio ser semelhante ao do cimento e sua massa específica ser geralmente menor fazem com que a substituição em relação à massa de cimento resulte em maior volume de aglomerante (SILVA, 2007).

Cincotto (1990) analisou a atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e concluiu que ela comporta como cimento pozolânico, embora a viabilidade de seu uso dependa ainda de outras verificações e novos estudos, como, por exemplo, a condição de queima e moagem da cinza.

3.3.2. Métodos de avaliação de pozolanicidade

A norma brasileira NBR 12653 (ABNT, 1992) define os ensaios para determinação da atividade pozolânica que devem ser realizados de acordo com os seguintes métodos citados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Ensaio para a determinação da atividade pozolânica.

Ensaio	Normatização
Análise química	NBR 8347 / 1992
Teor de umidade	NBR 8801 / 1992
Perda ao fogo	NBR 5743 / 1989
Álcalis disponíveis	NBR 12652 / 1992
Material retido na peneira 0,44mm	NBR 9202 / 1985
Índice de atividade pozolânica	NBR 5752 / 1992
Retração por secagem	NBR 12650 / 1992
Reatividade com álcalis do cimento	NBR 12651 / 1992
Massa específica	NBR 6474 / 2000
Finura	NBR 9202 / 1985

O ensaio de análise química NBR 8347 (ABNT, 1992) 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.

O teor de umidade dos materiais pozolânicos definido pela NBR 8801 (ABNT, 1992) é determinado através de ensaios em que se pesa a amostra, a qual, após a pesagem, é colocada no cadinho, que deve ser colocado em uma estufa, onde deve permanecer para secagem, até obter massa constante. O teor de umidade é calculado através da equação 3.4.

$$\%U = \frac{(M_1 - M_2)}{M_2} \times 100 \quad (3.4)$$

onde:

U = umidade da amostra, em %;

M₁ = massa da amostra, antes da secagem, em g;

M₂ = massa da amostra, após a secagem, em g.

O resultado do ensaio deve ser a média de duas determinações, as quais não devem variar entre si em mais de 0,20.

A NBR 9202 (ABNT, 1985) prescreve o método de ensaio para determinação de finura de materiais em pó, por via úmida, com emprego da peneira #325 com abertura de malha de 0,045mm. A determinação da finura é realizada a partir do material retido nesta peneira.

De acordo com a NBR 5752 (ABNT, 1992), o índice de atividade pozolânica com cimento Portland é calculado pela relação entre a resistência à compressão da argamassa A e da argamassa B descrita pela equação 3.5.

$$IAP_{\%} = \frac{f_{cp}}{f_{cc}} \times 100 \quad (3.5)$$

onde:

f_{cp} - resistência à compressão média, aos 28 dias, de três corpos-de-prova (CPs) moldados com cimento Portland e material pozolânico – argamassa A;

f_{cc} - resistência à compressão média, aos 28 dias, de três corpos-de-prova moldados somente com cimento Portland como material cimentício – argamassa B.

A argamassa A deve ter substituição de 35% do volume de cimento por material pozolânico, no traço 1:3 (cimento + pozolana : areia normal), em massa. A argamassa B deve conter somente cimento Portland, no traço 1:3 (cimento : areia normal), em massa.

A mistura dos materiais e a moldagem dos corpos-de-prova são feitas seguindo a NBR 7215 (ABNT, 1996). Para cada tempo de moagem são moldados três corpos-de-prova cilíndricos cujas dimensões são 5x10cm.

Nas primeiras 24 horas de cura, os corpos-de-prova são mantidos nas fôrmas em câmara úmida, sendo desmoldados após este período e colocados em recipientes hermeticamente fechados e estanques à temperatura de $38 \pm 2^{\circ}\text{C}$, em câmara quente, durante 27 dias. Aos 28 dias de idade, os corpos-de-prova são resfriados à

temperatura ambiente, capeados com enxofre e ensaiados à compressão de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996).

A determinação da variação da retração hidráulica por secagem de barras de argamassas, NBR 12650 (ABNT, 1992), é realizada quando se adiciona material pozolânico à mistura. São moldados três corpos-de-prova conforme os parâmetros da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Materiais a serem utilizados nas misturas para a moldagem dos corpos de prova .

Material	Massa de material (g)	
	Mistura "controle"	Mistura "ensaio"
Cimento Portland	500	500
Areia normal	1375	1250
Pozolana (seca)	-	125
Água	(A)	(A)

(A) A água deve ser suficiente para produzir um índice de consistência de (225 ± 5) mm, determinado de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1992)

Os materiais devem ser misturados e moldados de acordo com a norma. Os corpos-de-prova devem ser curados imersos em água saturada com cal a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, até a idade de sete dias. Decorridos 28 dias de cura em câmara seca, as leituras finais devem ser realizadas dentro da câmara seca, a fim de se evitarem influências da umidade e da temperatura sobre os resultados.

A variação da retração por secagem das barras de argamassa deve ser calculada a partir das equações:

$$VR_s = R_{se} - R_{sc} \quad (3.6)$$

onde,

$$R_{se} = \frac{L_{ie} - L_{fe}}{L_{ie}} \times 100\% \quad (3.7)$$

$$R_{sc} = \frac{L_{ie} - L_{fe}}{L_{ie}} \times 100\% \quad (3.8)$$

sendo:

VR_s = variação da retração por secagem das barras (%);

R_{sc} = retração média por secagem das barras da mistura “controle” (%);

L_{ie} = comprimento médio inicial das barras as final da cura úmida (0,001mm);

L_{fe} = comprimento médio final das barras ao final da cura seca (0,001mm).

Os resultados obtidos na equação 3.6 devem ser apresentados com aproximação de 0,01%.

A reatividade com álcalis do cimento de acordo com a NBR 12651 (ABNT, 1992) é determinada pelo método da aptidão dos materiais pozolânicos em evitar a expansão causada pela reação entre determinados constituintes dos agregados e os álcalis existentes nas misturas de cimento Portland. 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 da expansão da argamassa devida à utilização de material pozolânico deve ser calculada conforme a seguinte expressão:

$$R_e = \frac{(E_c - E_t)}{E_c} \times 100 \quad (3.9)$$

onde:

R_e = redução da expansão da argamassa em %; o resultado deve ter uma precisão de 0,1%;

E_c = expansão média das barras de argamassa moldadas com mistura “controle”;

E_t = expansão média das barras de argamassa moldadas com mistura ensaio.

A determinação da massa específica NBR NM 23 (ABNT, 2000) de cimento Portland e outros materiais em pó é feita por meio do frasco volumétrico de *Le Chatelier*. A massa específica do material deve ser calculada com a Equação 3.10.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.10)$$

onde:

ρ é a massa específica do material ensaiado, em gramas por centímetro cúbico;

m é a massa do material ensaiado em gramas;

V é o volume deslocado pela massa do material ensaiado ($V_2 - V_1$), em centímetros cúbicos.

O resultado deve ser a média de pelo menos duas determinações que não difiram entre si em mais do que $0,01\text{g/cm}^3$. Deve ser expresso com duas casas decimais.

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.

Estes métodos podem ser categorizados como diretos e indiretos. Os métodos diretos monitoram a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e sua subsequente redução em relação ao tempo (teste Frattini, teste de 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) (DONATELLO *et al.*, 2010).

Para a avaliação da pozolanicidade foi utilizado o método descrito por Luxan *et al.*, (1989). Os ensaios são realizados com uma solução de hidróxido de cálcio saturada. A solução deve ser sempre preparada no dia de realização do ensaio, para isso são medidos 200ml de água destilada. Os 200ml devem ser acondicionados em um

Becker e mantidos em agitação e aquecidos a 40°C em agitador magnético com aquecimento.

Após a estabilização da temperatura adiciona 2g de hidróxido de cálcio puro. Quando percebida a dissolução de todo Ca(OH)_2 , a solução deve ser transferida para um balão volumétrico de um litro e adiciona-se água destilada até completar esse volume. A solução passa por um processo de decantação e filtragem em filtro de papel para o uso.

Mede-se 200ml de solução de Ca(OH)_2 filtrada, que foram acondicionadas em um becker de 600ml, posicionado em cima de um agitador magnético que manteve a solução em agitação por meio da inserção de um bastão magnético dentro do Becker. O controle de agitação deve ser mantido na posição 2 e o controle de temperatura próximo a temperatura de 40°C. A temperatura da solução deve ser controlada por meio de um termômetro de mercúrio.

A determinação da atividade pozolânica prevista por Luxan *et al.*, (1989) consiste em medir a pozolanicidade através da variação de condutividade de uma solução saturada de Ca(OH)_2 antes e depois de 2 minutos da pozolana ser adicionada e misturada de forma contínua na solução a 40°C (5g de pozolana para 200ml de solução). Após a adição da pozolana, a condutividade decresce devido à menor quantidade de íons Ca^{+2} e $(\text{OH})^-$ na solução, sendo o índice de atividade pozolânica definido como a relação entre a condutividade elétrica antes da pozolana ser adicionada à solução e após o tempo decorrido de 120 segundos. É possível classificar o material da seguinte forma:

- Materiais sem atividade pozolânica: < 0,4 mS/cm.
- Materiais de atividade pozolânica moderada: < 1,2 mS/cm.
- Materiais de boa atividade pozolânica: > 1,2 mS/cm.

3.3.3. Classificação das pozolanas

Em função da origem, a NBR 12653 (ABNT, 1992) classifica as pozolanas da seguinte forma:

- pozolanas naturais: materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO_2) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica;
- pozolanas artificiais: materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica;
- argilas calcinadas: materiais provenientes de calcinação de certas argilas submetidas a temperaturas, em geral, entre 500 e 900 °C, de modo a garantir sua reatividade com hidróxido de cálcio;
- cinzas volantes: resíduos finamente divididos com atividade pozolânica que resultam da combustão do carvão mineral pulverizado ou granulado;
- outros materiais: materiais não tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais, rejeito de carvão mineral.

Os materiais pozolânicos também são classificados segundo suas características físicas e químicas. A NBR 12653 (ABNT, 1992) classifica os materiais pozolânicos em três classes, N, C e E. Nas Tabela 3.3 e 3.4 são apresentadas as exigências químicas e físicas para as diferentes classes.

De modo geral, na classe N se enquadram tanto pozolanas naturais quanto artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. Na classe C estão as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas. As pozolanas cujos requisitos diferem das classes anteriores são consideradas tipo E.

Tabela 3.3 - Exigências químicas de pozolanas.

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, % 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_2O , % máx.	1,5	1,5	1,5

Tabela 3.4 - Exigências físicas de pozolanas.

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 µm, % Max.	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 a cal aos 7 dias, em MPa	6,0	6,0	6,0
Índice de atividade pozolânica água requerida, % máx.	115	110	110

Tashima (2006) critica a NBR 12653 (ABNT, 1992), primeiramente por classificar esses materiais pozolânicos em função somente da origem do material, não fazendo nenhuma distinção às pozolanas altamente reativas como sílica ativa, metacaulim e a cinza de casca de arroz. As exigências químicas da norma quanto ao teor de carbono (ensaio de perda ao fogo) está de acordo com os resultados de Mehta (1994) que relata emprego de pozolana com até, no máximo, 5% de carbono. No entanto Neville (1982) considera que teores de até 12% não causam prejuízos.

Segundo Cincotto e Kaupatez (1988), o teor de SiO_2 nas pozolanas consideradas reativas é de 44%. A NBR 12653 (ABNT, 1992) afirma que a porcentagem mínima do somatório de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ é de 50%. 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 Na_2O) é 1,5% (NEVILLE, 1982).

As pozolanas são constituídas por óxido de silício, de alumínio, de ferro, de cálcio e anidrido sulfúrico (ISAIA *et al.*, 2008). O teor de anidrido sulfúrico (SO_3) deve ser menor ou igual a 5% para evitar a expansão pela formação de maior quantidade de etringita (NEVILLE, 1982).

Gava (1999) considera que os conteúdos mínimos estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 1992), não estão diretamente relacionados com as propriedades do material. Com relação ao limite mínimo de 70% da soma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, Cordeiro (2009) considera esse item contestável, uma vez que a atividade pozolânica está

influenciada pelo teor de SiO_2 e/ou Al_2O_3 amorfos, sendo, portanto, incoerente fixar um limite que não contemple a forma de arranjo estrutural, ou seja, cristalino ou amorfo, uma vez que o índice de amorfismo está diretamente relacionado à temperatura de queima, ao tempo de moagem e à atividade pozolânica.

Outro fator questionável na norma é a forma de obtenção da atividade pozolânica NBR 5752 (ABNT, 1992). O procedimento de ensaio que determina a fixação da trabalhabilidade faz com que a demanda de água para pozolanas muito finas seja muito elevada e, com isso, a resistência das argamassas com pozolanas seja diminuída, em comparação ao traço controle (CORDEIRO, 2006).

3.4. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

3.4.1. Produção de cinza

Frente à expansão do setor sucroalcooleiro e à importância da energia gerada pela queima do bagaço na matriz energética brasileira, deve ser dada especial atenção ao passivo ambiental constituído por este resíduo.

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. A cinza do bagaço da cana-de-açúcar apresenta um alto teor de silício, normalmente acima de 60% (em massa) e, conseqüentemente, apresenta atividade pozolânica (MARTINERA HERNÁNDEZ *et al.*, 2000; CORDEIRO *et al.*, 2004; CORDEIRO, 2006). O silício é absorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar na forma de ácido monossílico (H_4SiO_4) e, após a saída da água das plantas pelo processo de transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel (CORDEIRO, 2006). A areia (quartzo), oriunda da lavoura, pode contribuir com sílica na composição da cinza, quando não é removida totalmente através do processo de lavagem da cana-de-açúcar. Esta areia é facilmente identificada nas operações de limpeza das caldeiras, onde ocorre a combustão. O quartzo representa a fase cristalina que torna o material menos reativo e, por conseqüência, com baixa atividade pozolânica (FREITAS, 2005). As características

mineralógicas é o que difere essas cinzas, ou seja, é a forma em que a sílica é encontrada: amorfa ou cristalina.

O processo se inicia pela colheita, transporte até a usina, lavagem e extração do caldo da cana.

Segundo estimativas de geração de resíduos (FIESP/CIESP, 2001), cada tonelada de bagaço que alimenta as caldeiras das usinas, considerando seu percentual de uso em 95%, gera 23,8kg de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

A previsão de colheita no ano de 2010 em todo o país será de aproximadamente 687,3 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (IBGE, 2010). O processamento dessa cana produzirá aproximadamente 15 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar. A queima desse bagaço para geração de vapor em caldeiras gera cerca de 2,4% de cinzas em relação à massa de bagaço (FIESP/CIESP, 2001). Estas cinzas, embora não sejam diretamente liberadas no ar, podem poluir o ambiente quando descartadas na natureza sem manejo eficiente (MARTINS e ZANELLA, 2009).

A primeira destinação natural dessas cinzas seria como fertilizantes. No entanto, o alto teor de sílica e baixa porcentagem de nutrientes presentes inviabilizam tal uso. Um uso alternativo para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar seria na confecção de concretos, de forma similar às cinzas provenientes da queima da casca de arroz. Estas cinzas podem apresentar alto teor de sílica amorfa, sendo assim adequadas para a produção de concretos mais resistentes e menos porosos. No caso de serem cristalinas podem atuar como *filler* e melhorar as propriedades do concreto. Caso a utilização destas cinzas em concretos seja viável, se reduziria um passivo ambiental da agroindústria sucroalcooleira e energética, fechando o ciclo de CO₂ (dióxido de carbono) zero na cogeração em termoelétrica de biomassa que utilizam bagaço de cana-de-açúcar.

3.4.2. Utilização de cinzas em materiais cimentícios

Atualmente, diversas pesquisas mostram a possibilidade de utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como adição em compostos cimentícios. Os artigos

publicados e os resultados relatados são conflitantes, devido às diferentes temperaturas de calcinação e as diferenças entre os métodos estudados (PAULA, 2006; CORDEIRO, 2006; GANESAN *et al.*, 2007; KAWABATA, 2008, MANSANEIRA, 2010).

Estudos realizados por Paula (2006) mostram que os resultados dos ensaios de compressão das argamassas com teores de CBCA entre 0 e 30%, aos 7 e 28 dias, indicam a possibilidade de substituição de até 20% do cimento pela CBCA sem prejuízo da resistência.

Segundo Cordeiro (2006), as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz selecionadas em processos controlados de queima e de moagem, apresentaram desempenho adequado à aplicação em pastas cimentícias e concretos, tanto de resistência mecânica convencional quanto de alto desempenho.

Na investigação realizada por Ganesan *et al.*, (2007), foi apurado que até 20% do cimento Portland pode ser substituído pela cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Os resultados demonstraram uma alta resistência mecânica inicial, redução a permeabilidade a água e sensível resistência a cloretos, demonstrando melhoria na durabilidade das estruturas de concreto.

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar estudadas por Kawabata (2008) apresentaram desempenhos satisfatórios, mas inferiores as cinzas de casca de arroz quanto à utilização para substituição do cimento Portland na produção de concreto. Porém em razão das suas propriedades não pozolânicas, suas adições no concreto funcionam apenas como material inerte (“micro *filler*”).

Segundo os estudos de Mansaneira (2010), os ensaios de resistência a compressão das argamassas indicaram a possibilidade de substituição de até 20% do cimento pela CBCA moída durante 01 hora e substituição de até 10% do cimento pela CBCA moída para o tempo de 02 horas, com aumento da resistência mecânica. A CBCA apresenta propriedades físicas e químicas de um material pozolânico, comprovado pelos ensaios físicos, químicos e pela atividade pozolânica. Sua potencialidade é atribuída na sua maior parte, ao efeito *filler*, devido à elevada superfície específica da cinza, onde os vazios são preenchidos pelos finos, ocasionando o efeito de empacotamento.

3.4.3. Influência da queima nas características das cinzas

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 na quantidade e na 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. (COOK, 1986; SUGITA *et al.*, 1994; MOAYAD *et al.*, 1984; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007; PAYÁ *et al.*, 2002; NEDHI *et al.*, 2003; PAULA, 2006; CORDEIRO, 2006; FRÍAS *et al.*, 2007; KAWABATA, 2008; MORALES *et al.*, 2009; MANSANEIRA, 2010).

É importante esclarecer que a sílica cristalina, em estado puro, pode apresentar-se sob diferentes fases polimórficas, correspondentes aos diversos modos de agrupamento dos tetraedros de silício e oxigênio. Os polimorfismos mais importantes e seus intervalos de temperatura são descritos na Figura 3.2 (DEER *et al.*, 1992). A forma mais estável da sílica, à temperatura ambiente, é o quartzo- α , que se transforma em quartzo- β a 573°C. Entre 870°C e 1470°C a sílica cristalina apresenta-se como tridimita- β . A tridimita- α pode existir na temperatura ambiente até 117°C, mas não é estável neste intervalo. O mesmo ocorre para a cristobalita- α desde a temperatura ambiente até 200°C-275°C. Por sua vez, a cristobalita- β , que pode existir acima de 200°C-275°C é estável desde 1470°C até seu ponto de fusão, 1713°C. Outras formas de sílica cristalina podem ser encontradas; porém, as ocorrências são relativamente raras (CORDEIRO, 2006).

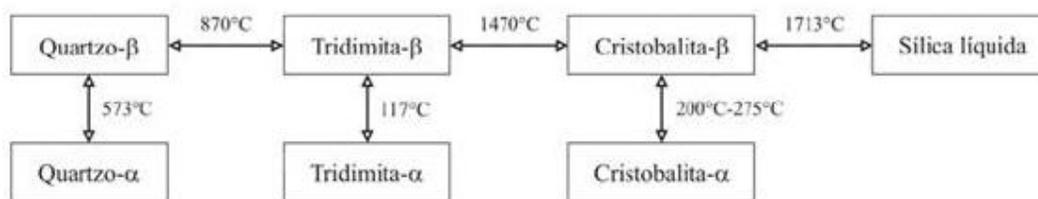


Figura 3.2 - Polimorfismo da sílica (DEER *et al.*, 1992).

As três formas polimórficas da sílica (quartzo, tridimita e cristobalita) possuem estruturas cristalinas muito diferentes e apresentam um campo de estabilidade bem definido, sob condições de equilíbrio. Contudo, as transformações de uma fase

cristalina para outra são muito lentas, de tal modo que as formas de alta temperatura (β) da cristobalita e tridimita podem existir em equilíbrio metaestável abaixo de suas temperaturas de inversão (DEER et al., 1992). A estrutura das fases amorfas é metaestável e, portanto, apresenta a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina (devitrificação), de menor energia livre. A sílica amorfa, caso seja mantida a temperaturas acima de 870°C por um longo período de tempo, recristaliza-se em cristobalita e, eventualmente, em tridimita. Contudo, a devitrificação da sílica amorfa ocorre a uma taxa infinitamente pequena para as condições ambientais de temperatura e pressão. A alumina, assim como a sílica, também apresenta formas estruturais amorfa e cristalina (CORDEIRO, 2006).

Cook (1986) cita que além de influenciar no grau de cristalinidade da sílica na cinza, as condições de queima também afetam a área de superfície específica das partículas, propriedade com estreita relação da reatividade da cinza.

Sugita *et al.* (1994) considera como melhor temperatura de queima aquela que se encontra na faixa de 400° a 660° C e que o tempo utilizado não ultrapasse 60 minutos.

Segundo vários autores, as cinzas de resíduos agrícolas devem ser produzidas com temperaturas de queima abaixo de 700°C, por uma hora, para que o conteúdo de sílica das cinzas se transforme em fase amorfa (MOAYAD *et al.*, 1984; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007). Nos estudos de Payá *et al.* (2002), a CBCA pesquisada com temperatura de queima superior a 800°C apresentou elevada cristalinidade.

Estudos com cinza de casca de arroz mostram que a queima a 750°C com injeção de ar em comparação com a queima sem injeção de ar interfere na constituição química (diminuição do SiO₂ com injeção de ar) e na cristalinidade (mais cristalina a cinza que teve queima com injeção de ar) da cinza (NEDHI *et al.*, 2003).

Segundo Paula (2006), as propriedades da cinza de bagaço de cana-de-açúcar dependem fortemente das condições de queima, sendo que as modificações ocorridas no bagaço de cana-de-açúcar durante o processo podem ser descritas da seguinte maneira: inicialmente, a perda de massa ocorrida à temperatura até 100°C resulta na evaporação da água absorvida; a cerca de 350°C, inicia a ignição do

material mais volátil, dando início à queima do bagaço da cana-de-açúcar; entre 400 e 500°C, o carbono é oxidado, sendo, neste estágio, observada a perda mais substancial da massa. Após essa etapa a cinza torna-se rica em sílica amorfa. O emprego de temperaturas acima de 700°C pode levar a formação de quartzo, e níveis mais elevados de temperatura podem acarretar na formação de outras formas cristalinas. Acima de 800°C, a sílica presente na cinza de bagaço de cana-de-açúcar é essencialmente cristalina.

Nos estudos de Cordeiro (2006), foi caracterizada a CBCA, calcinando as amostras entre as temperaturas de 400 e 900°C. A temperatura de queima de 600°C, a taxa de aquecimento de 10°C/min e o tempo de residência de 3 horas foram as condições experimentais mais apropriadas. Com relação à queima do bagaço de cana-de-açúcar em laboratório, a metodologia com dois patamares de queima (a 300 e a 600°C) mostrou-se mais adequada à produção de cinzas com baixo teor de carbono. A temperatura de queima de 600°C, neste caso, possibilitou geração da cinza mais reativa.

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, os autores sugerem o uso da cinza na fabricação de cimentos misturados.

Segundo Kawabata (2008) qualquer tipo de cinza vegetal com predominância de sílica, que possa ser produzida no estado amorfo e com finura adequada pode ser usada como aglomerante. Sua reatividade vai depender da composição química, que pode ser influenciada pela matéria-prima que gerou a cinza, pelo solo e pelo processo de produção da cinza.

Morales *et al.* (2009) mostraram em seu trabalho que a temperatura de calcinação não apenas influencia a composição mineralógica das cinzas, mas também a morfologia e a composição de suas partículas individuais.

De acordo com Mansaneira (2010), as cinzas de bagaço da cana-de-açúcar apresentam-se, na sua grande maioria, na forma cristalina.

Os diversos estudos se apresentam contraditórios em alguns aspectos, indicando a necessidade de estudos mais conclusivos. Portanto estudos de temperaturas e tempos ótimos de calcinação são necessários para se obter um maior grau de amorficidade e de reatividade. A amorficidade e a finura estão diretamente ligadas por variáveis, como: o tempo da combustão dentro da caldeira, a temperatura de calcinação, velocidade de aquecimento e resfriamento.

3.4.4. Influência da moagem nas características das cinzas

A moagem é uma etapa utilizada com a finalidade de promover o aumento da superfície específica de materiais sólidos particulados, conduzindo ao aumento da superfície de reação (ZARDO *et al.*, 2004).

Os tempos de moagem variam de acordo com as bibliografias consultadas, mas o que fica caracterizado é que existe um tempo ótimo para se obter uma maior reatividade e conseqüente uma maior pozolanicidade, independente do tipo da cinza.

O tempo de moagem leva a diferentes superfícies específicas, as quais influenciam de forma significativa na pozolanicidade do material. Existe um tempo ótimo para que a cinza de casca de arroz (CCA) atinja a máxima pozolanicidade. A partir desse tempo ótimo, há um aumento considerável da área específica, que pode dificultar a dispersão da pozolana na argamassa, prejudicando seu resultado final (SANTOS, 1997).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho é estudada, em laboratório, a influência do processo de queima nas características físicas e químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar coletados na Mesorregião do Alto Paranaíba e do Triângulo Mineiro. Para isto foram realizados queimas sob diferentes condições. Após a obtenção, foi feita a caracterização física e química das cinzas, visando seu uso como adição pozolânica em materiais cimentícios. Também foram avaliadas as cinzas produzidas industrialmente por uma usina sucroalcooleira.

4.1. Materiais

No estudo foram utilizados cinco tipos de materiais: bagaço de cana-de-açúcar, cinzas de bagaço obtidas na indústria, cimento Portland, agregado miúdo e água.

4.1.1. Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço utilizado para a queima laboratorial foi coletado úmido na Usina Alcooleira Planalto, situada no Município de Ibiá, localizado na Mesorregião do Alto Paranaíba e Triângulo Mineiro em novembro de 2009. O bagaço coletado é um resíduo do processo de produção de álcool da referida usina. Este processo se inicia pelo plantio de três variedades de cana (sp813250 / rb867515 / rb8555360), em solo cujas características são apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2. Para a produção do álcool são utilizados 80% da cana tipo rb867515 e 20% das outras variedades. Estudos de Cordeiro (2006) 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.

Tabela 4.1 - Análise química do solo da fazenda 202 – 125 / Usina Planalto.

Amostra	pH Água	mg/dm ³		cmol _c /dm ³							%		dag /Kg	
		P	K	AL	Ca	Mg	H+Al	SB	t	T	V	m	M.O	C
1	6,1	0,5	31	0	2,9	1,4	1,6	4,4	4,4	6	73,2	0	1,9	1,1
2	6,4	1,4	18	0	3	1,5	1,6	4,5	4,5	6,1	74	0	1,8	1
3	6,1	0,1	14	0	0,8	0,4	1,5	1,2	1,2	2,7	45,2	0	0,6	0,4

P, K = (MEHLICH) ; Al, Ca, MG = (KCl 1 N) : M.O = (WALKLEY-BLACK)
 SB = Soma de Bases / t = CTC A Ph 7.0 / v = saturação de bases / m = saturação d Al
 Cu, Mn, Zn e Fe (MEHLICH); S = Fosfato de Cálcio (Mono); B (Água quente). ND = Não encontrado.

Tabela 4.2 - Análise de constituintes do solo da fazenda 202 – 125 / Usina Planalto.

Caract. Amostra	%			
	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
1	29,2	28,3	14,5	27,9
2	28,7	31,0	13,0	27,3
3	37,8	30,2	12,4	19,6

Após o corte a cana passa por um processo de lavagem, a fim de que sejam removidas as impurezas (Figura 4.1).



Figura 4.1 - Processo de lavagem da cana-de-açúcar.

Toda cana segue para o picador (Figura 4.2) sendo, em seguida, submetida ao desfibrilador (Figura 4.3), processos utilizados para facilitar a retirada do caldo.



Figura 4.2 - Picador de cana-de-açúcar.



Figura 4.3 - Desfibrilador de cana-de-açúcar.

Em seguida ocorre a extração do caldo por meio de moagem em cinco ternos e lavagem Figura 4.4.



Figura 4.4 - Moagem de cana-de-açúcar.

Depois do processo de extração do caldo, o mesmo segue para os tanques de fermentação, e o bagaço segue por esteiras diretamente para as caldeiras (Figura 4.5). Em função da quantidade de energia a ser produzida (cogeração de energia), maior volume de bagaço de cana é utilizado na queima, que atinge temperaturas de 400 a 1000 °C, aquecendo a água. O vapor gerado é utilizado como força motriz para movimentação dos ternos de moagem. A parte do bagaço não utilizada na queima (sobra) é armazenada e utilizada no período da entressafra ou é vendida a outras indústrias (Figura 4.6).



Figura 4.5 - Vista das fornalhas da caldeira.



Figura 4.6 - Pilha de bagaço no pátio da indústria.

Na usina em questão, estima-se que serão consumidas 602 mil toneladas de cana em 2010 e gerados aproximadamente 169 mil toneladas (28%) de bagaço.

4.1.2. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar residuais

Com o objetivo de avaliar comparativamente a pozolanicidade das cinzas produzidas em laboratório, a partir das características físicas e químicas, foram analisadas as cinzas residuais da Usina Caeté. Inicialmente pensou-se em coletar essas cinzas na mesma usina na qual se coletou o bagaço (Usina Planalto). No entanto, constatou-se que, na Planalto, a temperatura de queima variava em uma ampla faixa (400 a 1000 °C), e que as cinzas produzidas estavam contaminadas pela vinhaça (resíduo líquido do processo de fermentação e destilação) que é utilizada, na usina, como líquido de lavagem dos gases. Sendo assim, optou-se por analisar as cinzas da Usina Sucroalcooleira Caeté, situada no Município de Delta, localizado também na Mesorregião do Alto Paranaíba e Triângulo Mineiro, em maio de 2010. Tal decisão foi tomada baseada no fato de que o solo da região e as variedades de cana-de-açúcar utilizadas são semelhantes. Além disso, os gases são lavados com água e a temperatura de queima dessa usina varia em uma faixa mais estreita (600° a 800 °C).

Na Usina Caeté são produzidas cinzas pesadas e cinzas volantes. As cinzas ficam contidas na “fumaça” gerada nas fornalhas da caldeira. Essa fumaça passa por um lavador de gases, onde são retiradas as cinzas. O lavador de gases da usina em questão utiliza um circuito fechado de água para a lavagem. A água da lavagem é encaminhada para uma peneira, onde as partículas grosseiras são retiradas. Após esse processo, a água é encaminhada para um filtro, onde as partículas mais finas são retiradas. A água de lavagem retorna ao processo de lavagem de gases e as cinzas da peneira e do filtro são transportadas juntas por caminhões para a lavoura. Para o presente estudo, as cinzas foram coletadas nas saídas da peneira e do filtro separadamente. Parte dessas cinzas foi beneficiada por moagem.

4.1.3. Cimento Portland, agregado miúdo e água

Para avaliação da atividade pozolânica das cinzas residuais, foi utilizada areia natural beneficiada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), nas granulometrias de 1,20; 0,60; 0,30; 0,15mm de acordo com a NBR 7214 (ABNT, 1982), água potável disponibilizada pela concessionária pública de abastecimento, e o cimento CPV ARI (cimento Portland de alta resistência inicial). Este cimento foi

adquirido no mercado e suas características atendem, segundo o fabricante, às normas vigentes. Em função do tipo de ensaio (comparação entre amostras utilizando o mesmo aglomerante), não se fez necessário a caracterização específica do cimento.

4.2. Métodos

Foram testados diferentes ciclos de queima e os resultados foram avaliados através de ensaios de caracterização físico-química. As cinzas residuais antes e após moagem foram submetidas às mesmas caracterizações e tiveram, adicionalmente, sua atividade pozolânica e/ou efeito *filler* avaliados por ensaios de resistência a compressão em corpos-de-prova de argamassas com adição das mesmas (IAP). Isto foi feito no intuito de correlacionar as características físico-químicas das cinzas de laboratório com o desempenho mecânico das cinzas residuais, uma vez que a produção de cinzas em laboratório não permitiu a confecção de corpos-de-prova de argamassas/cinzas para ensaio de compressão.

Para o estudo da queima, optou-se pela pré-secagem do bagaço de cana-de-açúcar em estufa. Esse procedimento foi necessário, pois a umidade do bagaço é variável e poderia afetar o controle do tempo de queima. A secagem das amostras de bagaço foi realizada em estufa a 60°C por 24 horas.

O procedimento experimental do trabalho é apresentado esquematicamente no fluxograma da Figura 4.7.

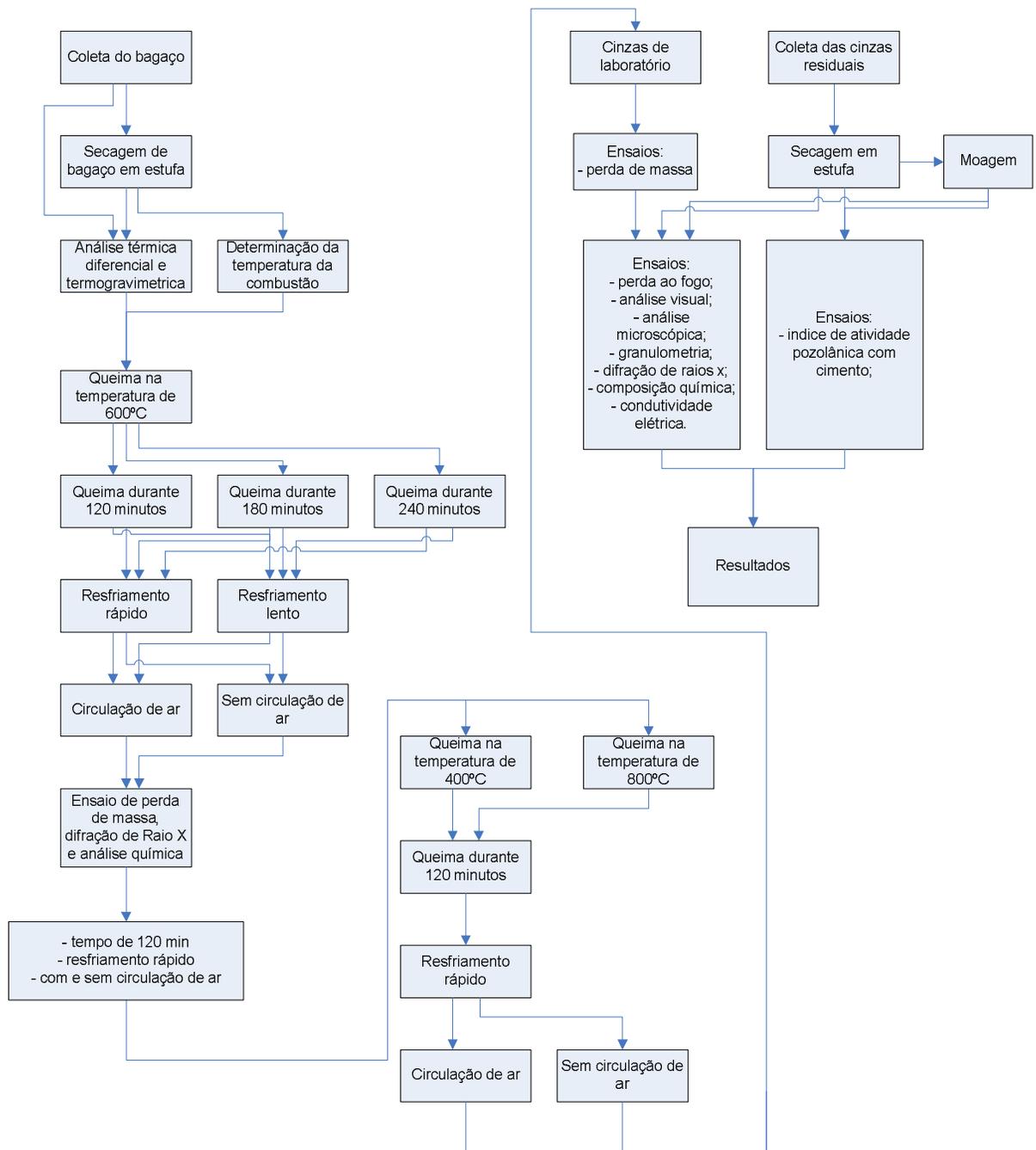


Figura 4.7 – Representação esquemática do procedimento experimental.

4.2.1. Análise térmica

Inicialmente para determinação das temperaturas adequadas de queima, foram realizadas as análises térmica diferencial e termogravimétrica em amostras de bagaço *in natura* (úmido) e de bagaço seco em estufa. A análise térmica diferencial é uma técnica que permite o monitoramento, durante aquecimento, da diferença de temperatura existente entre a amostra e o material referência. A termogravimetria baseia-se na medição em função da temperatura e da variação de massa de amostra submetida a aquecimento pré-definido. Foi utilizado o equipamento DTG-60 de alto desempenho, que realiza simultaneamente a análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria (TG) com controle da atmosfera (Figura 4.8). O equipamento opera da temperatura ambiente até 1.100°C e consegue medir variações de +/- 1.000 μ V no DTA e +/- 500mg no TG. A capacidade máxima do TG é de 1g e a sua precisão de 0,001mg. O gás utilizado como atmosfera dentro do equipamento foi o nitrogênio. Na análise do bagaço úmido (*in natura*) foram analisadas 4mg e na do bagaço seco 2mg. Esta diferença se deve ao fato de que se calcula a amostra visualmente em função do volume.



Figura 4.8 - Analisador simultâneo térmico diferencial e termogravimétrico.

Para complementação da análise térmica optou-se pela determinação da temperatura de início de queima, utilizando o equipamento aparelho digital de ponto

de fusão (MQ APF - 302) (Figura 4.9), sendo possível, com o mesmo, aplicar uma variação da temperatura de forma controlada e observar as mudanças de coloração do bagaço. A velocidade de aquecimento utilizado foi de 3 °C/min.



Figura 4.9 - Equipamento de determinação do ponto de fusão.

4.2.2. Queima do bagaço de cana-de-açúcar

Após a secagem em estufa, foram pesadas 90g de bagaço, que foram colocados em cadinhos de aço com baixo teor de carbono. Em seguida, foram realizadas as queimas, variando-se a temperatura, o tempo de queima, a circulação de ar e a velocidade de resfriamento das cinzas. Após a queima, o material resultante foi pesado e acondicionado em recipientes plásticos.

A queima do bagaço seco foi realizada em laboratório, em forno do tipo mufla com câmara de aquecimento de 6,298dm³ (dimensões internas de 128,4x128,4x382,0mm), potência de 35KW, voltagem de 220V e aquecimento máximo de 1200 °C. Para a realização das queimas com variação na atmosfera do forno, foi realizada uma adaptação, com o objetivo de injetar ar dentro do mesmo (Figura 4.10), de modo a suprir o oxigênio para a combustão completa do bagaço. Foi utilizado um compressor/aspirador com válvula de saída de ar para o forno totalmente aberta. O compressor/aspirador da marca Fanem com potência de 550 w

foi conectado ao forno mufla através de uma mangueira de diâmetro de 10,5mm externo ligada na válvula de compressão.



Figura 4.10 - Forno tipo mufla com adaptação para injeção de ar.

Os cadinhos utilizados na queima foram fabricados a partir de chapas de aço com baixo teor de carbono de espessura 1,8mm, dobradas e soldadas. Os cadinhos possuem as dimensões de 96,0 x 96,0 x 182,0mm, apresentando um volume de 1,677dm³. A relação do volume do cadinho e o volume da câmara interna do forno foi de 0,2663 sendo necessárias 90g de bagaço para preenchimento do recipiente de queima (Figura 4.11).



Figura 4.11 - Cadinho de aço com bagaço de cana-de-açúcar.

Em função da literatura (SUGITA, *et al.*, 1994; PAULA, 2006; CORDEIRO, 2006), dos resultados da análise térmica e das condições reais de queima (tempo e velocidade de resfriamento) optou-se em queimar o bagaço de cana-de-açúcar à temperatura de 600°C, utilizando tempos de queima de 120, 180 e 240 minutos (contabilizados a partir do momento que o forno alcançou a temperatura desejada), com e sem injeção de ar. A produção de cinzas nos diversos tempos usados contou com dois tipos de resfriamento: um lento e outro resfriamento rápido. No resfriamento lento, a amostra permaneceu por duas horas dentro da mufla após terminada a queima, e, no rápido, o material foi retirado de dentro da mufla e exposto à temperatura ambiente. De forma a se obter condições de temperaturas de queima mais próximas das industriais, foram produzidas cinzas em outras duas temperaturas (400 e 800°C), no tempo 120 minutos, com e sem circulação de ar e com resfriamento rápido das cinzas. Em todas as queimas foi utilizada uma taxa de aquecimento de 100°C/min, de forma a se maximizar a produção em laboratório.

As diversas condições estudadas são descritas e identificadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Condições de queima.

Identificação da amostra	Temperatura (°C)	Tempo de queima (min)	Tipo de resfriamento	Circulação de ar
400/120/R/N	400	120	Rápido	Não
400/120/R/S	400	120	Rápido	Sim
600/120/L/N	600	120	Lento	Não
600/120/L/S	600	120	Lento	Sim
600/120/R/N	600	120	Rápido	Não
600/120/R/S	600	120	Rápido	Sim
600/180/L/N	600	180	Lento	Não
600/180/L/S	600	180	Lento	Sim
600/180/R/N	600	180	Rápido	Não
600/180/R/S	600	180	Rápido	Sim
600/240/L/N	600	240	Lento	Não
600/240/L/S	600	240	Lento	Sim
600/240/R/N	600	240	Rápido	Não
600/240/R/S	600	240	Rápido	Sim
800/120/R/N	800	120	Rápido	Não
800/120/R/S	800	120	Rápido	Sim

A eficiência do processo de queima foi avaliada por medidas de massa antes e após a queima.

Em função da análise visual e de alguns ensaios de caracterização das cinzas, optou-se por estudar a influência da lavagem cuidadosa do bagaço sobre as características da cinza.

4.2.3. Beneficiamento mecânico das cinzas residuais

Uma fração das cinzas residuais foi moída em moinho de bolas durante 12 horas. A panela de moagem possui as dimensões de 350mm de diâmetro e 370mm de comprimento e volume 24,39dm³. Com capacidade de moagem de 12dm³. As especificações das bolas do moinho encontram-se na Tabela 4.4. A Figura 4.12 mostra as bolas de alumina sinterizada do moinho de bolas.

Tabela 4.4 - Especificações das bolas do moinho.

Diâmetro das bolas de alumina	Quantidade	Massa (kg)
25mm	511	10,54
50mm	42	8,30
TOTAL (kg)	553	18,84



Figura 4.12 - Bolas de alumina sinterizada do moinho.

4.2.4. Caracterização das cinzas

A análise da macro e da microestrutura das cinzas, tanto das produzidas em laboratório quanto na Usina Caeté, foi realizada por análise visual e microscopia de varredura. O grau de cristalinidade foi avaliado qualitativamente por difração de

raios-X. Os constituintes de algumas das cinzas foram determinados por fluorescência de raios-X. A análise química qualitativa foi realizada por difração de elétrons espalhados (EDS). A reatividade das cinzas foi avaliada indiretamente pela condutividade elétrica em solução saturada de hidróxido de cálcio, pelo ensaio de perda ao fogo e de granulometria. No caso das cinzas residuais, os efeitos da adição também foram estudados pelo ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento.

A macroestrutura das cinzas foi determinada por análise visual cujas imagens foram registradas com uma máquina fotográfica HP Photosmart M637, com zoom ótico de 3x, lentes 5.9mm - 17.7mm e resolução de 7.2 megapixels, e auxílio de um tripé. A máquina fotográfica foi configurada para a melhor qualidade de imagem e flash luminoso automático.

A microestrutura das cinzas foi estudada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS), para determinação da composição química qualitativa. Nesta análise, foi utilizado o equipamento da marca: FEI, modelo: Quanta 200F, tipo do canhão: FEG (Figura 4.13). Para realização da microscopia, as amostras tal como foram produzidas, foram colocadas sobre uma fita de carbono dupla face colada sobre um porta-amostra, com auxílio de um bastonete de madeira. Durante a obtenção das imagens, o MEV operou com a câmera de amostra em regime de baixo vácuo, um dos motivos pelo qual as amostras não necessitaram de metalização.



Figura 4.13 - Microscópio eletrônico de varredura.

A difração foi realizada em um Difratorômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromado de grafita; foram realizadas varreduras com velocidade angular de $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 4° até $90^\circ 2\theta$. Na Figura 4.14 é apresentado o aparelho utilizado.



Figura 4.14 - Difratorômetro de raios-X.

Para determinação da composição química foi empregada análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X, com aproximadamente 10g de amostra. Primeiro foi feita o ensaio de perda ao fogo a 1.000°C . Depois a amostra foi estufada a 110°C durante o tempo de uma hora. Foi utilizada uma balança analítica previamente tarada, e foi pesado o cadinho limpo e seco, sendo registrado o peso do cadinho vazio. Foi acrescentado ao cadinho de 1,5 a 2 gramas da amostra estufada, pesado e registrado novamente o peso. O cadinho com a amostra foi colocado em mufla pré-aquecida. Quando a mufla atingiu a temperatura de $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ a amostra foi calcinada por um período de 1 hora. Retirou-se o cadinho da mufla e o mesmo foi colocado sobre uma placa refratária até perder a incandescência. Em seguida o cadinho foi colocado no dessecador que ficou tampado até o cadinho e amostra atingirem a temperatura ambiente. Após esse processo foi registrado o peso final. Para o método de análise foi pesado 0,5000g de amostra e foi transferido para o cadinho de platina contendo tetraborato de lítio até à homogeneização da amostra com o fundente e foi colocado os cadinhos na máquina de fusão. Após a fusão as pastilhas formadas foram encaminhadas para leitura no espectrômetro de raios-x utilizando curva de calibração preparada com matriz semelhante à amostra.

A distribuição granulométrica das cinzas foi realizada utilizando-se um granulômetro a laser, marca Cilas, modelo 1064. Na Figura 4.15 é possível ver o equipamento em que foram realizadas as análises. Para a realização da granulometria, foi utilizada água como meio líquido, sem o uso de dispersante. Com os dispositivos de agitação mecânica e ultrassom ligados, a válvula peristáltica foi aberta e as cinzas foram lançadas na cuba de amostra cuidadosamente até a obtenção de obscuração entre 5 e 10%. Após esse procedimento, foi iniciada a análise granulométrica.



Figura 4.15 - Granulômetro a laser.

O ensaio de perda ao fogo foi realizado com base nos procedimentos prescritos na NBR 5743 (ABNT, 1989). Foi utilizada a mesma mufla utilizada nas queimas do bagaço, balança e cadinho de porcelana, conforme Figura 4.16.



Figura 4.16 - Ensaio de perda ao fogo.

Para a avaliação da reatividade das cinzas com o hidróxido de cálcio (pozolanicidade), foi utilizado o método descrito por Luxan *et al.*, (1989). O equipamento utilizado foi um medidor de condutividade em soluções aquosas, da marca Digimed (Figura 4.17).



Figura 4.17 - Condutímetro medindo condutividade e temperatura da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

A atividade pozolânica das cinzas residuais: fina *in natura*, grossa *in natura*, fina moída e grossa moída também foi avaliada pelo ensaio denominado índice de atividade pozolânica com cimento – IAP, conforme NBR 5752 (ABNT, 1992). Para o ensaio foi necessário determinar a massa específica dos materiais (cinzas, cimento) de acordo com a NBR NM 23 (ABNT, 2000) que foi realizada pelo método *Le Chatelier* de acordo com a Tabela 4.5. A quantidade de materiais utilizados no ensaio está descrita na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Dados do ensaio de massa específica dos materiais utilizados.

Materiais	Massa utilizada	Volume deslocado (ml)	Massa específica (g/cm³)
Cimento	60	19	3,158
Cinza fina <i>in natura</i>	40	25,5	1,569
Cinza grossa <i>in natura</i>	15	27	0,556
Cinza fina moída	55	24,5	2,245
Cinza grossa moída	50	30	1,667

Tabela 4.6 - Proporção de materiais utilizados para confecção de corpos-de-prova com as cinzas *in natura* e moídas para a determinação do ensaio de IAP.

Quantidade utilizada em gramas (g)					
Materiais	Cinza fina <i>in natura</i>	Cinza grossa <i>in natura</i>	Cinza fina moída	Cinza grossa moída	Referência
Cimento	405,6	405,6	405,6	405,6	624
Cinza	108,5	38,45	155,26	115,29	0
Água	312	312	312	312	312
Areia IPT #16	468	468	468	468	468
Areia IPT #30	468	468	468	468	468
Areia IPT #50	468	468	468	468	468
Areia IPT #100	468	468	468	468	468

Apesar da demanda de água, para a trabalhabilidade requerida pela norma NBR 5752 (ABNT, 1992) ser obtida pelo o espalhamento de 225 +/- 5mm, optou-se por fixar a relação água cimento em 0,48, tomando como base a quantidade de cimento inicial do traço de referência (0% de cinzas). A quantidade de cinzas para substituição do cimento foi calculada em volume dividindo-se a massa específica da cinza pela massa específica do cimento Portland e multiplicada pela massa do cimento retirada referente ao percentual de substituição. A quantidade de cimento e de areia utilizada na composição do traço com 0% de cinzas (referência) foi obtida na NBR 7215 (ABNT, 1996) para a determinação da resistência à compressão do cimento Portland. Foram utilizadas areias normalizadas produzidas e comercializadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Universidade de São Paulo (USP) de acordo com a NBR 7214 (ABNT, 1982).

A argamassa foi preparada por meio de um misturador mecânico e compactada manualmente em um molde, por um procedimento normalizado. A moldagem dos corpos-de-prova foi feita imediatamente após o amassamento. A colocação da argamassa na forma foi feita com o auxílio da espátula, em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com o soquete normal, homogeneamente distribuído.

Os corpos-de-prova foram desmoldados 24 horas após sua confecção e submetidos à cura até a data de ruptura.

5. RESULTADOS e DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados em quatro blocos: dados referentes à obtenção das cinzas em laboratório, resultados de caracterização das diferentes cinzas obtidas em laboratório, caracterização das cinzas residuais e avaliação da pozolanicidade das cinzas de laboratório e industriais.

5.1. Obtenção das cinzas em laboratório

5.1.1. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

A composição química média, obtida por fluorescência de raios-X, e o ensaio de perda ao fogo (PF) do bagaço de cana-de-açúcar utilizado nas queimas estudadas são apresentados na Tabela 5.1

Tabela 5.1 - Composição química das amostras de bagaço de cana.

Amostras	Compostos (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PF
Bagaço de cana	4,36	<0,1	0,67	0,26	<0,1	0,02	0,047	<0,1	0,2	<0,01	94,34

De acordo com a literatura, o bagaço úmido tem em média 50% de umidade, cerca de 48% de fibras lignocelulósicas e de 2% a 3% de sólidos solúveis (CORTEZ *et al.*, 1992; FIESP/CIESP, 2001; KAWABATA, 2008). Sua composição é de aproximadamente 50% de celulose (C₅H₁₀O₅), 20% de hemicelulose (C₅H₈O₄) e 30% de lignina (C₇H₁₀O₃) (QUINTERO-RAMIREZ, 2010). De acordo com Cordeiro (2006), o bagaço também conteria sílica. Confrontando estas informações com os dados da tabela acima, pode-se afirmar que o bagaço estudado apresenta em torno de 94% de celulose, hemicelulose e lignina e 4% de sílica.

Na Figura 5.1 é apresentada a macroestrutura do bagaço de cana-de-açúcar obtida sem aumento. Observa-se que o bagaço é constituído por um conjunto de fibras delgadas de diferentes espessuras e comprimentos.



Figura 5.1 – Macroestrutura do bagaço de cana-de-açúcar .

As imagens do bagaço obtidas por MEV são apresentadas na Figura 5.2. Essas imagens indicam que o bagaço é constituído por fibras e apresenta superfície irregular porosa.

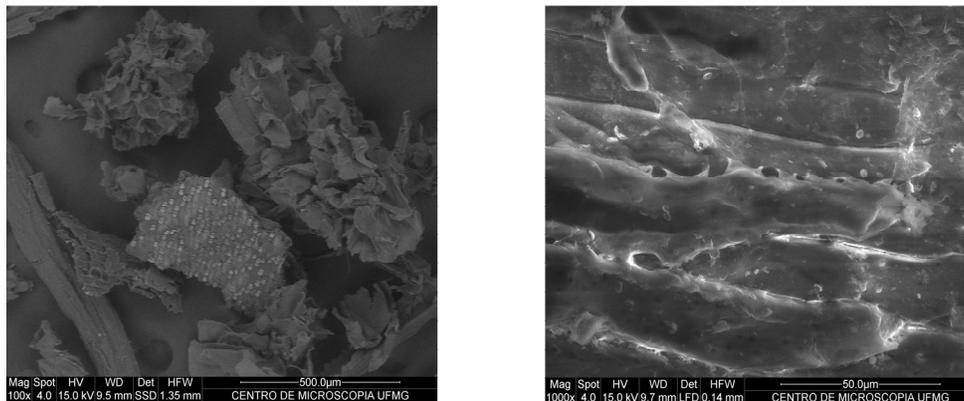


Figura 5.2 – Microestruturas do bagaço de cana-de-açúcar obtidas no MEV.

5.1.2. Determinação do ponto de combustão

No ensaio para determinação do ponto de fusão, detectou-se visualmente, durante o aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar, uma mudança de coloração significativa do material (de amarelo para preto) na temperatura de 281,7°C. Isto sugeriria que nessa temperatura se inicia o processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar.

5.1.3. Análise térmica por TGA e DTA

Na Figura 5.3 podem ser visualizadas as curvas obtidas da DTA e TGA da amostra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e seca em estufa.

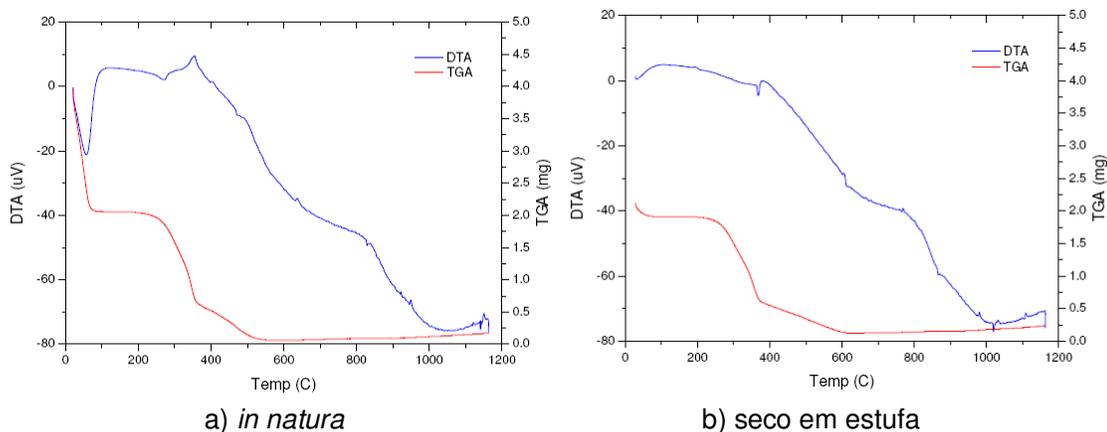


Figura 5.3 - Curvas resultantes das análises térmicas DTA e TGA do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).

A magnitude dos efeitos registrados nos resultados acima não pode ser analisada comparativamente, uma vez que nos ensaios foram utilizadas massas diferentes (4mg de bagaço *in natura* e 2mg de bagaço seco), devido a limitações do equipamento. Analisando as curvas, percebe-se que inicialmente há absorção de energia e perda de massa. Isto é mais evidente na análise do bagaço *in natura*. Tais resultados provavelmente estão relacionados com a perda de umidade, significando que a secagem em estufa do bagaço *in natura* não foi suficiente para retirar toda a água. Observa-se que a perda de água ocorre até aproximadamente 100°C. De 100 a 250°C não se observa perda de massa. Em ambos os materiais analisados, em torno da temperatura de 400°C, a DTA permite identificar um pico endotérmico seguido de um pico exotérmico. No mesmo intervalo, percebe-se uma variação na taxa de perda de massa pela TG, provavelmente ocasionada pela perda de carbono. Esses dois dados sugerem que o pico endotérmico corresponde ao consumo de energia para a ignição do material mais volátil e o pico exotérmico seguinte representa a energia liberada durante a combustão do bagaço com liberação de carbono (PAULA, 2006). Cabe ressaltar que nesse caso, não ocorre combustão e sim pirólise e o valor encontrado no ensaio do ponto de fusão é menor, pois a atmosfera utilizada no TGA/DTA é de nitrogênio.

Próximo da temperatura de 600°C ocorre um pico. De acordo com a literatura os picos endotérmicos podem ser associados às reações de fusão como também às reações de decomposição ou dissociação, enquanto picos exotérmicos são associados a mudanças da cristalinidade da fase (ARAÚJO, 1998). Lembrando que a temperatura de 573° C corresponde à mudança de quartzo α para o quartzo β (DEER et al., 1992), os resultados poderiam indicar que próximo a 600°C, a sílica não cristalina se torna cristalina (quartzo α) e em seguida se transforma em quartzo β . Próximo da temperatura de 800°C ocorre outro pico que pode ser a transformação do quartzo β na tridimita β e em cristobalita. De acordo com a literatura, deveria ocorrer apenas a tridimita β (DEER et al., 1992), mas pela difração de raios-X detectou-se a presença de cristobalita a 800°C.

Os resultados obtidos na análise térmica e os dados relatados na literatura (COOK, 1986; SUGITA *et al.*, 1994; MOAYAD *et al.*, 1984; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007; PAYÁ *et al.*, 2002; NEDHI *et al.*, 2003; PAULA, 2006; CORDEIRO, 2006; FRÍAS *et al.*, 2007;) indicam que a queima em torno de 600°C seria a mais adequada para a obtenção de sílica amorfa, apesar da indústria utilizar temperaturas que variam de 400 a 800°C.

5.1.4. Perda de massa no processo de queima do bagaço

A eficiência dos diferentes processos de queima a 600°C em laboratório, descrita em termos de perda de massa, é apresentada na Figura 5.4. Constata-se que o tempo de queima, o tipo de resfriamento e a circulação de ar influenciam pouco na massa resultante do processo de queima. Os dados indicam, de modo geral, que as queimas realizadas foram eficientes quanto à perda de material volátil. Observa-se uma perda de massa menor nas queimas realizadas sem circulação de ar nos tempos de 120 e 180 minutos e com resfriamento rápido.

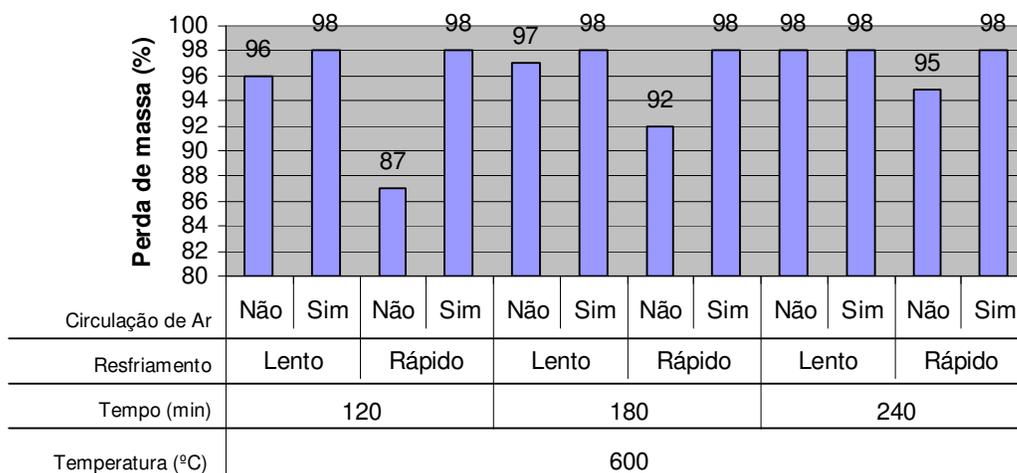


Figura 5.4 - Perda de massa durante a queima do bagaço de cana-de-açúcar à temperatura de 600 °C.

Em termos de eliminação de matéria volátil, a queima a 600 °C por 120 minutos na presença de ar seria a mais eficiente, tanto no resfriamento rápido como no lento. Em função desses dados e visando o estudo de temperaturas e tempos de resfriamento mais próximos aos reais, foram realizadas as queimas a 400 e 800 °C, com e sem circulação de ar, resfriamento rápido e tempo de 120 minutos, cujos resultados são apresentados juntamente com os obtidos a 600 °C na Figura 5.5.

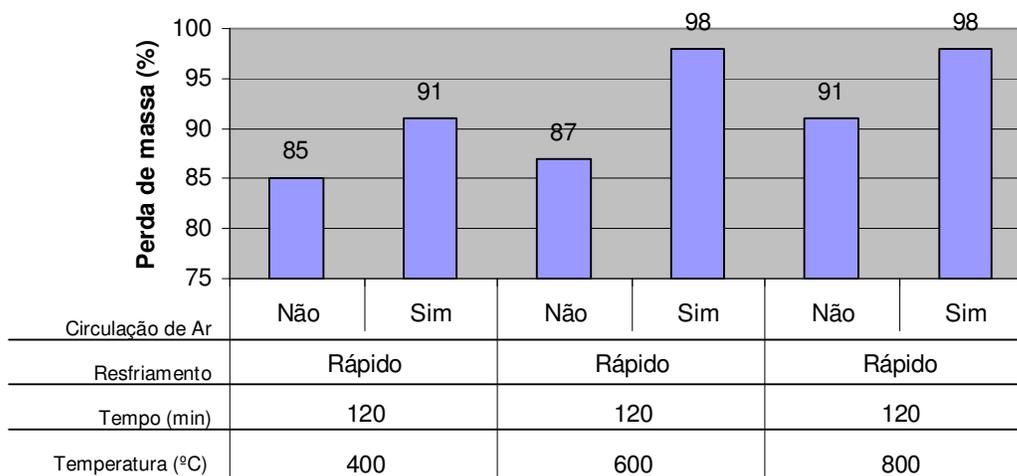


Figura 5.5 - Perda de massa durante a queima do bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C.

Os resultados indicam que, em termos de eliminação de matéria volátil, as queimas a 600 e 800 °C, no tempo de 120 minutos, resfriamento rápido e com presença de ar, são mais eficiente.

5.2. Caracterização das cinzas em laboratório

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das cinzas obtidas em laboratório.

5.2.1. Composição química

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados da análise química por fluorescência de raios-X de cinzas obtidas nas diferentes condições de queima. Também é apresentado o valor do somatório de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), que é um dos índices necessários para classificação dos materiais pozolânicos segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992). Inicialmente, foi determinada a composição química das cinzas (600/120/R/S e 600/120/L/S), produzidas a 600 °C, tempo de queima de 120 minutos, com circulação de ar, com resfriamento rápido e lento. A comparação da composição química dessas cinzas indica que a velocidade de resfriamento não afeta de forma significativa a composição química. Estes resultados são coerentes com a análise de perda de massa (%) na queima apresentada no item 5.1.4. Dessa forma, optou-se por realizar a análise química apenas das amostras obtidas com resfriamento rápido, tempo de queima de 120 minutos, com e sem circulação de ar nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C, uma vez que a obtenção das massas de cinzas necessárias para realizar o ensaio é muito difícil.

Tabela 5.2 – Composição química das cinzas de laboratório.

Constituintes (%)	Condições de Queima						
	400/120/R/N	400/120/R/S	600/120/R/N	600/120/R/S	600/120/L/S	800/120/R/N	800/120/R/S
SiO ₂	7,79	44,20	20,00	71,80	67,90	15,00	74,47
Al ₂ O ₃	0,37	2,66	1,53	4,85	4,93	0,70	4,43
Fe ₂ O ₃	0,47	2,95	2,35	5,80	5,15	5,42	6,78
CaO	0,42	1,98	0,61	3,38	3,46	0,59	3,24
MgO	<0,10	0,76	<0,10	1,46	1,28	<0,10	1,27
TiO ₂	0,06	0,32	0,18	0,51	0,50	0,19	0,51
P ₂ O ₅	0,23	1,07	0,30	1,86	1,98	0,29	1,56
Na ₂ O	<0,10	<0,10	<0,10	0,16	0,11	<0,10	0,20
K ₂ O	0,97	4,27	1,23	6,91	7,12	1,22	5,67
MnO	0,02	0,09	0,02	0,13	0,12	0,04	0,13
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	8,63	49,81	23,88	82,45	77,98	21,12	85,68

O teor de álcalis, caracterizado pela presença de Na₂O, de todas as cinzas analisadas se enquadram no requerido para materiais pozolânicos segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992).

Verifica-se que o teor de sílica aumenta em todas as cinzas estudadas quando se utiliza circulação de ar. A análise da somatória de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ mostra que maiores valores são obtidos com a circulação de ar, se considerada uma mesma temperatura, tempo e tipo de resfriamento. Constata-se que as cinzas obtidas à temperatura de 600°C apresentam uma somatória de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ significativamente superior à das cinzas obtidas a 400°C. No entanto, para as cinzas de 600 e 800°C os valores de SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ são muito próximos.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992), as cinzas queimadas a 600°C, com circulação de ar e resfriamentos rápido ou lento (600/120/R/S e 600/120/L/S), e as cinzas queimadas a 800°C com circulação de ar (800/120/R/S), atendem condições da norma.

5.2.2. Perda ao fogo

Os resultados dos ensaios de perda ao fogo das cinzas obtidas em laboratório estão apresentados na Tabela 5.3 e graficamente na Figura 5.6.

Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios de perda ao fogo das cinzas produzidas em laboratório.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resfriamento	Circulação de ar	Perda (%)
400	120	Rápido	não	90,0
400	120	Rápido	sim	53,0
600	120	Lento	não	62,0
600	120	Lento	sim	4,0
600	120	Rápido	não	72,0
600	120	Rápido	sim	6,0
600	180	Lento	não	58,0
600	180	Lento	sim	5,0
600	180	Rápido	não	67,0
600	180	Rápido	sim	3,0
600	240	Lento	não	19,0
600	240	Lento	sim	3,0
600	240	Rápido	não	52,0
600	240	Rápido	sim	4,2
800	120	Rápido	não	59,0
800	120	Rápido	sim	14,0

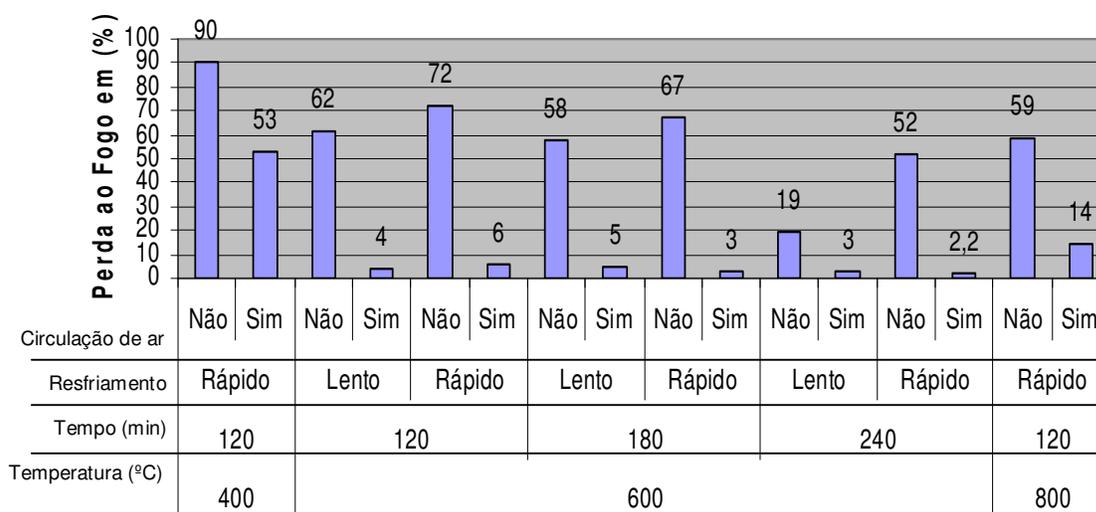


Figura 5.6 – Ensaio de perda ao fogo das cinzas obtidas em laboratório.

É de se esperar que temperaturas mais elevadas de queima, resfriamentos lentos com a presença de ar, produzam cinzas com menor teor de material volátil, ou seja, que essas cinzas apresentem menores porcentagens de perda ao fogo. A influência da presença de ar é claramente observada nos dados acima: a presença de ar está associada a um abaixamento drástico da perda ao fogo. A influência do resfriamento também pode ser constatada na temperatura de 600°C: maior tempo de permanência no forno está associado a uma menor perda ao fogo. A influência da temperatura não fica clara, na medida em que a perda a 800°C com ar circulante é maior que a 600°C; isso poderia estar relacionado a uma imprecisão experimental, devendo ser repetido. Porém, o ensaio não foi repetido por falta de material. No entanto, os dados mostram que a perda ao fogo das cinzas obtidas a 600° e 800° C são significativamente inferiores as de 400°C.

Considerando que a perda ao fogo esta relacionada à perda de materiais voláteis e de carbono livre, pode-se pensar que a queima a 400°C não foi suficiente para eliminar toda matéria volátil e que a queima a temperaturas mais elevadas 600 e 800°C eliminou maior quantidade de matéria orgânica do que a da temperatura de 400°C. Indícios confirmados pela análise por EDS.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992) os materiais pozolânicos podem ter uma perda ao fogo no máximo de 10%. Independentemente do tipo de resfriamento e do tempo de queima, apenas as cinzas queimadas a temperatura de 600°C na presença de ar circulante obtiveram uma perda ao fogo dentro dos padrões estabelecidos pela norma.

5.2.3. Granulometria

Os resultados da análise granulométrica das cinzas avaliadas por granulômetro a laser são apresentados resumidamente na Tabela 5.4. Nesta tabela são apresentados 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 obtidos pela granulometria a laser para os diversos tipos de cinzas obtidas em laboratório.

Tabela 5.4 – Diâmetro médio e diâmetro por percentual passante obtidos pela granulometria a laser para os diversos tipos de cinzas obtidas em laboratório.

Amostras	Diâmetro (μm)			
	10% (d10)	50% (d50)	90% (d90)	médio
400/120/R/N	9,33	51,11	360,57	115,94
400/120/R/S	10,12	39,56	91,11	45,94
600/120/L/N	15,49	53,95	343,13	99,52
600/120/L/S	4,78	21,71	69,09	32,94
600/120/R/N	12,39	36,56	79,98	42,37
600/120/R/S	4,04	16,96	49,87	23,07
600/180/L/N	12,29	41,91	90,13	47,46
600/180/L/S	4,09	16,37	48,61	22,36
600/180/R/N	22,67	83,39	421,57	174,09
600/180/R/S	4,18	16,26	48,29	22,19
600/240/L/N	4,37	16,29	48,74	22,39
600/240/L/S	4,33	16,92	49,18	22,85
600/240/R/N	23,45	84,45	408,42	168,63
600/240/R/S	4,42	16,84	48,45	22,92
800/120/R/N	15,38	42,36	87,48	47,77
800/120/R/S	4,5	35,34	209,34	70,34

Com os dados da granulometria a laser é possível determinar as frações de material passante na peneira 45 μm , que são apresentados graficamente na Figura 5.7.

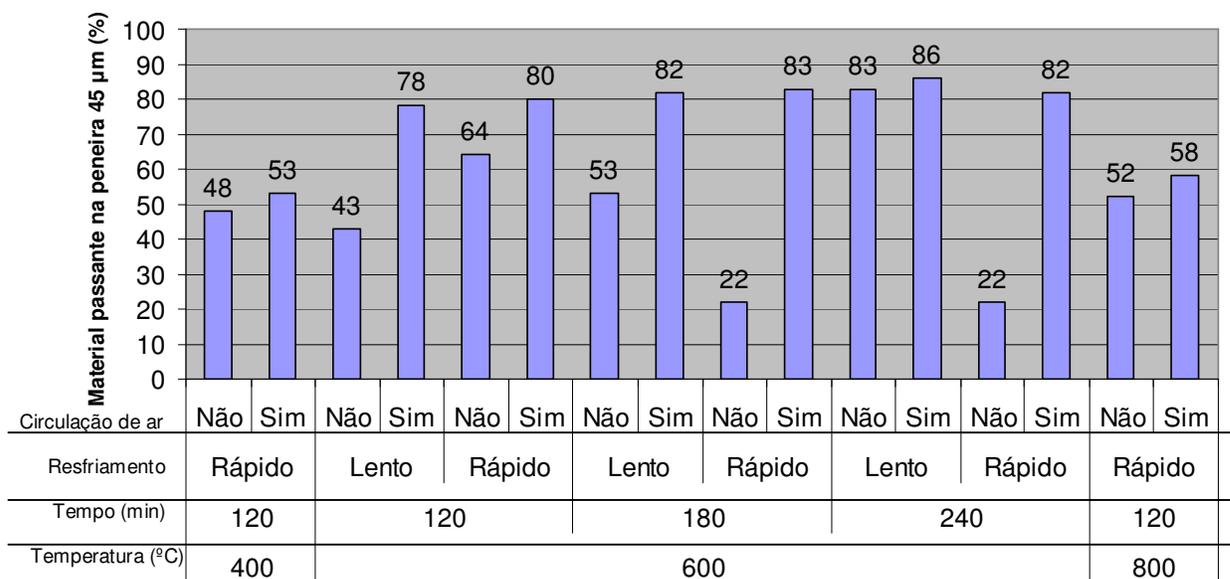


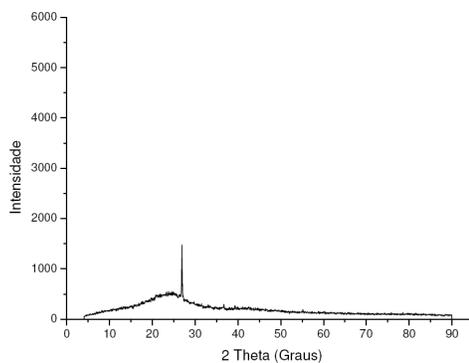
Figura 5.7 - Material passante na peneira 45 μm .

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992), um material pozolânico apresenta, no mínimo, 66 % de material passante na peneira 45 μm . Neste contexto, apenas as

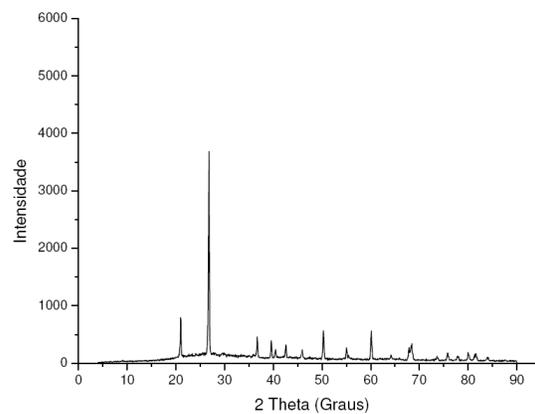
cinzas queimadas a 600°C apresentaram granulometria adequada. Analisando a temperatura de 600° C sem circulação de ar, apenas o resfriamento lento com tempo de queima de 240 minutos apresentou granulometria adequada. Entretanto na queima com circulação de ar, todas as condições a 600°C apresentaram granulometria ideal de acordo com a norma.

5.2.4. Difração de raios-X

Da Figura 5.8 até a Figura 5.12 são apresentados os diagramas de difração obtidos para as diferentes cinzas.

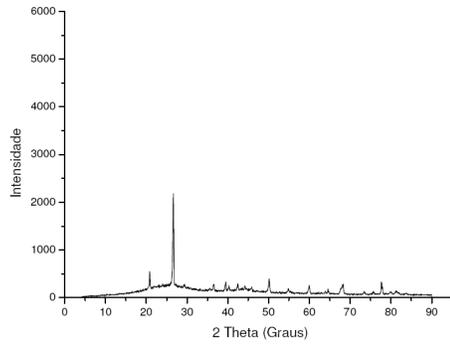


(a)
Temperatura = 400 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Sem circulação de ar forçada

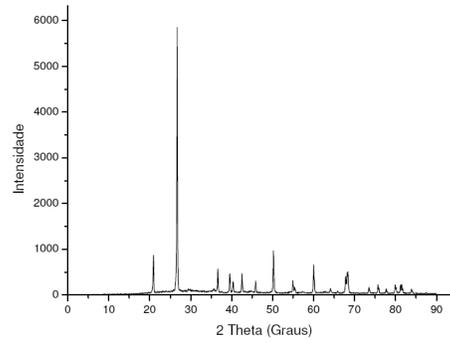


(b)
Temperatura = 400 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Com circulação de ar forçada

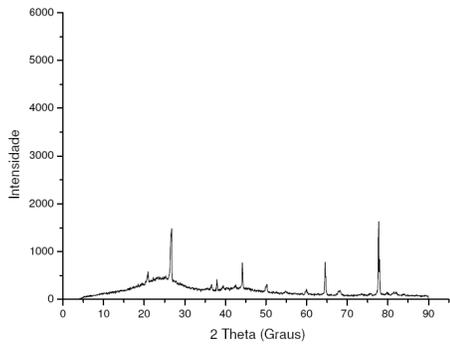
Figura 5.8 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 400°C e tempo de queima de 120 minutos.



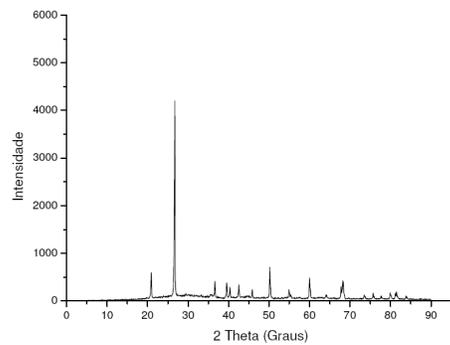
(a)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento lento
 Sem circulação de ar forçada



(b)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento lento
 Com circulação de ar forçada

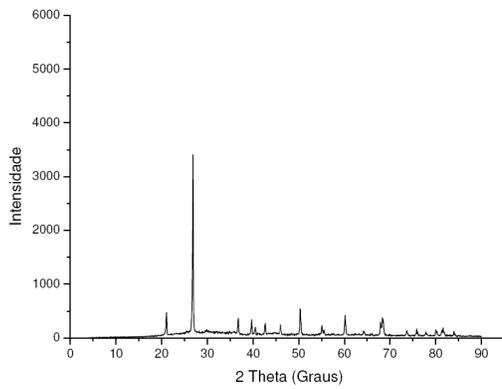


(c)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada

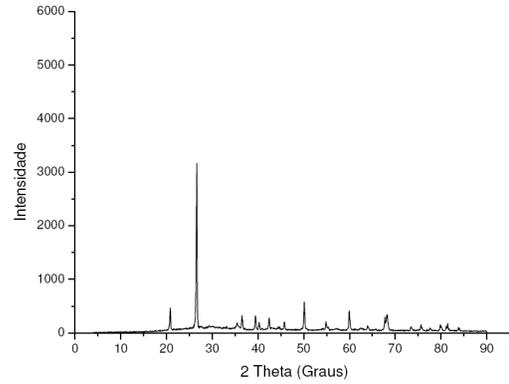


(d)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

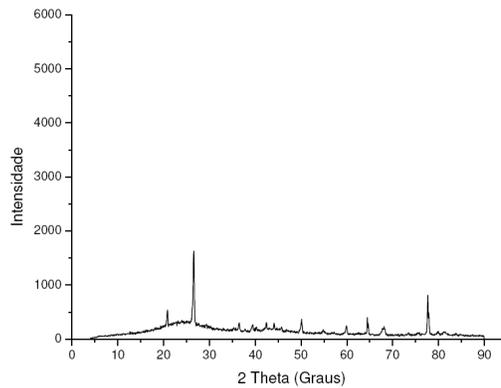
Figura 5.9 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 120 minutos.



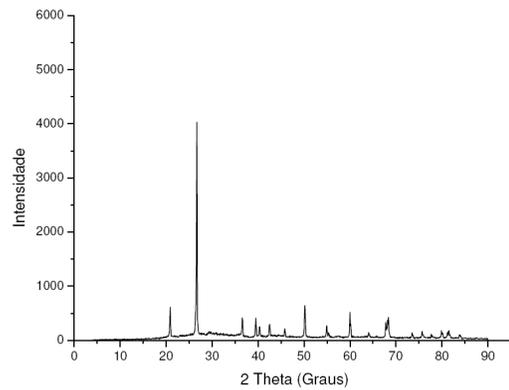
(a)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento lento
 Sem circulação de ar forçada



(b)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento lento
 Com circulação de ar forçada

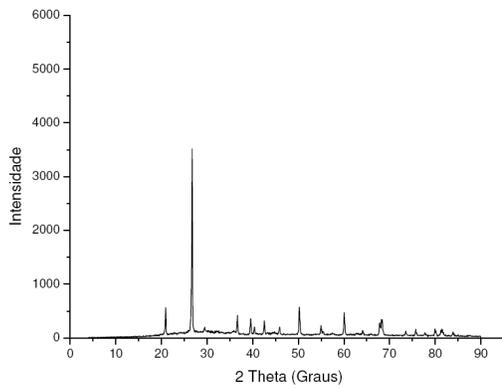


(c)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada

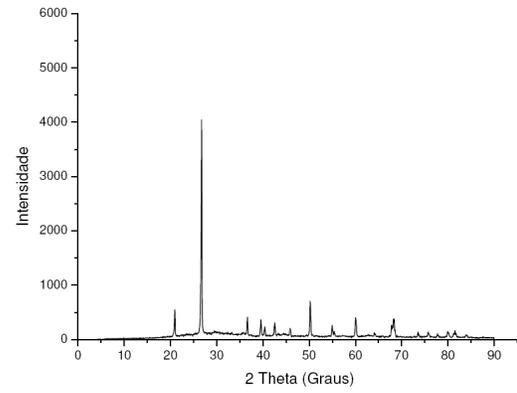


(d)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

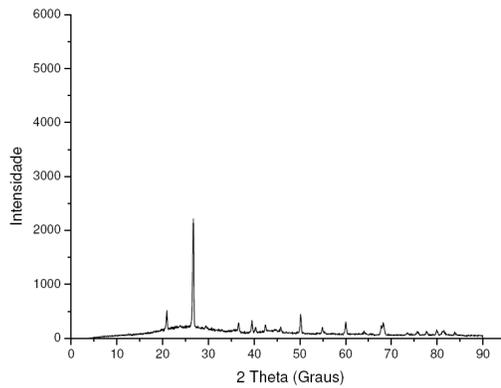
Figura 5.10 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 180 minutos.



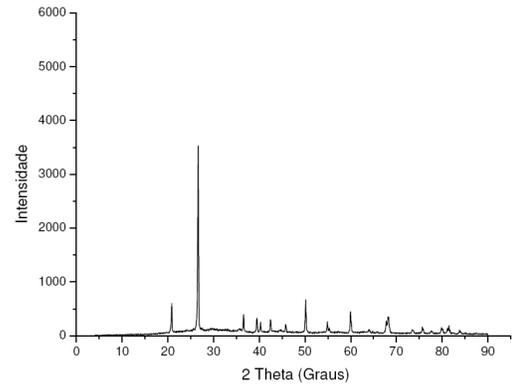
(a)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 240 minutos
 Resfriamento lento
 Sem circulação de ar forçada



(b)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 240 minutos
 Resfriamento lento
 Com circulação de ar forçada

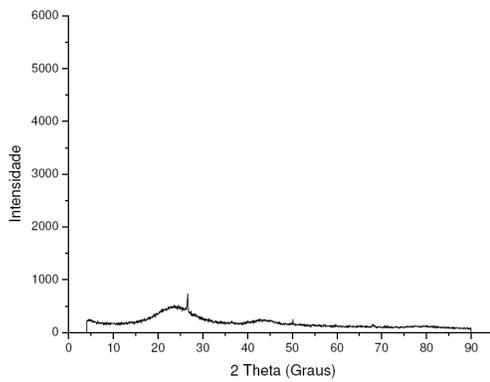


(c)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 240 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada

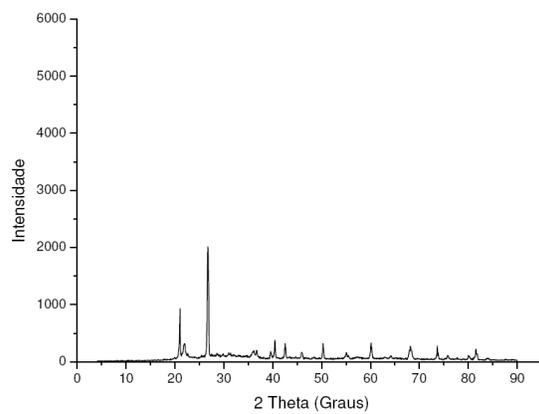


(d)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 240 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

Figura 5.11 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 240 minutos.



(c)
 Temperatura = 800 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada



(d)
 Temperatura = 800 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

Figura 5.12 - Difração das cinzas obtidas com temperatura de queima de 800 °C e tempo de queima de 120 minutos.

A análise das figuras apresentadas anteriormente foi realizada de forma qualitativa, estas figuras mostram que as únicas cinzas com estrutura evidentemente amorfas (difratograma difuso) qualitativamente são as cinzas obtidas a 400 e 800 °C, tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido e sem circulação de ar. O fato das cinzas obtidas a 400 °C com circulação de ar se apresentarem cristalinas são um indício de que a amorficidade observada nas amostras de 400 °C sem circulação de ar estaria relacionada à presença de material orgânico não eliminado na queima e não a presença de sílica amorfa. O mesmo poderia ocorrer com a queima a 800 °C sem circulação de ar. No entanto, tal lógica não se aplica se consideramos a temperaturas de 600 °C sem circulação de ar, na qual todas as cinzas apresentam-se cristalinas independente da presença ou não de circulação de ar. É válido ressaltar que para uma análise mais apurada é necessário a utilização de métodos semi-quantitativos ou quantitativos.

Na tentativa de se comprovar os dados acima, e baseado no fato de que o bagaço apresenta grande teor de contaminação de quartzo proveniente da areia do solo, foram produzidas cinzas a partir de bagaço de cana-de-açúcar cuidadosamente lavado e queimado nas temperaturas de 600 °C, tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido e sem circulação de ar.

5.2.5. Caracterização das cinzas provenientes do bagaço lavado

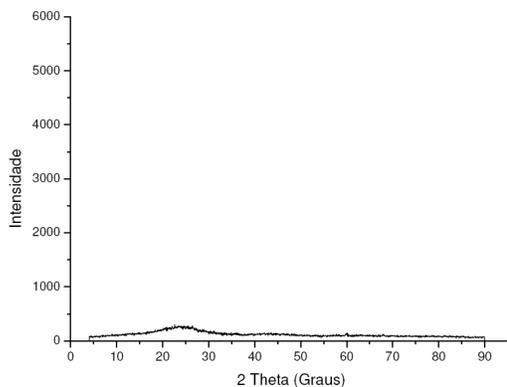
Na Tabela 5.5 é apresentada a composição química média e o ensaio de perda ao fogo (PF) das cinzas obtidas da queima do bagaço lavado e não lavado (600 °C /120 minutos / resfriamento rápido / sem circulação de ar) por fluorescência de raios-X.

Os dados mostram que o teor de sílica no bagaço lavado é três vezes menor do que no bagaço não lavado. Acredita-se que essa diferença na composição química está diretamente relacionada com a contaminação de sílica proveniente do solo.

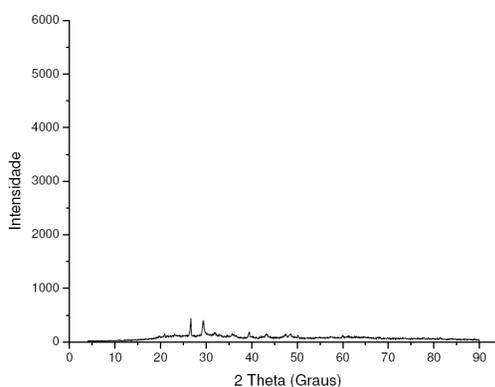
Tabela 5.5 – Composição química das cinzas obtidas de bagaço de cana-de-açúcar lavado e não lavado.

Amostras de cinzas	Compostos (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PF
600/120/R/N - Lavado	6,41	0,28	1,07	1,16	<0,1	0,06	0,151	<0,1	0,22	0,01	-
600/120/R/N	20	1,53	2,35	0,61	<0,1	0,18	0,3	<0,1	1,23	0,02	73,82

Nas Figura 5.13 e Figura 5.14 são apresentadas as difrações obtidas para as cinzas do bagaço lavado e não lavado nas mesmas condições de queima. Observa-se que as cinzas obtidas de amostras de bagaço lavado apresentam maior grau de amorficidade, o que indicaria que na temperatura de 600 °C, tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido, com e sem circulação de ar ainda existe sílica não cristalina. A maior cristalinidade das cinzas do bagaço lavado obtidas com circulação de ar poderia estar relacionada a uma maior eliminação de matéria orgânica.

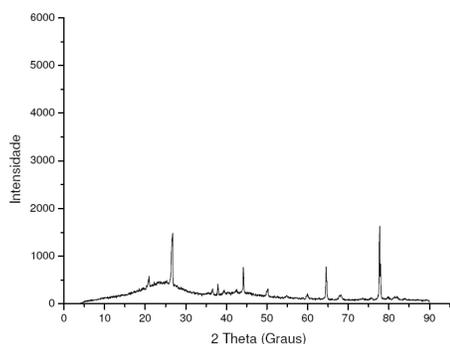


Lavado
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada

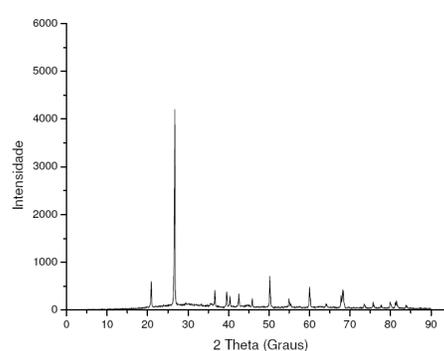


Lavado
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

Figura 5.13 - Difração das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar lavado.



Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada



Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

Figura 5.14 - Difração das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar não lavado.

Os teores de sílica amorfa presente nas cinzas de bagaço lavado sugerem que a pozolanicidade das cinzas é praticamente inexistente, seu efeito estaria relacionado ao aumento da compactidade.

5.2.6. Método Luxan

São apresentados na Tabela 5.6 os resultados obtidos no ensaio de condutividade para estimativa da pozolanicidade das cinzas de acordo com o método proposto por Luxan.

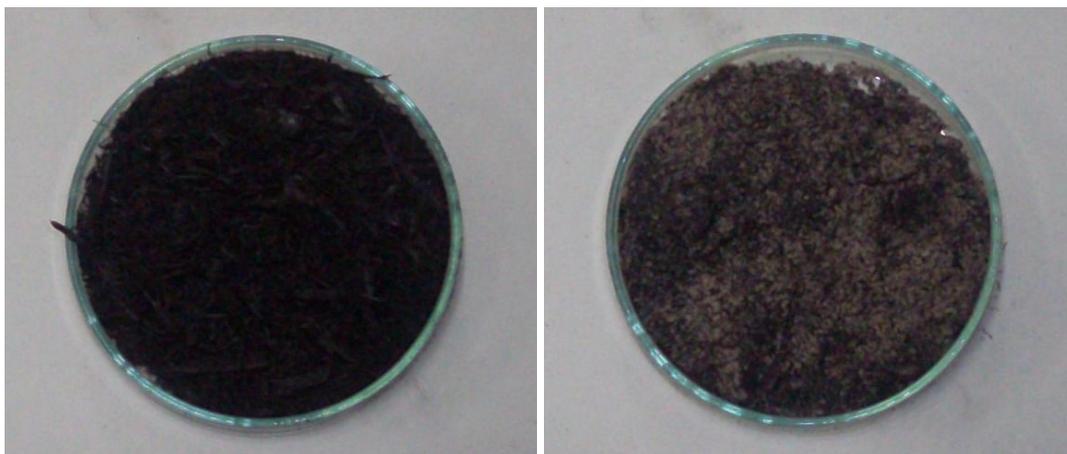
Tabela 5.6 – Condutividades das soluções saturadas de Ca(OH)₂ com e sem adição de cinzas obtidas em laboratório.

Amostras de cinzas				Condutividade mS/cm		
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resfriamento	Oxigenação	Inicial	Final	Resultado (Inicial - Final)
400	120	Rápido	não	7,208	2,121	5,087
400	120	Rápido	sim	7,394	4,835	2,559
600	120	Lento	não	7,218	3,903	3,315
600	180	Lento	não	7,19	6,428	0,762
600	240	Lento	não	7,014	3,896	3,118
600	120	Lento	sim	7,417	6,492	0,925
600	180	Lento	sim	7,08	5,401	1,679
600	240	Lento	sim	7,197	5,668	1,529
600	120	Rápido	não	7,166	4,519	2,647
600	180	Rápido	não	6,987	6,34	0,647
600	240	Rápido	não	7,238	6,374	0,864
600	120	Rápido	sim	7,578	6,567	1,011
600	180	Rápido	sim	7,353	6,159	1,194
600	240	Rápido	sim	7,242	6,789	0,453
800	120	Rápido	não	7,61	12,03	-4,42
800	120	Rápido	sim	7,117	7,188	-0,071

De acordo com o critério de Luxan, todas as cinzas queimadas à temperatura de 800°C não apresentam atividade pozolânica (< 0,4). Todas as outras podem ser classificadas com atividade pozolânica moderada (>0,4 e <1,2) e boa (> 1,2). Não foi possível fazer uma correlação mais específica entre os dados e os processos de queima (temperatura / tempo / circulação de ar / resfriamento).

5.2.7. Análise macroscópica

As macroestruturas das cinzas obtidas em laboratório são apresentadas na Figura 5.15 até a Figura 5.19. Na Figura 5.15 é possível observar as cinzas queimadas a 400°C: a cinza obtida sem a circulação de ar apresentou coloração escura com granulometria visualmente mais grosseira e predominantemente na forma de fibras. A cinza obtida com circulação de ar apresentou coloração mais clara com presença de partículas equiaxiais escuras de granulometria mais refinada.



(a)
Temperatura = 400 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento Rápido
Sem circulação de ar forçada

(b)
Temperatura = 400 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento Rápido
Com circulação de ar forçada

Figura 5.15 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 400 °C e tempo de queima de 120 minutos.

Pode observar que as cinzas queimadas a 600°C sem a circulação de ar (Figura 5.16 (a) e (c)) apresentam coloração escura com granulometria visualmente grosseira e em grande parte na forma de fibras. Entretanto as cinzas obtidas com circulação de ar (Figura 5.16 (b) e (d)) apresentaram coloração mais clara e a granulometria mais fina.



(a)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento lento
Sem circulação de ar forçada



(b)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento lento
Com circulação de ar forçada



(c)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Sem circulação de ar forçada



(d)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Com circulação de ar forçada

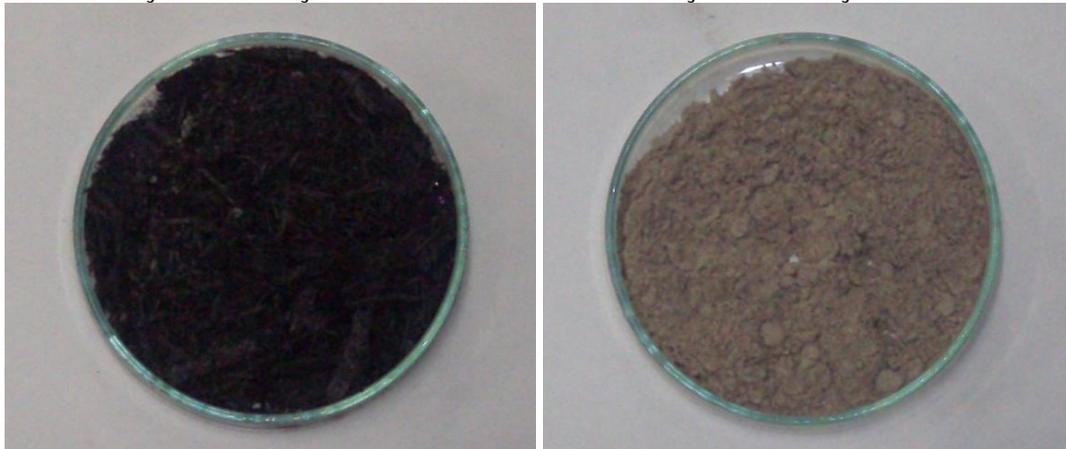
Figura 5.16 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 120 minutos.

As cinzas originadas da queima a 600°C obtida sem a circulação de ar (Figura 5.17 (a) e (c)) apresentam coloração escura com granulometria visualmente grosseira e em grande parte em forma de fibras. A cinza resfriada lentamente comparada com a cinza com resfriamento rápido (Figura 5.17 (a) e (c)) apresenta alguns pontos com colorações mais claras. Já as cinzas obtidas com circulação de ar apresentaram coloração clara e a granulometria mais fina (Figura 5.17 (b) e (d)).



(a)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento lento
 Sem circulação de ar forçada

(b)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento lento
 Com circulação de ar forçada



(c)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento rápido
 Sem circulação de ar forçada

(d)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 180 minutos
 Resfriamento rápido
 Com circulação de ar forçada

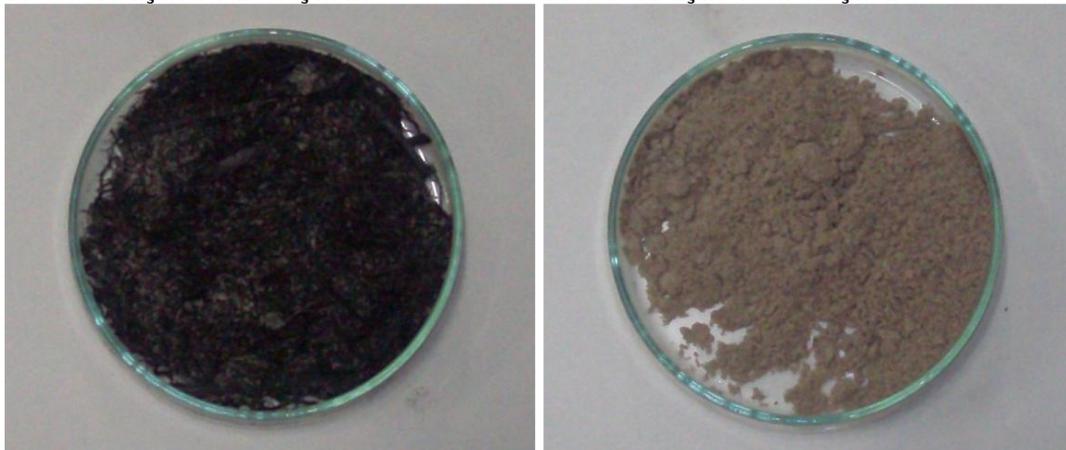
Figura 5.17 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 180 minutos.

Pode-se observar na Figura 5.18 que apenas as cinzas queimadas a 600°C, pelo tempo de 240 minutos, com resfriamento rápido e sem circulação de ar apresentam coloração escura e a granulometria mais grosseira visualmente.



(a)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 240 minutos
Resfriamento lento
Sem circulação de ar forçada

(b)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 240 minutos
Resfriamento lento
Com circulação de ar forçada

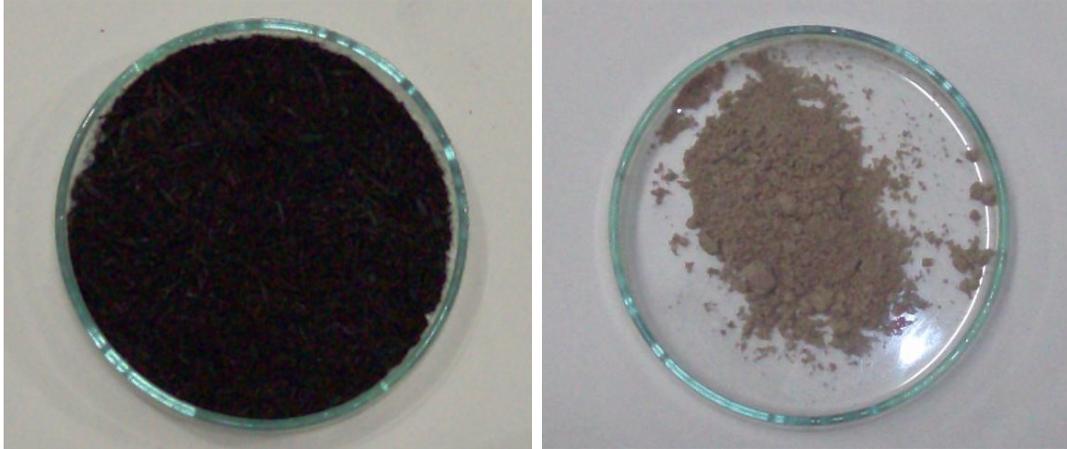


(c)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 240 minutos
Resfriamento rápido
Sem circulação de ar forçada

(d)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 240 minutos
Resfriamento rápido
Com circulação de ar forçada

Figura 5.18 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 240 minutos.

A análise visual das cinzas queimadas a 800°C (Figura 5.19) mostra, de forma similar à observada nas queimas a 400 e 600°C, que a circulação de ar aparentemente proporciona uma melhor combustão, produzindo uma cinza de cor mais clara e uma granulometria aparentemente mais homogênea.



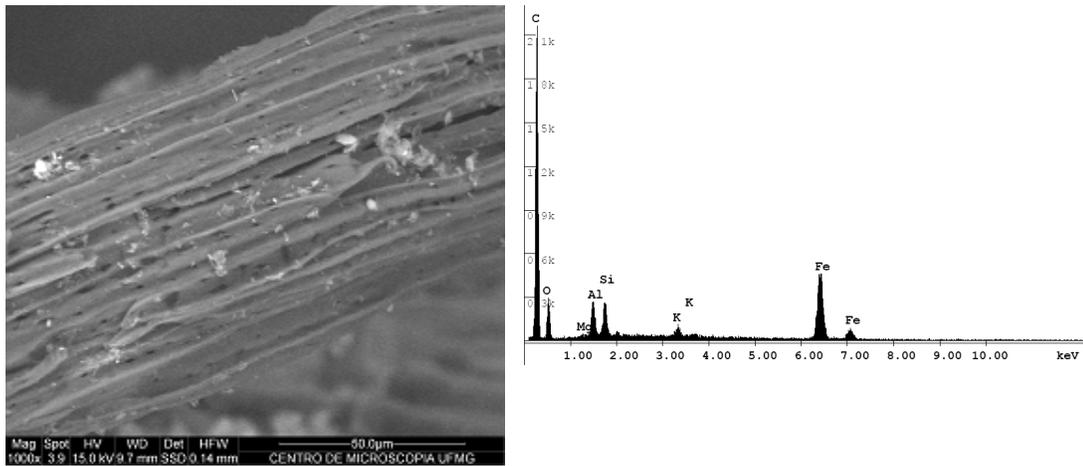
(a)
Temperatura = 800 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento Rápido
Sem circulação de ar forçada

(b)
Temperatura = 800 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento Rápido
Com circulação de ar forçada

Figura 5.19 - Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 800 °C e tempo de queima de 120 minutos.

5.2.8. Análise microscópica - MEV / EDS

As imagens das cinzas obtidas por microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo, assim como a composição química qualitativa fornecida por EDS de algumas das amostras podem ser visualizadas da Figura 5.20 até a Figura 5.25.



Temperatura = 400 °C

Tempo de queima = 120 minutos

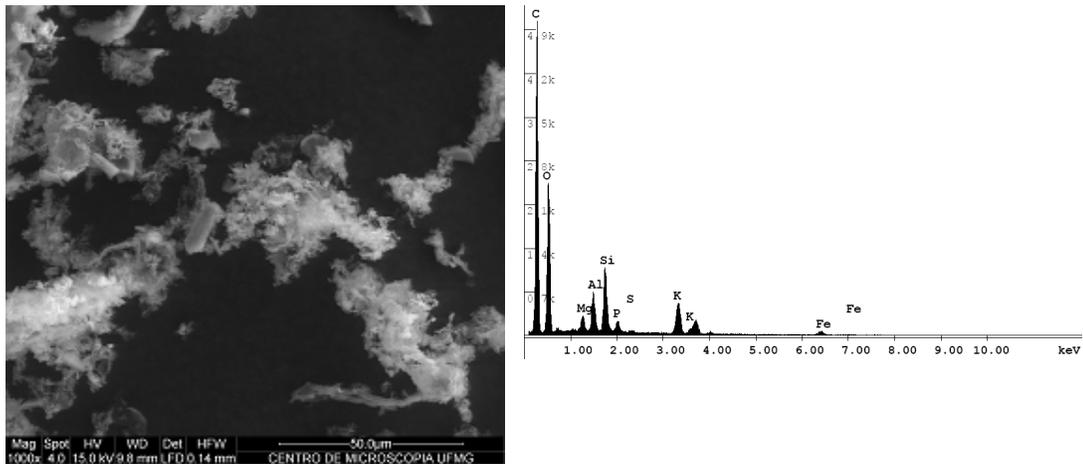
Resfriamento Rápido

Sem circulação de ar forçada

Figura 5.20 – Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 400 °C , tempo de queima de 120 minutos e sem circulação de ar.

A microestrutura da figura acima (Figura 5.20) se comparada à do bagaço (Figura 5.2) mostra que o aquecimento à 400 °C sem circulação de ar provoca apenas um refinamento das fibras, e que aparentemente não houve a combustão. Fato evidenciado pelo EDS que acusa um alto teor de carbono nas cinzas.

Aparentemente, a presença de ar (Figura 5.21) apenas desfaz as fibras, permanecendo um alto teor de carbono nas amostras. Frente às evidências da análise térmica que mostram que a 400 °C na presença de oxigênio ocorreria à queima, pode-se supor que o tempo foi insuficiente para a eliminação da matéria orgânica presente no bagaço.



Temperatura = 400 °C

Tempo de queima = 120 minutos

Resfriamento Rápido

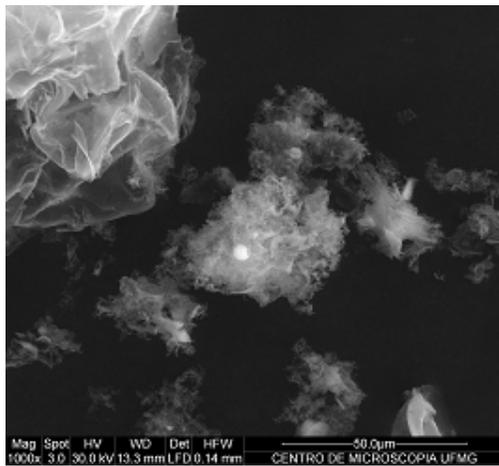
Com circulação de ar forçada

Figura 5.21 - Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 400 °C, tempo de queima de 120 minutos e com circulação de ar.

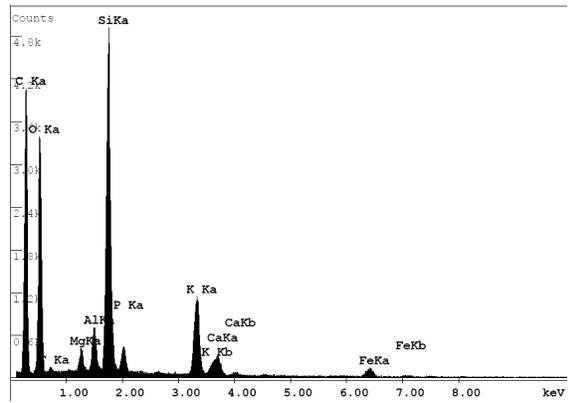
EDS 400/120/R/S

Na Figura 5.22 ((a) e (b)) são apresentadas as imagens do EDS e do MEV obtidas por elétrons secundários das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C, sem circulação de ar é possível perceber estruturas fibrosas que indicam um processo de queima não completo e também é possível perceber algumas estruturas pulverizadas que lembram nuvens. Na estrutura que não apresenta estrutura fibrosa é possível observar pequenos glóbulos que pelo EDS mostra a presença de sílica.

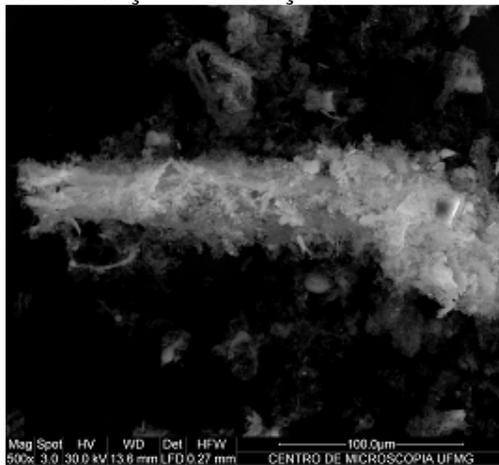
Na Figura 5.22 ((c) e (d)) são apresentadas as imagens do MEV das cinzas do bagaço de cana queimadas a 600 °C, com circulação de ar, observando as imagens não é possível perceber estruturas fibrosas, que indicam um processo de queima completo. Comparando as microscopias com a temperatura de queima de 600 °C, tempo de queima de 120 minutos, resfriamento lento, com e sem circulação de ar percebe-se que a queima com circulação de ar aparentemente foi mais eficiente.



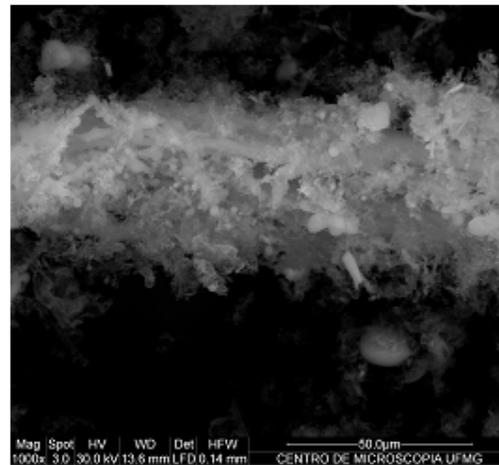
(a)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento Lento
 Sem circulação de ar forçada



(b)
 EDS 600/120/L/N



(c)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento Lento
 Com circulação de ar forçada

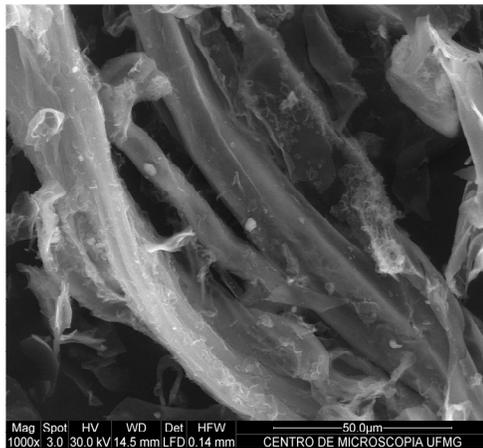


(d)
 Temperatura = 600 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento Lento
 Com circulação de ar forçada

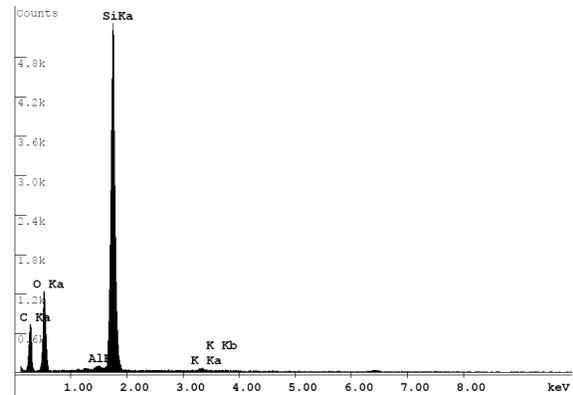
Figura 5.22 – Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 120 minutos, resfriamento lento.

Na Figura 5.23 ((a) e (b)) são apresentadas a imagem obtida por MEV e o EDS das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 600 °C, tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido e sem circulação de ar. Analisando a imagem percebe que a cinza apresenta uma estrutura que indica uma queima não completa. O EDS foi realizado nos pontinhos cinza claro. É possível deduzir que na estrutura não identificada existe maior presença de silício, o que indicaria sua constituição de sílica.

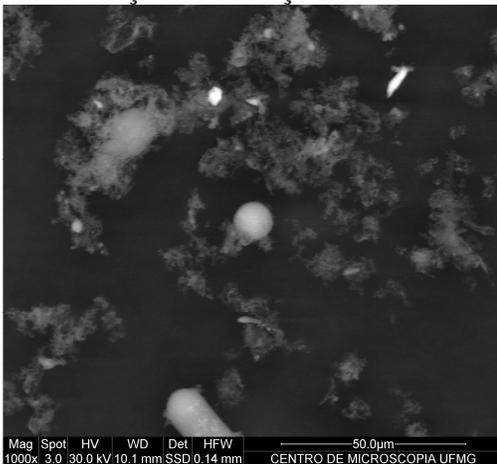
Na Figura 5.23 ((c) e (d)) percebe que a cinza não apresenta estrutura fibrosa o que indica uma queima completa. É possível perceber a presença de estruturas esféricas.



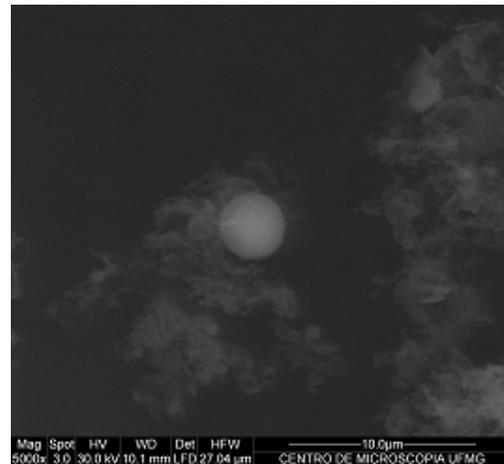
(a)
Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Sem circulação de ar forçada



(b)
EDS 600/120/R/N



Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Com circulação de ar forçada

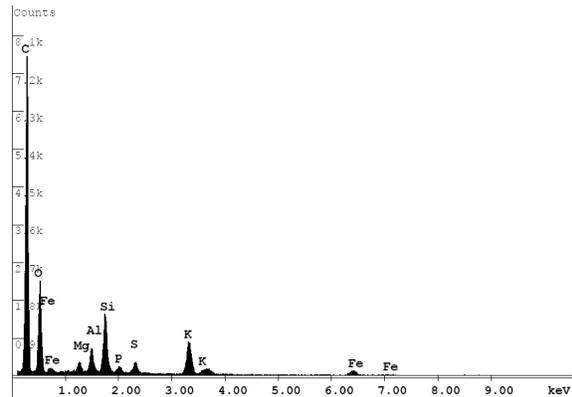
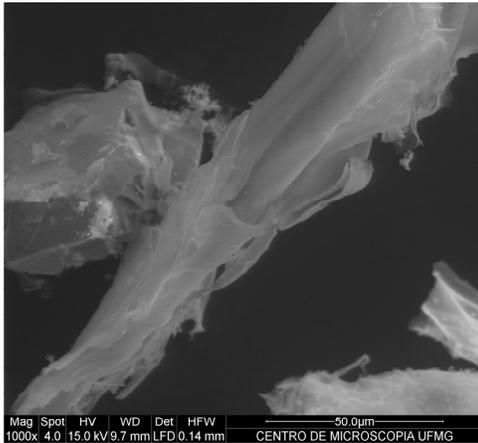


Temperatura = 600 °C
Tempo de queima = 120 minutos
Resfriamento rápido
Com circulação de ar forçada

Figura 5.23 – Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 600 °C e tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido.

Na Figura 5.24 são apresentadas as imagem obtida por MEV e o EDS das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas com temperatura de queima de 800 °C, tempo de queima de 120 minutos, resfriamento rápido e sem circulação de ar. Analisando a imagem percebe que a cinza apresenta uma estrutura que indica uma queima não

completa. Através do EDS percebe-se a alta quantidade de carbono indicando que a queima foi incompleta.

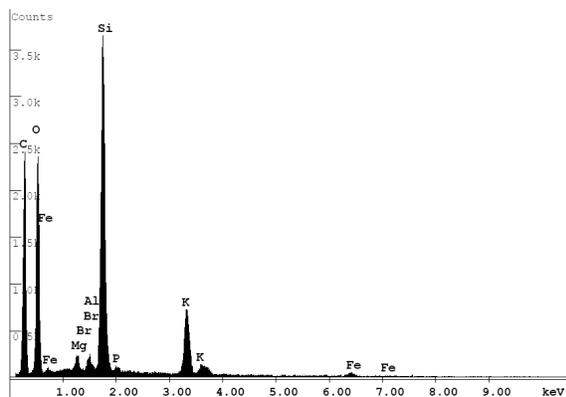
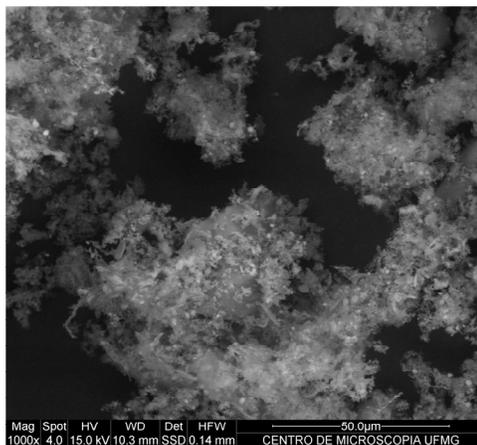


Temperatura = 800 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento Rápido
 Sem circulação de ar forçada

EDS 800/120/R/N

Figura 5.24 - Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 800 °C e tempo de queima de 120 minutos, sem circulação de ar.

A Figura 5.25 mostra que a queima foi mais eficiente do que a sem ar circulante, as partículas estão aparentemente homogêneas e não são visualizadas partículas fibrosas. O EDS das partículas mais claras mostra a presença de sílica.



Temperatura = 800 °C
 Tempo de queima = 120 minutos
 Resfriamento Rápido
 Com circulação de ar forçada

EDS 800/120/R/S

Figura 5.25 - Microscopia e EDS das cinzas obtidas com temperatura de queima de 800 °C e tempo de queima de 120 minutos, com circulação de ar.

5.3. Caracterização das cinzas residuais

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das cinzas *in natura* e moída obtidas na Usina sucroalcooleira de Delta, onde a temperatura da caldeira varia de 600 a 800 °C.

5.3.1. Composição química

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados da análise química por fluorescência de raios-X das cinzas obtidas industrialmente e sujeitas ou não à moagem.

Tabela 5.7 – Composição química das cinzas residuais

Compostos (%)	Grossa <i>in natura</i>	Grossa moída	Fina <i>in natura</i>	Fina moída
SiO ₂	9,82	13,5	62,5	39,7
Al ₂ O ₃	1,16	1,71	3,16	5,49
Fe ₂ O ₃	2,75	1,99	8,26	6,67
CaO	0,98	1,11	1,08	2,39
MgO	0,64	0,71	0,69	1,6
TiO ₂	0,59	0,65	2,53	2,18
P ₂ O ₅	0,803	0,892	0,757	1,64
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1	0,12
K ₂ O	1,7	2,29	1,7	3,63
MnO	0,1	0,05	0,1	0,13
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	13,73	17,2	73,92	51,86

A cinza residual grossa *in natura* apresenta teor de sílica aproximadamente sete vezes menor do que a cinza residual fina *in natura*. Isto poderia estar relacionado à contaminação das cinzas pelo solo, que em função do método de separação da usina (peneiramento) ficaria em maior teor na cinza fina.

De acordo com a norma NBR 12653 (ABNT, 1992), apenas as cinzas residuais fina *in natura* e fina moída podem ser classificadas como pozolanas no quesito $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Em relação ao Na_2O todas as cinzas residuais atendem à condição da norma. As diferenças nos teores de sílica quando se compara a mesma cinza com e sem moagem são significativas para a cinza fina *in natura*, cabendo um estudo mais específico deste efeito.

5.3.2. Perda ao fogo

Os resultados de perda ao fogo são apresentados na Figura 5.26. Considerando que a perda de massa do ensaio se refere à perda de umidade, matéria volátil e carbono livre (CORDEIRO, 2006), comumente se utiliza esse ensaio para estimar o teor de carbono das amostras. O teor de carbono seria diretamente proporcional à perda de massa de uma amostra de cinza seca submetida ao ensaio. Dentro desse raciocínio, observa-se que a cinza grossa *in natura* apresenta maior teor de carbono enquanto a cinza fina *in natura* apresenta menor porcentagem de carbono. Provavelmente a cinza grossa apresenta menor teor de sílica que a cinza fina, hipótese comprovada pela análise química (item 5.3.3).

Considerando a influência da área superficial na cinética da queima, é de se esperar que quanto mais fina for uma mesma cinza, maior será sua perda de massa. Isto só é observado para as cinzas finas *in natura*: a cinza grossa *in natura* apresentou maior perda de massa que a amostra grossa moída.

Os dados da Figura 5.26, mesmo sendo aparentemente incoerentes, poderiam ser analisados segundo a norma NBR 12.653 (ABNT, 1992): as cinzas fina e grossa, antes de passarem pelo processo de cominuição, não atendem ao critério da norma, segundo o qual o valor máximo de perda ao fogo admissível varia de 6 a 10% para que o material seja classificado como pozolânico. A moagem não modifica essa classificação.

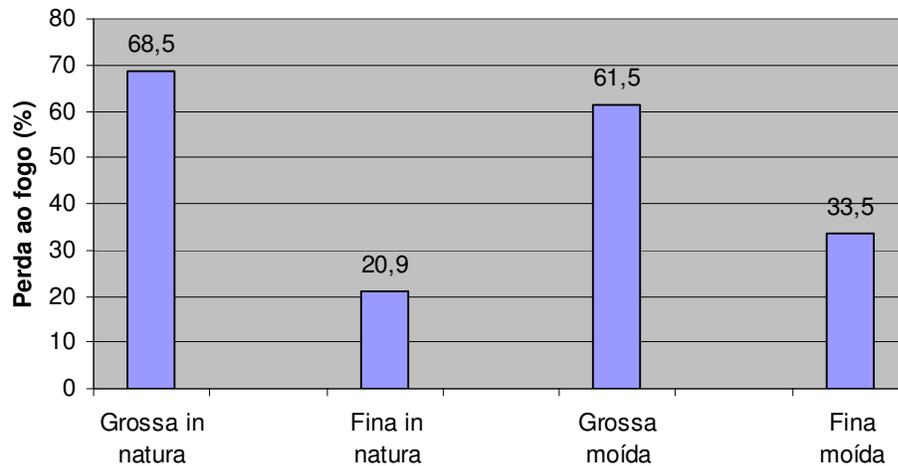


Figura 5.26 – Ensaio de Perda ao fogo das cinzas residuais.

5.3.3. Granulometria

Os resultados da análise granulométrica das cinzas residuais analisadas por granulômetro a laser são apresentados resumidamente na Tabela 5.8 e na Figura 5.27. Nesta tabela são apresentados 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 obtidos pela granulometria a laser. As cinzas de maior granulometria (cinza industrial grossa) não foram analisadas, pois seu maior diâmetro causou entupimento da célula de quartzo do granulômetro.

Tabela 5.8 – Diâmetro médio e diâmetro por percentual passante obtidos pela granulometria a laser para os diversos tipos de cinzas obtidas na indústria.

Amostras	Diâmetro (μm)			
	10% (d10)	50% (d50)	90% (d90)	médio
Cinza grossa <i>in natura</i>	-	-	-	-
Cinza fina <i>in natura</i>	14,78	53,5	308,66	97,75
Cinza grossa moída	0,6	1,77	4,86	2,32
Cinza fina moída	1,17	4,70	13,88	6,37

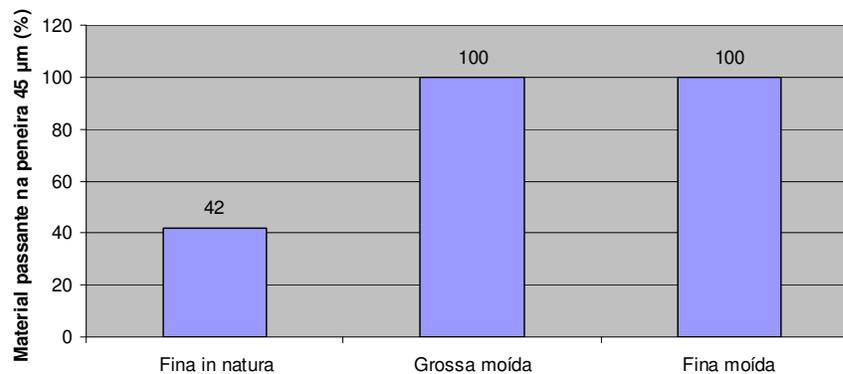
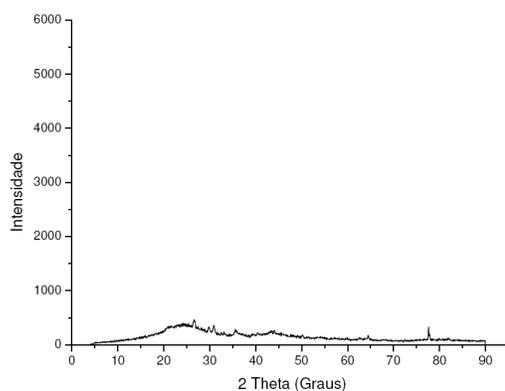


Figura 5.27 – Material passante na peneira 45 µm.

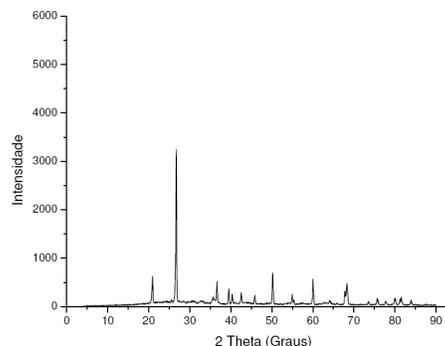
Os resultados mostram que as cinzas grossa moída e fina moída atendem ao requisito de granulometria para material pozolânico da NBR 12653 (ABNT, 1992): mínimo de 66% de material passante na peneira de 45 µm.

5.3.4. Difração de raios-X

A análise da Figura 5.28 mostra que a cinza grossa apresenta um diagrama de difração mais difuso. A cinza fina apresenta picos que são associados à presença de quartzo (material cristalino) enquanto que na cinza grossa tais picos são escassos. Nas condições em que os ensaios foram realizados, tais configurações são características de materiais cristalinos e amorfos, respectivamente (CALLISTER, 2006; ISAIA, 2010). Identifica-se a presença de SiO_2 na forma de quartzo nas duas cinzas. Desta forma, os resultados acima sugerem que apenas a cinza fina apresenta o arranjo predominantemente cristalino. Isto reforça a hipótese de presença de areia proveniente do solo na cinza fina.



(a) Industrial retirada pelo lavador de gases da caldeira e retida na peneira
Aparência grossa



(b) Industrial retirada pelo lavador de gases da caldeira, passante na peneira e retida no filtro
Aparência fina

Figura 5.28 – Difração de raios-X das cinzas residuais *in natura* de bagaço de cana-de-açúcar.

5.3.5. Método Luxan

Os valores obtidos no ensaio de condutividade elétrica baseado no método Luxan *et al.* (1989) são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Condutividades das soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com e sem adição de cinzas residuais.

Cinza	Condutividade Inicial mS/cm	Condutividade final mS/cm	Varição de condutividade (inicial – final)
Cinza grossa <i>in natura</i>	7,128	11.550	-4,422
Cinza fina <i>in natura</i>	7,439	17,28	-9,841
Cinza grossa moída	7,612	5,42	2,192
Cinza fina moída	7,23	6,549	0,681

Os resultados mostram que as cinzas residuais grossa e fina *in natura* não apresentam atividade pozolânica de acordo com o método proposto por Luxan. Já a cinza residual grossa moída apresentou um resultado melhor que o da residual fina moída, mas esta também apresenta atividade pozolânica de acordo com o método.

5.3.6. Atividade pozolânica por resistência à compressão

Na Figura 5.29 são apresentados os resultados do ensaio de índice de atividade pozolânica por resistência à compressão dos corpos-de-prova confeccionados com os quatro tipos de cinzas residuais. Os valores apresentados se referem à média de 5 medições para cada situação analisada. Foi possível perceber que somente os corpos-de-prova moldados com a adição da cinza residual fina moída alcançaram resistência à compressão dentro dos parâmetros de pozolanidade. O parâmetro previsto na NBR 5752 (ABNT, 1992) equivale a 75% da resistência à compressão alcançada pela argamassa de referencia sem a adição do material pesquisado, este limite está representado na figura pela linha vermelha.

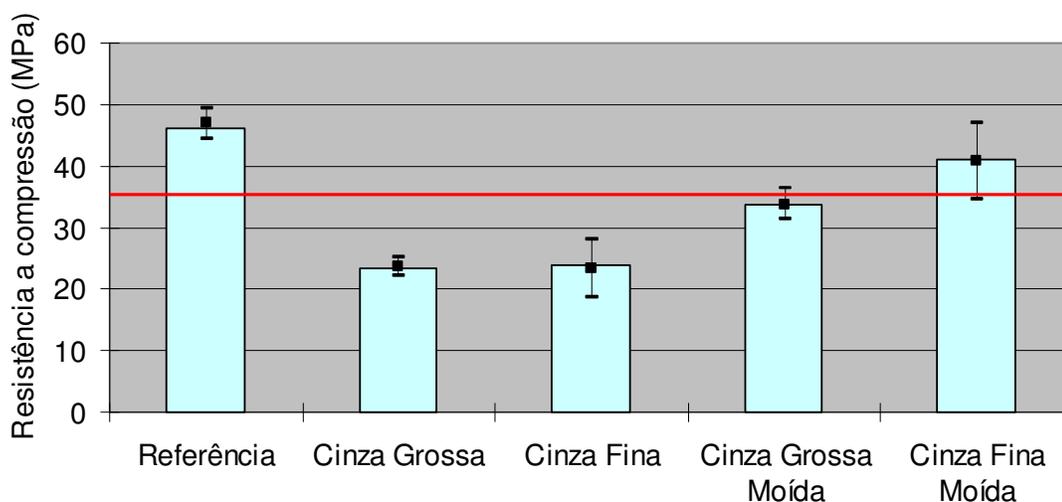
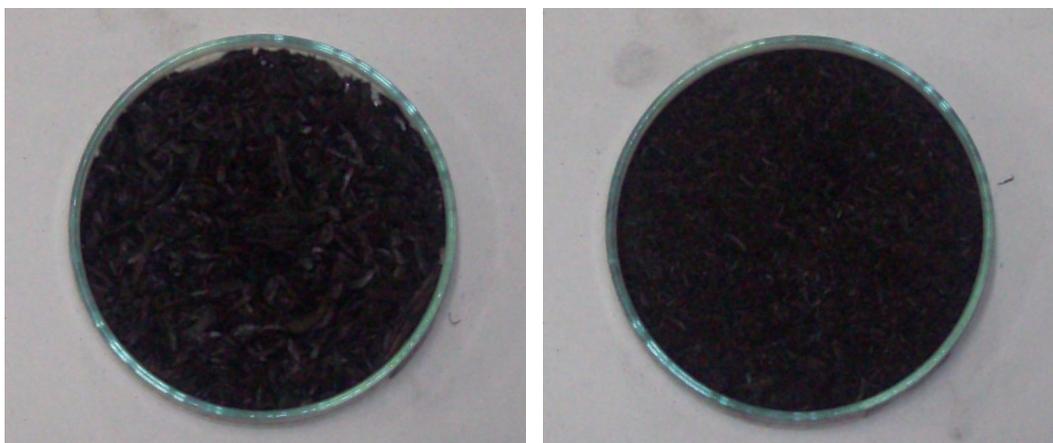


Figura 5.29 - Índice de atividade pozolânica com cimento CPV - ARI.

À luz dos resultados de análise química, perda ao fogo e difração de raios-X, pode-se supor que os resultados de resistência mecânica à compressão obtidos para a cinza fina moída não estão relacionados à atividade pozolânica e sim ao efeito *fíler*, uma vez que ela apresenta um teor de sílica da ordem de 50% qualitativamente cristalina, provavelmente devido à contaminação do solo.

5.3.7. Análise macroscópica

As macroestruturas das cinzas coletadas na indústria são apresentadas na Figura 5.30. A análise a vista desarmada das diferentes cinzas *in natura* grossa e fina mostra que a cinza fina *in natura* possui granulometria mais refinada que a cinza grossa *in natura*. A cinza grossa apresenta partículas maiores, com textura rugosa e em um formato tubular, semelhante ao bagaço de cana-de-açúcar. Na cinza fina *in natura* detecta-se partículas de quartzo, enquanto nas cinzas grossas *in natura* tais partículas não foram visualizadas. O quartzo presente nas cinzas finas pode ser proveniente da contaminação da areia do solo, que no processo de peneiramento para separação das cinzas finas das grossas fica, em função da sua granulometria, retido com o material mais fino. Nas cinzas grossas verifica-se a presença de bagaço sem a completa carbonização. As duas cinzas apresentam cor escura, mostrando a grande quantidade de carbono presente.

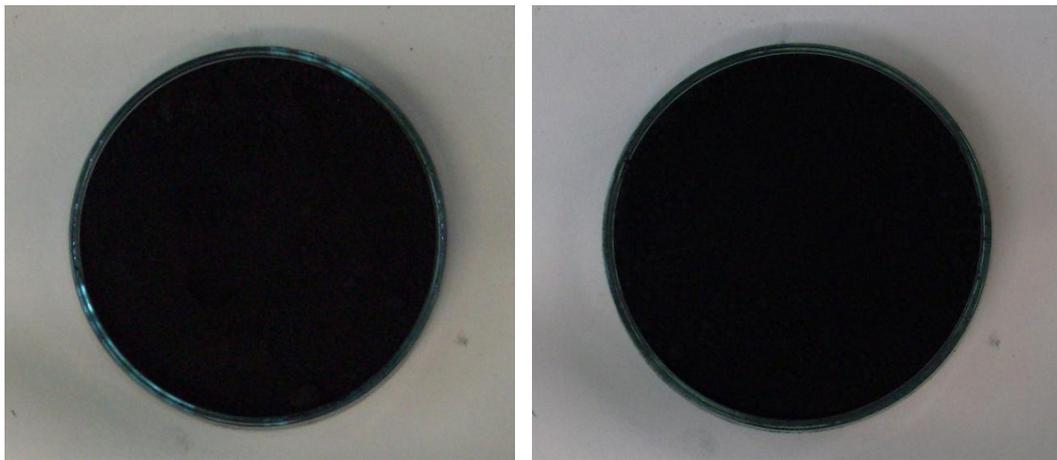


Retirada pelo lavador de gases da caldeira e retida na peneira
Aparência grossa

Retirada pelo lavador de gases da caldeira, passante na peneira e retida no filtro
Aparência fina

Figura 5.30 – Cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Na Figura 5.31 podem ser vistas as cinzas residuais moídas. Ambas as cinzas moídas apresentam cor escura e textura de talco, sendo que à vista desarmada não é possível identificar diferenças em suas granulometrias.



(a) Retirada pelo lavador de gases da caldeira, retida na peneira e moída 12 horas
 (b) Retirada pelo lavador de gases da caldeira, passante na peneira e retida no filtro e moída 12 horas

Figura 5.31 – Cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar obtidas *in natura* grossa e fina e moídas 12 horas.

5.3.8. Análise microscópica - MEV / EDS

As imagens do MEV e as análises qualitativas por EDS das cinzas residuais *in natura* são mostradas a seguir: da Figura 5.32 até a Figura 5.35. É possível identificar nas imagens através da Figura 5.32 o mesmo aspecto alongado da cinza grossa *in natura* observado na análise macroscópica (Figura 5.30). A microscopia eletrônica permite identificar a superfície rugosa da cinza grossa e através da composição química qualitativa mostrada na Figura 5.32 percebe-se grande quantidade de carbono presente na amostra.

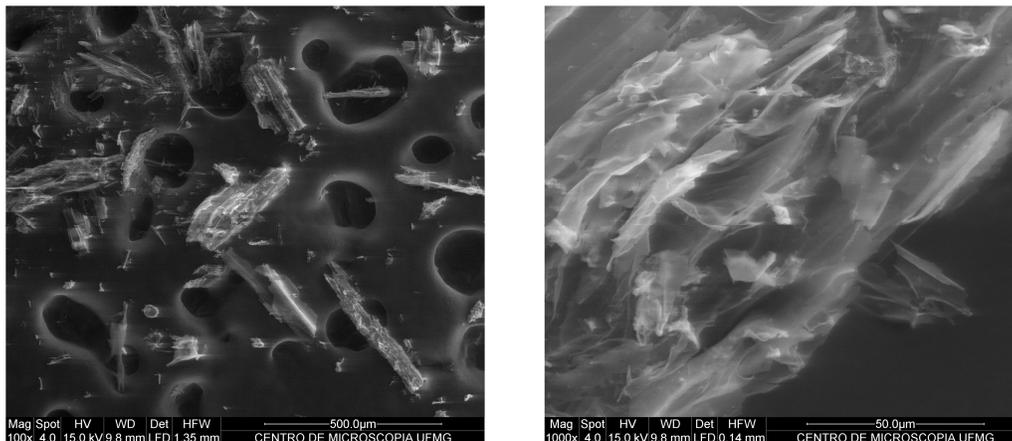


Figura 5.32 – Microscopia das cinzas residuais grossas.

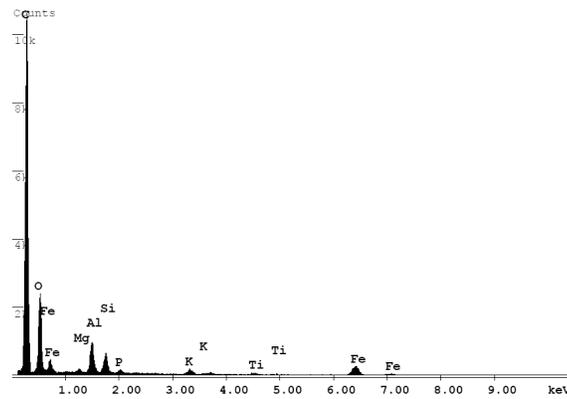


Figura 5.33 – Composição química qualitativa das cinzas residuais grossas.

As imagens da cinza *in natura* fina na Figura 5.34 permite identificar uma forma mais compacta e textura mais suave, é observado também uma distribuição de partículas mais homogêneas do que na cinza *in natura* grossa. A análise química qualitativa (Figura 5.35) também mostra alta quantidade de carbono presente na cinza.

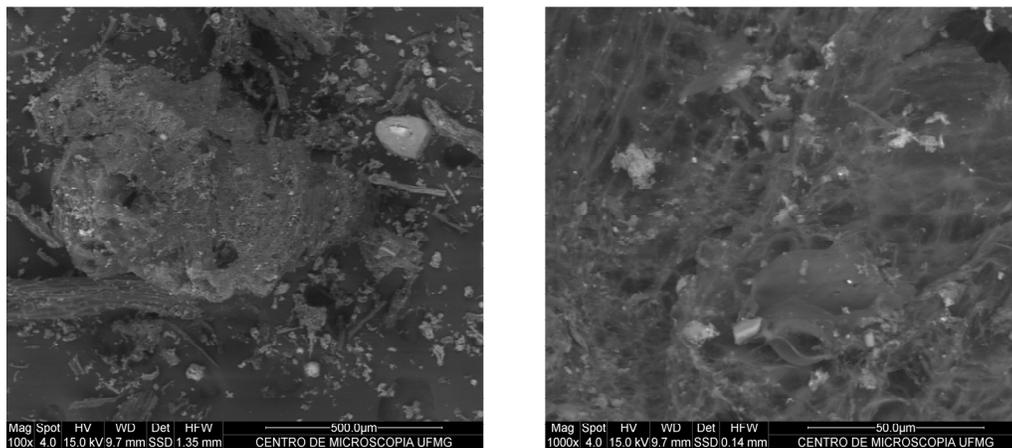


Figura 5.34 – Microscopia das cinzas residuais finas.

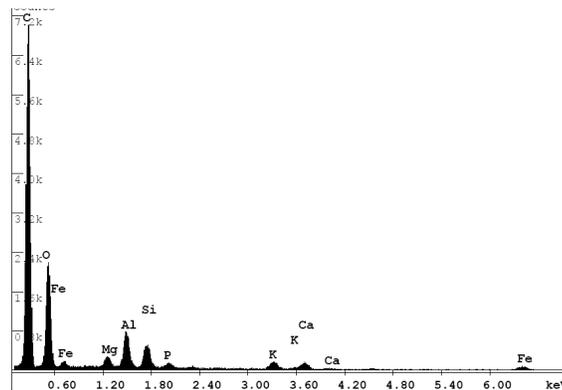


Figura 5.35 – Composição química qualitativa das cinzas residuais finas.

5.4. Correlação das características das cinzas estudadas

Os resultados descritos acima nos itens anteriores e considerados mais relevantes para avaliação do processo de queima nas características físico químicas das cinzas são apresentados de forma sucinta na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Principais resultados das cinzas estudadas.

		Amostras				Ensaio					
		Temperatura (°C)	Tempo (min)	Resfriamento	Circulação de ar	Granulom.	PF	Química	DRX	Luxan	IAP
CINZAS	Laboratório	400	120	Rápido	não	NP	NP	NP	P	P	—
		400	120	Rápido	sim	NP	NP	NP	NP	P	—
		600	120	Lento	não	NP	NP	—	NP	P	—
		600	120	Lento	sim	NP	P	—	NP	P	—
		600	120	Rápido	não	NP	NP	NP	NP	P	—
		600	120	Rápido	sim	P	P	P	NP	P	—
		600	180	Lento	não	NP	NP	—	NP	P	—
		600	180	Lento	sim	P	P	P	NP	P	—
		600	180	Rápido	não	NP	NP	—	NP	P	—
		600	180	Rápido	sim	P	P	—	NP	P	—
		600	240	Lento	não	P	NP	—	NP	P	—
		600	240	Lento	sim	P	P	—	NP	P	—
		600	240	Rápido	não	P	NP	—	NP	P	—
		600	240	Rápido	sim	P	P	—	NP	NP	—
		800	120	Rápido	não	NP	NP	NP	P	NP	—
		800	120	Rápido	sim	NP	NP	P	NP	NP	—
	Residuais	Grossa <i>in natura</i>				—	NP	NP	P	NP	NP
		Fina <i>in natura</i>				NP	NP	P	NP	NP	P
Grossa moída				P	NP	NP	P	P	NP		
Fina moída				P	NP	P	NP	P	P		

Legenda: P = material considerado pozolânico; NP = material não considerado pozolânico.

6. CONCLUSÃO

O bagaço de cana-de-açúcar apresenta elevado grau de contaminação de areia do solo, o que conseqüentemente influencia a composição química das cinzas produzidas. As cinzas (600/120/R/N) do bagaço lavado apresentam em torno de 6% de SiO₂ enquanto as cinzas (600/120/R/N) do bagaço não lavado têm aproximadamente 20% SiO₂.

Os resultados sugerem que as condições de queima (temperatura, tempo de queima, tipo de resfriamento e circulação de ar) influenciam significativamente nas características das cinzas.

Na temperatura de 600 °C, observa-se que a velocidade de resfriamento não afeta as características das cinzas e que a queima de 120 minutos, com circulação de ar foi considerada a mais eficiente para perda de massa.

As queimas a temperaturas de 400 e 800 °C, por 120 minutos, resfriamento rápido com e sem circulação de ar não levam a produção de cinzas pozolânicas segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992), onde o material pozolânico analisado deve ser rejeitado, caso não atenda a qualquer dos requisitos da norma, apesar das cinzas queimadas a 400 °C serem consideradas boas pozolanas segundo o método de Luxan.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992) as cinzas de laboratório produzidas por queima a 600 °C (600/120/R/S, 600/180/L/S, 600/180/R/S e 600/240/L/S), são classificadas como pozolânicas segundo os itens estudados, apesar de apresentarem estrutura predominantemente cristalina, em função provavelmente da contaminação por areia do solo. Porém, mesmo com a presença de sílica cristalina nas cinzas, estas apresentam atividade pozolânica segundo o método de Luxan.

As cinzas residuais finas moídas atendem ao índice de atividade pozolânica com cimento. Apesar de não atenderem a todos os critérios de pozolanidade da NBR 12653 (ABNT, 1992), são classificadas como pozolanas moderadas pelo método de Luxan. Os ensaio de difração de raios-X sugerem que o efeito das cinzas finas

moídas na resistência a compressão está relacionado ao efeito *fíler* e não a atividade pozolânica.

Os resultados mostram a necessidade de se avaliar mais profundamente os mecanismos de ação das cinzas e os critérios para definição de materiais pozolânicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros relacionados a este trabalho são sugeridos os seguintes tópicos:

- Estudo aprofundado de diversos métodos para avaliação da pozolanicidade das cinzas;
- Análise da influência do teor de carbono na pozolanicidade das cinzas;
- Análise da influência da granulometria na pozolanicidade das cinzas;
- Análise da influência da estrutura cristalina ou amorfa da sílica na pozolanicidade das cinzas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991). Cimento Portland comum: NBR 5732. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1989). Cimento Portland - Determinação da perda ao fogo: NBR 5743. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal: NBR 5751. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR 5752. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1982). Areia normal para ensaio de cimento: NBR 7214. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1996). Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão – Método de ensaio: NBR 7215. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Cimento Portland, cimento Portland comum e cimento Portland composto com adições de materiais pozolânicos - Análise química - Método de referência- Métodos de ensaio: NBR 8347. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1985). Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da finura por meio da peneira 0,044mm (n° 325): NBR 9202. Rio de Janeiro.

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991). Cimento Portland – Composto: NBR 11578. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991). Cimento Portland – Determinação da finura por meio da peneira 75 µm (n° 200): NBR 11579. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Aditivos para concreto de cimento Portland: NBR 11768. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Materiais pozolânicos – Determinação da eficiência de materiais pozolânicos em evitar a expansão do concreto devido à reação álcali-agregado: NBR 12651. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Materiais pozolânicos: NBR 12653. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). Cimento Portland – Análise química - Determinação de perda ao fogo – método de ensaio: NBR NM 18. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2000). Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica: NBR NM 23. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1998). Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine): NBR NM 76. Rio de Janeiro.
- ASKELAND, D. R., Ciência e engenharia dos materiais (3ª ed.). Thomson Paraninfo, S.A. 2008.
- CALLISTER JR., W. D. , 2000, Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 589 p. John Wiley & Sons, Inc., 2008.

CIMENTO ITAMBÉ. Aditivo ou adição. Disponível no site <<http://www.cimentoitambe.com.br/massa-cinzenta/aditivo-ou-adicao/>>, consultado em 10/10/2010.

CINCOTTO, M. A., AGOPYAN, V., JOHN, V. M. "Optimization of rice husk ash production". In: International Symposium on Vegetable Plants and Their Fibers as Building Materials, Salvador, Brazil, v. 2, p. 334 - 342, 1990.

CINCOTTO, M. A., KAUPATEZ, R. M. Z. Seleção de materiais quanto a atividade pozzolânica. In: Tecnologia de edificações. São Paulo: IPT – Pini, p. 23-26, 1988.

COOK, D. J. "Rice husk ash". In: Swamy, R. N. (ed), Concrete technology and design – v. 3 Cement Replacement materials, London: Blackie and Son Ltd., 1986.

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, 123 p. 2001

CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. 2006. 445 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

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, p. 731-740. 2004.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. Construction and Building Materials 23 , p. 3301 – 3303, Elsevier, 2009.

CORDEIRO, L. N. P. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozzolânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2009.

- CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. SBPE – Sociedade Brasileira de Planejamento Energético – Revista Brasileira de Energia, Vol. 2 - nº 2, 1992.
- COUTINHO, A. de S. Fabrico e Propriedades do Betão. Volume I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa, 1997.
- 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.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. Minerais constituintes das rochas– Uma introdução, 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 558 p, 1992.
- DONATELLO, S; TYRER, M; CHEESEMAN, C.R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. Cement & Concrete Composites 32. p.121-127, 2010.
- FIESP/CIESP. Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar), São Paulo: FIESP/CIESP, 90 p, 2001.
- FREITAS, E. S. Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos de Goytacazes para uso na construção civil, Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 97 p, 2005.
- 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, p. 533-538, 2007.
- GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composites, Barking, v. 29, p. 515-524, 2007.
- GAVA, G. P. Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica. Dissertação de (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 118 p, 1999.

- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível no site<<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>>, consultado em 23/02/2010.
- ISAIA, G. C. Efeitos da mistura binária e termária de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.
- 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.
- 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.
- KAWABATA, Y. K. Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na composição de compostos fibrosos e concreto leve para construção rural, Tese de (Doutorado), Faculdade de Zootecnia e Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 169 p, 2008.
- QUINTERO-RAMIREZ, R. Hidrólise da biomassa lignocelulósica. Bioetanol de cana-de-açúcar – PeD para produtividade e sustentabilidade. Coordenador: Luís Augusto Barbosa Cortez. Editora Blusher. Parte 4, cap. 13, p. 717-731, 2010.
- 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. Anais do 51º Congresso Brasileiro do Concreto. IBRACON, 2009.
- LUXAN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapide evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. Cement and Concrete Research 19, p. 63 – 68, Pergamon, 1989.
- MACEDO, P. C. Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar, Dissertação de (Mestrado), Faculdade de

Engenharia – UNESP- Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, SP, Brasil, 118 p, 2009.

MALHOTRA, V. M. Introduction: sustainable development and concrete technology. Concrete International, v.24, n.7, p. 22, 2002.

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.

MARTINERA HERNÁNDEZ, J. F.; BETANCOURT RODRÍGUEZ, S.; MIDDENDORF, B.; RUBIO, A.; MARTÍNEZ FERNÁNDEZ, L. MACHADO LÓPEZ, I.; GONZÁLEZ LÓPEZ, R. Propiedades puzolánicas de desechos de La industria azucarera (primeira parte). Materiales de Construcción, v.50, n.260, p. 71-78, 2000.

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.

MASSAZZA, F. "Pozzolana and pozzolanic cements". In: Hewlett, P. C. (ed), Lea's chemistry of cement and concrete, 4 ed. New York: J. Wiley, p. 471-631, 1998.

MEHTA, P.Kumar; MONTEIRO, Paulo J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. 3ª Edição. São Paulo: IBRACON, 674 p, 2008.

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, p. 22-28, 2009.

NEHDI, M.; DUQUETTE, J.; EL DAMATY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. Science Direct, Pergamon. Cement and Concrete Research 33, p. 1203 - 1210, 2003.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto, 2 ed. São Paulo: Editora Pini, 828p, 1997.

- NEVILLE, A.M. Cements of different types. In: Properties of Concrete. 3ed. England, Longman Scientific & Technical, p. 63-117, 1982.
- PAULA, M. O. 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, MG, Brasil, 77 p, 2006.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L. M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. Cement and Concrete Research 31, p. 227 – 231, Pergamon, 2001.
- PAYÁ, 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: p. 321-325. 2002.
- REGO, J. H. S. As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição ao concreto – Aspectos de microestrutura das pastas. Tese de D.Sc., Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 274 p, 2004.
- 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.
- SANTOS, S. Estudo da viabilidade de utilização de casca de arroz residual em argamassas e concretos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 133p, 1997.
- 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.
- SUGITA, S. “On the burning principle and the furnace design based on the principle for producing highly active rice husk ash”. In: 3e International Conference on the Concrete Future, Kuala Lumpur, Malaysia, p. 215-220, 1994.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. 2006. 81p. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2006.

TIBONI, R. Utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland. Dissertação – Mestrado em Engenharia Civil. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 179 p, 2007.

VAN VLACK, L. H. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais, 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 567 p, 1984.

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.

ZUCCO, L. L. Avaliação do comportamento físico-químico mecânico de misturas cimento cinza de casca de arroz por meio de corpos-de-prova cilíndricos e placas prensadas, Tese de (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 381p, 2007.

ZUCCO, L. L.; BERALDO, A. L. Efeito da adição de cinza da casca de arroz em mistura cimento – casca de arroz. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.28, n.2, p.217-226, abr./jun. 2008.