



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EMERSON CARLOS MANSANEIRA

**VERIFICAÇÃO DA PONTENCIALIDADE DO USO DA CINZA
DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR EM SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL AO CIMENTO PORTLAND**

EMERSON CARLOS MANSANEIRA

**VERIFICAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO USO DA CINZA
DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR EM SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL AO CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a Dr^a Berenice Martins Toralles
Carbonari

Co-orientador: Prof. Dr. Wellington Longuini
Repette

Londrina
2010

M286v Mansaneira, Emerson Carlos

Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland / Emerson Carlos Mansaneira. – Londrina, 2010. 116 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina.

Orientador: Dra. Berenice Martins Toralles Carbonari.

Co-orientador: Prof. Dr. Wellington Longuini Repette

1. Cinza do bagaço da cana de açúcar. 2. Cimento Portland.
3. Argamassa. 4. Pozolana. 5. Calcinação. 6. Moagem
I. Carbonari, Berenice Martins Toralles. II. Universidade Estadual de Londrina.

CDU 666.942

EMERSON CARLOS MANSANEIRA

**VERIFICAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO USO DA CINZA
DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR EM CIMENTO
PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wellington Longuini Repette
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Turíbio José da Silva
Universidade Federal de Urbelândia

Prof. Dr. Romel Dias Vanderlei
Universidade Estadual de Maringá

Londrina, 01 de março de 2010.

***“Aos meus pais, Manoel e Neusa,
em reconhecimento por tudo o que fizeram por
mim. A minha esposa Caroline, por existir”.***

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela vida, pelas conquistas, pelo seu amor, seu carinho, por sempre estar presente na minha vida.

A minha família, meus pais, Manoel e Neusa, meus irmãos Emanuel e Michelle e minha cunhada Lucimeire, pela força e incentivo para realização deste trabalho.

Ao Carlos, a Nalu, Barbara e Luis Henrique pelo auxílio, companheirismo e amizade durante os dias que passei com vocês.

A minha orientadora, Prof. Dra. Berenice Martins Toralles Carbonari, por me ensinar, com calma e paciência, a vencer mais esta jornada.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Wellington Longuini Repette, pelo respeito e confiança.

Ao Projeto PROCAD 2007, pelo financiamento para a realização dos ensaios para a conclusão desta dissertação.

A Prof^a Vanderli Marino Melem, pela ajuda nos levantamento de dados e pelas análises estatísticas dos ensaios.

A Usina Nova Produtiva (Astorga-Pr) e em especial ao Engenheiro Aderson Roberto Righetto pela contribuição e participação.

A Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, pela realização dos ensaios de DTA, Termogravimetria, Difração de Raios X, Espectroscopia por Infravermelho e pela calcinação dos materiais.

Ao LAMIR – Laboratório de Análises Minerais e Rochas, em especial ao Prof. Dr. José Manoel dos Reis Neto, ao pesquisador Dr. José Eduardo e a técnica de laboratório Elisiane Roper Pescini, da Universidade Federal do Paraná – UFPR, pela realização dos ensaios de Granulometria a laser, Espectroscopia por Fluorescência de Raios X, DTA e Termogravimetria.

Ao LATEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento da Universidade Federal do Paraná, pelos ensaios se superfície específica, pelo método B.E.T.

A VOTORANTIM de Curitiba-Pr, em especial ao Engenheiro Isac José da Silva, pela utilização do moinho de bolas para a moagem da cinza.

A graduanda do curso de Química, Cibely da Silva Martin, da Universidade Estadual Paulista – UNESP, pela ajuda na interpretação dos espectrogramas no infravermelho.

Ao graduando de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Londrina, Julio César Mendes Castanha, pelo auxílio e ajuda na realização dos experimentos em laboratório.

Ao Anderson e Cláudio, técnicos do Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Estadual de Londrina – UEL, pela amizade e apoio técnico.

A minha amada esposa Caroline, pelo carinho, pela compreensão, dedicação e pela força nas horas difíceis. A todos meus amigos que torceram pela conclusão deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Difração de Raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg	33
Figura 02 - Esquematização de um Espectômetro no Infravermelho	36
Figura 03 - Cinza 01 – retirada da fornalha	43
Figura 04 - (a) cinza 02 – retirada da lagoa de decantação e (b) sistema lavador de gases	44
Figura 05- Processo simplificado de obtenção das cinzas do bagaço da cana de açúcar	44
Figura 06 - Forno Mufla	48
Figura 07 - Resfriamento em função do tempo.....	49
Figura 08 – Amostrador	50
Figura 09 - Difratorômetro Philips X'Pert	50
Figura 10 - Equipamento QUANTACHROME.....	52
Figura 11 - (a) panela e (b) pulverizador.....	53
Figura 12 - (a) cera orgânica e (b) amostra prensada (pastilha).....	54
Figura 13 - Figura 14 - (a) pastilha e (b) equipamento Philips PW 2400.....	54
Figura 14 - Granulômetro Cilas 1064.....	55
Figura 15 - Moinho de bolas	56
Figura 16 - (a) Espectrofotômetro, (b) porta amostra.....	57
Figura 17 - (a) mesa de consistência e (b) corpo de prova a ser rompido	58
Figura 18 - Difratorograma da cinza do bagaço da cana de açúcar - cinza 01 in natura e cinza 02 in natura	62
Figura 19 - Difratorograma da cinza C12H600.....	64
Figura 20 - Difratorograma da cinza C12H800.....	64
Figura 21 - Difratorograma da cinza C12H1000.....	64
Figura 22 - Difratorograma da cinza C14H600.....	65
Figura 23 - Difratorograma da cinza C14H800.....	65
Figura 24 - Difratorograma da cinza C14H1000.....	65
Figura 25 - Difratorograma da cinza C16H600.....	66
Figura 26 - Difratorograma da cinza C16H800.....	66
Figura 27 - Difratorograma da cinza C16H1000.....	66
Figura 28 - Difratorograma da cinza C22H600.....	67

Figura 29 - Difratoograma da cinza C22H800.....	67
Figura 30 - Difratoograma da cinza C22H1000.....	67
Figura 31 - Difratoograma da cinza C24H600.....	68
Figura 32 - Difratoograma da cinza C24H800.....	68
Figura 33 - Difratoograma da cinza C24H1000.....	68
Figura 34 - Difratoograma da cinza C26H600.....	69
Figura 35 - Difratoograma da cinza C26H800.....	69
Figura 36 - Difratoograma da cinza C26H1000.....	69
Figura 37 - Difratoograma da CBCA (PAULA, 2006)	70
Figura 38 - Espectro infravermelho da cinza 01 in natura.....	72
Figura 39 - Espectro infravermelho das cinzas 01 calcinadas por 02 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.....	74
Figura 40 - Espectro infravermelho das cinzas 01 calcinadas por 04 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.....	75
Figura 41 - Espectro infravermelho das cinzas 01 calcinadas por 06 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.....	76
Figura 42 - Espectro infravermelho da cinza 02 in natura.....	78
Figura 43 - Espectro infravermelho das cinzas 02 calcinadas por 02 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.....	80
Figura 44 - Espectro infravermelho das cinzas 02 calcinadas por 04 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.....	81
Figura 45 - Espectro infravermelho das cinzas 02 calcinadas por 06 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.....	82
Figura 46 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza 01 in natura	85
Figura 47 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza 02 in natura	85
Figura 48 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza C16H600	86
Figura 49 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza C16H1000	86
Figura 50 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza C26H600	87

Figura 51 - Termogravimetria da pasta de cimento e das pastas de cimento com a cinza C26H600 moídas por 1 e 2 horas.....	88
Figura 52 - Pasta de cimento hidratados com adição de cinza volante	89
Figura 53 - Curva granulométrica das cinzas 01 e 02 in natura.....	93
Figura 54 - Granulometria das cinzas C26H600 moídas por 01 e 02 horas	94
Figura 55 - Curva granulométrica das cinzas 01 e 02 in natura (retida e retida acumulada)	95
Figura 56 - Curva granulométrica das cinzas C26H600 moídas por 1 e 2 horas (retida e retida acumulada)	95
Figura 57 - Morfologia da cinza 02 in natura – (a) partículas de quartzo e (b) cinza do bagaço da cana de açúcar	96
Figura 58 - Morfologia da cinza C26H600 moída por 01 hora – (a) aumento de 8.000 vezes e (b) aumento de 15.000 vezes	97
Figura 59 - Morfologia da cinza C26H600 moída por 02 hora – (a) aumento de 8.000 vezes e (b) aumento de 15.000 vezes	97
Figura 60 - Resistência a Compressão aos 28 dias.....	101
Figura 61 - Índice de Atividade Pozolânica das CBCA	102
Figura 62 - Resistência à Compressão em argamassas com substituição parcial de 10%, 20% e 30 % ao cimento Portland	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Subdivisões da região do espectro relacionado ao infravermelho	35
Tabela 3.1 - Especificações do Cimento Portland CPV-ARI	42
Tabela 3.2 - Composição química e propriedades físicas	42
Tabela 3.3 - Especificações das bolas do moinho	56
Tabela 3.4 - Dosagem de material para ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (NBR 5752, 1992)	59
Tabela 3.5 - Dosagem de material para ensaio de Resistência a Compressão (NBR 7215, 1996)	60
Tabela 4.1 - Consumo de hidróxido de cálcio da pasta de cimento e das pastas de cimento com CBCA através da Termogravimetria	88
Tabela 4.2 - Consumo de CO ₂ da pasta de cimento e das pasta pastas de cimento com CBCA através da Termogravimetria	90
Tabela 4.3 - Massa Específica	91
Tabela 4.4 - Superfície Específica	91
Tabela 4.5 - Composição química das cinzas do bagaço da cana de açúcar obtidas pela Espectroscopia por Fluorescência de Raios X	98
Tabela 4.6 - Composição química das cinzas do bagaço da cana de açúcar realizada por outros autores	99
Tabela 4.7 - Desvio padrão, desvio relativo e coeficiente de variação da resistência mecânica das argamassas	103

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Resíduos gerados pela cana de açúcar (Adaptado de HEMERLY, 1999).....	27
Quadro 3.1 - Tempo e temperatura de calcinação.....	48
Quadro 4.1 - Atribuição das bandas de vibração observada no espectro de infravermelho da cinza 01 in natura	73
Quadro 4.2 - Atribuição das bandas de vibração observada no espectro de infravermelho da cinza 02 in natura	79

MANSANEIRA, Emerson Carlos. **Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland.** 2010. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, 2010.

RESUMO

No meio rural, atividades agropecuárias e industriais como a produção de álcool e açúcar geram grandes quantidades de resíduos, que em alguns casos, ainda não apresentam uma destinação final. Destes resíduos agro-industriais, destacam-se a cinza da casca de arroz e a cinza do bagaço da cana de açúcar (CBCA). A queima do bagaço da cana de açúcar produz uma cinza, que apresenta sílica em sua composição, no estado amorfo e/ou no cristalino. Investigações recentes têm demonstrado que a cinza do bagaço da cana de açúcar tem um grande potencial para incorporação em argamassas e concretos. Este trabalho visa verificar a potencialidade do uso da cinza do bagaço de cana de açúcar como adição ao cimento Portland. Primeiramente, as cinzas foram calcinadas em três intervalos de tempo e três temperaturas diferentes. Na seqüência foram efetuados ensaios de análise térmica diferencial, termogravimetria, difração de raios x, espectroscopia por infravermelho, espectroscopia por fluorescência de raios x, microscopia eletrônica de varredura (MEV), granulometria e índice de atividade pozolânica. Os ensaios de resistência à compressão das argamassas indicaram a possibilidade de substituição de até 20% do cimento pela CBCA para o tempo de uma hora e substituição de até 10% do cimento pela CBCA moída para o tempo de duas horas de moagem, com aumento da resistência mecânica. De acordo com os resultados obtidos pelo programa experimental, foi possível confirmar a potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland na produção de argamassas.

Palavras-chave: Cinza do bagaço da cana de açúcar. Cimento Portland. Argamassas. Pozolanas. Calcinação. Moagem.

MANSANEIRA, Emerson Carlos. **Verification of potential use of ash residue from sugar cane to partially replace Portland cement.** 2010. 116p. Dissertation (Master's Degree Programme in Building Engineering and Sanitation) – State University of Londrina, Londrina.

ABSTRACT

In rural areas, agricultural activities and industrial products such as sugar and alcohol production generate large amounts of waste, which in some cases still do not have a final destination. These agro-industrial residues are mostly from rice husk and bagasse from sugar cane. The burning of sugar cane bagasse produces ash with high content of silica both in crystalline and amorphous phases. Recent investigations have shown that the ash from sugar cane bagasse (CBCA) has a great potential for incorporation in mortars and concretes. This study aims to evaluate the potential use of ash from sugar cane bagasse as an addition to Portland cement. First the ashes were calcined at three different temperatures and periods of time, following grinding in a ball mill to produce two ashes with different fineness. Calcinated and non-calcinated CBAC were characterized with the use of differential thermal analysis, thermogravimetry, x-ray diffraction, infrared spectroscopy, fluorescence spectroscopy x-ray and scanning electron microscopy (MEV). The particle sizes distributions were determined with laser granulometry and the pozzolanic activity index was obtained for mixtures with replacement of 10%, 20% and 30% in relation to the mass of Portland cement. Tests indicated the compressive strength of mortars increased for mixtures containing up to 20% of cement of the finer CBCA and up to 10% for the less fine CBCA. According to the results of the experimental program, it was possible to confirm the potential for the use of sugar cane bagasse ash.

Key-words: Sugar cane bagasse ash. Portland cement. Mortar. Pozzolans. Calcination. Grinding.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1.2 Problema de pesquisa	19
1.3 Questão de pesquisa	19
1.4 Hipótese	20
1.5 Objetivo	20
1.6 Justificativa	20
1.7 Estrutura da Dissertação	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Pozolanas	23
2.2 Cana de açúcar e cinza do bagaço da cana de açúcar	25
2.3 Calcinação	28
2.4 Moagem	30
2.5 Difração de Raios X	32
2.6 Espectroscopia por Infravermelho	34
2.7 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	37
2.8 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	39
2.9 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X	40
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	41
3.1 Materiais	41
3.1.1 Cimento Portland CPV-ARI	41
3.1.2 Areia	42
3.1.3 Água	43
3.1.4 Cinza do bagaço da cana de açúcar	43
3.2 Método	45
3.2.1 Calcinação	47
3.2.2 Difração de Raios X	49
3.2.3 Espectroscopia por Infravermelhos (FIRTS)	51
3.2.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	51
3.2.5 Massa Específica e Superfície Específica	52
3.2.6 Espectroscopia Por Fluorescência de Raios X	53

3.2.7	Granulometria	55
3.2.8	Moagem.....	55
3.2.9	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
3.2.10	Índice de Atividade Pozolânica	58
3.2.11	Resistência à compressão em Argamassas	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Difração de Raios X.....	61
4.2	Espectroscopia por Infravermelho (FIRTS).....	71
4.3	Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	84
4.4	Massa específica e Superfície Específica.....	90
4.5	Distribuição Granulométrica.....	92
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	96
4.7	Espectroscopia por Fluorescência de Raios X.....	98
4.8	Índice de Atividade Pozolânica	100
4.9	Resistência a Compressão	102
5	CONCLUSÕES.....	105
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	107
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios da sociedade tem sido equacionar de forma equilibrada o desenvolvimento econômico com a preservação do meio ambiente. O uso racional dos recursos naturais vem alimentando o desenvolvimento de projetos voltados à recuperação do meio ambiente. Embora, as questões de uso e ocupação chamem mais a atenção como causas dos problemas ambientais, a geração de resíduos vem assumindo um importante papel na discussão sobre a sustentabilidade ambiental.

O setor da construção civil tem importante papel no processo de desenvolvimento de um país e na diminuição do desemprego. Segundo as fontes do IBGE e do Banco Central, o PIB da construção civil de 2008 foi de aproximadamente de 6,9% do PIB Nacional, o que mostra que o setor tem um grande impacto na economia do país. Porém, tal atividade econômica pode acarretar efeitos nocivos ao meio ambiente, afetando de forma direta ou indireta para o esgotamento de recursos naturais. Portanto, a busca por alternativas como o aproveitamento de subprodutos gerados nas indústrias surgem como uma solução para minimização do problema.

O concreto é o segundo material mais usado no planeta, perdendo apenas para a água (MEHTA & MONTEIRO, 1994). No mundo são fabricados cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento Portland por ano, suficiente para produzir $6,0 \text{ km}^3$ de concreto por ano ou $1,0 \text{ m}^3$ de concreto por pessoa (GARTNER, 2004). A indústria cimenteira mundial é responsável pela emissão de cerca de uma tonelada de dióxido de carbono por tonelada de clínquer produzido (MEHTA, 2002). O CO_2 emitido pela indústria do cimento Portland é liberado durante a calcinação do calcário e queima de combustíveis fósseis utilizados no processo de fabricação do clínquer (CORDEIRO, 2006).

Desta forma a redução da produção do clínquer acarretaria numa minimização dos impactos ambientais, diminuiria a extração de matérias primas, a emissão de CO₂ na atmosfera e energia de produção. Visando redução da produção de clínquer pela indústria cimenteira ou a substituição parcial do cimento por materiais cimentícios e/ou pozolânicos no concreto, vários estudos têm sido realizados empregando adições minerais ao cimento, como sílica ativa, cinza volante, escória de alto forno, metacaulinita e cinza da casca de arroz (CORDEIRO, 2006). As adições minerais podem ser empregadas de duas formas, moídas juntamente com o clínquer ou adicionadas ao cimento Portland.

No meio rural, atividades agropecuárias e industriais como a produção de álcool e açúcar geram grandes quantidades de resíduos, que em alguns casos, ainda não apresentam uma destinação final. Destes resíduos agroindustriais, destacam-se a cinza da casca de arroz e a cinza do bagaço da cana de açúcar. Grande parte desses resíduos pode ser reciclado, reutilizado e incorporado, de modo a produzir novos materiais (PAULA, 2006).

As investigações recentes têm demonstrado que a cinza do bagaço da cana de açúcar tem um grande potencial de incorporação em argamassas e concretos, como apontam os estudos realizados por CORDEIRO, 2006; CORDEIRO et al., (2009); FREITAS, (2005); GANESAN et. al., (2007); MARTIRENA HERNÁNDEZ et al., (1998); PAULA, (2006); PAULA et al., (2009); SINGH et al., (2000); PAYÁ et al., (2002); LIMA et al., (2009). Também foram realizados estudos na produção de Cerâmicas (BORLINI et al., 2006; TEIXEIRA et. al., 2008), composto de fibrocimento (ZARDO et al., 2004) e tijolos de solo-cimento (VALENCIANO, 1999).

Diante do exposto, são relevantes os estudos que visam avaliar as propriedades da cinza do bagaço de cana de açúcar, a fim de produzir concretos, argamassa ou outros compostos cimentícios com maior resistência e durabilidade

com redução de custo e de impactos ambientais proporcionados pela disposição dos resíduos agroindustriais.

Através do financiamento obtido pelo programa nacional de cooperação acadêmica - PROCAD 101/2007, que é um projeto de Cooperação Engenharia Civil UFSC-UEL, foi possível realizar determinados experimentos e ensaios para desenvolvimento do projeto desta dissertação, sob a supervisão e orientação do Prof. Dr. Wellington Longuini Repette, nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

1.2. Problema de Pesquisa

A cinza do bagaço de cana apresenta, em termos de óxidos, uma grande quantidade de dióxido de silício, superior a 60% em massa. Dessa forma, o problema de pesquisa refere-se à verificação da atividade pozolânica desta cinza.

1.3. Questão de Pesquisa

Qual o potencial de uso da cinza do bagaço de cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland.

1.4. Hipótese

A hipótese é de que a substituição parcial pode ser viável caracterizando a cinza do bagaço de cana de açúcar como um material com propriedades pozolânicas.

1.5. Objetivo

Verificar a potencialidade da cinza do bagaço da cana de açúcar como substituição parcial do cimento Portland.

1.5. Justificativa

Com o avanço da tecnologia e do conhecimento, a sustentabilidade ambiental vem sendo discutida com maior frequência por cientistas e pesquisadores, visando à preservação do meio ambiente, logo, a busca por desenvolvimento de projetos voltados ao uso racional dos recursos naturais ou de subprodutos reutilizáveis tem se tornado cada vez maior.

Considerando a elevada produção de clínquer para utilização na construção civil, sua redução acarretará vantagens ecológicas significativas. Uma das formas de redução deste consumo é por meio de substituições parciais de cimento por materiais cimentícios pozolânicos, cuja produção implica menor consumo de energia e acarreta níveis inferiores de poluição. Esta solução é vantajosa, pois estes materiais podem aumentar ou melhorar a durabilidade das estruturas de concreto.

Existe uma infinidade de resíduos de origem renovável com potencial para geração de energia através da queima. Alguns resíduos geram consideráveis quantidades de cinzas, que carecem de uma disposição final. Dentre os resíduos destacam-se as cinzas proveniente de diferentes atividades agro industriais, podendo ser estas utilizadas como pozolanas após verificação de sua potencialidade.

Nas indústrias de álcool e açúcar durante a extração do caldo na moagem da cana de açúcar gera-se o bagaço da cana. O bagaço é empregado como combustível para geração de energia elétrica (co-geração), onde é queimado nas caldeiras a vapor, gerando uma cinza com grande quantidade de sílica, que podem ser encontrado no estado amorfo e/ou cristalino.

Diante da possibilidade de utilização da cinza do bagaço da cana de açúcar (CBCA) em substituição parcial ao cimento Portland, em função de suas possíveis propriedades pozolânicas, faz-se necessário um estudo amplo de avaliação de seu real potencial. Baseado neste possível potencial, este trabalho pretende acrescentar informações sobre a CBCA, além de possibilitar a criação de um banco de dados necessário para futuros estudos sobre possíveis aplicações deste resíduo no âmbito da construção civil.

1.6. Estrutura da Dissertação

Para atingir os objetivos desta dissertação, este trabalho está estruturado em cinco capítulos. No capítulo 1 apresenta-se uma introdução ao tema, sendo contemplado o problema de pesquisa, questão de pesquisa, hipótese, objetivo, justificativa e a estrutura da dissertação.

O capítulo 2 consiste em uma revisão bibliográfica acerca das pozolanas, cana de açúcar e cinza do bagaço de cana de açúcar. São apresentados aspectos referentes aos processos de calcinação e de moagem. Também são abordadas as definições relacionadas à Difração por Raios X, Espectroscopia por Infravermelho, Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O programa experimental desenvolvido para o estudo da CBCA é apresentado no capítulo 3, com um resumo, seleção e caracterização dos materiais utilizados na pesquisa. Também o método de pesquisa, que envolve a coleta do material (CBCA), sua caracterização física, química e mineralógica, bem como, os processos de calcinação e moagem. Por fim, análise da atividade pozolânica e avaliação da resistência a compressão dos corpos de prova em argamassa com substituições parciais de CBCA em cimento Portland.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos quando da realização dos ensaios. As considerações finais, conclusões do estudo e dos resultados obtidos e sugestões para pesquisas futuras encontram-se no capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, faz-se uma revisão da literatura, dentre os conteúdos destacam-se: as pozolanas, cana de açúcar, cinza do bagaço da cana de açúcar como material pozolânico. Também neste capítulo serão focados os distintos métodos para caracterizar as cinzas estudadas no que refere-se à mineralogia, morfologia e aspectos químicos, tendo como métodos os seguintes: Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG), análises por Espectroscopia por Infravermelho, Difração por Raios X (DRX), Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por último temas relacionados à calcinação e a moagem. Estes assuntos são de suma importância para dar embasamento teórico à dissertação.

2.1 Pozolanas

A pozolana é um material que pode ser natural ou artificial. Existem vários tipos de pozolanas como: cinzas vulcânicas, a casca de arroz e argila caulínica. Materiais como sílica ativa, metacaulim e cinza volante também vem sendo aproveitados como material pozolânico. Em materiais contendo sílica ativa é recomendado que ela esteja no estado amorfo, isto é vítreo, pois quando se apresenta na forma cristalina sua reatividade é muito pequena (NEVILLE, 1997).

Os resíduos agrícolas, tais como: cinza da casca de arroz, cinzas da palha de trigo e cinzas de bagaço da cana de açúcar, tem demonstrado grande potencial como material pozolânico (GANESAN et. al. 2007).

A sílica (SiO_2) é um mineral que aparece em grande quantidade na natureza, pois é encontrada nas areias e na maioria das rochas. A sílica pode ser encontrada em formas cristalinas, tais como o quartzo, a tridimita, a cristobalita e a trípoli, ou na forma amorfa como a sílica gel ou a sílica coloidal.

A principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de reagir com hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder aglomerante tais como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (PAULA, 2006; GANESAN et al. 2007; CORDEIRO et. al. 2008).

MEHTA (1992) afirma que reação pozolânica, não é apenas hidróxido de cálcio e sílica, mas também incluem as reações cimentícias no sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. A função da sílica no processo de hidratação é conduzida pela disponibilidade de hidróxido de cálcio. Após um determinado tempo, a sílica deixa de reagir quimicamente de maneira significativa como um aglomerante. O restante da sílica atuará como um filler inerte, contribuindo fisicamente. Isto acontece porque os finos preenchem os vazios entre às partículas maiores, ocasionando o efeito de empacotamento, e como decorrência, reduz a porosidade e o tamanho dos vazios pela segmentação dos poros maiores e aumenta a durabilidade de concretos (TIBONI, 2007).

Na maioria dos cimentos pozolânicos a hidratação ocorrem durante os primeiros 7-15 dias, que envolve quase exclusivamente a fração gesso clínquer. Nesses primeiros dias, 70% a 80% da alita já reagiu. Parte dos produtos de hidratação do clínquer e gesso se formam e se desenvolvem no local, enquanto que a pozolana começa a reagir (MASSAZA, 1998).

A atividade pozolânica pode ser classificada em termo de propriedades químicas, físicas e mecânicas, sendo que os resultados dos diferentes métodos têm pouca correlação. A atividade pozolânica pelos métodos

mecânicos é expressa em termos de resistência mecânica. A química, através da determinação da cal consumida pelas pozolanas e a física por ensaios de difração de raios x e termogravimetria, que calcula a quantidade de cal da mistura (COOK, 1986)

Para que um material seja classificado como pozolânico, a NBR 12653 (1992), estabelece exigências físicas e químicas, como o valor mínimo de 70% para a soma dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, teor de SO_3 no máximo de 4% e perda ao fogo máxima de 6%. O índice de atividade pozolânica com cimento, aos 28 dias, deve ser no mínimo de 75% e no mínimo de 6,0 MPa para a atividade pozolânica com cal.

Nas investigações realizadas por TEIXEIRA et. al. (2008) com cinza do bagaço da cana de açúcar, houve predominância da sílica cristalina, demonstrando que este material é uma pozolana de baixa reatividade. Para CINCOTTO (1998), GANESAN et al. (2007), CORDEIRO et al. (2004), a cinza do bagaço da cana de açúcar se comporta como material pozolânico, mas sua viabilidade vai depender das condições de queima e de moagem.

2.2 Cana de açúcar e cinza do bagaço da cana de açúcar

A cana de açúcar é procedente da Nova Guiné que através dos séculos chegou a Índia, aproximadamente 2 mil anos antes de Cristo. Os gregos levaram para a Europa, a notícia da existência de uma planta que dava mel sem abelhas. Os Árabes levaram da Pérsia para a costa africana do Mediterrâneo, sul da Sicília e sul da Espanha, de onde os portugueses levaram para a Ilha da Madeira (MACHADO, 2003).

Martin Afonso foi quem trouxe as primeiras mudas da Ilha da Madeira, em 1502, para o Brasil (CESNIK e MIOCQUE, 2004). Ele mesmo fundou em São Vicente o engenho de Erasmo e logo em seguida, Coelho Duarte fundou um em Pernambuco, por ter um clima mais favorável para o cultivo e estar mais próximo a Europa (MACHADO, 2003).

Atualmente o Brasil é o maior produtor de cana de açúcar. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – (CONAB 2009), com levantamento da safra de 2008/2009, a estimativa da produção nacional de cana de açúcar destinada à indústria sucroalcooleira será de 629,02 milhões de toneladas. No Centro-Oeste a produção será de 88,44 milhões de toneladas e, no Sul, de 53,77 milhões de toneladas. De cada 10 toneladas de cana colhidas no país, cerca de 7 toneladas sairão da região sudeste, sendo 6 só do estado de São Paulo. A safra paulista será de 423,35 milhões de toneladas.

Durante o processo de extração do caldo por meio da moagem é gerado o bagaço da cana de açúcar. No Brasil 95% do bagaço da cana de açúcar é queimado em caldeiras a vapor, formando a cinza do bagaço. A fim de se estabelecer uma média estimativa de geração de resíduos de bagaço, FIESP/CIESP, (2001) adota o valor médio de 260 kg de resíduo seco de bagaço para uma tonelada de cana produzida e para cada tonelada de bagaço tem-se uma geração 23,8 Kg de cinza de bagaço da cana de açúcar, para um percentual de uso de 95%.

A indústria da cana de açúcar gera diversos tipos resíduos, que podem ser utilizados para diversos fins, como mostra o Quadro 2.1. Apesar de que alguns autores afirmem que a cinza do bagaço da cana de açúcar possa ser utilizada como adubo para o solo, ainda não há estudos científicos que justifiquem e comprovem sua eficiência.

Quadro 2.1 - Resíduos gerados pela cana de açúcar (Adaptado pelo Autor).

Resíduo	Origem	Destino
Bagaço	Moagem da cana e extração do caldo	<ul style="list-style-type: none"> - Co-geração de energia elétrica - Uso como adubo - Produção de ração animal - Produção de aglomerados - Produção de celulose
Torta de filtração	Filtração do lodo gerado na clarificação	<ul style="list-style-type: none"> - Uso como condicionador do solo - Produção de ração animal
Vinhoto	Resíduo da destilação do melaço fermentado (para obtenção do álcool)	<ul style="list-style-type: none"> - Usado como fertilizante
Melaço	Fabricação do açúcar	<ul style="list-style-type: none"> - Praticamente todo usado na produção do álcool
Ponta da cana	Corte da cana para moagem	--\ --
Cinza do bagaço da cana de açúcar	Queima do bagaço para co-geração de energia	--\ --

Fonte: (HERMELY, 1999)

Poucos estudos têm sido relatados sobre o uso da cinza do bagaço de cana como substituto parcial em materiais cimentícios. Por estes estudos, a cinza tem demonstrado grande potencial, especialmente pelo fato de poder apresentar como principal composto sílica e dependendo das condições de queima pode apresentar sílica no seu estado amorfo (CORDEIRO, 2006; CORDEIRO et.al. 2004).

Para SINGH et al (2000), a cinza do bagaço da cana atua como material pozolânico. Em substituição parcial de 10% ao cimento, apresenta

maiores valores de resistência à compressão, maior resistência a ataques químicos de H_2SO_4 e menor permeabilidade.

Na investigação realizada por GANESAN et al (2007), foi apurado que até 20% de cinza do bagaço da cana de açúcar podem ser substituídos em relação ao cimento Portland. Os resultados demonstraram uma alta resistência inicial, redução a permeabilidade a água e sensível resistência a cloretos, demonstrando melhoria na durabilidade das estruturas de concreto.

PAULA et al (2009), obteve uma fração ideal de 20% de substituição parcial da cinza do bagaço da cana de açúcar em argamassas sem prejudicar a resistência à compressão aos 28 dias. Foi evidenciada uma maior porosidade e uma maior absorção de água quanto maiores foram os teores de cinza adicionados. A composição da cinza apresentou sílica nas fases amorfa e cristalinas de cristobalita e quartzo.

2.3 Calcinação

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 pelo produto que gerou a cinza, pelo solo e pelo processo de produção da cinza.

A queima ineficiente pode aumentar o teor de carbono, gerando uma cinza imprópria para uso, pois o carbono não participa da reação de hidratação e pode afetar o consumo de água de amassamento e a cloração final do produto (PAULA, 2006). 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.

Atualmente, a cinza do bagaço da cana de açúcar é um dos materiais que vêm ganhando espaço como adição em substituição parcial em composto cimentícios. Os artigos publicados e os resultados relatados são contraditórios, devido às diferentes temperaturas de calcinação e as diferenças entre os métodos estudados (FRIAS; COCIÑA, 2007).

Durante o processo de calcinação é importante determinar o tempo ótimo de calcinação ou tempo de patamar, que seria encontrar a melhor temperatura no menor tempo possível, para se alcançar as propriedades que se pretende avaliar obtendo assim os melhores resultados. A taxa de aquecimento, o tempo de resfriamento, a granulometria da cinza, são algumas das variáveis que podem alterar os seus resultados.

PAULA (2006) cita que, as propriedades da CBCA dependem das condições de queima, sendo que as modificações ocorridas são descritas da seguinte forma:

- A perda inicial de massa a temperaturas de até 100°C é devido a perda de água;
- A 350° inicia a ignição do material mais volátil, dando início a queima da CBCA;
- Entre 400 e 500° C, todo o carbono é eliminado, onde neste estágio é observada a perda de massa mais substancial. Após esta etapa a cinza torna-se rica em sílica amorfa;
- Acima de 700° pode levar a formação de quartzo e a níveis mais elevados de temperatura, pode acarretar na formação de outras formas cristalinas;
- Acima de 800°C, a sílica cristalina é predominante.

Estudos realizados por FRIAS et al 2007, demonstraram que a palha da cana de açúcar calcinadas a temperaturas de 800°C a 1000°C apresentaram propriedades significativas indicando elevados teores de sílica ativa.

Em um segundo estudo, FRIAS; COCINÃ, (2007), realizado com CBCA, mostraram que a CBCA calcinadas as temperaturas de 800°C a 1000°C apresentaram valores variáveis de índice de atividade pozolânica devida às temperaturas. É importante ressaltar que as CBCA mostraram elevada atividade pozolânica, mas com diferentes comportamentos durante o período de 90 dias de reação. Nas amostras calcinadas a 800°C predominou uma morfologia amorfa, (a calcinação foi realizada em ambiente controlado), rica em Si e foi observada uma pequena quantidade de partículas cristalinas amorfa, rica em Ca e Si. No caso das amostras CBCA calcinadas em 1000°C predominou uma morfologia cristalina, rica em Ca, e uma pequena quantidade de partículas amorfas, rico em Si e Al.

CORDEIRO et al 2009, em seu trabalho, caracterizou a CBCA calcinando as amostras entre as temperaturas de 400°C à 900°C. Os resultados demonstraram que a cinza mais apropriada, com maior índice de atividade pozolânica, foi aquela calcinada a temperatura de 600°C.

2.4 Moagem

A moagem é uma etapa utilizada com a finalidade de promover o aumento da superfície específica de materiais sólidos particulados, conduzindo o aumento da superfície de reação (ZARDO et al, 2004). Além disso, a redução do tamanho das partículas pode conferir maior compacidade à mistura. COUTINHO (1997) afirma que na fabricação do cimento Portland a moagem consome cerca de 40% da energia total empregada.

Partículas com finuras inferiores a 0,15 mm têm maiores possibilidades de contribuir como material pozolânico (ISAIA, 1995; LEITE e DAL MOLIN, 2002). PAULA (2006) expõe que este fato pode ser comprovado pela combinação dos seguintes fatores:

- A superfície específica (m^2/g) cresce na razão inversa da diminuição do diâmetro;
- Quanto menor for o tamanho de uma partícula, maior será a sua capacidade de resfriamento; conseqüentemente, apresentará maior quantidade de material vítreo;.
- A calcinação de material vegetal onde a sílica predominante é a amorfa, acarretará na aglomeração de partículas e recristalização da sílica;

As cinzas geradas pela queima não controlada em fornos industriais, geralmente pode apresentar grandes proporções de minerais de sílica não reativos, devendo ser moídos a tamanhos de partículas muito finas para desenvolver atividade pozolânica (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Existem vários tipos de moinhos e a escolha de qual moinho a ser utilizado vai depender das características do material e do tempo de moagem. Os equipamentos disponíveis para moagem de materiais finos são: moinho de bolas, de barras, de disco, de martelo, atritor, vibratório, planetário e autógeno (CORDEIRO, 2006).

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. Após um determinado tempo de moagem, chega-se a um ápice e depois o índice de atividade pozolânica tende a diminuir.

No estudo realizado por FREITAS (2005) com a CBCA, as cinzas foram moídas por períodos de 30 min.; 1 h, 2 h, 3 h e 4 h. Os melhores resultados foram para as cinzas moídas por tempo de 1h, chegando à conclusão de que a moagem proporcionou uma maior superfície de contato entre os grãos, aumentando a reatividade e também favorecendo o efeito filer devido ao quartzo, ocasionado pelo quartzo moído.

VALENCIANO (1999) avaliou as cinzas de CBCA moídas por períodos de tempos de 15 min; 1 h, 2 h, 3 h, 8 h e 16 h. Não foi obtida uma análise química das CBCA para identificar a quantidade de sílica nas amostras, mas chegou-se a conclusão de que o tempo de moagem não provoca grandes diferenças quanto ao seu efeito sobre o grau de finura.

Em outro trabalho realizado por (ANJOS; MATINELLI, 2008) a cinza foi coletada e seca em uma estufa a temperatura de 100°C e em seguida passou por um processo de moagem a seco, durante três horas. No resultado foi verificado que a cinza era composta basicamente de sílica cristalina, o que poderia não favorecer a reação pozolânica desejada, no entanto, esta cinza apresentava uma finura elevada com área específica de 43,04 m²/g.

2.5 Difração de Raios X

A difração de raios X corresponde a um das principais técnicas de caracterização microestrutural, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de matérias, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

A técnica de Difração de Raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presente em um material. Os átomos se distribuem em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Quando incide um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (Figura 01). A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação A), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, conforme (ALBERS et al. ,2002):

$$N\lambda = 2d \sin\theta \quad (A)$$

N: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

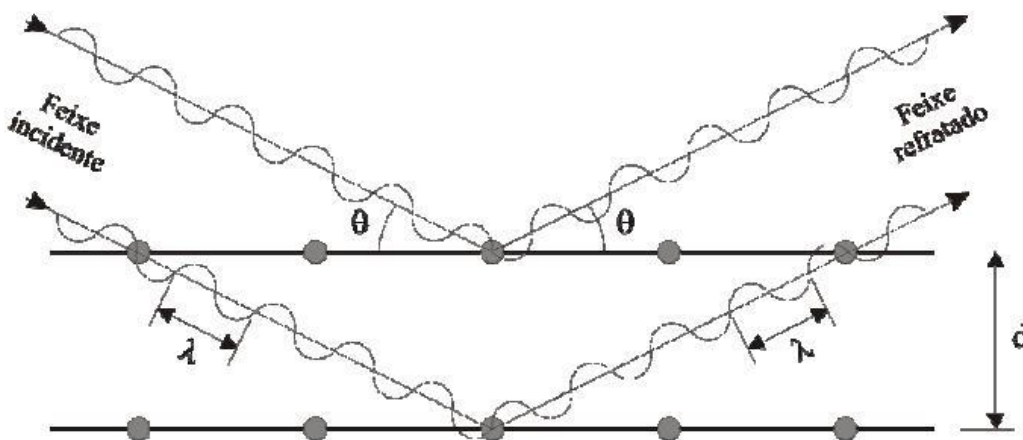


Figura 01 - Difração de Raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg

Fonte: (SOUZA SANTOS, 1989).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo, adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para diversos planos cristalinos

2.6 Espectroscopia por Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas que correspondem a níveis de energia (níveis vibracionais) da molécula. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, wag e twist.

O espectro do infravermelho é uma região constituída por radiações não-ionizantes que abrangem os comprimentos de onda de 10^{-4} m até 10^{-6} m. Os intervalos de frequência variam de 10^{12} Hz até 10^{14} Hz. A radiação infravermelha se subdivide em três regiões: infravermelho distante, médio e próximo. Cada região possui um comprimento de onda, número de onda, frequência e uma energia característica, conforme Tabela 2.1

A região que proporciona maior interesse analítico é que vai de 2,5 a 25 μm (micrômetros), ou seja, do número de onda 4000 a 400 (em ondas por centímetro, cm^{-1}). O Vidro e quartzo são exemplos de materiais que absorvem fortemente o infravermelho (JEFFERY, 1992).

Tabela 2.1 - Subdivisões da região do espectro relacionado ao infravermelho

Região do infravermelho	Comprimento de onda (m)	Número de onda (cm^{-1})	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Distante (Far)	$1,0 \times 10^{-3}$ a $3,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10$ a $4,0 \times 10^2$	$3,0 \times 10^{11}$ a $1,0 \times 10^{13}$	0,414 a $1,24 \times 10^{-3}$
Médio (Mid)	$3,0 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^2$ a $4,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{13}$ a $1,0 \times 10^{14}$	0,88 a 0,414
Próximo (Near)	$1,5 \times 10^{-6}$ a $7,0 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^3$ a $1,28 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{14}$ a $4,0 \times 10^{14}$	1,59 a 0,88

Fonte: (MARTIN e NOBRE, 2007).

Os espectros de infravermelho fornecem informações qualitativas, mas é possível obter determinações semiquantitativas de grupos funcionais, principalmente os que contêm oxigênio, utilizando o infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ou FTIR) (DIAS, 2005). A técnica de transformada de Fourier na determinação dos espectros de infravermelho proporcionou avanços como maior velocidade na leitura dos espectros, melhoria na definição dos sinais e exatidão na análise e redução do custo do equipamento, tornando-se um método simples e barato comparado a outras técnicas espectroscópicas, além da pequena quantidade de amostra requerida na análise (BENITES et al, 1999; SETTLE, 1997).

A absorção na região do infravermelho mede a energia absorvida nas transições vibracionais de uma dada amostra, quando realizados pela transformada de Fourier. As moléculas apresentam vibrações moleculares intrínsecas e quando sujeitas a radiação infravermelha podem alterar seu estado de vibração. Quando a radiação exibir frequência similar à vibração normal, a molécula absorve essa radiação, que corresponde à diferença entre a energia no estado inicial e a do estado excitado. Os valores de comprimento de onda, no qual

a radiação infravermelha é absorvida, permite a identificação de moléculas presentes na amostra analisada (STUART, 2004).

O equipamento utilizado na análise de espectroscopia por infravermelho é o espectômetro, que é constituído por um feixe de infravermelho, o qual possui diferentes comprimentos de onda. O feixe é inserido sobre um espelho que direciona ao interferômetro de Michelson (constituído de um divisor de feixe (DF), um espelho fixo e um móvel). A radiação que atravessa o interferômetro é direcionada à amostra com o auxílio do espelho móvel, (que determina a distância entre o feixe e a amostra), ao atravessar a amostra, o feixe passa para o detector, onde os dados são convertidos em sinais digitais, conforme esquema apresentado na Figura 02.

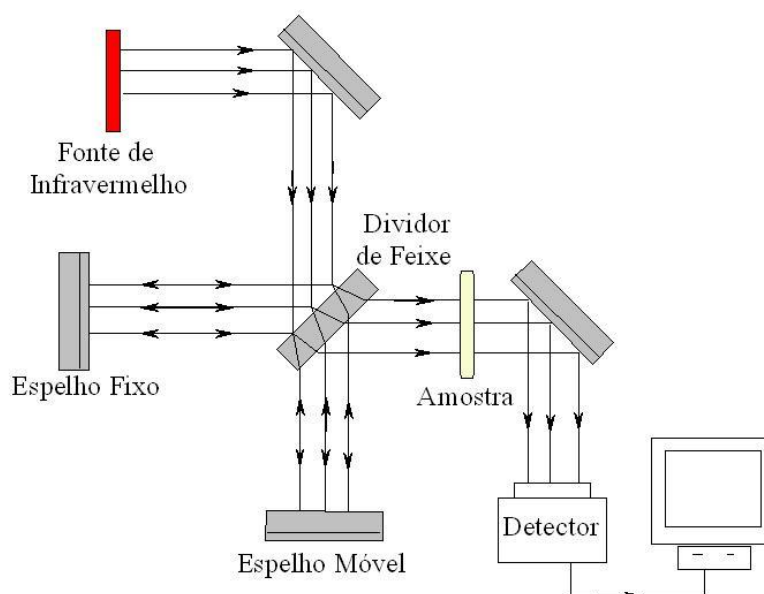


Figura 02 - Esquematização de um Espectômetro no Infravermelho

Fonte: (MARTIN e NOBRE, 2007)

Em geral, essa técnica é utilizada para identificação de compostos puros ou para a detecção e identificação de impurezas (JEFFERY, 1992; LOPES, FASCIO, 2004). Também pode determinar o nível de cristalinidade, ou seja, se um

composto é cristalino, amorfo, ou se apresenta as duas fases. Dependendo de cada fase presente o composto apresentará propriedades físicas e químicas diferentes.

Análise mais detalhadas podem ser realizadas através de deconvolução, uma técnica matemática de resolução espectral que promove o desdobramento de sinais sobrepostos permitindo a redução da largura e, por conseguinte, o aumento do número de sinais de um determinado espectro, mantendo integralmente a intensidade dos sinais originais (ABREU, 1997).

Estudos já foram realizados através da espectroscopia por infravermelhos na cinza da cana de açúcar por Martin et al 2007, onde a sílica proveniente da pirólise do bagaço de cana de açúcar mostra a presença de sílica tipo quartzo com banda em torno de 690 cm^{-1} e quartzo amorfo com bandas posicionadas em 1110 , 800 e 480 cm^{-1} .

2.7 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Análise térmica é um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas e químicas de substâncias de reação são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura. As técnicas mais conhecidas são a Análise Térmica Diferencial (DTA) onde se observa a variação de temperatura de uma amostra em relação ao seu material inerte e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde se acompanha a variação de energia em relação amostra e seu material inerte (LEMOS, 2003).

A função da análise térmica diferencial é verificar as temperaturas em que ocorrem as transformações de fases e nortear a faixa de temperatura nas quais as amostras devem ser calcinadas (FREITAS, 2005). O gráfico gerado pela

DTA demonstra as transições que envolvam trocas de calor, que são detectadas como uma mudança na linha de base da curva ou como picos exotérmicos ou endotérmicos. Transições de segunda ordem como a transição vítrea são associadas a mudanças na linha de base da curva. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também a reações de decomposição ou dissociação. Por outro lado picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina (ARAÚJO, 1998).

A velocidade de aquecimento influencia no valor de temperatura de transformação e na resolução do pico, logo a norma ASTM D-3418-82 especifica as velocidades de aquecimentos adequadas a serem adotadas. Para determinação da temperatura de fusão cristalina tem se uma faixa de aquecimento de 10°C/min. e para fusão vítrea uma faixa de aquecimento de 20°C/min. Porém a análise pode ser feita na velocidade de aquecimento que se desejar ou que for mais conveniente (LEMOS, 2003).

Outro fato importante é a influência dos gases no forno. O aquecimento em atmosfera de ar pode levar a modificações do perfil da curva devido a processos exotérmicos de degradação oxidativa de composto orgânicos, combustão, oxidação de cátions metálicos, entre outros, enquanto que em atmosferas inertes como a de nitrogênio, esses processos não ocorrem (LEMOS, 2003).

A Termogravimetria analisa a variação da massa de uma amostra submetida a um aquecimento pré-definido. O equipamento de termogravimetria é composto de uma balança acoplada ao forno resistivo. Através da curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa em função do tempo, o material é caracterizado (CORDEIRO, 2006).

Uma forma comum de analisar a curva termogravimétrica é traçar os dados da perda de massa da amostra no eixo das ordenadas pelo aumento da

temperatura ou ao longo do tempo no eixo das abscissas. Para facilitar a identificação de um composto a partir de um determinado trecho é obtida a curva derivada a primeira em relação à curva de perda de massa. Para os trechos da curva de perda de massa em que houver uma mudança na inclinação, resultará na curva derivada a primeira, picos que representam uma decomposição (ou reação) de um determinado composto químico. Conhecendo a temperatura em que ocorre um determinado evento químico é possível através de cálculo estequiométrico utilizar dados de perda de massa e estimar a quantidade de um determinado composto químico na amostra a ser analisada (NITA & JOHN, 2007).

A Termogravimetria permitir avaliar a quantidade de hidróxido de cálcio das reações de hidratação do cimento. De acordo com TAYLOR (1990) a decomposição do hidróxido de cálcio ocorre entre 425°C a 550°C. Quando ocorre a diminuição do pico neste intervalo de temperatura, a constatação da atividade pozolânica é verificada, representando assim, o consumo de hidróxido de cálcio.

2.8 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (Backscattering electrons) ou ERE - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons

secundários). Ocorre também a emissão de raios x que fornece a composição química elemental de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

A imagem de BSE é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta região possui formato de “pêra” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral. As imagens BSE são representadas em tons de cinza. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de Backscattering abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como por exemplo, o tempo de contagem (DUARTE et. al., 2003).

2.9 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

É uma técnica analítica, parcialmente não-destrutiva, que possibilita a determinação da composição química de amostras sólidas diversas. A Fluorescência de Raios X mede a radiação fluorescente que é produzida por uma irradiação da amostra aos Raios X. Essa irradiação causa uma mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir radiação fluorescente. Desta maneira, é possível avaliar a presença e quantificar todos os elementos presentes na amostra, isto é, aqueles mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1 %. Esta técnica é valiosa no estudo de amostras desconhecidas.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi desenvolvido para alcançar os objetivos, e consiste das seguintes etapas:

- Coleta das matérias-primas;
- Caracterização física, química e mineralógica das amostras in natura da cinza 01 e da cinza 02;
- Calcinação;
- Caracterização física, química e mineralógica das amostras calcinadas;
- Análise micro estrutural das cinzas in natura e das cinzas moídas;
- Análises de índice de atividade pozolânica;
- Moagem;
- Ensaio de resistência à compressão em corpos-de-prova em argamassa com CBCA (cinza do bagaço da cana-de-açúcar), com diferentes percentuais.

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento Portland CPV – ARI

CPV-ARI é um cimento de Alta Resistência Inicial, isento de adições, com características superiores ao cimento comum (cimento sem adições minerais), com características de reduzir o tempo de cura de concreto e argamassa em até 50%, podendo ser utilizado para qualquer uma das aplicações do cimento comum. As especificações do cimento CPV-ARI encontram-se na Tabela 3.1 e sua composição química na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Especificações do Cimento Portland CPV-ARI

Cimento Portland CPV – ARI		
Resistência Normal à compressão (MPa)	24 horas	29,0
	3 dias	39,0
	7 dias	44,0
	28 dias	51,0
Início de pega (min.)		160,0
Fim de pega (min.)		264,0
Perda ao fogo (%)		≤ 4,50

Fonte: Fabricante

Tabela 3.2 – Composição química e propriedades físicas

Cimento Portland CPV - ARI		
	Óxidos	Composição (%)
C ₃ S	(3-CaOSiO ₂)	52
C ₂ S	(2-CaOSiO ₂)	27
C ₃ A	(3-CaOAl ₂ O ₃)	10
C ₄ AF	(4-CaOAl ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃)	07
Outros	-	04
Propriedades Físicas		
	Massa específica (g/cm ³)	3,12
	Blaine (cm ² /g)	4577,0

Fonte: Fabricante

3.1.2 Areia

Foi utilizada areia normalizada (NBR 7214/1992), retidas nas peneiras nº 4 (4,8 mm), nº 8 (2,4 mm), nº 30 (0,6 mm) e nº 50 (0,3 mm).

3.1.3 Água

Para a confecção das pastas, será utilizada água potável da rede pública da cidade de Londrina PR, fornecida pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR.

3.1.4 Cinza do bagaço da cana de açúcar

As amostras de cinzas de bagaço de cana de açúcar estudadas foram provenientes da Usina Nova Produtiva localizada na cidade de Astorga – PR. A primeira (cinza 01) foi extraída diretamente das fornalhas (Figura 03) e a segunda (cinza 02) extraída diretamente da lagoa de decantação (Figura 04(a)), que é a cinza oriunda do sistema de lavador de gases (Figura 04(b)).



Figura 03 - Cinza 01 – retirada da fornalha

Fonte: Autor

O processo mais comum de obtenção da cinza nas Usinas de álcool é durante a queima do bagaço da cana para a geração de energia elétrica, simplificado da Figura 05. O bagaço da cana é queimado em fornalhas, onde as temperaturas podem variar de 400°C a 900°C.



Figura 04 - (a) Cinza 02 – retirada da lagoa de decantação e (b) sistema de lavador de gases.

Fonte: Autor

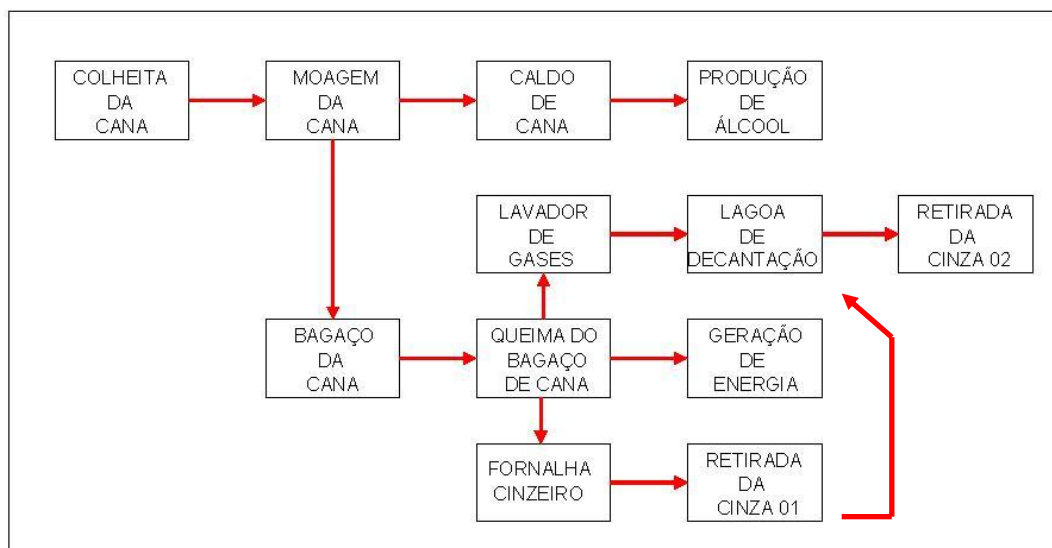


Figura 05 – Processo simplificado de obtenção das cinzas do bagaço da cana de açúcar.

Fonte: Autor

Durante o processo, uma parte das cinzas fica retida nos cinzeiros, no fundo das fornalhas. A outra parte é eliminada na atmosfera na forma de fuligens, porém órgãos ambientais estão proibindo o lançamento direto na atmosfera, levando as usinas a adotarem um processo chamado de lavador de gases. Os gases e as micros partículas liberadas no processo da queima, antes de chegarem a atmosfera passam por dentro de um silo, entrando pela parte inferior, onde na parte superior chuveiros suspensos automáticos liberam água no sentido inverso a dos gases, fazendo com que as partículas em suspensão entrem em contato com água e saiam apenas os gases. A água junto com as cinzas é levada por um sistema de moto bomba até uma lagoa de decantação, onde ficam aguardando uma destinação final.

As cinzas extraídas da fornalha são depositadas manualmente em um reservatório semi enterrado aberto ao lado das fornalhas, acoplado com o conjunto moto bomba, que levam as cinzas até a lagoa de decantação.

3.2 Método

O trabalho experimental foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, as duas amostras (cinza 01 e cinza 02) foram retiradas da Usina Nova Produtiva (Astorga-Pr) e submetidas ao peneiramento na peneira n° 30 (0,60 mm) para uma melhor homogeneização. Em seguida foram secas em estufas por um período de 24 horas.

Após a secagem, foram separadas 09 amostras da cinza 01 e 09 amostras da cinza 02, na qual foram calcinadas a 03 tempos e por 03 temperaturas diferentes em forno mufla, totalizando 18 amostras. O tempo e a temperatura de calcinação foram adotados em função das literaturas levantadas. As amostras calcinadas, mais as amostras da cinza 01 e cinza 02 in natura,

totalizando um total de 20 amostras, foram realizados ensaios de caracterização por difração por raios X e espectroscopia por infravermelho.

Em função destes resultados, foram selecionadas 05 amostras para realização da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) com o objetivo de verificar a temperatura de transição vítrea e a perda ao fogo, respectivamente. Para a obtenção das massas específicas, foi realizado ensaio conforme prescreve a NM 23 (2000) no cimento e nas 05 amostras selecionadas. Os ensaios para determinação da superfície específica (finura) e da granulometria a laser foram realizadas para as amostras das cinzas 01 e 02 in natura.

A fim de verificar a potencialidade da cinza do bagaço da cana de açúcar como material pozolânico na produção de argamassas, foi realizado ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) prescrito pela NBR 5732 (1992) nas 05 amostras selecionadas.

A segunda etapa do experimento consiste em escolher uma das 05 cinzas pré-selecionadas, que passará por um processo moagem no tempo de 1 hora e 2 horas, gerando duas amostras. A cinza escolhida foi a C26H600, pois foi a cinza que apresentou maior atividade entre todas as analisadas.

As novas amostras foram submetidas a ensaios de massa específica (NM 23), granulometria a laser, superfície específica pelo método BET, Índice de Atividade Pozolânica e Termogravimetria aos 21 dias. Também foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas duas amostras moídas e na cinza 02 in natura, a fim de se fazer uma comparação do antes e do depois da moagem. Por fim, ensaios de Resistência a Compressão, com substituição parcial de CBCA de 10%, 20% e 30% ao cimento Portland, aos 28 dias.

Para identificação das amostras, foram adotadas as seguintes nomenclaturas:

- C1 – corresponde à cinza 01;
- C2 – corresponde à cinza 02;
- 2H – tempo de patamar de 2 horas;
- 4H – tempo de patamar de 4 horas;
- 6H – tempo de patamar de 6 horas;
- T600 – temperatura de calcinação de 600° C;
- 800 – temperatura de calcinação de 800° C;
- 1000 – temperatura de calcinação de 1000° C;
- 1M – tempo de moagem de 1 hora;
- 2M – tempo de moagem de 2 horas.

Sendo assim, a interpretação da nomenclatura da amostra C26H600-2M significa cinza 02, calcinada por 6 horas, a temperatura de 600°C, moída por 2 horas e assim sucessivamente para as demais amostras.

3.2.1 Calcinação

De acordo com a bibliografia estudada, as cinzas de bagaço da cana de açúcar apresentam-se na sua grande maioria na forma cristalina, portanto, estudos de temperaturas e tempos ótimos de calcinação são necessários para se obter um maior grau de amorficidade e de reatividade.

As temperaturas e os tempos de calcinação da cinza 01 proveniente da fornalha e da cinza 02, proveniente do sistema de lavador de gases encontram-se no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Tempo e temperatura de calcinação

Tempo de patamar (horas)	Temperatura (° C)		
	600	800	1000
02	Cinza 01 e Cinza 02	Cinza 01 e Cinza 02	Cinza 01 e Cinza 02
04	Cinza 01 e Cinza 02	Cinza 01 e Cinza 02	Cinza 01 e Cinza 02
06	Cinza 01 e Cinza 02	Cinza 01 e Cinza 02	Cinza 01 e Cinza 02

A calcinação da CBCA foi realizada em forno mufla (Figura 06), sem atmosfera controlada, em recipientes de porcelana (cadinhos) com diâmetros de 10 cm e altura de 05 cm preenchidos um pouco acima da metade.

A taxa de aquecimento para todas as amostras foi de 10° C por minuto. Após o término do tempo de calcinação, as CBCA foram mantidas dentro do forno e o resfriamento das cinzas levou em média 20 horas para atingir a temperatura de 100° C. A Figura 07 demonstra o gráfico de resfriamento da CBCA. Ao final desta etapa foram obtidas um total de 18 amostras calcinadas, 09 das cinzas coletadas na fornalha e 09 das cinzas coletados pelo sistema de lavador de gases.



Figura 06 - Forno mufla

Fonte: Autor



Figura 07 - Resfriamento em função do tempo

3.2.2 Difração de Raios X

As características mineralógicas das CBCA foram determinadas por meio de difração de raios X através do Difratorômetro Philips X'Pert. As medidas foram obtidas pelo método do pó, com radiação Cu Ka1, com λ 1,54056 Å. A varredura em 2θ foi feita a 0,02 graus a cada 1 segundo. A identificação dos picos foi feita através do software Philips, com base no JCPDS.

As amostras utilizadas foram as duas cinzas in natura mais as especificadas no Quadro 2.1, totalizando de 20 amostras. Todas as amostras foram preparadas e colocadas em amostradores circulares metálicos, Figura 08, contendo um orifício em seu interior de aproximadamente 1,5 cm de diâmetro e de pequena espessura, onde são assentadas as cinzas a serem analisadas, que posteriormente são depositados no difratômetro, como mostra a Figura 09.



Figura 08 – Amostrador

Fonte: Autor



Figura 09 - Difratômetro Philips X'Pert

Fonte: Autor

3.2.3 Espectroscopia por Infravermelho (FIRTS)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro ABB BOMEM modelo FTLA 2000, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 12 acumulações por espectro. As amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr, que é um ácido branco na forma de pó, misturado junto a amostra, para ajudar na transmitância, pois os materiais a serem analisados apresentam coloração escura.

3.2.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

Para a realização da Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria, foi utilizado o equipamento NETZSCH STA 409 CD no Laboratório da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto até atingirem os 1000°C, sob atmosfera de nitrogênio.

Com o objetivo de verificar a atividade pozolânica das cinzas, foram moldados 03 corpos de prova de 30 mm de diâmetro por 30 mm de altura. O primeiro corpo composto de pasta de cimento (como referência), o segundo corpo de prova com 35% de substituição do cimento pela C12H600-1M e terceiro com 35% de substituição do cimento pela C12H600-2M.

Os corpos de prova permaneceram em câmara úmida por 24 horas e depois foram desmoldados e imersos em tanque de água saturada de cal. Após completar 21 dias, foram retirados do tanque, embalados em papel alumínio e secos em estufa por 18 horas. Em seguida, foram moídos em almofariz para a realização do ensaio de Termogravimetria. Esta análise foi realizada no LAMIR –

UFPR, no equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851^e, a uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto (de 30°C a 1000°C), sob atmosfera de oxigênio.

3.2.5 Massa Específica e Superfície Específica

As massas específicas do cimento, das 05 amostras pré-selecionadas e as 02 amostras da cinza C26H600 moídas por 1 hora e 2 horas, respectivamente, foram obtidas segundo a NM 23 (2000), utilizando-se o frasco de Le Chatelier.

A análise da superfície específica das cinzas 01 e 02 in natura e das cinzas C26H600 moídas por 01 hora e 02 horas, foram efetuadas no equipamento QUANTACHROME modelo NOVA 1200 (Figura 10) no LACTEC da UFPR. As amostras foram preparadas em sistema sob vácuo, na temperatura de 150°C por 3 horas, onde a área superficial foi medida por sorção de gás nitrogênio (método de B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller)).



Figura 10 - Equipamento QUANTACHROME

Fonte: Autor

3.2.6 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

Para a determinação da composição química das cinzas do bagaço da cana de açúcar das amostras cinza 01 in natura, cinza 02 in natura, C16H600, C16H 1000 e C26H600 foram empregadas análise semiquantitativas por Espectroscopia por Fluorescência de Raios X, em equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio (Rh), realizado na Universidade Federal do Paraná – UFPR, no Laboratório de Análises Minerais e de Rochas - LAMIR.

Para realizar as análises, as amostras precisam passar por um preparo prévio. Primeiramente, cada amostra foi quarteada e em seguida extraída 32 g de cada amostra. As amostras foram depositadas dentro de uma panela Figura 11 (a) e moídas por 30 segundos em pulverizador, Figura 11 (b).

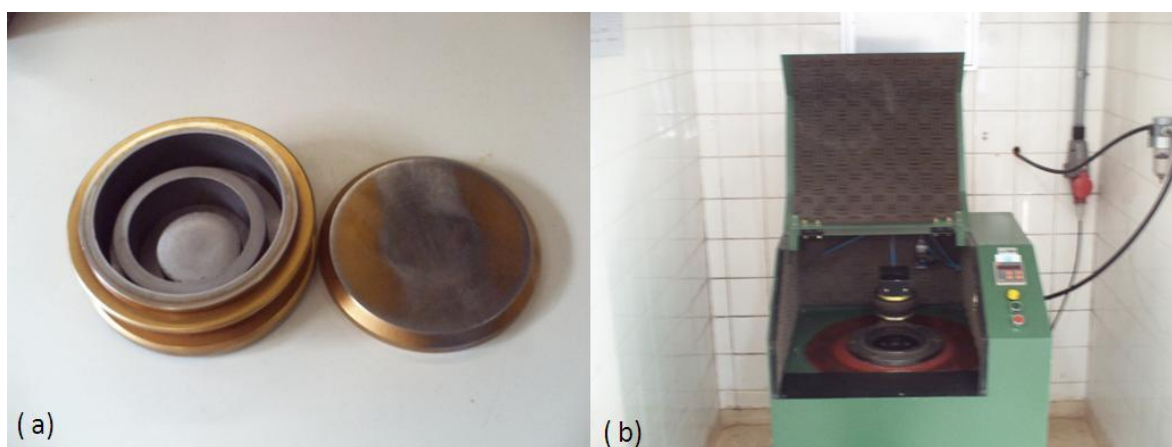


Figura 11 - (a) panela e (b) pulverizador.

Fonte: Autor

Após a moagem, as amostras foram secas em estufa por um período de 24 horas. Para a montagem das pastilhas, são pesadas 7 g da amostra e 1,4 g de cera orgânica, Figura 12 (a), onde são misturadas manualmente e depositadas em prensa mecânica para formação da pastilha, Figura 12 (b).

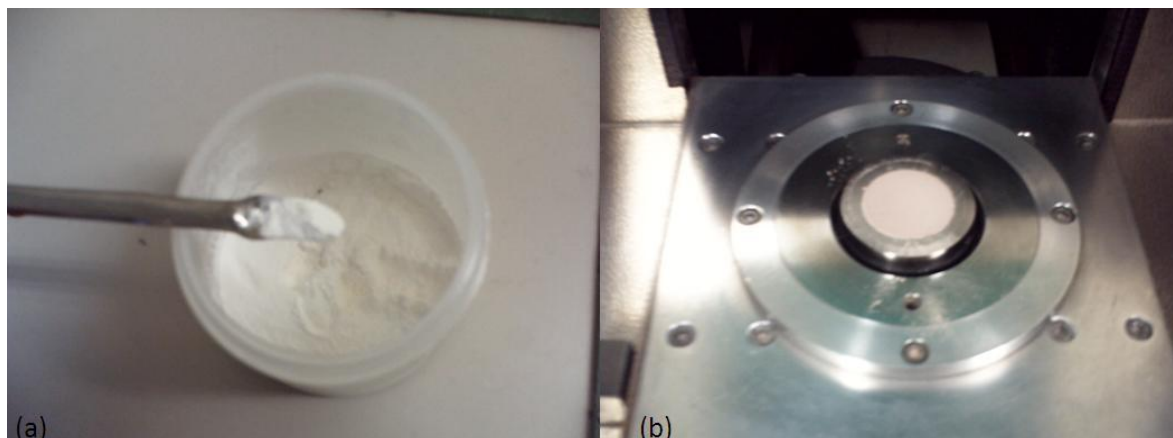


Figura 12 - (a) cera orgânica e (b) amostra prensada (pastilha).

Fonte: Autor

Retirada da prensa, a pastilha (Figura 13 (a)) é depositada no equipamento Philips PW 2400, Figura 13 (b), onde a leitura da composição química é feita sobre a superfície da pastilha.



Figura 13 - (a) pastilha e (b) equipamento Philips PW 2400.

Fonte: Autor

3.2.7 Granulometria

As características granulométricas das cinzas 01 e 02 in natura e da cinza C26H600 moídas por 01 hora 02 horas foram determinadas por meio de ensaios de granulometria a laser pelo Granulômetro Cilas 1064 (Figura 14).



Figura 14 - Granulômetro Cilas 1064

3.2.8 Moagem

Alguns autores utilizaram em seus experimentos, a amostra com menor quantidade de quartzo para serem submetidos a processos de moagem. No estudo em questão, de forma qualitativa, a cinza C16H1000 foi a que apresentou a menor quantidade de quartzo, em função das quantidades e intensidades de picos de quartzo demonstrado na Difração de Raios X. Porém a temperatura de 1000° elevaria o consumo de energia elétrica e aumentaria o valor do produto final.

Sendo assim, a cinza 02 calcinada por 6 horas a 600°C foi a escolhida para ser submetida ao processo de moagem, pois a foi cinza que apresentou maior reatividade para o ensaio de IAP entre todas as outras. A

moagem foi realizada no laboratório da VOTORANTIN na cidade de Curitiba-Pr, utilizando o moinho de bolas, (Figura 15), com 400 mm de diâmetro. As especificações das bolas encontram-se na Tabela 3.3.



Figura 15 – Moinho de bolas

Tabela 3.3 – Especificações das bolas do moinho

Bolas (diâmetro)	Massa (kg)	% massa	nº de bolas
60.mm	11,915	0,17	20
50.mm	13,275	0,19	22
40.mm	12,328	0,17	21
30.mm	11,495	0,16	19
25.mm	8,286	0,12	14
20.mm	7,25	0,1	12
17.mm	6,065	0,09	10
Total	70,61	1	118

Uma das exigências físicas da NBR 12653 para que um material possa ser considerado pozolânico é que ele seja passante na peneira 45 µm e que

fique retido no máximo 34% do material. Para se chegar a essa exigência foi necessário um tempo de moagem de 01 hora. Logo para a segunda amostra foi adotado um tempo de 02 horas.

3.2.9 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Micro Análise – LMEN, da Universidade Estadual de Londrina – UEL, no Espectrofotômetro modelo INCAX-SIGHT (Figura 16(a)). O feixe de elétrons principal foi provocado por um filamento de tungstênio cuja tensão e corrente de operação foi de 20 kV e 94 μ A, respectivamente.

As 03 amostras (cinza 02 in natura, C26H600-1M e C26H600-2M), foram depositadas sobre um porta amostra com auxílio de uma fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, o porta-amostra foi submetido a uma deposição de ouro sobre a superfície (Figura 16(b)), para a visualização no microscópio.



Figura 16 – (a) Espectrofotômetro, (b) porta amostra

3.2.10 Índice de Atividade Pozolânica

O critério para escolha das cinzas C16H600 e C26H600 para o ensaio de IAP, foi de utilizar as cinzas calcinadas no maior tempo de patarmar com a menor temperatura, pois as temperaturas de 800°C e 1000°C consomem muita energia. Posteriormente foi adicionada mais uma amostra, a cinza C16H1000, pois foi a cinza que apresentou a menor quantidade de quartzo de acordo com os ensaios de Difração de Raios X.

O Índice de Atividade Pozolânica foi avaliado utilizando-se o método proposto pela NBR 5752 (1992). O ensaio foi realizado com o cimento CPV-ARI e as cinzas in natura 01 e 02, C16H600, C16H1000, C26H600 e também com as C26H600 moídas por 01 e 02 horas.

O ensaio prevê a substituição de 35% em massa de cimento Portland pelo material com possíveis características pozolânicas para produzir uma argamassa de traço 1:3 (cimento: agregado). A consistência destas argamassas deve ser de 225 ± 5 mm, obtida por meio do ensaio na mesa de consistência, Figura 17 (a).

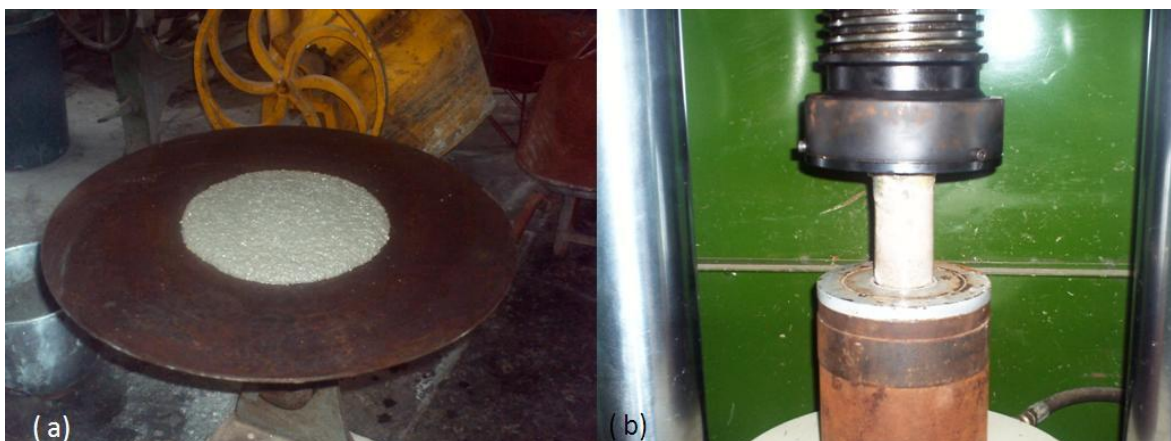


Figura 17 - (a) mesa de consistência e (b) corpo de prova a ser rompido.

Fonte: Autor

Após o preparo das argamassas, foram moldados 04 corpos de prova cilíndricos de 05 cm de diâmetro por 10 cm de altura para as cinzas in natura 01 e 02, C16H600, C16H1000, C26H600 e 05 corpos de prova para as cinzas C26H600 moídas por 01 e 02 horas, adotando-se um adicional de perda de 20%. Os corpos de prova permaneceram em câmara úmida por 24 horas e depois foram desmoldados e colocados em um recipiente hermeticamente fechado e depositado dentro de uma estufa a temperatura de $38 \pm 2^\circ \text{C}$ por 27 dias. Transcorrido este período, os corpos-de-prova foram submetidos a ruptura à compressão simples, Figura 17 (b). A dosagem do material empregado na confecção das argamassas esta relacionada na Tabela 3.4

Tabela 3.4 – Dosagem de material para ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (NBR 5752, 1992).

Amostra	a/c	água / cimentício	Cimento (g)	CBCA (g)	Areia (g)	Água (g)	Consistência (cm)
Argamassa ref.	0,42	-	499,20	-	1497,6	210,0	22,0
Cinza 01 in natura	0,68	0,47	324,48	146,36	1497,6	220,0	22,0
C16H600	0,74	0,50	324,48	150,38	1497,6	240,0	22,0
C16H1000	0,77	0,52	324,48	150,88	1497,6	250,0	22,0
Cinza 02 in natura	0,78	0,53	324,48	151,46	1497,6	255,0	22,0
C26H600	0,70	0,48	324,48	153,74	1497,6	230,0	22,0
C26H600-1M	0,66	0,45	405,6	199,96	1872,0	270,0	22,0
C26H600-2M	0,66	0,45	405,6	199,96	1872,0	270,0	22,0

3.2.11 Resistência à Compressão em Argamassa

A fim de verificar a resistência mecânica, foram moldados 05 corpos de prova cilíndricos, conforme NBR 7215 (1996), para a argamassa de

referência e para argamassas com as cinzas C26H600 moídas por 01 e 02 horas, com teores de 10, 20 e 30% de substituição ao cimento Portland, adotando-se um adicional de perda de 20%, totalizando um total de 35 corpos de prova.

Os corpos de prova permaneceram em câmara úmida por 24 horas e depois foram desmoldados e imersos em tanque de água saturada de cal, até completar o ciclo de 28 dias. A dosagem do material empregado na confecção das argamassas esta relacionada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Dosagem de material para ensaio de Resistência a Compressão (NBR 7215, 1996).

Amostra	a/c	Cimento (g)	CBCA (g)	Areia (g)	Água (g)	Consistência (cm)
Argamassa ref.	0,48	936,0	-	2808,0	449,29	30,0
C26H600-1M 10%	0,48	842,4	93,6	2808,0	449,29	27,0
C26H600-1M 20%	0,48	748,8	187,2	2808,0	449,29	28,5
C26H600-1M 30%	0,48	655,2	280,8	2808,0	449,29	27,0
C26H600-2M 10%	0,48	842,4	93,6	2808,0	449,29	28,5
C26H600-2M 20%	0,48	748,8	187,2	2808,0	449,29	28,5
C26H600-2M 30%	0,48	655,2	280,8	2808,0	449,29	27,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no programa experimental, destacando as características químicas, físicas e mineralógicas da cinza do bagaço da cana-de-açúcar relevantes para sua utilização em substituição ao cimento Portland.

4.1 Difração de Raios X

Através da análise por Difração por Raios X foi possível identificar as fases cristalinas e amorfas da cinza do bagaço de cana de açúcar. Os difratogramas da cinza 01 e da cinza 02 in natura, são apresentados na Figura 18, onde se observa a presença de quartzo e de cristobalita que é um polimorfismo do quartzo.

Ambas as cinzas in natura apresentaram uma grande quantidade de quartzo, que é um material indesejável, pois é inerte e não apresenta nenhuma reatividade, em termos de atividade pozolânica. Outro fato importante a ser observado é que apenas a cinza 01 acusou a presença de cristobalita e em pequenas quantidades. A ausência da cristobalita na cinza 02 in natura se deve ao fato do tamanho da lagoa de decantação (mais de 30 metros de diâmetro), pois quando a cinza 01 é depositada na lagoa, cria-se uma grande área de dispersão, para pequenas quantidades de cristobalita.

A presença de SiO_2 na forma de quartzo pode ser atribuída a vários fatores, entre eles: a) contágio durante o corte da cana; b) contágio do bagaço que fica exposto no pátio da indústria, pois nem todo bagaço entra na

fornalha após o processo de moagem, ficando o excesso a céu aberto esperando o seu retorno à queima.

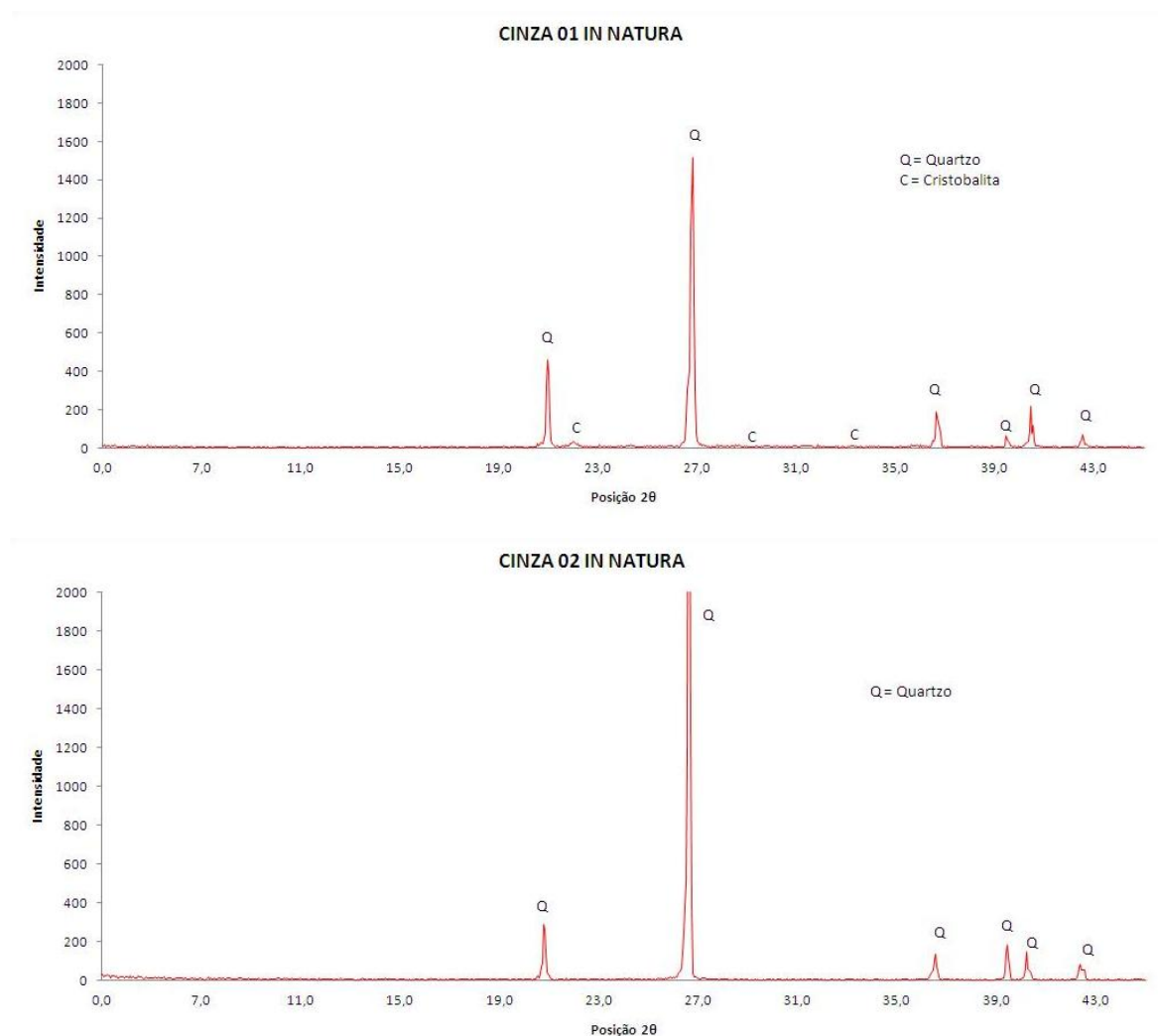


Figura 18 - Difratoograma da cinza do bagaço da cana de açúcar - cinza 01 in natura e cinza 02 in natura.

No caso das indústrias que utilizam o sistema de lavador de gases, onde a cinza é depositada em lagoas de decantação, sua contaminação pode ocorrer devidos a intempéries e a própria ação dos ventos, que carregam micro partículas que irão se assentar sobre a lagoa.

As Figuras de 19 a 27 mostram os difratogramas da cinza 01 calcinadas e as Figuras 28 a 36 mostram os difratogramas da cinza 02 calcinadas, nas temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C e em 03 tempos diferentes (2, 4, e 6 horas), respectivamente. Durante a calcinação toda água da amostra é eliminada e a temperatura acima de 500°C extingue-se toda matéria orgânica presente na amostra.

Uma análise qualitativa das amostras pode ser realizada, fazendo-se uma varredura na região de picos mais intensos de quartzo, cristobalita e tridimita, isto é, no ângulo de 20° a 30° na posição 2θ , mais precisamente 26,66° para quartzo, 21,93° para cristobalita e 21,62° para tridimita (Santos, 1989), considerando a intensidade dos picos.

Porém, este método se torna muito superficial, não representando de fato, a quantidade de materiais presente em uma amostra. Se forem retiradas 05 amostras de um mesmo composto, para análise de Difração de Raios X, as 05 amostras apresentarão 05 difratogramas diferentes, com intensidades de picos diferentes para os mesmos ângulos. Portanto, para uma análise precisa, se faz necessário, uma varredura das intensidades dos picos na posição 2θ entre 0° e 90°, na qual pode ser feita de forma computadorizada.

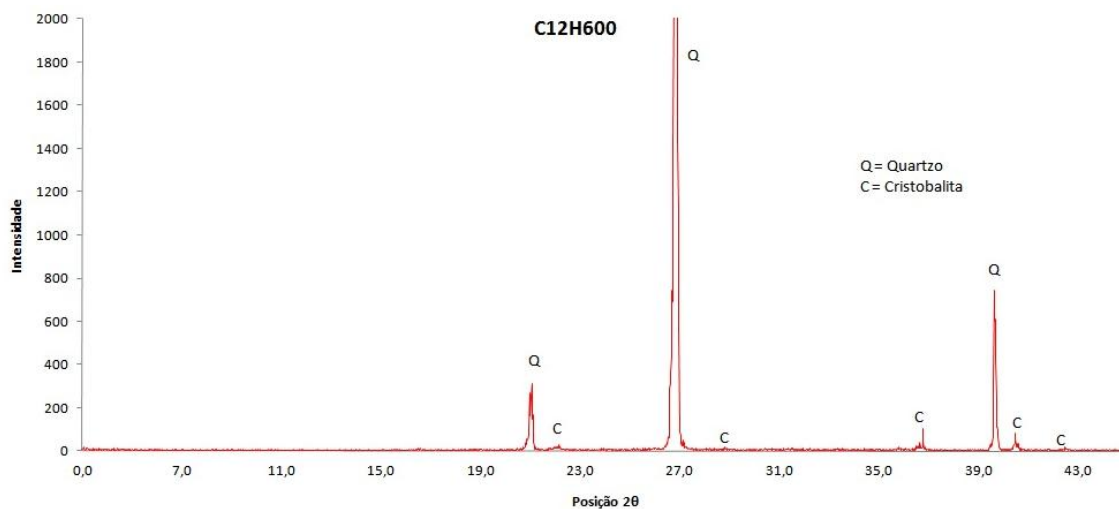


Figura 19 - Difratoograma da cinza C12H600

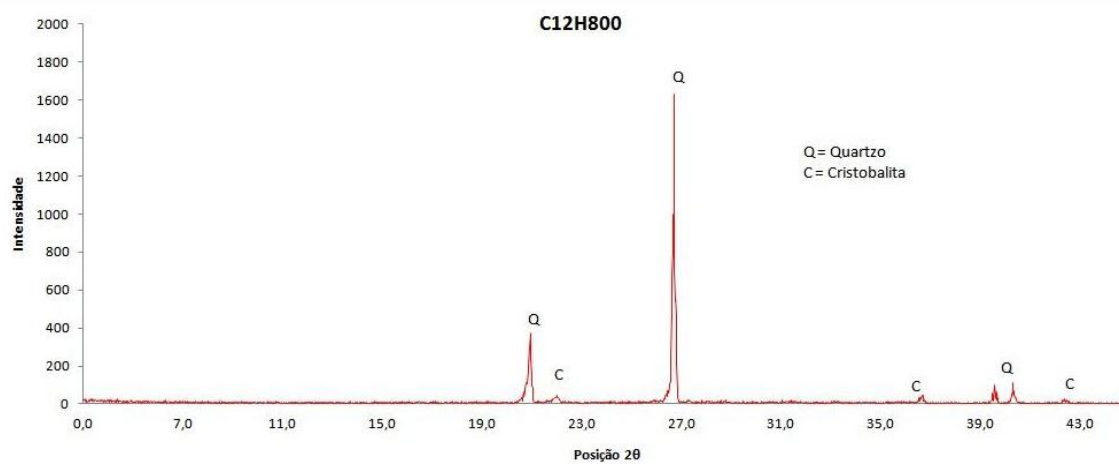


Figura 20 - Difratoograma da cinza C12H800

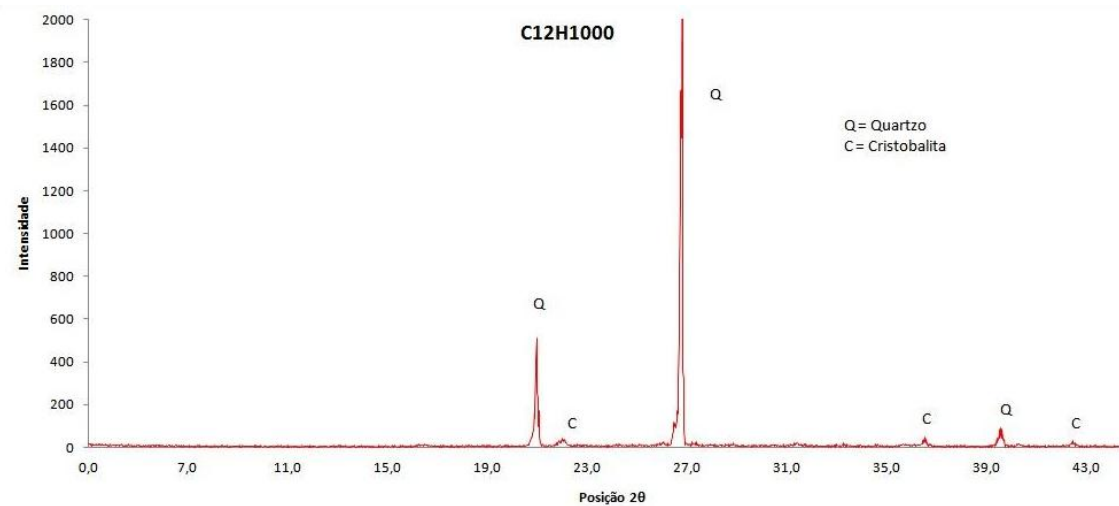


Figura 21 - Difratoograma da cinza C12H1000

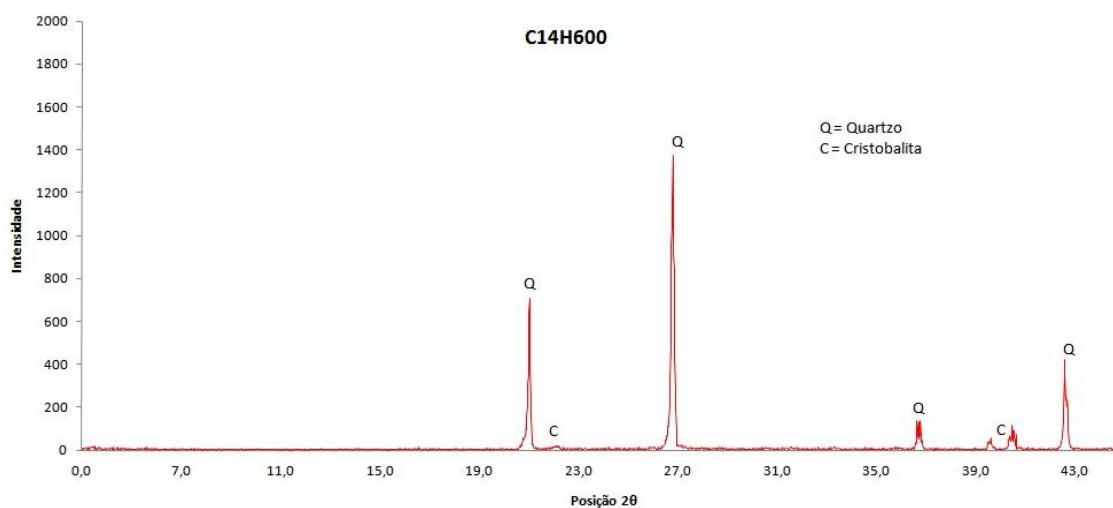


Figura 22 - Difratoograma da cinza C14H600

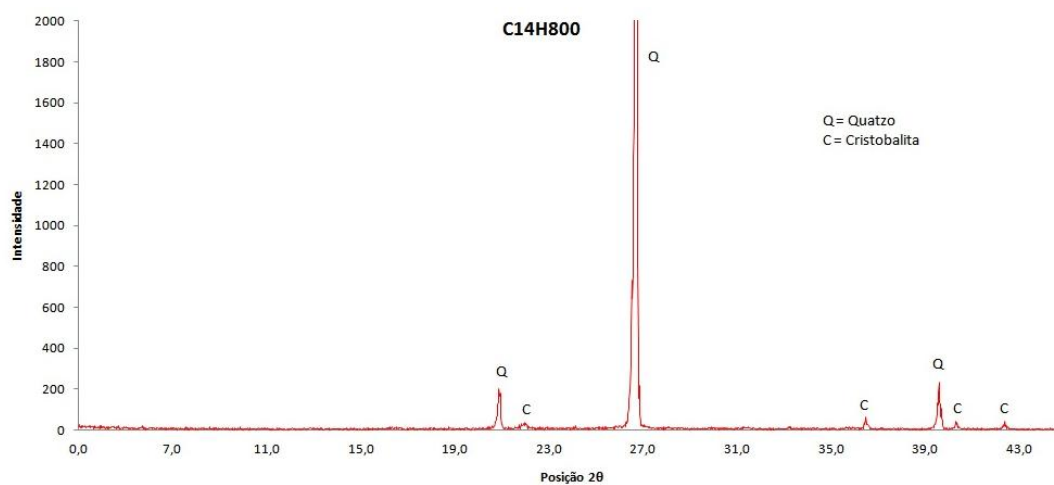


Figura 23 - Difratoograma da cinza C14H800

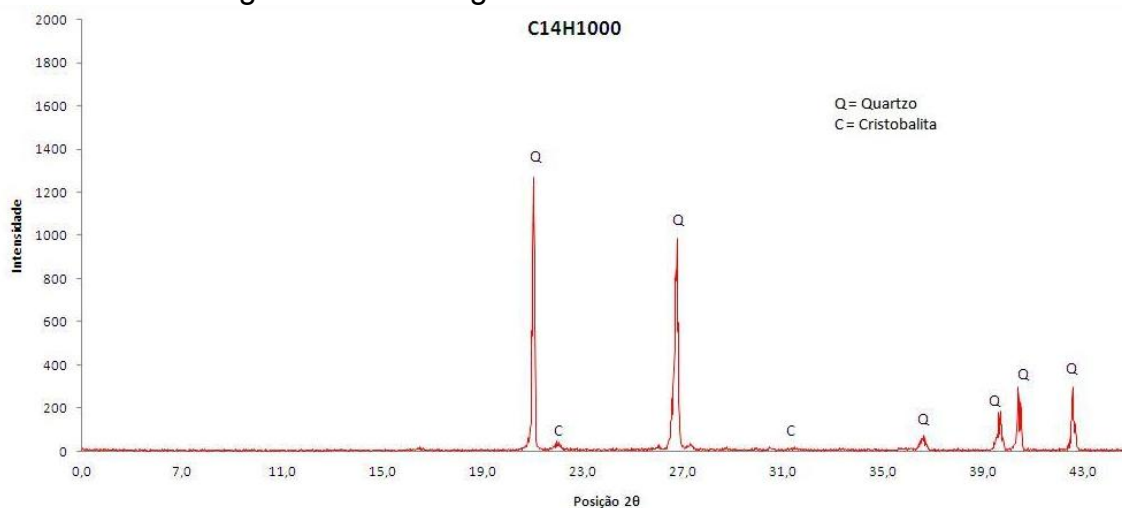


Figura 24 - Difratoograma da cinza C14H1000

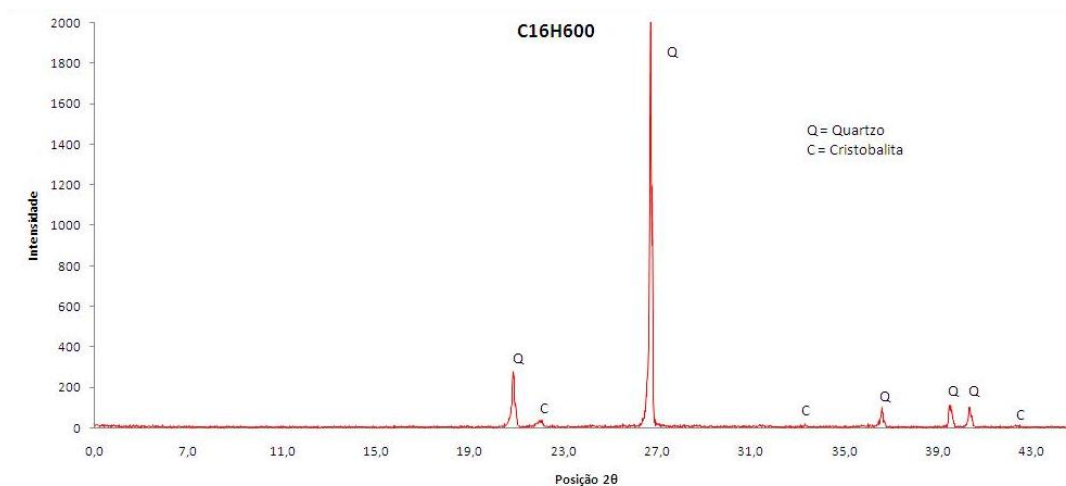


Figura 25 - Difratoograma da cinza C16H600

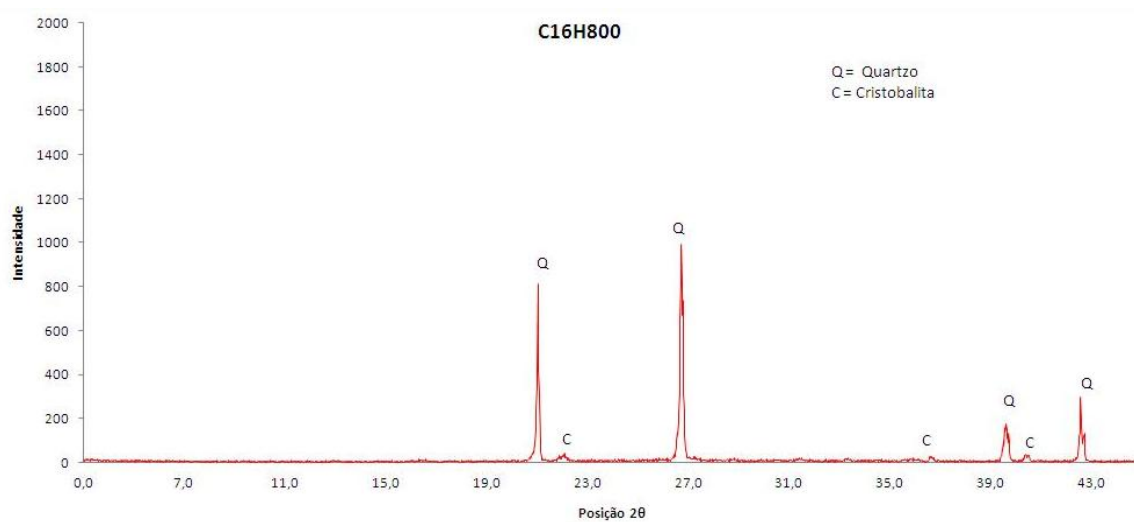


Figura 26 - Difratoograma da cinza C16H800

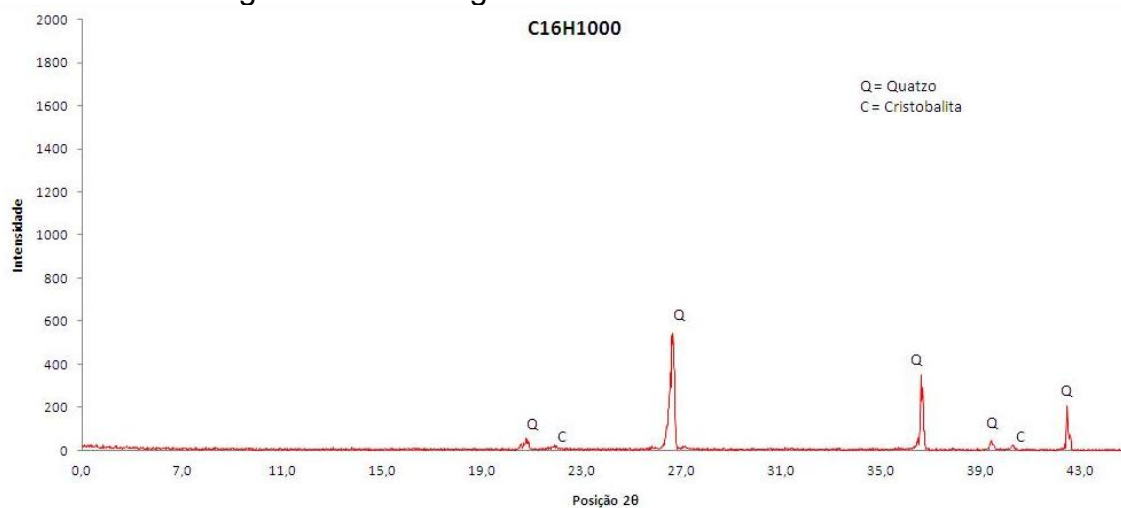


Figura 27 - Difratoograma da cinza C16H1000

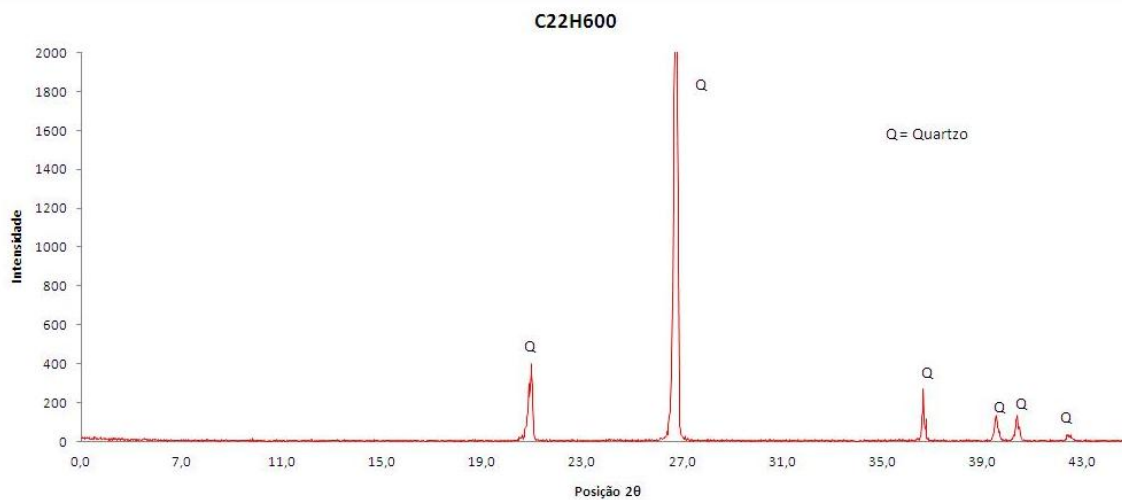


Figura 28 - Difratoograma da cinza C22H600

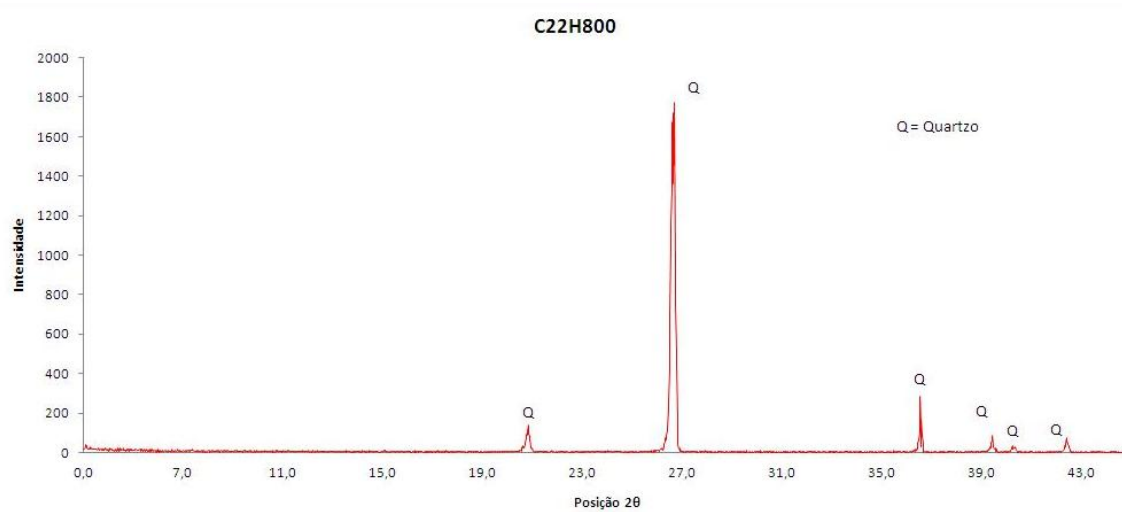


Figura 29 - Difratoograma da cinza C22H800

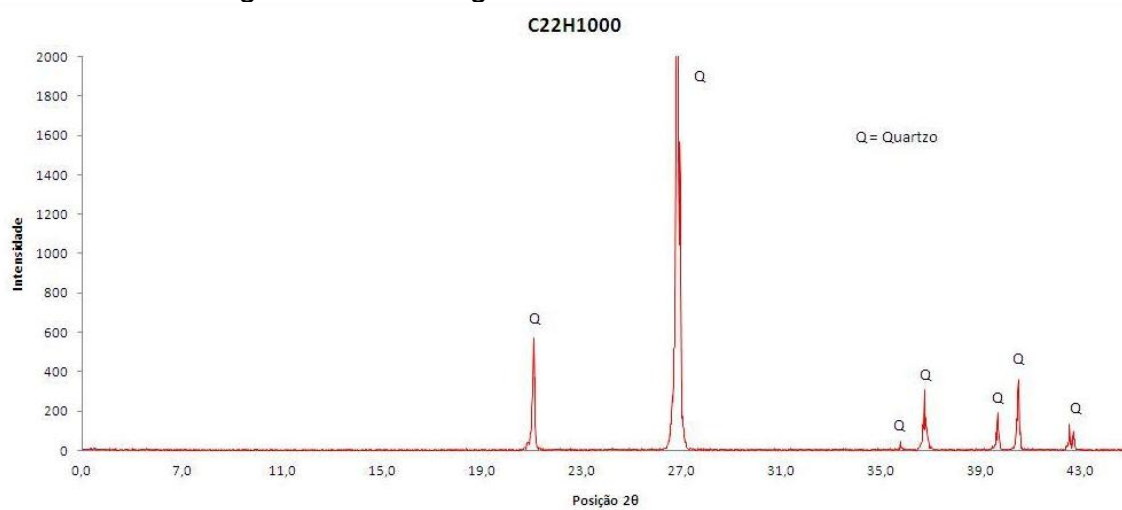


Figura 30 - Difratoograma da cinza C22H1000

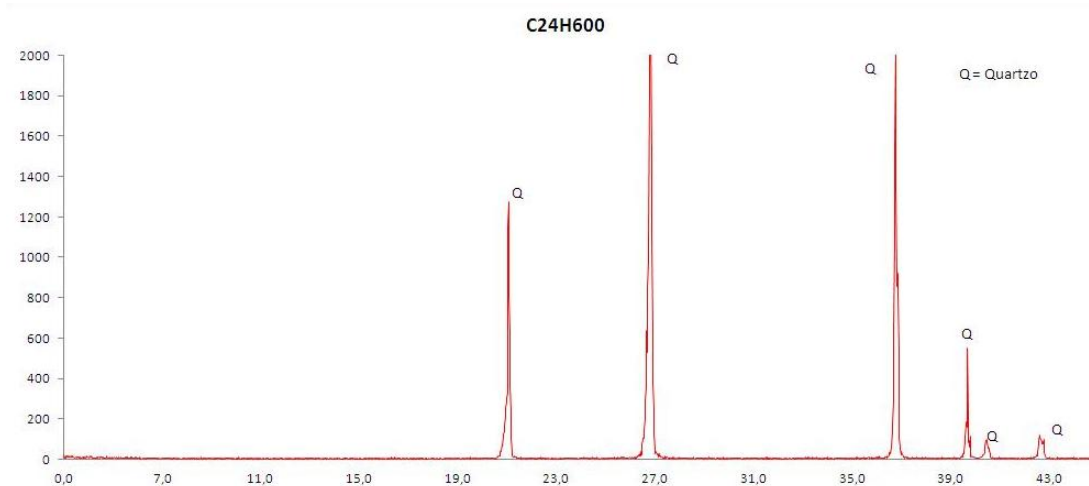


Figura 31 - Difratoograma da cinza C24H600

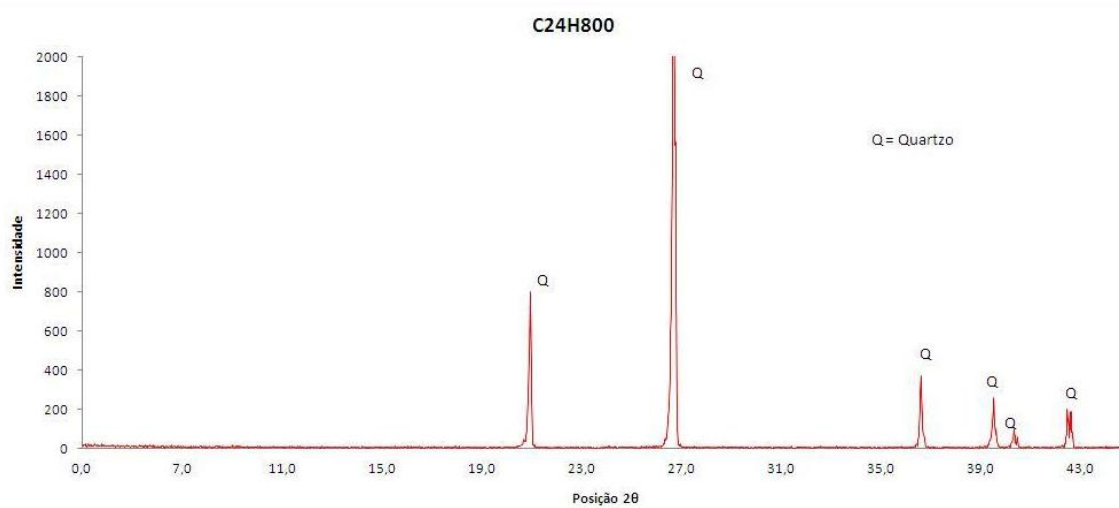


Figura 32 - Difratoograma da cinza C24H800

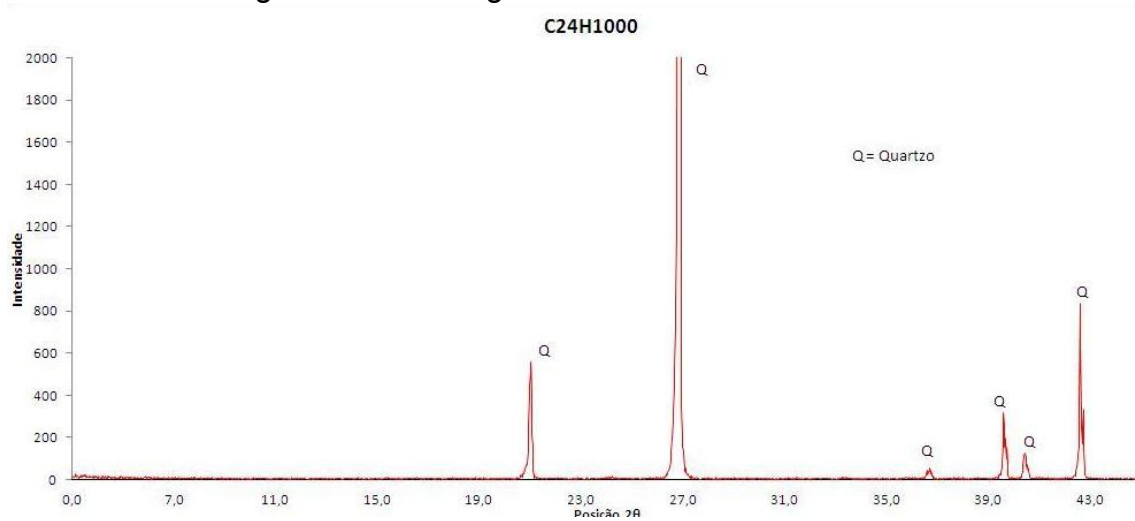


Figura 33 - Difratoograma da cinza C24H1000

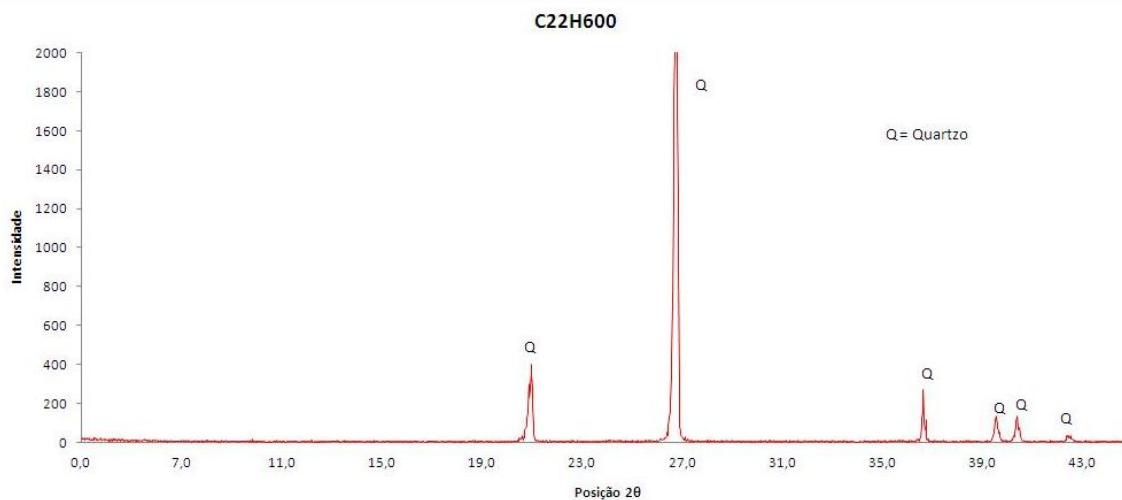


Figura 34 - Difratoograma da cinza C26H600

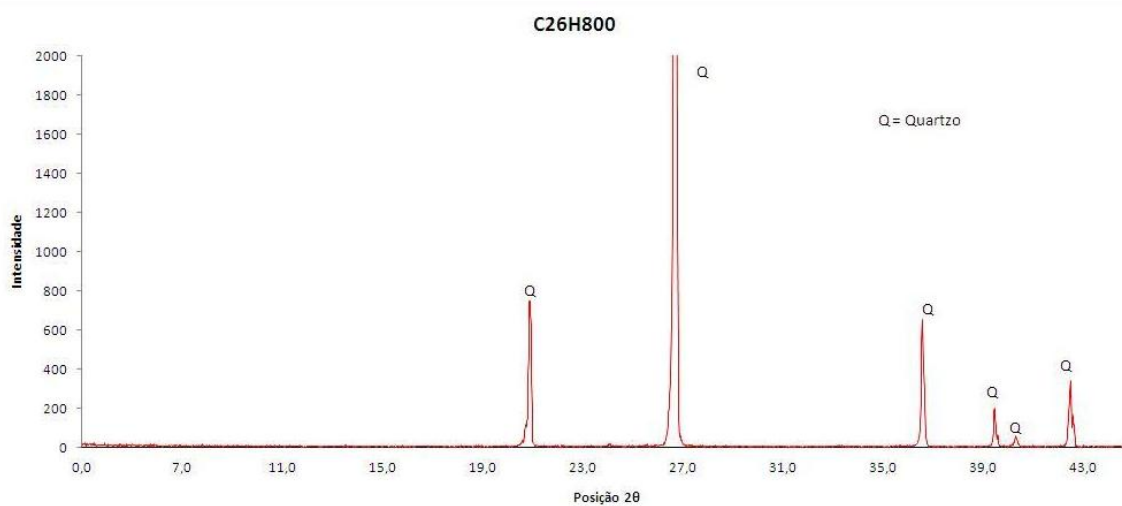


Figura 35 - Difratoograma da cinza C26H800

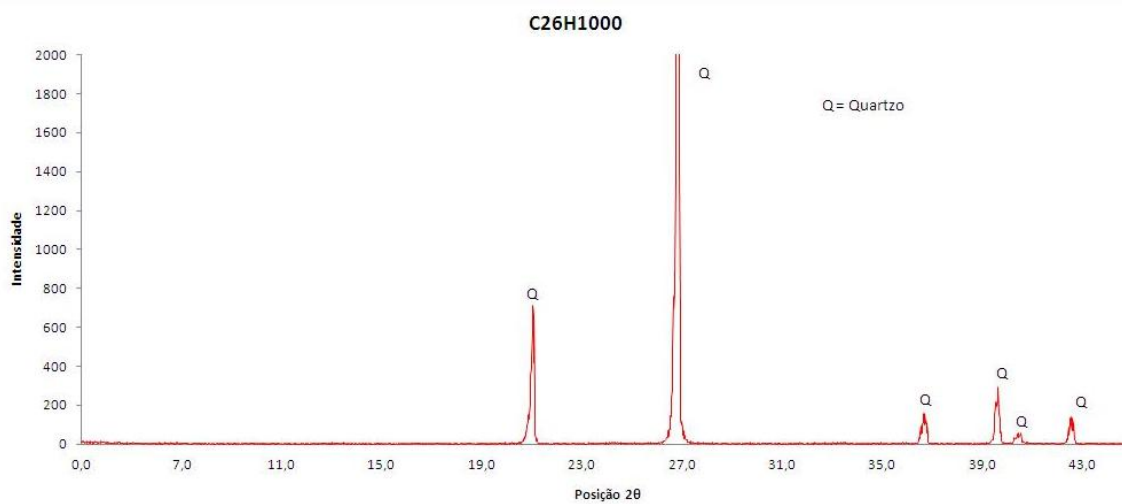


Figura 36 - Difratoograma da cinza C26H1000

A Figura 38 representa a análise de difração de raios X, realizada na cinza no bagaço de cana de açúcar por PAULA (2006). No estudo em questão, pode ser observado um halo na posição 2θ entre 06° e 18° e entre 24° e 40° , que caracteriza a fase amorfa. As cinzas analisadas não acusaram a presença de halos característicos, mantendo uma linha de base linear.

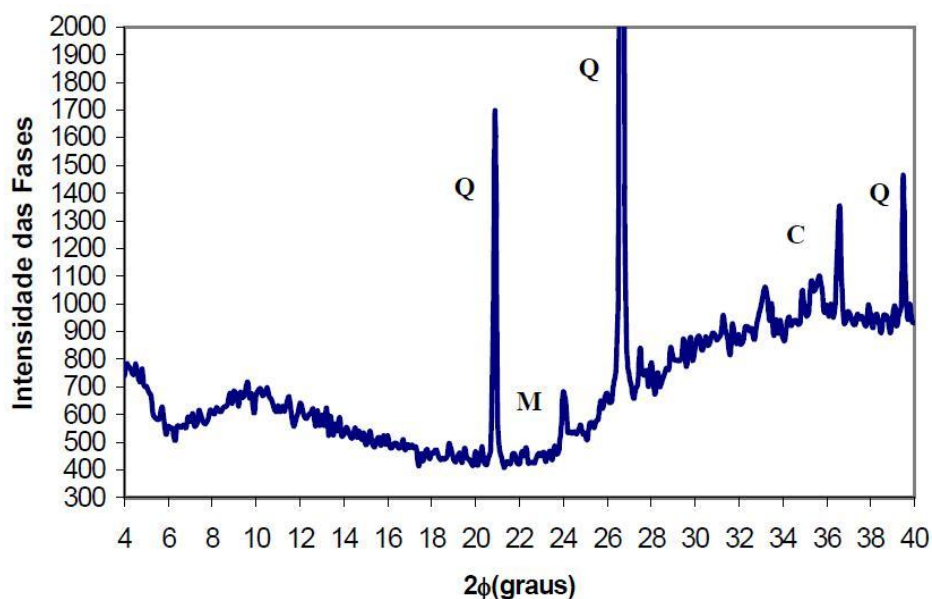


Figura 37 - Difratograma da CBCA (PAULA, 2006)

(Q= Quartzo; C = Cristobalita; M = Magnetita)

De acordo com os difratogramas, todas as amostras calcinadas apresentaram picos de sílica na forma cristalina, variando a intensidade de quartzo conforme o tempo de calcinação e conforme a temperatura de calcinação. Porém, não se pode afirmar que não há presença de sílica amorfa nas amostras. Estruturas amorfas são de difícil detecção pelo difratômetro, principalmente quando estão presentes em pequenas quantidades.

As cinzas 02 calcinadas revelaram que após o processo de calcinação, houve diminuição dos picos cristalinos na maioria das amostras, com exceção das cinzas C24H1000, C26H600 e C26H1000, onde a intensidade dos

picos aumentou em relação à cinza 02 in natura. Na cinza 01, dois fatos foram evidenciados durante estes processos:

1. Mantendo-se a temperatura constante de 1000°C e variando o tempo de calcinação, observa-se com o aumento do tempo de calcinação, que a intensidade dos picos de quartzo diminui;
2. Mantendo-se o tempo de calcinação constante em 6 horas e variando a temperatura de calcinação, observa-se com o aumento da temperatura de calcinação, que a intensidade dos picos de quartzo diminui;

A cinza do bagaço da cana de açúcar retirada da fornalha (cinza 01) calcinada a 1000° C por 6 horas foi a que apresentou os melhores resultados, com intensidades de picos menos acentuados de quartzo do que das outras amostras analisadas.

4.2 Espectroscopia por Infravermelho (FIRTS)

A espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ou FTIR) tem a finalidade de identificar um composto e/ou investigar a composição de uma amostra.

Uma molécula com simetria significa que os átomos estão arranjados em sua rede cristalina em uma forma simétrica, seguindo uma ordem contínua. Dessa forma diz-se que o material apresenta um alto grau de cristalinidade. Por outro lado, um composto cristalino pode apresentar vibrações simétricas e assimétricas, porém sempre em um número de onda específico. A molécula assimétrica apresenta um alto grau de desordem em sua

rede, sendo então classificada como material amorfo. Este apresenta um mesmo tipo de vibração em vários números de onda, apresentando uma deformação no espectro.

De acordo com o espectrograma da cinza 01 in natura, Figura 38, todas as bandas observadas no espectro são atribuídas às vibrações fundamentais da sílica, as quais estão listadas no Quadro 4.1, com exceção da banda observada em 1884 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento simétrico C=O do CO_2 adsorvida na amostra. As bandas apresentaram-se bem largas e pouco definidas em cada número de onda, o que pode ser atribuído a uma deformação vibracional da rede, ou seja, o espectro acusa a presença de estruturas intermediárias (amorfa e cristalina), porém, o espectro não apresentou grandes ruídos, confirmando que grande parte da amostra encontra-se na forma cristalina.

Quanto mais estreita e definida for à banda vibracional, mais cristalino é o material. Materiais amorfos apresentam vibrações irregulares em vários comprimentos de onda, assim quando o espectro é gerado há formação de grandes ruídos e bandas largas, e isto não acontece na cinza 01 in natura.

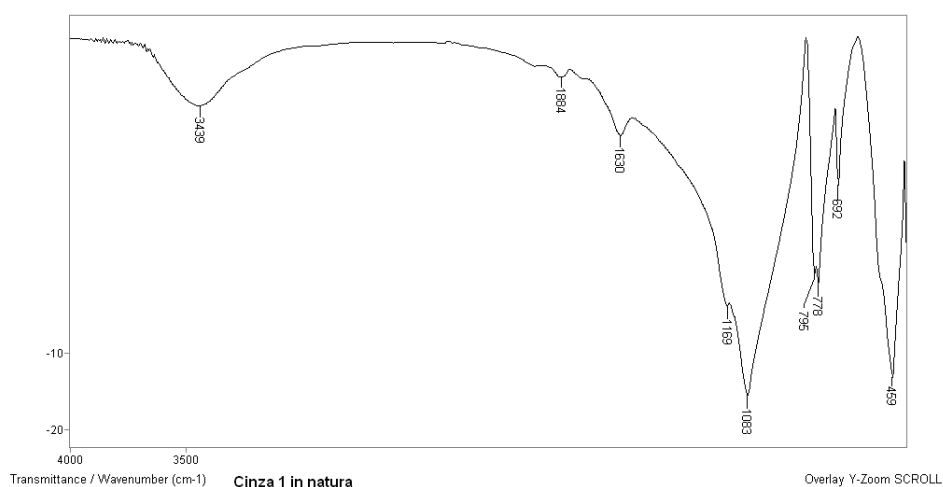


Figura 38 – Espectro infravermelho da cinza 01 in natura

Quadro 4.1 - Atribuição das bandas de vibração observada no espectro de infravermelho da cinza 01 in natura.

Bandas de Absorção cm-1	Atribuição	Referência
3439	O–H deformação	LANFREDI, S. (1993)
1884	C=O estiramento simétrico	LANFREDI, S. (1993)
1630	O–H estiramento assimétrico	LANFREDI, S. (1993)
1169	Si–O–Si estiramento assimétrico	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
1083	Si–O–Si estiramento simétrico	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
795/778	Si–O–Si Bending	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
692	Si–O–Si deformação do anel	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
459	Si–O–Si Rocking	MIROSLAW, H. et. al. (1993)

Na cinza 01 in natura a presença de sílica cristalina ocorre devido às altas temperaturas atingida na fornalha, sendo quanto maior a temperatura maior é a organização dos átomos na rede cristalina. Em geral, na pirólise de materiais orgânicos, a parte orgânica, em altas temperaturas, origina as fulignes as quais são quase em sua totalidade carbono. A banda em 692 cm^{-1} atribuída a deformação do anel Si–O–Si confirma a classificação da sílica analisada como do tipo Quartzo.

As Figuras 39 a 41 mostram os espectros provenientes do tratamento térmico realizado em forno mufla da cinza 01, nos tempos de 2, 4 e 6 horas e a temperaturas de 600°C , 800°C e 1000°C .

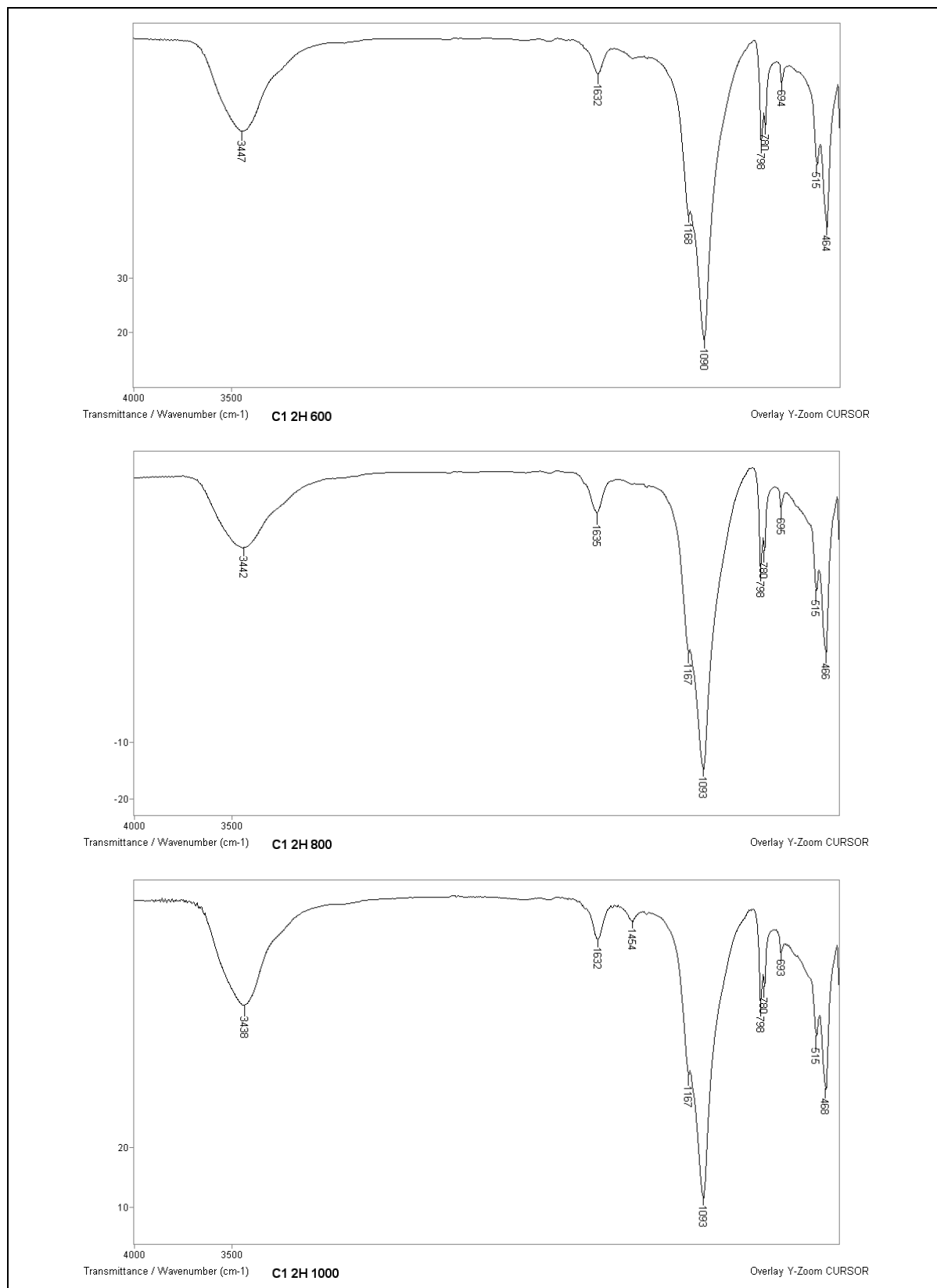


Figura 39 – Espectro infravermelho das cinzas 01 calcinadas por 02 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.

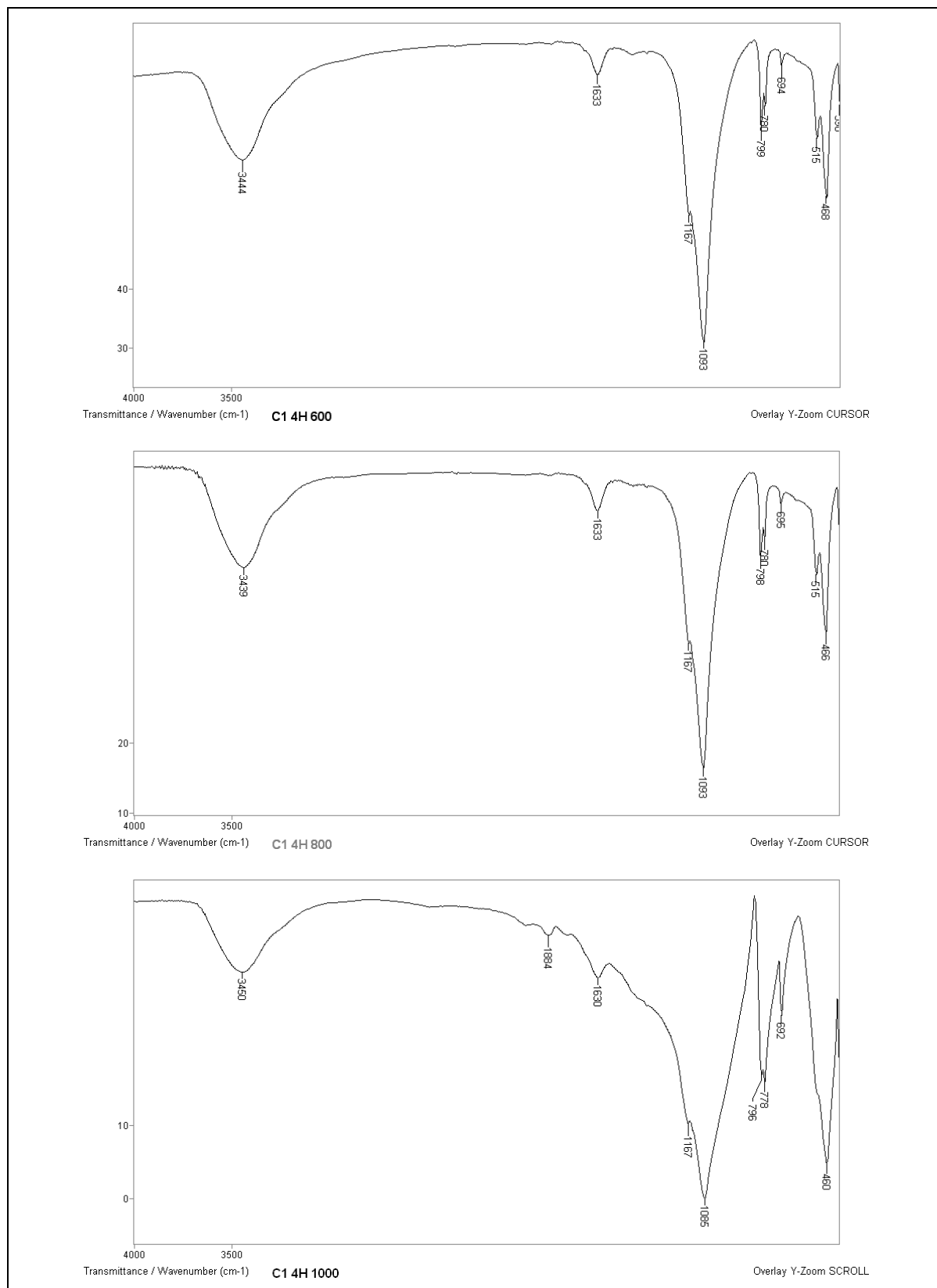


Figura 40 – Espectro infravermelho das cinzas 01 calcinadas por 04 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.

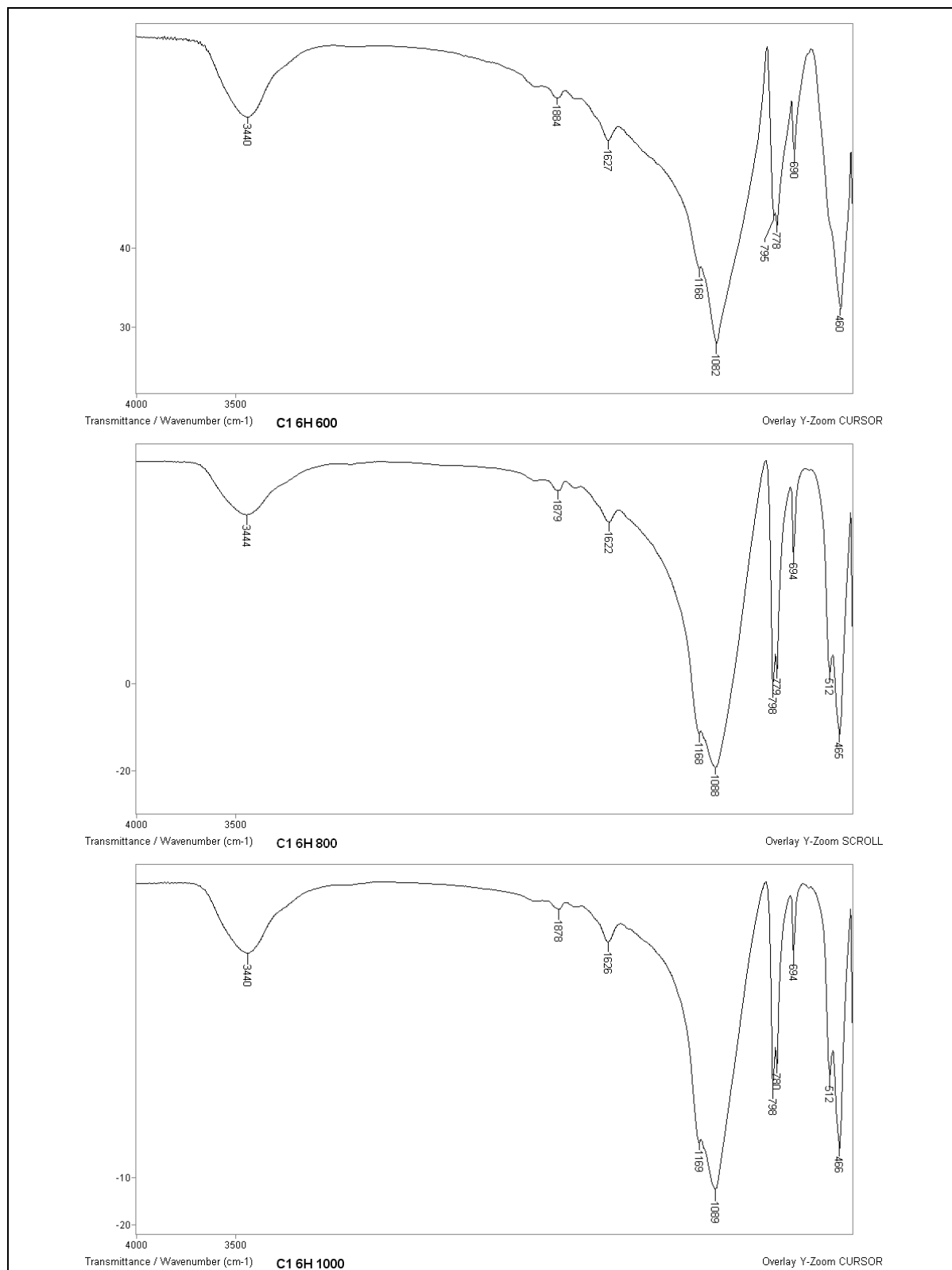


Figura 41 – Espectro infravermelho das cinzas 01 calcinadas por 06 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.

Observa-se que após aquecimento das cinzas 01, as bandas em torno de 1169 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 778 a 799 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , sofreram um estreitamento em todas as amostras da cinza 01 calcinadas, o que pode ser atribuído a uma maior organização da rede, onde a estrutura passa a ter comportamento de rede cristalina. Isso pode ser observado com maior nitidez nas bandas em torno de 778 a 799 cm^{-1} , as quais o espectro da cinza 01 in natura apresentava praticamente em uma mesma banda, porém, a partir da calcinação das amostras, houve uma melhor definição entre as duas bandas. As bandas vibracionais em torno de 778 a 799 cm^{-1} comprovam que as amostras encontram-se na forma cristalina.

Também pode ser observado o desaparecimento da banda em 1884 cm^{-1} , mostrando que todo CO_2 adsorvido na amostra foi eliminado durante o aquecimento, porém, houve o surgimento da banda em torno de 515 cm^{-1} o qual é atribuído ao estiramento simétrico C – C, na qual pode ter sido formado durante a eliminação do CO_2 do meio e subsequente da pirólise de vestígios orgânicos do bagaço da cana de açúcar.

De forma geral, todas as amostras calcinadas da cinza 01, após o aquecimento apresentaram as mesmas características das bandas fundamentais da sílica. Algumas alterações mínimas nas bandas de CO_2 (1884 cm^{-1}) podem ser observadas nos espectros de C12H600, C14H1000, C16H600, C16H800 e C16H1000, nos quais pode se atribuir ao CO_2 . Essa adsorção pode ter ocorrido durante o manuseio da amostra ou até mesmo durante a realização da análise de infravermelho. Devido à mínima absorção apresentada por essas bandas pode se concluir que o CO_2 analisado estava adsorvido na amostra em quantidades mínimas.

Um maior estreitamento da banda em torno de 690 cm^{-1} pode ser observado nos espectros de C14H1000, C16H600, C16H 800 e C16H1000, a qual é atribuída a banda de deformação do anel Si–O–Si característica da sílica do tipo

quartzo. Devido ao aumento da temperatura e do tempo de calcinação uma maior organização da rede cristalina da sílica do tipo quartzo foi detectada.

A cinza 02 in natura, de acordo com o espectrograma, Figura 42, também apresentou em seu espectro, bandas atribuídas às vibrações fundamentais da sílica, listadas no Quadro 4.2, com exceção da banda observada em 1630 cm^{-1} .

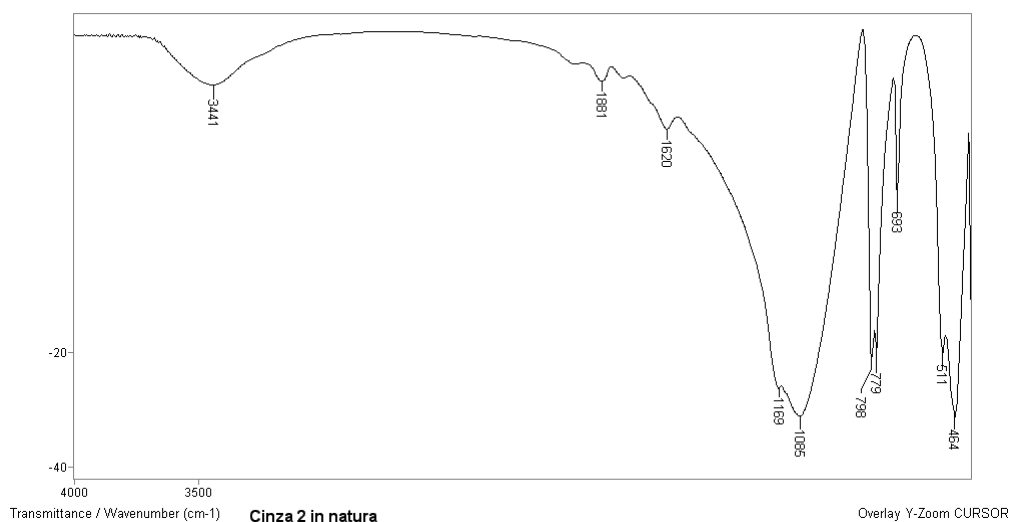


Figura 42 – Espectro infravermelho da cinza 02 in natura

A cinza 02 in natura praticamente obteve o mesmo comportamento que a cinza 01 in natura. A banda em torno de 693 cm^{-1} atribuída a deformação do anel Si–O–Si confirma a classificação da sílica analisada como do tipo Quartzo.

Quadro 4.2 - Atribuição das bandas de vibração observada no espectro de infravermelho da cinza 02 in natura.

Bandas de Absorção cm^{-1}	Atribuição	Referência
3441	O-H deformação	LANFRED, S. (1993)
1881	C=O estiramento simétrico	LANFRED, S. (1993)
1620	O-H estiramento assimétrico	LANFRED, S. (1993)
1169	Si-O-Si estiramento assimétrico	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
1085	Si-O-Si estiramento simétrico	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
798/779	Si-O-Si Bending	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
693	Si-O-Si deformação do anel	MIROSLAW, H. et. al. (1993)
511	C-C estiramento simétrico	LANFRED, S. (1993)
459	Si-O-Si Rocking	MIROSLAW, H. et. al. (1993)

As Figuras 43 a 45 apresentam todos os espectros provenientes do tratamento térmico realizado em forno mufla da cinza 02. Observa-se que após o tratamento térmico, as cinzas tiveram um ligeiro estreitamento de banda em comparação com a cinza 01. As bandas em torno de 780 cm^{-1} já se apresentavam bem definidas mesmo antes do tratamento térmico, demonstrando que a cinza 02 praticamente já apresentava uma organização da rede cristalina.

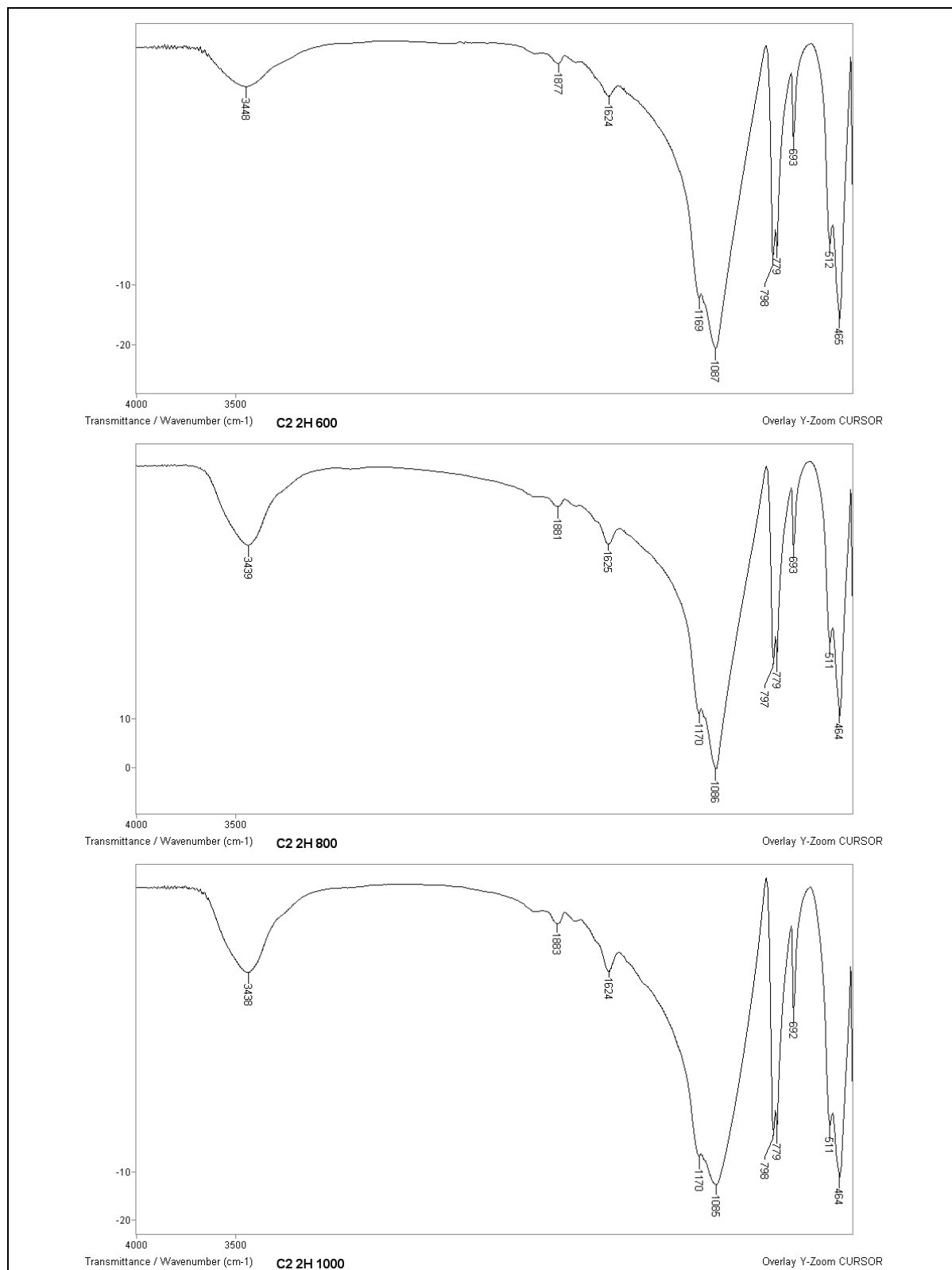


Figura 43 – Espectro infravermelho das cinzas 02 calcinadas por 02 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.

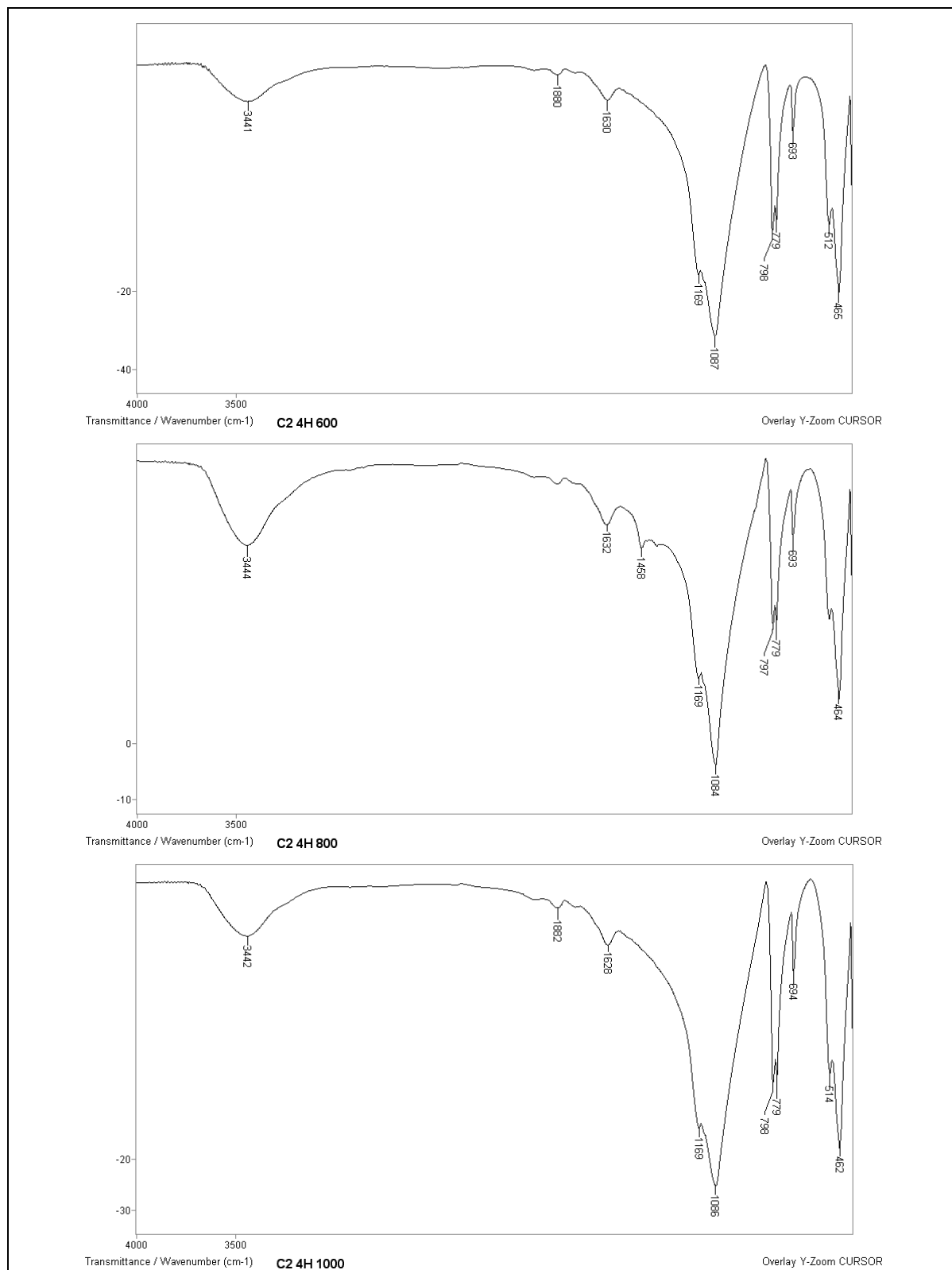


Figura 44 – Espectro infravermelho das cinzas 02 calcinadas por 04 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.

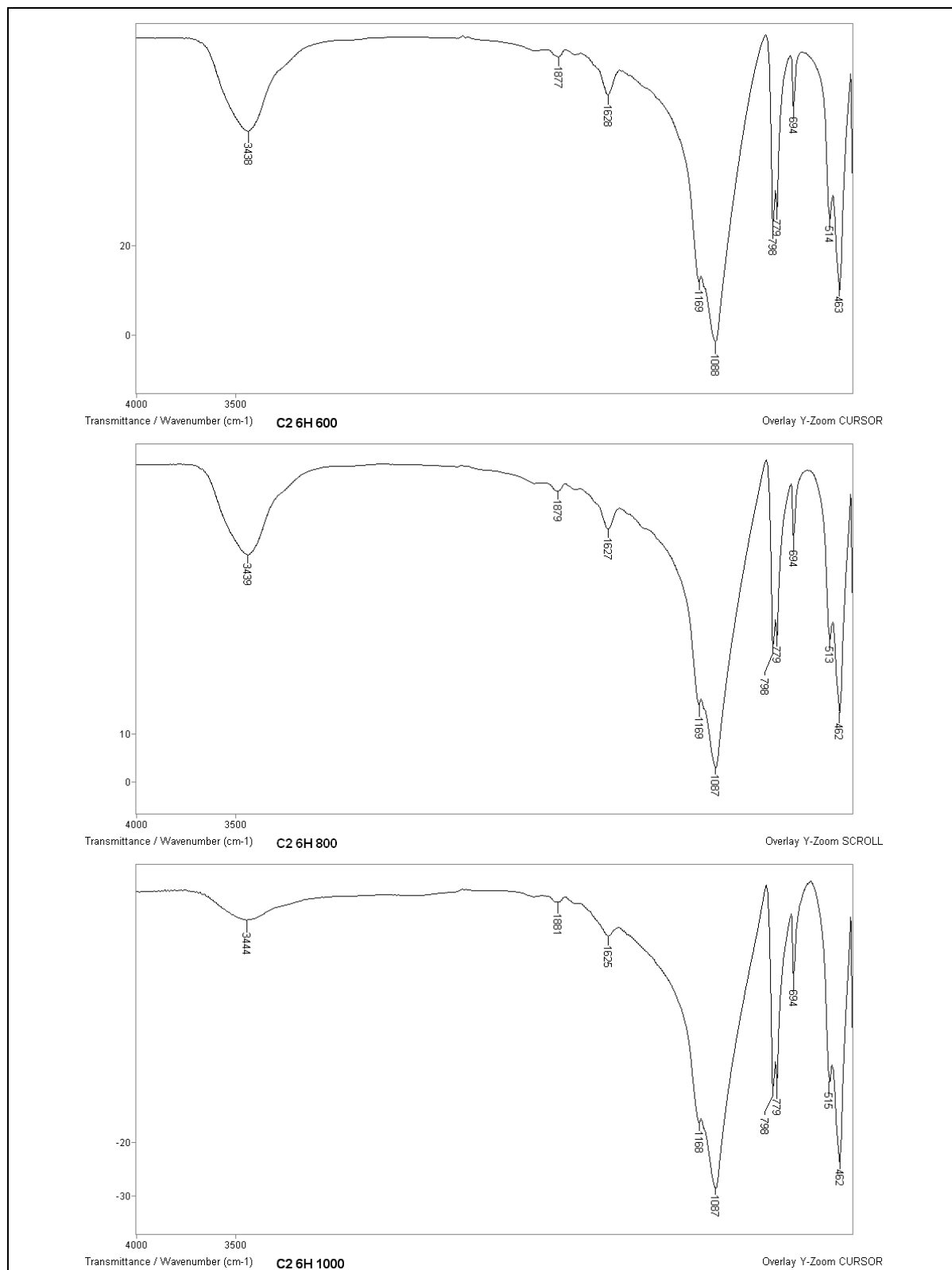


Figura 45 – Espectro infravermelho das cinzas 02 calcinadas por 06 horas a 600°C, 800 °C e 1000 °C.

Como ocorrido nas análises da cinza 01, foram observadas alterações mínimas nas bandas de CO_2 em todos os espectros da cinza 02 com exceção da cinza C24H800. Um aumento e um maior estreitamento da banda em torno de 690 cm^{-1} podem ser observados em todos os espectros da cinza 02, a qual é atribuída à banda de deformação do anel Si–O–Si característica da sílica do tipo quartzo.

A maior influência observada em função da variação do tempo de calcinação (02, 04 e 06 horas) e da variação da temperatura de calcinação (600°C , 800°C e 1000°C) nas amostras calcinadas da cinza 01, foi que se mantendo o tempo de calcinação constante em 6 horas, o aumento da temperatura diminui a quantidade de quartzo, em relação à cinza 01 in natura, fazendo-se a razão da área da banda em 779 cm^{-1} com a área da banda em 692 cm^{-1} .

As amostras calcinadas da cinza 02 mostraram que a partir de 6 horas de calcinação, há diminuição de quantidade de quartzo, mas de forma insignificante, independente da temperatura de calcinação, em relação à cinza 02 in natura.

Os espectros das cinzas 01 e 02 in natura e nos espectros das cinzas calcinadas, pode estar acusando em torno das bandas 1189 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} , a presença de estruturas amorfas, devido à largura da banda e do estiramento assimétrico do anel Si-O-Si.

Comparando-se as cinzas 01 e 02 calcinadas no tempo de 6 horas no intervalo de 600°C a 1000°C , (C16H600, C16H800, C16H1000, C22H600, C26H800 e C26H1000), observa-se que a quantidade de quartzo nas cinzas 01 calcinadas é bem menor do que nas cinza 02 calcinadas.

4.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

A análise térmica diferencial tem o intuito de detectar a presença de partículas de quartzo na amostra. Durante o processo de aquecimento, são registrados deflexões, onde é possível identificar os compostos presentes em uma amostra pela posição, forma e intensidade dos picos endotérmicos e exotérmicos. Já a Termogravimetria é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é verificada quando submetida a um aquecimento pré-definido.

Existem diferentes formas polimórficas de sílica cristalizada, onde as estruturas básicas podem ser o quartzo, cristobalita e tridimita (PUKASIEWICZ, 2001). O pico endotérmico, com pico máximo na temperatura de 573°C, refere-se à transformação polimórfica do quartzo- α em quartzo- β . Nas temperaturas entre 500° C a 700° C ocorre a transformação do quartzo- α em quartzo- β e nas temperaturas entre 700°C a 900°C ocorre a conversão do quartzo- β em cristobalita (ARRUDA et. al, 2007; PUKASIEWICZ, 2001).

A análise térmica diferencial realizada nas cinza 01 in natura, cinza 02 in natura, na cinza C16H600, C16H1000 e C26H600, corroboram com os resultados encontrados na Difração de Raios X e na Espectroscopia por Infravermelho em relação à presença de fragmentos de quartzo nas amostras, demonstrado nas Figuras 46, 47, 48, 49 e 50.

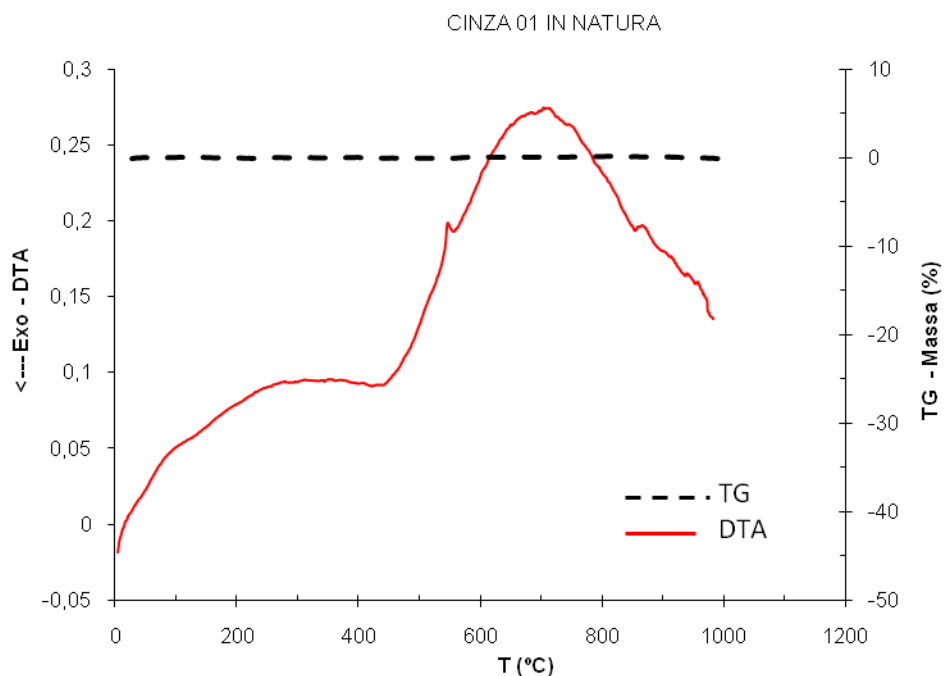


Figura 46 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza 01 in natura

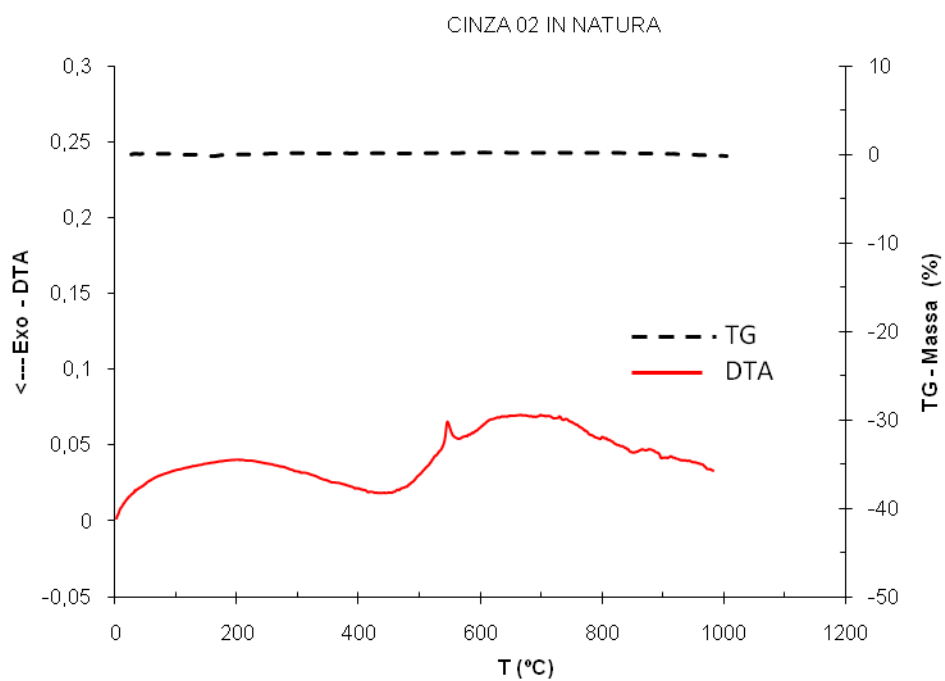


Figura 47 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza 02 in natura

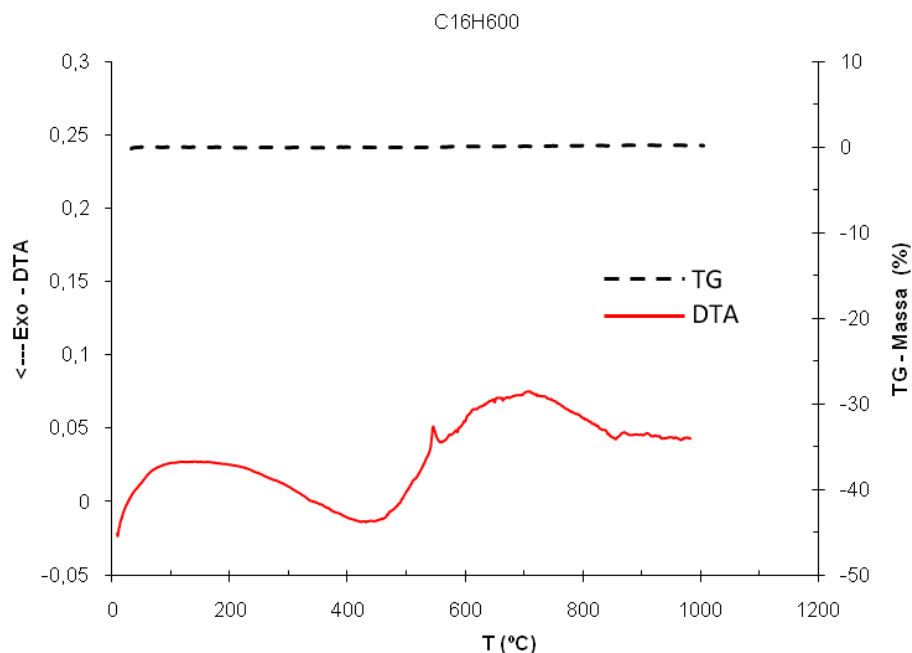


Figura 48 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza C16H600.

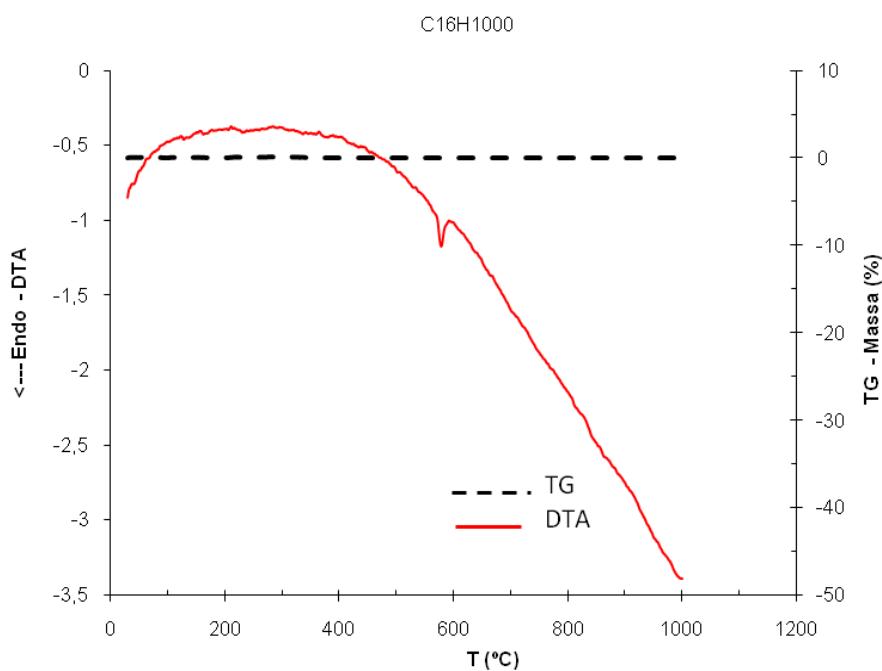


Figura 49 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza C16H1000.

(Os ensaios de DTA e TG referentes às Figuras 47, 48, 49 e 51 foram realizados na UFSC, com padrão exotérmico para baixo. O da Figura 50 foi realizado na UFPR, com padrão exotérmico para cima)

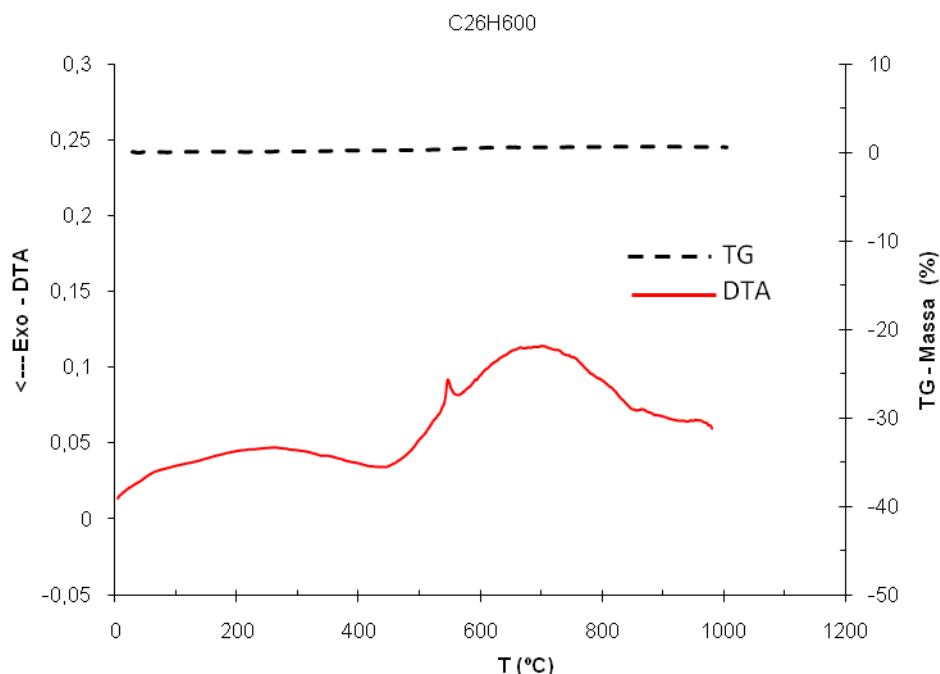


Figura 50 – Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria da cinza C26H600.

Em relação à perda de massa, a curva termogravimétrica apontou perda de massa nula para a cinza 01 in natura e para a cinza C16H1000. Para a cinza 02 in natura, C16H600 e C26H600 a variação da perda de massa foi inexpressiva. Em valores pode-se observar 0,2% para a cinza C16H600 e para a cinza 02 in natura e 0,6% para a cinza C26H600. Isto comprova que a queima da CBCA ocorre de forma eficiente, contendo quantidades mínimas de carbono nas amostras.

A perda mínima de massa das cinzas C16H600 e C26H600 e nula na cinza C16H1000 era um resultado esperado, pois haviam passado por um processo de calcinação. Os valores de perda de massa, se acham próximos aos encontrados por HERNANDES et al. 1998 com 0,8%; MASSAZA (1998) com 0,9%, FREITAS (2005) com 1% e 0,9% e MARTIRENA HERNÁNDEZ et al. (1998) com 0,8%.

Os resultados da Termogravimetria para a verificação da atividade pozolânica nas pastas de cimento com 35% substituição cimento pela CBCA (moídas por 01 e 02 horas), estão relacionadas da Figura 51 e na Tabela 4.1.

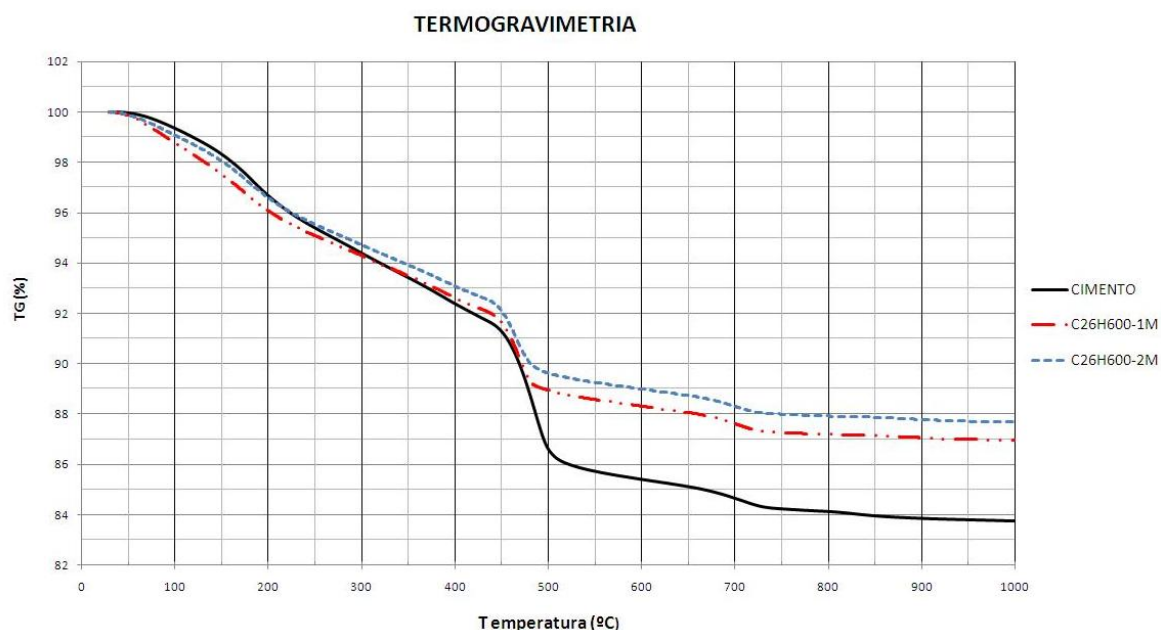


Figura 51 – Termogravimetria da pasta de cimento e das pastas de cimento com a cinza C26H600 moídas por 1 e 2 horas

Tabela 4.1 – Estimativa dos teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas de cimento Portland e de cimento com CBCA através da termogravimetria.

Amostras	Perda de massa absoluta (%) (425°C - 550°C)	Perda de massa corrigida (%) em relação ao teor de cimento Portland (425°C - 550°C)	Estimativa do consumo de hidróxido de cálcio devido à reação pozolânica % (massa)
CIMENTO	6,16	6,16	-
C26H600-1M	3,64	5,60	0,56
C26H600-2M	3,44	5,29	0,87

O consumo de hidróxido de cálcio pode ser obtido através da perda de massa entre as temperaturas de 425°C a 550°C, comparando-se a pasta de cimento de referência com as pasta de cimento com CBCA. Conforme ilustra a Figura 51 e exemplificado da Tabela 4.1, observa-se uma perda de massa para as cinzas C26H600-1M e C26H600-2M, evidenciando o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das pastas.

Taylor, (1997) apresenta o gráfico das curvas das pastas de cimento Portland hidratados com cinza volante, em função da idade e da porcentagem de adição de cinza volante (Figura 52), onde é analisada a quantidade de cinza volante reagida, em gramas, representado pelo número ao lado dos pontos, para cada 100 gramas de cimento composto. Nota-se que aos 21 dias para 35% de adição, o consumo de cinza volante reagida é baixo, aumentando conforme a idade das pastas. Dessa forma, pode-se dizer que, a cinza do bagaço da cana de açúcar apresentou características de reação pozolânica similares ao da cinza volante, aos 21 dias, para 35% de substituição.

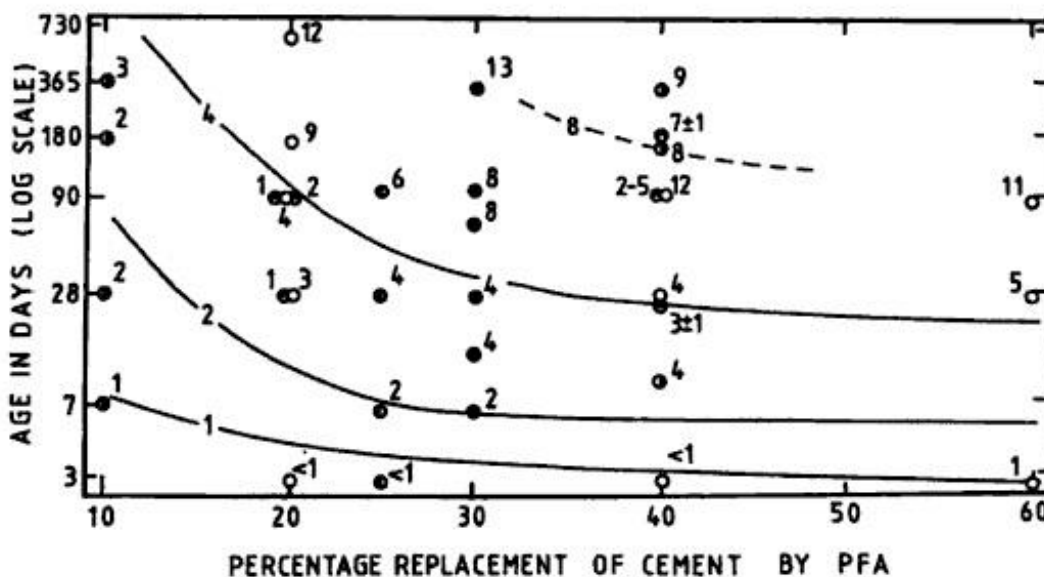


Figura 52 – Pastas de cimento Portland hidratados com adição de cinza volante

Fonte: (TAYLOR, 1997)

Através da termogravimetria também se pode verificar a carbonatação por perda de massa. A carbonatação pode ser medida analisando a perda de massa entre as temperaturas de 700°C a 900 °C. Conforme ilustra a Figura 51 e exemplificado da Tabela 4.2 observa-se a ocorrência de carbonatação nas duas amostras. A carbonatação pode ter ocorrido no processo de moagem e na preparação das amostras para a realização do ensaio de termogravimetria.

Tabela 4.2 – Consumo de CO₂ da pasta de cimento e das pastas de cimento com CBCA através da termogravimetria.

Amostras	Perda de massa absoluta (%) (700°C - 900°C)	Perda de massa corrigida (%) em relação ao teor de cimento Portland (700°C - 900°C)	Estimativa do consumo de CO ₂ em massa (%)
CIMENTO	1,30	1,30	-
C26H600-1M	0,60	0,92	0,38
C26H600-2M	0,60	0,92	0,38

4.4 Massa Específica e Superfície Específica

Os resultados da massa específica encontram-se na Tabela 4.3, determinadas de acordo com as prescrições da NM 23 (2000). Acredita-se que o aumento da massa específica das cinzas C26H600-1M e C26H600-2M podem estar relacionados à mineralogia do material. A composição mineralógica pode ter influencia na massa específica, na porosidade e na absorção de água de uma rocha (PERONI, 2003).

Tabela 4.3– Massa Específica

Amostras	Massa específica (g/cm ³)
Cimento	3,08
Cinza 01 in natura	2,58
Cinza 02 in natura	2,67
C16H600	2,65
C16H1000	2,66
C26H600	2,71
C26H600-1M	2,82
C26H600-2M	2,82

De acordo com a Tabela 4.4, observa-se que a superfície específica das cinzas in natura são próximas umas das outras. A moagem da cinza C26H600 por 01 hora aumentou a finura da amostra em duas vezes, enquanto que a moagem de 02 horas aumentou em três vezes a superfície específica da cinza, em relação à cinza 02 in natura

Tabela 4.4 – Superfície Específica

Amostras	Superfície específica (m ² /g)
Cinza 01 in natura	1,55
Cinza 02 in natura	1,65
C26H600-1M	3,52
C26H600-2M	4,67

A atividade pozolânica esta ligada ao amorfismo e ao consumo de hidróxido de cálcio do cimento pelo material. Superfícies específicas elevadas tendem a influir na velocidade das reações pozolânicas. Quando o material é inerte, o aumento da reatividade se deve ao preenchimento dos vazios, não tendo nenhuma relação com a atividade pozolânica e sim ao efeito fíler.

4.5 Distribuição granulométrica

A curva granulométrica permite distinguir e quantificar diferentes diâmetros de grãos, bem como, identificar a distribuição dos grãos de um determinado material.

Segundo Caputo, (1986) o coeficiente de uniformidade (CU) é dado pela relação $CU = D_{60}/D_{10}$, onde D_{60} corresponde a 60% em peso total de todas as partículas menores que ele e D_{10} 10% em peso total de todas as partículas menores que ele. Quanto menor o grau de uniformidade, maior é a inclinação da curva granulométrica e melhor é sua graduação, seguindo a seguinte classificação:

CU < 5 → muito uniforme

5 < CU < 15 → uniformidade média

CU > 15 → desuniforme

Alguns autores consideram solos desuniformes os que têm coeficiente de uniformidade maior que 03 e solos uniformes os que têm coeficiente de uniformidade menor que 03 (VEDRONI & CARVALHO, 2008). Já o coeficiente de curvatura (CC), é calculado através da equação $CC = (D_{30})^2 / (D_{10} * D_{60})$, onde D_{30} corresponde a 30% em peso total de todas as partículas menores que ele.

As curvas granulométricas das cinzas in natura 01 e 02 encontram-se na Figura 53, obtidas pela granulometria a laser.

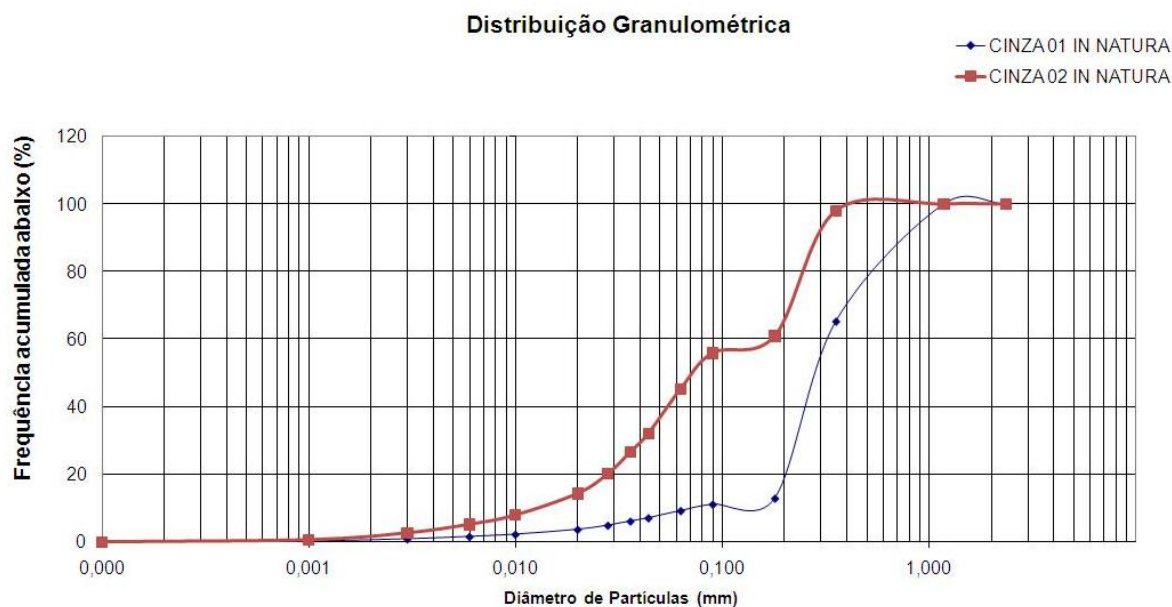


Figura 53 – Curva granulométrica das cinzas 01 e 02 in natura

Conforme curva granulométrica, a cinza in natura 01 apresentou D_{60} (tamanho abaixo do qual se situam 60% da massa do material) igual a 0,3075 mm e D_{10} igual a 0,071 mm. A cinza 02 in natura D_{60} igual a 0,1733 mm e D_{10} igual a 0,0133 mm. A cinza 01 in natura apresentou coeficiente de uniformidade igual a 4,33 e coeficiente de curvatura de 2,05, classificando como um material muito uniforme e bem graduado.

A cinza 02 in natura apresentou coeficiente de uniformidade igual a 13,03 e coeficiente de curvatura de 0,73, classificando como um material com uniformidade média e não muito bem graduado. Observa-se também que as cinzas 01 e 02 in natura são compostas por partículas com tamanhos entre 0,001 mm e 1,0 mm.

Na Figura 54 são apresentadas as curvas granulométricas da cinza C2H600 moída no tempo de 01 hora e 02 horas. A cinza C26H600-1M apresentou D_{60} igual 0,0053 mm e D_{10} 0,00065. O coeficiente de uniformidade foi de 8,15 e coeficiente de curvatura igual 1,04, classificando a cinza com uniformidade média e bem graduada.

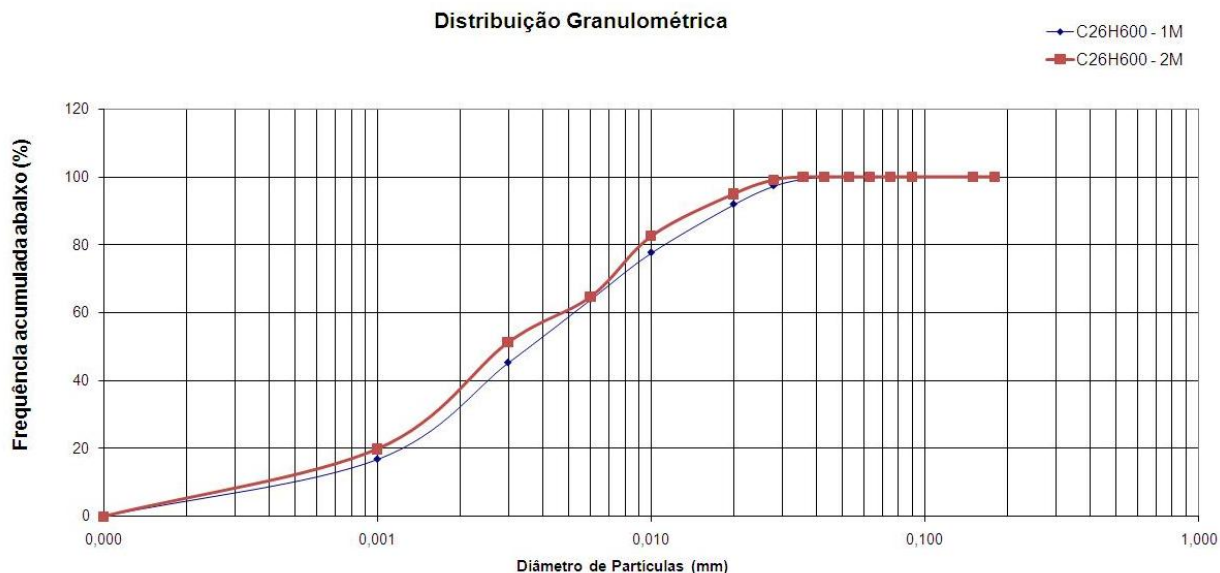


Figura 54 – Granulometria das cinzas C26H600 moídas por 01 e 02 horas.

Já a cinza C26H600-2M apresentou D_{60} igual 0,0042 mm, aproximadamente 41 vezes menor do que a cinza 02 in natura. O coeficiente de uniformidade foi de 7,0 e coeficiente de curvatura igual 1,14, classificando também a cinza com uniformidade média e bem graduada. Nota-se que para a cinza C26H600-1M e para a cinza C26H600-2M são compostas por partículas com tamanhos entre 0,0001 mm e 0,1 mm.

Outra forma de visualização dos resultados das curvas granulométricas é apresentada nas Figuras 55 e 56. A curva granulométrica é determinada em função da massa retida ou pela massa retida acumulada em porcentagem. Visualizando a Figura 55, observa-se que a curva granulométrica da cinza in natura 01 apresenta D_{50} (tamanho no qual se situam 50% da massa do material) igual a 0,255 mm e para cinza 02 in natura D_{50} igual a 0,075 mm, evidenciado uma quantidade de grãos com diâmetros menores na cinza 02 in natura.

Em relação as CBCA moídas, Figura 56, a cinza C26H600-1M apresentou D_{50} igual 0,0037 mm, ou seja, aproximadamente 20 vezes menor do

que a cinza 02 in natura. Já a cinza C26H600-2M apresentou D_{50} igual 0,0030 mm, aproximadamente 25 vezes menor do que a cinza 02 in natura.

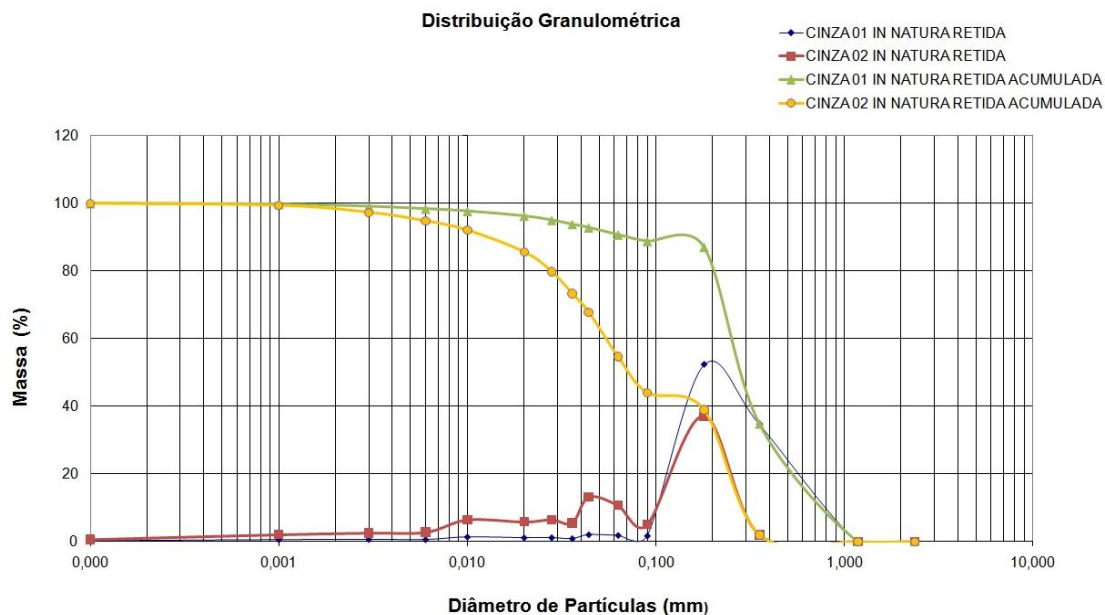


Figura 55 – Curva Granulométrica das cinzas 01 e 02 (retida e retida acumulada)

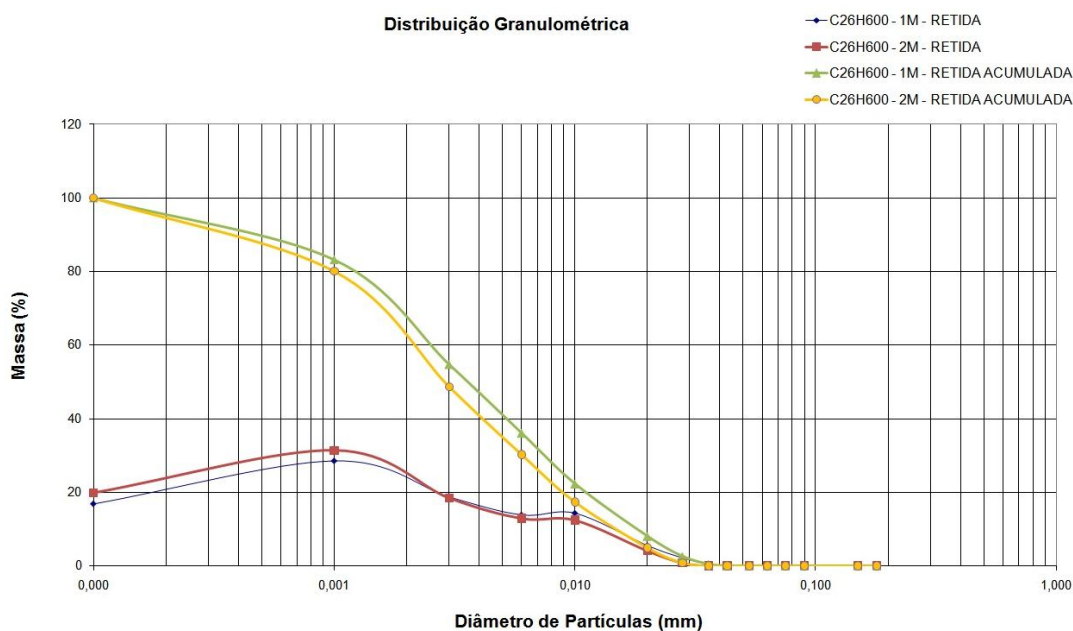


Figura 56 – Curva Granulométrica das cinzas C26H600 moídas por 01 e 02 horas (retida e retida acumulada)

Verifica-se, portanto, que o tempo de moagem influenciou no tamanho das partículas, sendo que, quanto maior o tempo de moagem, menor foi o diâmetro das partículas, como pode ser observado na Figura 56, corroborando com os resultados da superfície específica encontradas pelo método BET.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas da cinza do bagaço in natura (cinza 02) é apresentada na Figura 55. Pode-se observar uma grande presença de partículas de quartzo (areia), Figura 55 (a), com tamanho de grãos variados e arestas arredondadas. A CBCA é composta por partículas com estrutura celular altamente porosa, como mostra a Figura 55 (b).

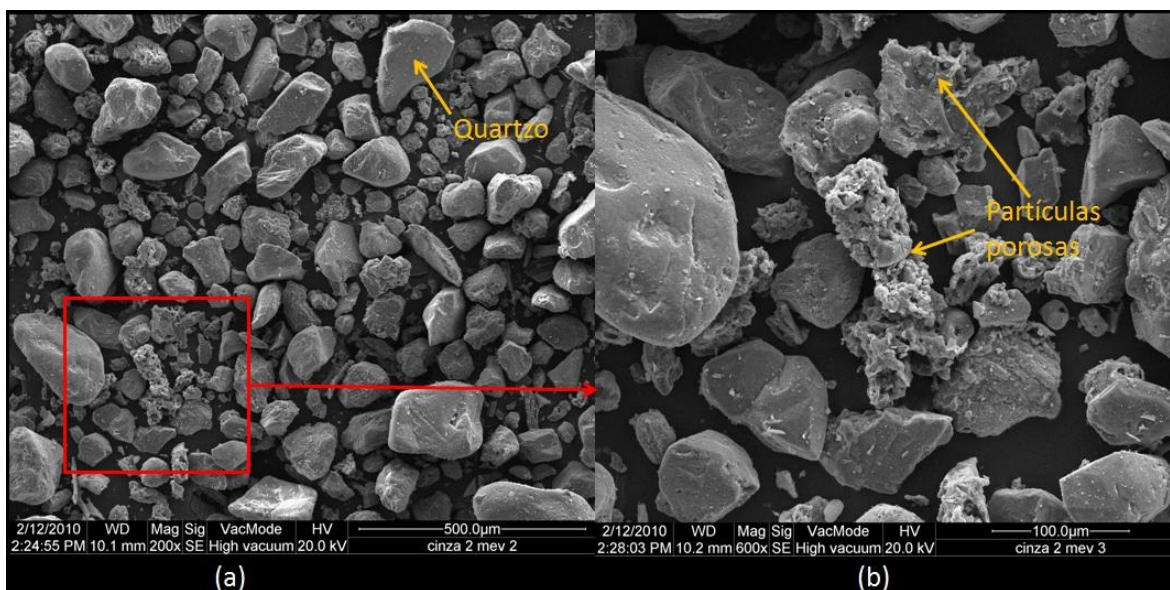


Figura 55 – Morfologia da cinza 02 in natura – (a) partículas de quartzo e (b) partículas com estrutura celular porosa

(Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com detecção por elétrons secundários– (a) aumento de 200 vezes e (b) aumento de 600 vezes da área em vermelho.

Após o processo de calcinação e de moagem, a cinza C26H600 moída no tempo de 01 e 02 horas, apresentou redução no tamanho de grande parte dos grãos (Figura 58 e Figura 59) e até certa homogeneização dos mesmos, em comparação com a cinza 02 in natura. Observa-se que as estruturas das cinzas moídas (01 e 02 horas) são similares, de tamanhos e formas variadas.

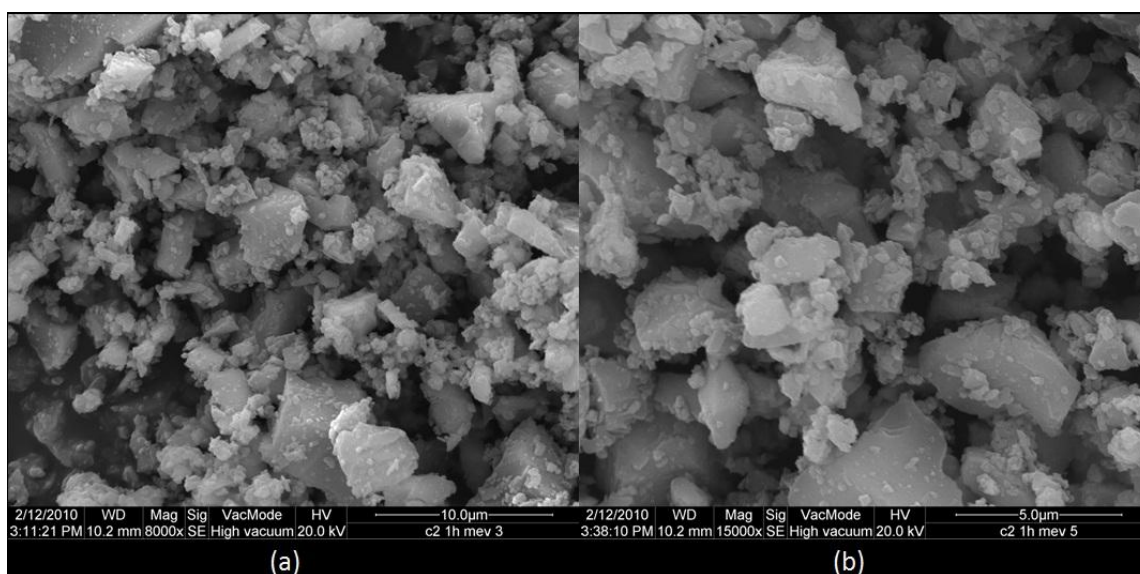


Figura 58 – Morfologia da cinza C26H600 moída por 01 hora – (a) aumento de 8.000 vezes e (b) aumento de 15.000 vezes.

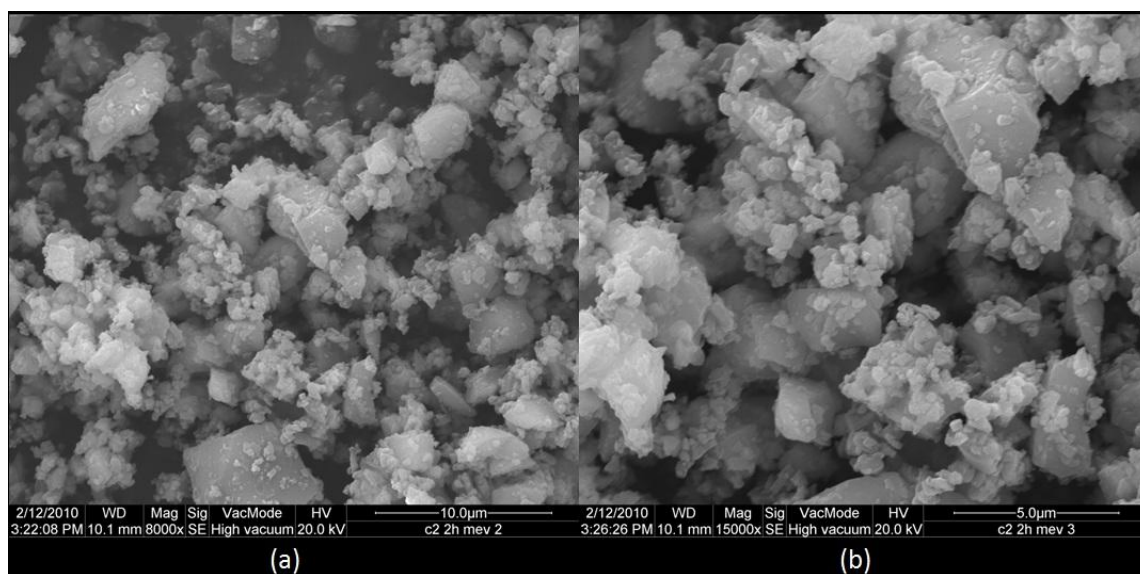


Figura 59 – Morfologia da cinza C26H600 moída por 02 horas – (a) aumento de 8.000 vezes e (b) aumento de 15.000 vezes.

4.7 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

A Tabela 4.5 mostra a composição química das amostras obtidas pela Espectroscopia por Fluorescência de Raios X. Observa-se que após a calcinação, as cinzas C16H600, C16H1000 e C26H600 não sofreram grandes variações na composição química, em quantidade de massa, em relação às cinzas in natura 01 e 02.

Tabela 4.5 – Composição química das cinzas do bagaço da cana de açúcar obtidas pela Espectroscopia por Fluorescência de Raios X.

Amostra	Composto – Quantidade em massa (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Outros
Cinza 01 in natura	89,4	1,5	4,4	1,0	0,6	0,4	0,1	1,9	0,0	0,5	0,2
C16H600	89,3	1,6	4,4	1,0	0,6	0,4	0,1	1,8	0,1	0,5	0,2
C16H1000	90,0	1,3	4,6	1,0	0,5	0,4	0,0	1,5	0,0	0,4	0,3
Cinza 02 in natura	93,1	1,0	3,7	1,2	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	0,2
C26H600	92,9	0,9	3,7	1,2	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	0,7

A análise química revelou a presença de 89,3% a 93,1% de SiO₂, valores estes, maiores do que os trabalhos realizados por diversos autores, que estão apresentados na Tabela 4.5. A presença de Al₂O₃ nas 05 amostras pode ser considerada como um indicativo da formação de silicato de alumínio no estado amorfo, porém, devido às baixas concentrações, a influência na reatividade do material deverá ser mínima.

A maior quantidade de SiO₂ nas amostras das cinzas 02, deve-se ao fato da contaminação da cinza pela areia. Contudo, as 05 amostras apresentaram baixa concentração de impurezas de MgO, K₂O, P₂O₅ comparando-se com os trabalhos realizados pelos autores da Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Composição química das cinzas do bagaço da cana de açúcar realizada por outros autores.

Autores	Composto – Quantidade em massa (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
MARTIRENA HERNÁNDEZ et al., (1998)	72,7	5,3	3,9	0,3	8,0	2,9	0,1	3,5	0,8	1,6
MASSAZZA, (1998)	75,0	6,7	6,3	-	2,8	1,1	-	2,4	1,1	4,0
SINGH et al., (2000)	63,2	9,7	5,4	-	3,1	2,9	2,9	-	-	-
FREITAS, (2005)	69,7	12,9	3,5	-	2,6	-	1,5	7,6	-	-
PAULA, (2006)	83,707	-	6,537	1,162	1,183	-	0,682	6,146	-	-
CORDEIRO (2006)	64,64	<0,1	0,1	<0,1	6,33	9,27	-	9,57	0,74	8,84
GANESAN et al., (2007)	64,15	9,05	5,52	-	8,14	2,85	-	1,35	0,92	-
CORDEIRO, (2008)	78,34	8,55	3,61	-	2,15	-	-	3,46	0,12	-
TEIXEIRA, (2008)	85,58	5,25	1,31	0,32	2,08	1,09	-	3,46	-	0,54

As cinzas do bagaço da cana de açúcar estudadas pelos autores (Tabela 4.6) podem ser classificadas como do tipo sílico-aluminosa, devido a maior quantidade de SiO₂ e Al₂O₃. As cinzas provenientes do estudo apresentaram maior quantidade de SiO₂ e Fe₂O₃, sendo portanto, classificada como do tipo sílico-ferrosa.

CORDEIRO et al (2009), ressalta que a composição química da cinza do bagaço pode variar em função do tipo de cana de açúcar cultivada, bem

como a utilização de fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais como clima, solo e água.

A localização do plantio de cana de açúcar utilizada pela Usina Nova Produtiva fica situada na região noroeste do Paraná, onde há predominância do Nitossolo ou comumente conhecido como (terra roxa). Este solo apresenta uma cor vermelho escura tendendo à arroxeadada. Estes solos são derivados do intemperismo de rochas básicas e ultrabásicas, ricas em minerais ferromagnesianos. Sua textura varia de argilosa à muito argilosa e são bastante porosas (normalmente a porosidade total é superior a 50%). Seus teores de ferro (Fe_2O_3) são elevados, superiores a 15%.

4.8 Índice de Atividade Pozolânica

O índice de atividade pozolânica foi determinado de acordo com a NBR 5752 (1992) para a cinza 01 in natura, cinza 02 in natura, cinza C16H600, C16H1000, C26H600, C26H600-1M e C26H600-2M. Após os 28 dias, os corpos de provas foram capeados e rompidos. A resistência média dos corpos de prova encontra-se na Figura 60.

De acordo com a NRB 12653 (1992), para que o material possa ser considerado como pozolânico, o IAP não deve ser inferior a 75% da resistência a compressão da argamassa de referência. Conforme demonstrado na Figura 61, nenhuma das 05 amostras pré-selecionadas apresentou IAP superior ou igual de 75%. Após a escolha da cinza C26H600 para a segunda etapa, observa-se que os tempos de moagem de 01 e 02 horas tornaram as cinzas mais reativas, confirmando a atividade pozolânica.

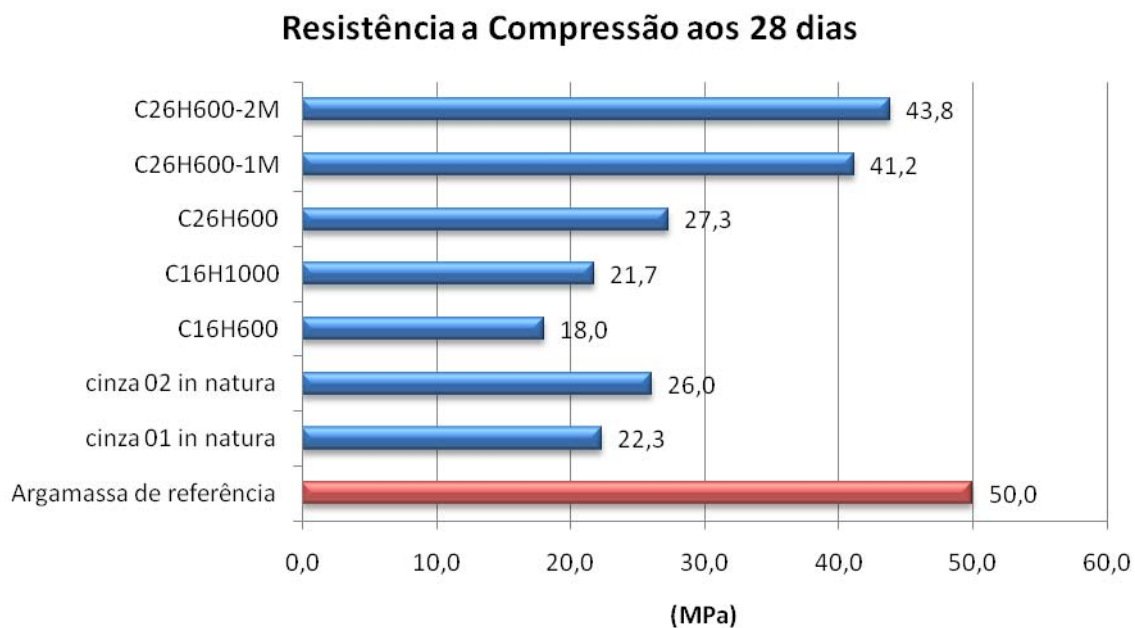


Figura 60 – Resistência a Compressão aos 28 dias.

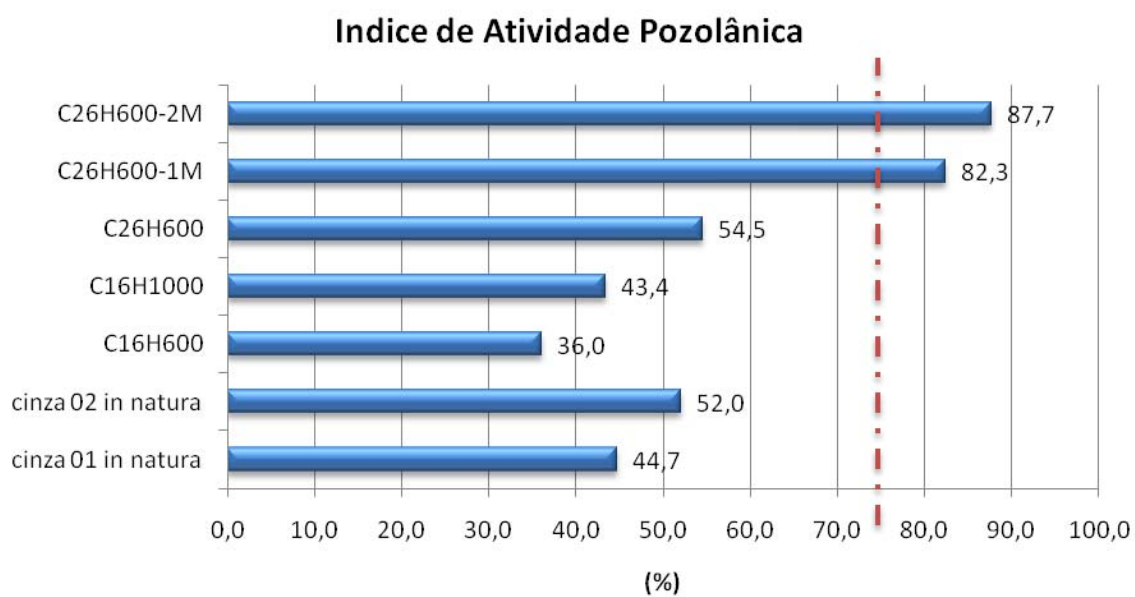


Figura 61 – Índice de Atividade Pozolânica das CBCA.

4.9 Resistência à Compressão em Argamassas

A resistência mecânica foi analisada para a cinza C26H600 moída no tempo de 01 hora e 02 horas com percentual de 10%, 20% e 30 em substituição ao cimento Portland em argamassas. É possível constatar a diminuição do índice de consistência das argamassas com CBCA moída em relação às argamassas com CBCA sem moagem (argamassa de referência), que pode ser atribuída ao efeito físico de preenchimento dos vazios pelos grãos finos da cinza do bagaço de cana de açúcar.

A Figura 62 apresenta resistência à compressão simples das argamassas com substituição de CBCA e da argamassa de referência.

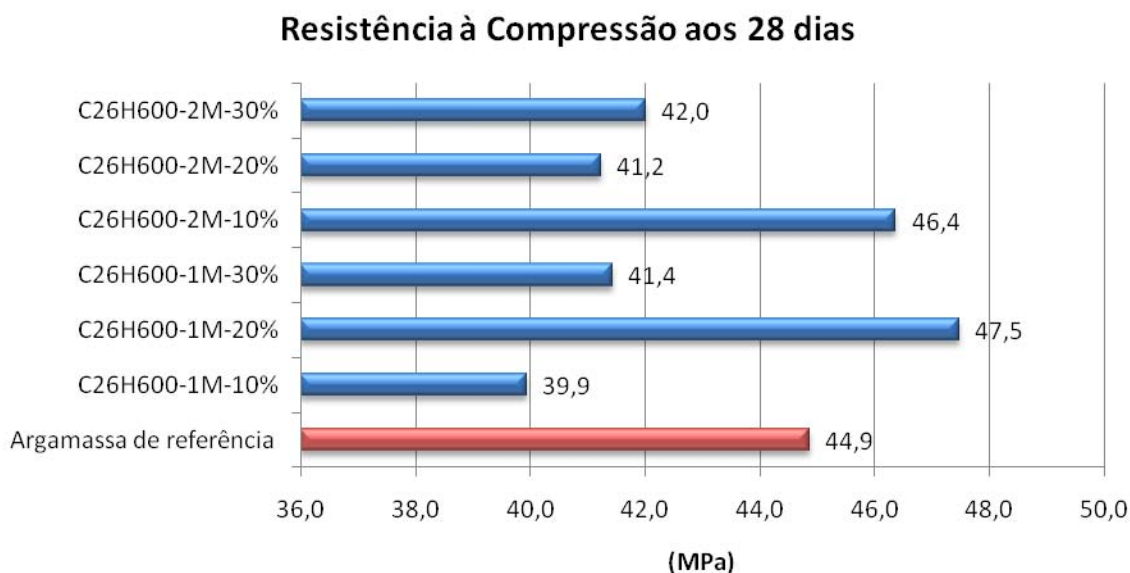


Figura 62 – Resistência à Compressão em argamassas com substituição parcial de 10%, 20% e 30 % ao cimento Portland.

Após o processo de moagem da CBCA por um período de 1 hora, foi possível observar um aumento da resistência à compressão da argamassa produzida com substituição de 20% de cimento por CBCA, ou seja, um aumento

de 5,79% na resistência mecânica. Este valor percentual de substituição foi o mesmo encontrado por PAULA, (2006), FREITAS, (2005) e GANESAN et al. (2007). A resistência a compressão da cinza C26H600-1M-10% permaneceu abaixo da resistência obtida pela argamassa de referência, porém a redução da cinza C26H600-1M-30% foi pequena, ficando próxima a argamassa de referência. As argamassas com substituição de 10% e 30% apresentaram, respectivamente, porcentagens de queda iguais a 11,13% e 7,79%.

A Tabela 4.6 revela os valores de desvio padrão, coeficiente de variação e desvio relativo das argamassas. O coeficiente de variação para as argamassas foi pequena, situado abaixo de 6,0% para todos os teores de substituição.

Tabela 4.7 – Desvio padrão, desvio relativo e coeficiente de variação da resistência mecânica das argamassas.

Amostras	Resistência a Compressão (MPa)	Desvio Padrão	Desvio Relativo (%)	Coeficiente de Variação (%)
Argamassa de referência	44,9	1,78	4,45	3,96
C26H600-1M-10%	39,9	2,02	5,76	5,07
C26H600-1M-20%	47,5	1,07	2,52	2,25
C26H600-1M-30%	41,4	1,51	3,86	3,64
C26H600-2M-10%	46,4	1,70	3,66	3,67
C26H600-2M-20%	41,2	1,90	4,85	4,51
C26H600-2M-30%	42,0	1,75	5,70	4,16

Para a cinza moída no tempo de 02 horas, pode-se constatar uma pequena queda na resistência a compressão nas proporções de 20 e 30% de adição. Isto corresponde a uma diminuição de 8,24% e 6,45% da resistência, respectivamente. Como ocorrido com a cinza C26H600-1M-20%, a cinza

C26H600-2M-10% apresentou resistência mecânica maior do que a argamassa de referência em 3,34%. Este valor percentual de substituição foi o mesmo encontrado por SINGH et al. (2000) e MACEDO, (2009).

Acredita-se que aumento da resistência mecânica das cinzas C26H600-1M-20% e C26H600-2M-10% se devem à reação pozolânica e à elevada superfície específica das CBCA moídas, ocasionado pelo efeito filler.

As cinzas C26H600-1M-20% e C26H600-2M-10% têm a mesma relação água/cimento e apresentaram a mesma consistência, em torno de 28,5 cm. A fração ideal de substituição para a cinza C C26H600-1M-20% foi de 20%. Como a cinza moída por 2 horas tem quase o dobro da superfície específica da cinza moída no tempo de 1 hora, entende-se que, com 10% de adição seja o suficiente para atingir as mesmas propriedades da cinza C26H600-1M-20%, justificando assim, o aumento da resistência mecânica acima da argamassa de referência para a fração com substituição de 10% de CBCA em cimento Portland.

5 CONCLUSÕES

As CBCA in natura são compostas por partículas com tamanhos entre 0,0001 mm e 1,0 mm, com massa específica na média de 2,654 g/cm³ e área superficial em torno de 1,60 m²/g.

A sílica da CBCA in natura apresenta-se em grande parte na forma cristalina, devido à contaminação da cinza pela areia e provavelmente pelo resfriamento lento ocorrido nas caldeiras a vapor, provocando a cristalização das partículas. Isto torna o material menos reativo e, conseqüentemente, com baixa atividade pozolânica. Há indícios de uma pequena quantidade de material amorfo, comprovada pela espectroscopia por infravermelho e pelo consumo de hidróxido de cálcio verificada através da termogravimetria.

Os resultados obtidos demonstram que os ensaios de Difração de Raios X, Espectroscopia por Infravermelho, Fluorescência de Raios X, Granulometria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são suficientes para a caracterização da CBCA.

As cinzas do bagaço de cana de açúcar calcinadas demonstraram que a temperatura de 600°C é o suficiente para eliminar todo o carbono presente nas amostras, independente se o tempo de patamar for de 2, 4 ou 6 horas. Que a presença de estruturas amorfas esta ligada ao resfriamento rápido das amostras calcinadas e não a temperatura e o tempo de calcinação.

O processo de moagem propiciou a redução no tamanho dos grãos, o aumento da homogeneidade e o aumento da reatividade, confirmada pela superfície específica, granulometria a laser, microscopia eletrônica de varredura e índice de atividade pozolânica. Após a moagem, as cinzas apresentaram uma

superfície específica de 3,52 m²/g para o tempo de 01 hora de moagem e 4,67 m²/g para o tempo de 02 horas de moagem.

Os ensaios de resistência à compressão das argamassas indicaram a possibilidade de substituição de até 20% do cimento pela CBCA para o tempo de 01 hora (cinza C26H600-1M-20%) e também a substituição de até 10% do cimento pela CBCA moída para o tempo de 02 horas, (cinza C26H600-2M-10%) para a produção de argamassas, com aumento da resistência mecânica em relação à argamassa de referência, aos 28 dias.

De acordo com os resultados obtidos pelo programa experimental, foi possível confirmar a potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland na produção de argamassas. A CBCA apresenta propriedades físicas e químicas de um material pozolânico, conforme exigências da NBR 12653 (1992) e evidenciado pelos ensaios físicos, químicos e pela atividade pozolânica. A pozolanicidade da CBCA foi comprovada pelo ensaio de termogravimetria.

Deve ser ressaltado que os resultados obtidos são específicos para a cinza do bagaço da cana de açúcar estudada. É necessário realizar estudos mais aprofundados a fim de verificar viabilidade técnica e econômica deste resíduo para seu emprego como material de construção.

Diante do exposto, a cinza do bagaço de cana de açúcar pode ser considerada um material alternativo para a produção de argamassas e/ou compostos cimentícios, com possibilidade de melhorar suas propriedades. Os impactos ambientais ocasionados pela produção de cimento e pela destinação inadequada da CBCA podem ser minimizados pela substituição da CBCA ao cimento Portland.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

É importante adotar medidas alternativas nas industriais sucroalcooleiras, criando um sistema de coleta e processos de queima padrão, a fim de evitar uma maior contaminação da cana e do bagaço por areia.

Sugere-se um estudo mais aprofundado da calcinação da CBCA, utilizando sistema de resfriamento rápido, com objetivo de obter uma cinza mais amorfa e conseqüentemente mais reativa.

Analisar as propriedades das argamassas, concretos e outros compostos cimentícios com adição de CBCA em substituição ao cimento Portland, com teores de Fe_2O_3 maiores do que Al_2O_3 verificando sua estabilidade com o passar dos anos e também a influência da CBCA com altos teores de Fe_2O_3 na reação pozolânica em relação à CBCA com altos teores de Al_2O_3 .

Produção de concretos com adições de CBCA, analisando a durabilidade contra a carbonatação e a ataque a ácidos. As indústrias sucroalcooleiras sofrem de corrosões nas estruturas de concreto, devido o pH do caldo de cana ser ácido. Estudos futuros poderão viabilizar a cinza da cana de açúcar a torná-la um subproduto para as próprias sucroalcooleiras.

REFERÊNCIAS

ABREU, H. S. **Estimativa por infravermelho da concentração da unidade estrutural β -o-4 em ligninas de angiospermas tropicais.** Química nova, 20(6) (1997).

ALBERS¹, A. P. F.; MELCHIADES², F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica 48, p 34-37, Jan/Fev/ Mar 2002.

ANJOS, M. A. S.; MARTINELLI, A. E. **Caracterização do resíduo da Biomassa da cana-de-açúcar para aplicação em pastas cimentícias.** CEBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências do Matérias – Porto de Galinhas – PE, 2008.

ARAUJO, E. B. S. **Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial.** Revista Brasileira de Ensino de Física vol. 20, nº 3, Dezembro, 1998.

ARRUDA, S. M.; NEGRI, R.; GEMELLI, E.; CAMARGO, N. H. A. **Influência da adição de resíduos industriais de tinturarias têxteis na composição do clínquer de cimento Portland.** 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Guia básico de utilização de cimento Portland. 7. ed. São Paulo, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214. Areia Normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.

_____. NBR 7215. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. NBR 12653. Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 1992.

_____. NBR 5752. Método de determinação de atividade pozolânica em pozolanas. Rio de Janeiro, 1992.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN NETO, L. **Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.23, n.2, p.543-551, jul./set. 1999.

BORLINI, M. C.; MENDONÇA; J. L. C. C.; PINATTI, D. G.; CONTE, R. A.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. **Cerâmica com cinza de bagaço de cana de açúcar: avaliação da influência da cinza e da sua granulometria nas propriedades físicas e mecânicas**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

CASTRO, A. L. **Aplicação dos conceitos reológicos na tecnologia de concretos de alto desempenho**. Tese Doutorado. Ciências em Engenharia dos Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007. 28 p

CAPUTO, H.P. **Mecânica dos Solos e suas Aplicações: Fundamentos**. 6a ed., v. 1. Rio de Janeiro: LTC Editora. (1996) p. 233.

CESNIK, R., MIOCQUE, J., 2004. **Melhoramento da cana-de-açúcar**. 1 ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica. 01 p

CINCOTTO, M. A. **Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil**. Tecnologia das edificações. São Paulo: PINI, 1988. p. 71-74.

COOK, D. J. **Natural pozzolanas**. In: Swamy, R. N. (ed.), Concrete technology and design. Cement replacement materials. Vol.3. Blackie & Son Ltd, London, 1986.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars**. Cement & Concrete Composites 30 (2008) 410–418.

CORDEIRO, G. C. **Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios**. Química. Nova, Vol. 32, No. 1, 1-5, 2009

_____. **Utilização das cinzas ultrafinas do bagaço de cana de açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos**. Tese Doutorado. Ciências em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e propriedades do betão** – Volume I, 3 ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1997. 401 p.

DIAS, B. O. **Caracterização a matéria orgânica de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto**. Dissertação Mestrado. Agronomia. Universidade de Lavras, Lavras, MG, 2005. p 10.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros difração de raios X**. Pesquisas em Geociências, 30(2): 3-15, 2003. ISSN 1518-2398.

FEDERACAO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SAO PAULO/CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SAO PAULO - FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**. Sao Paulo: FIESP/CIESP, 2001. p 37- 54.

FREITAS, E. S. **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil**. 2005. Dissertação Mestrado. Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF – Campos Dos Goytacazes – RJ.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCINÃ, E.; VALENCIA-MORALES, E. **Characterization of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters**. Waste Management 27 (2007) p 533–538.

FRIAS, M.; VILLAR-COCINÃ, E. **Influence of calcining temperature on the activation of sugar-cane bagasse: kinetic parameters**. Advances in Cement Research, 2007, 19, No. 3, July, 109–115 doi: 10.1680/adcr.2007.19.3.109

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. **Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material**. Cement & Concrete Composites 29 (2007) p 515–524.

GARTNER, E. M. **Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements”,** Cement and Concrete Research (2004). v. 34, n. 9, p 1489-1498.

HEMERLY, F. X. (1999). **Cadeia produtiva da cana de açúcar: alternativas para aumento de sua eficiência**. 4ª Reunião Anual de Programação de Pesquisa do CCTA. Campos dos Goytacazes: UENF, p 44

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDEENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H.; 1998. **Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction**. Cement and Concrete Research, v. 28, n. 11.

ISAIA, G. C., **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. 1995. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

JEFFERY, G.J.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C., VOGEL - **Análise Química Quantitativa**. 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992, p 597 – 603.

KAWABATA, C. Y. **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a construção rural**. 2008. Tese (Doutorado) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo. p – 44.

LANFREDI, S. **Preparação por Via Úmida, Caracterização e Estudos das Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio**. 1993. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos.

LEITE, M. B; DAL MOLIN, D. **Avaliação da atividade pozolânica do material cerâmico presente no agregado reciclado de resíduo de C&D**. Sientibus, Feira de Santa, n.26, p. 111-130, jan./jun. 2002.

LE MOS, A. B. **Generalidades da Análise Térmica**. ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos – Boletim de Tecnologia e de Desenvolvimento de Embalagens. Julho/agosto/setembro 2003, vol. 15, nº 3, ISSN 0104-3781.

LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; SANTOS, T. J. **Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição ao agregado miúdo**. Revista Tecnológica, Edição Especial ENTECA 2009, p. 87-97.

LOPES, W. A.; FASCIO M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

MACHADO, F. B. P. (2003). **Brasil, a doce terra - História do Setor**. Disponível na internet: < <http://www.procana.com.br> >. Acesso em: janeiro 2009.

MARTIN, C. S.; TEIXEIRA, S. R.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. **Análise via Espectroscopia no Infravermelho da Sílica proveniente da Pirólise do Bagaço de Cana de açúcar**. 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Águas de Lindóia, SP, 2007.

MARTIN, C. S.; NOBRE M. A. L. **Tópicos em Caracterização Espectroscópica de Materiais: Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho**. 2007. Apostila – LACCef – Laboratórios de Compósitos e Cerâmicas Funcionais. UNESP – Presidente Prudente, SP. p 21.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BUDELMANN, H., 1998. **Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction**. Cement and Concrete Research, v. 28, n. 11, pp. 1525-1536.

MASSAZA, F. (1998). **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.

MEHTA, P. K. **Greening of the concrete industry for sustainable development.** Concrete International. 2002. v. 24, n. 7, pp. 23-28.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, J. P. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**, 2º Ed., São Paulo, Editora Pini, 1994.

MIROSLAW, H.; WLODZIMIERZ, M. **Vibrational Spectroscopy of the Amorphus Silicates.** Vibrational Spectroscopy, 5 (1993) p 75-84.

NEVILLE, A. M., (1997). **Propriedades do concreto.** 2 ed. São Paulo: Editora Pini. 23-24 p.

NITA, C; JOHN V. M. **Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil; BT/PCC/451, São Paulo, EPUSP, 2007. P 8-9.

NORMA MERCOSUR NM 23 (2000) – **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica.**

MACEDO, P. C. Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP. p - 83.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and Pozzolanic Cements.** In: Hewlett, P. C. (ed.), Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th edition, Arnold Publishers, London, p. 471, 1998.

PAULA, O. M. **Potencial da cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial ao cimento Portland.** 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. p – 20.

PAULA et al. **Potencial da cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial ao cimento Portland.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.13, n.3, p.353–357, 2009.

PAYÁ, J., et al. **Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2002. v. 77, n.1, p 321-325.

PERONI, R. **Mineralogia – Estudos dos Minerais.** Apostila Geologia de Engenharia I. Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003. p-8.

PUKASIEWICZ, A. G. M. **Tecnologia dos processos de fabricação IV. Materiais Cerâmicos (2001).** Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Ponta Grossa, PR, 2001. p-13.

RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição da cinza da casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu.** (2004) Tese doutorado. Engenharia Civil, PUC – Rio de Janeiro, RJ. p 49-50.

SANTOS, A. M. A. **Determinação Quantitativa de Sílica Livre Cristalizada por Difração de Raios X.** Revista Brasileira de Saúde Ocupacional, n° 65, vol. 17, p. 55-59, 1989.

SETTLE, F. A. (editor). **“Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry”**, Prentice Hall, Uper Saddle River, 1997.p 247-283

SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. **Hydration of bagasse ash-blended portland cement.** Cement and Concrete Research. v. 30 (2000) n.9, p 1485-1488.

SOUZA SANTOS, P., (1989). **Ciência e tecnologia das argilas** – Volume 1, 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 408 p.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1a Edição – Wiley, 2004. 242 p.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997. 199p.

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; PEÑA, F. V. **Sugar cane Bagasse Ash as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic**. Journal of the American Ceramic Society, 91 [6] 1883–1887 (2008)

TIBONI, R. **Utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à Base de Cimento Portland**. 2007. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo. p 82-83.

VALENCIANO, M. C. **Incorporação de resíduos agroindustriais e seus efeitos sobre as características físico-mecânicas de tijolos de solo melhorado com cimento**. 1999. Dissertação Mestrado. Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. p-67.

VEDRONI, W. J.; CARVALHO, D. **Estudo de caso da utilização do RCD (Resíduos de Construção e Demolição) na reparação de ruas e avenidas de Piracicaba-SP**. HOLOS Environment, v.8 n.2, 2008, p. 149.

ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JR, H. **Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como “filler” em compostos de fibrocimento**. I conferência latino-americana de construção sustentável x encontro nacional de tecnologia do ambiente construído. 18-21 julho 2004, São Paulo. ISBN 85-89478-08-4