



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MARCELLA RIBEIRO DA COSTA

**ANÁLISE DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DA CINZA DO  
BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR**

---

Londrina, PR  
2017

MARCELLA RIBEIRO DA COSTA

**ANÁLISE DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DA CINZA DO  
BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Stricto Sensu – Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Gilson Morales

Londrina, PR  
2017

MARCELLA RIBEIRO DA COSTA

**ANÁLISE DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DA CINZA DO BAGAÇO  
DA CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Stricto Sensu – Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia de Edificações e Saneamento.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr Gilson Morales  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Everlei Câmara  
Universidade Paranaense – Umuarama - UP

---

Prof. Dr. Thiago Melanda Mendes  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof. Dr. Sérgio Cirelli Ângulo  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 18 de abril de 2017.

### **Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

C837a Costa, Marcella Ribeiro da.  
Análise da reatividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar/ Marcella Ribeiro da Costa. – Londrina, 2017.  
99 f. : il.

Orientador: Gilson Morales.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) –  
Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Cimento Portland - Indústria – Teses. 2. Bagaço de cana - Cinza - Indústria –  
Teses. 3. Pozolamas – Teses. 4. I. Morales, Gilson. II. Universidade Estadual de  
Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

CDU 666.942

*“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens,  
mas em ter novos olhos”.*  
Marcel Proust

*“A persistência é o menor caminho do êxito”.*  
Charles Chaplin

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, eu agradeço a Deus, por estar presente em todos os momentos da minha vida, e por sempre estar me iluminando e me guiando nos meus momentos de dificuldade.

Ao meu professor orientador Gilson Morales, primeiramente pela oportunidade oferecida e pela sua dedicação, atenção e paciência durante todas as etapas da minha pesquisa, meus sinceros agradecimentos.

Aos laboratoristas do Laboratório de Materiais de Construção Civil, Laboratório de Saneamento e Laboratório de Geotecnia da Universidade Estadual de Londrina, André, Anderson, Ivan e Renan, pela ajuda e dedicação durante os procedimentos experimentais.

Aos professores do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, pela contribuição para a minha formação.

Ao Mestre João Paulo Trevizan Baú, do Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Londrina e, Doutor Alexandre Urbano, do Laboratório de Raio-x da Universidade Estadual de Londrina pela contribuição durante as análises químicas e físicas do meu material.

Ao Doutor Valdecir Quarcione do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pela valiosa contribuição.

Agradeço a minha família pela confiança, perseverança e dedicação para o meu futuro, muito obrigada por todas as oportunidades que vocês me proporcionaram.

Aos meus amigos por me apoiarem e acreditarem no meu potencial durante essa fase da minha vida.

À Universidade Estadual de Londrina, pelo programa de mestrado oferecido e pelo acolhimento a mim dispensado nestes dois anos.

À todos vocês minha eterna gratidão.

COSTA, Marcella Ribeiro da. **Análise da reatividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar 2017**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina.

## RESUMO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. A indústria sucroalcooleira é energeticamente auto sustentável quando produz energia por meio da queima do bagaço da cana-de-açúcar. Essa queima gera uma cinza rica em sílica, que pode apresentar atividade pozolânica e/ou efeito fíler como componente de materiais cimentícios. Esse comportamento pode melhorar o desempenho dos aglomerantes usados na construção civil. Além disso, a presença desse material na produção de materiais cimentícios pode contribuir para a redução do impacto ambiental, reduzindo o descarte incorreto de resíduos. A possibilidade da ocorrência de atividade pozolânica na cinza do bagaço da cana-de-açúcar permite a substituição parcial do cimento Portland, objeto desse estudo. A verificação da viabilidade técnica da aplicação desse resíduo na construção civil garante uma destinação adequada e atende à política da sustentabilidade. As cinzas utilizadas foram coletadas diretamente da lagoa de decantação, passando por um processamento primário, de secagem em estufa à 150°C, seguido de peneiramento para remoção de impurezas e moagem. O método visou à obtenção de um material de finura compatível com o cimento Portland e que atendesse aos quesitos da norma de materiais pozolânicos. O tempo de moagem satisfatório foi de 3 h e 30 min, sendo que, posteriormente, esse material foi submetido a requeima em mufla, em temperaturas de 650°C e 700°C para a eliminação da matéria orgânica e mudança de fase de parte da sílica inerte para a sílica amorfa. Em seguida, o material passou por análise de reatividade pozolânica pelo método Chappelle Modificado e ensaios de índice de atividade pozolânica com a cal e com o cimento. A cinza recalcinada a 650°C apresentou atividade pozolânica de 455 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g amostra, e resistência à compressão aos 28 dias de ordem de 29 MPa, sendo caracterizada como material pozolânico. Constatou-se que a cinza *in natura* é inadequada para a substituição do cimento Portland, em função do teor de matéria orgânica e impurezas presentes. Concluindo, a amostra recalcinada à 650°C e moída por um período de 3 h e 30 min em relação as outras cinzas, foi a única que apresentou características físicas e químicas aceitáveis para incorporação ao cimento Portland, além de apresentar potencial atividade pozolânica.

**Palavras-chave:** Cinza do bagaço da cana-de-açúcar; Adição mineral; Sustentabilidade; Atividade pozolânica.

COSTA, Marcella Ribeiro da. **Analysis of the pozzolanic reaction of the sugar cane bagasse ash 2017**. Dissertation. (Master's in Edification and Sanitation Engineering) – Londrina State University.

## ABSTRACT

Brazil is the world's greatest sugar cane producer. Sugar and Alcohol industry is energetically self-sustainable when it produces electrical energy by burning sugar cane's bagasse. This burn generates a silica-rich ash, which can present pozzolanic activity and/or filler effect as a component of cement materials. This behavior can contribute for the better performance of binders used in civil construction. Furthermore, this material's presence in cement material production reduces environmental impact, avoiding incorrect discarding of residues by pozzolanic activity in sugar cane bagasse's ash by partial substitution of Portland Cement and verifying the technical viability of this residue's application in civil construction, assuring an adequate destination, in compliance to sustainability's policy. Through a primary process were obtained more homogeneous ashes, which went through a hothouse drying process at 105°C, followed by sieving to remove impurities and milling. The method aimed obtaining a material with compatible thickness with Portland Cement and that met Pozzolanic Material's norm. The satisfactory milling time was of 3,5h, being that, posteriorly, the CBC was reburnt in muffle, at temperatures of 650°C and 700°C to eliminate organic matter and phase change the silica from inert to amorphous. Following, the material went through pozzolanic reactivity analysis by the Modified Chapel Method and pozzolanic activity index with lime and cement. Calcinated CBC at 650°C presented pozzolanic activity of 455mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g per sample, and compressive strenght to 28 days on the order of 29 Mpa, being characterized as pozzolanic material. It has been stated that *in natura* CBC is innadequate as substitution for Portland Cement due to the organic materials and impurities content present. In conclusion, the 650°C calcined sample grinded for 3,5h presented physical and chemical characteristics that are acceptable as a admixture of Portland cement, besides presenting pozzolanic activity potential.

**Keyword:** Sugar cane bagasse ash; Mineral addition, Sustainability; Pozzolanic activity.

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Resíduos gerados pela cana-de-açúcar .....                 | 20 |
| Tabela 2 - Consumo de materiais para o IAP com a cal. ....            | 53 |
| Tabela 3 - Consumo de materiais para o IAP com o cimento. ....        | 54 |
| Tabela 4 - Características do CP II - F32. ....                       | 56 |
| Tabela 5 - Massa específica das CBC's.....                            | 59 |
| Tabela 6 - Atividade pozolânica pelo método Chapelle Modificado. .... | 66 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Plantações de cana-de-açúcar na fase da colheita. Fonte (UNICA, 2015d) .....  | 18 |
| <b>Figura 2</b> - Produção da cana-de-açúcar nos principais estados produtores. Fonte: (UNICA, 2017).....   | 19 |
| <b>Figura 3</b> - Diferentes cinzas residuais geradas após a queima do bagaço em caldeiras. Fonte: (CORDEIRO, 2006) .....                             | 21 |
| <b>Figura 4</b> - Taxa de evolução de calor durante as reações de hidratação do cimento Portland. Fonte: (YOUNG et. al., 1998) .....                  | 24 |
| <b>Figura 5</b> - Empacotamento das partículas constituintes do cimento. Fonte: (MEHTA E MONTEIRO, 1994).....   | 28 |
| <b>Figura 6</b> - Concreto sem adições minerais (esquerda) e com adições minerais(direita). Fonte: (GUERRA, 2012).....                                | 35 |
| <b>Figura 7</b> - Ocorrência do efeito de nucleação de produtos cimentícios na superfície de grãos de resíduos basálticos. Fonte: (GUERRA, 2012)..... | 36 |
| <b>Figura 8</b> - Curva granulométricas das CBC's.....  | 57 |
| <b>Figura 9</b> - Superfície específica das CBC's e do cimento.....   | 58 |
| <b>Figura 10</b> - Difração por Raios - X da CBC.....   | 59 |
| <b>Figura 11</b> - Curva termogravimétrica da CBC.....  | 61 |
| <b>Figura 12</b> - Curva termogravimétrica da CBC-M3:30 – 650°C.....  | 61 |
| <b>Figura 13</b> - Curva termogravimétrica da CBC-M3:30 - 700°C. ....   | 62 |
| <b>Figura 14</b> - MEV da CBC .....   | 63 |
| <b>Figura 15</b> - MEV da CBC-M3:30 .....   | 63 |
| <b>Figura 16</b> - Composição química da CBC <i>in natura</i> por EDS .....   | 64 |
| <b>Figura 17</b> - Índice de atividade pozolânica com a cal .....   | 64 |
| <b>Figura 18</b> - Índice de atividade pozolânica com o cimento .....   | 65 |
| <b>Figura 19</b> - MEV da amostra com a cal - CBC-M3:30.....  | 67 |
| <b>Figura 20</b> - MEV da amostra com a cal - CBC-M3:30 - 650°C e CBC-M3:30 – 700°C .....   | 68 |
| <b>Figura 21</b> - MEV da amostra com o cimento – Referência .....  | 69 |
| <b>Figura 22</b> - MEV da amostra com o cimento - CBC-M3:30 - 650°C e CBC-M3:30 -700°C .....  | 69 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO.....  | 13 |
| 1.1 Justificativa .....                                  | 16 |
| 1.2 Objetivo geral.....                                  | 16 |
| 1.2.1 Objetivos específicos .....                        | 17 |
| 1.3 Hipóteses .....                                      | 17 |
| 1.4 Contribuição esperada .....                          | 17 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                            | 17 |
| 2.1 Produção da cana-de-açúcar .....                     | 18 |
| 2.1.1 Geração da cinza do bagaço da cana-de-açúcar ..... | 20 |
| 2.2 Hidratação do cimento Portland.....                  | 22 |
| 2.3 Adições minerais.....                                | 26 |
| 2.4 Pozolanas .....                                      | 28 |
| 2.4.1 Tipos de pozolanas.....                            | 29 |
| 2.4.1.1 Sílica ativa .....                               | 29 |
| 2.4.1.2 Cinza volante.....                               | 30 |
| 2.4.1.3 Cinza da casca de arroz.....                     | 30 |
| 2.4.1.4 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar.....           | 31 |
| 2.5 Atividade pozolânica .....                           | 31 |
| 2.6 Efeito das adições.....                              | 34 |
| 2.6.1 Efeito de diluição.....                            | 34 |
| 2.6.2 Efeito pozolânico.....                             | 34 |
| 2.6.3 Efeito fíler .....                                 | 34 |
| 2.6.4 Efeito nucleação .....                             | 34 |
| 2.7 Superfície específica.....                           | 36 |
| 2.8 Condições de queima e calcinação.....                | 41 |
| 2.9 Influência da queima e requeima .....                | 43 |

|  |    |
|--|----|
| 3 MATERIAIS E MÉTODO.....  | 48 |
| 3.1 Materiais .....  | 48 |
| 3.1.1 Cimento Portland .....                                       | 48 |
| 3.1.2 Agregado miúdo .....   | 48 |
| 3.1.3 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) .....                | 48 |
| 3.1.4 Aditivo .....  | 48 |
| 3.2 Método .....   | 49 |
| 3.2.1 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) .....                | 49 |
| 3.2.1.1 Coleta .....   | 49 |
| 3.2.1.2 Estocagem.....   | 49 |
| 3.2.1.3 Secagem e resfriamento.....                                | 49 |
| 3.2.1.4 Peneiramento primário .....                                | 50 |
| 3.2.1.5 Moagem.....  | 50 |
| 3.2.1.6 Análise granulométrica .....                               | 50 |
| 3.2.1.7 Determinação da superfície específica.....                 | 51 |
| 3.2.3.8 Requeima .....   | 51 |
| 3.2.1.9 Massa específica da CBC .....                              | 51 |
| 3.2.1.10 Difração por Raio-X (DRX) .....                           | 52 |
| 3.2.1.11 Análise térmica diferencial.....                          | 52 |
| 3.2.1.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da CBC .....    | 52 |
| 3.2.3 Atividade pozolânica .....                                   | 53 |
| 3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argamassa ..... | 55 |
| 4 RESULTADOS .....   | 56 |
| 4.1 Cimento Portland .....   | 56 |
| 4.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) .....                  | 56 |
| 4.2.1 Análise granulométrica .....                                 | 56 |
| 4.2.2 Superfície específica.....                                   | 57 |

|   |    |
|---|----|
| 4.2.3 Massa específica .....  | 58 |
| 4.2.4 Análise por difração de Raios-X (DRX).....  | 59 |
| 4.2.5 Análise térmica diferencial (TG-DTG) .....  | 60 |
| 4.2.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                       | 62 |
| 4.3 Atividade pozolânica .....  | 64 |
| 4.3.1 Índice de atividade pozolânica com a cal.....                                     | 64 |
| 4.3.2 Índice de atividade pozolânica com o cimento.....                                 | 65 |
| 4.3.3 Reatividade pozolânica pelo Método Chapelle Modificado.....                       | 66 |
| 4.4 Análise microestrutural da pasta por microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 67 |
| 5 CONCLUSÕES.....   | 71 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....  | 72 |
| REFERÊNCIAS .....   | 73 |

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a sustentabilidade das atividades econômicas é um dos principais desafios enfrentados pela humanidade. É de suma importância a busca por desenvolvimento de projetos voltados ao uso racional dos recursos naturais ou à recuperação do meio ambiente. Essas ações devem visar, basicamente, satisfazerem necessidades técnicas e sócio-econômicas, porém sem comprometerem a qualidade de vida da população.

O aumento da população e, conseqüentemente, o aumento da demanda por habitação, têm levado os países em desenvolvimento a buscarem novas alternativas, especialmente aquelas voltadas para o aproveitamento de recursos naturais locais e o aproveitamento de subprodutos gerados em atividades industriais. A utilização desses materiais provenientes de resíduos é vantajosa, não apenas por causa do aumento da atividade industrial, mas, principalmente, devido à redução das reservas de matéria-prima provenientes de recursos naturais não renováveis (PAULA, 2006).

O meio rural, além de atividades agropecuárias e florestais, também abriga atividades industriais, como a produção de açúcar e álcool.

O Brasil é considerado o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo. Nesse contexto, a projeção elaborada remete a uma produção de açúcar entre 33,50 e 35,00 milhões de toneladas no ciclo 2016/2017, com crescimento de 2,28 a 3,78 milhões de toneladas em relação às 31,22 milhões de toneladas registradas na safra 2015/2016. A produção de etanol na safra 2016/2017, por sua vez, deve totalizar entre 27,50 e 28,70 bilhões de litros. A indústria sucroalcooleira se torna energeticamente autossustentável quando produz energia elétrica através da queima do bagaço da cana utilizada em usinas produtoras de açúcar e álcool. Essa queima gera cinzas ricas em sílica que podem apresentar atividade pozolânica e desencadear até mesmo o efeito fíler em misturas com cimento Portland utilizado na produção de concreto e argamassa (ÚNICA, 2017).

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar, obtida a partir da queima do bagaço nas fornalhas das caldeiras, procede de um processo que se inicia com o plantio da cana e, posteriormente, a colheita. Em seguida, aplica-se a moagem da cana, resultando no bagaço úmido, o qual é queimado nas fornalhas para a co-geração de

energia, dando origem à CBC (FREITAS, 2005).

Alguns estudos têm usado a denominação ACBC (areia de cinza do bagaço da cana-de-açúcar) para os casos em que a colheita da cana é mecanizada e favorece a incorporação de solo presente na raiz do vegetal, contaminando o material. Contudo, nesse estudo, apesar do material apresentar contaminação de solo em sua composição, o material recalcinado será denominado CBC (cinza do bagaço da cana-de-açúcar).

Cordeiro (2006) e Bessa (2011) destacam a viabilidade do uso das cinzas, dentre outros resíduos, quando em substituição parcial ao cimento, ou substituição parcial dos agregados miúdos em matrizes cimentícias.

Associado ao fato de se destinar um resíduo a uma utilização nobre, está a questão energética ligada à produção de cimento Portland. A produção mundial de cimento em 2013 totalizou 4.000 Mt, um crescimento de 5,3% em relação ao ano anterior (3.800 Mt). A Ásia, continente mais populoso do mundo, responde por mais de 70% da produção mundial de cimento. Em 2013, a China produziu 2.300 Mt de cimento, quantidade que representa 57,5% de toda a produção mundial, enquanto a Índia, segundo maior produtor mundial, produziu 280 Mt (7% da produção mundial). Na América Latina, destacam-se como os maiores produtores o Brasil e o México com, respectivamente, 1,7% e 0,9% de toda a produção mundial.

Os principais insumos empregados na fabricação do cimento são os calcários e as argilas, dos quais existem abundantes reservas naturais. As maiores restrições para a utilização dessas matérias primas na produção de cimento são as suas composições químicas e as distâncias entre as jazidas e os complexos industriais. Por isso, mais de 90% do cimento no mundo é consumido nos próprios países em que foi produzido (DNPM, 2014).

Há, no entanto, um desafio a ser enfrentado pela indústria de cimento Portland nos dias atuais, que consiste na coexistência do desenvolvimento tecnológico e da preservação do meio ambiente, principalmente em função dos problemas associados ao cimento Portland, seu principal constituinte. A produção de uma tonelada de cimento consome cerca de 3 GJ/T de energia (STRUBLE e GODFREY, 2004) e requer aproximadamente 1,7 toneladas de matéria-prima, basicamente composta de calcário e argila.

A indústria de cimento Portland no Brasil tem buscado atender aos requisitos da sustentabilidade, bem como, conciliar o desenvolvimento de sua atividade com a

proteção do meio ambiente e o comprometimento com a sociedade sempre foi prioridade para o setor. Tal compromisso se faz presente desde a extração da matéria prima, com medidas para diminuir o impacto ambiental local, até o final do processo produtivo, com a redução das emissões, uma vez que a emissão de CO<sub>2</sub> é intrínseca ao seu processo produtivo (SNIC, 2017).

O CO<sub>2</sub> emitido pela indústria do cimento Portland é liberado durante a calcinação do calcário e queima de combustíveis utilizados no processo de fabricação do clínquer.

Nos últimos anos tem aumentado muito o número de estudos visando à substituição parcial do cimento por materiais cimentícios e/ou pozolânicos na produção de concreto. Várias adições minerais vêm sendo empregadas dentre as quais, se destacam a cinza volante, a microssílica, o metacaulim e a cinza da casca de arroz. Na grande maioria, esses materiais são resíduos de processos industriais ou agroindustriais.

A possibilidade de incorporação, pela indústria do concreto, de resíduos agroindustriais merece destaque no Brasil, principalmente em razão dos grandes montantes gerados anualmente. Estudos apontam que cinzas da casca de arroz (MEHTA, 1977; MEHTA, 1978; JAMES e SUBBA RAO, 1996; MALHOTRA e MEHTA, 1996) e do bagaço de cana-de-açúcar (MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000; PAYÁ *et al.*, 2002), em virtude da presença preponderante de sílica na composição química, apresentam-se como matérias-primas potenciais na produção de cimentos compostos e/ou de adições minerais para pastas, argamassas e concretos.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2005), a produção de arroz (em casca) e de cana-de-açúcar na safra de 2004 foi de 13.262.373 e 409.636.390 toneladas, respectivamente. Uma vez que cerca de 4% da massa do arroz e 0,7% da massa da cana-de-açúcar permanecem sob a forma de cinza residual após processos de combustão, o Brasil apresenta um potencial de cerca de 3,4 milhões de toneladas de matéria-prima para a produção de adições minerais por ano.

Portanto, estudos relacionados com a aplicação de cinzas agroindustriais como aditivo mineral são de grande valia, pois possibilitam a produção de concretos com maior resistência e durabilidade e a redução de custos e de impactos ambientais decorrentes da disposição dos resíduos.

A transformação de resíduos em produtos para a indústria da construção civil pode reduzir despesas e mitigar o impacto ambiental relativo à disposição e à extração de matérias primas para a produção de clínquer. Além dos aspectos econômicos e ambientais existem, ainda, as vantagens técnicas conseguidas através da incorporação de materiais pozolânicos ao concreto (CORDEIRO, 2006).

Dentre as vantagens técnicas, destacam-se a redução da porosidade do concreto, o aumento da durabilidade e o ganho na resistência mecânica. A exigência de um maior consumo de água, em decorrência dessas adições, pode ser contornada pelo uso de aditivos superplastificantes.

### **1.1 Justificativa**

Essa pesquisa desenvolve estudos nos domínios científico e tecnológico enfocando a atividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e sua viabilidade como material substituto parcial do cimento Portland, contribuindo com o conhecimento técnico sobre o tema e trazendo benefícios ambientais por meio dessa prática.

Normalmente, as adições utilizadas ao cimento Portland são resíduos provenientes de outras indústrias que, em grande quantidade, se constituiriam em elevado passivo ambiental ao serem descartados em lugares impróprios. Em alguns casos específicos, em que o material apresenta em sua constituição metais pesados, esse descarte poderia acarretar riscos de contaminação do solo e mananciais de água.

Dessa forma, a pesquisa agrega novas alternativas por meio da substituição do cimento pela cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

### **1.2 Objetivo geral**

Analisar a reatividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

### **1.2.1 Objetivos específicos**

- Investigar a influência de temperatura de calcinação e da finura da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) em sua atividade pozolânica;
- Verificar a interferência da adição da CBC na microestrutura da argamassa.

### **1.3 Hipótese**

- O tempo e a temperatura de calcinação influenciam a atividade pozolânica da CBC.

### **1.4 Contribuição esperada**

Espera-se que esse trabalho contribua para a gestão dos resíduos das indústrias sucroalcooleiras, bem como, possibilite a obtenção de materiais cimentícios com desempenho mecânico satisfatório.

Além desses aspectos, o estudo pode trazer como contribuição para a tecnologia de produção de cimentos, a possibilidade de incorporação da CBC, com consequentes benefícios decorrentes do aspecto favorável da atividade pozolânica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Produção da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, que é proveniente do sudeste asiático, começou a ser cultivada no Brasil na época da colonização, trazida pelos portugueses em 1532, e desde o século XVIII conserva-se a tradição de sua produção. No entanto, somente no século XX o país descobriu que o álcool pode ser uma fonte de energia viável (UNICA, 2015a).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Na safra 2014/2015 produziu mais de 632,1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar ÚNICA (2015b). Também é o 1º produtor mundial de açúcar, responsável por 25% da produção mundial e 50% das exportações mundiais, e o 2º produtor mundial de etanol, sendo responsável por 20% da produção mundial e 20% das exportações mundiais (UNICA, 2015c).

A Figura 1 mostra plantações de cana-de-açúcar nas fases de crescimento e colheita.



Figura 1 - Plantações de cana-de-açúcar na fase da colheita. Fonte (UNICA, 2015d).

Elogiado mundialmente pelo forte componente renovável de sua matriz energética, o Brasil utiliza mais de 47% de toda a energia consumida no país, provindas de fontes renováveis. O setor sucroenergético tem papel-chave nesse quadro, pois a cana-de-açúcar, matéria-prima para a produção de etanol e bioeletricidade, é a segunda maior fonte de energia do país, e a previsão é que até 2021 corresponda por 18% de toda a energia consumida pelo Brasil (UNICA,

2015e).

A plantação de cana-de-açúcar destinada à atividade sucroalcooleira está estimada em 8.810,79 mil hectares, distribuídos em todos os estados produtores do Brasil. O estado de São Paulo é o maior produtor com 51,66%, seguido por Goiás, Minas Gerais, Paraná, Mato Grosso do Sul, Alagoas e Pernambuco. Nos demais estados produtores as áreas são menores, com produção abaixo de 3% (CONAB, 2015).

A Figura 2 destaca as regiões produtoras de cana-de-açúcar no Brasil.

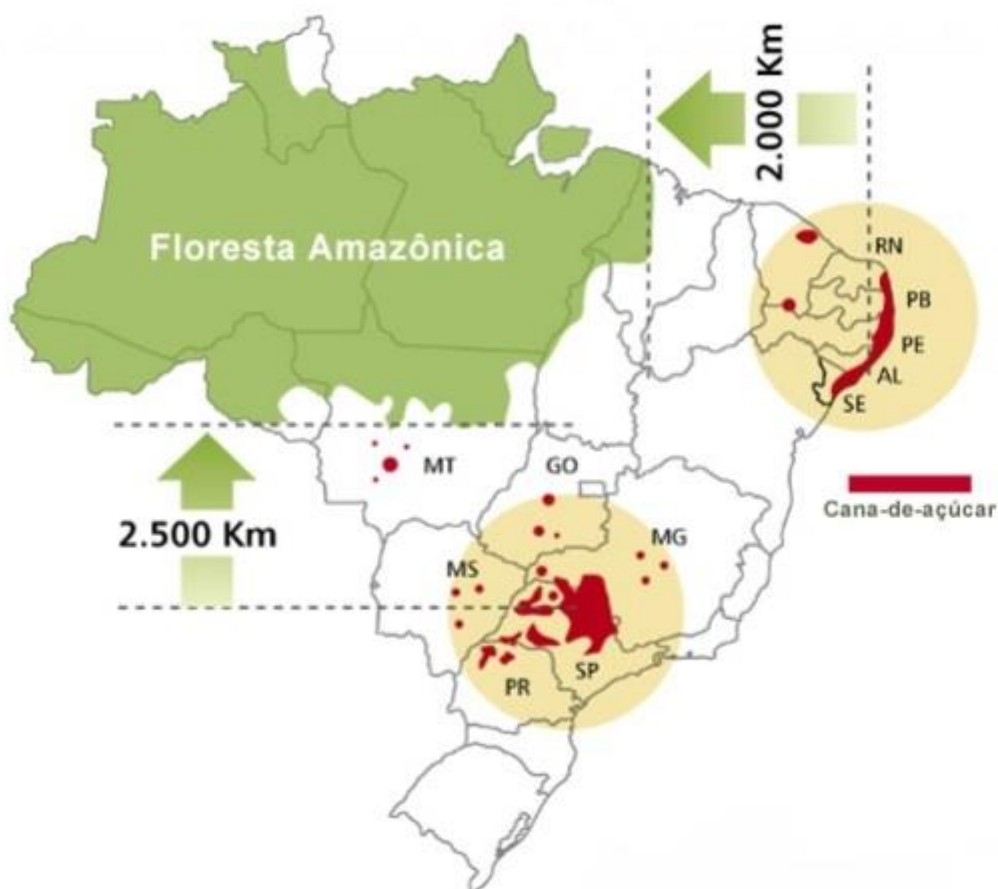


Figura 2 - Produção da cana-de-açúcar nos principais estados produtores. Fonte: (UNICA, 2017).

A indústria da cana-de-açúcar gera diversos tipos de resíduos, que podem ser utilizados para diversos fins, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Resíduos gerados pela cana-de-açúcar.

| Resíduos                          | Origem   | Destino   |
|-----------------------------------|--|---|
| Bagaço                            | Moagem da cana e extração do caldo                                   | Co-geração de energia elétrica<br>Uso como adubo<br>Produção de ração animal<br>Produção de aglomerados<br>Produção de celulose |
| Torta de filtração                | Produção de lodo gerado na clarificação                              | Condicionador do solo<br>Produção de ração animal   |
| Vinhoto                           | Resíduo da destilação do melaço fermentado (para obtenção do álcool) | Uso como fertilizante   |
| Melaço                            | Fabricação do açúcar   | Praticamente todo usado na produção do álcool   |
| Ponta de cana                     | Corte de cana para moagem  | -   |
| Cinza do bagaço da cana-de-açúcar | Queima do bagaço para co-geração de energia                          | -   |

Fonte: (MANSANEIRA, 2010).

O emprego da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como adubo para o solo, ainda necessita de estudos científicos que justifiquem e comprovem sua eficiência (MANSANEIRA, 2010).

### 2.1.1 Geração da cinza do bagaço da cana-de-açúcar

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) é um subproduto da moagem da cana-de-açúcar para a extração do caldo, sendo este normalmente queimado como combustível em caldeiras que geram o vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool e em processos de cogeração de energia, o que gera a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009).

A eletricidade gerada através da queima do bagaço e da palha da cana-de-açúcar é uma energia limpa e renovável, chamada de bioeletricidade. A bioeletricidade é feita a partir da biomassa, não só destes resíduos, mas também de restos de madeira, carvão vegetal, casca de arroz, capim-elefante, entre outros. Com alto teor de fibras, o bagaço de cana, desde a revolução industrial, tem sido empregado na produção de vapor e energia elétrica para a fabricação de açúcar e etanol, garantindo a autossuficiência energética das usinas durante o período da

safra (ÚNICA, 2014a).

Cerca de 95% de todo o bagaço de cana-de-açúcar produzido no Brasil são queimados em caldeiras para a produção de energia. Nas usinas, a produção de energia faz parte do processo de autossuficiência elétrica. Para cada tonelada de bagaço que alimenta o processo de cogeração, aproximadamente 24 kg de cinza residual são geradas (FIESP/CIESP, 2001).

De acordo com Cordeiro (2006), as cinzas residuais são geradas com diferentes colorações em função da temperatura no interior da caldeira (600°C – 800°C) e do tempo de exposição ao calor. A cor é o indicativo do grau de calcinação a que o bagaço foi submetido e, conseqüentemente, do seu teor de carbono. Na Figura 3 podem ser vistas as cinzas com cores distintas, produzidas nas caldeiras, além do bagaço de cana *in natura*. A cinza preta é proveniente de um processo de combustão incompleto. Com maior temperatura e/ou tempo de exposição ao calor, maior quantidade de carbono é liberado e a cinza adquire cor que varia entre tons de vermelhos, a branco.



Figura 3 - Diferentes cinzas residuais geradas após a queima do bagaço em caldeiras. Fonte: (CORDEIRO, 2006).

É comum a prática de eliminação de CBC nas plantações de cana-de-açúcar por meio de sua utilização como fertilizante, sendo que os produtores afirmam que este processo é capaz de dar destino a todos os resíduos dentro da própria cadeia de produção. Embora tratada como uma iniciativa ambientalmente correta, é importante destacar a incidência de resíduos provenientes dos agrotóxicos empregados nas plantações e permanência destes produtos no solo. Deste modo, antes de ser usada como fertilizante, a CBC deve ser testada quanto a sua toxicidade, conforme descreve a Resolução CONAMA 313 (2002), com base na norma NBR 10004 (2004), que descreve a Classificação de Resíduos Sólidos (SALES; LIMA, 2010).

A CBC utilizada como pozolana para substituição parcial do clínquer na produção de cimento ajuda na redução de emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Com isso, tal prática possui grande potencial para emissão de Certificados de Créditos de Carbono (FAIRBAIRN *et al.*, 2010).

No entanto, é importante que se defina a faixa adequada dessas substituições, uma vez que, o excesso de pozolana em relação ao cimento pode tornar-se inativo e reduzir a resistência por efeito de diluição do cimento.

## 2.2 Hidratação do cimento Portland

A matéria prima do cimento Portland consiste principalmente em calcário, argila e minério de ferro. Esses compostos se combinam no forno, pelo processo denominado de clinquerização e formam uma série de produtos complexos, dando origem ao clínquer. Somente após a adição da gipsita ao clínquer no processo de moagem, a mistura passa a ser denominada cimento Portland. Apesar da presença de um pequeno resíduo de cal não combinada devido ao tempo insuficiente para a reação, é alcançado um estado de equilíbrio químico (NEVILLE; BROOKS 2013).

O cimento Portland apresenta diferentes teores dos chamados compostos anidros, ou sejam, silicato tricálcico ou alita (C<sub>3</sub>S), silicato dicálcico ou belita (C<sub>2</sub>S), aluminato tricálcico ou celita (C<sub>3</sub>A) e ferroaluminato tetracálcico ou ferrita (C<sub>4</sub>AF), além dos compostos secundários (NEVILLE, 1997).

Considerando o conjunto como um todo, o cimento Portland comum tem disponível para reagir com a água quatro constituintes principais, enquanto que o cimento composto tem cinco. Com isso a mistura do cimento com água desenvolve uma pasta com a propriedade de aglomerar partículas, desenvolvendo resistência mecânica (CINCOTTO, 2011).

A hidratação do cimento é um processo complexo, que envolve várias reações entre as partículas de cimento e a água, que evoluem para um processo de cristalização, com a formação de uma estrutura rígida que vai se consolidando com o tempo e dá origem à microestrutura da pasta endurecida, sendo que, uma boa parte da estrutura do C-S-H permanece no estado amorfo (CÂMARA, 2016).

Embora a hidratação do cimento comece com partículas dispersas em água, o volume e a área de contato dos sólidos aumentam com o grau de moagem,

alterando a cinética de reação química e a estrutura de poros do material, determinando o seu comportamento, tal como, a tendência de fissuração nas primeiras idades e o desenvolvimento da resistência mecânica. Como consequência, tem-se a estruturação do concreto e seu processo de endurecimento (CHEN; SHUI; LI, 2010).

Reações de hidratação do cimento são as reações entre os silicatos e aluminatos de cálcio com a água. Tais reações acontecem, em relação ao tempo, sob diferentes mecanismos. Inicialmente, a hidratação ocorre por dissolução-precipitação, mecanismo que envolve a dissolução de compostos anidros, formação de hidratos na solução e, devido as suas baixas solubilidades, precipitação dos produtos hidratados. Posteriormente, no mecanismo denominado topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, as reações são observadas diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro sem entrarem em solução (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

A hidratação do aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) sobrevém com reações entre a superfície dos compostos anidros e a água. Entretanto, não há precipitação dos compostos hidratados sobre a superfície das partículas. Com isso, o  $C_3A$  reage rapidamente com a água, libertando grande quantidade de calor, e chega a uma estrutura cristalina constante após formar composições intermediárias. Com a intenção de retardar, ou pelo menos dificultar parcialmente as reações extremamente rápidas do  $C_3A$ , normalmente adiciona-se compostos a base de sulfato de cálcio (gipsita), que formam sulfoaluminato de cálcio (etringita) ao reagirem com o  $C_3A$  (CORDEIRO, 2006).

O silicato tricálcico ( $C_3S$ ) apresenta rápida hidratação e desprende uma quantidade média de calor quando comparado com as outras fases. A hidratação do  $C_3S$  gera um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio, sendo que este é responsável pela resistência inicial da pasta endurecida. Já o silicato dicálcico ( $C_2S$ ), que desprende uma quantidade pequena de calor durante sua lenta hidratação, é responsável pelo aumento de resistência nas idades avançadas e produz C-S-H e hidróxido de cálcio em menor volume, comparado com o  $C_3S$  (ODLER 1998).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) possui baixa cristalinidade e nem sempre apresenta a composição exata de  $C_3S_2H_3$ . As relações Ca/Si e H/Si são variáveis e dependem de fatores como concentração de cálcio na fase aquosa,

temperatura, presença de aditivos e grau de hidratação (MICHAUX *et al.* 1990).

O ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) também se hidrata rapidamente, mas exerce pouca influência sobre as propriedades da pasta. O termo  $C_4AF$  não indica um composto químico, mas uma solução ternária de composição variável e frequentemente não definida. Os compostos que se formam pela hidratação da fase férrica não são facilmente distinguíveis dos normalmente obtidos pela hidratação do  $C_3A$  (MEHTA e MONTEIRO, 1996).

Todas essas reações de hidratação são exotérmicas, de forma que é possível monitorar as taxas de reação através da quantidade de calor liberado em função do tempo de reação, denominado calor de hidratação. Sendo assim, o processo de hidratação pode ser dividido nos cinco estágios discutidos a seguir (YOUNG *et al.*, 1998).

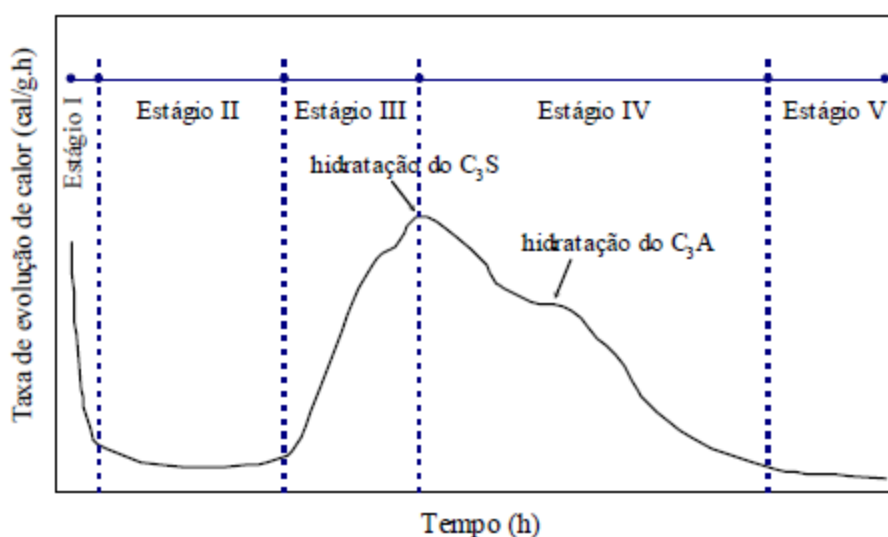


Figura 4 - Taxa de evolução de calor durante as reações de hidratação do cimento Portland. Fonte: (YOUNG *et al.*, 1998).

#### Estágio 1: Período de pré-indução

Neste estágio somente uma fração pouco significativa do  $\beta$ - $C_2S$  reage, forma C-S-H e contribui com íons  $Ca^{+2}$  e  $OH^-$  para a fase líquida. A etringita é formada pela dissolução do  $C_3A$  e reação com os íons  $Ca^{+2}$  e  $SO_4^{-2}$ , presentes na fase líquida. A quantidade de  $C_3A$  que se hidrata no período de pré-indução varia entre 5% e 25%, de acordo com o tipo de cimento. O  $C_4AF$  reage de forma similar. As rápidas reações de hidratação são retardadas devido à disposição de uma camada de produtos hidratados sobre a superfície das partículas de cimento Portland

(GARTNER e GAIDIS, 1989).

#### Estágio 2: Período de indução

O período de indução ou dormência é caracterizado por taxas de reações reduzidas. A concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida alcança seu máximo e começa a declinar. A concentração de  $\text{SO}_4^{-2}$  permanece constante neste período, pois a fração consumida na formação de etringita é repostada pela dissolução do sulfato de cálcio. A hidratação do  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ainda é pouco significativa (CORDEIRO, 2006).

Vale lembrar que a presença de sulfato é decorrente da adição de gipsita, muito embora, possa ser proveniente do uso de combustíveis fósseis no processo de clinquerização.

#### Estágio 3: Período de aceleração

Neste período, as taxas de reação novamente aumentam, principalmente devido à hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ , com evidente hidratação do  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Cristais de hidróxido de cálcio precipitam na fase líquida e ao mesmo tempo a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  declina gradualmente. A expressiva e rápida formação de compostos hidratados, intensificada com o aumento da superfície específica, promove o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e diminuição acentuada da porosidade (ODLER, 1998).

#### Estágios 4 e 5: Período de pós-aceleração

Nessa etapa da hidratação, as taxas das reações reduzem gradualmente. A fase C-S-H continua a ser formada, tanto pela hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ , quanto do  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . A contribuição do  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , nesse processo, aumenta com o tempo e, conseqüentemente, a taxa de formação de hidróxido de cálcio diminui, constatando-se picos secundários de  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e etringita.

### 2.3 Adições minerais

Adições minerais são materiais incorporados aos cimentos Portland ou aos concretos e argamassas, em quantidades variáveis, que podem interferir no desempenho da pasta e melhorar algumas de suas propriedades. Além disso, as adições minerais são, em geral, subprodutos industriais, o que faz com que seu custo seja reduzido quando comparado ao custo do clínquer do cimento (GUERRA, 2012).

Conforme a NBR 11172 (1990), o termo “adição” é utilizado para produtos de origem mineral incorporado aos cimentos, argamassas e concretos, com a intenção de modificar suas propriedades. Já o termo “aditivo” é denominado ao produto químico acrescentado em pequenos teores às argamassas e concretos com a intenção de modificar suas características no estado fresco e/ou no endurecido.

A NBR 11578 (1991) estabelece os limites de adição de pozolana para o cimento CP II – Z 32 de até 14% e para o cimento pozolânico CP IV – 32, a NBR 5736 (1991), estabelece até 50% do teor de substituição do cimento por uma adição mineral varia conforme sua natureza e composição, bem como se essa substituição visa à criação de um novo tipo de cimento por meio de norma específica ou se visa à incorporação de diferentes teores da adição a um cimento já existente no mercado. Existem referências na literatura por parte de vários pesquisadores indicando valores usuais de substituição da ordem de 5 a 20% para microssílica, 55 a 70% para escória de alto forno, 25% a 60% para cinzas volantes, 15 a 50% para cinza de casca de arroz e 10 a 50% para filer calcário (MORAES, 2001; HOPPE FILHO, 2002).

Aspectos como a redução do calor de hidratação, o incremento de resistência mecânica, a melhoria na coesão, a diminuição da exsudação, a redução da permeabilidade, o aumento da resistência química e o aumento da durabilidade, são funções do tipo de adição e do teor de dosagem. Por outro lado, em função da alta superfície específica dessas adições, percebe-se um prejuízo na trabalhabilidade decorrente da redução da fluidez, a qual pode ser melhorada mediante a incorporação de aditivos (NEVILLE, 1997).

Como os teores de silicatos e aluminatos presentes no cimento Portland são insuficientes para consumirem todo o hidróxido de cálcio liberado, as adições

minerais desempenham este papel de formação complementar de C-S-H, reduzindo o teor de hidróxido de cálcio. Quando um determinado material é usado como adição em substituição a parte do cimento Portland, o hidróxido de cálcio e a gipsita presentes no cimento aceleram sua hidratação (DAL MOLIN, 2005).

As adições minerais, em geral, resultam em materiais cimentícios com melhores características técnicas que, quando quimicamente ativas, podem aumentar a resistência ao ataque de sulfatos e diminuir as expansões decorrentes das reações álcali-agregado (RAA). Porém, tais vantagens dependem de uma série de parâmetros da adição, tais como a forma, a área superficial específica, a relação água/aglomerante, a composição química, mineralógica e, o mais importante, a quantidade adicionada (DAL MOLIN, 2011).

As adições minerais podem ser caracterizadas conforme sua ação físico-química, podendo apresentar características cimentantes decorrente de sua atividade pozolânica quando em contato com o hidróxido de cálcio.

O fíler é uma adição mineral finamente dividida e com baixa atividade química, dependendo da sua composição. Na maioria dos casos, seu desempenho se resume ao efeito físico de empacotamento granulométrico e ação como pontos de nucleação para a hidratação dos grãos de cimento.

Já a pozolana, de acordo com a ASTM C618 (2012), é um material silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, tem pouco ou nenhum valor cimentício. Quando finamente subdividido e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentícias.

É fundamental que a pozolana seja finamente subdividida pois, somente assim, a sílica pode combinar com o hidróxido de cálcio, liberado na hidratação da cal, na presença de água para formar silicatos estáveis que tenham propriedades cimentícias.

As principais adições minerais são: pozolanas naturais, cinza volante, sílica ativa, metacaulim, cinza da casca de arroz, escória granulada de alto-forno e fíler. Atualmente, novas adições estão sendo estudadas, como a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, objeto de estudo dessa pesquisa. Os grandes desafios do uso consistem em assegurar a qualidade e controle desses materiais, sendo que a produção local e uso também no local, agregam na redução do CO<sub>2</sub> emitido pela indústria cimenteira.

## 2.4 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 calcinada. Materiais como sílica ativa, metacaulim e cinza volante também vem sendo aproveitados como material pozolânico. Em materiais contendo sílica ativa ela já se encontra 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, têm demonstrado grande potencial como material pozolânico (GANESAN et. al. 2007).

Aïtcin (1998) cita que a maioria das pozolanas tem uma característica em comum: elas contêm alguma forma de sílica vítrea reativa que, na presença de água, pode combinar-se com o hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , à temperatura ambiente, para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Por se tratar de um material extremamente fino, a pozolana proporciona um efeito físico através da colmatação dos poros, diminuindo o volume de vazios; e um efeito químico, pela produção de C-S-H secundário. Contribui assim, para uma menor porosidade, o que permite ganhos de resistência mecânica e proporciona um concreto com baixa permeabilidade, garantindo uma proteção à estrutura frente a agentes agressivos, que promovem a deterioração do concreto (Dal Ri, 2002).

Por efeito físico, a incorporação de partículas menores propicia um maior empacotamento dos componentes do cimento e diminui o efeito parede da zona de transição. (Vide figura 5).

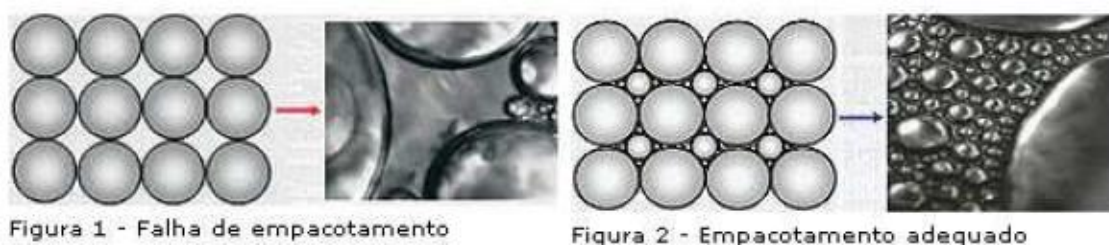


Figura 5 - Empacotamento das partículas constituintes do cimento. Fonte: (MEHTA E MONTEIRO, 1994).

Quando se substitui parte do cimento Portland por cinzas volantes, cinza de casca de arroz, escória de alto-forno, sílica ativa, cada uma destas adições minerais atua de modo distinto, de acordo com sua granulometria e atividade química ou

física. O desenvolvimento dessas reações proporciona a formação de compostos hidratados mais homogêneos e induz a uma diminuição nos teores de hidróxido de cálcio na solução dos poros do concreto, originando uma pasta mais densa em função da substituição dos poros grandes por menores. Isto dificulta o ingresso e deslocamento de agentes agressivos no interior da pasta (CORDEIRO, 2006).

#### **2.4.1 Tipos de pozolanas**

Quanto a sua origem, as adições podem ser de origem natural, vulcânica ou sedimentar; de origem artificial, obtida por processos de produção envolvendo tratamento térmico ou como subprodutos resultantes de processos industriais, sendo as mais comuns: sílica ativa, cinza volante, escória de alto forno, cinza de casca de arroz (GUERRA, 2012).

##### **2.4.1.1 Sílica ativa**

A sílica ativa, também conhecida como microsilica, é mais utilizada em concreto de alto desempenho. Sua contribuição consiste na alta reatividade, induzindo a um aumento nas resistências mecânicas iniciais e finais; diminuição da taxa de absorção e aumento da resistência capilar (GUERRA, 2012).

Esta pozolana, constituída por partículas esféricas de dimensões de 15 a 0,3 micrometros ou mais, em contato com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do cimento, resulta na formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Sua ação pozolânica e microfíler provoca redução considerável do tamanho dos poros e, ocasionalmente, também a sua obstrução, reduzindo a permeabilidade (Sanchez, 1997).

A adição de altos teores adequados de sílica ativa reduz a porosidade e interfere no índice de carbonatação, uma vez que o consumo de portlandita na reação pozolânica é bastante elevado. Isso faz com que o cimento carbonate mais rápido, muito embora a baixa permeabilidade e umidade interna também evitem a carbonatação, como aponta Isaia (1995).

Um outro aspecto que favorece a redução da taxa de carbonatação é a redução da permeabilidade do concreto decorrente de uma estrutura mais compacta e menos porosa.

#### **2.4.1.2 Cinza volante**

Essa pozolana é originária da queima de carvão mineral nas termoelétricas e, conforme Venquiaruto (2002), do ponto de vista físico, são esféricas e de grande finura. A adição da cinza volante traz vantagens significativas no concreto fresco, pois melhora a trabalhabilidade e a coesão, diminuindo a exsudação e a segregação. Isto facilita as operações de transporte, lançamento e adensamento, uma vez que sua incorporação é responsável pelo retardamento do tempo de pega, bem como pela redução do calor de hidratação e da permeabilidade, trazendo como consequência o aumento da durabilidade.

Segundo Sperb (2003), quanto à resistência à compressão, os resultados obtidos com concretos contendo cinza volante dependem do teor empregado e da cristalinidade da mesma, mas costumam apresentar resistências iniciais iguais ou inferiores a concretos contendo apenas cimento, ao passo que nas idades de 28 e 63 dias apresentam resistências iguais ou superiores, havendo presença suficiente de hidróxido de cálcio para a continuidade das reações pozolânicas.

#### **2.4.1.3 Cinza da casca de arroz**

Este tipo de pozolana apresenta comportamento similar ao da sílica ativa.

A razão da elevada reatividade dessa pozolana se deve a sua obtenção à temperaturas entre 500 e 700°C, ou seja, por meio da queima controlada e, acentuando a sua superfície específica, facilita-se a formação do silicato de cálcio hidratado (FURQUIM, 2006).

O efeito físico, acompanhado do efeito pozolânico da cinza de casca de arroz, contribuiu para a segmentação dos poros do concreto, proporcionando o refinamento dos grãos de hidróxido de cálcio, formando cristais de menores

dimensões. Com isto, a zona de transição pasta-agregado é diminuída e reforçada pela produção de C-S-H secundário, sendo este um dos maiores responsáveis pelo aumento da resistência à compressão, associado aos valores da relação água/cimento (VAGHETTI, 1999).

#### **2.4.1.4 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar**

A cinza proveniente da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) apresenta como principal composto químico a sílica, o que normalmente é encontrada em quantidade acima de 60% em massa. Através da queima controlada em forno mufla, ou seja, com temperaturas que variam entre 500°C à 700°C e, períodos determinados pode-se eliminar a matéria orgânica e manter a sílica do bagaço em estado amorfo, o que possibilita o emprego desse resíduo como pozolana (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009).

Nas investigações realizadas por Teixeira et. al. (2008) com cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC), houve predominância da sílica cristalina, demonstrando que este material é uma pozolana de baixa reatividade. Para Cincotto (1988), Ganesan et al. (2007), Cordeiro et al. (2004), a CBC se comporta como material pozolânico, mas sua viabilidade vai depender das condições de queima e de moagem.

### **2.5 Atividade pozolânica**

O termo atividade pozolânica compreende todas as ações que envolvem os constituintes ativos das pozolanas quando em contato com hidróxido de cálcio e água. A atividade pozolânica abrange dois parâmetros principais: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana e a taxa com que tal combinação se processa. Ambos os fatores dependem da natureza da pozolana e, mais precisamente, da qualidade e quantidade de fases ativas presentes (MASSAZZA, 1998).

De forma geral, a combinação de  $\text{Ca(OH)}_2$  com uma pozolana, em presença

de água, varia com os seguintes fatores:

- Natureza das fases ativas da pozolana;
- Teor de pozolana na mistura;
- Teor de  $\text{SiO}_2$  ativo na pozolana;
- Razão  $\text{Ca(OH)}_2$  / pozolana na mistura;

Da mesma forma, a taxa de reação é função da:

- Superfície específica da pozolana;
- Relação sólido / água na mistura;
- Temperatura;

As principais fases ativas das pozolanas são a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), na fase amorfa, ou seja, estruturas formadas por átomos com orientação somente à curta distância (VAN VLACK, 1984).

A reação das pozolanas se dá na superfície das partículas. Sendo a sílica a que dissolve em maior proporção, o produto hidratado predominante é o C-S-H (CINCOTTO, 2011). A reação pozolânica forma uma película de C-S-H que impede que esta reação prossiga no interior das partículas com a mesma dinâmica com que ocorre na superfície (PAULA; POTENTIAL, 2006).

Metha (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 fíler 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).

As pozolanas podem ser utilizadas como substitutas parciais ao cimento Portland devido à presença dessas fases ativas em sua constituição química. A sílica amorfa é a principal fase ativa das pozolanas e, em contato com água e à temperatura ambiente, solubiliza em meio alcalino e reage com íons  $\text{Ca}^{+2}$  para formar silicatos de cálcio hidratados. O C-S-H formado nestas reações pozolânicas é similar ao C-S-H produzido nas reações de hidratação do cimento Portland. O hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento Portland é a principal

fonte de cálcio para as reações pozolânicas (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009).

A granulometria das adições minerais desempenha um importante papel com relação a sua reatividade química. Uma vez que a reação pozolânica ocorre com um dos componentes em estado sólido, no caso, a pozolana, aumenta-se a taxa de reação satisfatoriamente desde que haja hidróxido de cálcio suficiente, capaz de manter a alcalinidade do meio através do processo de moagem da mesma, elevando a sua superfície de contato.

Zardo *et al.* (2004) verificaram que a reação pozolânica de uma cinza é proporcional a sua superfície específica e depende da composição química do material, materiais com estruturas desordenadas (amorfa), comparados com os materiais cristalinos, são mais reativos com o hidróxido de cálcio livre presente no cimento Portland hidratado.

A reatividade entre a sílica presente nas pozolanas e os produtos de hidratação do cimento pode proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas e físicas de argamassas e concretos (PAULA, 2006).

Há grandes diferenças entre os processos de reação do clínquer e pozolana, cada um reagindo em diferentes estágios da hidratação. A reação pozolânica tem início entre 7 e 15 dias após a mistura, quando a hidratação do cimento se apresenta já em estado avançado. Sendo que, para nanossílica, essa reação pode começar antes desse período, dependendo da dimensão ou da superfície específica do material. Assim, as reações do clínquer e da pozolana podem ser investigadas separadamente, sendo consideradas as influências mútuas dos dois processos (MASSAZZA, 1998).

Segundo Cincotto (1983), a atividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar apontou que ela se comporta como um cimento pozolânico quando em contato com a cal hidratada. Muito embora a viabilidade de seu uso esteja sujeita ainda a outras averiguações e novos estudos, a mesma se apresenta como um material bastante promissor, requerendo estudos como, por exemplo, as condições de queima e de moagem.

Segundo Cordeiro *et al.* (2009), investigações preliminares sobre o uso de CBC mostraram uma composição química adequada para ser aplicada como pozolana, especialmente devido ao seu alto teor de sílica e presença de sílica amorfa. No entanto, a CBC apresenta distribuição granulométrica variável com

partículas grossas, de modo que a produção de cinza pozolânica a partir da CBC requer o uso de moagem para modificar este resíduo industrial em uma mistura mineral fina. Com isso, o trabalho investigou a influência de distintas configurações mecânicas de moagem da CBC, realizadas em moinhos no laboratório e em escala piloto. Como conclusão do desenvolvimento experimental, a moagem para tamanho de aproximadamente  $60\mu\text{m}$  e área de superfície específica (Blaine) acima de  $300\text{m}^2/\text{kg}$ , resultou em produtos que podem ser classificados como pozolanas, independentemente do tipo de moinho de moagem e de configuração.

## **2.6 Efeito das adições**

Os efeitos físicos e químicos das adições minerais podem ser responsáveis por mudanças nas propriedades dos produtos cimentícios. Esses efeitos podem ser divididos em quatro: diluição do cimento Portland, efeito fíler, efeito de nucleação e efeito pozolânico.

### **2.6.1 Efeito de diluição**

A diluição é um efeito adverso decorrente da substituição de uma parcela do cimento por uma adição mineral que não apresenta propriedade cimentante. Naturalmente, menos cimento implica em menos produtos formados pelas reações de hidratação (LAWRENCE *et al.*, 2003).

### **2.6.2 Efeito pozolânico**

O efeito pozolânico é o grau de reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio, ou seja, segundo Neville (1997), consiste na fixação do hidróxido de cálcio pela pozolana, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H). A natureza desta reatividade se deve à composição e ao arranjo atômico da estrutura do material. Como os teores de silicatos e aluminatos presentes no cimento são insuficientes

para consumirem todo o hidróxido de cálcio liberado, ou seja, a chamada cal livre, as adições minerais com características de pozolanicidade desempenham ainda o papel de formação complementar de C-S-H. No caso específico do fíler calcário, este atua, principalmente, através do efeito microfíler e como ponto de nucleação na fase de hidratação e a formação de carboaluminatos. (DAL MOLIN, 2005).

### 2.6.3 Efeito fíler

O fíler é uma adição mineral finamente dividida, podendo apresentar baixa ou nenhuma reação química na presença dos compostos do cimento Portland. Seu comportamento predominante é o efeito físico de colmatação ou preenchimento dos espaços intersticiais da estrutura da pasta de cimento Portland, em função de elevada finura (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

O efeito fíler se caracteriza pela elevação da compacidade, do concreto, conferida à mistura pela inclusão de partículas finas e ultrafinas da adição mineral, como ilustra a Figura 6.

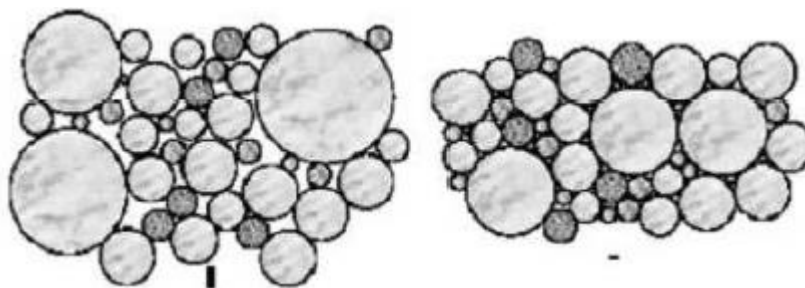


Figura 6 - Concreto sem adições minerais (esquerda) e com adições minerais (direita). Fonte: (GUERRA, 2012).

O efeito fíler torna a estrutura mais densa e mais compacta em decorrência destas adições minerais finamente divididas, como destaca Klein (2008).

Teoricamente, partículas muito finas de cimento Portland poderiam proporcionar o mesmo efeito físico apresentado pelas partículas de adição mineral, porém elas dissolvem-se rapidamente quando em contato com a água, o que torna ineficiente o efeito de densificação da mistura (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

### 2.6.4 Efeito de nucleação

O terceiro efeito físico diz respeito aos mecanismos de nucleação

heterogênea promovidos pelas adições minerais. Como a atividade cimentícia dos constituintes do cimento é determinada por reações de superfície (topoquímicas), a área específica efetiva de contato com o meio aquoso desempenha um papel muito importante na cinética das reações químicas. Quando partículas extremamente pequenas são adicionadas ao cimento Portland, alojam-se facilmente nos interstícios dos cristais de clínquer, promovendo aumento da superfície efetiva de contato, servindo de ponto para a deposição dos cristais de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e, conseqüentemente, acelerando as reações de hidratação dos compostos do cimento (CORDEIRO, 2006).

O fenômeno de nucleação consiste na formação de cristais na superfície das partículas minerais adicionadas ao cimento ao longo do processo de hidratação, como pode ser observado na Figura 7.

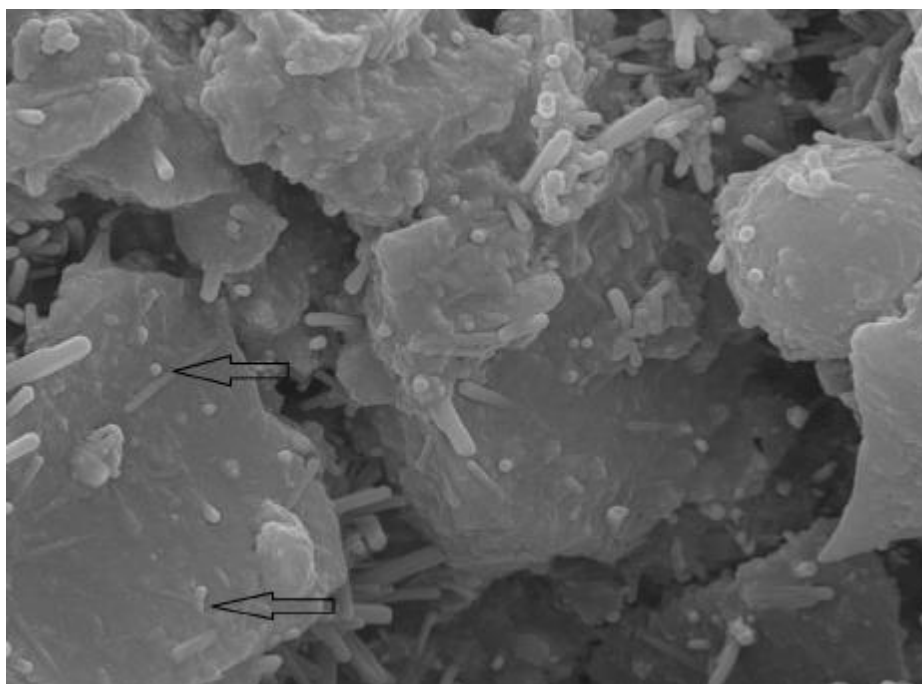


Figura 7 - Ocorrência do efeito de nucleação de produtos cimentícios na superfície de grãos de resíduos basálticos. Fonte: (GUERRA, 2012).

## 2.7 Superfície específica

A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, expressa, normalmente, em metros quadrados por quilograma (CORDEIRO, 2006). Uma das formas mais utilizadas para a obtenção da superfície específica de um material é a técnica desenvolvida pelo método B.E.T.

A moagem é o processo mais utilizado para promover o aumento da superfície específica de materiais sólidos particulados, que se traduz numa maior superfície de reação (ZARDO *et al.*, 2004).

A superfície específica de um cimento Portland comum está em torno de 350 m<sup>2</sup>/kg, resultado normalmente obtido por meio do método de Blaine.

Partículas com finuras inferior a 0,15 mm, associado a sua composição, têm maiores possibilidades de se comportarem como material pozolânico (ISAIA, 1995; LEITE e DAL MOLIN, 2002).

Paula (2006) expõe que isso pode ser comprovado pela combinação dos seguintes fatores:

- A superfície específica (m<sup>2</sup>/Kg) 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 da sílica é a amorfa e, acarretará na aglomeração de partículas e recristalização da sílica. Sendo que o grau de cristalização depende da taxa de resfriamento;

Qualquer material potencialmente pozolânico que se queira empregar como tal junto a compostos cimentícios, necessita de caracterização, sendo fundamental conhecer sua superfície específica e a taxa de reação pozolânica, bem como, determinar qual o seu efeito nas propriedades mecânicas e na durabilidade desses materiais.

A superfície específica elevada de uma pozolana favorece o contato com a solução e a reação com o íon cálcio e, pela sua finura, contribui com o efeito fíler no empacotamento da microestrutura de sistemas cimento-agregados. Quanto à reação pozolânica, com as técnicas instrumentais disponíveis, é possível identificar e quantificar os produtos formados, a idade em que sua contribuição é observável, e determinar o efeito na hidratação do cimento. Para tal, é importante que se façam ensaios com misturas de pozolana-cal, pozolana-cimento e em concreto (CINCOTTO, 2011).

A finura das adições minerais pode ser grosseiramente estimada pela fração retida na peneira #200, com abertura de malha de 0,075 mm por meio de peneiramento por via úmida. Outros métodos são a granulometria a laser e a

determinação da superfície específica por adsorção de nitrogênio, pelo método Brunauer Emmet Teller (B.E.T.) ou pelo ensaio de Blaine. Existem na literatura recomendações de que a quase totalidade das partículas de pozolanas se encontrem abaixo da peneira de abertura de malha de 0,035 mm, ou com um Blaine superior a 300 m<sup>2</sup>/kg (JOHN *et al.*, 2003).

Mansaneira (2010) determinou a superfície específica e a granulometria a laser de duas amostras de cinza *in natura*. As mesmas foram moídas por um período de uma e duas horas, respectivamente. As amostras foram preparadas em sistemas sob vácuo, com temperatura de 150°C por três horas, onde a área superficial foi medida por adsorção de gás nitrogênio. Com isso, concluiu que o processo de moagem proporcionou a redução do tamanho dos grãos e, conseqüentemente, o aumento da homogeneidade e da reatividade, confirmado pela superfície específica e granulometria a laser. Após a moagem, as cinzas apresentaram uma superfície específica de 352 m<sup>2</sup>/kg e 467 m<sup>2</sup>/kg para o tempo de uma e duas horas de moagem respectivamente e apresentaram reatividade pozolânica através do ensaio de índice de atividade pozolânica com o cimento de 82,3 e 87,7% respectivamente.

Paula (2006), para análise da superfície específica da CBC, coletou nove amostras em moinho de bolas com períodos diferentes de moagem (0; 30; 60; 120; 180; 300; 420; 540; 660 min). No experimento foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio para a determinação da superfície específica (B.E.T.). No entanto, com os resultados encontrados, observou-se que os valores da superfície específica oscilaram em torno de 24000 m<sup>2</sup>/kg, para os diferentes períodos de moagem, mostrando que foi pouco significativa o tempo de moagem. Esta oscilação dos valores de superfície específica está em função ao aumento no tempo de moagem que diminui a área de superfície específica. Isto se deve ao grande volume de microporos e irregularidades que fazem com que a cinza apresente alto valor de área de superfície específica. A moagem da cinza pode provocar a quebra desta rede de microporos diminuindo a área de superfície específica, mesmo com o decréscimo do tamanho da partícula. Para análise de atividade pozolânica o experimento foi dividido em três níveis de adição de CBC (10, 20 e 30%) e um de referência, ou seja sem adição nenhuma, com 3 repetições. Através da média das três repetições de cada amostra, foram obtidos os seguintes valores de índice de atividade pozolânica: 100, 99 e 86% com adições de 10, 20 e 30%, sendo todos eles considerados como pozolana.

Souza (2011) coletou a CBC *in natura* durante a operação de limpeza de caldeira em uma usina. Após a coleta, a cinza foi queimada em forno tipo mufla em duas etapas. A primeira ocorreu a 350°C durante três horas, enquanto que a segunda foi a 600°C por mais três horas. Uma vez queimada, a cinza foi moída a seco em moinhos rotativos de bolas (Sonnex) a 30 rpm durante oito horas. Em seguida foi realizada a análise granulométrica por meio da granulometria a laser e a superfície específica pelo método B.E.T. Com isso, a cinza obtida apresentou  $D_{50}$  de 7,37  $\mu\text{m}$  e  $D_{80}$  de 21,17  $\mu\text{m}$  e, portanto, pode ser classificada como ultrafina ( $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ ), apresentando superfície específica de 25000  $\text{m}^2/\text{kg}$ .

Pádua (2012) fez a coleta da CBC em duas etapas, direto do exaustor, e determinou a superfície específica das cinzas pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET), tendo realizado a granulometria a laser. As amostras foram previamente aquecidas a 100°C, sob vácuo e, antes de serem analisadas passaram por uma peneira de 0,04 mm, tendo sido dispersas em água por ultrassom por 60s. A partir desses dados, determinou que as superfícies específicas das cinzas da 1ª e 2ª etapa foram de 39500  $\text{m}^2/\text{kg}$  e 46800  $\text{m}^2/\text{kg}$ , respectivamente.

Nunes (2009) coletou CBC em quatro usinas distintas para realizar análise química e física do resíduo. Porém as amostras não passaram por tratamentos de calcinação e moagem sendo submetidas na sua condição natural uma vez que a intenção do trabalho é focar numa alternativa de baixo custo para utilização das cinzas. A superfície específica e reatividade pozolânica foram determinadas pelo método Brunauer Emmet Teller (B.E.T.) e método Chapelle Modificado, obtendo os seguintes resultados para superfície específica: 5356, 18120, 3462 e 4203  $\text{m}^2/\text{kg}$  e 23, 25, 28 e 48 mg CaO/g material para o método Chapelle Modificado. Apresentando valores bem abaixo que o valor mínimo estipulado pela norma. Diante destes resultados constatou que o material *in natura* tem pouca variabilidade, necessitando de estudos mais aprofundados para conclusões mais completas.

Sousa (2009) estudou a produção da CBC em Goiás e na região Centro-Sul do país, fazendo uma análise de produção atual e a tendência para o futuro. Foram coletados três tipos de amostras de CBC em três usinas distintas do Estado de Goiás, denominadas por Usina A, B e C. Para aumento de finura e homogeneidade as amostras passaram por processo de moagem com período padronizado de quatro horas para todas as amostras, obtendo dimensão média das partículas de 5,29  $\mu\text{m}$ . Para a determinação da superfície específica foi realizado o ensaio de

B.E.T. obtendo os seguintes resultados: 37000, 286000 e 165000 m<sup>2</sup>/kg. Com isso, para análise de reatividade pozolânica foram realizados ensaios de índice de atividade pozolânica com a cal, o cimento e pelo método Chappelle Modificado. Apenas a Usina A apresentou valores de índice de atividade pozolânica com a cal e o cimento maior que o valor mínimo estipulado pela norma sendo eles 6,4 MPa e 78,4% respectivamente dando continuidade ao programa experimental. Enquanto para o método Chappelle Modificado todas as usinas apresentaram valores inferiores ao valor mínimo estipulado pela norma.

Poggiali (2010) coletou dois tipos de cinza, a primeira denominada cinza grossa *in natura* e a segunda denominada cinza fina *in natura*. A cinza grossa é obtida no processo de peneiramento da água e lavagem dos gases e a cinza fina é coletada nos filtros que tratam a água de lavagem dos gases após o peneiramento. Em seguida as cinzas passaram por processo de secagem em estufa e foram moídas por moinho de bolas durante um período de 10 horas para aumento de finura e homogeneidade. Após este procedimento foram produzidos compósitos cimentícios com substituição parcial de 10, 15, 20 e 30% em massa de cimento pelo volume equivalente de cinzas. A superfície específica foi realizada pelo método Blaine, apresentando os valores de 1195 m<sup>2</sup>/kg para cinza fina moída e 1112 m<sup>2</sup>/kg para cinza grossa moída. A reatividade pozolânica foi determinada pelo índice de atividade pozolânica com o cimento, apresentando valores de 82,84% de cinza grossa moída e 79,25% de cinza fina moída, ou seja, os valores são consideráveis, pois estão acima do valor mínimo estipulado pela norma.

Macedo (2009) em sua pesquisa coletou 06 amostras de CBC na região noroeste do estado de São Paulo, quantificadas de 01 à 06. Posteriormente, para dar continuidade ao seu estudo, foi escolhida a CBC que obteve melhor atividade pozolana. Inicialmente, as amostras passaram por secagem em estufa e, em seguida, foram moídas por períodos de 20, 30, 40 e 50 minutos. Foi adotado o tempo de 20 minutos como o tempo ideal de moagem, pois apresentou dimensão média das partículas de 12,97 µm em relação a amostra sem moagem que apresentou dimensão média das partículas de 25,13 µm. Para a determinação da superfície específica foi utilizado o Método Blaine, apresentando resultado de 11270 cm<sup>2</sup>/kg. A reatividade pozolana foi determinada pelo Método índice de atividade pozolânica com a cal e o cimento. Para ambos os ensaios a amostra apresentou resultados inferiores aos valores mínimos estipulados pela norma, verificando que a

amostra não é considerada como pozolânica.

## 2.8 Condições de queima e calcinação

Atualmente, a CBC é um dos materiais que vem ganhando espaço como adição ou substituição parcial ao cimento Portland em composto cimentícios. Os dados encontrados na literatura são contraditórios, devido às diferentes temperaturas de calcinação e às diferenças entre métodos (FRIAS; COCIÑA, 2007).

Durante o processo de calcinação é importante determinar o tempo mais adequado de calcinação ou tempo de patamar, que corresponde à temperatura que possibilita, no menor tempo possível, se alcançar os melhores resultados. A taxa de aquecimento, o tempo de resfriamento, a granulometria da cinza, são algumas das variáveis que podem alterar os resultados da calcinação (MANSANEIRA, 2010).

De acordo com Cordeiro (2006), as cinzas residuais podem apresentar diferentes colorações, em função da temperatura do interior da caldeira (600°C – 800°C) e do tempo de exposição ao calor. A cor é o indicativo do grau de calcinação a que o bagaço foi submetido e, conseqüentemente, do seu teor de carbono.

Em um trabalho sobre o efeito da temperatura de calcinação na atividade pozolânica de CBC, Cordeiro *et al.* (2009), relatam que diferentes cinzas foram obtidas através da queima controlada do bagaço em um forno elétrico com circulação de ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min., até uma temperatura de 350°C durante 3h, e a diferentes temperaturas variando entre 400 e 800°C por mais 3h. Para as amostras obtidas com as diferentes temperaturas, foi testada a atividade pozolânica, estado estrutural da sílica e perda ao fogo. A pozolanicidade foi testada por meio de análise química, microscopia eletrônica de varredura, densidade, superfície específica e reatividade química. Os resultados do estudo indicaram que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante para a obtenção de atividade pozolânica de uma CBC. A amostra com tais características apresentou considerável atividade pozolânica, de acordo com os métodos mecânicos e químicos de avaliação. As distribuições de tamanho das partículas das CBC, com dimensões médias  $D_{50}$ , variando entre 7 e 12  $\mu\text{m}$ , foram importantes para a atividade pozolânica, pois materiais com dimensões de partículas semelhantes enfatizam o efeito químico da pozolana no comportamento mecânico do material.

Também em um estudo realizado por Morales *et al.* (2009), foi testada a atividade pozolânica do bagaço da cana-de-açúcar calcinado, fazendo uma análise microestrutural das amostras. Os materiais analisados foram obtidos pela calcinação da palha e do bagaço da cana-de-açúcar a temperaturas de 800 e 1000°C, em um forno elétrico com incremento de temperatura controlado à taxa de 5°C/20min. Após calcinadas, as cinzas foram moídas e peneiradas até atingirem uma finura menor que 90µm, similar à do cimento Portland. Em análise por microscopia de uma partícula de pozolana rica em silício, constatou-se que as cinzas apresentavam uma superfície extremamente porosa, o que pode ter influência direta nas reações com o hidróxido de cálcio. Os valores de velocidade de reação, obtidos através de um modelo de processo cinético-difuso, mostraram que as cinzas possuem elevada atividade pozolânica, variando substancialmente com a temperatura de calcinação utilizada.

Tradicionalmente, a reatividade pozolânica está fortemente relacionada ao caráter amorfo da partícula de pozolana. No entanto, os resultados apresentados indicam que há outros fatores, além da característica amorfa ou cristalina das pozolanas que têm influência direta na reatividade. As diferentes morfologias das partículas encontradas apresentaram-se como conglomerados de estruturas descontínuas e pequenas, sendo que o ensaio de espectrometria desse conglomerado revelou a predominância de Ca. Outro tipo de partículas mais uniformes e textura porosa analisada com o espectrômetro apresentaram partículas ricas em óxidos de Si e não tão ricas em óxidos de Ca. Neste sentido, as cinzas analisadas mostraram diferenças significativas em seu conteúdo de fases vítreas nas duas temperaturas de calcinação, não havendo diferença significativa em suas reações (CÂMARA, 2016).

Freitas (2005) coletou CBC proveniente da usina COAGRO, e a mesma, após calcinada, apresentou uma quantidade menor de quartzo, e a calcinação adicional realizada em laboratório possibilitou a eliminação do carbono. Os diversos ensaios realizados permitiram determinar o potencial da cinza da usina COAGRO após o processo de calcinação, como pozolana para argamassa. A temperatura de 600°C revelou os melhores resultados de reatividade do material. A CBC (COAGRO) calcinada a 600°C por 5 h, escolhida para estudos de resistência à compressão, apresentou atividade pozolânica inferior ao valor mínimo estabelecido pela NBR 5752 (ABNT, 1992).

Cociña *et al.* (2008) estudaram cinzas de bagaço de cana e cinzas de folha de cana obtidas pela calcinação em laboratório a 800°C e 1000°C durante 20 minutos. Após a calcinação, as cinzas foram moídas a dimensões menores do que 90 µm. Foi constatado que a temperatura de calcinação das cinzas de folha de cana-de-açúcar não influencia na atividade pozolânica. Os resultados mostram propriedades pozolânicas entre 800° e 1000°C, sendo que, a atividade pozolânica das cinzas diminuiu, à medida que a temperatura de calcinação aumentou. Isso se deveu, provavelmente, ao fato de haver recristalização da sílica amorfa com o aumento da temperatura de calcinação.

## 2.9 Influência da queima e requeima

Como as CBC são originadas da queima do bagaço nas caldeiras para produção de energia, tornando as usinas autossuficientes, ou até mesmo, possibilitando o fornecimento do excesso de energia produzida para distribuidoras de energia locais, nem sempre ocorre a queima total desse material. Dessa forma, cada usina gera padrões de cinzas diferentes, sendo que até mesmo cinzas de uma mesma usina podem apresentar diferenças, dependendo da qualidade da cana e idade quando da colheita.

Em função disso, para utilização dessas cinzas em estudos em misturas de concreto, há a necessidade de melhorar ou padronizar as suas características em laboratório, por meio de processos de peneiramento, requeima e/ou moagem.

Um fator importante para a padronização da geração das cinzas está relacionado ao processo de queima do bagaço nas caldeiras das usinas. A queima do bagaço com temperatura controlada proporcionariam cinzas de melhor qualidade para utilização em misturas de concreto.

Nas investigações realizadas por Teixeira *et al.* (2008) com CBC houve predominância da sílica cristalina, demonstrando que este material é uma pozolana de baixa reatividade. Para Cincotto (1988), 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.

Poucos estudos têm sido relatados sobre o uso da CBC como substituto parcial em materiais cimentícios. Por meio desses estudos, foi constatado que a

CBC tem demonstrado grande potencial, especialmente pelo fato de poder apresentar, como principal composto, a sílica e, dependendo das condições de queima, poder apresentar sílica no estado amorfo (CORDEIRO, 2006; CORDEIRO et.al. 2004).

Um ponto de consenso entre diferentes pesquisadores é que a CBC apresenta como principal composto químico a sílica, o que normalmente é encontrada em quantidade acima de 60% em massa. Conforme as condições de queima, pode-se manter a sílica do bagaço em estado amorfo, o que possibilita o emprego desse resíduo como pozolana (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009).

A queima ineficiente traz como consequência um maior 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 coloração final do produto (PAULA, 2006).

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

Tashima (2006) também enfatiza que a temperatura de combustão de resíduos agrícolas determina o surgimento de fases amorfas ou cristalinas da sílica presente nas cinzas.

Paula (2006) aponta as modificações ocorridas no processo de queima do bagaço de cana:

- Até 100°C, redução inicial de massa devido à perda de água;
- A 350°, início da ignição do material mais volátil, dando início à queima da CBC;
- Entre 400 e 500° C, eliminação de todo o carbono, sendo que nesse estágio é observada a perda de massa mais substancial. Após essa etapa, a cinza torna-se rica em sílica amorfa;
- Acima de 700°, pode haver a formação de quartzo e, a níveis mais elevados de temperatura, pode ocorrer a formação de outras formas cristalinas;
- Acima de 800°C, há a predominância de sílica cristalina.

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

A cinza produzida com queima controlada a 600 °C, em forno resistivo, e moída em moinho planetário, apresenta atividade pozolânica adequada com vistas aos requisitos propostos na NBR 12653 (ABNT, 1992).

As cinzas de resíduos agrícolas devem ser produzidas em temperaturas de queima abaixo de 700°C, por uma hora, para se garantir que a sílica presente nas cinzas se transforme em fase amorfa (MOAYAD *et al.*, 1984; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007).

Payá *et al.* (2002) estudaram a reatividade de uma cinza de bagaço de cana-de-açúcar coletada em usina e peneirada (45 µm) e de outra queimada em laboratório, a 600°C, produzindo pastas com hidróxido de cálcio e quantificando o teor de hidróxido de cálcio não reagido. Como resultado, ambas as cinzas apresentaram elevada atividade pozolânica. Com 56 dias de cura, foram identificados picos relacionados à desidratação não só do C-S-H, mas também ao C-A-H, na curva diferencial termogravimétrica, indicando a formação destes compostos.

Paula (2006) coletou o bagaço da cana-de-açúcar em uma usina do Município de Urucânia – MG e submeteu esse bagaço à queima em laboratório por 6h a 600°C, utilizando-se uma mufla e gaseificador. Com o objetivo de reduzir a quantidade de carbono e aumentar a quantidade de sílica amorfa, melhorando a homogeneização, a cinza gerada passou por nova queima, desta vez à 700°C por 3h em uma mufla com controlador de temperatura. Após requeima, a CBC foi resfriada naturalmente e moída em moinho de bolas, uma vez que o material original apresentava forma grosseira, imprópria para o fim proposto.

Outro estudo referente à CBC foi desenvolvido por Ganesan, Rajagopal e Thangavel (2007), utilizando a CBC coletada em usina de açúcar como adição em compostos cimentícios, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de atenuar a permeabilidade a cloretos. A cinza coletada possuía cor preta, com 11,2% de carbono, a qual foi submetida a processo de requeima, com temperatura controlada por uma hora, o que provocou a redução do teor de carbono para 4,9%. Antes de ser utilizada nos experimentos, essa CBC ainda passou por processo de moagem até a dimensão média dos grãos atingir 5,4 µm, tamanho considerado

como ultrafino. Foram adotadas diferentes porcentagens de substituição de cimento Portland por CBC para confecção dos corpos de prova, ou sejam, 5, 10, 15, 20, 25, e 30% em massa. Os pesquisadores concluíram ser possível uma substituição de até 20% do cimento por CBC (após queima e moagem), sem qualquer efeito adverso sobre as propriedades desejáveis do concreto. A substituição teve como vantagens um elevado desenvolvimento da resistência inicial, redução da permeabilidade à água e ótima resistência à penetração e difusão de cloreto.

A maior resistência à penetração de íons de cloreto em concreto com CBC deve-se ao efeito de preenchimento (efeito filler) que as partículas de CBC proporcionam.

De acordo com Cordeiro *et al.* (2008), a atividade pozolânica da CBC eleva a resistência à compressão de argamassas. Os resultados obtidos indicaram que a CBC pode ser classificada como um material pozolânico, mas que a sua atividade depende significativamente da sua superfície específica. Comparando a reatividade da CBC oriunda da queima do bagaço de cana-de-açúcar sob várias temperaturas, de 400°C a 900°C, verificaram que, para uma queima mais eficiente do bagaço de cana, a temperatura ideal a ser adotada é de 500°C. Foi utilizado o Método Chappelle modificado para a determinação da atividade pozolânica.

Sousa (2009) concluiu que as argamassas produzidas com CBC com temperatura de queima das caldeiras de 800°C, de modo instantâneo, moídas por quatro horas, em substituições do cimento Portland de até 20%, apresentaram resistências à compressão próximas à da argamassa de referência.

Segundo Barbosa *et al.* (1998), em estudo realizado com cinza de casca de arroz e cinza de bagaço de cana-de-açúcar, os resultados obtidos apresentaram semelhanças quanto ao seu comportamento mecânico, tendo em vista os dois tipos de cinza utilizados.

Cordeiro *et al.* (2004), realizaram estudo do processo de moagem da cinza do bagaço da cana-de-açúcar visando seu emprego como adição mineral para concreto onde concluiu que na moagem convencional a redução do tamanho das partículas em função do tempo de moagem é significativa. Entretanto, foram necessários 960 minutos para atingir um diâmetro médio relativo de 8  $\mu\text{m}$ . Observou ainda, que o aumento do tempo de moagem de 480 minutos para 960 minutos resultou em uma redução pouco significativa no tamanho das partículas. Por sua vez, a redução do tamanho das partículas e conseqüente aumento da superfície

específica resultou no aumento da atividade pozolânica da cinza.

No trabalho feito por Hernández, Middendorf e Gehrke (1998), pastas de cinza do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio foram analisadas. A difração de raios-x indicou a presença de quartzo e cristobalita provenientes da cinza. Com a análise das imagens, os autores descreveram o produto principal, C-S-H, como de morfologia acicular que irradiavam dos grãos ricos em sílica. Os autores ressaltaram que a alta temperatura (aproximadamente 700°C) e a combustão incompleta nas caldeiras reduzem a reatividade da cinza em função do elevado teor de carbono e da presença da sílica em estado estrutural cristalino. Quanto à velocidade de reação entre a alumina e o hidróxido de cálcio na presença de água, observou-se que, mesmo após 28 dias, as pastas ainda continham hidróxido de cálcio não reagido.

A falta de padronização da geração das cinzas residuais está ligada ao processo de queima do bagaço nos diferentes tipos de caldeiras existentes nas usinas. A queima do bagaço da cana-de-açúcar com temperatura controlada, aliada a um processo de requeima de resíduos que passarem pelas caldeiras sem sofrerem queima total, proporcionariam cinzas residuais de melhor qualidade para utilização em misturas de concreto. Porém, tal padronização das usinas acarretaria grandes investimentos, tornando obsoletas as atuais instalações. No entanto, a montagem de novas usinas dentro dos padrões necessários recomendados seria perfeitamente possível, através da adaptação dos projetos dos equipamentos pelas empresas fornecedoras (CÂMARA, 2015).

Para utilização das cinzas residuais em estudos de adição em matrizes cimentícias, ocorre então a necessidade de melhorar ou padronizar as suas características em laboratório, através de processos de peneiramento, requeima e/ou moagem.

## **3 MATERIAIS E MÉTODO**

### **3.1 Materiais**

#### **3.1.1 Cimento Portland**

Foi utilizado o cimento CP II – F32, por conter apenas adição de teores de fíler calcário.

#### **3.1.2 Agregado miúdo**

Foi utilizada areia normal do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) segundo a norma em quatro frações iguais retidas nas peneiras 0,15, 0,30, 0,60 e 1,20 mm.

#### **3.1.3 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)**

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar foi coletada em uma indústria sucroalcooleira denominada Usina Santa Terezinha, localizada na região Noroeste do Paraná.

#### **3.1.4 Aditivo**

Foi utilizado aditivo superplastificante, *Tec Flow 8000®*, fabricado pela *Grace Construction Products®*, que possui base policarboxilato e é classificado como SP II pela NBR 11768 em função da consistência requerida.

## **3.2 Método**

### **3.2.1 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)**

#### **3.2.1.1 Coleta**

A coleta da cinza foi realizada diretamente na lagoa de decantação, na qual o material procedente das caldeiras é descartado, constituído de uma fração de cinza misturada a uma fração de solo, em decorrência da colheita ser mecanizada. Nesse processo a fração de solo se precipita e a fração de cinza permanece na superfície, facilitando a sua remoção.

#### **3.2.1.2 Estocagem**

A CBCI foi estocada no Laboratório de Materiais de Construção da UEL em tambores de plástico vedados para evitar contaminações e absorção de umidade.

#### **3.2.1.3 Secagem e resfriamento**

A CBC *in natura* passou por processo de secagem em estufa à temperatura de 150°C durante um período de 48 horas, pois como a CBC foi coletada em lagoa de decantação, a mesma apresentava umidade elevada, sendo impossível iniciar o experimento naquela situação. Em seguida, as amostras foram dispostas em bandejas de alumínio em volume de aproximadamente 5 litros.

O resfriamento do material foi à temperatura ambiente por 2 horas.

#### **3.2.1.4 Peneiramento primário**

A CBC *in natura* foi peneirada em uma peneira de malha de 2 mm (peneira de feijão) para reter possíveis impurezas oriundas da própria lagoa de decantação devido à exposição de intempéries, frações de bagaço e partículas grosseiras de cinza.

#### **3.2.1.5 Moagem**

O material procedente do peneiramento primário foi submetido a moagem por meio de moinho de bolas durante quatro períodos diferentes (01, 02, 03 e 03:30 min), dando origem a CBC-M1 (cinza moída em 1 hora), CBC-M2 (cinza moída em 2 horas), CBC-M3 (cinza moída em 3 horas) e CBC-M3:30 (cinza moída em 3:30 horas).

O moinho utilizado apresenta carcaça de aço inoxidável, com 19 centímetros de diâmetro interno e 20 centímetros de altura, com capacidade de moagem em torno de 1,5 kg. E os corpos moedores utilizados foram de aço, com diâmetros de 1,9; 1,6 e 1,1 centímetros. Essa moagem indicará qual o intervalo de tempo suficiente para obtenção da granulometria superfície específica desejada.

#### **3.2.1.6 Análise granulométrica**

As cinzas foram submetidas à análise granulométrica de acordo com a NBR 7181 (2016), ou seja, por meio de sedimentação.

Essa análise foi realizada por esse método, para a obtenção de um estudo mais profundo do comportamento dos grãos, pois a cinza apresenta granulometria elevada, ou seja, grande parte do material é passante na peneira 0,075mm (75 µm).

### 3.2.1.7 Determinação da superfície específica

A determinação da superfície específica das frações de cinzas foi realizada por adsorção de gás nitrogênio (Método de B.E.T. (*Brunauer, Emmet e Teller*)), por meio do equipamento Quantachrome NOVA 1200e no Química Analítica da Universidade Estadual de Londrina. Para esse ensaio, as amostras foram secas em sistema sob vácuo à temperatura de 150°C por 3 horas, tendo sido adotados os mesmos parâmetros utilizados por Mansaneira (2010).

### 3.2.1.8 Requeima

A CBC, após o processo de moagem e análise granulométrica, ou seja, após a obtenção da granulometria ideal para o estudo, foi submetida a processo de requeima em mufla para a eliminação da matéria orgânica residual.

As amostras foram submetidas à calcinação em cadinhos de porcelana em duas temperaturas distintas (650°C e 700°C) durante um intervalo de 7 horas. Dando origem a CBC-M3:30 – 650°C (cinza moída em 3:30 horas e recalcinada à 650°C) e CBC-M3:30 – 700°C (cinza moída em 3:30 horas e recalcinada à 700°C).

A opção por estas duas temperaturas e tempo de requeima foi baseada em dados obtidos na revisão bibliográfica e servirá para a definição da temperatura final de requeima, ou seja, a temperatura em que a cinza se encontra com menor concentração de carbono e matéria orgânica.

Os cadinhos, contendo as amostras recalcinadas, foram removidos por meio de tenazes e transferidos para dessecador até o resfriamento ao longo de três horas.

### 3.2.1.9 Massa específica da CBC

A determinação da massa específica da CBC foi realizada com amostras do material *in natura* e requeimada, utilizando o frasco de Le Chatellier, de acordo com

a NBR NM 23 (2001).

#### **3.2.1.10 Difração por raio-x (DRX)**

A caracterização química e mineralógica das amostras de CBC, sem e com o processo de requeima, foi realizada por difração de Raios-X (DRX) no Laboratório de Raios-X da Universidade Estadual de Londrina. As medidas foram obtidas pelo Método do pó, através do detector de Pixcell, com varredura em  $2\theta$  feita de 5 a  $90^\circ$ , com *step size* e *step time* de  $0,02^\circ$  e 10 segundos, respectivamente.

#### **3.2.1.11 Análise térmica diferencial**

A termogravimetria é uma técnica utilizada para se verificar o comportamento e estabilidade de um material em diferentes temperaturas, onde a temperatura é lentamente elevada e a perda de massa do material é registrada a partir de um software específico.

As amostras de cinzas foram submetidas a análise térmica diferencial por meio do equipamento TGA 4000 da Perkin Elmer, no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Londrina. A varredura foi feita de 30 a  $800^\circ\text{C}$ , com uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , fluxo de nitrogênio de  $40\text{ mL}/\text{min}$ , e foi utilizada 20 mg de massa da amostra. Por meio desse ensaio foram obtidas as curvas TG e DTG de cada amostra.

#### **3.2.1.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da CBC**

Foi realizada a análise das cinzas, com e sem moagem, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio do Espectrofotômetro com o feixe de elétrons principal provocado por um filamento de tungstênio cuja tensão e corrente de operação foram de 20 kV e  $94\ \mu\text{A}$ , respectivamente, no Laboratório de

Microscopia Eletrônica e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina.

A CBC in natura, ou seja, sem o processo de moagem e a CBC-M3:30 foram preparadas com o auxílio de uma fita adesiva dupla face de carbono e, em seguida, foram submetidas a uma deposição de ouro sobre a superfície.

### 3.2.2 Atividade pozolânica

Foram realizados ensaios de índice de atividade pozolânica com a cal conforme a NBR 5751 (2016), índice de atividade pozolânica com o cimento conforme a NBR 5752 (2014), e reatividade pozolânica pelo Método Chappelle modificado conforme a NBR 15891 (2013). As amostras que apresentarem maior atividade pozolânica darão procedência à análise das propriedades das argamassas.

#### a) ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM A CAL;

Foram moldados três corpos de prova de argamassa (5x10 cm). Os corpos de prova foram submetidos à cura aérea e rompidos à compressão axial, na idade de 7 dias. O limite mínimo para resistência à compressão é de 6,0 MPa, para apresentar atividade pozolânica para essa análise.

A Tabela 2 indica a quantidade de materiais utilizados na realização do ensaio.

Tabela 2 - Consumo de materiais para o IAP com a cal.

| Cal (g)                                | Areia nominal (g) | CBC (g) | Água (ml) | Consistência fixa (mm) |
|--|-------------------|---------|-----------|------------------------|
| <b>Argamassa com CBC-M3:30</b>         |                   |         |           | 225 ± 5                |
| 104                                    | 936               | 165     | 350       |                        |
| <b>Argamassa com CBC-M3:30 - 650°C</b> |                   |         |           |                        |
| 104                                    | 936               | 234     | 200       |                        |
| <b>Argamassa com CBC-M3:30 - 700°C</b> |                   |         |           |                        |
| 104                                    | 936               | 204     | 180       |                        |

De acordo com a Tabela 2, houve variação no consumo de CBC e água. Conforme a NBR 5751 (2016), esse consumo é calculado em relação à massa

específica do suposto material pozolânico e do hidróxido de cálcio. Quanto ao consumo de água, o mesmo varia em relação à consistência fixa estipulada pela mesma norma.

b) ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM O CIMENTO;

Foram moldados seis corpos de prova de argamassa (5x10 cm), sendo três corpos de prova como referência e três corpos de prova com a substituição de 25% do cimento com o suposto material pozolânico. Os corpos de prova foram submetidos a cura por imersão em água e rompidos à compressão axial, na idade de 28 dias. O limite mínimo para resistência à compressão é 75% da resistência da argamassa de referência para a obtenção de atividade pozolânica para essa análise. A Tabela 3 está indicando o consumo de materiais utilizados para a realização do ensaio.

Tabela 3 - Consumo de materiais para o IAP com o cimento.

| <b>Cimento (g)</b>                     | <b>Areia normal (g)</b> | <b>CBC (g)</b> | <b>Água (ml)</b> | <b>Aditivo (g)</b> | <b>Consistência fixa (mm)</b> |
|--|-------------------------|----------------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| <b>Argamassa de referência</b>         |                         |                |                  |                    | $225 \pm 5$                   |
| 624                                    | 1872                    | -              | 300              | -                  |                               |
| <b>Argamassa com CBC-M3:30</b>         |                         |                |                  |                    |                               |
| 468                                    | 1872                    | 156            | 300              | 2,50               |                               |
| <b>Argamassa com CBC-M3:30 - 650°C</b> |                         |                |                  |                    |                               |
| 468                                    | 1872                    | 156            | 300              | 1,24               |                               |
| <b>Argamassa com CBC-M3:30 - 700°C</b> |                         |                |                  |                    |                               |
| 468                                    | 1872                    | 156            | 300              | 0,62               |                               |

Conforme a Tabela 3, o consumo de todos os materiais permaneceu constante, exceto o consumo de aditivo superplastificante. A NBR 5752 (2013) permite a utilização de aditivos para a obtenção de consistência fixa estipulada pela mesma norma.

c) REATIVIDADE POZOLÂNICA PELO MÉTODO CHAPPELLE MODIFICADO;

Esse ensaio foi realizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT/ SP), sendo que o material submetido ao ensaio foi a cinza, a qual foi colocada em contato com o CaO para a determinação da quantidade de cal fixada, o que expressa a sua atividade pozolânica. Para um material ser considerado

pozolânico, o limite mínimo de cal fixada é de 330 mg CaO/g amostra ou 436 mg Ca (OH)<sub>2</sub>/g.

### **3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argamassa**

Foi realizada a análise das pastas produzidas com CBC por microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio do Espectrofotômetro com o feixe de elétrons principal provocado por um filamento de tungstênio cuja tensão e corrente de operação foram de 20 kV e 94 µA, respectivamente, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina.

Foram analisadas amostras procedentes dos ensaios de índice de atividade pozolânica com a cal e com o cimento, rompidas à compressão nas idades de 7 e 28 dias, respectivamente, denominadas argamassas CBC-M3:30, CBC-M3:30 – 650°C, CBC-M3:30 – 700°C e argamassa de referência, ou seja, sem a utilização de CBC.

As amostras foram preparadas com o auxílio de uma fita adesiva dupla face de carbono e, em seguida, foram submetidas a uma deposição de ouro sobre a superfície, seguindo o mesmo procedimento realizado com as cinzas.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Cimento Portland

As características do cimento utilizado nessa pesquisa foram coletadas com o fabricante, A Tabela 4 está indicando as características do CP II – F32.

Tabela 4 - Características do CP II - F32.

| <b>Parâmetros</b>                     |        |
|---------------------------------------|--------|
| Blaine (cm <sup>2</sup> /g)           | > 2600 |
| Finura na peneira # 200 (%)           | < 12,0 |
| Finura na peneira # 325 (%)           | 0      |
| Tempo de início de pega (horas)       | ≥ 1    |
| MgO (%)                               | ≤ 6,5  |
| Perda ao fogo (%)                     | ≤ 6,5  |
| Resíduo insolúvel (%)                 | ≤ 2,5  |
| SO <sub>3</sub> (%)                   | ≤ 4,0  |
| <b>Resistência à compressão (MPa)</b> |        |
| 1 dia                                 | -      |
| 3 dias                                | ≥ 10,0 |
| 7 dias                                | ≥ 20,0 |
| 28 dias                               | ≥ 32,0 |
| <b>Adições permitidas (%)</b>         |        |
| Escória                               | 0      |
| Fíler calcário                        | 6 à 10 |
| Material pozolânico                   | 0      |

Fonte: VOTORANTIN.

### 4.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)

#### 4.2.1 Análise granulométrica

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

A Figura 8 está indicando as curvas granulométricas obtidas por meio de sedimentação.

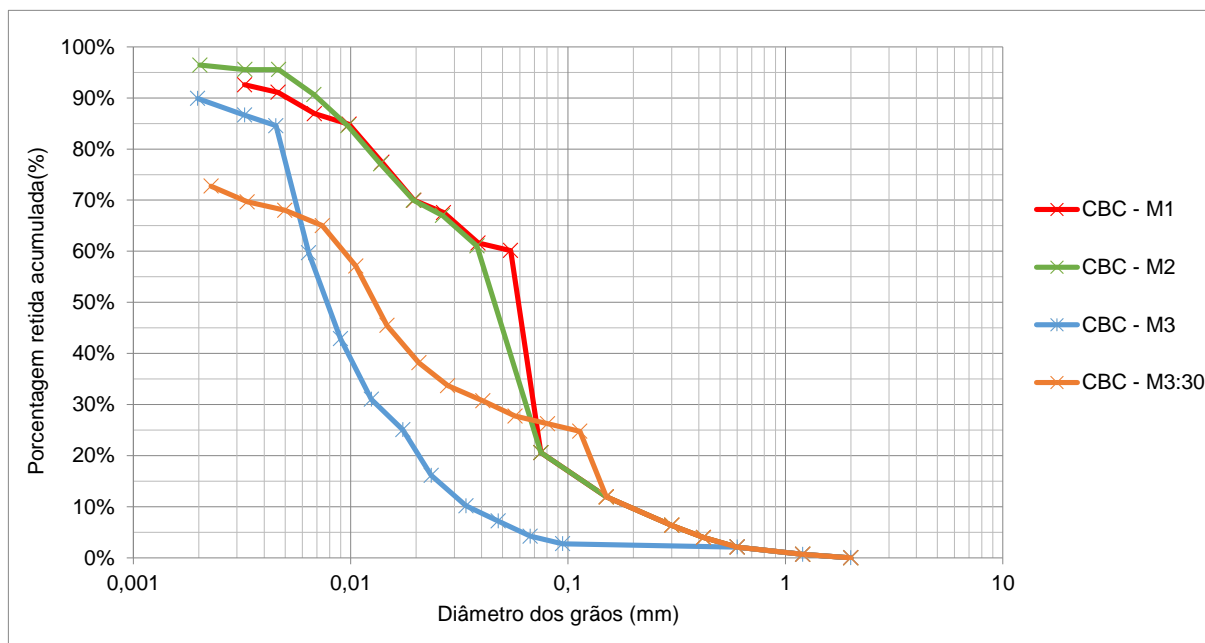


Figura 8 - Curva granulométricas das CBC's.

Conforme as curvas granulométricas, as cinzas são consideradas como material fino, pois cerca de 80% do material é passante na peneira 75  $\mu\text{m}$ . Cabe salientar que se deve levar em consideração a quantidade de finos para a dosagem de materiais cimentícios, pois quanto maior a finura, maior a relação a/c.

O tempo de moagem influenciou na dimensão das partículas, pois consiste na diminuição da fragmentação dos grãos e, segundo a NBR 12653 (1992), para um material ser considerado como pozolânico, o material retido na peneira 45  $\mu\text{m}$  não deve ser superior a 34%. Portanto, a CBC- M3:30 apresentou em torno de 30% de material retido na peneira 45  $\mu\text{m}$ , atendendo ao requisito da norma.

A partir desses resultados, para dar continuidade à pesquisa, escolheu-se a CBC-M3:30, por atender aos requisitos da NBR 12653 (1992).

#### 4.2.2 Superfície específica

A Figura 9 apresenta os valores de superfície específica determinados pelo Método B.E.T das CBC's e do cimento.

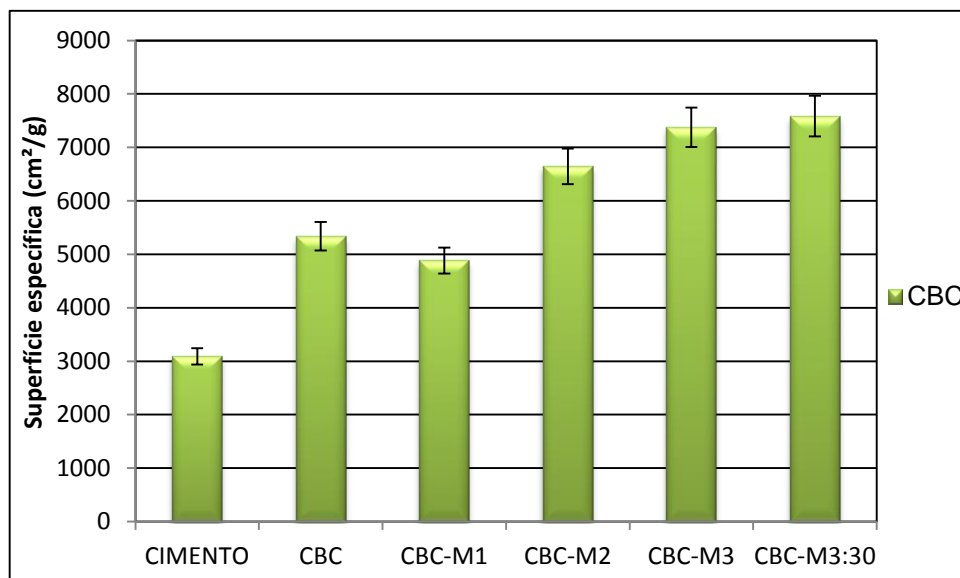


Figura 9 - Superfície específica das CBC's e do cimento.

Como pode ser observada, a superfície específica das amostras aumentou em razão ao tempo de moagem, que já era esperado, pois quanto maior o tempo de moagem, maior a sua finura e, conseqüentemente, a sua superfície específica.

Nota-se que quanto a CBC (sem moagem) e a CBC-M3:30 (com 3:30 horas de moagem), apresentaram superfície específica em torno de 1,73 e 2,45 vezes maior que a do cimento. Ou seja, de acordo com esses resultados o material pode ser considerado possivelmente pozolânico.

Pode-se observar também que a cinza com uma hora de moagem (CBC-M1) apresentou uma superfície específica inferior à da cinza sem moagem (CBC). Acredita-se que esse valor é devido à falha no processo de moagem, com a provável formação de grumos ou a ocorrência de geração de um novo produto por síntese. As demais amostras apresentaram elevação nos valores da superfície específica. Sendo que, estatisticamente, as amostras não diferem entre si.

#### 4.2.3 Massa específica

Os valores da massa específica das cinzas podem estar relacionados à mineralogia do material. A composição mineralógica pode ter influência na massa específica, na porosidade e na absorção de água de uma rocha (PERONI, 2003).

Tabela 5 - Massa específica das CBC's.

| Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) |             |             |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| CBC                                   | CBC - 650°C | CBC - 700°C |
| 1,92                                  | 2,28        | 2,38        |

Como pode ser observado na Tabela 5, a cinza calcinada à 700°C apresentou maior massa específica, supostamente devido à eliminação do teor de matéria orgânica e carbono, cuja massa específica é inferior à dos minerais que restaram após a calcinação.

#### 4.2.4 Análise por difração de Raios-x (DRX)

Através da análise de Difração por Raios - X foi possível identificar as fases cristalinas e amorfas da CBC, como apresentado na Figura 10.

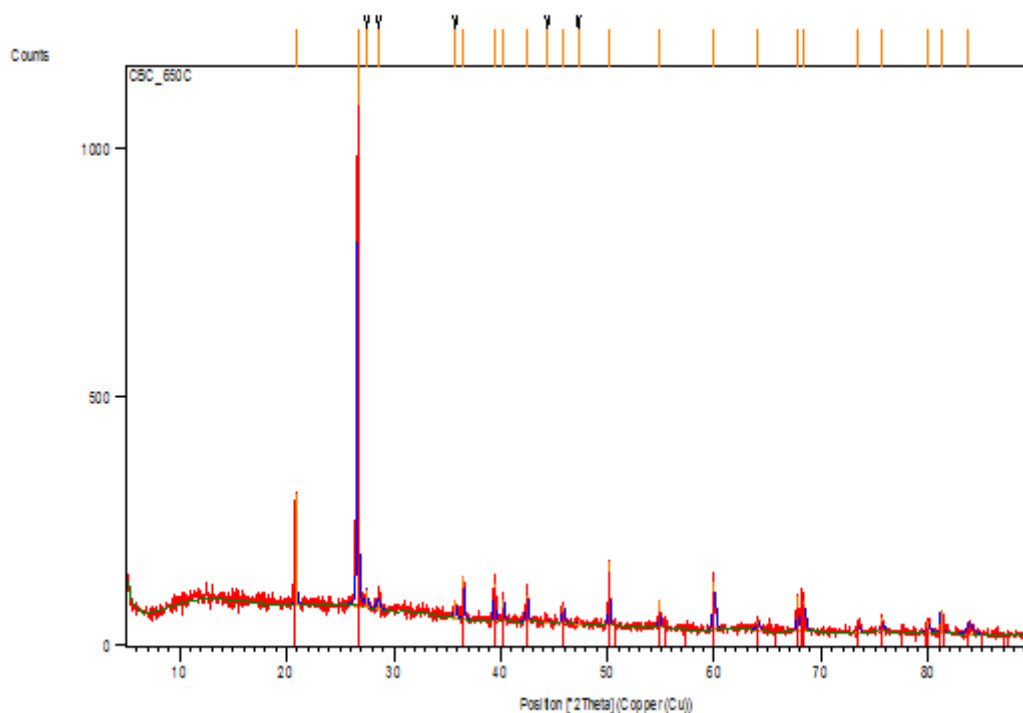


Figura 10 - Difração por Raios - X da CBC.

De acordo com o difratograma, a amostra apresentou picos de sílica na forma cristalina, variando a intensidade de quartzo, que é um material indesejável, pois é inerte e não apresenta reatividade, em termos de atividade pozolânica. 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.

A presença de  $\text{SiO}_2$  na forma de quartzo pode ser atribuída a vários fatores, entre eles:

- a) Contaminação durante o corte da cana;
- b) Contaminação 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.

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 à própria ação dos ventos, que carregam micro partículas que irão assentar sobre a lagoa (MANSANEIRA, 2010).

#### **4.2.5 Análise térmica diferencial (TG-DTG)**

A termogravimetria, por sua vez, baseia-se na medição, em função da temperatura, da variação de massa de amostra submetida a aquecimento pré-definido. Essencialmente, o equipamento de termogravimetria consiste em microbalança acoplada a forno resistivo. O material, neste caso, é caracterizado através da curva termogravimétrica, que relaciona temperatura com perda de massa no tempo (CORDEIRO, 2006).

As propriedades da CBC dependem das condições de queima. Portanto, a curva termogravimétrica (TG), por meio de sua derivada (DTG) permitiu a observação de três eventos, quanto na cinza sem calcinação como na cinza com calcinação, como pode ser observado nas Figuras 11, 12 e 13.

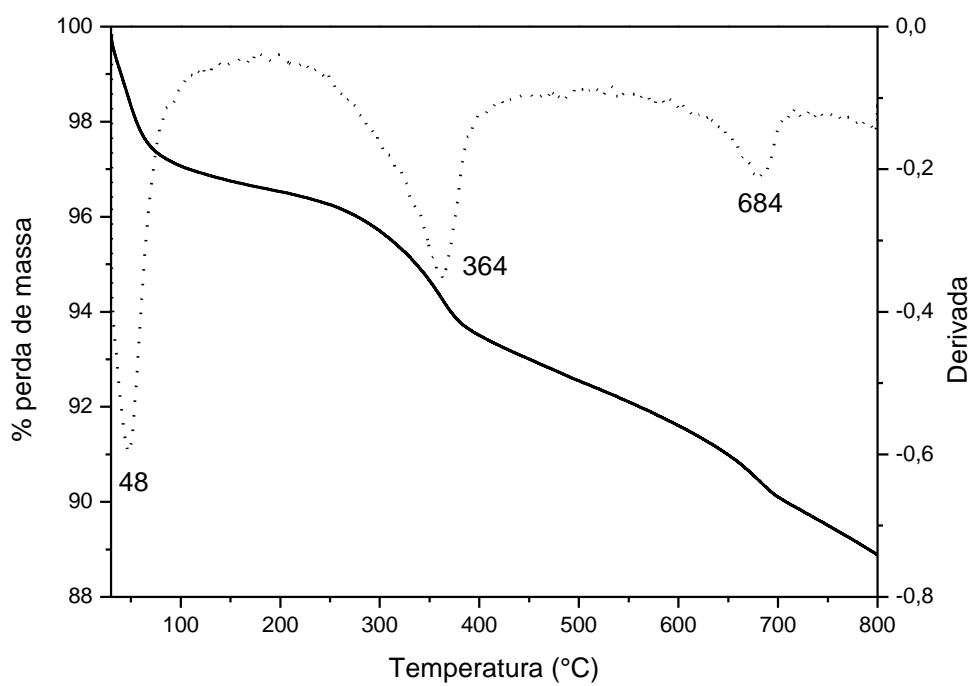


Figura 11 - Curva termogravimétrica da CBC.

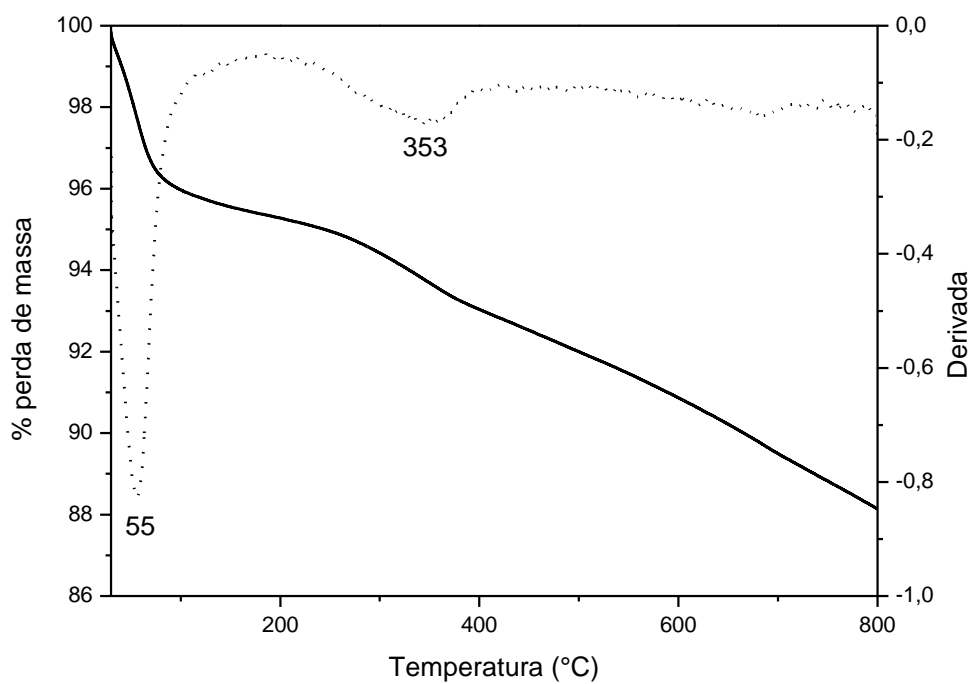


Figura 12 - Curva termogravimétrica da CBC-M3:30 – 650°C.

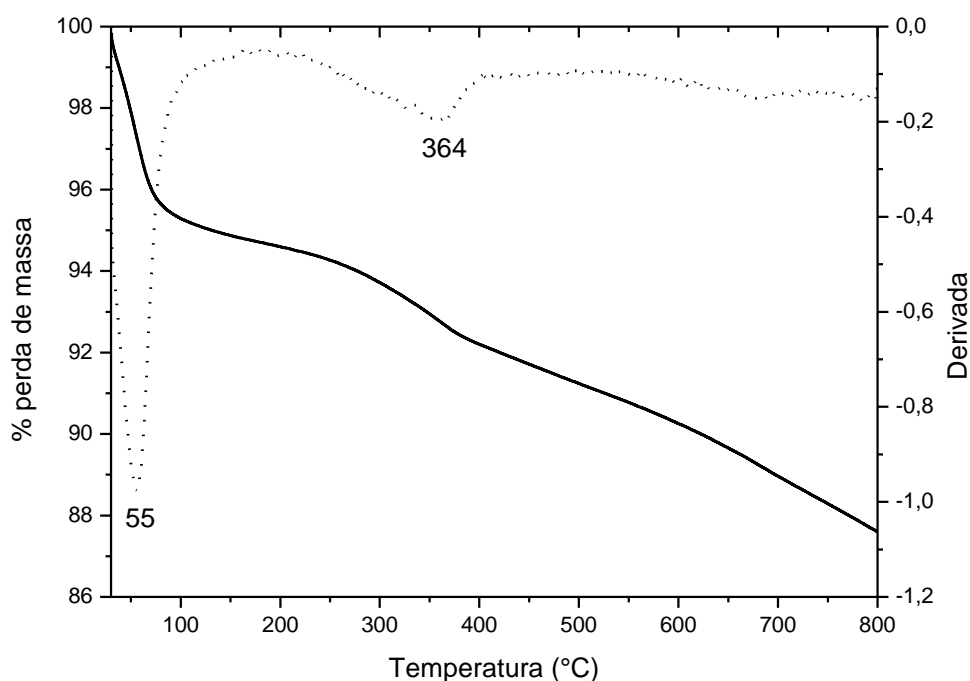


Figura 13 - Curva termogravimétrica da CBC-M3:30 - 700°C.

De acordo com as Figuras 11, 12 e 13, as CBC's apresentaram comportamentos semelhantes entre si, sendo que o primeiro evento, entre 48°C e 55°C, indicou perda total de umidade. A partir de 353°C verificou-se a perda de matéria orgânica e carbono e, a partir de 684°C, conforme a literatura, as amostras iniciaram processo de transformação da sílica inerte presente na cinza, em sílica amorfa, para uma possível reatividade pozolânica.

#### 4.2.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas da CBC está apresentada na Figura 14, na qual pode-se observar uma grande presença de partículas de quartzo (areia), o que revela a contaminação da cinza. Ou seja, o quartzo é proveniente da areia que se encontra aderida à cana-de-açúcar, devido à lavagem inadequada. Quanto à sílica presente na cinza, a mesma apresenta grãos arredondados e de dimensões variadas, sendo que essa ocorrência é confirmada pelo EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector), o qual apresenta um pico acentuado de Si, indicando quantidade significativa desse mineral, como pode ser observado na Figura 16. Ainda na Figura 14 se observa a presença de partículas com estrutura celular altamente porosa,

características de cinzas provenientes de materiais orgânicos.

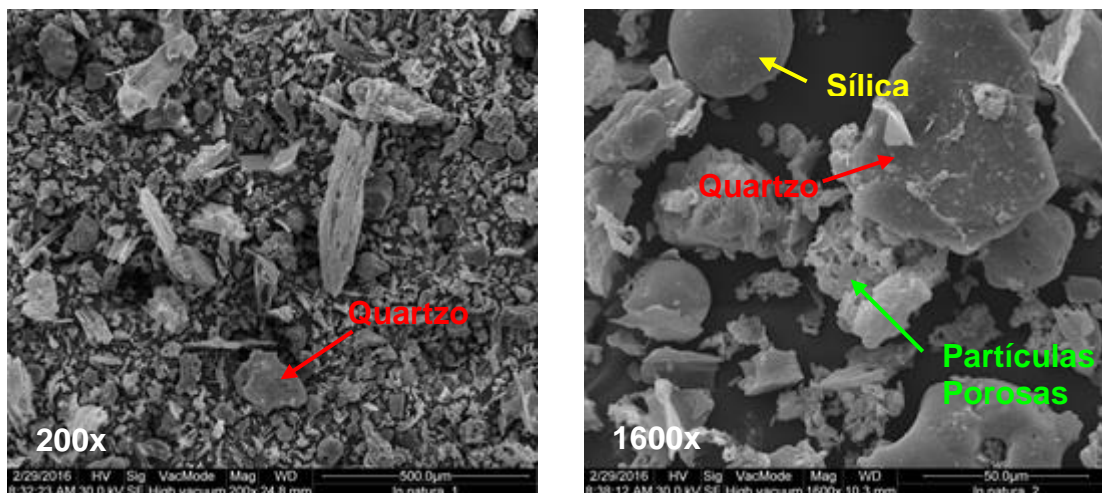


Figura 14 - MEV da CBC.

De acordo com a Figura 15, após o processo de moagem a cinza apresentou redução na dimensão dos grãos e uma possível homogeneização comparada com a CBC sem moagem (Figura 14). A estrutura da cinza moída é similar, apresentando dimensões e formas variadas.

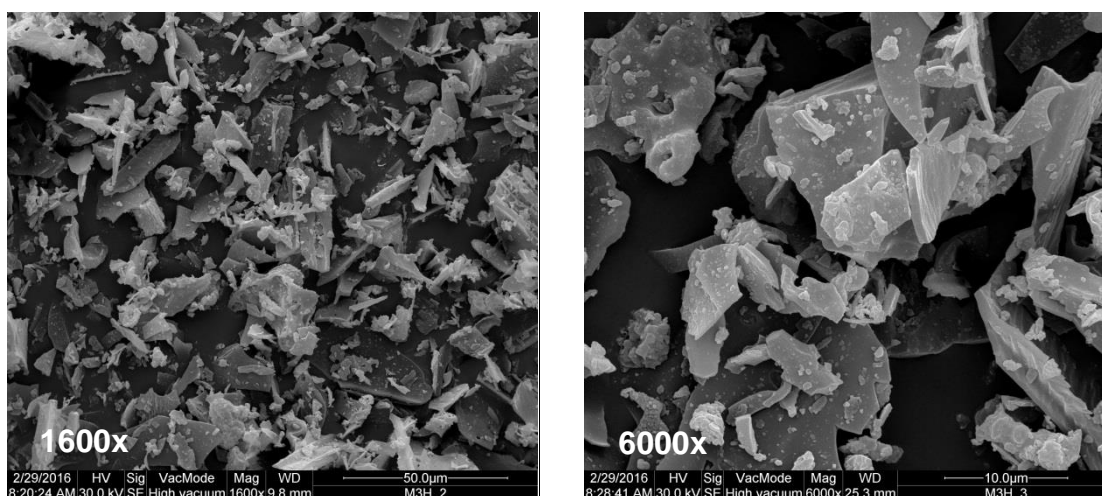


Figura 15 - MEV da CBC-M3:30.

Como pode ser verificado na Figura 16, o material *in natura* apresentou diversos componentes químicos além do silício e do alumínio, como cálcio, potássio, ferro, manganês, zinco, titânio e ouro. Esses componentes são oriundos da própria lavoura da cana-de-açúcar, podendo ser associados ao uso de agrotóxicos. Enquanto que a presença de ouro é reflexo da deposição do componente na superfície da amostra durante a sua preparação para a análise.

Nota-se que o silício se destaca em relação aos outros componentes, acentuando-se a sua cristalinidade em função da característica do pico. Porém,

acredita-se ser necessária uma avaliação mais precisa, por meio de técnicas mais sensíveis, que possam detectar quantidades muito reduzidas, como a cromatografia ou análise química em parte por milhão.

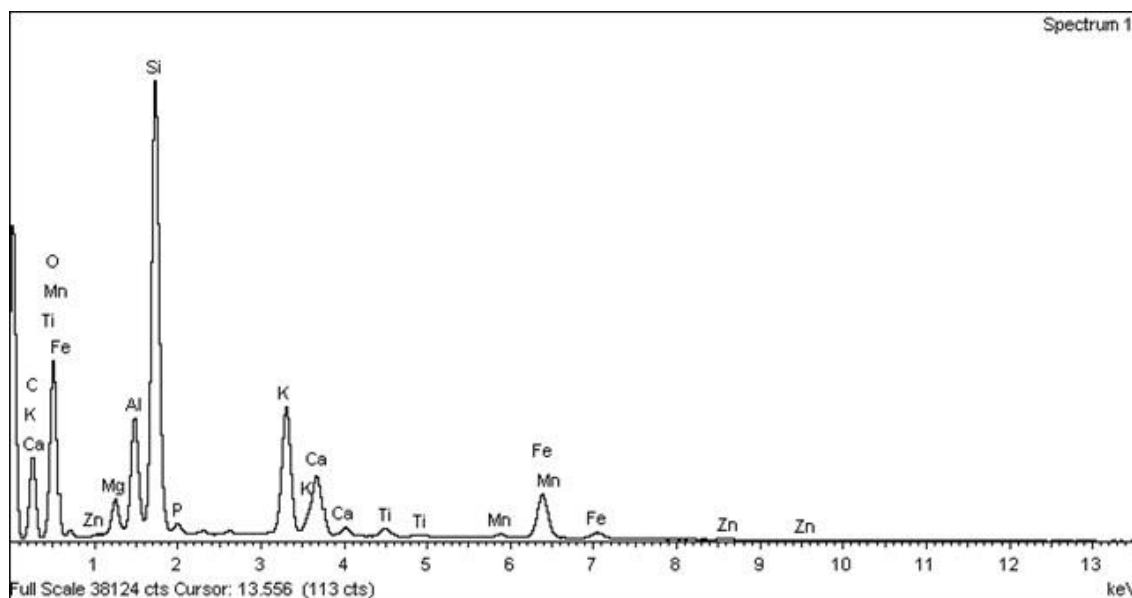


Figura 16 - Composição química da CBC *in natura* por EDS.

### 4.3 Atividade pozolânica

#### 4.3.1 Índice de atividade pozolânica com a cal

A Figura 17 apresenta os valores de índice de atividade pozolânica com a cal.

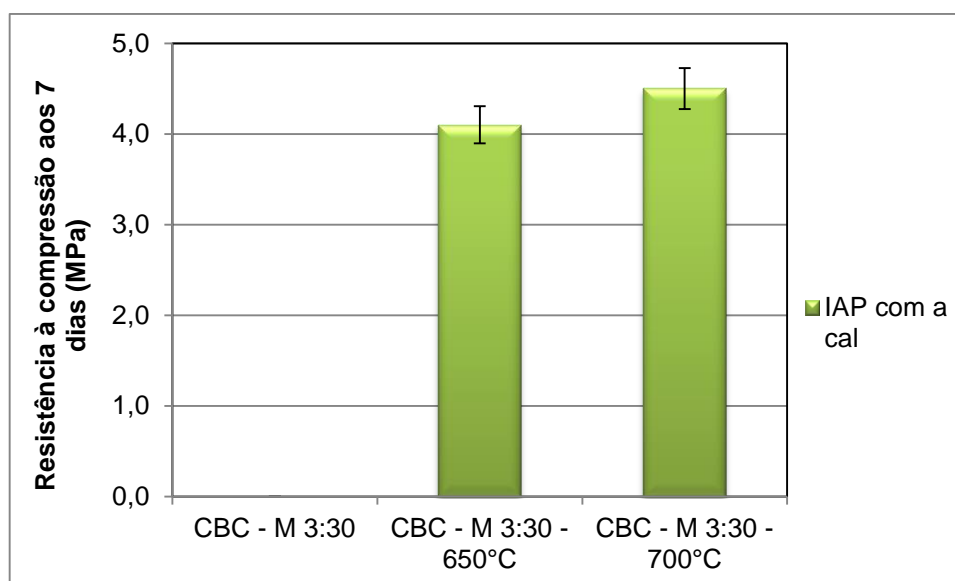


Figura 17 - Índice de atividade pozolânica com a cal.

De acordo com os resultados nenhuma amostra apresentou atividade pozolânica com a cal, pois segundo a NBR 5751 (2016), para que o material seja considerado como pozolânico o valor mínimo de resistência é de 6 MPa aos 7 dias de ruptura, devido à granulometria do material ser elevada. Sendo que o valor máximo obtido foi de 4,50 MPa da amostra CBC-M3:30-700°C.

Em relação à CBC-M3:30-650°C, não houve diferença significativa nos resultados, onde a mesma atingiu um resultado de 4,10 MPa aos 7 dias. O que indica que para essa análise a diferença da temperatura de calcinação é irrelevante.

Quanto à CBC-M3:30, a mesma não atingiu resistência mensurável aos 7 dias. Isso pode ser explicado devido ao teor de matéria orgânica presente na amostra e também à quantidade de água de amassamento utilizada ter sido elevada em relação as outras amostras para atingir a consistência fixa segundo a norma específica.

#### 4.3.2 Índice de atividade pozolânica com o cimento

A Figura 18 apresenta os valores de índice de atividade pozolânica com o cimento Portland.

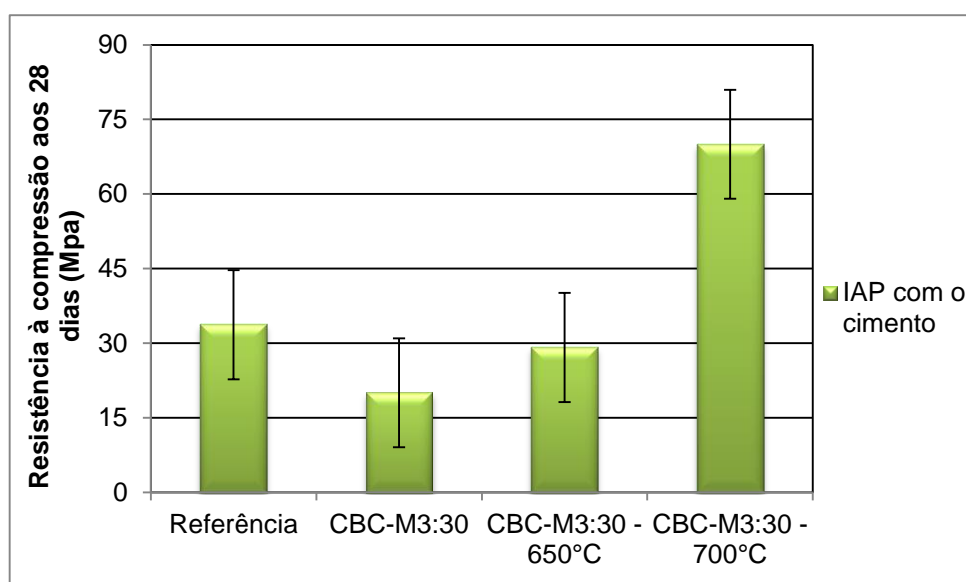


Figura 18 - Índice de atividade pozolânica com o cimento.

Conforme os resultados obtidos exceto a amostra CBC-M3:30 foi a única que não apresentou atividade pozolânica.

Segundo a NBR 5752 (2014), para o material ser considerado pozolânico a

resistência à compressão aos 28 dias deve ser no mínimo 85% da resistência do material de referência. Contudo, a CBC-M3:30 apresentou resistência de 20,00 MPa, ou seja, 70,67% da resistência de referência, onde a mesma apresentou resistência de 28,30 MPa.

Em relação às demais amostras CBC-M3:30 – 650°C e CBCM3:30 – 700°C, apresentaram atividade pozolânica, pois atingiram o valor mínimo da norma específica, sendo eles 29,10 e 70,0 MPa respectivamente, ou seja, 86,35 % e 207,71%. Sendo que, estatisticamente, a CBC-M3:30 – 700°C é a única que difere significativamente.

Cabe salientar que a norma permite a utilização de aditivos para atingir a consistência fixa estipulada pela mesma e, de acordo com a Tabela 3, a quantidade de aditivo diminuiu em razão inversa com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, com a eliminação da matéria orgânica e a obtenção de material amorfo na CBC.

Portanto, os resultados das amostras com CBC-M3:30 – 650°C e CBC-M3:30 – 700°C não têm ligação com o aditivo utilizado. E por razões econômicas entre as temperaturas de recalcinação em mufla, para esse tipo de análise pode ser utilizado a CBC-M3:30 – 650°C.

#### 4.3.3 Reatividade pozolânica pelo Método Chapelle Modificado

Os resultados de atividade pozolânica estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Atividade pozolânica pelo método Chapelle Modificado.

| Material            | Atividade pozolânica<br>(mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g amostra) |
|---------------------|---|
| CBC-M3:30           | 105   |
| CBC - M3:30 - 650°C | 455   |
| CBC-M3:30 - 700°C   | 400   |

O resultado do ensaio é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico. Conforme a NBR 15891 (2013), para um material ser considerado como pozolânico, o índice de atividade pozolânica deve ser maior ou igual a 330 mg CaO/g amostra ou 436 mg Ca (OH)<sub>2</sub>/g.

De acordo com a Tabela 6, a CBC-M3:30 – 650°C ultrapassou o valor mínimo estipulado pela norma, ou seja, o material atingiu 455 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g

amostra. Sendo assim, esta foi considerada um material pozolânico, comprovando inclusive, que o tempo de moagem e a temperatura de calcinação foram satisfatórios.

#### 4.4 Análise microestrutural da pasta por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 19 ilustra a morfologia da pasta com CBC-M3:30 da análise de índice de atividade pozolânica com a cal rompidas aos 7 dias.

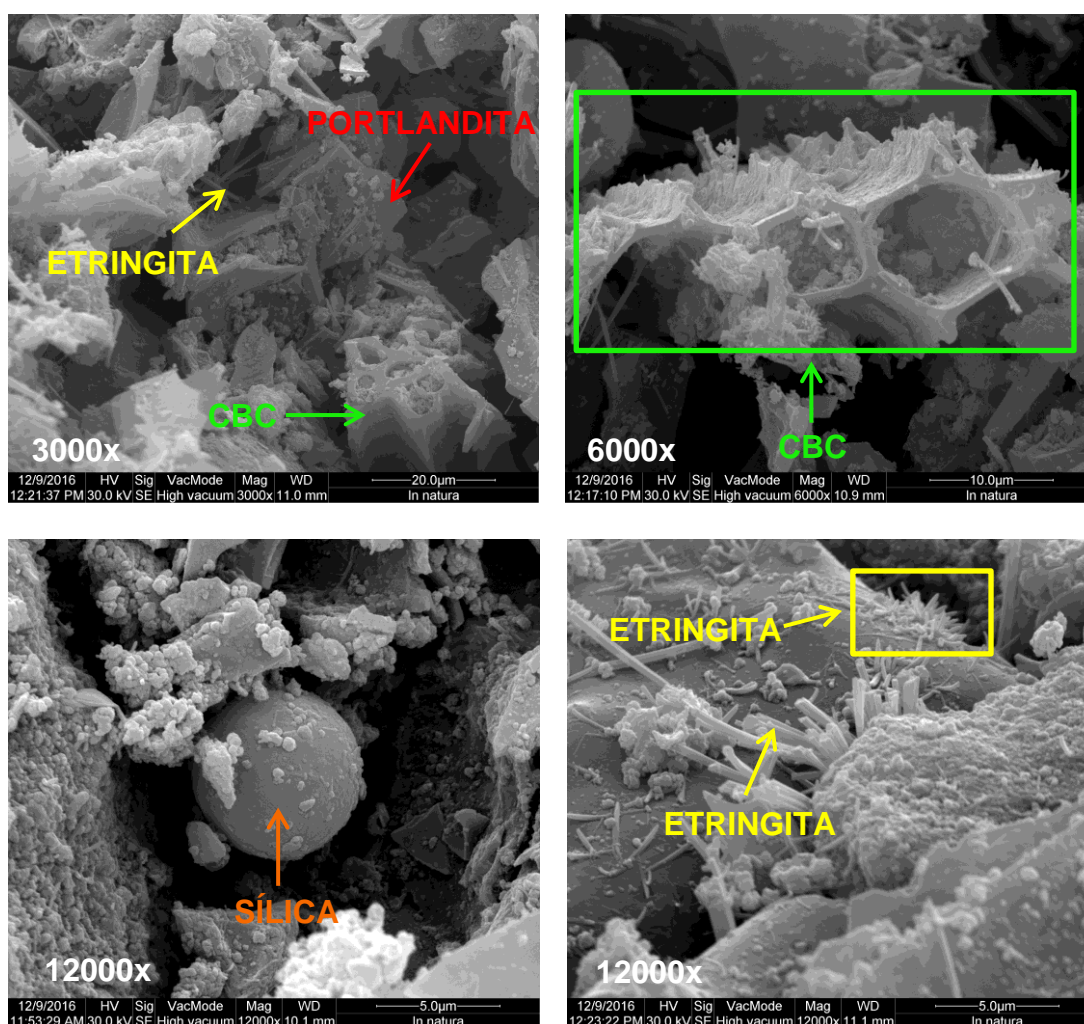


Figura 19 - MEV da amostra com a cal - CBC-M3:30.

Como pode ser observado na Figura 19, foi identificada a presença de sílica, sendo que a mesma se encontra em forma circular. A sílica ela é proveniente do próprio agregado miúdo e/ou da CBC. Foi detectada também, a estrutura da cinza, que se apresenta em forma pentagonal e superfície vazada, semelhante à

portlandita. Sendo que a portlandita, além de apresentar uma forma pentagonal, tem estrutura compacta e achatada.

Ocorreu a formação de formação de cristais aciculares de etringita decorrentes da reação do  $C_3A$  com o sulfato de cálcio. A Figura 20 apresenta a morfologia da argamassa com CBC-M3:30 – 650°C e CBC-M3:30 – 700°C também procedentes da análise de índice de atividade pozolânica com a cal rompidas aos 7 dias.

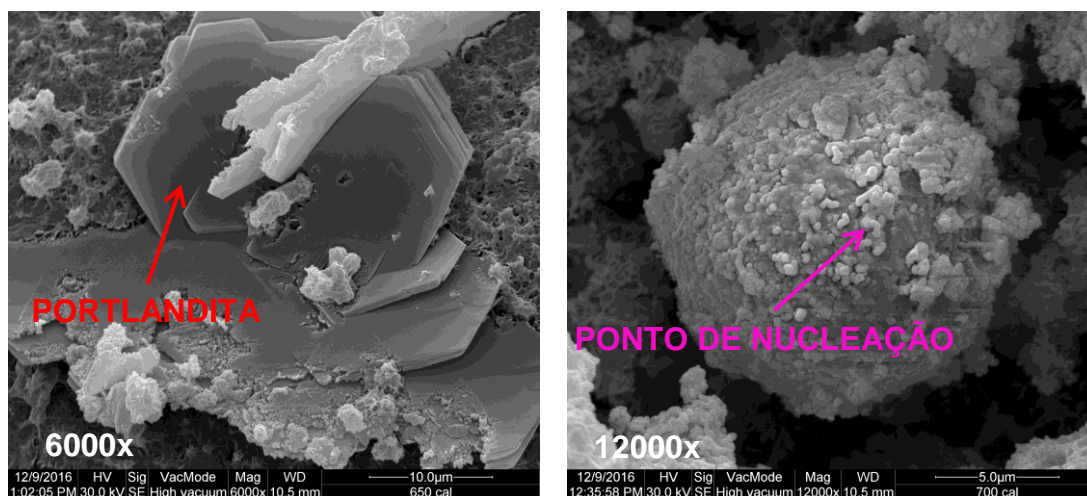


Figura 20 - MEV da amostra com a cal - CBC-M3:30 - 650°C e CBC-M3:30 – 700°C.

Nota-se que na argamassa produzida com a cinza recalcinada verificou-se a presença de C-S-H em morfologia fibrosa.

Outro fato interessante, é que houve a ocorrência do efeito de nucleação em diversos pontos nas amostras com CBC e, em especial em um grão de sílica de acordo com a Figura 20. Esse efeito ocorre quando se adiciona um material mais fino que o cimento Portland, considerado como adição mineral e, conseqüentemente, o mesmo serve como base para o desenvolvimento de cristais do cimento hidratado.

A Figura 21 ilustra a morfologia da argamassa referência e com CBC-M3:30 da análise de índice de atividade pozolânica com o cimento rompida aos 28 dias.

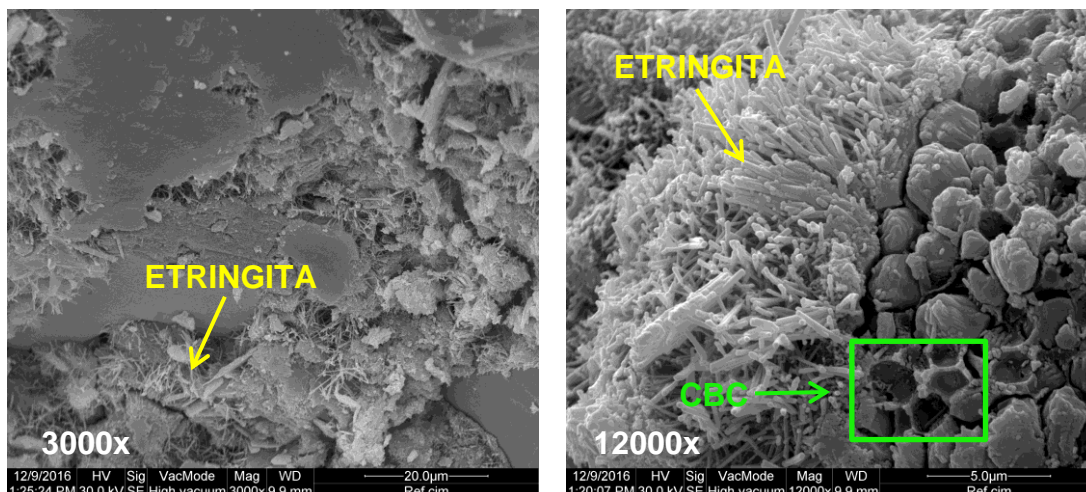


Figura 21 - MEV da amostra com o cimento – Referência e CBC-M3:30.

Observa-se que houve a dissolução do silicato de cálcio devido à formação de cristais de etringita quanto na amostra de cimento referência, ou seja, sem a utilização de CBC e, na amostra de cimento com CBC-M3:30. A amostra de cimento de referência também apresentou uma estrutura mais densa, característica específica do próprio material.

A Figura 22 esboça a morfologia da argamassa referência e com CBC-M3:30 da análise de índice de atividade pozolânica com o cimento rompida aos 28 dias.

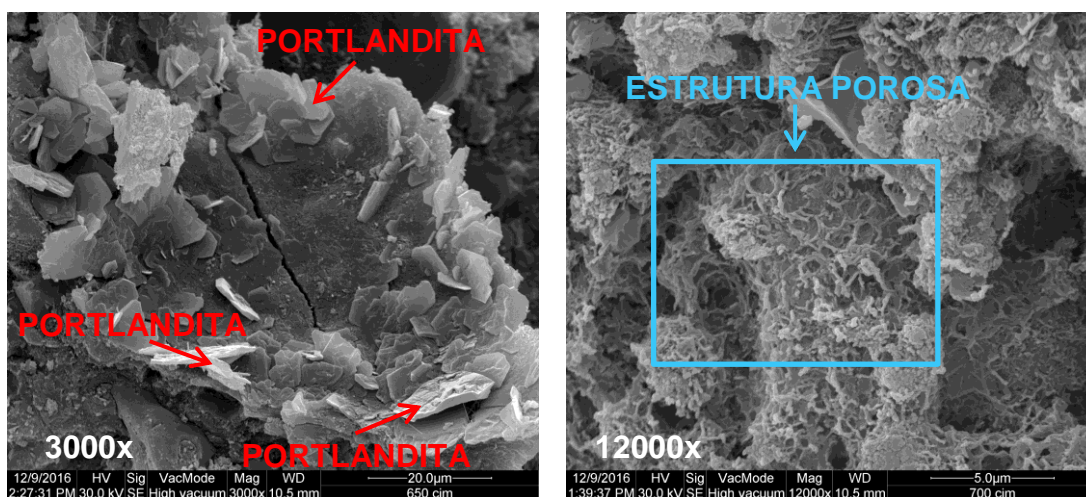


Figura 22 - MEV da amostra com o cimento - CBC-M3:30 - 650°C e CBC-M3:30 - 700°C.

Observa-se que as amostras com CBC apresentaram estrutura porosa, provavelmente acentuada pelo processo de moagem. Cabe ressaltar que ocorreu aumento na deposição de portlandita aos 28 dias, tendo como consequência a redução dos vazios, em função da carbonatação, tornando a estrutura mais

compacta. De maneira geral, conforme as imagens de MEV, a sílica na fase amorfa foi consumida, ocorrendo formação de C-S-H, resultado de um possível efeito pozolânico nas amostras.

## 5 CONCLUSÕES

A CBC (sem o processo de moagem e calcinação) apresenta-se em grande parte na forma cristalina, devido à contaminação com partículas presentes no solo. Isso pode tornar o material menos reativo e, conseqüentemente, com baixa atividade pozolânica.

O processo de moagem reduziu o tamanho dos grãos e, conseqüentemente aumentou a homogeneidade e a reatividade, confirmada pela superfície específica, granulometria por sedimentação, microscopia eletrônica de varredura e índice de atividade pozolânica. As CBC's com 1, 2, 3 e 3:30 horas de moagem apresentaram superfície específica de 5.335; 4.981; 6.643; 7.375 e 7.584 cm<sup>2</sup>/g respectivamente.

De acordo com a análise termogravimétrica, a calcinação das CBC's a partir da temperatura de 600°C em período de 7 horas é suficiente para eliminar todo o carbono presente nas amostras.

Os ensaios de índice de atividade pozolânica com o cimento e atividade pozolânica pelo Método Chapelle Modificado indicaram que a CBC-M3:30 – 650°C pode ser considerada como um material pozolânico, pois a mesma atendeu os requisitos mínimos das normas, NBR 5752 (2014) e NBR 15891 apresentando valores de 29,10 MPa e 455 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g amostra.

A análise microestrutural da pasta por meio de microscopia eletrônica de varredura indicou que a sílica foi consumida durante o processo de hidratação do cimento, acarretando a formação de C-S-H.

Conforme os resultados obtidos, foi possível confirmar a potencialidade do uso da CBC em substituição parcial ao cimento Portland para a produção de compósitos cimentícios. A CBC apresenta propriedades físicas e químicas de um material pozolânico, conforme exigências da NBR 12653 (1992). Sendo que, estes resultados são específicos para a CBC utilizada para este estudo.

Diante do exposto, a CBC pode ser considerada um material alternativo para a produção de cimento pozolânico. Essa possibilidade de utilização da CBC's traz ainda como benefício, a redução dos impactos ambientais advindos da liberação de CO<sub>2</sub> quando da produção de cimento, bem como, da destinação inadequada das mesmas junto ao meio ambiente.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Desenvolver propostas de medidas alternativas para as indústrias 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.

Verificar, por meio de um estudo em nível nanométrico, a interferência do perfil granulométrico da CBC em sua atividade pozolânica.

Estudar a interferência da adição da CBC em substituição ao cimento Portland e ao agregado miúdo nas propriedades das argamassas, concretos e outros compostos cimentícios.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete.** *ASTM C 618-12a*, 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751: **Materiais Pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal – Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: **Materiais Pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.** Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: **Análise granulométrica de solos.** Rio de Janeiro, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos sólidos – Classificação -** Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11172: **Aglomerantes de Origem Mineral.** Rio de Janeiro, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11768: **Aditivos para concreto de cimento Portland.** Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: **Materiais pozolânicos.** Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15891: **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado.** Rio de Janeiro, 2014.

BARBOSA, M.B.; VITA, M.O.; AKASAKI, J.L.; ALCÂNTARA, M.A.M.; SILVA, E.J.; FREITAS, I.R.M. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas do CAD com resíduos de borracha de pneu e cinza de casca de arroz de diferentes composições morfológicas.** 48º IBRACON (Congresso Brasileiro de Concreto). Rio de Janeiro, 1998.

BESSA, S. A. L. **Utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana.** Tese (Doutorado em Engenharia Urbana) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.

CÂMARA, E. **Efeitos da substituição parcial de agregados miúdos por cinzas do bagaço da cana-de-açúcar no processo de hidratação do cimento.** Tese

(Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

CINCOTTO, M. A. **Reações de Hidratação e Pozolânicas, g. c. (Ed.). Concreto: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 12, p. 3523, 2011.

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

CINCOTTO, M.A. **Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil**. A Construção, São Paulo, v.1855, p.27-30, 1983. (IPT - Encarte TE, 9).

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de Safra Brasileira: Cana-de-Açúcar, Safra 2015/2016, Terceiro Levantamento, Dezembro/2015**. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13\\_12\\_20\\_10\\_56\\_08\\_boletim\\_cana\\_portugues\\_-\\_dez\\_2013\\_3o\\_lev\\_-\\_original.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_12_20_10_56_08_boletim_cana_portugues_-_dez_2013_3o_lev_-_original.pdf)>. Acesso em: 7 jan. 2016.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA No 313 - Inventário Nacional de Resíduos Sólidos**, 2002.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cinza de Cana-de-açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Mineraiis em Concreto**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. DE M. R. **Caracterização de cinza do bagaço da cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios**. *Química nova*, v. 32, n. 1, p. 82-86, 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. R. M. **Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars**. *Cem & Conc Comp*, 30:410-418, 2008.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R.; TAVARES, L. M. M. **Estudo do processo de moagem da cinza do bagaço da cana-de-açúcar visando seu emprego como aditivo mineral para concreto**. Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social. Brasil-NOCMAT 2004. Pirassununga, SP, Brasil, 29 de outubro – 3 de novembro, 2004.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Mineraiis**. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. v. 1, p. 261-310.

DAL RI, M., **Efeitos da adição da cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002. Editorial, 224 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. **DNPM**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 13 dez. 2014.

FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa**. São Paulo: 2001. Disponível em: [http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/relatorio\\_dma.pdf](http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/relatorio_dma.pdf). Acesso em: 02/03/2009.

FREITAS, E. S. **Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para o uso na construção civil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes, 2005.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCINÁ, 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.

FURQUIM, Paulo Ricardo de Souza. **Estudo estatístico de produção de concretos com adições minerais**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

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., GAIDIS, J. M., 1989, “**Hydration mechanisms, I**”. In: **Skalny, J., Mindess, S. (eds), Materials science of concrete I**, Westerville: The American Ceramic Society, pp. 95-124.

GUERRA, L., **Viabilidade técnica da adição de finos de basalto na pasta de cimento Portland**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, 2012.

HOPPE FILHO, J. **Efeitos da adição de cal hidratada sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concreto com altos teores de adições minerais**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. *On-line*. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.ibge.net/home/estatistica>. Consultado em 13 de outubro de 2016.

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.

JAMES, J., SUBBA RAO, M., “**Reaction Product of Lime and Silica from Rice Husk Ash**”, *Cement and Concrete Research*, v. 16, n. 1, pp. 67-73, 1986a.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. **Cinza e aglomerantes alternativos**. In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. Tecnologia e materiais alternativos de construção. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. cap.6, p. 145-190.

KLEIN, N.S., CARBONARI, B.T. e GUIZILINI, R.P. **Estudo do agregado miúdo para produção de concreto auto-adensável: substituição da areia natural por areia de britagem**. In: XII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 2008, Fortaleza. Anais... Fortaleza, 2008.

LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E., 2003, **“Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration”**, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947.

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

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

MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K., 1996, **Pozzolanic and cementitious materials**, 1 ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 191 p.

MANSANEIRA, E. C. **Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em cimento Portland**. Dissertação, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR, 2010.

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.

MASSAZZA, F., 1998, **“Pozzolana and pozzolanic cements”**. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 471-631.

MEHTA, P. K., 1977, **“Properties of blended cements made from rice husk ash”**, *ACI Journal*, v. 74, n. 40, pp. 440-442.

MEHTA, P. K., 1978, **“Siliceous ashes and hydraulic cements prepared therefrom”**, *United States Patent US 4.105.459*.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., 1994, **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**, 1 ed. São Paulo: Editora Pini, 616 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 3. Ed. São Paulo: PINI, 2008.

METHA, P. K. **Rice husk ash – A unique supplementary cementing material**. In V.M. Malhotra (ed.), *Advances in concretes technology*, 2<sup>a</sup> ed. Ottawa: Canmet, 1992, pp 407-411.

MICHAUX, M., NELSON, E. B., VIDICK, B., 1990, “**Chemistry and characterization of Portland cement**”. In: Nelson, E. B. (ed), *Well cementing*, Houston: Schlumberger Educational Services, pp. 2.1-2.17.

MORAES, R. C., **Efeitos físicos e pozolânicos das adições minerais sobre a resistência mecânica do concreto**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2001.

MORALES, E. V. et al. **Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation**. *Cement and Concrete Composites*, v. 31, n. 1, p. 22–28, jan. 2009.

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

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J.. **Tecnologia do concreto**. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. p. 448.

NUNES, I. H. S. **Estudo das características físicas e químicas da cinza de bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2009.

ODLER, I., 1998, “**Hydration, setting and hardening of Portland cement**”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, pp. 241-297.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PADOLFELLI, V. C., 2000, **Dispersão e empacotamento de partículas**, 2 ed. São Paulo: Fazendo Arte Ensino, Pesquisa e Realização. Edição G. C. Isaia. São Paulo: Ibracon, 2005. V1.

PÁDUA, P. G. L., **Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cinza de bagaço de cana-de-açúcar in natura e beneficiadas**. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2012.

PAULA, M. O. DE.; **Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2006.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., DÍAZ-PINZÓN, L., ORDÓÑEZ, L. M., 2002, “**Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production**”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, n. 1, pp. 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, p-8, 2003.

POGGIALI, F.S.J. **Desempenho de microconcretos fabricados com cimento Portland com adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 178 p. 2010.

SALES, A.; LIMA, S. A. **Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement**. *Waste Management*, v. 30, p. 1114-1122, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.01.026>.

SANCHEZ, E. **Aspectos gerais e reológicos do concreto de alta resistência**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 39., 1997, São Paulo. Anais... 2 v,v. 2, p.643-660. Instituto Brasileiro do Concreto. São Paulo, 1997.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **SNIC**. Disponível em: < <http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S., 2000, “**Hydration of bagasse ash-blended Portland cement**”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 9, pp. 1485-1488.

SOUSA, L. R. L. **Viabilidade do uso de Cinzas de Bagaço de Cana-de-açúcar (CBC) residuais do estado de Goiás como adição mineral ao cimento portland**. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2009.

SOUZA, L. M. S., **Estudo de hidratação e nanoindentação de pastas de cinza da casca-de-arroz e cinza do bagaço da cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2011.

SPERB, J. E. K., **Carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

STRUBLE, L., GODFREY, J., 2004, “**How sustainable is concrete?**”, In: *International Workshop on Sustainable Development and Technology*, part II, Beijing, China, pp. 201-211.

SUGITA, S., 1994, “**On the burning principle and the furnace design based on the principle for producing highly active rice husk ash**”. In: *3e International Conference on the Concrete Future*, Kuala Lumpur, Malaysia, pp. 215-220.

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

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 termoeétrica 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.

ÚNICA. UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA DE AÇÚCAR. **Indústria brasileira de cana-de-açúcar: Uma trajetória de evolução**. Disponível em:<<http://www.unica.com.br/faq/>>. Acesso em: 12 nov. 2015a.

ÚNICA. UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA DE AÇÚCAR. **FAC**. Disponível em:<<http://www.unica.com.br/faq/>>. Acesso em: 12 nov. 2015b.

UNICA. UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR. **FAQ**. Disponível em:<<http://www.unica.com.br/faq/>>. Acesso em: 7 jan. 2015c.

UNICA. UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Documentos**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos.php>>. Acesso em: 7 jan. 2015d.

UNICA. UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Mapa de Produção**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/mapada-producao/>>. Acesso em: 7 jan. 2015e.

VAGHETTI, M. A. O. **Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999.

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

VENQUIARUTO, S. D. **A influência da finura e do teor de adições minerais na carbonatação do concreto**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A., 1998, **The science and technology of civil engineering materials**, 1 ed. New Jersey: Prentice Hall, 384 p.

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.