

**Influência da Substituição Parcial de Cimento Portland por
Cinzas do Bagaço de Cana-de-açúcar nos Tempos de Início e
Fim de Pega e no Calor de Hidratação de Produtos Cimentícios**

José Renato de Freitas

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes – RJ
Abril, 2013

**Influência da Substituição Parcial de Cimento Portland por
Cinzas do Bagaço de Cana-de-açúcar nos Tempos de Início e
Fim de Pega e no Calor de Hidratação de Produtos Cimentícios.**

José Renato de Freitas

"Dissertação de Mestrado
apresentada ao Centro de Ciência e
Tecnologia, da Universidade Estadual do
Norte Fluminense, como parte das
exigências para obtenção de título de
Mestre em Engenharia Civil".

Orientador: Prof. Guilherme Chagas Cordeiro

Co-Orientador: Prof. Marcos Martinez Silvano

Campos dos Goytacazes – RJ

Abril, 2013

Influência da Substituição Parcial de Cimento Portland por Cinzas do Bagaço de Cana-de-açúcar nos Tempos de Início e Fim de Pega e no Calor de Hidratação de Produtos Cimentícios.

José Renato de Freitas

"Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil".

Comissão Examinadora:

Prof. Jorge Luís Akasaki, D.Sc. UNESP

Prof. Sergio Luis González Garcia, D.Sc. UENF

Prof. Marcos Martinez Silvano, D.Sc. UFRJ

Co-Orientador

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D.Sc. UENF

Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, por conceder-me um período muito gratificante em minha vida, de muito aprendizado e de formação de novas amizades.

Aos meus pais, Jerônimo e Marly, pelo apoio fundamental durante minha formação pessoal e profissional.

À minha mulher Andréa e a meus filhos, Renata e Vinícius, pelo amor, pelo carinho, pelo incentivo e pelo zelo durante essa jornada.

Ao professor Guilherme, pelo incentivo, pelos ensinamentos precisos, pelas alternativas frente aos contratempos e pelo constante bom humor.

Ao professor Silvano, pelas valiosas sugestões e observações.

Ao professor Sergio Gonzáles, por incentivar meu ingresso neste curso.

Aos colegas de curso e de pesquisas, pela força, pelo companheirismo e pelos momentos de alegria. Em especial, à Thabata, à Caroline, ao Weverthon e à Amanda.

Aos amigos de laboratório da UENF, André, Alan, Milton, Miessy e Vanúzia, pelos ótimos momentos de convivência, pelo apoio e pela troca de experiências.

À Flávia, à Tatiana e ao Fábio, pela presteza e eficiência no atendimento.

À Maristela e ao Robson do Laboratório de Química da UENF (LCQUI), pelo pronto atendimento e pela ajuda nos ensaios.

À Usina Coagro, pela doação de algumas cinzas utilizadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Estruturas do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ (LABEST/COPPE), pela realização de ensaios fundamentais durante a pesquisa.

Enfim, aos amigos, aos parentes e a todas as pessoas que, de alguma forma, ajudaram-me nesta empreitada, deixo, aqui, o meu agradecimento sincero.

RESUMO

Pesquisas sobre o emprego de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como pozolana são conduzidas desde o início da década de 90. Dessa forma, foram realizadas várias investigações sobre a influência da substituição parcial de cimento Portland por cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, principalmente em pesquisas relacionadas com propriedades no estado endurecido de pastas, argamassas e concretos. Como há poucos trabalhos científicos sobre propriedades no estado fresco, esta pesquisa tem por objetivo avaliar a influência da substituição parcial de cimento por diferentes cinzas do bagaço nos tempos de início e fim de pega e no calor de hidratação de pastas cimentícias. Para tal, seis cinzas distintas do bagaço foram selecionadas para emprego em substituição parcial de cimento em teores entre 10 e 30%. Ensaio de Vicat foram realizados para a determinação dos tempos de início e fim de pega. Dentre as seis cinzas, três foram utilizadas para ensaios de variação de velocidade ultrassônica em pastas e concretos e calor de hidratação de pastas. Os resultados dos ensaios de penetração mecânica mostraram que cinzas do bagaço com altos teores de perda ao fogo proporcionaram um efeito retardador nos tempos de início e fim de pega em decorrência da presença de carbono residual nas cinzas. Os resultados dos ensaios de variação da velocidade ultrassônica também comprovaram o efeito retardador das cinzas com elevados valores de perda ao fogo. Os ensaios de calorimetria isotérmica mostraram que a utilização de cinzas pozolânicas resulta em alterações significativas nas taxas de liberação de calor e na cinética da hidratação. Nesse caso, verificou-se redução da velocidade para cinzas de baixa reatividade e aumento do calor de hidratação para cinzas com alta reatividade.

Palavras-chave: cinza do bagaço de cana-de-açúcar, tempos de pega, hidratação, pastas cimentícias, ensaio de variação da velocidade ultrassônica, ensaio de calorimetria isotérmica.

ABSTRACT

Researches about the use of sugar cane bagasse ash (SBCA) as pozzolan have been conducted since the beginning of the 1990s. Thus, it was performed a systematic investigation to establish the influence of the partial replacement of Portland cement by sugar cane bagasse ashes, especially in works related to properties in the hardened pastes, mortars and concretes. There are few scientific studies about properties fresh state and this research aims to assess the influence of partial replacement of cement by different bagasse ashes setting process and in the heat of hydration of cement pastes. For this, six different bagasse ashes were selected for the partial replacement of cement in content ranged from 10 and 30%. Vicat tests were performed to determine the initial and final setting times. Three selected ashes were used for ultrasonic velocity variation in pastes and concretes and heat of hydration of the pastes. The test results showed that mechanical penetration of bagasse ashes with high contents of loss on ignition have a retarding effect on the setting times due to the presence of residual carbon in the ash. The test results of the ultrasonic velocity variation also proved the retarding effect of the ashes with high values of loss on ignition. The isothermal calorimetry tests showed that the use of pozzolanic ashes results in significant changes in heat release rates and kinetics of hydration. In this case, it was proved the reduction velocity to ashes of low reactivity and increase in heat of hydration for high reactivity ashes.

Keywords: sugar cane bagasse ash, setting times, hydration, cement pastes, velocity variation ultrasonic test, isothermal calorimetry test.

ÍNDICE

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Índice.....	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Lista de símbolos e abreviaturas	xvi
1. Introdução	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Justificativas.....	4
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Reações de hidratação do cimento Portland.....	5
2.2. Aditivos minerais	9
2.3. Influência do emprego de materiais cimentícios suplementares na hidratação de pastas	12
2.3.1. Passagem do estado fluído para estado sólido	13
2.4. Materiais cimentícios com substituição parcial do cimento por cinza do bagaço da cana-de-açúcar	17
3. Programa Experimental	24
3.1. Caracterização dos materiais.....	25
3.1.1. Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar	26
3.1.2. Cimentos Portland	31
3.1.3. Água	33

3.1.4. Agregados	33
3.1.5. Aditivo superplastificante	34
3.2. Métodos de ensaios	35
3.2.1. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar .	35
3.2.2. Tempos de pega por penetração mecânica.....	38
3.2.3. Ensaio de variação da velocidade ultrassônica	41
3.2.4. Teor de ar aprisionado.....	48
3.2.5. Hidratação por calorimetria isotérmica.....	49
4. Resultados	51
4.1. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	51
4.1.1. Composição química, perda ao fogo e pH.....	51
4.1.2. Distribuição granulométrica, massa específica e compacidade	52
4.1.3. Difração de raios X	53
4.1.4. Atividade pozolânica e compacidade das argamassas	57
4.1.5. Presença de sacarose por espectroscopia no infravermelho	59
4.2. Tempos de pega por ensaio de penetração mecânica	59
4.3. Variação da velocidade ultrassônica.....	63
4.4. Teor de ar aprisionado nos concretos.....	71
4.5. Hidratação por calorimetria isotérmica.....	72
5. Considerações Finais	85
5.1. Conclusões	85
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	86
6. Referências Bibliográficas	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (YOUNG e <i>tal.</i> , 1998 adaptado por CORDEIRO, 2006).....	7
Figura 2.2 - Morfologia típica da cinza da casca de arroz (a), que apresenta partículas com elevada microporosidade (b) – Cordeiro (2006).....	11
Figura 2.3 - Dispositivo para determinação da variação da velocidade ultrassônica desenvolvido por Reinhardt <i>et al.</i> (2004).....	14
Figura 2.4 -Variação dos valores de resistência à compressão aos 28 dias (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2008).	20
Figura 3.1 - Fluxograma resumido do programa experimental.....	25
Figura 3.2 - Desembarque de cana-de-açúcar na Usina Coagro.	26
Figura 3.3 - Retirada da cinza do bagaço durante uma operação de limpeza na Usina Coagro (BARROSO, 2011).	27
Figura 3.4 - Moinho de bolas (Sonnex) do Laboratório de Estruturas do LECIV/UENF (a) e detalhe dos corpos moedores de aço (b).....	28
Figura 3.5 - Caldeira da Usina Santa Cruz.....	29
Figura 3.6 - Caldeiras da Usina Agrovale – Juazeiro / BA.	30
Figura 3.7 – Coloração das cinzas CBCA-1 (a), CBCA-2(b), CBCA-3 (c), CBCA-4 (d), CBCA-5 (e) e CBCA-6 (f).	30
Figura 3.8 - Granulometria dos agregados (BARROSO, 2011).....	34
Figura 3.9 - Espectrômetro IRAffinity-1 com acessório ATR do Laboratório de Química da UENF utilizado para os ensaios de espectroscopia no infravermelho.....	37
Figura 3.10 - Açúcar cristal comercializado pela Usina Coagro.	37
Figura 3.11 - Aparatos utilizados para medição do pH das cinzas.....	38
Figura 3.12 - Penetração da sonda Tetmajer durante o ensaio de consistência normal.	39
Figura 3.13 - Penetração da agulha de Vicat durante o ensaio de pega.....	40
Figura 3.14 - Medidor de pulso ultrassônico do LECIV/UENF.....	42

Figura 3.15 - Aparato utilizado nos ensaios de variação de velocidade ultrassônica.	42
Figura 3.16 - Caixa acrílica cúbica e transdutores.	43
Figura 3.17 - Validação do equipamento de medição da velocidade de ultrassom.	44
Figura 3.18 - Réplicas da variação da velocidade ultrassônica da pasta de referência.	44
Figura 3.19 - Representação esquemática da evolução típica da velocidade ultrassônica (LEE <i>et al.</i> , 2004).	45
Figura 3.20 - Medidor de ar aprisionado do LECIV/UENF.	49
Figura 3.21 - Calorímetro de condução isotérmico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).	50
Figura 4.1 - Granulometria das diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.	53
Figura 4.2 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-1.	54
Figura 4.3 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-2.	54
Figura 4.4 - Difratoograma de raios X das cinza CBCA-3.	55
Figura 4.5 - Difratoograma de raios X das cinza CBCA-4.	55
Figura 4.6 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-5.	56
Figura 4.7 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-6.	56
Figura 4.8 - Valores de índice de atividade pozolânica das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar. A linha tracejada indica o valor mínimo de índice estipulado na NBR 12653 (1992).	58
Figura 4.9 - Compacidade das argamassas utilizadas nos ensaios de IAP.	58
Figura 4.10 - Espectros de infravermelho da sacarose, CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5.	59
Figura 4.11 - Valores de tempos de início de pega das pastas de consistência normal.	61
Figura 4.12 - Variações de tempo de fim de pega das pastas de consistência normal.	61
Figura 4.13 - Correlação entre os valores de perda ao fogo das cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 10% das respectivas cinzas.	62

Figura 4.14 - Correlação entre os valores de perda ao fogo das cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 20% das respectivas cinzas.	62
Figura 4.15 - Correlação entre os valores de perda ao fogo das cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 30% das respectivas cinzas.	63
Figura 4.16 - Variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 10% da massa de cimento.	64
Figura 4.17 - Variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 20% da massa de cimento.	65
Figura 4.18 - Variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 30% da massa de cimento.	66
Figura 4.19 - Correlação entre os tempos de início e fim de pega dos ensaios de Vicat e os tempos t_A e t_B dos ensaios de variação de velocidade ultrassônica das pastas com 10% das respectivas cinzas.	67
Figura 4.20 - Correlação entre os tempos de início e fim de pega dos ensaios de Vicat e os tempos t_A e t_B dos ensaios de variação de velocidade ultrassônica das pastas com 30% das respectivas cinzas.	68
Figura 4.21 - Variação de velocidade ultrassônica dos concretos C-REF, C-CBCA-1 20%, C-CBCA-2 20% e C-CBCA-3 20%.	69
Figura 4.22 - Correlação entre parâmetros t_A e t_B de pastas e concretos.	71
Figura 4.23 - Teor de ar aprisionado para misturas em concreto com substituição de 20% do teor de cimento por volume equivalente de cinzas.	72
Figura 4.24 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.	73
Figura 4.25 - Calor acumulado até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.	74
Figura 4.26 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.	75
Figura 4.27 - Calor acumulado até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.	76
Figura 4.28 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas P-CBCA-1 10%, P-CBCA-1 30% - base cimento.	77
Figura 4.29 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e da pasta P-CBCA-2 10%, P-CBCA-2 30% - base cimento.	78

Figura 4.30 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas P-CBCA-5 10% e P-CBCA-5 30% - base cimento.	79
Figura 4.31 - Calor acumulado das pastas CBCA-1 10% e 30% - base cimento.	80
Figura 4.32 - Calor acumulado das pastas CBCA-2 10% e 30%.- base cimento.	80
Figura 4.33 - Calor acumulado das pastas CBCA-5 10% e 30% - base cimento.	81
Figura 4.34 - Fluxo de calor e tempos de início e fim de pega (Vicat) da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.	82
Figura 4.35 - Fluxo de calor e tempos de início e fim de pega (Vicat) da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.	82
Figura 4.36 - Fluxo de calor e tempos t_A e t_B (Ultrassom) da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.	83
Figura 4.37 - Fluxo de calor e tempos t_A e t_B (Ultrassom) da pasta de referência e das pastas com teores de 30%de cinzas - base sólidos.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Calor de hidratação dos compostos do cimento (WALLER, 1998).	6
Tabela 2.2 - Exigências químicas e físicas para materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (1992).	12
Tabela 2.3 - Tempos de início de fim de pega para concretos de referência e com cinza volante (KHOKHAR <i>et al.</i> , 2009).	16
Tabela 2.4 - Valores de resistência à compressão de diferentes concretos (CHUSILP <i>et al.</i> , 2009).	21
Tabela 2.5 - Valores de permeabilidade à água de diferentes concretos (CHUSILP <i>et al.</i> , 2009).	21
Tabela 2.6 - Resultados de ensaios físico-químicos de cimentos com e sem cinzas, 1ª e 2ª coletas (PÁDUA, 2012).	22
Tabela 2.7 - Composição química das cinzas da 1ª e 2ª coletas e suas requeimas (PÁDUA, 2012).	23
Tabela 3.1 - Composição química de um cimento Portland de alta resistência inicial (BARROSO, 2011).	31
Tabela 3.2 - Características físicas e mecânicas do Cimento Portland de alta resistência inicial (BARROSO, 2011).	32
Tabela 3.3 - Composição química do cimento Portland CPP Classe G (BARROSO, 2011).	32
Tabela 3.4 - Características físicas dos agregados (BARROSO, 2011).	34
Tabela 3.5 - Composição das pastas de consistência normal segundo a NBR NM 43 (2003).	41
Tabela 3.6 - Dosagens das pastas para ensaios de ultrassom.	47
Tabela 3.7 - Composição dos concretos.	48
Tabela 3.8 - Dosagens das pastas para ensaios de calorimetria.	50
Tabela 4.1 - Composição química (percentual em massa), perda ao fogo das diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.	52
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos para as cinzas.	53
Tabela 4.3 - Parâmetros t_A , t_B e α obtidos a partir dos ensaios de ultrassom de pastas.	64

Tabela 4.4 - Parâmetros t_A , t_B e α obtidos nos ensaios de ultrassom de concretos.....	70
Tabela 4.5 - Intervalos de liberação de calor.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	Instituto Americano do Concreto
CBCA	Cinza do bagaço de cana-de-açúcar
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CP	Cimento Portland
D ₅₀	Tamanho abaixo do qual se encontram 50% da massa de material
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IAP	Índice de atividade pozolânica com cimento Portland
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEC	Método de empacotamento compressível
MDL	Mecanismo de desenvolvimento limpo
pH	Potencial hidrogeniônico
PV	Pasta utilizada no ensaio de Vicat
t _A	Parâmetro de tempo A da curva de velocidade ultrassônica
t _B	Parâmetro de tempo B da curva de velocidade ultrassônica
α	Parâmetro de inclinação da curva de velocidade ultrassônica

1. INTRODUÇÃO

Na produção de açúcar e de álcool, são gerados inúmeros resíduos, dentre os quais se destaca o bagaço de cana-de-açúcar pela expressiva quantidade produzida a cada safra. Para cada tonelada de cana-de-açúcar, são gerados cerca de 260 kg de bagaço (CORTEZ *et al.*, 1992). Atualmente, são produzidos, no Brasil, cerca de 738 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (IBGE, 2013), que, após a separação do caldo (suco), geram, aproximadamente, 190 milhões de toneladas de bagaço. No Brasil, cerca de 95% de todo bagaço gerado é utilizado como biomassa nas usinas sucroalcooleiras. O bagaço de cana-de-açúcar, além de ser empregado na própria produção de açúcar e de álcool etílico, ainda pode ser utilizado como biomassa em processos de cogeração de energia elétrica (LOBO *et al.*, 2007). Além da produção descentralizada, há perspectivas de crescimento da produção de cana-de-açúcar devido a incentivos do governo brasileiro para maior regulação do setor de etanol.

As cinzas resultantes da queima do bagaço da cana-de-açúcar têm como principal composto químico a sílica (CORDEIRO *et al.*, 2009a). De acordo com as condições de queima adotadas, é possível manter a sílica contida no bagaço em estado amorfo. Essa característica pode possibilitar o emprego desse resíduo como pozolana e, por conseguinte, reduzir as despesas e o impacto ambiental relativos à sua disposição no meio ambiente (CORDEIRO *et al.*, 2009a). Como o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, a cinza do bagaço está disponível em grande quantidade nas indústrias sucroalcooleiras em todo país. Estimativas apontam que são produzidas, no Brasil, anualmente, cerca de três milhões de toneladas de cinza do bagaço (FAIRBAIRN *et al.*, 2010).

A atividade pozolânica é a principal vantagem do uso de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA). Nesse caso, a sílica amorfa reage com o hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento, formando silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) adicionais. Assim, o uso das cinzas como

material pozolânico traz grande benefício nas propriedades dos produtos cimentícios, transformando o hidróxido de cálcio, que contribui muito pouco para a resistência da pasta de cimento (NEVILLE, 1997), em C-S-H, um composto mais resistente.

O uso das cinzas também pode ser justificado pelas vantagens que traz a incorporação de um material mais fino que o cimento na mistura, proporcionando uma maior compacidade ao material. Dentre os efeitos físicos, merece, também, destaque o efeito de nucleação heterogênea que interfere na cinética das reações químicas devido a maior superfície específica efetiva de contato com o meio aquoso (CORDEIRO, 2006).

A substituição parcial do cimento por cinzas do bagaço de cana-de-açúcar traz, ainda, outro grande benefício, agora, de ordem ambiental. Atualmente, a preservação do meio-ambiente está entre os maiores desafios a serem enfrentados pela humanidade. O concreto é o material mais utilizado no mundo da indústria da construção e seu principal constituinte é o cimento Portland que, por sua vez, é constituído, basicamente, de argila e calcário. Assim, o primeiro grande impacto ambiental causado pela produção de cimento está relacionado com a intensa exploração de materiais das jazidas naturais de calcário e argila. Outros fatores impactantes relacionados à fabricação do cimento estão na própria demanda de energia do processo, pois o cimento é produzido a temperaturas superiores a 1400°C e na emissão de grandes quantidades de gases poluentes, como o dióxido de carbono, para a atmosfera (FAIRBAIRN *et al.*, 2010).

A cinza do bagaço é um subproduto gerado em um processo industrial. Para o emprego desse material como aditivo mineral em produtos cimentícios, é necessário buscar o conhecimento de todos os efeitos causados por sua aplicação em concreto, tanto no estado endurecido quanto no estado fresco. Cabe ressaltar que o concreto, no estado fresco, deve ter características apropriadas para assegurar que o elemento a ser concretado, quando pronto para uso ou acabado, seja adequado à finalidade para a qual foi projetado, especialmente atendendo aos quesitos de resistência e durabilidade. Dessa forma, torna-se essencial o controle das propriedades do concreto nas primeiras idades, principalmente no que se refere aos tempos de início e fim de

pega, ao risco de segregação, à retração plástica, à exsudação e à elevação de temperatura devido à hidratação do cimento. As operações de lançamento, adensamento, acabamento, cura e desforma são dependentes dessas propriedades, principalmente com relação aos tempos de início e fim de pega do composto cimentício empregado. Enquanto o tempo de início de pega define o limite de manuseio de um produto cimentício, o tempo de fim de pega indica o início do desenvolvimento de resistência mecânica. Assim, torna-se necessária uma investigação mais precisa desses parâmetros quando novos materiais cimentícios suplementares são empregados.

A partir da segunda metade da década de 90, inúmeras pesquisas no meio científico foram realizadas, abordando o uso de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como material suplementar em produtos cimentícios. Destacam-se publicações científicas pioneiras: os trabalhos de Freitas *et al.* (1996), Martirena Hernández *et al.* (1998) e Mesa Valenciano (1999). Embora, nesse caso, já tenha sido feita uma grande quantidade de pesquisas, objetivando analisar o comportamento do concreto com adição de cinzas do bagaço, hoje, ainda, há poucos estudos específicos para avaliar a substituição parcial do cimento por cinzas do bagaço de cana-de-açúcar em produtos cimentícios no estado fresco.

1.1. Objetivos

O objetivo principal desta dissertação de mestrado foi investigar a influência da substituição parcial de cimento Portland por diferentes cinzas do bagaço da cana-de-açúcar nos tempos de início e fim de pega, por meio de diferentes técnicas experimentais, e no calor de hidratação nas 72 horas iniciais de hidratação de pastas cimentícias.

Objetivos específicos:

- Comparar os resultados obtidos por diferentes técnicas experimentais, como penetração mecânica e variação da velocidade ultrassônica;

- Avaliar a influência da atividade pozolânica e da composição química das cinzas do bagaço nos tempos de início e fim de pega e no calor de hidratação.

1.2. Justificativas

As cinzas pozolânicas ultrafinas são produzidas a partir do resíduo da queima do bagaço de cana-de-açúcar em caldeiras de usinas sucroalcooleiras. Como cinzas distintas possuem composições químicas e componentes mineralógicos variados, elas podem causar efeitos desiguais sobre as propriedades das pastas, com alterações, por exemplo, na hidratação e nos tempos de início e fim de pega. Fisicamente, a substituição do cimento por um material mais fino pode resultar em alterações na velocidade e no calor gerado na hidratação do material cimentício. Alterações nos tempos de início e fim de pega podem influenciar nas operações de fabricação, transporte, lançamento, acabamento e desforma e no início da resistência mecânica do material.

Além de proporcionar um ganho de qualidade nas propriedades dos produtos cimentícios, como já mostrado em várias pesquisas no meio científico, o uso das cinzas resulta em menor consumo de cimento por metro cúbico de concreto. O que vai ao encontro das medidas necessárias à conservação do meio ambiente, diminuindo o lançamento de gases que intensificam o efeito estufa na atmosfera. Outro benefício que pode ser alcançado com o uso de materiais suplementares consiste na viabilidade de emissão de créditos de carbono e possibilidade de implantação de projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL) em decorrência do menor consumo de cimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta considerações a respeito de estudos sobre as reações de hidratação de pastas cimentícias, a influência de adições minerais nos tempos de início e fim de pega dos materiais cimentícios e sobre pesquisas de materiais cimentícios com cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

2.1. Reações de hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento Portland ocorre através das reações químicas do cimento com a água. É desse conjunto de reações que surgem produtos com propriedades aglomerantes, com características de pega e endurecimento. É importante o conhecimento sobre estes materiais formados quando o cimento reage, porque o cimento, em si, não é um material cimentante, mas seus produtos de hidratação sim (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O processo de hidratação do cimento pode ser entendido por vários mecanismos como dissolução, precipitação, difusão, nucleação e adsorção. Mehta e Monteiro (2008) chamam a atenção para dois mecanismos: hidratação por dissolução-precipitação e hidratação no estado sólido, este último denominado topoquímico. Esses dois mecanismos ocorrem em períodos de tempos distintos. A hidratação inicia-se com a dissolução de compostos anidros em solução. Em seguida, ocorre a precipitação desses hidratos em função das suas baixas solubilidades. O mecanismo topoquímico ocorre, posteriormente, com reações na superfície dos compostos do cimento anidro, quando a mobilidade é limitada (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Durante o processo de hidratação, os principais compostos do cimento Portland reagem simultaneamente, porém com velocidades de reação diferentes. Os aluminatos, normalmente, hidratam com uma velocidade maior que a dos silicatos. A reação do C_3A , aluminato tricálcio, com a água é muito rápida e desprende, relativamente, uma grande quantidade de calor de hidratação. A adição de gipsita (sulfato de cálcio), normalmente, é realizada para reduzir a velocidade das reações do C_3A . Isso ocorre porque a gipsita, ao

reagir com o C_3A , forma a etringita (sulfoaluminato de cálcio) que se deposita nas superfícies das partículas de C_3A que, ainda, não reagiram e impede a rápida hidratação do aluminato tricálcio (GARTNER e GAIDS, 1989; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As características da hidratação do silicato tricálcio (C_3S) são muito abordadas por pesquisadores porque o C_3S impuro, conhecido como alita, constitui cerca de 50 a 70% da massa do cimento. Além disso, a alita tende a dominar o período de hidratação inicial porque é a fase do cimento Portland que mais contribui com a formação do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto da hidratação (BULLARD *et al.*, 2011).

A composição dos cimentos influencia, de forma efetiva, o calor de hidratação. Cimentos com altos teores de C_3S e C_3A nas suas composições, normalmente, apresentam alta liberação de calor durante a hidratação. Efeito contrário é obtido com o uso de cimentos compostos com altos teores de C_2S . Da mesma forma, cimentos com altos teores de C_2S têm endurecimento mais lento comparados com cimentos com altos teores de C_3A e C_3S (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A Tabela 2.1 mostra que cada composto do cimento tem um específico calor de hidratação (WALLER, 1998).

Tabela 2.1 - Calor de hidratação dos compostos do cimento (WALLER, 1998).

Compostos	Calor de hidratação (kJ/kg)
C_3S	510
C_2S	260
C_3A	1100
C_4AF	410

Considerando que as reações de hidratação dos compostos do cimento Portland ocorrem de formas distintas e com liberação de calor (reações exotérmicas), é possível determinar as taxas de evolução do calor durante o processo de hidratação.

Como, geralmente, as discussões da hidratação do cimento abordam mecanismos da cinética das reações, Bullard *et al.* (2011) adotaram os quatro

períodos utilizados nos ensaios de calorimetria: reação inicial, reação lenta ou indução, aceleração e desaceleração. Gartner e Gaidis (1989) avaliaram as reações do C_3S como as mais relevantes para o entendimento da hidratação do cimento Portland e dividiram a hidratação da alita em cinco estágios: reação inicial, período de dormência, aceleração, desaceleração e reação lenta. Em razão das reações de hidratação serem exotérmicas, Young *et al.* (1998) separaram o processo de hidratação do cimento Portland em cinco estágios, como pode ser visto na Figura 2.1. Os períodos são denominados de período de pré-indução (Estágio I), período de indução (Estágio II), período de aceleração (Estágio III), períodos de pós-aceleração (Estágios IV e V).

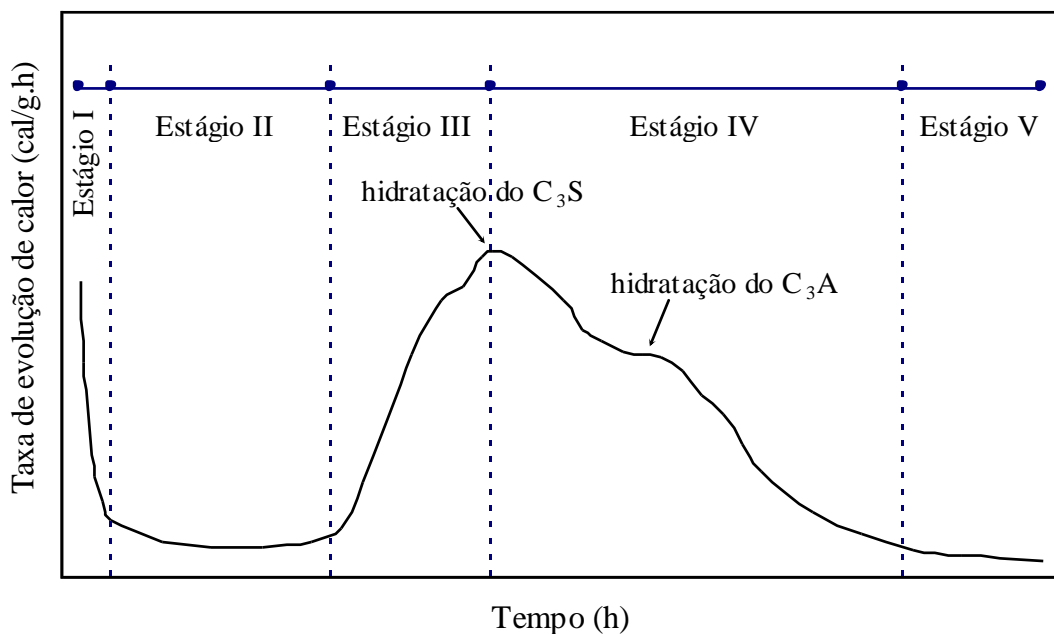


Figura 2.1 - Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (YOUNG *et al.*, 1998 adaptado por CORDEIRO, 2006).

No estágio I, uma reação rápida entre C_3S e água começa, imediatamente, após a molhagem. Essa reação é exotérmica e, além do calor liberado pela molhagem dos grãos, é também significativo o calor gerado pela dissolução do C_3S (BULLARD *et al.*, 2011). A quantidade de C_3S hidratada, nessa etapa, é pequena, e também só uma pequena quantidade de C_2S reage. Nesse período, a hidratação do C_3S gera a precipitação de uma camada de C-S-H na superfície das partículas de cimento (GARTNER e GAIDS, 1989). A

reação do C_3A , na ausência de sulfato de cálcio, é muito rápida e a pega é quase instantânea. Esse comportamento é indesejável, pois é necessário um período de tempo entre a confecção do material cimentício e o seu o lançamento. Em razão desse fato, uma quantidade de sulfato de cálcio é adicionada ao cimento. Com a presença do sulfato de cálcio, a reação do C_3A é fortemente alterada, ocorrendo uma rápida reação inicial e, depois de alguns minutos, a taxa de reação diminui rapidamente (BULLARD *et al.*, 2011). O período de pré-indução dura alguns minutos (MEHTA e MONTEIRO, 2008), pois as rápidas reações de hidratação terminam, rapidamente, com a formação de uma camada de produtos hidratados sobre a superfície das partículas de cimento Portland.

No período de indução, as reações iniciais do C_3A diminuem devido à precipitação inicial de etringita (TAYLOR, 1997) ou pela adsorção de íons sulfato na superfície do aluminato tricálcio (BULLARD *et al.*, 2011). Também ocorre uma diminuição da hidratação do C_3S com a formação de uma fina camada metaestável de C-S-H, denominada por Gartner e Gaidis (1989) de C-S-H (m), sendo (m) referência à metaestável. Conseqüentemente, no período de indução, também chamado de período de reação lenta (BULLARD *et al.*, 2011), ocorre a diminuição da solubilização das fases anidras e o conseqüente retardo da taxa de evolução de calor liberado.

O estágio III caracteriza o período de aceleração. A evolução do calor, nessa fase, aumenta devido à aceleração das reações de hidratação, principalmente do C_3S , e, também, em razão da formação do C-S-H (BULLARD *et al.*, 2011; GARTNER e GAIDS, 1989). A cinética e o mecanismo de hidratação do C_2S são semelhantes àqueles do C_3S , porém com uma taxa de reação muito menor (TAYLOR, 1997). Assim, nessa fase, ocorre uma hidratação mais acentuada do C_2S . Também é expressivo o calor de formação da etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O período de pós-aceleração (Estágios IV e V) começa quando a concentração de íons em solução diminui gradualmente devido à precipitação dos compostos hidratados. Esse período é caracterizado por um desenvolvimento mais lento da resistência. No estágio IV, o momento da hidratação do C_3A (indicado na Figura 2.1), denominado pico secundário,

mostra o esgotamento do sulfato de cálcio e a reação da etringita com C_3A adicional e $C_2(A,F)$ formando monossulfoaluminato de cálcio (BULLARD *et al.*, 2011).

É importante ressaltar que estes conceitos foram utilizados para análise dos ensaios de variação da velocidade do som e calorimetria realizados neste estudo.

2.2. Aditivos minerais

O Instituto Americano do Concreto (ACI 116 R, 2002) define aditivos minerais pozolânicos como materiais sílico-aluminosos que, isoladamente, possuem pouca ou nenhuma propriedade aglomerante. Entretanto, quando finamente moídos e em presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades aglomerantes. Para Cordeiro (2006), aditivos minerais podem ser definidos como materiais utilizados conjuntamente com o cimento Portland com o objetivo de proporcionar um desempenho tecnológico diferenciado a produtos cimentícios.

Os aditivos minerais mais comumente pesquisados são: sílica ativa, subproduto do processo de fabricação do silício metálico ou ligas de ferro-silício em grandes fornos elétricos a arco voltaico; cinza volante, obtida por precipitação mecânica ou eletrostática dos gases de exaustão de estações alimentadas por carvão; escória de alto-forno (resfriada bruscamente), subproduto da manufatura de ferro gusa em alto forno; argila calcinada; pozolana natural; cinza da casca de arroz; e cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Mehta (1983) classifica desde aditivos minerais altamente reativos, como sílica ativa e cinza da casca do arroz, até materiais pouco reativos como escória de alto forno resfriada lentamente e cinza volante.

Prováveis benefícios de engenharia obtidos com o uso de aditivos minerais no concreto incluem: melhor resistência à fissuração térmica devido ao baixo calor de hidratação; aumento da resistência final e impermeabilidade devido ao refinamento dos poros; fortalecimento da zona de transição na interface; durabilidade muito maior ao ataque por sulfato e à expansão pela reação álcali-agregado; e melhoria da trabalhabilidade pela redução de

tamanho e volume de vazios (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Além dos benefícios técnicos, a utilização de aditivos minerais contribui para a minimização do impacto ambiental, através da preservação dos recursos naturais não renováveis, bem como da redução da emissão de CO₂ e do consumo energético durante a produção do clínquer nas indústrias cimenteiras (CORDEIRO, 2006).

Alguns tipos de aditivos minerais são constituídos de sílica e alumina amorfas em sua constituição. Essa característica pode promover as reações pozolânicas do aditivo mineral. Nesse caso, o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento reage com compostos químicos do aditivo mineral, formando novos produtos hidratados. Isso confere ao produto cimentício uma estrutura mais resistente química e mecanicamente, pois o hidróxido de cálcio pouco contribui para a resistência da pasta de cimento e é, dentre os produtos da hidratação, o primeiro a ser solubilizado e lixiviado pela água (NEVILLE, 1997).

A Equação (1) ilustra, de forma simplificada, as principais reações pozolânicas com formação de silicato de cálcio hidratado. Os aditivos minerais que possuem quantidades expressivas de sílica e alumina amorfas em tamanho reduzido e que, conseqüentemente, apresentam reações pozolânicas são denominados pozolanas. A Figura 2.2 mostra a morfologia típica de uma cinza da casca de arroz pozolânica estudada por Cordeiro (2006).



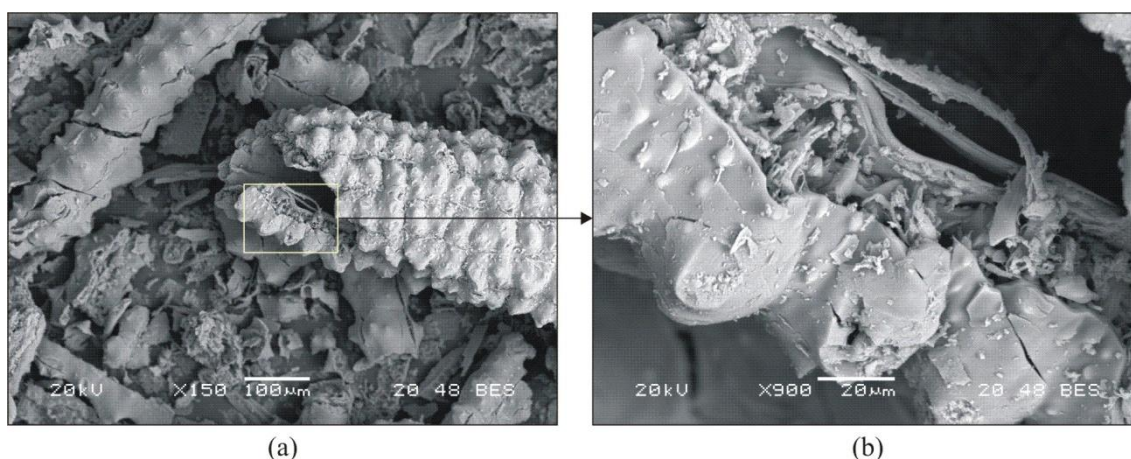


Figura 2.2 - Morfologia típica da cinza da casca de arroz (a), que apresenta partículas com elevada microporosidade (b) – Cordeiro (2006).

A NBR 12653 (1992) especifica três classes para os materiais pozolânicos, conforme a descrição a seguir:

- Classe N para as pozolanas naturais e artificiais, argilas calcinadas, materiais vulcânicos e terras diatomáceas;
- Classe C para a cinza volante e materiais resultantes da combustão do carvão mineral;
- Classe E para aquelas que não se enquadram na classe N ou C. Dentre os materiais da classe E, destacam-se os resíduos agroindustriais: cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Um material para ser considerado pozolânico deve atender a critérios físicos e químicos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), descritos na NBR 12653 (1992). As exigências físicas e químicas da NBR 12653 podem ser vistas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Exigências químicas e físicas para materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (1992).

Exigências químicas	Classe de material pozolânico		
Propriedades	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % min.	70	70	50
SO ₃ , % máx.	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade, % máx.	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, % máx.	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em Na ₂ O, % máx.	1,5	1,55	1,55
Exigências físicas	Classe de material pozolânico		
Propriedades	N	C	E
Material retido na peneira 45 µm, % máx.	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
- com cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % min.	75	75	75
- com a cal aos 7 dias, em MPa	6,0	6,0	6,0
- água requerida, % máx.	115	110	110

Dentre as principais exigências físicas, está a finura. Nesse caso, a porcentagem máxima de material retido na peneira 45 µm é de 34% para todas as classes de pozolanas. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland, prescrito na NBR 5752 (1992), deve ser igual ou maior que 75%, também para todas as classes. Em relação às exigências químicas, a composição mínima de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ deve ser igual ou superior a 70% para as classes de pozolanas N e C e a 50% para a classe E. A porcentagem máxima de 5% para o anidrido sulfúrico (SO₃) pretende evitar a formação excessiva de etringita (NEVILLE, 1997).

2.3. Influência do emprego de materiais cimentícios suplementares na hidratação de pastas

A abordagem principal deste trabalho concentra-se nas propriedades dos sistemas cimentícios no estado fresco. Assim, com o propósito de apresentar algumas dessas propriedades, inicialmente é descrito um resumo

do comportamento da transição do estado de suspensão para sólido poroso de uma mistura, com definições de tempos de início e fim de pega, e abordagem dos conceitos de enrijecimento e endurecimento. Em seguida, são apresentadas pesquisas referentes a materiais cimentícios com substituição parcial de cimento por aditivos minerais e os efeitos dessas substituições nas propriedades no estado fresco.

2.3.1. Passagem do estado fluído para estado sólido

Durante a hidratação do cimento, ocorrem mudanças físicas como enrijecimento, pega e endurecimento, resultantes da evolução das reações de hidratação e pozolânicas. O enrijecimento ocorre com a perda gradual da água livre devido às reações de hidratação, à adsorção física na superfície dos produtos de hidratação de baixa cristalinidade, como o C-S-H e a etringita, e à evaporação. Em termos gerais, pega se refere à mudança de estado fluído para um estado rígido (NEVILLE, 1997) e é definida como o processo de solidificação da pasta plástica de cimento. O início de pega marca o tempo em que a pasta se torna não trabalhável e define o instante em que se iniciou o enrijecimento. A pasta não se solidifica repentinamente, necessita de um tempo considerável para se tornar totalmente rígida. O tempo necessário para solidificar completamente marca o tempo de fim de pega. É importante ressaltar que os tempos de início e fim de pega são dependentes da temperatura da pasta, uma vez que a temperatura exerce forte influência sobre as reações de hidratação. Em tecnologia do concreto, o ganho de resistência após a pega, é denominado endurecimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A fim de monitorar, continuamente, a pega de pastas cimentícias, Reinhardt *et al.* (2004) desenvolveram dispositivos para uso da variação da velocidade ultrassônica, como mostrado na Figura 2.3. O aparato é constituído de duas paredes de polimetacrilato unidas por quatro parafusos metálicos. Entre as paredes, fica contido um molde de espuma de borracha em formato de U, onde a mistura é adensada. O procedimento também foi adaptado para concretos e o tempo de início de pega é representado pelo primeiro ponto máximo da curva velocidade do som *versus* tempo e pode ser determinado

matematicamente. Porém, o tempo de fim de pega é determinado empiricamente, sendo considerado o tempo correspondente à velocidade de 1500 m/s.

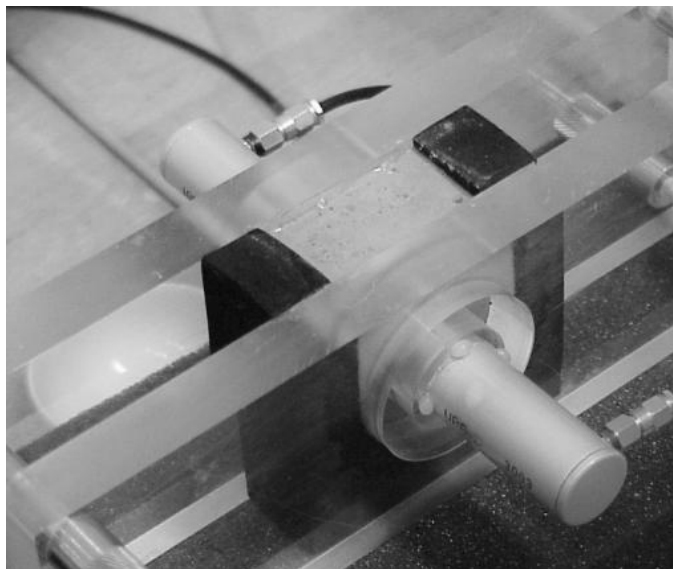


Figura 2.3 - Dispositivo para determinação da variação da velocidade ultrassônica desenvolvido por Reinhardt *et al.* (2004).

Lee *et al.* (2004) também adotaram o sistema de monitoramento criado por Reinhardt *et al.* (2004) para o estudo de concretos e argamassas com e sem adições de cinza volante e diferentes relações água-material cimentício. Um método adotado para interpretar as curvas de variação da velocidade do som, obtidas nos ensaios, mostrava a passagem do estado líquido para sólido das argamassas e concretos. Inicialmente, em todas as misturas, foi observada uma fase de dormência com valores constantes de velocidade ultrassônica. Em seguida, uma segunda fase apresentava o aumento da taxa de hidratação e um aumento significativo do valor da velocidade do som. E, finalmente, uma terceira fase apresentava uma redução na taxa de hidratação e um desenvolvimento lento da velocidade ultrassônica. Os autores adotaram um procedimento alternativo para identificar dois pontos na curva velocidade ultrassônica *versus* tempo para caracterizar os tempos de início e fim de pega. O primeiro ponto corresponde ao instante em que a variação da velocidade ultrassônica sai de um período de estabilidade e começa a se desenvolver e o segundo ponto onde a taxa de desenvolvimento da velocidade é máxima.

Segundo os autores, esse método define melhor a pega do que o método da penetração mecânica com a diminuição da relação água-material cimentício, sendo que misturas com alta viscosidade, praticamente, tornam o método de resistência à penetração inviável.

Robeyst *et al.* (2009), tal como Reinhardt *et al.* (2004), também utilizaram o ensaio ultrassônico para a investigação da pega em diversas argamassas cimentícias, contendo escória de alto forno e cinza volante. Os autores constataram que, além da variação da velocidade ultrassônica, a transmissão da energia da onda é um parâmetro útil para controlar a pega de argamassas. Os resultados mostraram comportamentos das argamassas em relação aos tempos de pega claramente diferentes, sendo que o aumento da energia relativa, durante a pega, é, geralmente, retardado se o cimento Portland comum é substituído por escória de alto forno ou cinzas volantes.

Khokhar *et al.* (2009) correlacionaram tempos de pega obtidos por variação da velocidade ultrassônica e o método *Kelly Bryant* (KELLY *et al.*, 1957) em concretos com substituição parcial do cimento, contendo altos teores de cinza volante (30% e 50%). *Kelly Bryant* é um método mecânico, utilizado, exclusivamente, na Bélgica, que tem como princípio para a determinação do tempo inicial de pega a medição da força necessária para arrancar barras de aço embutidas no concreto ao longo do tempo. Diferentemente do método de Vicat, onde as determinações são feitas em instantes correspondentes a valores pré-determinados para penetração de uma agulha no concreto. Foi observado por Robeyst *et al.* (2009) em estudos usando ultrassom que o tempo inicial de pega corresponde ao momento equivalente ao ponto de primeira inflexão da curva de velocidade. No método de *Kelly Bryant*, o tempo inicial de pega corresponde à primeira mudança expressiva na inclinação da curva da evolução da força em função do tempo. Os resultados de tempos de início de pega obtidos para concretos com cinza volante estão mostrados na Tabela 2.3, onde é possível observar valores maiores de tempos de início de pega para as misturas com a cinza volante comparados com os da referência.

Tabela 2.3 - Tempos de início de fim de pega para concretos de referência e com cinza volante (KHOKHAR *et al.*, 2009).

	Referência		Cinza volante			
	20	10	20	10	20	10
Temperatura (°C)	20	10	20	10	20	10
Aditivo	0%		30%		50%	
Início de pega (h) (Ultrassom)	4,2	6,0	6,93	8,45	8,58	10,46
Início de pega (h) (<i>Kelly Bryant</i>)	4,84	-	6,18	-	7,4	-
Fim de pega (h) (Ultrassom)	7,45	10,08	12,6	12,86	15,16	16,55

Smith *et al.* (2002) investigaram a correlação entre mecanismos de hidratação e medições da velocidade ultrassônica em um cimento aluminoso. Foram confeccionadas pastas com distintas relações água-cimento e temperaturas. Segundo os autores, a variação da velocidade ultrassônica em cada amostra, em função do tempo, descreve o mecanismo dissolução-precipitação do processo de hidratação. Os autores apresentaram uma curva típica da relação tempo (h) e a variação da velocidade ultrassônica (V_L) dos resultados das pastas ensaiadas. Além disso, os autores afirmaram que é possível determinar, com precisão, a duração da solidificação da pasta, que corresponde ao intervalo onde a velocidade do som varia expressivamente. E ainda, que o método da variação da velocidade ultrassônica permite um monitoramento durante o desenvolvimento do ensaio da pega, uma vez que fornece mais informações que o método clássico de Vicat.

Trtnik *et al.* (2008) estudaram a possibilidade do uso de um método de transmissão de ondas de ultrassom para estimar o tempo inicial de pega de pastas de cimento. Estes últimos utilizaram um método similar ao proposto por Reinhardt *et al.* (2004), para avaliar mudanças nas propriedades dos materiais associados com o envelhecimento do concreto, usando a velocidade de ondas elásticas e distribuição de frequência obtida. Uma plataforma de aquisição de dados foi conectada e um programa computacional foi preparado a fim de coletar os valores da velocidade do pulso ultrassônico (V_p) com o tempo. Foi

mostrado que o método de transmissão de onda, proposto pelos autores, pode ser utilizado de forma muito eficaz para controlar a hidratação e a formação da estrutura de uma pasta de cimento. O tempo inicial de pega pode ser definido, com muita precisão, pelo primeiro ponto de inflexão da curva de velocidade do pulso ultrassônico. O aparelho de Vicat também foi utilizado para determinar o tempo de início de pega das pastas de cimento, e houve boa correlação com o método de ultrassom.

O principal aditivo mineral abordado neste estudo é a cinza do bagaço de cana-de-açúcar. O próximo item apresenta algumas pesquisas específicas sobre a influência da substituição parcial de cimento por esse material.

2.4. Materiais cimentícios com substituição parcial do cimento por cinza do bagaço da cana-de-açúcar

Com base na produção atual de cana-de-açúcar no Brasil, equivalente a cerca de 670 milhões de toneladas em 2012 (IBGE, 2013), e nos dados apresentados por Cordeiro (2006), que indicam que cerca de 6,5 kg de cinza residual são gerados para cada tonelada de cana, o potencial de cinza de bagaço, por ano, no Brasil, equivale a, aproximadamente, 4,3 milhões de toneladas. Além da grande disponibilidade, a cinza do bagaço tem uma composição química adequada (constituída, principalmente, de sílica) para uso como aditivo mineral em materiais cimentícios. O Brasil tem uma produção descentralizada, e há perspectivas de crescimento na produção de cana-de-açúcar, em função dos incentivos para fabricação do etanol. Todas essas evidências motivam o uso de cinzas do bagaço como pozolanas no Brasil.

Apesar de um bom número de pesquisas sobre as adições de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, as primeiras publicações científicas sobre a aplicação desses materiais datam do fim da década de 90. Freitas *et al.* (1996); Martirena Hernández *et al.* (1998) e Mesa Valenciano (1999) podem ser citados com trabalhos pioneiros editados no meio científico.

Singh *et al.* (2000) compararam o tempo de pega de uma pasta de referência com os tempos de pega de três misturas onde houve substituição parcial do cimento em 10%, 20% e 30% por cinzas do bagaço. As pastas

tinham CBCA com teor de SiO₂ igual a 63% e valor de perda ao fogo de 6,9%. Os tempos de início e fim de pega cresceram com o aumento dos teores de cinza. Os motivos para retardamento do endurecimento dos materiais cimentícios foram creditados pelos autores à maior quantidade de água utilizada nas misturas com adição de cinzas em comparação com uma pasta de referência.

Ganesan *et al.*(2007) utilizaram uma CBCA coletada na Índia e um cimento fabricado conforme norma IS 8112 (1995) daquele país. A cinza coletada apresentou 11,2% de teor de carbono e, após requeima a 605°C, durante uma hora, esse valor foi reduzido para 4,9%. Após moagem das cinzas, foram obtidos tamanhos de partículas inferiores a 5,4 µm. Resultados de ensaios de consistência normal indicaram maior quantidade de água requerida para as misturas com cinzas do que a mistura de referência. Também ocorreu um aumento nos valores de tempos de início e fim de pega das misturas com CBCA. Valores de 79 min e 184 min para tempos de início de pega foram medidos para a mistura de referência e a mistura com 20% de substituição de cimento por cinza, respectivamente. Para o tempo de fim de pega, a pasta de referência atingiu o valor de 300 min e a pasta com 20% de substituição 402 min. Entretanto, todos os valores de tempos de pega obtidos ficaram dentro dos limites estabelecidos pela norma IS 8112 (1995). Após a realização de ensaios de resistência à compressão, absorção de água, permeabilidade e resistência aos íons cloreto os resultados indicaram que, para misturas com até 20% de substituição, não ocorreu nenhum efeito adverso nas propriedades do concreto. Nesse caso, efeitos desejáveis foram alcançados, tais como desenvolvimento de alta resistência inicial, redução na permeabilidade da água e apreciável resistência aos íons cloreto.

Cordeiro (2006) investigou concretos com cinza ultrafina do bagaço (tamanho médio de partículas inferior a 10 µm). Duas classes de concretos foram dosadas com relação à resistência à compressão aos 28 dias: concreto de resistência convencional (25 MPa) e concreto de alto desempenho (60 MPa). Para ambas as classes de resistência, parte do cimento foi substituída por cinzas ultrafinas nos teores de 10%, 15% e 20%. A influência da substituição do cimento por cinza residual do bagaço nas características dos

concretos no estado fresco foi avaliada por ensaios de abatimento do tronco de cone e em reômetro BTRHEOM. Verificou-se que o modelo de Bingham mostrou-se adequado para descrever a reologia dos concretos convencionais estudados por Cordeiro (2006). Os valores de abatimento mantiveram-se na faixa estabelecida para o concreto de referência e a viscosidade plástica também não apresentou modificações consideráveis. Os valores de tensão de escoamento apresentaram decréscimo em razão do emprego da cinza residual, em comparação à mistura de referência. Para os concretos de alto desempenho com cinza ultrafina do bagaço, concluiu-se que a consideração dos concretos no estado fresco como fluídos de Bingham também se revelou adequada. A viscosidade plástica não foi expressivamente alterada. Entretanto, a tensão de escoamento foi menor nos concretos com cinza ultrafina, o que também indicou o efeito positivo do aditivo na reologia do concreto. A substituição de cimento Portland por cinza ultrafina do bagaço proporcionou aumento de valor de abatimento do tronco de cone para os concretos com cinza ultrafina do bagaço.

Cordeiro *et al.* (2008) avaliaram o aumento da atividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em função da redução do tamanho das partículas. O estudo também fez um comparativo entre o comportamento de argamassas com cinza do bagaço de cana-de-açúcar (MSCBA-T) e com um material inerte (MCQ-T), quartzo, com a mesma granulometria. Assim, verificou-se, isoladamente, o efeito filer e o efeito da atividade pozolânica, como mostra a Figura 2.4, sendo MPC a argamassa de referência. Os resultados indicaram que a CBCA pode ser classificada como um material pozolânico, mas a sua reatividade depende, significativamente, do tamanho e finura de suas partículas.

Cordeiro *et al.* (2009b) apresentaram a caracterização de uma amostra selecionada de CBCA produzida sob condições de queima controladas em laboratório, com base em ensaios de fluorescência de raios X, difração de raios X, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas, granulometria a laser, superfície específica, massa específica e atividade pozolânica (índice de atividade pozolânica com cimento

Portland e método de Chapelle modificado). Os resultados sugeriram que a CBCA possui propriedades adequadas para ser utilizada como pozzolana. Especificamente, uma cinza produzida com queima controlada a 600°C em forno resistivo, e cominuída em moinho planetário, apresentou atividade pozzolânica adequada com vistas aos requisitos propostos na NBR 12653 (1992). A elevada atividade pozzolânica da cinza do bagaço pode ser atribuída à presença de sílica amorfa, ao reduzido tamanho de partículas, à elevada superfície específica e à reduzida perda ao fogo.

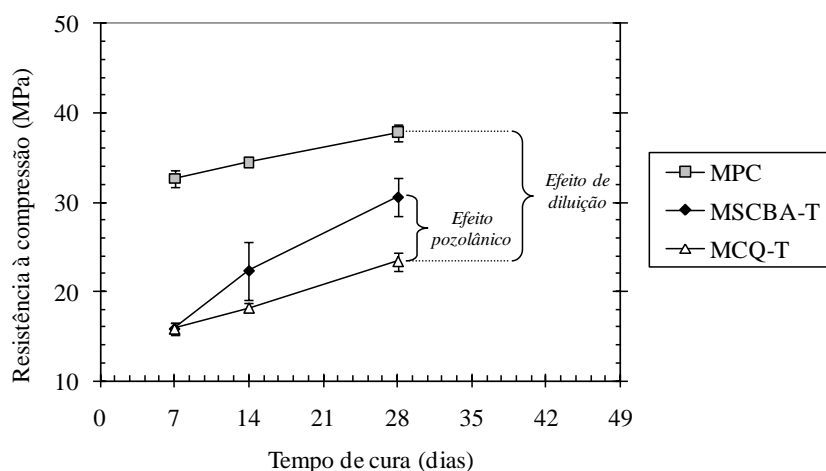


Figura 2.4 -Variação dos valores de resistência à compressão aos 28 dias (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2008).

Chusilp *et al.* (2009) pesquisaram as propriedades físicas de concretos com substituição parcial de cimento por uma CBCA de uma usina na Tailândia. As propriedades investigadas compreenderam resistência à compressão, permeabilidade e calor de hidratação. As cinzas foram moídas em moinho de bolas até a obtenção de material constituído de partículas com menos de 5% em massa retido na peneira 325 (45 μm). Neste estudo, foram confeccionadas três misturas com substituição parcial do cimento por CBCA de 10%, 20% e 30% em massa. A relação água-cimento e a quantidade de cimento e cinza foram constantes em 0,50 e 350 kg/m^3 , respectivamente, em todas as misturas. Os resultados mostraram que, aos 28 dias, as amostras contendo CBCA apresentaram valores de resistência à compressão superiores aos do concreto de referência. A Tabela 2.4 apresenta os valores que foram obtidos para a

resistência à compressão das amostras dos concretos. Com relação à permeabilidade, quanto maior foi o teor de cinza empregado nos concretos, menor foi a permeabilidade à água. A Tabela 2.5 apresenta os valores obtidos de permeabilidade na pesquisa, onde se pode observar que os valores de permeabilidade à água decresceram com o aumento do teor de CBCA nas amostras. Esse efeito foi ainda maior nos ensaios realizados aos 90 dias. Constatou-se, ainda, que os valores de temperatura máximas dos concretos com 10, 20, e 30% de teor de cinzas foram menores de 13, 23 e 33%, respectivamente, em comparação com os valores do concreto de referência. Os resultados indicaram que CBCA pode ser utilizada como material pozolânico em concretos com um aumento da resistência, menor evolução do calor de hidratação e permeabilidade à água reduzida em relação ao concreto de referência.

Tabela 2.4 - Valores de resistência à compressão de diferentes concretos (CHUSILP *et al.*, 2009).

Amostras	Resistência à compressão (MPa)	
	28 dias	90 dias
35CT	36,0	41,8
35BA10	38,2	44,4
35BA20	40,5	47,4
35BA30	39,3	45,0

Tabela 2.5 - Valores de permeabilidade à água de diferentes concretos (CHUSILP *et al.*, 2009).

Amostras	Permeabilidade x 10 ⁻¹² , K (m/s)	
	28 dias	90 dias
35CT	1,32	1,26
35BA10	1,22	0,73
35BA20	1,08	0,48
35BA30	0,66	0,39

Pádua (2012) coletou cinzas *in natura* de quatro locais distintos de uma caldeira da destilaria Alpha Ltda na cidade de Cláudio, MG. Nos estudos preliminares, foram estudadas cinzas coletadas em quatro locais da caldeira: fornalha, cinzeiro, pré-ar e exaustores. Após estudos preliminares, duas cinzas

coletadas nos exaustores da caldeira foram selecionadas para avaliação de uso como materiais cimentícios suplementares. A Tabela 2.6 mostra valores obtidos em ensaios físicos e químicos de cimento de referência e cimento com cinzas. Verifica-se que a amostra *in natura* da segunda coleta, com maiores percentuais de perda ao fogo e de água, apresenta maior valor de tempo de início de pega.

Tabela 2.6 - Resultados de ensaios físico-químicos de cimentos com e sem cinzas, 1ª e 2ª coletas (PÁDUA, 2012).

Amostras	Ensaio			
	# 200 (%)	Água (%)	Início de pega (minutos)	Perda ao fogo (%)
Cimento referência	8,6	29,2	20	2,68
Cimento com 10% de cinza 1ª Coleta	17,9	30,8	65	1,58
Cimento com 10% de cinza 2ª Coleta	14,7	44,1	180	8,19
Norma NBR 5732	≤ 12,0	-	≤ 60	≤ 6,5

Com o objetivo de possibilitar ou potencializar o uso como material cimentício suplementar, as cinzas coletadas por Pádua (2012) foram submetidas a processos de moagem, requeima e ativação alcalina. A moagem adotada obteve granulometria similar à do cimento. Alguns valores obtidos da composição química das cinzas, antes e após a requeima, estão mostrados na Tabela 2.7. As cinzas com maior perda ao fogo, menor teor de sílica e com alto grau de amorficidade (cinza da 2ª coleta), para uma mesma granulometria, apresentaram maior atividade pozolânica se comparadas com as cinzas com maior teor de sílica e maior cristalinidade (cinzas da 1ª coleta). A autora concluiu que a reatividade das cinzas estaria relacionada à ação pozolânica e não ao efeito fíler.

Tabela 2.7 - Composição química das cinzas da 1ª e 2ª coletas e suas requeimas (PÁDUA, 2012).

Compostos	Cinza do exaustor 1ª coleta (%)	Cinza Requeima 1ª coleta (%)	Cinza do exaustor 2ª coleta (%)	Cinza Requeima 2ª coleta (%)
SiO ₂	61,53	45,09	17,02	27,85
Al ₂ O ₃	17,37	11,59	6,77	12,27
Fe ₂ O ₃	10,57	37,22	13,41	11,10
CaO	2,92	2,32	11,76	5,78
SO ₃	0,45	0,0	7,0	8,09
K ₂ O	2,63	1,11	33	21,97
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	89,47	93,9	37,2	51,22
Perda ao fogo	20	10	50	30

Com base nos estudos apresentados na literatura e discutidos neste capítulo, torna-se evidente a necessidade de um estudo aprofundado sobre a influência da cinza do bagaço de cana-de-açúcar no período inicial de hidratação. As técnicas experimentais de tempos de pega de Vicat e de variação do pulso ultrassônico têm sido amplamente utilizadas em pesquisas desse tipo. Além disso, a revisão mostra que a investigação de pastas com e sem cinza do bagaço por calorimetria isotérmica é uma estratégia interessante para o entendimento da hidratação de sistemas cimentícios com esse material.

3.PROGRAMA EXPERIMENTAL

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das diferentes etapas do programa experimental adotado nesta pesquisa, que consistiu, de forma resumida, na obtenção e moagem das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, caracterização de materiais, dosagem das pastas e concretos, ensaios de tempos de pega por metodologia clássica de Vicat, ensaios de variação da velocidade ultrassônica e ensaios de calor de hidratação das pastas.

A obtenção das cinzas teve como objetivos selecionar materiais com distintas composições químicas e mineralógicas oriundas de diferentes Usinas e regiões. A moagem das cinzas foi direcionada para a obtenção de distribuições granulométricas similares para as cinzas estudadas com a intenção de se evitar a influência de tamanho de partículas diferentes nas propriedades estudadas. Os tempos de pega foram investigados por ensaios de penetração mecânica (ensaio de Vicat). Os ensaios de variação da velocidade ultrassônica e de calorimetria de pastas contribuíram para a investigação do comportamento do processo de hidratação em cada mistura com adição de cinzas distintas.

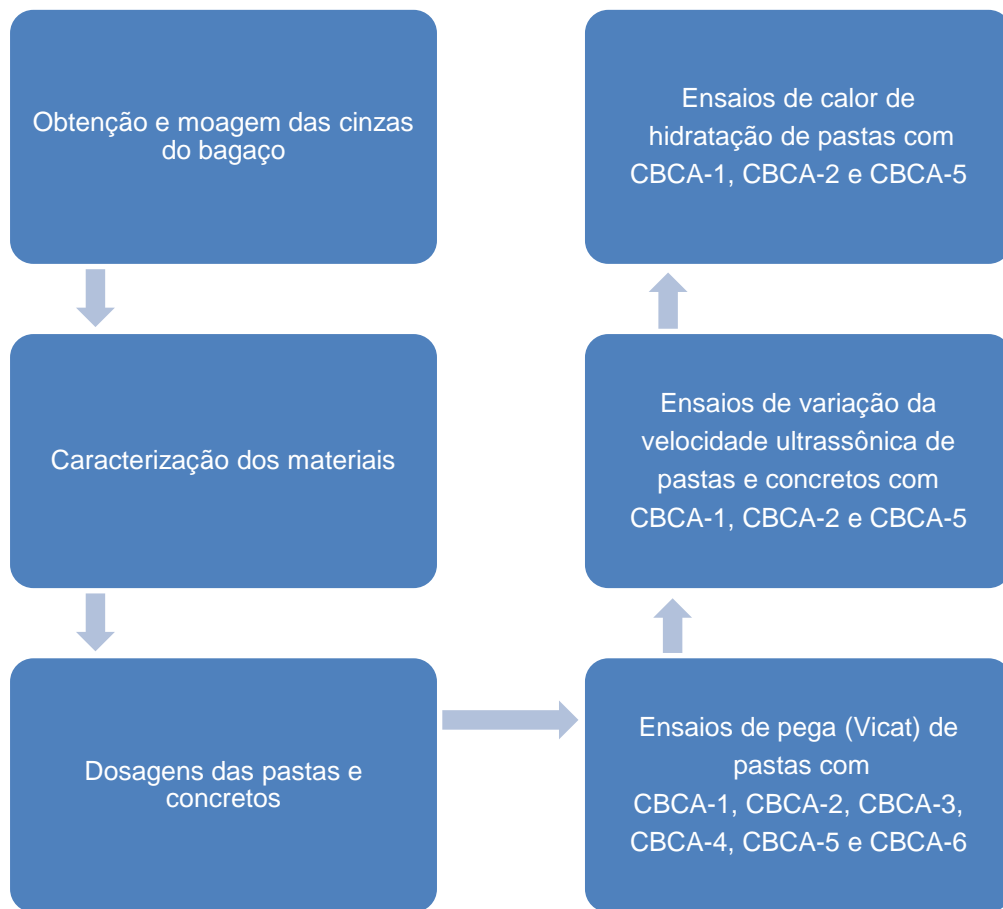


Figura 3.1 - Fluxograma resumido do programa experimental.

3.1. Caracterização dos materiais

Para confecção das pastas e concretos, foram utilizados os seguintes materiais: cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI), cimento Portland para poços petrolíferos (CPP G), cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, agregado miúdo, agregado graúdo, aditivo superplastificante e água destilada. A seguir, serão apresentadas as principais características dos materiais selecionados.

3.1.1. Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar utilizadas nesta pesquisa foram oriundas de diferentes procedências, sendo três usinas sucroalcooleiras da região Norte Fluminense do Rio de Janeiro e uma usina localizada no município de Juazeiro, na Bahia. Inicialmente, foram utilizadas seis cinzas distintas, denominadas de CBCA-1 a CBCA-6, para caracterização e estudo dos tempos de início e fim de pega através da metodologia clássica de Vicat.

A primeira cinza (CBCA-1) foi coletada na Usina Coagro (Figura 3.2), localizada no Município de Campos dos Goytacazes/RJ, durante uma operação de limpeza que ocorre quinzenalmente. A cinza da Usina Coagro é resultado da queima do bagaço na caldeira, sendo retirada, periodicamente, a cada quinze dias, pela parte inferior da caldeira (Figura 3.3). Ela apresentou coloração preta indicativa da presença de grande quantidade de carbono residual (BARROSO, 2011).



Figura 3.2 - Desembarque de cana-de-açúcar na Usina Coagro.



Figura 3.3 - Retirada da cinza do bagaço durante uma operação de limpeza na Usina Coagro (BARROSO, 2011).

A partir da cinza coletada da Usina Coagro, foram produzidas duas outras cinzas em laboratório, além da CBCA-1. A primeira cinza, denominada CBCA-1, foi submetida a uma secagem em estufa por 24 horas e moagem, reduzindo as partículas da cinza a um tamanho médio igual a $4,7 \mu\text{m}$. A moagem foi realizada em moinho rotativo de bolas (Sonnex) com velocidade de 30 rpm, volume da carcaça de aço 50 L, carga moedora composta por 800 esferas de aço de 20 mm de diâmetro, 100 de 25 mm, 225 de 30 mm e 20 de 38 mm, e tempo de moagem de 8 h. A Figura 3.4 apresenta o moinho de bolas utilizado nesta pesquisa. Os procedimentos de moagem foram estabelecidos por Barroso (2011), com base em Cordeiro *et al.* (2009c), de modo a alcançar um tamanho médio inferior a $10 \mu\text{m}$. Com o objetivo de reduzir o teor de carbono, uma segunda cinza (CBCA-2) foi produzida por calcinação controlada da CBCA-1 moída em forno resistivo (mufla), com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, um patamar de 3 horas a 350°C e, finalmente, um patamar de 600°C por mais três horas. As condições de queima foram adotadas de acordo com os estudos realizados por Cordeiro *et al.* (2009b) e Barroso (2011). Cabe ressaltar que a CBCA-1 foi a única cinza submetida a requeima dentre as

cinzas selecionadas para este estudo. Uma nova cinza, denominada de CBCA-3, foi obtida pela mistura em partes mássicas iguais da CBCA-1 e CBCA-2.



(a)



(b)

Figura 3.4 - Moinho de bolas (Sonnex) do Laboratório de Estruturas do LECIV/UENF (a) e detalhe dos corpos moedores de aço (b).

Uma quarta cinza, denominada CBCA-4, foi coletada na Usina de Santa Cruz, também localizada no município de Campos dos Goytacazes/RJ. A Figura 3.5 mostra uma foto da caldeira da Usina Santa Cruz. Essa cinza foi submetida às mesmas condições de moagem adotadas para a CBCA-1, com exceção do tempo de moagem que foi igual a 4 h. Esse mesmo tempo foi também empregado para a moagem das cinzas CBCA-5 e CBCA-6, que serão descritas a seguir.

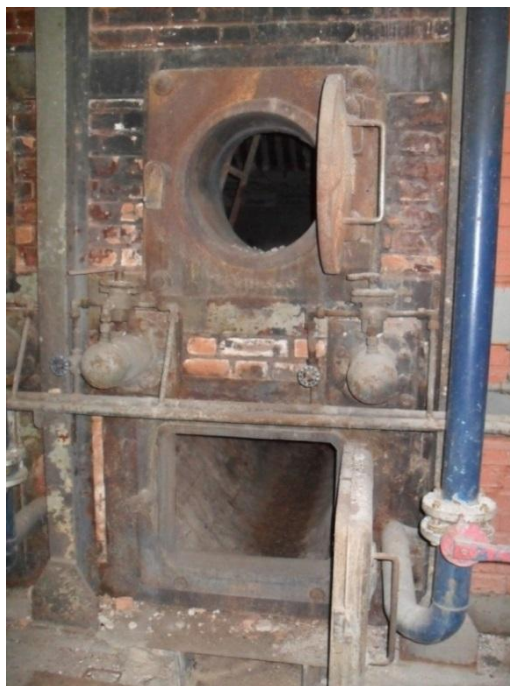


Figura 3.5 - Caldeira da Usina Santa Cruz.

A cinza CBCA-5 foi procedente da Usina Barcelos, localizada no município de São João da Barra /RJ. A coleta dessa cinza residual também foi realizada na caldeira da Usina durante sua limpeza, local onde, em função da variação de temperatura (600 a 800°C), são encontradas cinzas com variados graus de calcinação. Em estudo anterior, Cordeiro (2006) optou por uma coleta seletiva composta por cinzas residuais com baixo teor de carbono.

Por fim, a sexta cinza (CBCA-6) foi coletada na Usina Agrovale, localizada na cidade de Juazeiro/BA. Caldeiras da Usina Agrovale podem ser vistas na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Caldeiras da Usina Agrovale – Juazeiro / BA.

A Figura 3.7 ilustra as diferentes cores das cinzas utilizadas neste estudo. Cinzas em tons mais escuros indicam a presença de maior quantidade de carbono residual em suas composições.

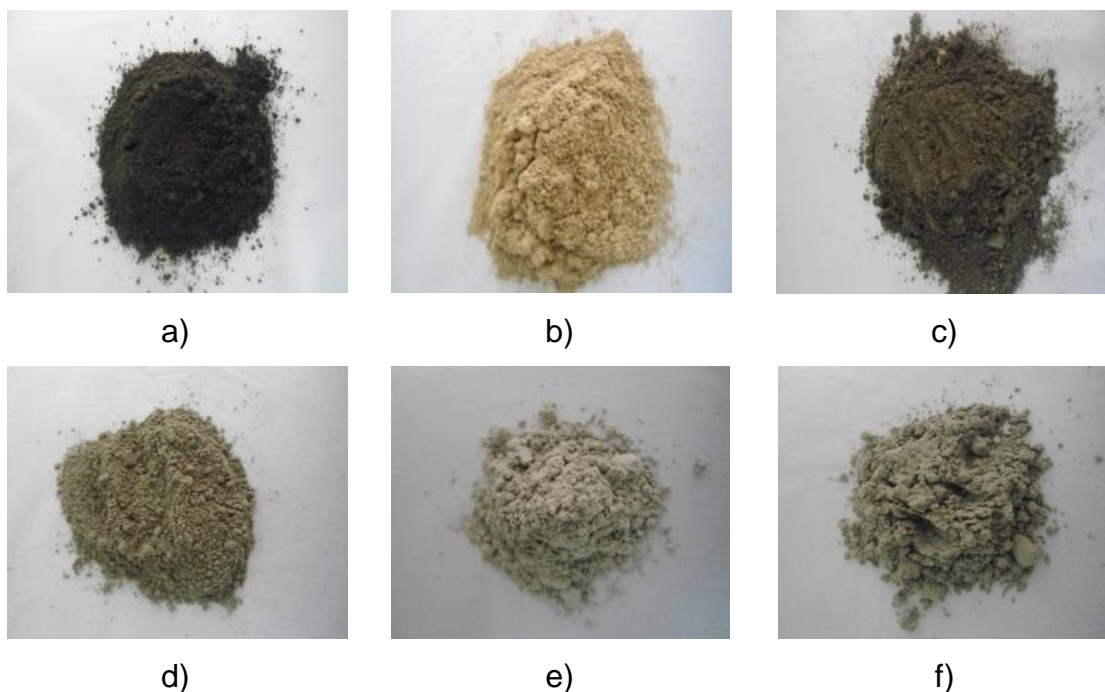


Figura 3.7 – Coloração das cinzas CBCA-1 (a), CBCA-2(b), CBCA-3 (c), CBCA-4 (d), CBCA-5 (e) e CBCA-6 (f).

3.1.2. Cimentos Portland

Dois diferentes cimentos foram utilizados nesta pesquisa. Para a confecção das pastas e concretos, foi utilizado um cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI) LAFARGE®. A Tabela 3.1 mostra a composição química desse cimento, obtida por Barroso (2011) por espectroscopia de fluorescência de raios X no LECIV/UENF.

Tabela 3.1 - Composição química de um cimento Portland de alta resistência inicial (BARROSO, 2011).

Composto	Composição (%)
SiO ₂	15,5
Al ₂ O ₃	4,5
Fe ₂ O ₃	2,3
CaO	71,1
K ₂ O	0,6
TiO ₂	0,4
SO ₃	3,4
Perda ao fogo	2,1

As características físicas e mecânicas do CP V ARI estão apresentadas na Tabela 3.2. O valor da massa específica apresentado foi obtido por Barroso (2011). Os valores de resistência à compressão, por sua vez, foram obtidos junto ao fabricante. Na Tabela 3.2, é possível observar, ainda, a elevada resistência do cimento nas primeiras idades que é a característica principal do CP V (cerca de 20 MPa após 1 dia).

Tabela 3.2 - Características físicas e mecânicas do Cimento Portland de alta resistência inicial (BARROSO, 2011).

Característica	Valor
Massa Específica	2.960 kg/m ³
Resistência à compressão após 1 dia*	20,4 MPa
Resistência à compressão após 3 dias*	31,5 MPa
Resistência à compressão após 7 dias*	38,6 MPa
Resistência à compressão após 28 dias*	47,9 MPa
Compacidade **0,5200	

*Dados do fabricante. ** Obtida pelo ensaio de demanda d'água (ver Tabela 4.2).

Nos ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento Portland, foi empregado um cimento Portland sem adição mineral (CPP Classe G – NBR 9831, 1996). A massa específica do cimento obtida foi igual a 3.170 kg/m³ (NBR NM 23, 2000) e a compacidade, determinada pelo ensaio de demanda d'água foi igual a 0,5300. A Tabela 3.3 apresenta a composição química do cimento CPP e o valor de perda ao fogo determinado de acordo com a NBR 5743 (1989).

Tabela 3.3 - Composição química do cimento Portland CPP Classe G (BARROSO, 2011).

Composto	Composição (%)
SiO ₂	20,9
Al ₂ O ₃	4,2
Fe ₂ O ₃	5,3
CaO	63,5
K ₂ O	0,4
SO ₃	2,4
Perda ao fogo	1,1

3.1.3. Água

A água utilizada para a confecção das pastas e concreto foi fornecida pela rede de abastecimento do Município de Campos dos Goytacazes, através da concessionária Águas do Paraíba. Antes de sua aplicação, a água foi destilada no Laboratório de Engenharia Civil da UENF (LECIV).

3.1.4. Agregados

Nos ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752, 1992), foi utilizada areia Normal Brasileira de acordo com a NBR 7214 (1982). Para a confecção dos concretos, utilizou-se um agregado graúdo de charnoquito com dimensão máxima nominal de 9,5 mm procedente de Campos dos Goytacazes - RJ e uma areia quartzosa do rio Paraíba do Sul (módulo de finura de 1,93) também de Campos dos Goytacazes - RJ. A determinação da compactidade dos agregados foi realizada através de um procedimento de empacotamento desenvolvido por De Larrard (1999) e adaptado por Silva (2004), que consiste em um ensaio de compressão associado à vibração. Após o agregado ser confinado em um cilindro metálico, é submetido, simultaneamente, à compressão e vibração por 3 minutos e, logo após, é efetuada a medição da altura final da camada compactada (SILVA, 2004). A Figura 3.8 mostra as curvas granulométricas dos agregados, obtidas por Barroso (2011), enquanto a Tabela 3.4 apresenta suas principais características, onde estão definidas duas classes de aberturas de peneira para dosagem dos concretos para a utilização do Método do Empacotamento Compressível (MEC) proposto por De Larrard (1999). Com base nas curvas granulométricas dos agregados, foram escolhidas as aberturas de peneiras de 0,42 mm e 0,63 mm para divisão em duas classes. Para dosagem dos concretos, além da granulometria e da definição do número de classes, a compactidade dos materiais é um parâmetro de entrada para o programa Betonlab Pro2® desenvolvido no LCPC, a partir do MEC. Detalhes da dosagem podem ser obtidos em Barroso, 2011.

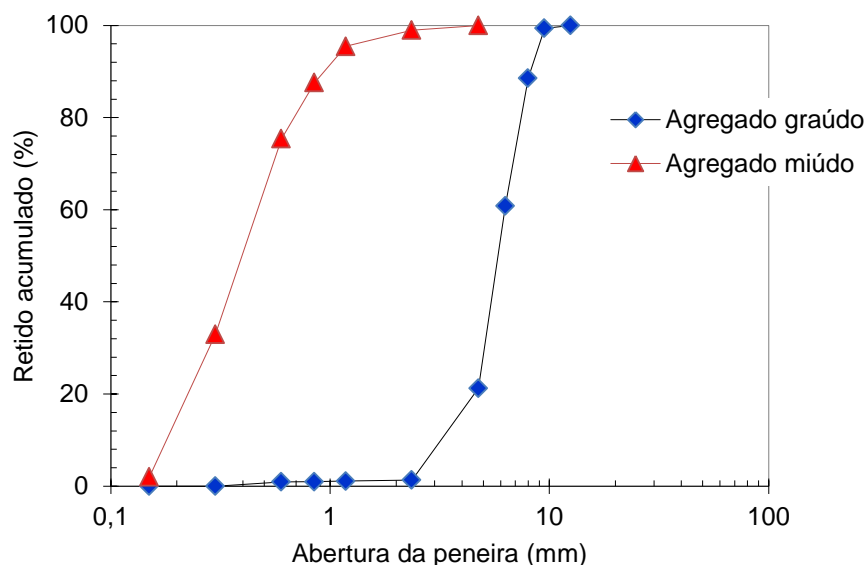


Figura 3.8 - Granulometria dos agregados (BARROSO, 2011).

Tabela 3.4 - Características físicas dos agregados (BARROSO, 2011).

Areia do Rio Paraíba do Sul		Brita	
Classe	Compacidade	Classe	Compacidade
A1 (< 0,42 mm)	0,5740	B1 (< 0,63 mm)	0,5520
A2 (> 0,42 mm)	0,5980	B2 (> 0,63 mm)	0,2945
Massa específica	2.616 kg/m ³	Massa específica	2.693 kg/m ³
Areia do IPT			
Classe Única	0,5880	Massa específica	2.650 kg/m ³

3.1.5. Aditivo superplastificante

Na confecção dos concretos, foi utilizado aditivo superplastificante com base em cadeia de éter carboxílico (solução aquosa com 32,6% de sólidos) com massa específica de 1210 kg/m³ (BARROSO, 2011).

3.2. Métodos de ensaios

Nesta etapa, será apresentada a metodologia adotada para os ensaios de caracterização das cinzas do bagaço das pastas e concretos no estado fresco. Os ensaios de tempos de pega por Vicat e ensaios de variação de velocidade ultrassônica das pastas foram realizados com a substituição parcial do cimento em massa por volume equivalente de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, com os teores de 10, 20 e 30%. Para ensaios de calorimetria, os teores de substituição foram de 10 e 30%. Para os ensaios em concretos, apenas o teor de substituição de 20% foi empregado.

A investigação das pastas com cinzas distintas foi baseada nos ensaios de tempos de pega por penetração mecânica com aparelho de Vicat, variação de velocidade ultrassônica e ensaios de calorimetria de condução isotérmica. Ensaio auxiliares de determinação de teor de ar aprisionado, espectroscopia no infravermelho e determinação de pH das cinzas foram realizados para consolidar as conclusões deste estudo.

3.2.1. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

As curvas granulométricas foram obtidas com o analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 Malvern Instruments do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ.

A massa específica foi determinada em picnômetro a gás (He), modelo Accupyc Micrometrics do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ. A composição química das cinzas foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X em equipamento Shimadzu EDX-720 com tubo de 3 KW e alvo de ródio do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ. Os ensaios de perda ao fogo das amostras seguiram as diretrizes da NBR 5743 (1989). As cinzas foram queimadas em estufa a uma temperatura de 950°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 15 min. Os valores de perda ao fogo foram obtidos pela diferença obtida de massa da amostra seca a 110°C e 950°C dividida pela massa seca a 110°C. A compactidade foi determinada pelo ensaio de demanda d'água (DE LARRARD, 1999; SILVA,

2004), onde o objetivo é obter uma pasta compactada ao máximo através da adição progressiva de água em um misturador até alcançar o estado capilar, com formação de uma pasta homogênea e ausência de umidade na cuba do equipamento.

A difração de raios X foi adotada para investigar a presença de material amorfo e identificar as fases cristalinas nas cinzas do bagaço coletadas e produzidas neste trabalho. Os ensaios foram realizados pelo método do pó, em difratômetro Bruker D8 Focus do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ com tubo de Cu-K α (40 kV/40mA), coleta entre 10° e 60° (2 θ), velocidade do goniômetro de 0,03°/passo e tempo de contagem de 1 s por passo.

O índice de atividade pozolânica foi calculado pela relação entre as resistências médias à compressão, aos 28 dias, de corpos de prova de argamassa com cinza e de argamassa composta apenas por cimento, areia e água (NBR 5752, 1992). Relações mássicas entre areia-cimento e água-cimento equivalentes a 3,00 e 0,52, respectivamente, foram empregadas em todas as argamassas. Ao final do período de cura das argamassas, os corpos de prova (quatro por mistura) foram submetidos à ruptura em prensa servo-controlada Shimadzu UH-1000kNI do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ, com velocidade de ensaio de 0,3mm/min.

Ensaio de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho foram realizados para investigar a presença de sacarose nas cinzas estudadas, utilizando-se o Espectrômetro Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR), IRAffinity-1 Shimadzu (Figura 3.9) do Laboratório de Química da UENF, operando na região 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4cm⁻². As amostras foram analisadas, utilizando-se a técnica de pastilhas KBr. Essa técnica consiste em preparar uma mistura com 0,5 a 1 mg com brometo de potássio, um sal puro. A mistura foi triturada e prensada com o objetivo de formar uma pastilha translúcida. O brometo de potássio (KBr) não absorve radiação infravermelha, portanto as linhas espectrais obtidas serão, apenas, do material ensaiado. A sacarose utilizada como padrão no ensaio de espectroscopia no infravermelho foi fabricada pela Usina Coagro (Figura 3.10), que é a unidade industrial de onde foi coletada a CBCA-1.



Figura 3.9 - Espectrômetro IRAffinity-1 com acessório ATR do Laboratório de Química da UENF utilizado para os ensaios de espectroscopia no infravermelho.



Figura 3.10 - Açúcar cristal comercializado pela Usina Coagro.

Foram procedidos ensaios para medição do pH por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão das cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5 através da relação em volume de 1:25 entre cinza e água. O método adotado para esse teste foi adaptado do procedimento da Embrapa (1997), aplicado à análise de solos. O equipamento utilizado, ilustrado na Figura 3.11, é da marca Analyser Comércio e Indústria Ltda, modelo pH 300 e número de série 7513/10. As amostras foram agitadas com bastão de vidro individual por 3

minutos e colocadas em repouso por um período de 1 hora. A seguir, os eletrodos foram mergulhados em cada suspensão homogeneizada e as leituras de pH foram realizadas. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de 29°C.



Figura 3.11 - Aparatos utilizados para medição do pH das cinzas.

3.2.2. Tempos de pega por penetração mecânica

O ensaio de penetração mecânica foi realizado com o aparelho de Vicat, em método prescrito pela NBR NM 65 (2003) para obtenção dos tempos de início e fim de pega de pastas. Segundo definição da NBR NM 43 (2003), pasta de consistência normal é a pasta na qual a sonda de Tetmajer penetra uma distância de 6 ± 1 mm da placa base após 30 segundos do instante em que foi solta. A sonda de Tetmajer, Figura 3.12, é parte integrante do aparelho de Vicat e é empregada, exclusivamente, na determinação da consistência normal da pasta de cimento.



Figura 3.12 - Penetração da sonda Tetmajer durante o ensaio de consistência normal.

Os ensaios de pastas de consistência normal foram realizados em câmara com temperatura de $21 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar superior a 90%. Após a determinação da pasta de consistência normal utilizando o aparelho de Vicat, foram determinados os tempos de início e fim de pega. O tempo de início de pega, segundo a norma NBR NM 65 (2003), em condições de ensaio normalizadas, é o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta de consistência normal até uma distância de 4 ± 1 mm da placa base. A mesma norma define o tempo de fim de pega como o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na parte superior da pasta. A Figura 3.13 ilustra o equipamento para ensaio de tempo de pega pela metodologia clássica de Vicat.



Figura 3.13 - Penetração da agulha de Vicat durante o ensaio de pega.

A Tabela 3.5 apresenta a composição das pastas de consistência normal de referência e das diferentes cinzas do bagaço com teores de substituição de cimento por CBCA de 10, 20 e 30%, em massa. A pasta de referência foi denominada PV-REF e as pastas com cinza designadas de PV-CBCA-XY%, onde X indica o tipo de cinza ($X = 1, 2, \dots, 6$) e Y indica o teor de cinza utilizado ($Y = 10, 20$ ou 30%). Os resultados dos ensaios de consistência normal definiram a relação água-material cimentício das pastas.

Tabela 3.5 - Composição das pastas de consistência normal segundo a NBR NM 43 (2003).

PASTAS	Consumo de Cimento (kg/m ³)	Consumo de CBCA (kg/m ³)	Relação água-material cimentício
PV-REF	1360		0,42
PV-CBCA-1 10%	1441	107	0,32
PV-CBCA-1 20%	1344	224	0,30
PV-CBCA-1 30%	1143	326	0,33
PV-CBCA-2 10%	1435	117	0,32
PV-CBCA-2 20%	1313	242	0,31
PV-CBCA-2 30%	1114	352	0,34
PV-CBCA-3 10%	1461	114	0,31
PV-CBCA-3 20%	1318	231	0,31
PV-CBCA-3 30%	1171	352	0,31
PV-CBCA-4 10%	1428	133	0,32
PV-CBCA-4 20%	1260	264	0,33
PV-CBCA-4 30%	1129	406	0,32
PV-CBCA-5 10%	1431	127	0,32
PV-CBCA-5 20%	1266	253	0,33
PV-CBCA-5 30%	1119	383	0,33
PV-CBCA-6 10%	1452	132	0,31
PV-CBCA-6 20%	1263	259	0,33
PV-CBCA-6 30%	1115	392	0,33

3.2.3. Ensaios de variação da velocidade ultrassônica

A fim de avaliar a influência da substituição de cimento pelas cinzas do bagaço na hidratação, foram realizados ensaios de variação da velocidade ultrassônica. Com isso, uma correlação entre metodologias distintas, como penetração mecânica, que é a técnica mais utilizada, e variação da velocidade do som foi estabelecida. Como as velocidades de ondas ultrassônicas, significativamente, variam com as mudanças das propriedades das misturas durante a passagem do estado líquido para sólido, foi utilizado o equipamento

medidor de pulso ultrassônico portátil “Pundit Lab”, Proceq do LECIV/UENF, ilustrado na Figura 3.14, para o monitoramento das pastas desde a adição de água até a fase inicial de endurecimento.



Figura 3.14 - Medidor de pulso ultrassônico do LECIV/UENF.

A Figura 3.15 mostra o aparato montado para a realização dos ensaios de variação de velocidade ultrassônica. As pastas foram moldadas em uma caixa cúbica em acrílico com 10 cm de aresta e com tampa (Figura 3.16). O aparelho foi configurado com uma frequência de 54 kHz e largura de pulso de 9,3 μ s. A temperatura da sala foi mantida em 23°C.



Figura 3.15 - Aparato utilizado nos ensaios de variação de velocidade ultrassônica.

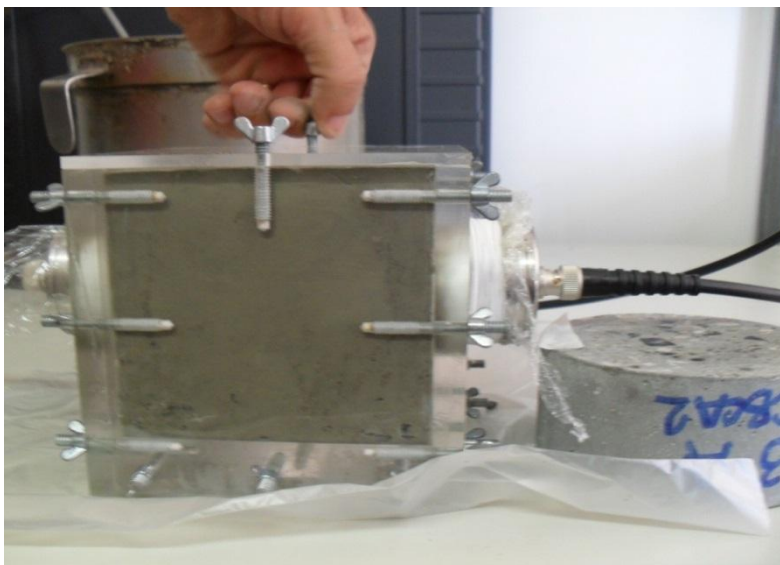


Figura 3.16 - Caixa acrílica cúbica e transdutores.

O aparelho emite pulsos ultrassônicos na frequência configurada e através dos transdutores acoplados à amostra. Na montagem do ensaio, os transdutores são untados com gel de acoplamento, envolvidos com um filme plástico e mantidos em contato com amostra através de furos na parte central de duas faces laterais opostas da caixa em acrílico, como pode ser observado na Figura 3.16.

Antes do início dos ensaios, foram realizados testes de validação do equipamento de medição da velocidade de ultrassom, com duração de 15 minutos por amostra, para medições da velocidade do som na água, no ar e na pasta de referência. Na Figura 3.17, são apresentados os valores iniciais da velocidade ultrassônica, que ficaram dentro do esperado, sendo 348 m/s para velocidade de ultrassom no ar e de 1500 m/s para velocidade na água. O valor inicial para a pasta de referência foi de 883 m/s. Esse valor é intermediário entre os verificados por Smith *et al.* (2002) e Trtnik *et al.* (2008), que foram equivalentes a 1500 m/s e 300 m/s, respectivamente. Essa variação no valor inicial pode ser atribuída ao teor de ar aprisionado na mistura (TRTNIK *et al.*, 2008; KHOKHAR *et al.*, 2009) que varia para cada dosagem estudada.

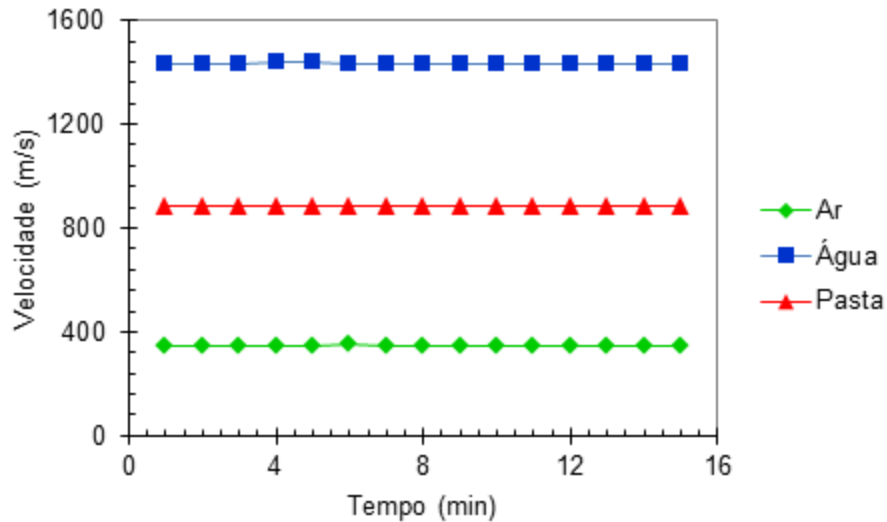


Figura 3.17 - Validação do equipamento de medição da velocidade de ultrassom.

Após os testes de validação, foram procedidas medições completas (até o início da fase de endurecimento da pasta) de uma pasta com relação a/c igual a 0,45 (P-REF), sendo realizados três ensaios com a mesma configuração do equipamento adotada nos testes de validação. Os resultados mostrados na Figura 3.18 indicaram uma boa repetibilidade, com pequena diferença na variação da velocidade ultrassônica entre as três amostras analisadas.

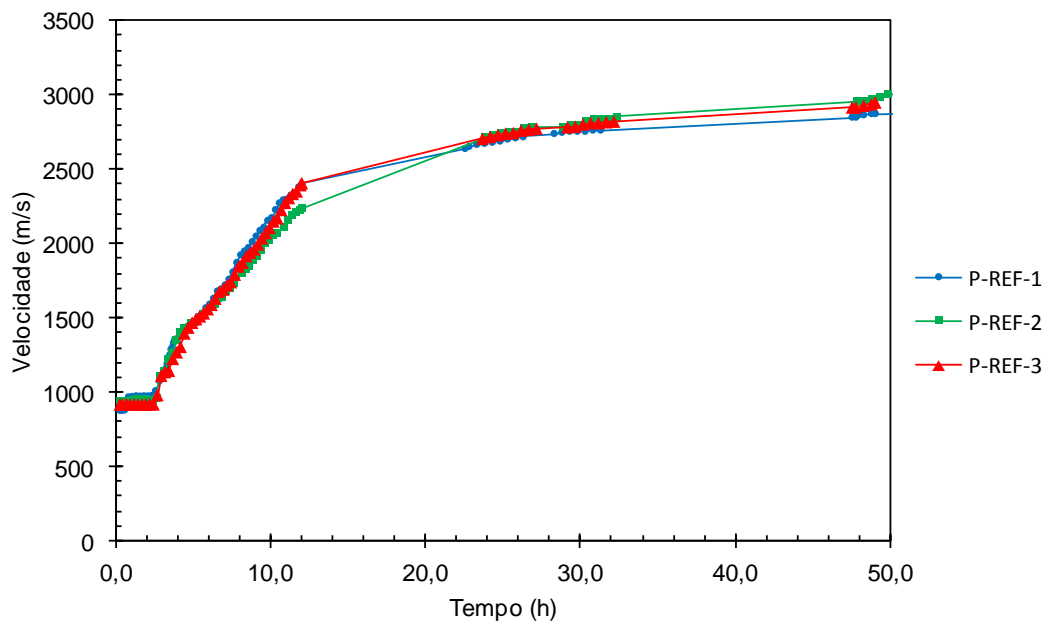


Figura 3.18 - Réplicas da variação da velocidade ultrassônica da pasta de referência.

Os resultados obtidos nos ensaios de velocidade ultrassônica estão de acordo com as diferentes fases da teoria da hidratação do cimento, com a transição de uma suspensão viscosa em material sólido poroso. Lee *et al.* (2004) sugerem um modelo esquemático, indicado na Figura 3.19, para representar a evolução típica da velocidade ultrassônica em argamassas e concretos nas fases iniciais de hidratação. O modelo foi dividido em três fases. Na Fase 1, o pulso ultrassônico propaga-se através de uma solução aquosa viscosa onde são formados os primeiros hidratos. No momento em que a formação de produtos hidratados é suficiente para a elevação da velocidade ultrassônica, inicia-se a Fase 2. A propagação das ondas de ultrassom aumenta com a transição de meio líquido para sólido e, na Fase 2, a velocidade ultrassônica atinge valores próximos do máximo quando as partículas de cimento estão mais unidas. Na Fase 3, há um desenvolvimento lento da velocidade ultrassônica com a redução da taxa de hidratação, restando uma quantidade menor de cimento a ser hidratada. Neste estudo, foi adotado um modelo idêntico para determinação dos tempos de início e fim de pega. Na Figura 3.19, os pontos de transição das fases, denominados A e B, são determinados através do cruzamento de três linhas retas tangentes à curva. Os pontos A e B obtidos representam as mudanças na microestrutura das misturas e correspondem aos tempos t_A e t_B respectivamente.

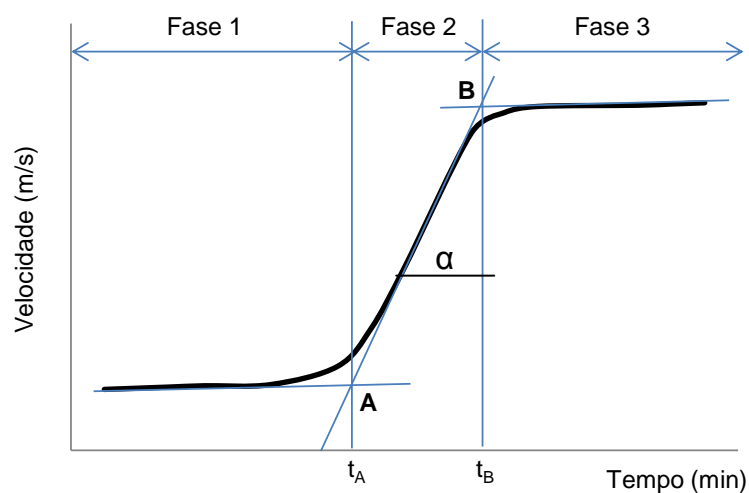


Figura 3.19 - Representação esquemática da evolução típica da velocidade ultrassônica (LEE *et al.*, 2004).

O parâmetro α avaliado nas curvas de variação de velocidade ultrassônica foi obtido pela Equação 3. O parâmetro α indica o maior ganho de velocidade ultrassônica entre os tempos t_A e t_B , ou seja, quanto maior o ângulo α mais rapidamente ocorre a hidratação da pasta ou concreto.

$$\text{tg } \alpha = (V_B - V_A)/(t_B - t_A) \quad \text{Equação 2}$$

Nesta fase do trabalho, foram selecionadas, apenas, três cinzas do bagaço para o prosseguimento dos ensaios em função dos resultados de caracterização das cinzas e, principalmente, dos tempos de início e fim de pega. Observou-se, nesse caso, que várias cinzas apresentavam comportamento similar nos ensaios descritos anteriormente. Além disso, as cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5 representaram, de forma consistente, o universo das seis cinzas estudadas inicialmente, ou seja, uma cinza com alto teor de carbono, outra produzida com queima controlada e outra com reduzido teor de carbono.

Para os ensaios de variação de velocidade ultrassônica, as dosagens das pastas foram determinadas com substituições de 10, 20 e 30% da massa do cimento por volumes equivalentes de cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5. Observa-se que a relação água-material cimentício (a/mc) permanece constante para todas as misturas apresentadas na Tabela 3.6. A pasta de referência foi denominada P-REF e as pastas com cinza designadas de P-CBCA-XY%, onde X indica o tipo de cinza ($X = 1, 2$ ou 5) e Y indica o teor de cinza utilizado ($Y = 10, 20$ ou 30%).

Tabela 3.6 - Dosagens das pastas para ensaios de ultrassom.

PASTAS	Consumo de cimento (kg/m ³)	Consumo de CBCA (kg/m ³)	Relação água-cimento	Relação água-material cimentício
P-REF	1306		0,45	0,45
P-CBCA-1 10%	1199	89	0,48	0,45
P-CBCA-1 20%	1088	181	0,52	0,45
P-CBCA-1 30%	972	277	0,58	0,45
P-CBCA-2 10%	1194	98	0,49	0,45
P-CBCA-2 20%	1079	199	0,53	0,45
P-CBCA-2 30%	959	303	0,59	0,45
P-CBCA-5 10%	1190	106	0,49	0,45
P-CBCA-5 20%	1071	214	0,54	0,45
P-CBCA-5 30%	948	324	0,60	0,45

Além dos ensaios com pastas, ensaios de variação de velocidade do som foram realizados para um concreto de referência e concretos com as cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5. O objetivo, nesse caso, foi avaliar a diferença entre os tempos t_A e t_B e determinar α em pastas e concretos confeccionados com os mesmos materiais cimentícios. O concreto de referência, designado C-REF, foi dosado com auxílio do programa computacional Betonlab pro 2, conforme detalhado em Cordeiro (2006) e Barroso (2011). A partir da mistura de referência, foram dosados três novos concretos com a substituição de 20% de massa do cimento Portland por volumes equivalentes de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5, conforme indica a Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Composição dos concretos.

Material (kg/m³)	C-REF	C-CBCA1 20%	C-CBCA2 20%	C-CBCA5 20%
Cimento	387,4	309,9	309,9	309,9
Cinza	-	51,57	57,07	61,84
Água	229,3	229,4	229,3	229,3
Agregado miúdo	779,2	779,3	779,2	779,2
Agregado graúdo	893,7	893,8	893,7	893,7
Superplastificante	0,30	0,18	0,30	0,30

3.2.4. Teor de ar aprisionado

Altos teores de ar aprisionado podem tornar as partículas de cimento hidrofóbicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008), o que causará um retardamento excessivo na hidratação do cimento e, conseqüentemente, os tempos de início e fim de pega também serão influenciados. Com o objetivo de investigar a quantidade de ar aprisionado nos concretos após o adensamento, foram realizados ensaios para medir o teor de ar aprisionado nos concretos CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5 dosados nesta pesquisa com as mesmas composições dos concretos indicados na Tabela 3.7.

A obtenção do teor de ar dos concretos foi realizada de acordo com a norma NBR NM 47 (2002). A norma estabelece o método para determinação do teor de ar em misturas no estado fresco a partir da mudança de volume do concreto devido a uma mudança na pressão. Os aparelhos comerciais utilizados para esse ensaio têm o princípio operacional baseado na lei de Boyle, através da relação entre o volume de ar e a pressão aplicada, numa temperatura constante. Durante o ensaio, observa-se a diminuição de volume da amostra de concreto adensado quando submetida a uma pressão conhecida. Sobre o concreto, uma coluna d'água se desloca após a perda de volume. A variação do nível da água é determinada através de um tubo com escala. A leitura da pressão no manômetro determina o teor de ar. A quantidade de ar pode ser expressa em porcentagem do volume do concreto (NBR NM 47,2002). A Figura 3.20 ilustra o equipamento de ar incorporado do LECIV/UENF.



Figura 3.20 - Medidor de ar aprisionado do LECIV/UENF.

3.2.5. Hidratação por calorimetria isotérmica

A técnica de calorimetria de condução isotérmica foi utilizada para caracterizar o comportamento de pastas de cimento e permitir avaliar, comparativamente, o desempenho das mesmas em função das reações químicas que se sucedem na consolidação e desenvolvimento da hidratação.

O ensaio de calorimetria consiste na medida do calor envolvido nas reações químicas que, neste trabalho, são de hidratação das pastas. Esse calor foi medido durante as primeiras 72 horas após a confecção das pastas. As medidas foram realizadas em sistema fechado de forma a não permitir trocas de calor com meio externo.

Empregou-se um calorímetro de condução isotérmico da marca TA Instruments, modelo Thermometric TAM AIR, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), mostrado na Figura 3.21. Para realização dos ensaios, foram preparadas pastas com relação água/material seco 0,45. As misturas foram realizadas em béquer, com auxílio de um agitador mecânico marca Ika, modelo RW20 digital, por tempo total de três minutos, sendo um minuto de agitação à baixa rotação (em torno de 500 rpm) com pulverização simultânea do cimento sobre a água de mistura e, em seguida, dois minutos de agitação com rotação mais elevada (em torno de 1000 rpm). As cinzas

estudadas foram as adotadas nos ensaios de variação de velocidade ultrassônica, sendo a pasta de referência denominada P-REF e as pastas com cinza designadas de P-CBCA-X Y%, onde X indica o tipo de cinza (X = 1, 2 ou 5) e Y indica o teor de cinza utilizado (Y = 10, ou 30%) como pode ser observado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Dosagens das pastas para ensaios de calorimetria.

PASTAS	Consumo de cimento (kg/m ³)	Consumo de CBCA (kg/m ³)	Relação água-cimento	Relação água-material cimentício
P-REF	1306		0,45	0,45
P-CBCA-1 10%	1199	89	0,48	0,45
P-CBCA-1 30%	972	277	0,58	0,45
P-CBCA-2 10%	1104	98	0,49	0,45
P-CBCA-2 30%	959	303	0,59	0,45
P-CBCA-5 10%	1190	106	0,49	0,45
P-CBCA-5 30%	948	324	0,60	0,45



Figura 3.21 - Calorímetro de condução isotérmico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

4.RESULTADOS

4.1. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

4.1.1. Composição química, perda ao fogo e pH

As distintas composições químicas, valores de perda ao fogo e pH das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar selecionadas para este estudo estão apresentadas na Tabela 4.1. As cinzas CBCA-2, CBCA-4, CBCA-5 e CBCA-6 apresentaram valores de perda ao fogo inferiores ao máximo recomendado pela NBR 12653 (1992) para materiais pozolânicos (6%). Por outro lado, as cinzas CBCA-1 e CBCA-3 apresentaram altos valores de perda ao fogo, indicando a presença excessiva de carbono residual nessas cinzas. A cinza CBCA-2 (produto da requeima da CBCA-1) apresentou baixo teor de carbono e maior percentual de SiO_2 , comparando-se com a cinza CBCA-1. Para a cinza CBCA-3, foram obtidos valores intermediários entre os resultados das cinzas CBCA-1 e CBCA-2, como esperado. Também em atendimento à NBR 12653 (1992), todas as cinzas apresentaram a soma de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 maior que 75%, com exceção da CBCA-1, que apresentou 72%. Ainda em relação às exigências químicas, as seis cinzas estudadas atenderam à NBR 12653 (1992) obtendo valores inferiores a 5% de SO_3 . Um valor neutro de pH igual a 7,1 foi obtido para cinza CBCA-2. A cinza CBCA-1 alcançou um valor menor, mas também próximo a um material neutro. Assim como para outros parâmetros estudados, a cinza CBCA-3 obteve um valor de pH intermediário aos valores das cinzas CBCA-1 e CBCA-2. Para as cinzas CBCA-4, CBCA-5, foram obtidos valores com caráter básico e a CBCA-6 um valor ainda maior, provavelmente em função da maior quantidade relativa de CaO e K_2O .

Tabela 4.1 - Composição química (percentual em massa), perda ao fogo das diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Composto	CBCA-1	CBCA-2	CBCA-3	CBCA-4	CBCA-5	CBCA-6
SiO ₂	53,3	69,6	61,4	75,0	78,3	72,4
Al ₂ O ₃	13,9	15,7	14,8	11,9	8,6	1,5
Fe ₂ O ₃	4,4	5,7	5,1	3,9	3,6	3,8
CaO	1,5	1,3	1,4	1,0	2,2	6,2
K ₂ O	2,4	2,2	2,3	3,3	3,5	11,3
SO ₃	1,6	1,6	1,6	1,9	-	2,3
P ₂ O ₅	1,3	0,9	1,1	0,6	1,1	0,8
TiO ₂	0,8	0,9	0,8	0,5	0,5	0,2
Perda ao fogo	20,9	2,1	11,5	1,9	0,4	1,3
pH	5,7	7,1	6,3	10,3	9,5	12,2

4.1.2. Distribuição granulométrica, massa específica e compactidade

As curvas granulométricas das cinzas estudadas estão apresentadas na Figura 4.1, sendo possível observar que os materiais apresentam composição granulométrica fina, bem graduada, e com valores entre 0,5 e 30 µm e valores de D₅₀ inferiores a 10 µm, como pode ser observado na Tabela 4.2. Os procedimentos de moagem adotados, de acordo com Cordeiro *et al.* (2009c), produziram cinzas com distribuição de partículas similares e granulometrias típicas de cinzas do bagaço pozolânicas. Cabe ressaltar que todas as cinzas atenderam ao item de exigência física na NBR 12653 (1992) de valor máximo de 34% de material retido na peneira 45 µm.

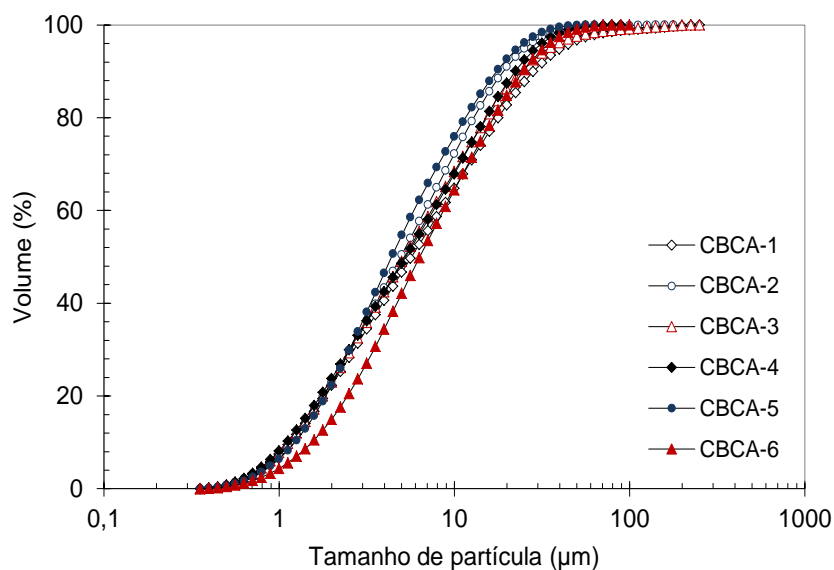


Figura 4.1 - Granulometria das diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

A Tabela 4.2 apresenta, além dos valores de D_{50} , valores de massa específica e compacidade das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar utilizadas neste estudo. Com relação aos valores de massa específica, observou-se que quanto maior foi o valor de perda ao fogo (Tabela 4.1), menor foi a massa específica da cinza. Essa característica está associada à presença de carbono nas cinzas. As cinzas estudadas neste trabalho apresentaram valores típicos de massa específica de cinzas pozolânicas (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos para as cinzas.

Parâmetros	CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4	CBCA5	CBCA6
Massa Específica (kg/m^3)	2.110	2.335	2.220	2.660	2.530	2.600
D_{50} (μm)	4,7	7,4	5,2	5,3	4,4	6,4
Compacidade*	0,6029	0,5221	0,5166	0,5671	0,5322	0,5260

* obtida pelo ensaio de demanda d'água com $k=6,7$ (DE LARRARD, 1999).

4.1.3. Difração de raios X

As Figura 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 mostram os difratogramas de raios X das cinzas CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3, CBCA-4, CBCA-5 e CBCA-6, respectivamente. A sílica apresentada sob a forma de quartzo se deve,

segundo Cordeiro *et al.* (2009b), à presença de areia misturada ao bagaço durante a coleta, mesmo após a lavagem da cana. Ganesan *et al.* (2007) também constataram a presença de fases cristalinas de quartzo e cristobalita em cinzas do bagaço de cana de açúcar com altos teores de sílica.

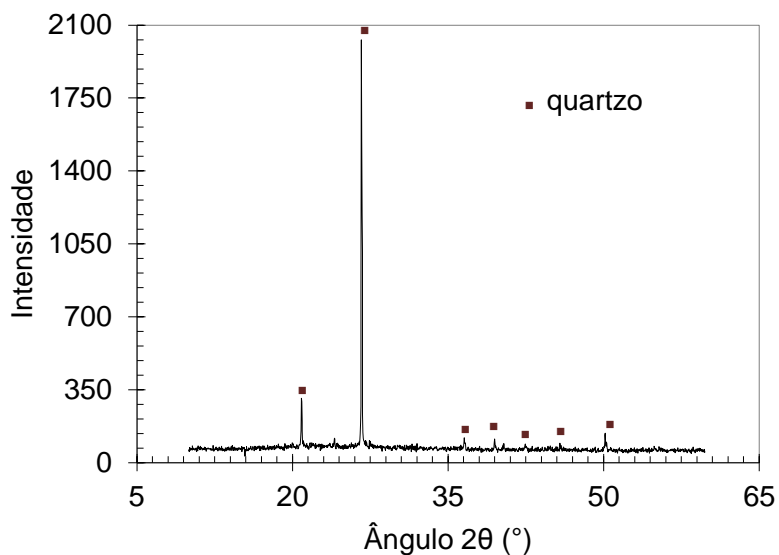


Figura 4.2 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-1.

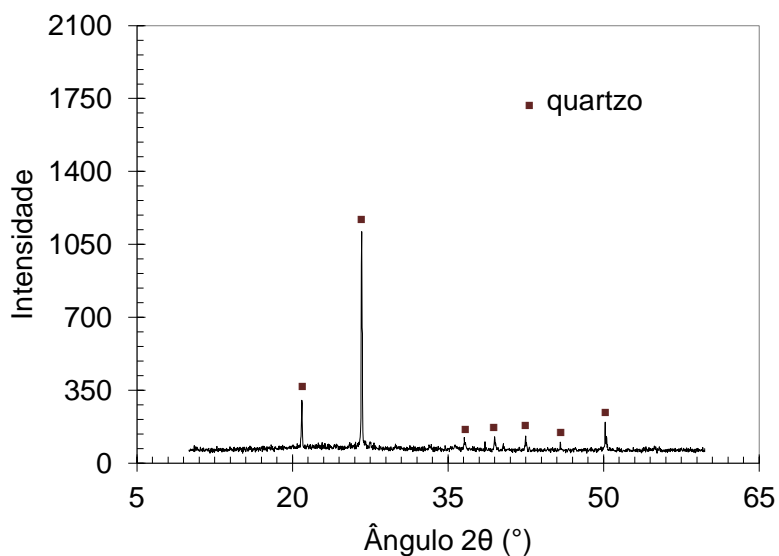


Figura 4.3 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-2.

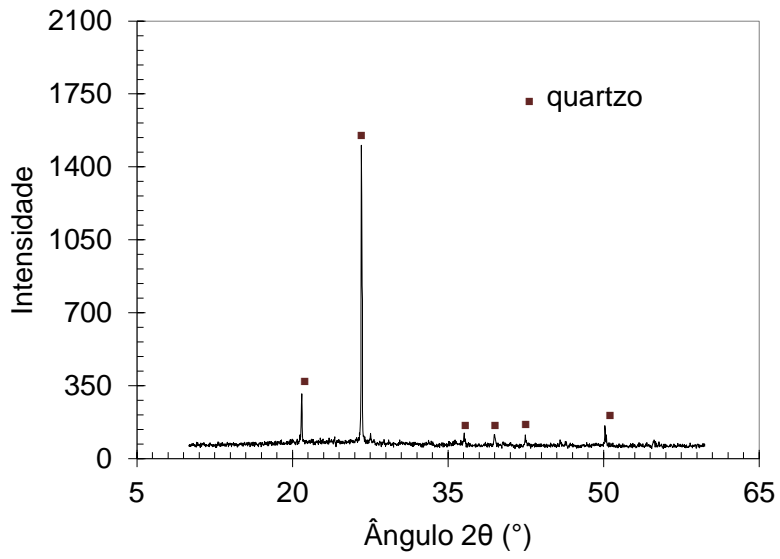


Figura 4.4 - Difratoograma de raios X das cinza CBCA-3.

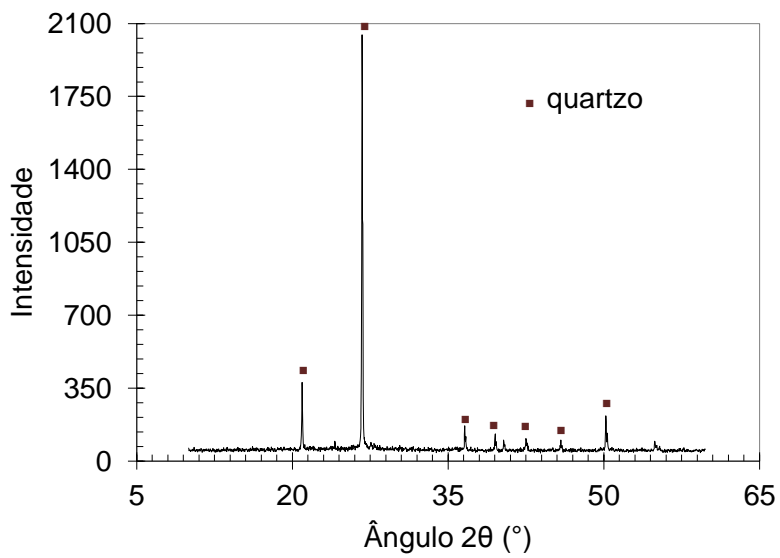


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X das cinza CBCA-4.

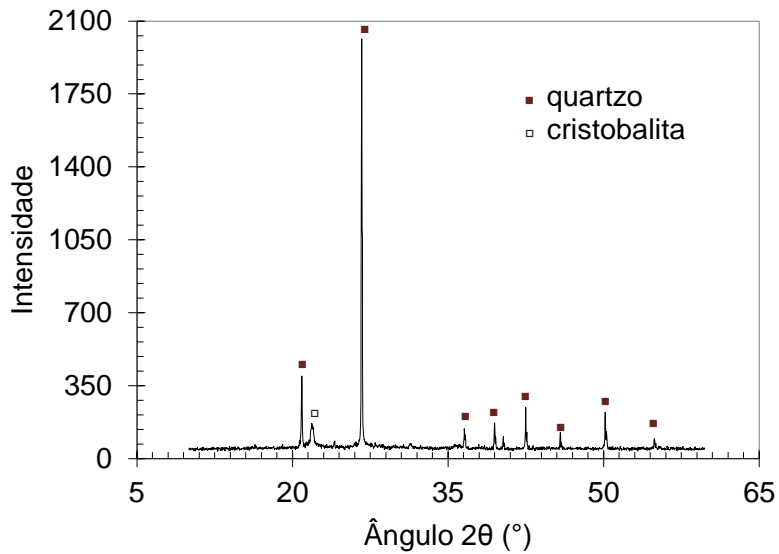


Figura 4.6 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-5.

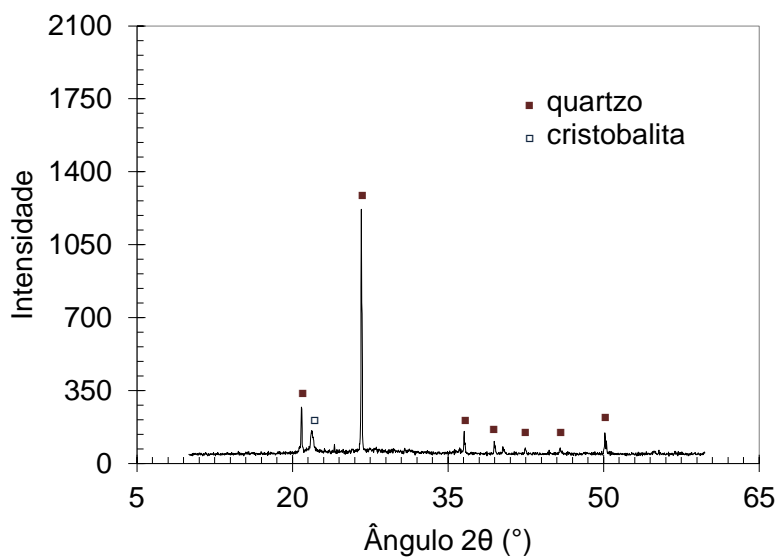


Figura 4.7 - Difratoograma de raios X da cinza CBCA-6.

As cinzas CBCA-1, CBCA-4 e CBCA-5 apresentaram maiores intensidades do pico de quartzo. Além de quartzo, verificou-se a presença de cristobalita nas cinzas CBCA-5 e CBCA-6. A cinza CBCA-3 apresentou valor de intensidade de pico de quartzo intermediário entre as cinzas CBCA-1 e CBCA-2, como esperado.

4.1.4. Atividade pozolânica e compacidade das argamassas

A Figura 4.8 mostra os valores determinados por Cordeiro (2006) e Barroso (2011) através do ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) das cinzas estudadas, conforme NBR 5752 (1992). Como ilustrado no gráfico, o valor de índice mínimo estipulado pela NBR 12653 (1992) para que um material possa ser classificado como pozolana é de 75%. Dentre todas as cinzas estudadas, a única que sofreu tratamento térmico após a coleta foi CBCA-2. E, como esperado, apresentou o maior índice de atividade pozolânica (95%). A cinza CBCA-3, com valor inferior de perda ao fogo e superior de teor de sílica em relação a cinza CBCA-1, alcançou o índice de atividade pozolânica de 94%. As cinzas CBCA-5 e CBCA-6, com baixos valores de perda ao fogo e altos teores de sílica, também alcançaram valores acima do índice mínimo exigido pela norma. As cinzas CBCA-1 e CBCA-4 não alcançaram o valor mínimo. No entanto, os valores de índice dessas duas cinzas ficaram acima de 70%, apesar do elevado teor de carbono (CBCA-1) e da alta cristalinidade (CBCA-4) verificados nos ensaios de caracterização. Essas características desfavoráveis podem ter sido compensadas pelos valores de compacidade alcançados pelas argamassas com as cinzas CBCA-1 e CBCA-4 que, juntamente com a CBCA-5, possibilitaram a confecção das argamassas mais empacotadas, como pode ser observado na Figura 4.9, que mostra os valores de índice de compacidade das diferentes argamassas utilizadas nos ensaios de IAP. A Figura 4.9. mostra, ainda, que todas as argamassas produzidas com CBCA (A-CBCA) apresentaram compacidades maiores que a referência (A-REF).

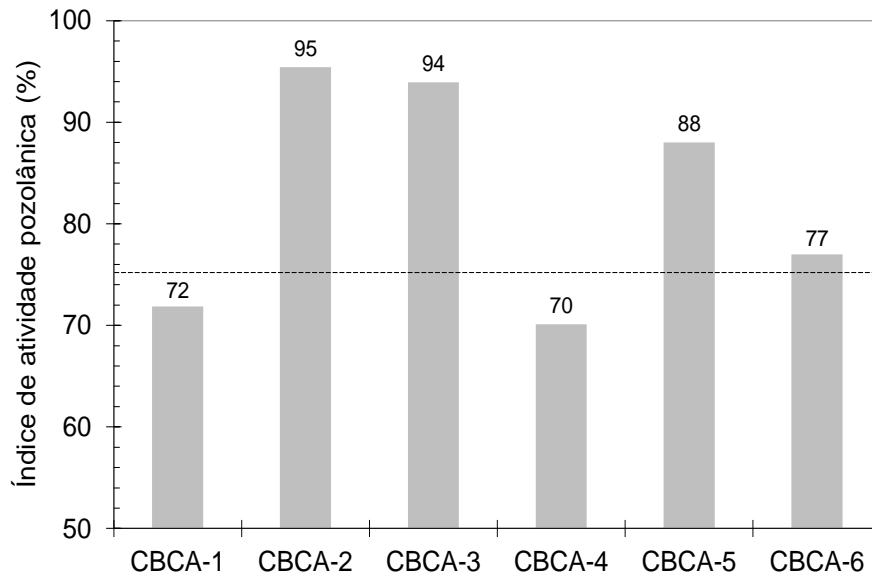


Figura 4.8 - Valores de índice de atividade pozolânica das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar. A linha tracejada indica o valor mínimo de índice estipulado na NBR 12653 (1992).

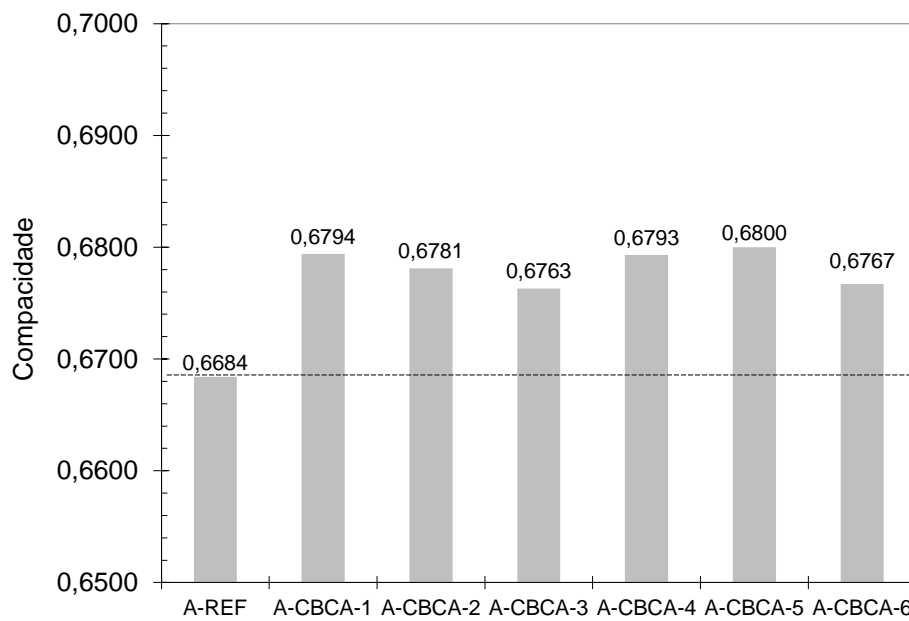


Figura 4.9 - Compacidade das argamassas utilizadas nos ensaios de IAP.

4.1.5. Presença de sacarose por espectroscopia no infravermelho

Para a investigação da presença de sacarose por espectroscopia no infravermelho, foram selecionadas, conforme já destacado no item 3.2.3, as cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5. A Figura 4.10 apresenta os espectros das cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5 comparados com um espectro de uma sacarose produzida pela Usina Coagro. É possível notar, neste caso, que os espectros das cinzas são expressivamente diferentes do espectro da sacarose.

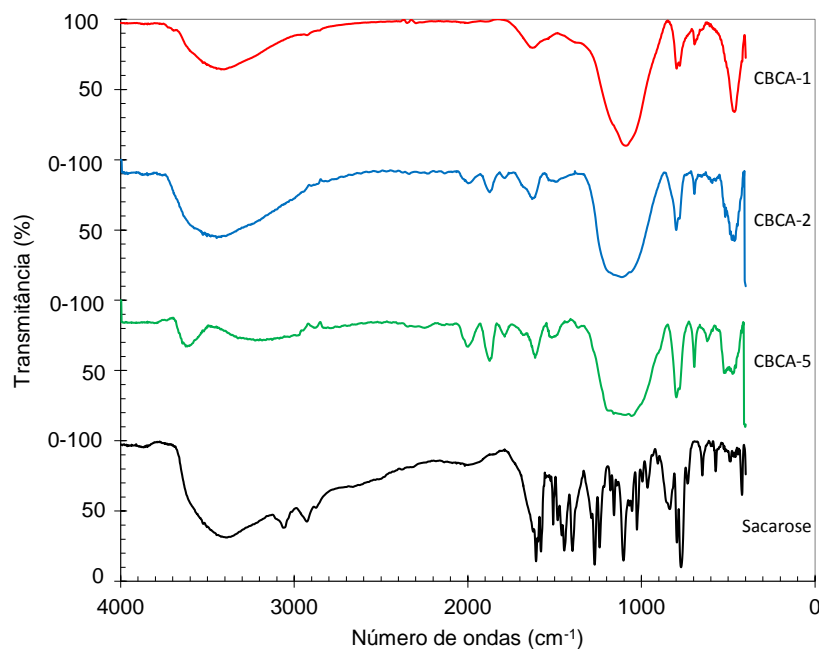


Figura 4.10 - Espectros de infravermelho da sacarose, CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5.

4.2. Tempos de pega por ensaio de penetração mecânica

A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de tempos de início de pega através do aparelho de Vicat. A análise da influência das cinzas nos valores de tempo de início de pega indicou um comportamento diferente para a cinza CBCA-1, sendo observado um expressivo efeito retardador principalmente para a pasta PV-CBCA-1 10% com aumento de 130% em comparação com a pasta de referência. Para as pastas PV-CBCA-1 20% e PV-CBCA-1 30%, os valores de tempo de início de pega aumentaram em 100 e 223% respectivamente do valor da referência. As pastas com CBCA-

3 também obtiveram valores de tempos de início de pega muito superiores ao da pasta de referência.

Um efeito semelhante foi obtido por Singh *et al.* (2000) em pastas com uma cinza do bagaço com teor de SiO₂ igual a 63% e valor de perda ao fogo de 6,9%. Os tempos de início e fim de pega cresceram com o aumento dos teores de cinza. Os autores concluíram que a maior quantidade de água requerida nas pastas com CBCA resultaram em aumentos nos tempos de início e fim de pega. No presente trabalho, entretanto, a adição de diferentes cinzas resultou em menores quantidades de água para a obtenção de pastas de consistência normal, como pode ser visto na Tabela 3.5. A análise dos resultados mostra que o aumento dos tempos de pega está associado ao valor de perda ao fogo das cinzas. Além disso, as pastas com cinzas CBCA-2, CBCA-4, CBCA-5 e CBCA-6 com baixo teor de carbono apresentaram valor médio de tempo de início de pega igual ou inferior ao observado para a referência, embora os resultados da consistência das pastas tenham sido similares aos obtidos para as duas cinzas com alto teor de carbono. Ganesan *et al.* (2007) realizaram ensaios de penetração mecânica e observaram um efeito retardador nas misturas com cinzas do bagaço. Quanto maior o teor de substituição (valores entre 5 e 30%) maior foram os valores obtidos para os tempos de início e fim de pega. Também nesse caso, os resultados de ensaios de consistência normal determinaram maior quantidade de água requerida para as misturas com CBCAs do que a mistura de referência.

Os valores de tempo de fim de pega ilustrados na Figura 4.12 também demonstraram um efeito retardador nas pastas PV-CBCA-1 10%, PV-CBCA-1 20% e PV-CBCA-1 30%. As outras pastas apresentaram valor médio de tempo de fim de pega igual ou inferior ao obtido para a pasta de referência.

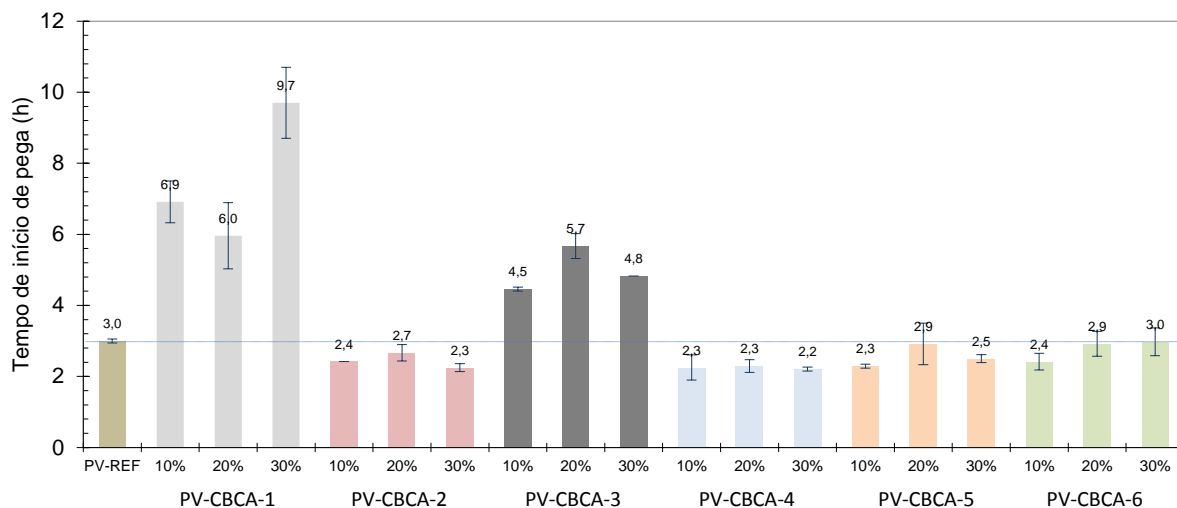


Figura 4.11 - Valores de tempos de início de pega das pastas de consistência normal.

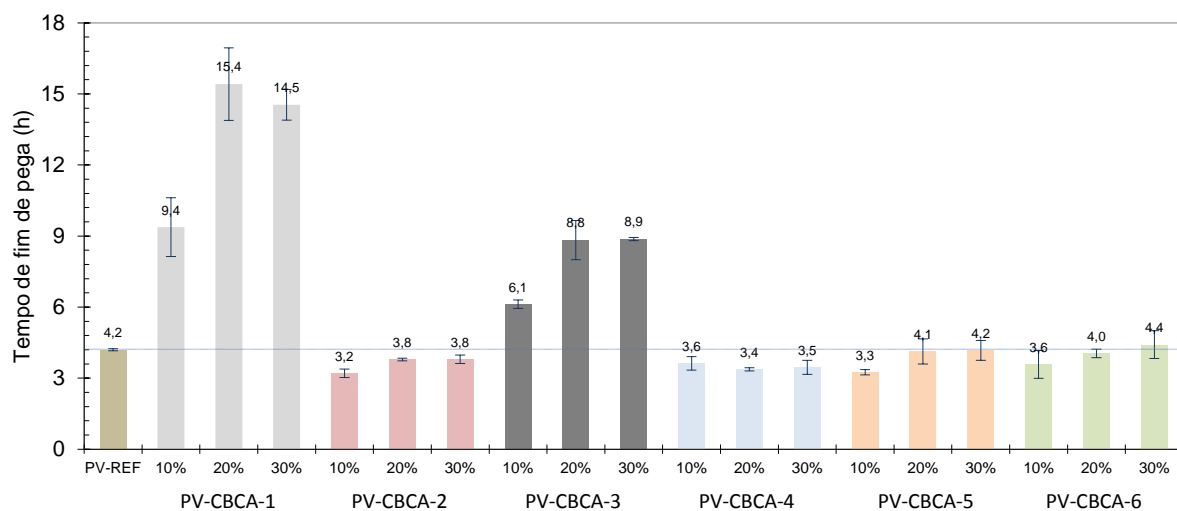


Figura 4.12 - Variações de tempo de fim de pega das pastas de consistência normal.

Os resultados dos ensaios de penetração indicam que as cinzas com baixo teor de carbono não acarretaram alterações expressivas nos tempos de início e fim de pega. Porém, a cinza CBCA-1 com alto valor de perda ao fogo determinou um efeito retardador nas pastas. As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 ilustram relações lineares entre os valores de perda ao fogo das diferentes cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 10%, 20% e 30% das cinzas, respectivamente. Isso comprova a influência do carbono nos tempos de pega. Pádua (2012) utilizou uma cinza com valor de perda ao fogo de 8,19% e obteve um aumento do tempo de início de pega muito expressivo

para uma pasta com 10% de substituição de cimento. O valor medido para a pasta de referência foi de 20 minutos, valor este muito inferior ao valor obtido para a pasta com cinza que alcançou 180 minutos. Cabe ressaltar, ainda, que a cinza utilizada por Singh *et al.* (2000) apresentava perda ao fogo de 6,9%, o que pode ter contribuído com o retardo da pega nas pastas estudadas.

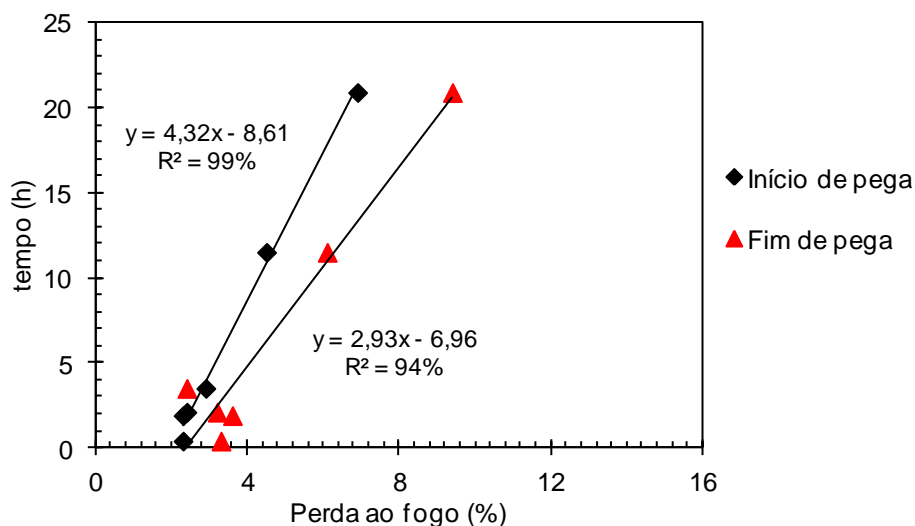


Figura 4.13 - Correlação entre os valores de perda ao fogo das cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 10% das respectivas cinzas.

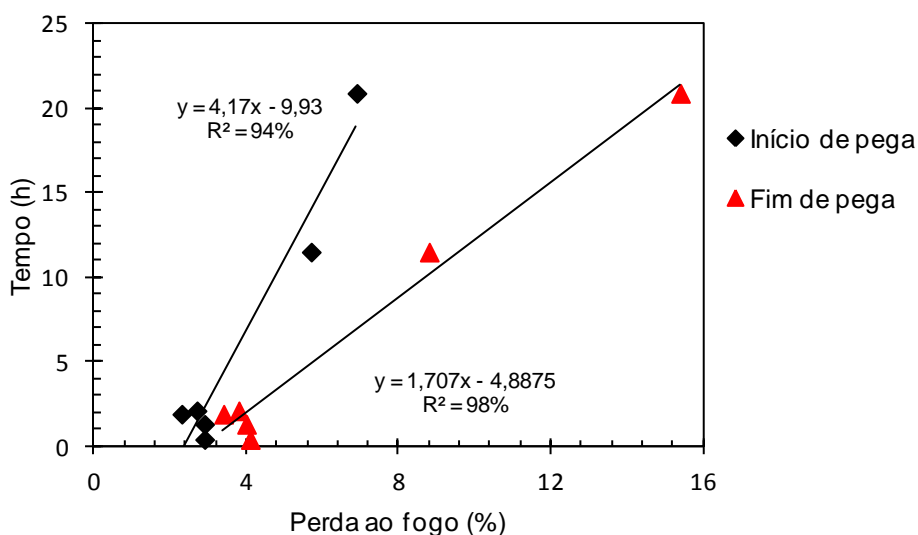


Figura 4.14 - Correlação entre os valores de perda ao fogo das cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 20% das respectivas cinzas.

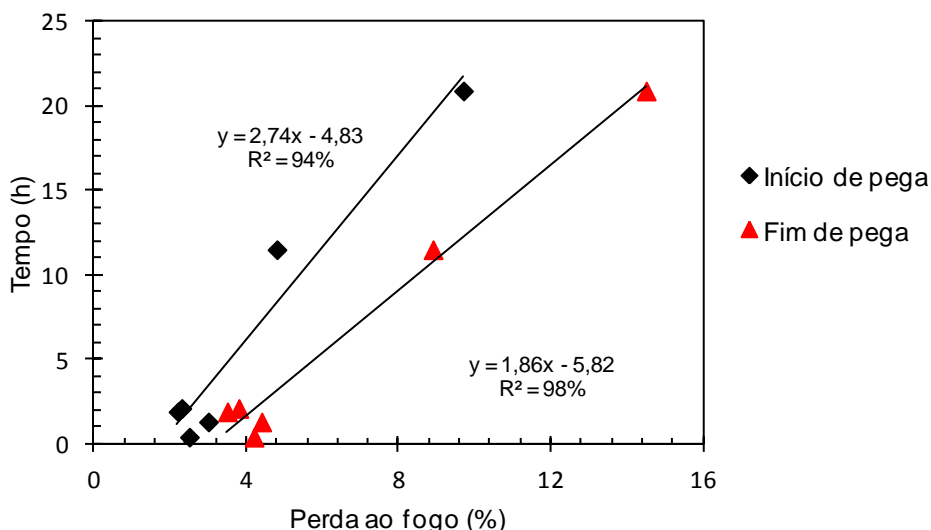


Figura 4.15 - Correlação entre os valores de perda ao fogo das cinzas e os tempos de início e fim de pega das pastas com 30% das respectivas cinzas.

4.3. Variação da velocidade ultrassônica

Geralmente nos ensaios de consistência normal, obtêm-se aumentos da relação água-material cimentício (a/mc), como pode ser observado nas pesquisas realizadas por Ganesan *et al.* (2007), Singh *et al.* (2000) e Pádua (2012). Nesses casos, não foi possível uma análise do efeito isolado das CBCAs sem a consideração da influência do aumento da quantidade de água nas misturas. No presente trabalho, para os ensaios de ultrassom, optou-se por manter a/mc constante como pode ser observado na Tabela 3.6.

Nesta etapa do trabalho, foram selecionadas três cinzas para o prosseguimento dos ensaios em função dos resultados de caracterização das cinzas e, principalmente, dos tempos de início e fim de pega. A justificativa para a seleção das cinzas foi apresentada no item 3.2.3.

A Figura 4.16 apresenta os resultados obtidos dos parâmetros t_A e t_B nos ensaios de variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 10% da massa de cimento por volume equivalente das cinzas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5. Observa-se um expressivo efeito retardador para a amostra P-CBCA-1, cuja pasta apresentou um tempo t_A 3,5 vezes maior que

o tempo t_A da pasta de referência. As outras misturas apresentaram valor médio de t_A próximo ao observado para a referência como mostra a Tabela 4.3.

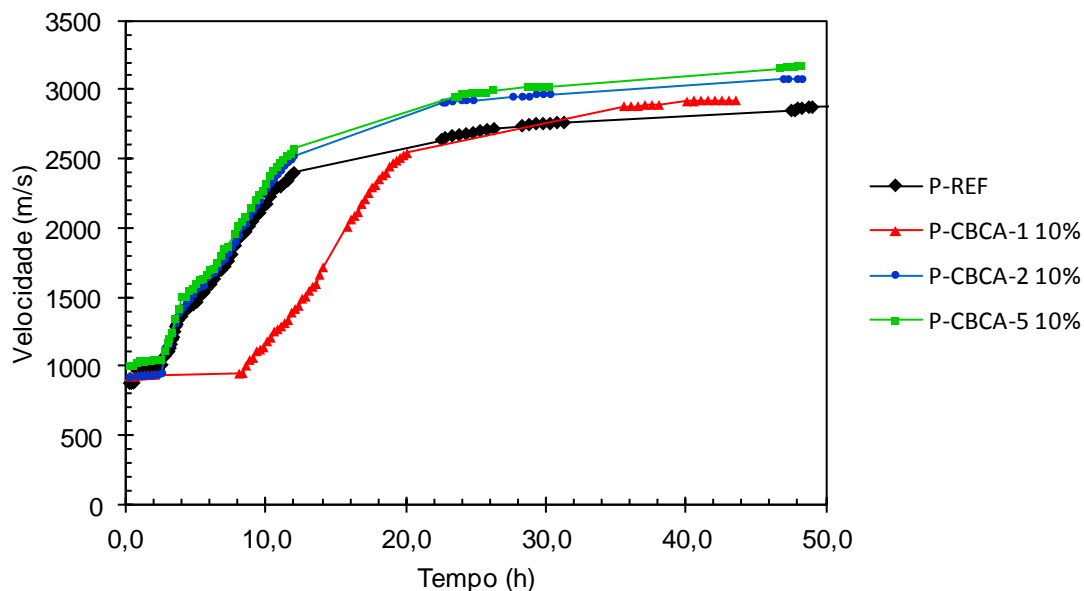


Figura 4.16 - Variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 10% da massa de cimento.

Tabela 4.3 - Parâmetros t_A , t_B e α obtidos a partir dos ensaios de ultrassom de pastas.

Pastas	Parâmetro t_A (h)	Parâmetro t_B (h)	α (°)
P-REF	2,4	12,5	69,0
P-CBCA-1 10%	8,5	21,7	66,1
P-CBCA-2 10%	2,6	13,0	70,3
P-CBCA-5 10%	2,7	12,8	69,2
P-CBCA-1 20%	19,7	29,7	54,9
P-CBCA-2 20%	3,0	14,5	68,7
P-CBCA-5 20%	3,0	13,3	71,7
P-CBCA-1 30%	29,2	37,3	58,2
P-CBCA-2 30%	2,8	15,8	62,4
P-CBCA-5 30%	3,2	16,2	64,3

A variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 20% da massa de cimento por um volume equivalente de cinzas está

apresentada na Figura 4.17. Verifica-se um comportamento similar para as misturas P-CBCA-2 e P-CBCA-5, com valores próximos ao da pasta de referência. A pasta P-CBCA-1, entretanto, apresentou um efeito retardador acentuado, com um aumento do valor de tempo t_A de 700% em relação ao valor da pasta de referência.

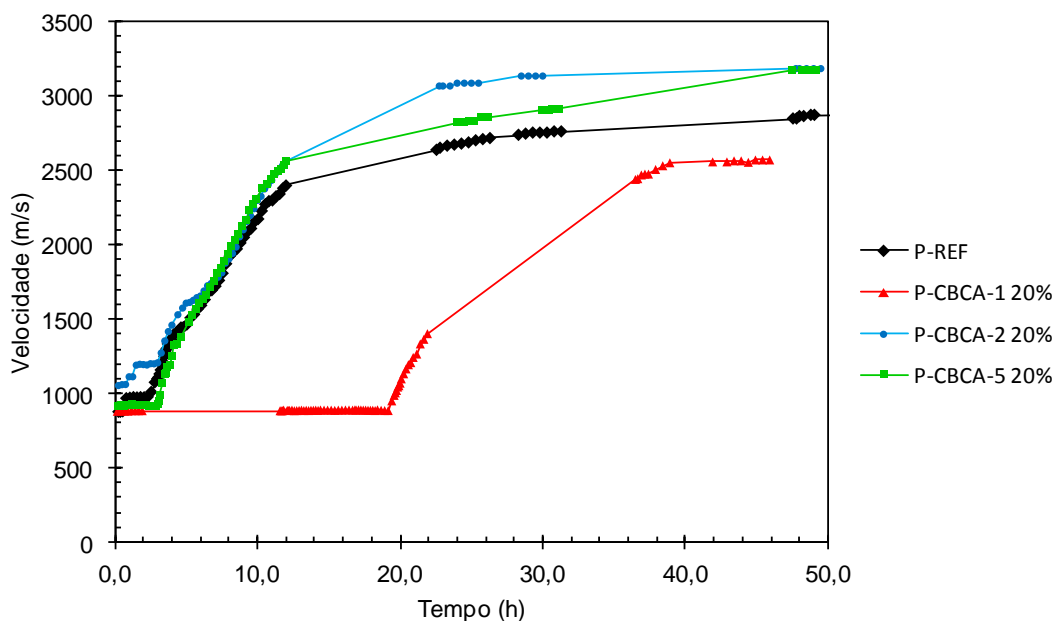


Figura 4.17 - Variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 20% da massa de cimento.

A Figura 4.18 apresenta a variação da velocidade do som nas misturas com substituição de 30% da massa do cimento por um volume equivalente de cinzas. As misturas com substituição de 30% de cimento por cinzas apresentaram comportamento similar às misturas com teores de 10% e 20%; com exceção da pasta P-CBCA-1, que resultou em um efeito retardador ainda maior com tempo t_A alcançando o valor de 29,2 horas.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de tempos de t_A e t_B e a inclinação α obtidos nos ensaios de velocidade ultrassônica. Os parâmetros t_A das misturas com cinzas alcançaram valores próximos do valor da referência com exceção das misturas com cinza CBCA-1, que atingiram valores bem superiores, sendo que quanto maiores os teores de cinza maiores os tempos de t_A . O mesmo comportamento foi observado para os parâmetros t_B nas misturas com teores

de 10% de cinzas. Entretanto, para as misturas com 20% e 30% de teores de cinzas foram obtidos tempos t_B superiores ao da pasta de referência. Em todas as misturas com a cinza CBCA-1, os valores medidos para t_B ficaram, significativamente, superiores ao valor da pasta de referência. Os valores obtidos para o parâmetro α indicam que as misturas com cinzas CBCA-1 tiveram um ganho de velocidade inferior às outras misturas no intervalo de tempo t_A e t_B , indicando que a transição do estado líquido para sólido nas pastas com CBCA-1 ocorreu de maneira mais lenta.

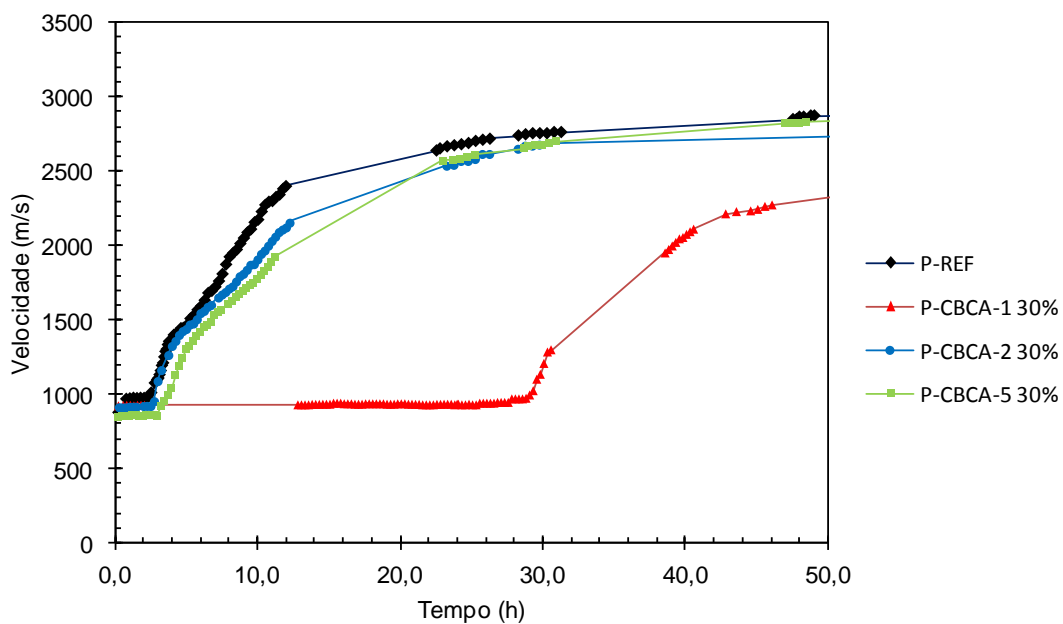


Figura 4.18 - Variação de velocidade ultrassônica para pastas com substituição de 30% da massa de cimento.

O efeito retardador do emprego de uma pozolana também foi observado por Lee *et al.* (2004), que utilizaram cinza volante em argamassas e concretos nos ensaios de variação de velocidade ultrassônica. Misturas com mesma relação água-material cimentício (variando entre 0,27 e 0,50) apresentaram uma evolução mais lenta das curvas de ultrassom com a incorporação da pozolana, com as inclinações α menores comparadas com as inclinações das misturas de referência.

Como mostrado na Figura 4.19, houve boa correlação linear entre os valores de tempos de pega por Vicat e dos parâmetros t_A e t_B dos ensaios de

variação da velocidade ultrassônica, utilizando-se um ajuste linear para a mistura de referência e as pastas com 10% de CBCA.

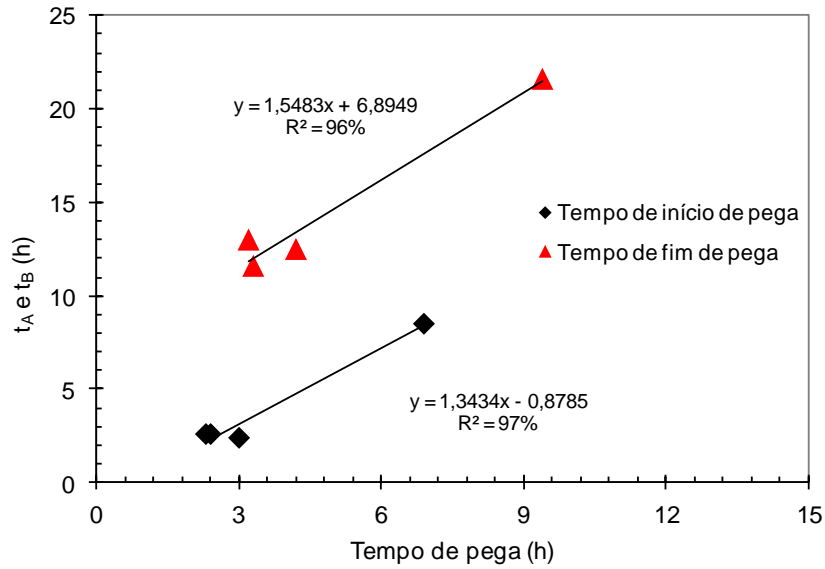


Figura 4.19 - Correlação entre os tempos de início e fim de pega dos ensaios de Vicat e os tempos t_A e t_B dos ensaios de variação de velocidade ultrassônica das pastas com 10% das respectivas cinzas.

O mesmo ocorreu para as pastas com 30% de CBCA, onde o efeito retardador da CBCA-1 foi muito mais expressivo, como pode ser visto no gráfico da Figura 4.20.

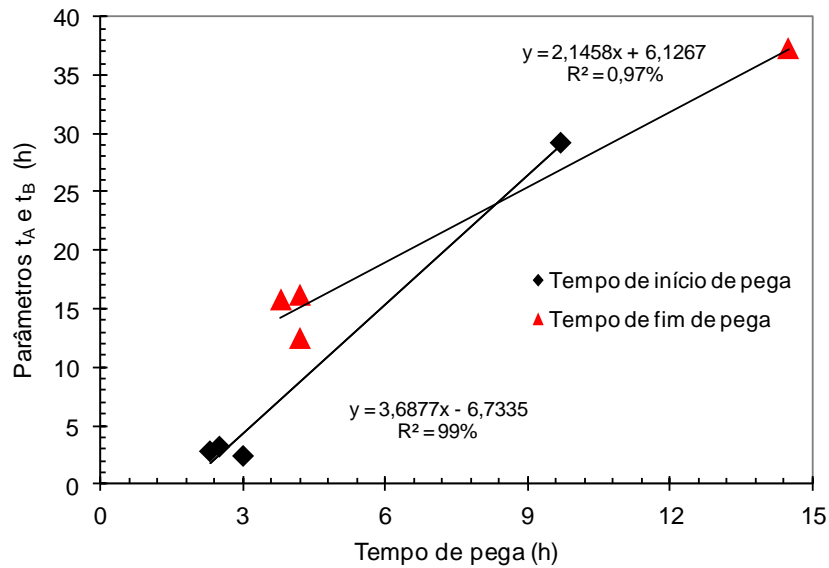


Figura 4.20 - Correlação entre os tempos de início e fim de pega dos ensaios de Vicat e os tempos t_A e t_B dos ensaios de variação de velocidade ultrassônica das pastas com 30% das respectivas cinzas.

No ensaio de variação da velocidade ultrassônica com emprego de 20% de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5 em concretos de 40 MPa de resistência à compressão aos 28 dias, também se observa um efeito retardador para a mistura com cinza CBCA-1. A Figura 4.21 ilustra as medidas de velocidade ultrassônica dos concretos com substituição de 20% do teor de cimento por um volume equivalente de cinzas.

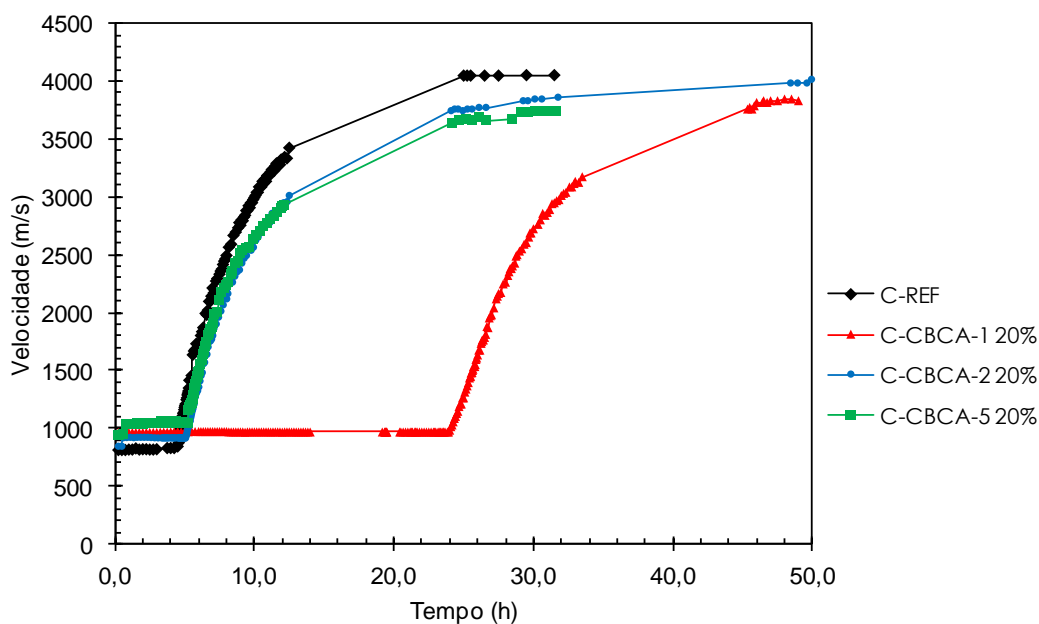


Figura 4.21 - Variação de velocidade ultrassônica dos concretos C-REF, C-CBCA-1 20%, C-CBCA-2 20% e C-CBCA-3 20%.

Um comportamento similar ao observado nos gráficos de medições da variação de velocidade ultrassônica das pastas ocorre para concretos de 40 MPa de resistência à compressão aos 28 dias com substituição de 20% da massa de cimento Portland por volumes equivalentes de cinzas. Para as misturas com CBCA-2 e com CBCA-3, foram obtidos valores de tempos t_A e t_B próximos do valor do concreto de referência. A evolução da velocidade ultrassônica das amostras de concreto foi similar às obtidas para pastas, observando-se suas três fases características: uma fase inicial de dormência com valores constantes de velocidade ultrassônica, uma segunda fase onde o aumento da taxa de hidratação e o ganho expressivo de resistência mecânica do concreto com aumento significativo do valor da velocidade do som e uma terceira fase onde há uma redução na taxa de hidratação e um desenvolvimento lento da velocidade ultrassônica. Tal comportamento foi verificado em diferentes pesquisas conduzidas com variação da velocidade ultrassônica (SMITH *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2004; ROBEYST *et al.*, 2009; TRITNIK *et al.*, 2008).

Os valores obtidos nos ensaios de ultrassom para tempos t_A e t_B para concretos de 40 MPa estão apresentados na Tabela 4.4. Assim como as

pastas, a mistura de concreto com cinza CBCA-1 também alcançou valores muito superiores ao da pasta de referência e parâmetro α inferior à referência.

Tabela 4.4 - Parâmetros t_A , t_B e α obtidos nos ensaios de ultrassom de concretos.

Concretos	Parâmetro t_A (h)	Parâmetro t_B (h)	α (°)
C-REF	4,5	11,7	80,0
C-CBCA-1 20%	24,0	33,3	75,5
C-CBCA-2 20%	5,1	12,5	80,3
C-CBCA-5 20%	5,2	11,8	78,0

Os resultados mostram que as curvas obtidas nos ensaios de concreto têm uma inclinação mais acentuada que as curvas das pastas com 20% de cinzas. Esse comportamento foi confirmado por LEE *et al.* (2004) em estudo com cinza volante. O retardo promovido pela cinza volante também foi observado por Khokhar *et al.*(2009), que utilizaram essa pozolana em teores de 30 e 50% de substituição, em massa, em concretos com resistência à compressão até aos dois dias igual a 10 MPa.

A Figura 4.22 indica uma boa correlação entre os parâmetros t_A e t_B de pastas e concretos nos ensaios de variação da velocidade ultrassônica, utilizando-se um ajuste linear para a mistura de referência e misturas com 20% de CBCA. Foi mostrado que as misturas de pastas e concretos com CBCA-1 20% apresentam um efeito retardador muito expressivo comparado com as misturas de referência e as cinzas CBCA-2 e CBCA-5.

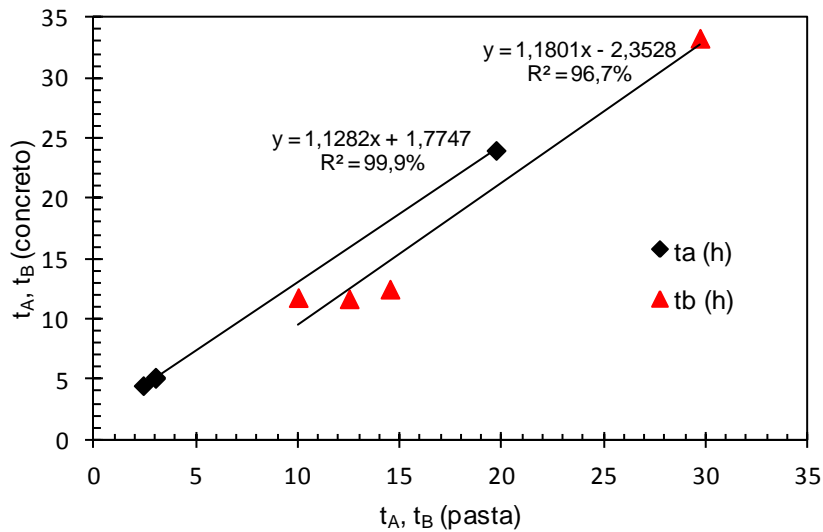


Figura 4.22 - Correlação entre parâmetros t_A e t_B de pastas e concretos.

4.4. Teor de ar aprisionado nos concretos

Como a eventual presença de altos teores de ar aprisionado poderiam provocar um retardamento no desenvolvimento da hidratação dos concretos confeccionados, foram realizados ensaios para medir o teor de ar aprisionado nas referidas misturas. A Figura 4.23 apresenta os resultados de teor de ar aprisionado. Os valores obtidos para as misturas com cinzas ficaram próximos do valor da amostra de referência. O menor valor foi obtido para a mistura C-CBCA-1 20% com 2,9% de teor de ar aprisionado. Esses resultados indicam que a adição de cinzas não causou modificação expressiva nos teores de ar aprisionado das amostras de concreto estudadas quando comparadas com a mistura de referência.

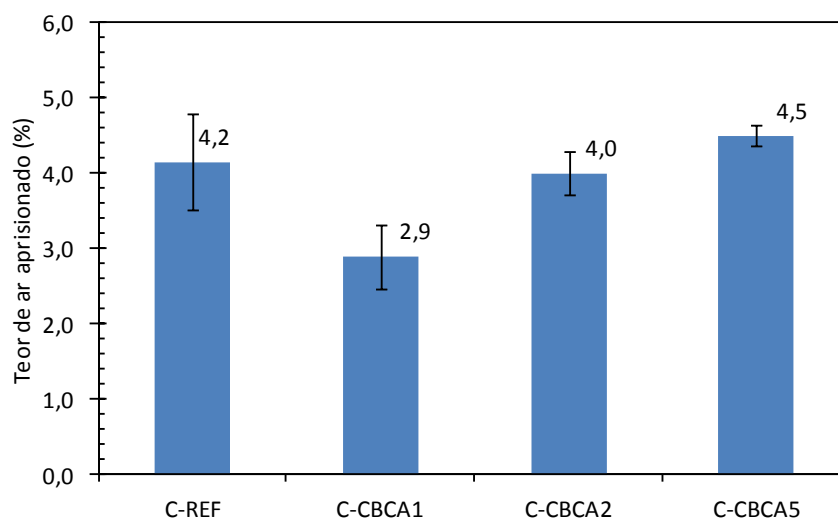


Figura 4.23 - Teor de ar aprisionado para misturas em concreto com substituição de 20% do teor de cimento por volume equivalente de cinzas.

4.5. Hidratação por calorimetria isotérmica

Os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria de condução isotérmica estão apresentados a seguir e foram identificados de acordo com os respectivos intervalos de liberação de calor. Os valores obtidos foram representados por curvas de fluxo de calor e calor acumulado e mostraram que a utilização de cinzas pozzolânicas resultou em alterações significativas nas taxas de liberação de calor e na cinética de hidratação.

Conforme mostrados na Figura 4.24 e na Tabela 4.5, os períodos de dormência da hidratação das pastas de referência, P-CBCA-2 10% e P-CBCA-5 10% tiveram valores entre 34 e 42 minutos. Porém, a pasta P-CBCA-1 10% teve período de indução de 2,4 horas, três vezes maior. Nos estágios de aceleração, a pasta P-CBCA-1 10% também teve uma duração maior, 8 h e 10 min, enquanto a pasta de referência e as pastas P-CBCA-2 10% e P-CBCA-5 10% apresentaram duração do período da aceleração em torno de 5 h e 30 min. Os valores máximos de fluxo de calor nos períodos de aceleração também mantiveram o mesmo comportamento, ocorrendo em um tempo maior para a pasta P-CBCA-1 10%, 12 h e 29 min. As outras pastas com substituição de 10% de massa de cimento atingem a máxima reatividade entre 6 h e 53 min e 7 h e 28 min. As curvas de fluxo de calor das pastas de referência e das cinzas

com teores de 10% de substituição do cimento apresentadas na Figura 4.24 ilustram o retardo da mistura P-CBCA-1 10% em relação às outras pastas.

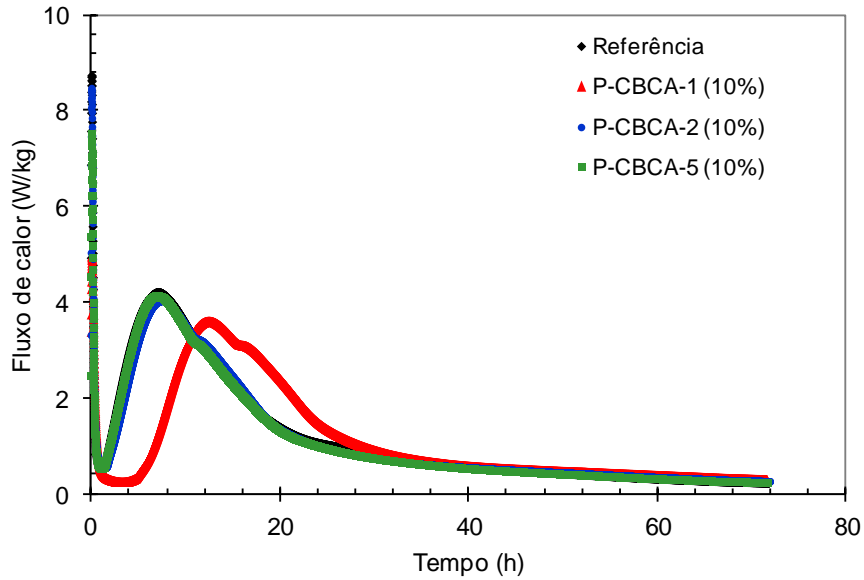


Figura 4.24 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.

Tabela 4.5 - Intervalos de liberação de calor.

Misturas das pastas	Período de indução			Período de aceleração			Período de desaceleração
	Período (h:min)		Duração (h:min)	Período (h:min)		Duração (h:min)	Tempo de início da formação do pico secundário (h:min)
	Início	Fim		Início	Fim		
P-REF	0:47	1:29	0:42	1:29	7:04	5:35	11:44
CBCA-1 10%	1:55	4:19	2:24	4:19	12:29	8:10	15:40
CBCA-1 30%	5:04	10:08	5:04	10:08	24:56	14:48	24:56
CBCA-2 10%	1:01	1:43	0:42	1:43	7:28	5:45	11:07
CBCA-2 30%	1:15	2:01	0:46	2:01	7:58	5:57	9:59
CBCA-5 10%	0:52	1:26	0:34	1:26	6:53	5:27	10:58
CBCA-5 30%	0:44	1:26	0:42	1:26	7:17	5:51	10:30

O calor acumulado das misturas com substituição de 10% da massa de cimento por volume equivalente de cinzas está apresentado na Figura 4.25. No período de aceleração, a cinza CBCA-1 10% atingiu o menor valor de calor liberado, comparando-se com as outras cinzas e a pasta de referência. A partir do período de pós-aceleração, os valores de calor acumulado da mistura P-CBCA-1 10% se equipararam aos valores das outras pastas e, após 72 horas, atingiram 278,0 J/g. As pastas referência, P-CBCA-2 10% e P-CBCA-5 10% alcançaram, respectivamente, 294,8 J/g, 287,0 J/g e 283,8 J/g.

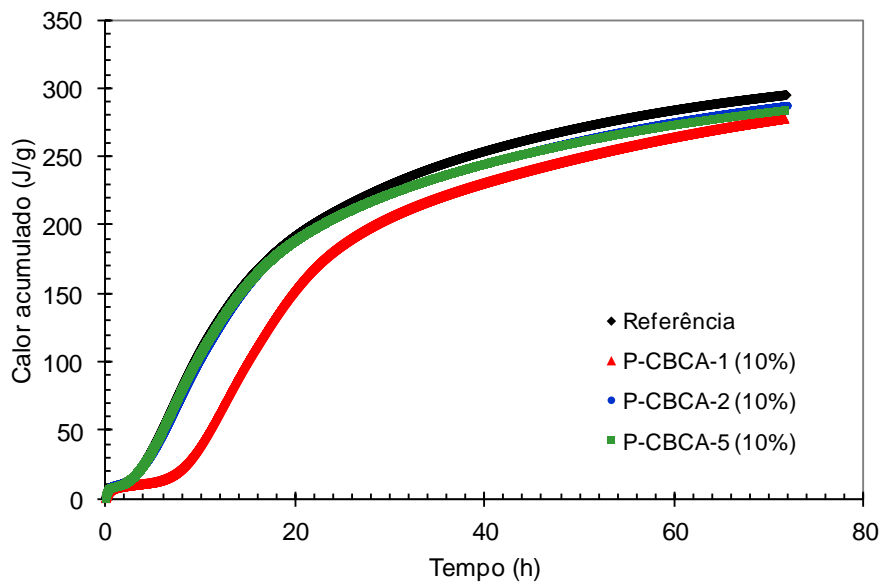


Figura 4.25 - Calor acumulado até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.

Como visto anteriormente, para as misturas com 10% de substituição, os valores de início e fim da aceleração da pasta P-CBCA-1 10% foram maiores que os das outras pastas estudadas, indicando que a hidratação desta cinza tem uma duração maior. Observando-se os resultados do fluxo de calor até 72 horas das pastas com teores de substituição de 30%, apresentados na Figura 4.26, verifica-se uma diferença ainda mais expressiva entre os valores da pasta P-CBCA-1 30% e os valores das outras CBCAs analisadas. O tempo obtido para o início da aceleração da pasta P-CBCA-1 30% foi de 10 h e 28 min, enquanto as pastas de referência, P-CBCA-2 30% e P-CBCA-5 30%, apresentaram, respectivamente, os tempos de 1 h e 29 min, 2 h e 1 min e 1 h e 26 min. O período da aceleração para a pasta P-CBCA-2 30% teve duração de

5 h e 57 min, e a pasta P-CBCA-5 30% teve duração de 5 h e 51 min. Porém, para a pasta P-CBCA-1 30%, foi obtido o tempo de 14 h e 48 min entre o início e o fim do período de aceleração, ou seja, 2,48 vezes maior. O tempo de início de formação do pico secundário no estágio de desaceleração da pasta P-CBCA-1 30% foi de 24 h e 56 min, também bem maior que os valores obtidos para as pastas P-CBCA-2 30% e P-CBCA-5 30%, 9 h e 59 min e 10 h e 30 min respectivamente.

As curvas de fluxo de calor das pastas P-CBCA-2 30% e P-CBCA-5 30% também indicaram um comportamento similar dessas cinzas. Entretanto, seus valores de fluxo de calor no final do trecho de aceleração ficam abaixo dos valores da pasta de referência, que tem uma quantidade maior de cimento. As cinzas CBCA-2 e CBCA-5 são muito ativas conforme pode ser observado na Figura 4.8, com índices de atividade pozolânica de 95% e 88% respectivamente, enquanto a CBCA-1 é pouco reativa e possui índice de atividade pozolânica igual a 72%. Possivelmente, o calor gerado nas reações compensa, parcialmente, o menor consumo de cimento nas pastas com CBCA-2 e CBCA-5. Por outro lado, na pasta com a cinza CBCA-1, a pouca reatividade da cinza faz com que o calor acumulado seja, consideravelmente, menor.

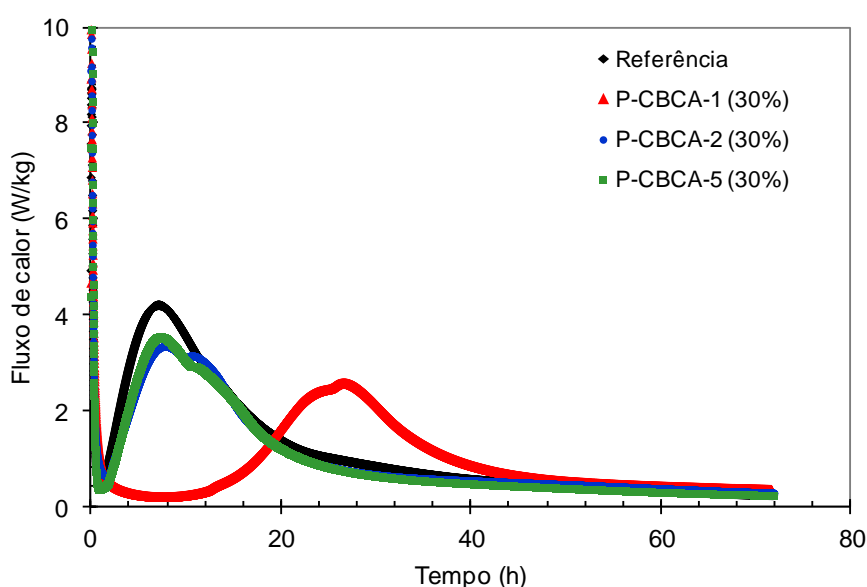


Figura 4.26 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.

O calor acumulado das misturas com substituição de 30% de cimento por volume equivalente de cinzas está apresentado na Figura 4.27. Durante o período de aceleração, para a cinza CBCA-1, também foram obtidos valores menores de calor acumulado, comparando-se com as outras cinzas e a pasta de referência. Os valores das pastas P-CBCA-2 30% e P-CBCA-5 30% se mantiveram abaixo dos valores medidos para a pasta de referência, mas com uma diferença ainda maior, comparando-se com os valores das CBCAs 10%. Os valores de calor acumulado das pastas com cinzas CBCA-2 30% e CBCA-5 30% menores do que os da pasta de referência estão de acordo com o esperado. Mehta e Monteiro (2008) mostraram que o aumento dos teores de pozolana no cimento faz a hidratação ocorrer de maneira mais lenta e reduz o calor de hidratação. Hoppe Filho (2008) utilizou uma pasta com 50% de cinza volante e observou uma redução de 40% do calor liberado acumulado em relação à pasta de cimento puro. Os ensaios de calorimetria isotérmica realizados por Tydlitát *et al.* (2012) em pastas com substituição de 20, 40 e 60% de cimento Portland por cerâmica fina, em massa, mostraram que ocorre uma diminuição do calor de hidratação dessas pastas, comparando-se com uma pasta sem adição. A pasta com 60% de material cerâmico diminui o valor do calor de hidratação à metade do valor obtido para a pasta de referência.

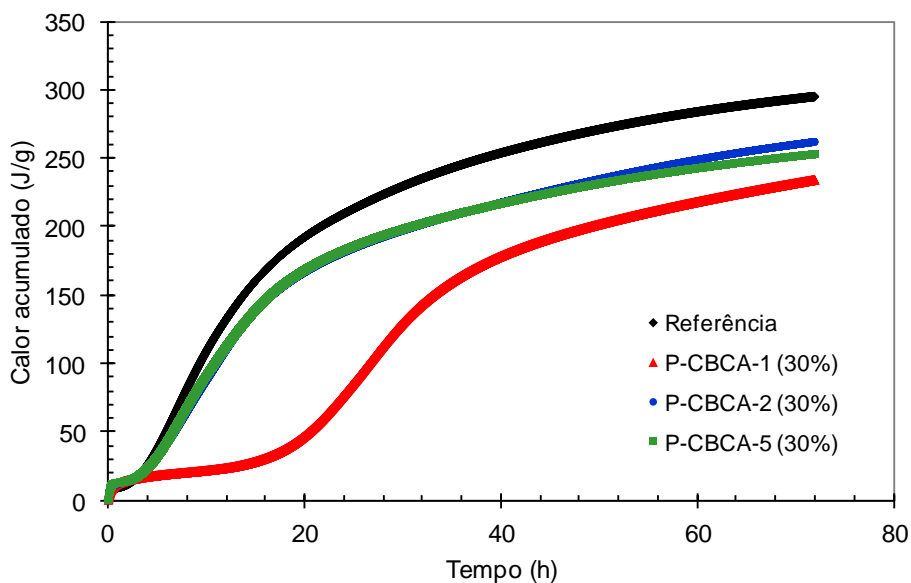


Figura 4.27 - Calor acumulado até 72 horas da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.

Como pode ser observado na Figura 4.28, onde estão apresentadas as curvas de fluxo de calor em base cimento, o pico do estágio de aceleração é menor para as misturas com CBCA-1. Neste caso, houve uma menor formação de hidratos nessas misturas em relação à referência até as primeiras 72 horas, pois o fluxo de calor foi menor, indicando o efeito da pozolana no retardo.

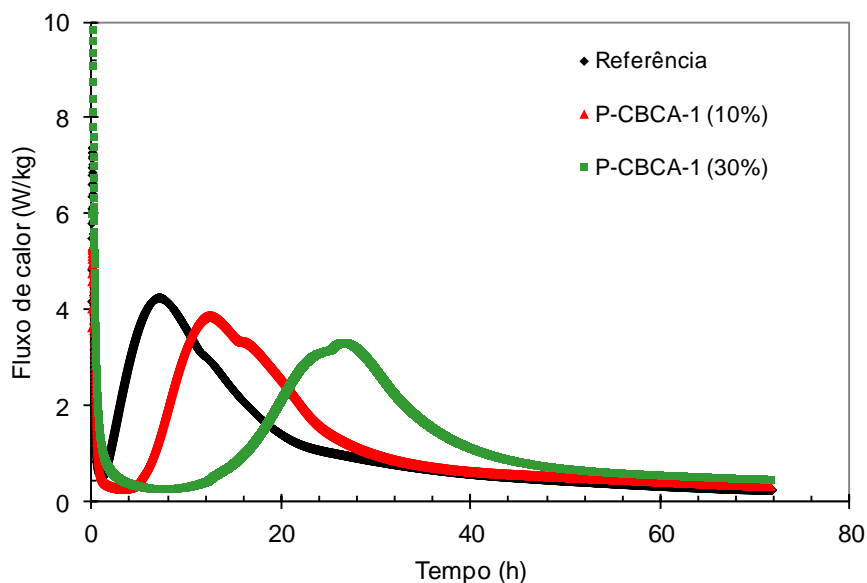


Figura 4.28 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas P-CBCA-1 10%, P-CBCA-1 30% - base cimento.

No caso da CBCA-2 (Figura 4.29), os picos do estágio de aceleração das pastas com a cinza foram mais intensos que os da pasta de referência, indicando que uma maior quantidade de calor foi liberada durante a fase inicial de hidratação. Esse fato pode ser atribuído a dois efeitos distintos ou à ação conjunta desses efeitos. O primeiro efeito consiste na nucleação heterogênea, que possibilita a geração de uma maior quantidade de hidratos do cimento Portland na pasta com CBCA. O segundo efeito é proveniente das reações pozolânicas da CBCA, que produz uma quantidade adicional de calor. Mostafa *et al.* (2005) realizaram ensaios de calorimetria isotérmica, utilizando pastas com substituição de 10, 20 e 30% de cimento por caulim. Os resultados mostraram que a atividade pozolânica de um caulim foi a principal responsável pelo aumento do calor de hidratação comparado com uma pasta de cimento de

referência. Verifica-se que a cinética é a mesma entre a CBCA-2 e a referência. Entretanto, há alteração no pico secundário do estágio 3 devido à contribuição da alumina da pozolana. Composição química da cinza CBCA-2 está apresentada na Tabela 4.1. Esse comportamento no pico secundário também foi observado por Lagier *et al.* (2007) com ensaios de pastas com substituição de 8% de cimento por de metacaulim, em massa.

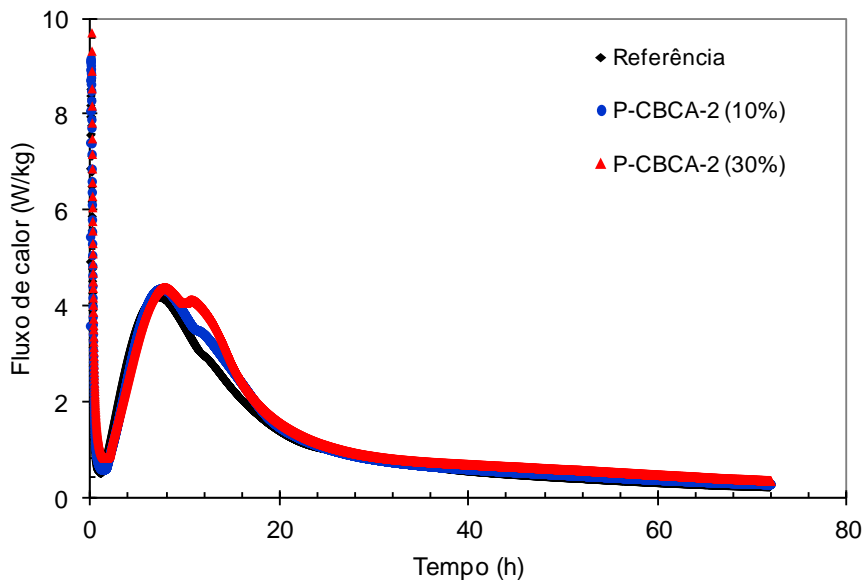


Figura 4.29 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e da pasta P-CBCA-2 10%, P-CBCA-2 30% - base cimento.

Os valores da CBCA-5 também ficaram acima do valor de referência como mostra a Figura 4.30. A CBCA-5, como a CBCA-2, também tem um alto índice de atividade pozolânica. Os índices de atividade pozolânica das cinzas podem ser observados na Figura 4.8.

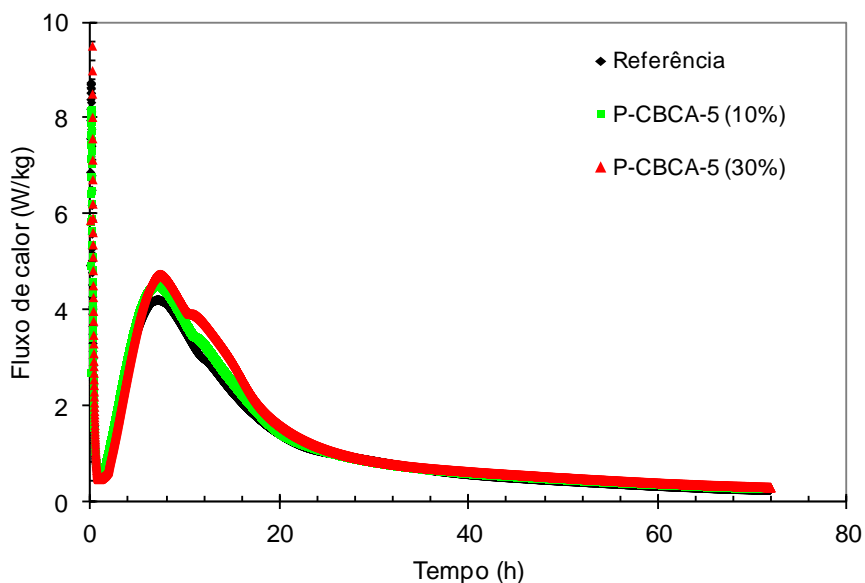


Figura 4.30 - Fluxo de calor até 72 horas da pasta de referência e das pastas P-CBCA-5 10% e P-CBCA-5 30% - base cimento.

Com relação aos dois efeitos, a contribuição do calor das reações pozolânicas das cinzas CBCA-2 e CBCA-5 parece ser o efeito dominante, uma vez que essas cinzas apresentam granulometrias similares a CBCA-1. Como o efeito da nucleação é fortemente influenciado pela distribuição granulométrica das cinzas, não são esperados comportamentos distintos com relação a esse efeito físico, como foi observado neste trabalho.

O calor acumulado na base cimento apresentado na Figura 4.31 indica o retardo causado pela CBCA-1, mas, no final, o calor equipara-se com a referência, ou seja, a hidratação, depois de certo tempo, ocorre normalmente.

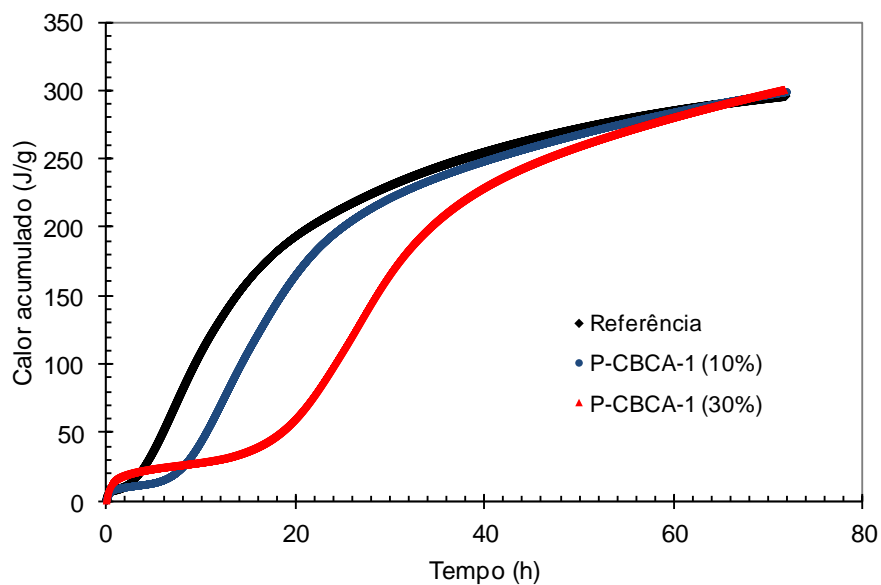


Figura 4.31 - Calor acumulado das pastas CBCA-1 10% e 30% - base cimento.

Já para pasta com CBCA-2, Figura 4.32, a partir de 10 horas, o calor aumenta devido à contribuição da fase alumina da cinza. Quanto maior o teor da cinza maior a quantidade de calor. O teor de alumina pode ser visto na Tabela 4.1.

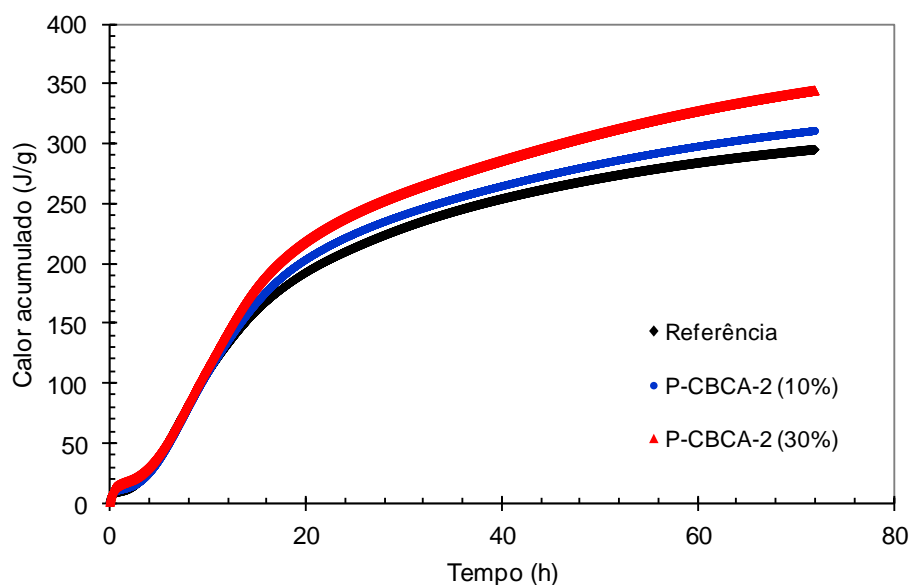


Figura 4.32 - Calor acumulado das pastas CBCA-2 10% e 30%.- base cimento.

A cinza CBCA-5 tem um comportamento similar ao da cinza CBCA-2 com liberação de mais calor do que a referência, Figura 4.33. Mas, diferentemente da cinza CBCA-2, o motivo para tal efeito está associado à composição de sílica da cinza, também indicada na Tabela 4.1.

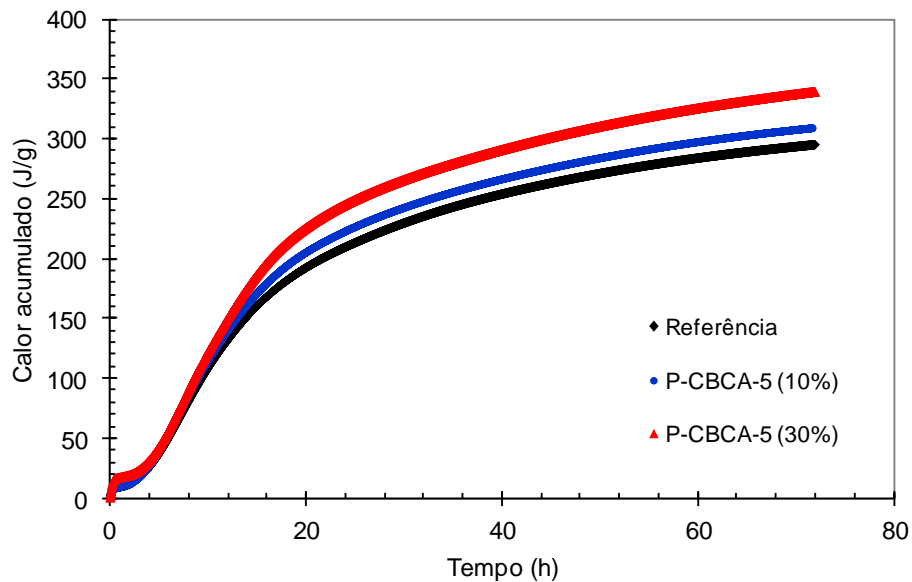


Figura 4.33 - Calor acumulado das pastas CBCA-5 10% e 30% - base cimento.

Nas Figuras 4.34 e 4.35, estão indicados os tempos de início e fim de pega sobre as curvas de fluxo de calor das pastas estudadas. Observou-se que, em todas as curvas, os pontos dos tempos de início e fim de pega, obtidos com o aparelho de Vicat, ficaram dentro do período de aceleração da hidratação das misturas com substituição de 10 e 30% de teor cimento por volumes equivalentes de cinzas, o que está de acordo com Mehta e Monteiro (2008). A única exceção ocorre para a CBCA-1 30%, onde o tempo inicial de pega encontra-se no estágio de dormência. Neste caso, como o efeito retardador foi muito grande, uma variação na umidade da pasta pode ter ocorrido.

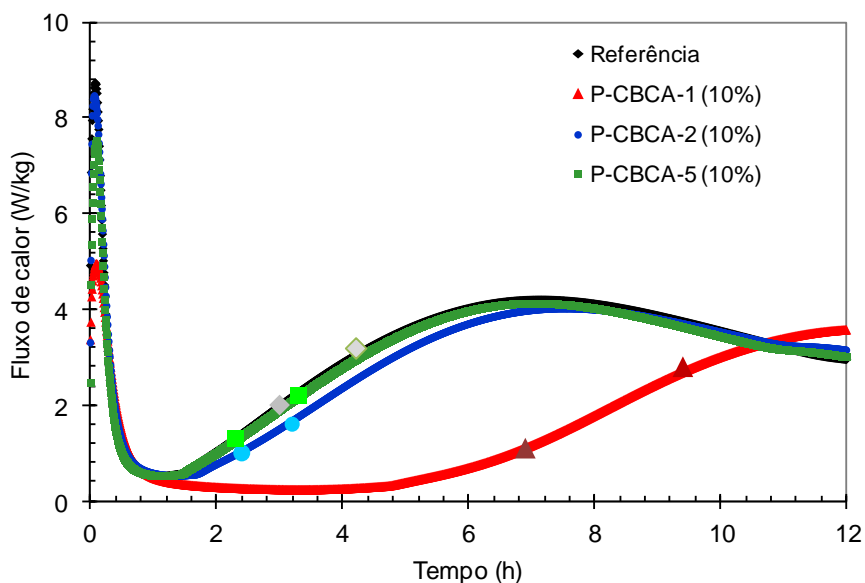


Figura 4.34 - Fluxo de calor e tempos de início e fim de pega (Vicat) da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.

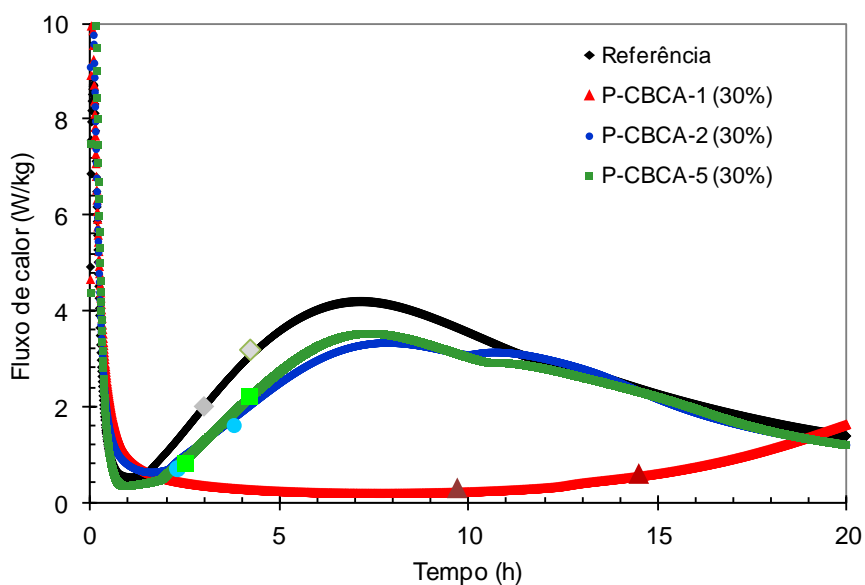


Figura 4.35 - Fluxo de calor e tempos de início e fim de pega (Vicat) da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam a relação entre os tempos t_A e t_B e o fluxo de calor da pasta de referência e das pastas com teores de 10%. Quando os valores de tempos t_A e t_B , advindos dos ensaios ultrassônicos foram plotados sobre as curvas de calor, um comportamento distinto foi observado.

Neste caso, os tempos t_A ficaram localizados no estágio de aceleração da hidratação das misturas, enquanto os tempos t_B ficaram localizados na pós-aceleração. A pasta CBCA-1 30% também, nesta análise, teve comportamento discrepante das demais.

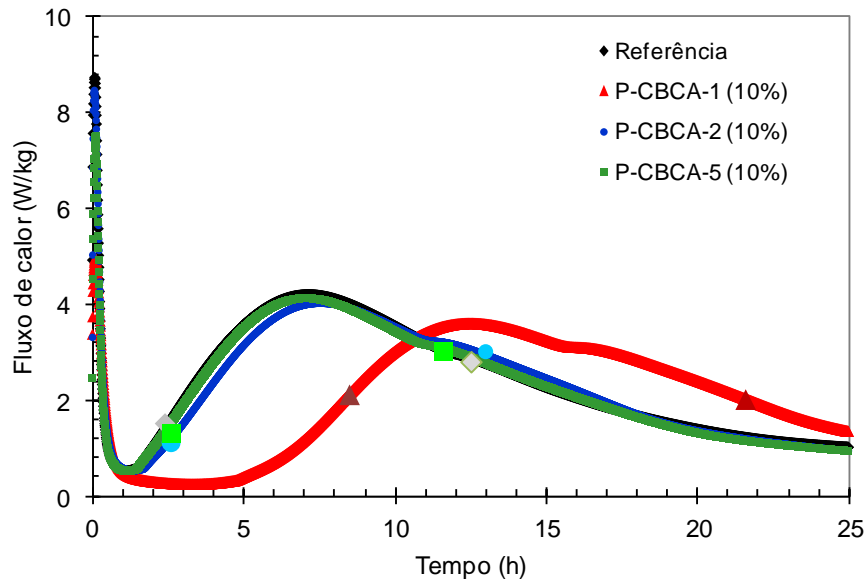


Figura 4.36 - Fluxo de calor e tempos t_A e t_B (Ultrassom) da pasta de referência e das pastas com teores de 10% de cinzas - base sólidos.

Os resultados obtidos e mostrados nas curvas de fluxo de calor e calor acumulado indicaram que a cinza CBCA-1 se comportou como um retardador dos tempos de pega, o que é muito interessante para algumas aplicações de engenharia.

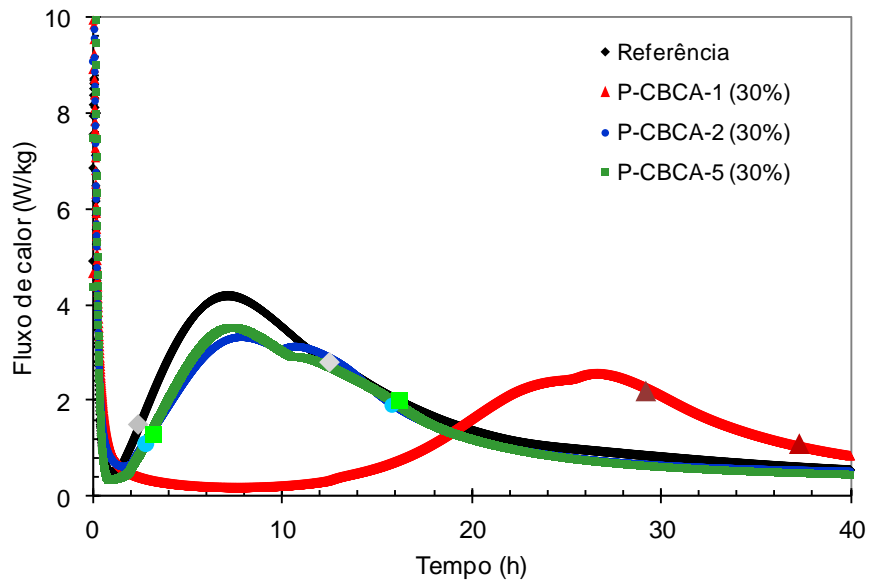


Figura 4.37 - Fluxo de calor e tempos t_A e t_B (Ultrassom) da pasta de referência e das pastas com teores de 30% de cinzas - base sólidos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

Com base nos resultados obtidos na presente dissertação, as seguintes conclusões podem ser feitas:

A adição de cinzas não causou modificação significativa nos teores de ar aprisionado das amostras de concreto estudadas quando comparadas com a mistura de referência. Tal efeito poderia modificar a cinética da hidratação e modificar os tempos de pega.

A análise dos espectros de infravermelho e o estudo comparativo com uma amostra de sacarose da Usina Coagro, de onde foi coletada a cinza CBCA-1, não indicaram presença significativa de sacarose nas amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-5. Portanto, descarta-se a possibilidade de efeito retardador da cinza CBCA-1 por presença de sacarose.

Os ensaios realizados nas pastas evidenciaram um efeito retardador nos tempos de início e fim de pega pela metodologia de Vicat quando foram utilizadas cinzas do bagaço com altos valores de perda ao fogo (CBCA-1 e CBCA-3). A presença de carbono residual nas cinzas retardou os tempos de pega de pastas confeccionadas com cimento de alta resistência inicial.

O efeito retardador da cinza CBCA-1 foi ainda mais significativo quando medido através dos ensaios da variação da velocidade ultrassônica. Pode-se concluir que a CBCA-1 se comporta como um retardador de pega, o que pode ser muito interessante para algumas aplicações de engenharia.

As cinzas do bagaço com baixos valores de perda ao fogo (CBCA-2, CBCA-4, CBCA-5 e CBCA-6) não influenciaram nos tempos de início e fim de pega das pastas confeccionadas neste estudo, independente do método de avaliação utilizado.

Houve boa correlação entre os valores de tempos de pega por Vicat e por ultrassom, utilizando-se um ajuste linear para a mistura de referência e as pastas com 10, 20 e 30% de CBCA.

Os ensaios de calorimetria isotérmica mostraram que a utilização de cinzas pozolânicas com diferentes teores de carbono resultou em alterações significativas nas taxas de liberação de calor e na cinética de hidratação. Neste caso, verificou-se redução da velocidade para a cinza com baixa reatividade (CBCA-1) e aumento do calor de hidratação para cinzas com alta reatividade (CBCA-2 e CBCA-5).

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Operações de produção, transporte e lançamento do concreto dependem, diretamente, das propriedades do concreto no estado fresco. Desse modo, além do conhecimento da pega, é importante avaliar a trabalhabilidade das misturas com diferentes cinzas, investigando-se o comportamento do material como um fluido por meio de ensaios de reologia.

Durante o enrijecimento, é fundamental manter uma variação aceitável entre a temperatura interna dos materiais e o ambiente externo, sendo importante estudar a hidratação das pastas com cinzas por calorimetria adiabática.

Também é importante um conhecimento mais específico da hidratação desses materiais através de uma avaliação dos produtos formados na hidratação das pastas com diferentes cinzas por análises térmicas, ressonância magnética nuclear e microscopia eletrônica de varredura. Neste caso, uma correlação entre os produtos de hidratação formados e as propriedades mecânicas do sistema cimentício poderia ser feita.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, ACI Committee 116.R-00. "Cement and concrete terminology". ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Detroit: American Concrete Institute, 73 p., 2002
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Areia Normal para ensaio de cimento: NBR 7214. Rio de Janeiro, 1982
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006, Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio: NBR 9831. Rio de Janeiro, RJ.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Cimento Portland – Determinação de perda ao fogo: NBR 5743. Rio de Janeiro, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica: NBR NM 23. Rio de Janeiro, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Determinação da pasta de consistência normal: NBR NM 43. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Determinação do tempo de pega: NBR NM 65. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Determinação do teor de ar em concreto fresco - Método pressométrico: NBR NM 47. Rio de Janeiro, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Materiais pozolânicos. NBR 12653. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento Portland: NBR 5752. Rio de Janeiro, 1992.
- BARROSO, T. R., 2011, "Concreto de alto desempenho com cinzas do bagaço de cana-de-açúcar". Dissertação de Mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes - Rio de Janeiro, Brasil.

- BULLARD, J. W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A., NONAT, A., SCHERER, G. W., SCHWEITZER, J. S., SCRIVINER, K. L., THOMAS, J. J., 2011, "Mechanisms of cement hydration". *Cement and Concrete Research*, v.41, pp. 1208-1223.
- CHUSILP, N., JATURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K., 2009, "Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete", *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 3352-3358.
- CORDEIRO, G. C., 2006, "Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto". Tese de Doutorado, PEC/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, p. 445.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E.M.R., 2008. "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars". *Cement and Concrete Composites* v.30, pp.410–418.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M.R., 2009a, "Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios", *Química Nova*, v.32, pp. 82-86.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M.R., 2009b, "Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash". *Construct and Building Materials*, v.23, pp. 3301-3303.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M.R., 2009c, "Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in high-performance concrete". *Cement and Concrete Research*, v.39, pp. 110-115.
- CORTEZ, L., MAGALHÃES, P., HAPP, J., 1992, "Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização", *Revista Brasileira de Energia*, v. 2, n.2, pp. 12-18.
- DE LARRARD F., 1999, *Concrete mixture proportioning*, London: Modern Concrete Technology, 421 p.
- DE LARRARD, F., HU, C., SEDRAN, T., SZITKAR, J. C., JOLY, M., CLAUX, F., DERKX, F., 1997, "New rheometer for soft-to-fluid fresh concrete", *ACI Materials Journal*, v. 94, n. 3, pp. 234-243.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos On-line. Disponível na Internet: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos>. Consultado em 04 de fevereiro de 2013.

FAIRBAIRN, E. M. R., AMERICANO, CORDEIRO, G. C., PAULA, T. P., TOLEDO FILHO, R. D., SILVOSO, M. M., 2010, "Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits". *Journal of Environmental Management*, v. 91, pp. 1864-1871.

FREITAS, E. G. A., 1996, "Obtenção de tijolos de solo-cimento com adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para uso em construção civil". Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 197 p.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K., 2007, "Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material", *Cement & Concrete Composites*, v. 29, pp. 515-524.

GARTNER, E. M., GAIDIS J. M., 1989, Hydration mechanisms I, Ed. J. Skalny, *Materials Science of Concrete Vol. I*, Westerville: American Ceramic Society, 332 p.

HOPPE FILHO, J., 2008, "Sistema cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto". Tese de Doutorado, Escola Politécnica/USP/, São Paulo, Brasil, 316.p.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores da produção agrícola. On-line. Disponível na Internet via <http://www.ibge.gov.br>. Consultado em 10 de março de 2013.

KELLY, T.M., BRYANT, D.E., 1957 "Measuring the rate of hardening of concrete by bond pullout pins", *Proc. of the American Society for Testing and Materials*, 57, pp.12.

KHOKHAR, M. I. A., STAQUET, S., ROZIÈRE, E., LOUKILI, A., 2009, "Ultrasound monitoring of setting of green concrete containing high cement substitution by mineral additions". NDTCE'09, 7th International Symposium of Non-Destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France.

LAGIER, F., KURTIS, K. E., 2007, "Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin", *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp. 1414-1417.

- LASKAR, A. I., TALUKDAR, S., 2007, "Rheological behavior of high performance concrete with mineral admixtures and their blending". *Construction and Building Materials*, v. 22, pp.2345–2354.
- LEE, H. K., LEE, K. M., KIM, Y.H., BAE, D. B., 2004, "Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete", *Cement Concrete Research*, v. 34, pp. 631-640.
- LOBO, P. C., JAGUARIBE, E. F., RODRIGUES, J., DA ROCHA, F. A. A., 2007, "Economics of alternative sugar cane milling options", *Applied Thermal Engineering*, v. 27, pp. 1405-1413
- MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K., 1996, *Pozzolanic and cementitious materials*, Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 191 p.
- 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.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P.J.M., 2008, *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*, São Paulo: IBRACON, 674 p.
- MEHTA, P. K., 2002, "Greening of the concrete industry for sustainable development", *Concrete International*, v. 24, n. 7, pp. 23-28.
- MEHTA, P. K., 1983, "Mechanism of sulphate attack on Portland cement concrete – Another look", *Cement and Concrete Research*, v. 13, pp. 401-406.
- MESA VALENCIANO, M. C., 1999, *Incorporação de resíduos agroindustriais e seus efeitos sobre as características físico-mecânicas de tijolos de solo melhorado com cimento. Dissertação M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil*, 102 p.
- MOSTAFA, N. Y., BROWN, P. W., 2005, "Heat of hydration of high reactive pozzolanic in blended cement: isothermal conduction calorimetry", *Thermochimica Acta*, v. 435, pp. 162-167.
- NEVILLE, A. M., 1997, *Propriedades do concreto*, São Paulo: Editora PINI, 828 p.

- PÁDUA, P. G. L., 2012, "Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cimentos aditivados com cinzas de cana-de-açúcar in natura beneficiadas", UFMG, MG.
- REINHARDT, H. W.; GROSS, C.U.; 2004, "Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete", *Construction and Building Materials*, v. 18, pp.145 -154.
- ROBEYST, N., GROSSE, C.U.; DE BELIE, N., 2009, "Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting" – *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp.868 - 875.
- SILVA, A. S. M., 2004, "Dosagem de concreto pelos métodos de empacotamento compressível e Aïtcin-Fauy modificado". Dissertação de Mestrado, PEC-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- 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.
- SMITH, A., CHOTARD, T., GINET-BREART, N., FARGEOT, D., 2002, "Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, pp. 1947-1958.
- TAYLOR H. F. W., 1997, *Cement chemistry*, 1997, London: Thomas Telford Services Ltda., 459 p.
- TRTNIK, G., TURK, G., KAVCIC, F., BOSILJKOV, V. B., 2008, "Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste ", *Cement and Concrete Research*, v. 38, pp. 1336 - 1342.
- TYDLITÁT, V., ZÁKOUTSKÝ, J., VOLFOVA, P. CERNÝ, R., 2012, "Hydration heat development in blended cements containing fine-ground ceramics", *Thermochimica Acta*, v. 543, pp. 125-129.
- WALLER, V., 1998, *Relations entre composition, exothermie en cours de prise et résistance en compression des bétons*, Doctoral Thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 297 p.
- YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A., 1998, *The science and technology of civil engineering materials*, New Jersey: Prentice Hall, 384 p.