

**HIDRATAÇÃO DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM CINZAS DO
BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR ULTRAFINAS PRODUZIDAS
EM QUEIMA CONJUGADA E MOAGEM CONTROLADA**

PRYSCILA VINCO ANDREÃO

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Campos dos Goytacazes - RJ

Abril, 2018

**HIDRATAÇÃO DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM CINZAS DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR ULTRAFINAS PRODUZIDAS EM QUEIMA CONJUGADA
E MOAGEM CONTROLADA**

PRYSCILA VINCO ANDREÃO

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

Orientador: Prof. Guilherme Chagas Cordeiro

Campos dos Goytacazes - RJ

Abril, 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

51/2018

Andreão, Priscila Vinco

Hidratação de sistemas cimentícios com cinzas do bagaço da cana-de-açúcar ultrafinas produzidas em queima conjugada e moagem controlada / Priscila Vinco Andreão. – Campos dos Goytacazes, 2018.

126 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil. Campos dos Goytacazes, 2018.

Orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

Área de concentração: Estruturas.

Bibliografia: f. 111-126.

1. CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR 2. POZOLANAS 3. REQUEIMA CONTROLADA 4. MOAGEM ULTRAFINA 5. HIDRATAÇÃO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil II. Título

CDD 624.1833

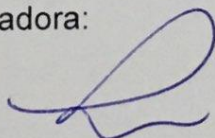
**HIDRATAÇÃO DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS COM CINZAS DO BAGAÇO DA
CANA-DE-AÇÚCAR ULTRAFINAS PRODUZIDAS EM QUEIMA CONJUGADA E
MOAGEM CONTROLADA**

Pryscila Vinco Andreão

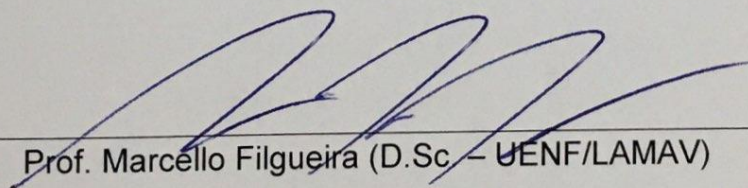
"Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil".

Aprovada em 26 de abril de 2018.

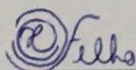
Comissão Examinadora:



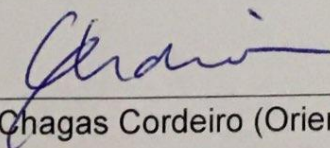
Prof. Luís Marcelo Tavares (Ph.D. – UFRJ/COPPE)



Prof. Marcello Filgueira (D.Sc. – UENF/LAMAV)



Pesq. José Luiz Ernandes Dias Filho (D.Sc. – UENF/LECIV)



Prof. Guilherme Chagas Cordeiro (Orientador, D.Sc. – UENF/LECIV)

“O que importa não é o que você diz, ou o que pensam de você, e sim o que você faz.”

George Lucas

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus pela força concedida a mim durante todo este trajeto. Eu sou muito grata pelas oportunidades que o Senhor colocou em meu caminho e por ter me ajudado a acreditar em mim mesma.

Aos meus pais, Carlos e Irene, por compreender as minhas escolhas e por me apoiar perante as decisões importantes.

À minha família, pelo reconhecimento do meu esforço e pelo amor e orações da querida vovó Perina.

Ao meu orientador, Prof. Guilherme Cordeiro, que acompanhou os meus passos desde a graduação e por transmitir a mim seus conhecimentos. Agradeço também pelo suporte recebido durante o meu mestrado.

A Pedro, que teve paciência para me ouvir e por estar sempre me incentivando a crescer e pensar no futuro.

Às minhas amigas de república, Géssica, Leandra e Rúbia, que presenciaram de perto todos os meus dramas e por terem se divertido com meus surtos.

A todos os meus amigos que de alguma maneira cooperaram na minha pesquisa e me deram forças para continuar. De forma especial, agradeço à Larissa Gonçalves pelo abrigo e preocupação.

Aos colegas de laboratório e a todos da equipe NEXMAT, pela ajuda com os ensaios e trabalho braçal. Agradeço, em especial, a Rafael e Fabricio que, mesmo a distância em alguns momentos, sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Aos técnicos do LECIV e a equipe de serviços prestados ao laboratório. Agradeço em especial, à Dona Ana, pelas risadas e pelo “cafézinho” que era nosso combustível de estudos.

À usina COAGRO, pela doação das amostras deste estudo.

Ao CETEM, por disponibilizar equipamento e funcionários para realização da queima dos meus materiais e os testes de DRX e perda ao fogo.

Ao Prof. Luis Marcelo Tavares do Laboratório de Tecnologia Mineral da PEMM/COPPE/UFRJ, por disponibilizar seus conhecimentos e seus alunos para auxiliar no procedimento de moagem. Agradeço também aos técnicos e colegas do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ pelo amparo na realização de ensaios. Da mesma maneira, agradeço ao LAMAV/UENF por permitir a realização da moagem.

Ao Prof. Moncef Nehdi do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da University of Western Ontario, pela ótima recepção e pelo apoio durante o período de intercâmbio. Também agradeço ao colega Ahmed Suleiman, pelo suporte no laboratório.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ, pela ajuda financeira, e à bolsa de estudos ELAP, disponibilizada pela Global Affairs Canada através do Departamento de Relações Exteriores, Comércio e Desenvolvimento do Canadá.

RESUMO

A presente pesquisa estudou a viabilidade do emprego da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) com elevado teor de carbono em sistemas cimentícios após processos controlados de queima e moagem. Inicialmente, uma CBCA residual foi coletada em uma refinaria de álcool e uma parte da amostra foi submetida à separação por fracionamento densimétrico para gerar cinzas com diferentes teores de quartzo. As CBCAs foram recalcinadas de maneira conjugada e com dois métodos distintos: (1) forno rotativo e mufla, ambos a 600 °C por 1 h e (2) forno piloto e forno mufla a 600 °C por 3 h. A cinza resultante da queima conjugada (1) passou por um processo de moagem com classificação para um produto com tamanho médio de 10 µm e os produtos da queima (2) foram moídos em um moinho atritor. Após produção, todas as cinzas foram caracterizadas por meio de ensaios físicos e químicos. Um estudo de hidratação de pastas com diferentes teores de CBCA em substituição ao cimento foi realizado por meio de ensaios de termogravimetria, difratometria de raios X, calorimetria isotérmica, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio. Além disso, o desempenho da CBCA foi avaliado em ensaio de resistência à compressão axial de microconcretos. Os resultados mostraram que os procedimentos controlados de queima e moagem geraram cinzas com características típicas de materiais pozolânicos. A separação densimétrica promoveu a concentração de quartzo na cinza do fundo. As cinzas apresentaram atividade pozolânica, assim como elevada superfície específica e o desempenho foi inferior para a cinza contendo mais quartzo. A aplicação das cinzas em pastas promoveu redução no calor acumulado total e menor teor de portlandita foi quantificado nas pastas com a cinza. A presença da CBCA nas pastas promoveu refinamento dos poros maiores e aumento da resistência mecânica dos microconcretos, em especial, em idades avançadas. De modo geral, as cinzas se mostraram aptas a serem aplicadas como material cimentício suplementar.

Palavras-chave: cinza do bagaço da cana-de-açúcar, pozolanas, queima controlada, moagem ultrafina e hidratação.

ABSTRACT

The present research studied the feasibility of the use of residual sugarcane bagasse ash with high carbon content in cement systems after controlled recalcination and grinding processes. Initially, a residual SCBA was collected at an alcohol refinery and a part of the sample was submitted to density separation to generate ashes with different quartz contents. The SCBAs were re-burned using two different methods: (1) rotary kiln and muffle kiln, both at 600 ° C for 1 h and (2) pilot kiln and muffle kiln at 600 ° C for 3 h. The ash resulting from the conjugate burning (1) was ground with classification to obtain a product with 50% passing size of 10 µm and the products of the burn (2) were ground in an attritor mill. After production, all ashes were characterized by physical and chemical tests. A hydration study of pastes with different contents of SCBA in substitution of the cement was carried out by thermogravimetry, X-ray diffraction, isothermal calorimetry, scanning electron microscopy, and mercury intrusion porosimetry. In addition, the SCBA performance was evaluated by axial compression test of mortars. The results showed that the controlled procedures of burning and grinding generated ashes with typical characteristics of pozzolanic materials. The densimetric separation promoted quartz concentration in the bottom ash. The ashes showed pozzolanic activity, as well as a high specific surface area. The ash containing more quartz content presented the lowest performance. Pastes with ashes promoted a reduction in the total accumulated heat and low portlandite content. The presence of SCBA in the pastes promoted refinement of the larger pores and an increase in the mechanical strength of mortars, especially after prolonged times of curing. In general, the ashes were appropriate to be applied as supplementary cementitious material.

Keywords: sugarcane bagasse ash, pozzolans, controlled burning, ultrafine grinding, and hydration.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES	xviii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações iniciais.....	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Justificativas para escolha do tema.....	4
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA)	6
2.2. Produção de CBCA – Sistemas controlados de queima e moagem .	13
2.3. Sistemas cimentícios com pozolanas e aplicações de CBCA.....	23
CAPÍTULO III – PROGRAMA EXPERIMENTAL	32
3.1. Coleta e tratamento inicial das amostras de CBCA.....	32
3.2. Determinação dos parâmetros ideais para requeima da CBCA	35
3.3. Estudo de moagem	43
3.4. Cimento Portland.....	44
3.5. Agregado miúdo	46
3.6. Aditivo superplastificante.....	46
3.7. Água.....	47
3.8. Caracterização das cinzas produzidas.....	47
3.8.1. Composição de óxidos.....	47
3.8.2. Granulometria a laser.....	48
3.8.3. Massa específica	49
3.8.4. Superfície específica BET	49
3.8.5. Difratomia de raios X	50
3.8.6. Microscopia eletrônica de varredura	50

3.8.7. Atividade pozolânica	51
3.8.8. Fração solúvel.....	52
3.8.9. Quantificação de carbono, sólidos e voláteis	53
3.9. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland com CBCA.....	54
3.9.1. Termogravimetria e difratometria de raios X	56
3.9.2. Calorimetria isotérmica	58
3.9.3. Porosimetria por intrusão de mercúrio	60
3.9.4. Microscopia eletrônica de varredura de pastas.....	62
3.10. Resistência à compressão de microconcretos de cimento Portland com CBCA	62
3.11. Método de avaliação estatística dos resultados experimentais.....	65
CAPÍTULO IV – RESULTADOS	66
4.1. Caracterização da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar	66
4.2. Produção de CBCA a partir da cinza residual	68
4.2.1. Queima conjugada e moagem controlada	68
4.2.2. Caracterização da CBCA600	71
4.2.3. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com CBCA600	75
4.2.4. Influência da substituição do cimento pela CBCA600 na resistência à compressão axial de microconcretos	86
4.3. Produção de CBCA por separação densimétrica	88
4.3.1. Recalcinação conjugada e moagem controlada.....	88
4.3.2. Caracterização das CBCAs original e separadas por diferenças de densidade	90
4.3.3. Emprego das CBCAs em pastas para análise de calorimetria isotérmica.....	100
4.3.4. Análise de porosimetria por intrusão de mercúrio	103
4.3.5. Microscopia das pastas contendo CBCA-S 600 e CBCA-F 600 ..	106
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	108
5.1. Conclusões	108
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Coleta de cana-de-açúcar na usina COAGRO, em Campos dos Goytacazes (RJ) (COAGRO, 2017)	5
Figura 2.1. Depósito de bagaço de cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2017)	6
Figura 2.2. Potência (em %) das diferentes biomassas utilizadas nos empreendimentos brasileiros (adaptado de BIG ANEEL, 2017)	8
Figura 2.3. Esquema de uma câmara de combustão típica de forno rotativo com pós-combustor (adaptado de OPPELT, 1987)	15
Figura 2.4. Relação entre temperatura e duração da incineração para produção de cinza da casca de arroz de elevada qualidade (adaptado de MAEDA <i>et al.</i> , 2001)	18
Figura 2.5. Circuito de moagem em moinho de circuito aberto (a) e fechado (b) (WELLENKAMP, 1999)	21
Figura 2.6. Representação esquemática das partículas de cimento em pasta sem aditivo (a), com superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral (c) (CORDEIRO, 2006)	26
Figura 3.1. Etapas do programa experimental	32
Figura 3.2. Usina COAGRO (a); coleta da CBCA no reator de fuligem (b); secagem das cinzas em estufa (c) e armazenamento das cinzas (d)	33
Figura 3.3. Procedimento de separação por fracionamento densimétrico da cinza residual.....	34
Figura 3.4. Modelo esquemático de separação por fracionamento densimétrico	34
Figura 3.5. Planta piloto de calcinação: forno rotativo	36
Figura 3.6. Detalhe do corpo do reator e do revestimento do forno	37
Figura 3.7. Parafuso sem-fim (a) e alimentação do forno (b)	38
Figura 3.8. Painel de controle de temperatura (a), detalhe da parte interna do forno no momento da queima (b), local de saída dos resíduos gerados e zona de resfriamento (c) e local de saída dos gases liberados da queima (d)	38
Figura 3.9. Retorno (a) e limpeza do retorno (b)	39
Figura 3.10. Fluxograma da combinação ótima de queima da CBCAy.....	41

Figura 3.11. Forno piloto de calcinação, adaptado de SUGITA (1994) (a) e detalhe da amostra dentro do forno (b)	41
Figura 3.12. Requeima no forno mufla (a) e detalhe da cinza separada por diferenças de densidade após requeima no forno piloto (à esquerda) e após requeima em forno mufla (à direita) (b)	42
Figura 3.13. Fluxograma de pré-tratamento e requeima da CBCA original e separadas por diferenças de densidade	42
Figura 3.14. Equipamentos de moagem. A – Alimentador vibratório, B – Moinho de bolas, C – Classificador, D – Painéis de operação.....	43
Figura 3.15. Moinho atritor, da Union Process, utilizado na moagem das cinzas original e separadas por diferenças de densidade	44
Figura 3.16. Curvas TG e DTG do cimento Portland CPP classe G	45
Figura 3.17. Distribuição granulométrica do agregado miúdo	46
Figura 3.18. Espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu EDX-720 .	48
Figura 3.19. Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000	48
Figura 3.20. Ensaio de picnometria para determinação da massa específica das cinzas	49
Figura 3.21. Equipamento de adsorção de nitrogênio Micromeritics Asap 2020	49
Figura 3.22. Difratorômetro de raios X Rigaku Miniflex 600	50
Figura 3.23. Microscópio eletrônico de varredura Zeiss LEO 1540XB FIB/SEM	51
Figura 3.24. Ensaio de condutividade elétrica proposto por LUXÁN <i>et al.</i> (1989)	52
Figura 3.25. Ensaio de fração solúvel apresentado por CORDEIRO e KURTIS (2017).....	53
Figura 3.26. Ensaio de mini abatimento de cone de Kantro	55
Figura 3.27. Preparação das pastas para o ensaio de TG e DRX (a) e amostras mantidas em dessecador à vácuo após processo de interrupção da hidratação (b).....	57
Figura 3.28. Calorímetro isotérmico (a) e vista superior do equipamento (b)...	59

Figura 3.29. Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (YOUNG <i>et al.</i> , 1998 adaptado por CORDEIRO, 2006) ..	59
Figura 3.30. Porosímetro Micrometrics AutoPore IV 9500 Series	61
Figura 3.31. Distribuição do tamanho dos poros para uma pasta de cimento com a distribuição de faixas de tamanho de poro de acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008).....	61
Figura 3.32. Misturador de bancada para a confecção dos microconcretos (a) e mesa de espalhamento para teste de consistência (b)	63
Figura 3.33. Moldes de PVC preenchidos com a mistura (a) e corpos de prova em cura submersa (b)	64
Figura 3.34. Máquina de ensaios mecânicos Emic PC200C (a) e corpo de prova em processo de ruptura (b)	65
Figura 4.1. Análise termogravimétrica da CBCA residual (a) e sua DTG (b) Nota: Ar é referente à atmosfera ambiente	67
Figura 4.2. Conteúdo de voláteis, carbono e sólidos da CBCA residual e da palha da cana-de-açúcar (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2017b), em porcentagem, de massa seca	68
Figura 4.3. Difractometria de raios X das cinzas obtidas após requeima em forno rotativo e da cinza residual (u.a.: unidade arbitrária).....	70
Figura 4.4. Curvas granulométricas da CBCA600 e do cimento CPP classe G	71
Figura 4.5. Difractometria de raios X da CBCA residual e da CBCA600 (u.a.: unidade arbitrária)	73
Figura 4.6. Curvas de TG e DTG da CBCA600.....	74
Figura 4.7. Condutividade elétrica da CBCA600 até aos 20 min.....	75
Figura 4.8. Fluxo de calor normalizado, por grama de material cimentício, de pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência	76
Figura 4.9. Calor acumulado, por grama de material cimentício, de pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência	77
Figura 4.10. Curvas TG e DTG das pastas de referência (a), com 10% de CBCA600 (b) e com 20% de CBCA600 (c) nas diferentes idades de hidratação	79
Figura 4.11. Difractometria de raios X da pasta de referência (a), com 10% de CBCA600 (b) e com 20% de CBCA600 (c) (u.a.: unidade arbitrária)	83

Figura 4.12. Difractometria de raios X (ângulo de Bragg entre 17,5 ° e 18,5°) das pastas de referência (a), com 10% de CBCA600 (b) e com 20% de CBCA600 (c) (u.a.: unidade arbitrária)	84
Figura 4.13. Porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência, aos 28 dias de cura, com a indicação das faixas de tamanho de poro	84
Figura 4.14. Porosimetria por intrusão de mercúrio, em escala logarítmica, das pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência aos 28 dias de cura	85
Figura 4.15. Valores médios de resistência à compressão dos microconcretos ao longo do tempo de cura.....	87
Figura 4.16. Curvas granulométricas das cinzas produzidas para este estudo e do cimento CPP classe G.....	90
Figura 4.17. Difractometria de raios X das amostras de CBCA (u.a.: unidade arbitrária).....	92
Figura 4.18. Correlação entre fração solúvel e superfície específica das CBCAs original e separadas por diferenças de densidade	94
Figura 4.19. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-S 600 com aumento de 1000 vezes (a) e 5000 vezes (b) após o procedimento de requeima.....	94
Figura 4.20. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-F 600 com aumento de 500 vezes (a) e 1200 vezes (b) após o procedimento de requeima.....	95
Figura 4.21. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-S 600 após a moagem com aumento de 2000 vezes (a) e 3000 vezes (b)	95
Figura 4.22. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-F 600 após a moagem com aumento de 2000 vezes (a) e 2000 vezes (b). O quartzo está indicado pelo asterisco vermelho	96
Figura 4.23. Análise da CBCA-S 600, após moagem (a), com sua composição química determinada por EDS e correspondente ao ponto indicado pelos números 1 (b) e 2 (c).....	97
Figura 4.24. Condutividade elétrica das cinzas até aos 20 min.....	98
Figura 4.25. Variação da condutividade elétrica das cinzas aos 2 min	98
Figura 4.26. Resultado do ensaio de Chapelle modificado para as CBCAs.....	99
Figura 4.27. Fluxo de calor normalizado, por grama de material cimentício, de pastas com 20% de CBCA-O 600, CBCA-S 600 E CBCA-F 600 e referência	101

Figura 4.28. Fluxo de calor acumulado, por grama de material cimentício, de pastas com 20% de CBCA-O 600, CBCA-S 600 E CBCA-F 600 e referência	103
Figura 4.29. Porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade e a referência, aos 28 dias de cura.....	103
Figura 4.30. Porosimetria por intrusão de mercúrio, em escala logarítmica, das pastas com 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade e a referência, aos 28 dias de cura	104
Figura 4.31. Microscopia eletrônica de varredura da pasta com CBCA-S 600, aos 28 dias de cura. Legenda: CH – hidróxido de cálcio; C-S-H – silicato de cálcio hidratado	106
Figura 4.32. Microscopia eletrônica de varredura da pasta com CBCA-F 600, aos 28 dias de cura. Legenda: C-S-H – silicato de cálcio hidratado; Afm – monossulfoaluminato de cálcio hidratado	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química das cinzas da casca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar determinada por fluorescência de raios X	10
Tabela 2.2. Aplicabilidade dos principais tipos de incineradores (US EPA, 1981)	14
Tabela 2.3. Classificação dos materiais pozolânicos quanto à condutividade (LUXÁN <i>et al.</i> ,1989)	27
Tabela 3.1. Parâmetros de queima de diferentes materiais em forno rotativo .	36
Tabela 3.2. Parâmetros de calcinação em forno rotativo	40
Tabela 3.3. Composição de óxidos, em porcentagem, do cimento Portland CPP Classe G.....	45
Tabela 3.4. Dosagem das pastas com as diferentes cinzas e a referência.....	56
Tabela 3.5. Dosagem dos microconcretos, em kg/m ³	64
Tabela 4.1. Composição de óxidos (% em massa) da CBCA residual.....	66
Tabela 4.2. Valores de perda ao fogo das cinzas obtidas após requeima em forno rotativo e da cinza residual.....	69
Tabela 4.3. Composição de óxidos (% em massa) da CBCA600 produzida a partir da CBCA residual.....	72
Tabela 4.4. Características físicas da CBCA600.....	72
Tabela 4.5. Intervalos de liberação de calor e fluxo de calor acumulado total por grama de material cimentício da pasta de referência e com CBCA600	76
Tabela 4.6. Quantidade de portlandita, água quimicamente combinada e CaCO ₃ nas pastas de referência e com 10 e 20% de CBCA600, a partir das análises termogravimétricas, normalizado à base de material cimentício	80
Tabela 4.7. Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e com 10 e 20% de CBCA600, referente ao volume de mercúrio introduzido.....	85
Tabela 4.8. Resultados da ANOVA para a resistência à compressão quando avaliadas as variáveis de idade e teor de substituição.....	87
Tabela 4.9. Valores de perda ao fogo das cinzas original e separadas por diferenças de densidade, antes e após requeima conjugada	89
Tabela 4.10. Composição de óxidos (% em massa) das cinzas produzidas a partir da CBCA residual.....	91

Tabela 4.11 Valores de D_{50} , massa específica e superfície específica BET das cinzas original e separadas por diferenças de densidade	93
Tabela 4.12. Fração solúvel das CBCAs.....	93
Tabela 4.13. Intervalos de liberação de calor e fluxo de calor acumulado total por grama de material cimentício da pasta de referência e com 20% das cinzas original e separadas por diferenças de densidade	101
Tabela 4.14. Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e com 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade, referente ao volume de mercúrio introduzido.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
µm	Micrometro
A	Ampère
a/c	Relação água-cimento
a/mc	Relação água-material cimentício
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
areia/c	Relação areia/cimento
areia/mc	Relação areia/material cimentício
ASTM	American Society for Testing and Materials
BIG ANEEL	Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
CaO	Óxido de cálcio
C-A-S-H	Alumino-silicato de cálcio hidratado
CBCA	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar
CBCA-F 600	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar de fundo calcinada à 600 °C
CBCA-O 600	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar original (sem separação por fracionamento densimétrico) calcinada à 600 °C
CBCA-R x	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar recalcinada em forno rotativo a determinada temperatura x
CBCA-S 600	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar sobrenadante calcinada à 600 °C
CBCAy	Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada na temperatura y escolhida para o estudo

CCA	Cinza da casca de arroz
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CF	Carbono fixado
CH	Hidróxido de cálcio
CIESP	Centro das Indústrias do Estado de São Paulo
cm	Centímetro
COAGRO	Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia
CP	Cimento Portland
CPP	Cimento para poços petrolíferos
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
D_{50}	50% passante
D_{80}	80% passante
D_{90}	90% passante
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EDX	Espectrômetro de fluorescência de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FIESP	Federação da Indústria do Estado de São Paulo
g	Grama
h	Hora
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas)
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
kg	Quilograma
kN	Quilonewton
kV	Quilovolt

l	Litro
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LECIV	Laboratório de Engenharia Civil
m	Metro
m ₁₀₅	Massa da amostra após secagem à 105 °C;
m ₁₁₀	Massa, em gramas, da amostra seca a 110°C
m ²	Metro quadrado
m ³	Metro cúbico
m ₉₅₀	Massa, em gramas, da amostra seca a 950°C
mA	Miliampère
m _{CH}	Perda de massa relativa à desidroxilação da portlandita
MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mg	Miligrama
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
m _o	Massa de amostra após aquecimento à 950 °C sob uma atmosfera oxidante
mS	Milisiemen
m _v	Massa de amostra após completar a volatilização
NBR	Norma brasileira
Nexmat	Núcleo de Excelência em Materiais Cimentícios
NM	Normalização no Mercosul
OC	Observatório do Clima
PF	Perda ao fogo
PROALCOOL	Programa do álcool
PROINFA	Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia
rpm	Rotação por minuto

s	Segundo
S	Sólidos
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissão de Gases do Efeito Estufa
SEESP	Sindicato dos Engenheiros do Estado de São Paulo
SiO ₂	Dióxido de silício
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
SP	Superplastificante
TG	Termogravimetria
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas Sobre a Mudança no Clima
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar
URFJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V	Voláteis
W	Watt
α	Razão da massa molecular entre hidróxido de cálcio e água

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

O desenvolvimento das indústrias e o crescimento das cidades são os principais fatores que acarretam uma série de problemas ambientais, dentre os quais estão o consumo desmedido dos recursos naturais não renováveis e a emissão de gases intensificadores do efeito estufa. Devido a isso é requerida a adoção de práticas energéticas mais conscientes de modo a reduzir os impactos no planeta causados pelo homem.

Alguns setores industriais como alumínio, cimento, papel e celulose, química e ferro-gusa podem ser destacados por contribuir com até 90% da emissão de gases intensificadores do efeito estufa (O GLOBO, 2016). No setor da construção civil, por exemplo, observa-se elevados impactos ambientais decorrentes da produção de cimento Portland, além de uma demanda grande por energia. O Sistema de Estimativa de Emissão de Gases do Efeito Estufa (SEEG), que é promovido pelo Observatório do Clima (OC), uma rede de 30 organizações não governamentais de perfil sócio ambientalista do Brasil, aferiu que, em 2014, a construção civil foi responsável por 25,4% das emissões no país. Isso a coloca como a segunda maior atividade industrial emissora do Brasil, perdendo apenas para a produção de ferro-gusa e aço (SEEG, 2016).

Mediante esse cenário, a procura por medidas racionais tornou-se necessária, com enfoque na mitigação dos problemas ambientais associados à indústria cimenteira, assim como a destinação adequada de resíduos das diferentes atividades humanas. Dessa forma, algumas alternativas sustentáveis visam suprir as necessidades industriais, sem comprometer o desenvolvimento econômico e com menor agressão ao meio ambiente. Devido a isso, o emprego de pozolanas em concretos e argamassas como uma alternativa sustentável é crescente na construção civil.

Segundo a NBR 12653 (2015), o termo pozolana se refere a materiais com altos teores de sílica amorfa que, finamente moídos e em presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento e originam

compostos aglomerantes, principalmente silicato de cálcio hidratado (C-S-H). As pozolanas também podem conter alumina em sua composição química e, neste caso, formam aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e/ou alumino-silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). A utilização destas adições minerais em pastas, argamassas e concretos proporcionam melhor desempenho das misturas, à medida que a quantidade de hidróxido de cálcio presente é reduzida e a concentração dos compostos hidratados é elevada (MEHTA, 1987).

As pozolanas vêm sendo empregadas há muito tempo. Indícios apontam que o uso de argamassas contendo essas adições estão presentes nas antigas construções egípcias, gregas e romanas (DAY, 1990), principalmente as cinzas de origem vulcânica (CORDEIRO, 2006). Algumas obras antigas contendo pozolanas ainda podem ser contempladas, como é o caso do Coliseu, construído entre 80 a 70 a.C., em Roma, o que mostra a capacidade desses compostos de melhorar o desempenho do concreto, tanto com relação à resistência mecânica quanto à durabilidade (MASSAZZA, 1998).

Durante muitos anos, o uso de pozolanas foi restrito à Itália e a difusão para outros países é relativamente recente, visto a necessidade do reuso de alguns materiais de descarte, como a cinza volante e a sílica ativa (MASSAZZA, 1998). Desse modo, o emprego de adições minerais em sistemas cimentícios passou a ser evidente, o que incentivou a investigação de diferentes materiais com características pozolânicas. Pode-se destacar pesquisas com o uso de argila calcinada (MURAT, 1983; SABIR *et al.*, 2001; FRÍAS *et al.*, 2008; TIRONI *et al.*, 2013), cinza volante (HELMUTH, 1987; LUXÁN *et al.*, 1989; FRAAY *et al.*, 1989; BAGHERI *et al.*, 2013), sílica ativa (MEHTA e GJORV, 1982; RAMEZANIANPOUR e MALHOTRA, 1995; SENHADJI *et al.*, 2014) e cinza da casca do arroz (PITT, 1976; MEHTA, 1977; AL-KHALAF e YOUSIF, 1984; JAMES e SUBBA RAO, 1986; PAYÁ *et al.*, 2001a; PEREIRA *et al.*, 2015). Além da cinza da casca do arroz, outros resíduos agroindustriais estão sendo utilizados, como a cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

O bagaço da cana-de-açúcar é um coproduto da indústria da cana e em países onde a produção agrícola é grande, como o Brasil, esse material acaba sendo estocado e é utilizado como biomassa quase em sua totalidade (CORDEIRO, 2006). Após a queima do bagaço, uma cinza é gerada nas

caldeiras das usinas sucro-alcooleiras. Diferentes estudos mostraram que a aplicação da cinza do bagaço em cimentos é adequada, pois suas propriedades podem ser pozolânicas (KEOGH, 1981; MEHROTRA e MASOOD, 1992; MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000; CORDEIRO *et al.*, 2009a; FAIRBAIRN *et al.*, 2010; MORAES *et al.*, 2015). Outros resíduos agroindustriais tiveram sua pozolanicidade investigada, como cinza da palha de trigo (BIRICIK *et al.*, 1999), cinza da folha de bambu (DWIVEDIA *et al.*, 2006; VILLAR-COCINA *et al.*, 2011), cinza do sabugo de milho (ADESANYA e RAHEEM, 2009) e cinza do capim elefante (NAKANISHI *et al.*, 2014; CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO e SALES, 2016). A partir dessas diversas opções de materiais que podem ser empregados em sistemas cimentícios e a necessidade de novas alternativas sustentáveis, a aplicação dos materiais pozolânicos ganhou espaço no mercado da construção civil. Algumas pozolanas, como a sílica ativa, o metacaulim e a cinza da casca de arroz são comercializadas e a tendência é que outros resíduos agroindustriais tenham sua produção em escala comercial.

Diante da grande geração desses resíduos, em especial da indústria da cana, este trabalho visou o estudo da viabilidade do emprego da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar com elevado teor de carbono em processos de queima conjugada e moagem ultrafina. Pretendeu, desta forma, avaliar o emprego de técnicas simples e eficientes de produção com vistas a uma melhor destinação às cinzas provenientes das caldeiras e para a produção de cinza agroindustrial em larga escala.

1.2. Objetivos

Tendo em vista a aplicação de adições minerais em sistemas cimentícios, o principal objetivo deste trabalho foi estudar as características pozolânicas de uma cinza do bagaço da cana-de-açúcar com elevado teor de carbono e, a partir dessa amostra, produzir diferentes cinzas em sistemas controlados de queima e moagem. Para o alcance do objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- (i) avaliação da potencialidade de um método de separação densimétrica para a produção de cinzas com diferentes teores de quartzo;
- (ii) estudo da influência do quartzo na hidratação de pastas cimentícias;
- (iii) realização de dois diferentes procedimentos de requeima e moagem para obter diferentes cinzas a partir da CBCA residual;
- (iv) geração de cinzas com reduzido teor de carbono e granulometria ultrafina, adequadas para aplicação como pozolanas em sistemas cimentícios;
- (v) investigação da influência do quartzo das CBCAs e dos diferentes teores de substituição de cinza nos mecanismos de hidratação de pastas cimentícias;
- (vi) avaliação do desempenho de microconcretos (argamassas estruturais) contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar em comparação com uma mistura de referência.

1.3. Justificativas para a escolha do tema

A elevada geração de resíduos agroindustriais e a grande contribuição da indústria cimenteira na emissão de gases intensificadores de efeito estufa na atmosfera resultaram na busca por alternativas que pudessem mitigar os impactos ambientais causados por esses setores. Nesse contexto, o uso de pozolanas como material cimentício suplementar possibilitou mitigar esses problemas, pois pode auxiliar na redução dos problemas ocasionados pelas indústrias através da melhor destinação desses resíduos e da redução do uso de cimento Portland considerando um mesmo consumo de concreto.

Apesar de haver aplicação de materiais pozolânicos em sistemas cimentícios, como o emprego da cinza da casca do arroz, há muito resíduo agroindustrial gerado em outros setores, estocados e sem finalidade adequada. É o caso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, por exemplo, que teve a produção calculada em 694 milhões de toneladas na safra de 2016/2017 (CONAB, 2017), no Brasil. A Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de

Janeiro (COAGRO), do município de Campos dos Goytacazes (RJ), estimou a moagem de 750 mil toneladas de cana na safra 2017 (Figura 1.1) e após a queima do bagaço como biomassa, foram geradas aproximadamente 5 mil toneladas de cinza do bagaço e que não possuem destinação apropriada. As cinzas coletadas nas caldeiras são submetidas a processo de queima não controlada e por isso apresentam elevado teor de carbono e voláteis. A presença desses compostos na cinza em diferentes proporções gera dois problemas principais: redução da reatividade da cinza e composição química heterogênea. Desse modo, o método de requeima associado a uma moagem ultrafina é importante para tornar a cinza aplicável em sistemas cimentícios.



Figura 1.1. Coleta da cana-de-açúcar na usina COAGRO, em Campos dos Goytacazes (RJ) (COAGRO, 2017).

Neste escopo, o estudo de processos simples de requeima e moagem da cinza residual do bagaço a fim de torná-la mais reativa e homogênea e, assim, adequada ao emprego como pozolana, foi fundamental. Desta forma, a presente pesquisa visou contribuir para a disseminação da tecnologia associada à produção de cinzas reativas do bagaço e dos efeitos da cinza na hidratação de sistemas cimentícios com substituição parcial do cimento Portland.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA)

A produção de açúcar, etanol e bioeletricidade vem ganhando destaque no Brasil desde que a subsidiária francesa Biosev se instalou no país no ano 2000 e proporcionou o melhoramento no cultivo da cana-de-açúcar e na extensão das plantações (UNICA, 2016). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção de cana-de-açúcar no Brasil está estimada em cerca de 646 milhões de toneladas para a safra de 2017/2018, sendo 4,4% maior que a safra anterior (CONAB, 2017).

Durante o processamento da cana-de-açúcar, muitos resíduos são gerados, como a vinhaça, a torta de filtro, o bagaço e a cinza proveniente da sua queima (EMBRAPA, 2017). Dentre os resíduos, o bagaço da cana merece destaque e, a rigor, não deve ser chamado de resíduo, pois é um subproduto lignocelulósico que apresenta elevado potencial para se obter diferentes produtos e aplicações (SANTOS, 2012).

O bagaço é constituído de celulose, hemicelulose e lignina que correspondem a 28% do peso da cana-de-açúcar. A sua composição típica é dada por 45% de carbono, 45% de oxigênio, 6% de hidrogênio, 0,6% de nitrogênio, 0,1% de enxofre e cerca de 4% de outros elementos (SIMÕES *et al.*, 2005). Para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, são gerados cerca de 280 quilogramas de bagaço (EMBRAPA, 2017), que são estocados nas usinas (Figura 2.1).



Figura 2.1. Depósito de bagaço da cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2017).

O principal uso do bagaço é como biomassa. Essa fonte energética é um potencial substituinte dos derivados de petróleo através dos biocombustíveis (ANEEL, 2008), que estão presentes na indústria da cana. No Brasil, o emprego do bagaço como biomassa foi estimulado em 1975, com o Programa do Álcool - PROALCOOL, do governo federal, como uma alternativa para a crise do petróleo de 1973 (NOVA CANA, 2017). Desde a implementação do programa até o ano 2000, cerca de 5,6 milhões de veículos movidos a álcool hidratado foram produzidos, o que proporcionou uma substituição do volume de gasolina por etanol na faixa de 1,1% a 25% e evitou a emissão de cerca de 110 milhões de toneladas de carbono nesse período (BIODIESELBR, 2017). Ao comparar um veículo movido a álcool com um abastecido de gasolina, foi observada uma redução de 73% da emissão de dióxido de carbono (CO₂), e neste dado estão incluídos a produção, o transporte e a queima dos combustíveis (PORTAL BIODIESELBR, 2017).

O emprego do bagaço recebeu novo incentivo no Brasil no ano de 1990, quando o Governo Federal divulgou o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia (PROINFA) e o Mercado de Créditos de Carbono, determinado pelo Protocolo de Kyoto. Esses programas incentivaram os produtores, principalmente do setor sucroalcooleiro, a gerar energia elétrica a partir da biomassa e auxiliar na oferta e flexibilidade do setor energético (DANTAS FILHO, 2009). Estima-se que 90% do bagaço produzido nas usinas é utilizado para a geração de energia para a própria empresa (SANTOS, 2012).

De acordo com o Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica (BIG ANEEL), as empresas brasileiras vêm investindo em diferentes tipos de biomassa que resultam em um total de 532 empreendimentos em operação gerando, juntas, cerca de 14 mil MW de potência. A biomassa que sobressai é o bagaço da cana-de-açúcar (Figura 2.2), estando presente em 397 usinas e sendo responsável por 78% da geração de energia por biomassa (BIG ANEEL, 2017).

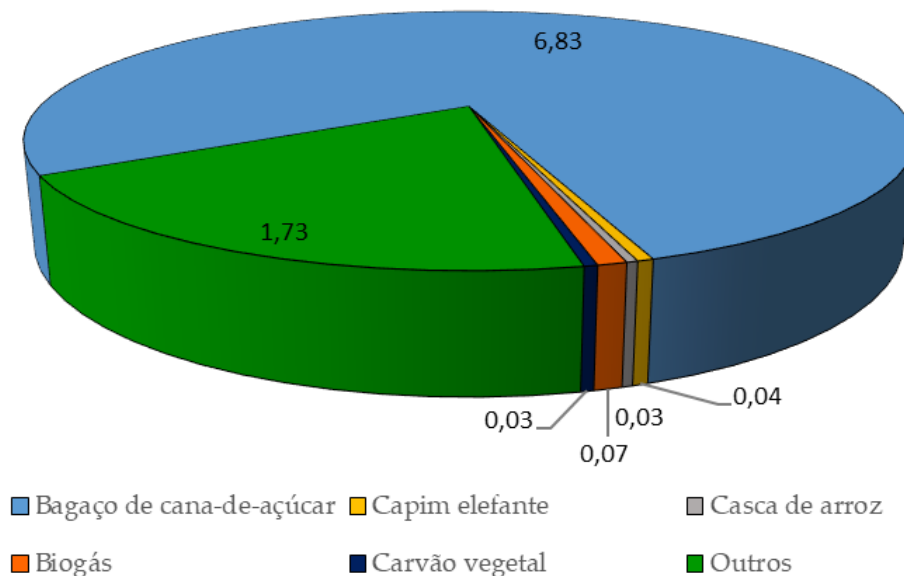


Figura 2.2. Potência (em %) das diferentes biomassas utilizadas nos empreendimentos brasileiros (adaptado de BIG ANEEL, 2017).

Dentre outras possibilidades do uso do bagaço, têm-se a alimentação dos animais ruminantes, o que o tornou um dos subprodutos mais utilizados para este fim em caso de escassez de forragem (LEME *et al.*, 2003). Essa alternativa requer atenção devido ao fato do bagaço ser pouco nutritivo quando *in natura*. Então, para tornar seu uso apropriado, o bagaço pode passar por tratamentos químicos e físicos, de modo a ter sua qualidade melhorada e poder ser oferecido aos animais (TEIXEIRA *et al.*, 2007).

Outra forma de gerenciar esse resíduo proveniente das indústrias sucroalcooleiras é a fertilização orgânica. O solo pode ter suas propriedades químicas, físicas e biológicas melhoradas a partir do processo de compostagem do bagaço. Essa aplicação favorece o próprio plantio de cana-de-açúcar, em que o bagaço é lançado diretamente no solo dos canaviais, tornando-o fértil para a próxima safra (BARBIERI e BARCELOS, 2009).

Ainda no que se refere ao uso do bagaço da cana na geração de energia elétrica, um subproduto final é resultante da combustão direta do bagaço, em forma de cinza. A estimativa é que são gerados aproximadamente 25 kg de cinza do bagaço da cana-de-açúcar para cada tonelada de bagaço que alimenta as caldeiras (FIESP/CIESP, 2001).

O processo de queima determina a qualidade da cinza, ou seja, quando é executado de maneira não controlada pode gerar uma cinza com elevado teor de carbono e presença de fases cristalinas, o que compromete a reatividade da cinza (CORDEIRO, 2006; PAULA, 2006). A cristalinidade do material pode estar relacionada com a contaminação da amostra pelo solo ou ainda na própria produção da cinza (CORDEIRO *et al.*, 2009a). CORDEIRO (2006) observou por difratometria de raios X que cinzas do bagaço da cana produzidas a 400 e 500 °C mostraram-se amorfas, enquanto as geradas a temperaturas mais elevadas (acima de 800 °C) resultaram em picos cristalinos referentes ao fosfato de cálcio, magnésio e potássio, ao pirofosfato de alumínio e potássio e de cristobalita. Um estudo com a comparação entre o comportamento de amostras de CBCA com sílica amorfa e cristalina, realizado por DE SOARES *et al.* (2016), mostrou que a presença de fases cristalinas na cinza proporcionou a esse material um comportamento inerte, comparável ao quartzo.

Outro fator que interfere, tanto na combustão quanto na característica da cinza, é a umidade do bagaço (CORDEIRO, 2006). Segundo COELHO (1999), o bagaço com teor de umidade em 50% possui temperatura de ignição entre 500°C e 600°C e que pode variar entre 850°C e 920°C devido a sensibilidade da chama à umidade. A temperatura de ignição também pode reduzir quando há menos umidade no bagaço. Neste caso, quando o produto se encontra com umidade em torno de 35 e 40%, a temperatura pode reduzir para uma faixa entre 300°C e 400°C.

O descarte da cinza é um fato preocupante. Parte da cinza é aplicada como adubo, até mesmo nos próprios canaviais, a qual auxilia na suplementação de potássio no solo. Porém, a presença de componentes pouco nutritivos (SALES e LIMA, 2010) pode aumentar o pH do solo e inclusive contaminar os lençóis freáticos devido à presença de metais pesados, como zinco e cobre (OLIVEIRA, 2015; PESQUISA FAPESP, 2017). Além disso, por causa da cinza do bagaço prover de uma queima não controlada, há um elevado teor de carbono residual que influencia na absorção de água do solo (MACEDO *et al.*, 2009). Quando não aplicada como adubo, a cinza é destinada a aterros sanitários (PESQUISA FAPESP, 2017).

De modo a dar melhor destinação aos insumos gerados na queima do bagaço, a CBCA teve as suas propriedades investigadas, com o intuito de aplicá-la como material cimentício suplementar na construção civil. Esse interesse foi despertado devido aos diversos estudos com a cinza da casca de arroz (CCA), uma cinza também proveniente da agroindústria, que é reconhecida como uma pozolana (MEHTA, 1977; SALAS *et al.*, 1986; MALHOTRA e MEHTA, 1996). Estudos de MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998) e CORDEIRO (2006) apontaram as semelhanças entre a cinza do bagaço da cana com a cinza da casca de arroz ao comparar suas composições químicas. Na Tabela 2.1, encontram-se os resultados obtidos por fluorescência de raios X das cinzas estudadas por MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998), SINGH *et al.* (2000) e por CORDEIRO (2006). Pode-se observar que o resultado obtido por SINGH *et al.* (2000), em especial, para o principal óxido (SiO_2), foi menor em relação aos demais estudos, o que pode ser justificado pela cinza ser originada em uma caldeira e por haver possível contaminação por fases cristalinas.

Tabela 2.1. Composição química das cinzas da casca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar determinada por fluorescência de raios X.

Composto	Quantidade (% , em massa)			
	Cinza da casca de arroz		Cinza do bagaço da cana-de-açúcar	
	(MARTIRENA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998)	(MARTIRENA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998)	(SINGH <i>et al.</i> , 2000)	(CORDEIRO, 2006)
SiO_2	71,74	72,74	63,16	78,34
Al_2O_3	5,61	5,26	9,70	8,55
Fe_2O_3	3,47	3,92	5,40	3,61
TiO_2	0,38	0,32	-	0,50
CaO	10,42	7,99	8,40	2,15
MgO	1,98	2,78	2,90	1,65
SO_3	0,50	0,13	2,87	-
K_2O	3,62	3,47	-	3,46
Na_2O	0,40	0,84	-	0,12
P_2O_5	0,89	1,59	-	1,07
Perda ao fogo	0,78	0,77	6,90	0,42

A análise dos estudos de MARTIRENA HERNANDEZ *et al.* (1998), SINGH *et al.* (2000) e CORDEIRO (2006) mostrou que a cinza do bagaço da cana apresenta características similares ao de materiais pozolânicos, uma vez que a CBCA possui, em termos de óxidos, teores normalmente acima de 60% para o dióxido de silício (SiO₂) e, portanto, pode ser utilizado como um aditivo mineral, em substituição parcial do cimento Portland (FAIRBAIRN *et al.*, 2010; TOMMASELLI *et al.*, 2011).

No Brasil, o volume anual de cinza do bagaço é estimado em 4 milhões de toneladas (PESQUISA FAPESP, 2017) e representa em torno de 7,0% da produção anual (ano base de 2017) de cimento no país (SNIC, 2017). Sendo assim, tendo em vista o grande volume de resíduo que é gerado, a substituição do cimento Portland por este material suplementar contribuiria na melhor destinação da CBCA, na diminuição da produção de cimento e, conseqüentemente, na redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera.

De acordo com 3º Inventário Brasileiro de Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil (MCTIC, 2016), a produção de cimento é o segundo maior processo industrial em contribuição nas emissões de gases na atmosfera, responsável por 28,5% das emissões, perdendo apenas para a fabricação de ferro-gusa e aço, que contribui com 52%. O setor do cimento é responsável por 5% das emissões globais de CO₂ (WBCSD, 2010) e, de acordo com dados do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, na sigla em inglês), o consumo global de cimento aumenta cerca de 2,5% ao ano (IPCC, 2016). No Brasil, a participação da indústria cimenteira nas emissões é metade da média mundial, cerca de 2,6% (SEESP, 2017), e o consumo de cimento no país, em 2017, foi de 53,8 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2017).

FAIRBAIRN *et al.* (2010) estimaram a redução da emissão de CO₂ de acordo com a metodologia da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança no Clima (UNFCCC), a partir de dados provenientes da produção de cana do estado de São Paulo, no ano de 2005. Cerca de 222 milhões de toneladas de cana foram produzidas, o que resultaria em, aproximadamente, 1,5 milhões de toneladas de CBCA. Através do cálculo, estimou-se que a redução da emissão seria de 519,30 kt de CO₂, por ano, a partir da substituição do

cimento pela cinza até o teor de 20%, o que mostrou ser então uma alternativa potencial para mitigar esse problema.

Desde os anos 1990, estudos têm sido desenvolvidos para aprofundar o conhecimento sobre as propriedades e aplicações da cinza. FREITAS *et al.* (1998) exploraram o efeito da adição de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar em argamassas confeccionadas com cimento Portland CP-I 32 e areia padronizada (IPT-SP), com substituição parcial do cimento Portland por 5%, 10%, 15% e 20% de cinza em relação ao peso do aglomerante total, além da argamassa de referência. Os corpos de prova tiveram sua resistência à compressão simples testada e o melhor resultado foi da argamassa com 15% de CBCA, que proporcionou um aumento da resistência mecânica de até 22% quando comparado à argamassa de controle.

MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998) realizaram ensaios de difratometria de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura em pastas contendo cinza do bagaço e hidróxido de cálcio. Os resultados mostraram que ocorreu a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o que representou a reação entre portlandita e pozolana. No entanto, as altas temperaturas e a combustão incompleta influenciaram na reatividade da cinza, fatores que foram detectados pelo elevado teor de carbono, material não queimado e presença de sílica cristalina. PAYÁ *et al.* (2002) avaliaram a atividade pozolânica da cinza do bagaço por termogravimetria. Os testes resultaram em elevada pozolanicidade da cinza, mesmo havendo alto teor de carbono e presença de fases cristalinas.

PÁDUA (2012) estudou quatro diferentes cinzas do bagaço da cana-de-açúcar provenientes de uma usina localizada em Minas Gerais e constatou que a coleta em épocas diferentes gerou cinzas com composição química e grau de amorficidade distintos. A cinza do exaustor se mostrou mais adequada e sua aplicação em microconcretos, com teor de substituição do cimento de 10%, em massa, resultou em valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade similares à referência, o que indicou que a cinza pode ser aplicada como material cimentício suplementar.

Apesar da reatividade da CBCA estar comprovada, é necessário que haja uma homogeneização do material para que suas reações químicas possam ser estimuladas pelo aumento da superfície específica das partículas (CORDEIRO, 2006). Em seu estudo, CORDEIRO (2006) determinou a influência do tamanho de partícula na atividade pozolânica da cinza. Neste caso, diferentes condições de moagem foram avaliadas para que a cinza obtivesse índice de atividade pozolânica mínimo de 75% (NBR 12653, 2015). No uso de um moinho rotativo em circuito aberto, esse índice foi atingido no tempo de 480 minutos; para um moinho vibratório somente 15 minutos foram necessários. Estudos mais elaborados sobre moagem de cinza do bagaço foram posteriormente desenvolvidos e mostraram o enorme potencial da cinza do bagaço para uso como pozolana (CORDEIRO *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2009a; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2016a).

2.2. Produção de CBCA – Sistemas controlados de queima e moagem

Pirólise, gaseificação e combustão são os principais métodos para converter termoquimicamente a biomassa em energia. Cada processo utiliza um determinado equipamento para gerar produtos distintos (ROCHA *et al.*, 2004; VASSILEV *et al.*, 2013). Segundo SANTOS (2011), tanto a combustão quanto a pirólise se adequam de forma eficiente para a geração de energia, visto que a biomassa tem sua energia liberada através do seu calor, além de ter o carbono reoxidado. Dessa forma, o CO₂ liberado na atmosfera é referente àquele que foi absorvido pela planta durante o seu crescimento.

Os quatro mais comuns incineradores em ordem de uso são injeção líquida, que às vezes são combinados com a incineração de gases, forno rotativo, câmara fixa e leito fluidizado (OPPELT, 1987). A Tabela 2.2 mostra a aplicação de cada equipamento para diferentes tipos de resíduos.

Tabela 2.2. Aplicabilidade dos principais tipos de incineradores (US EPA, 1981).

	Injeção líquida	Forno rotativo	Câmara fixa	Leito fluidizado
Sólidos				
Granular, homogêneo		x	x	x
Irregular, volumoso (pallets, etc.)		x	x	
Baixo ponto de fusão (alcatrões, etc.)	x	x	x	x
Compostos orgânicos com constituintes de cinzas fundíveis		x		
Material não preparado, volumoso		x		
Gases				
Vapores orgânicos	x	x	x	x
Líquidos				
Resíduos aquosos com elevada carga de orgânicos	x	x		x
Líquidos orgânicos	x	x		x
Sólidos/líquidos				
Resíduos contendo compostos aromáticos halogenados (mínimo de 1204 °C)	x	x		
Lodo orgânico aquoso		x		x

Os incineradores de forno rotativo são mais flexíveis, pois podem ser utilizados na calcinação dos diferentes tipos de materiais, desde os sólidos até os líquidos e gases. O forno rotativo é revestido por um material refratário em forma cilíndrica que está submetido à uma ligeira inclinação, que permite o transporte do resíduo ao longo do forno, proporcionando melhores misturas e controle da combustão (OPPELT, 1987). Todas as condições de operação podem ser controladas, como o tempo de residência, temperatura, velocidade de rotação, ângulo de inclinação e a alimentação do forno, sendo a última uma das funções que torna o forno rotativo bastante utilizado devido a sinterização contínua (WEY *et al.*, 2006).

Como sua principal função é converter os sólidos em gases através do processo de volatilização, torna-se necessária a anexação de um pós-combustor

para completar as reações de combustão da fase gasosa. Assim, os gases que saem do forno podem ser aproveitados através de um sistema de queima de combustível que auxilia na permanência das temperaturas desejadas e no melhor funcionamento do forno (OPPELT, 1987). Além dos gases gerados também são obtidos resíduos sólidos em forma de cinza que podem ser coletados tanto no próprio forno, quanto no pós-combustor. Na Figura 2.3 pode-se observar o esquema de um forno rotativo com pós-combustor.

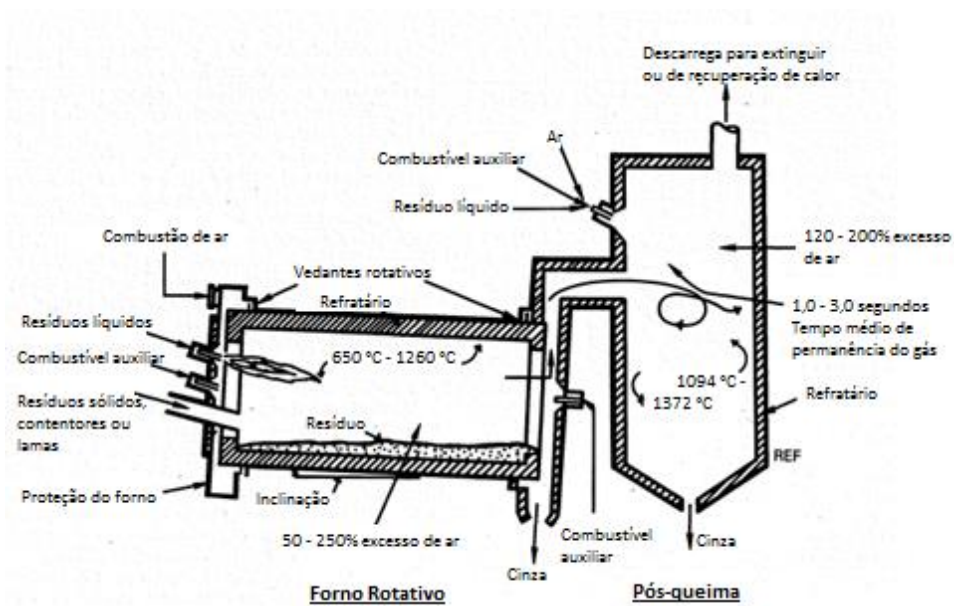


Figura 2.3. Esquema de uma câmara de combustão típica de forno rotativo com pós-combustor (adaptado de OPPELT, 1987).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 1981) listou as vantagens do uso da combustão em forno rotativo, dentre as quais, têm-se:

- incineração de grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos;
- incineração de materiais que passam pela fase de fusão;
- adaptável a vários mecanismos de alimentação;
- alta turbulência e exposição ao ar de combustão dos resíduos sólidos;
- remoção contínua das cinzas sem intervenção no processo de oxidação;
- tempo de residência adaptável aos componentes não voláteis pelo ajuste da velocidade de rotação do forno;

- o resíduo pode ser alimentado diretamente, sem tratamentos prévios;
- os fornos podem trabalhar até 1400 °C, permitindo a destruição de compostos difíceis de sofrer destruição térmica;
- permite o ajuste da velocidade de rotação do forno de acordo com as características do resíduo do processo.

A combustão em forno rotativo também apresenta suas limitações e desvantagens. Na operação pode ocorrer a condução de material particulado sem combustão completa para fora do forno, principalmente se suas partículas foram esféricas ou cilíndricas, além de requerer ar em excesso para compensar as perdas devido aos vazamentos (US EPA, 1981).

Como dito anteriormente, o fluxo de material no forno rotativo é dependente da inclinação do equipamento e da sua rotação, sendo os valores típicos para a inclinação entre 0,02 a 0,04 m por metro linear e para a velocidade de rotação é comum encontrar valores entre 0,5 e 1,5 rpm para cargas mais pesadas e 1 a 3 rpm para carregamentos mais leves (FREEMAN, 1989). A quantidade de combustível e o volume de gás gerado no processo de queima são influenciados pelo poder calorífico e a umidade do resíduo, sendo o último também responsável pela aglomeração do material, o que é indesejável para o método de queima (RIGATO, 2008).

O tempo médio de residência no forno é influenciado por diversos fatores, tais como a geometria e a inclinação do forno, a taxa de alimentação, a velocidade de rotação e as características dos materiais, como o tamanho das partículas e o ângulo de repouso do resíduo (LIU e SPECHT, 2006). A velocidade de rotação afeta mais diretamente no tempo de permanência do que a taxa de alimentação, em que uma menor velocidade resulta em maior tempo de residência (DEMPSEY e OPPELT, 1993; LIU e SPECHT, 2006). Geralmente os resíduos permanecem no equipamento entre 0,5 e 1,5 horas e a alimentação do incinerador é controlada para que a quantidade de resíduos processados seja adequada e eficiente, limitando a ocupação em, no máximo, 20% do volume do forno (DEMPSEY e OPPELT, 1993)

Nos últimos anos, o processo de incineração em forno rotativo tem sido considerado um importante contribuinte na gestão de resíduos, principalmente

aqueles gerados nos centros urbanos. Isso é devido à redução do volume, principalmente se estes forem combustíveis, e possibilita o aproveitamento da energia através da coleta do calor ou vapor gerado; ainda desintoxicam os materiais contaminados, mitigando o impacto ambiental (ROVAGLIO *et al.*, 1998). Essa medida, além de suprir a necessidade de novos locais para a devida destinação dos resíduos sólidos urbanos, como é o caso dos aterros, também proporciona o reaproveitamento dos particulados sólidos provenientes da calcinação. A parte sólida em forma de cinza pode apresentar características distintas a partir das diferentes condições de queima em que são submetidas.

Diversos estudos se dedicaram em analisar a incineração em forno rotativo de resíduos urbanos e os considerados perigosos (DEMPSEY e OPPELT, 1993; LI *et al.*, 2002; WEY *et al.*, 2006), resíduo de alumínio (MARIAS *et al.*, 2005) e resíduo de construção e demolição (LIMA FILHO *et al.*, 2014). A produção de cinzas pozolânicas em forno rotativo de modo a empregá-las como material cimentício suplementar é uma alternativa que está ganhando destaque (MAEDA *et al.*, 2001; SOUZA, 2008).

Como exemplo, pode ser citado o estudo de MAEDA *et al.* (2001), em que os autores utilizaram o forno rotativo para gerar cinza da casca de arroz adequada para aplicação em sistemas cimentícios. Um forno rotativo foi desenvolvido para a produção de CCA com elevada superfície específica. Foram escolhidas três temperaturas para os testes no forno rotativo (500, 600 e 700 °C) e a incineração foi mantida por 12, 35 e 90 minutos. A superfície específica da cinza diminuiu com o aumento da temperatura e proporcionou menor perda ao fogo, além do tempo de incineração que também contribuiu com resultados de perda ao fogo menores que 3%. Na Figura 2.4, pode-se observar que as melhores condições de queima se encontram na temperatura de 550 °C e o tempo de incineração deve ser longo o suficiente para reduzir o carbono fixo. Após essa definição, os autores geraram cinzas com elevada superfície específica no novo forno e, após aplicar em argamassas, obtiveram resistência à compressão maior do que a das argamassas contendo cinza com baixa superfície específica e sílica ativa.

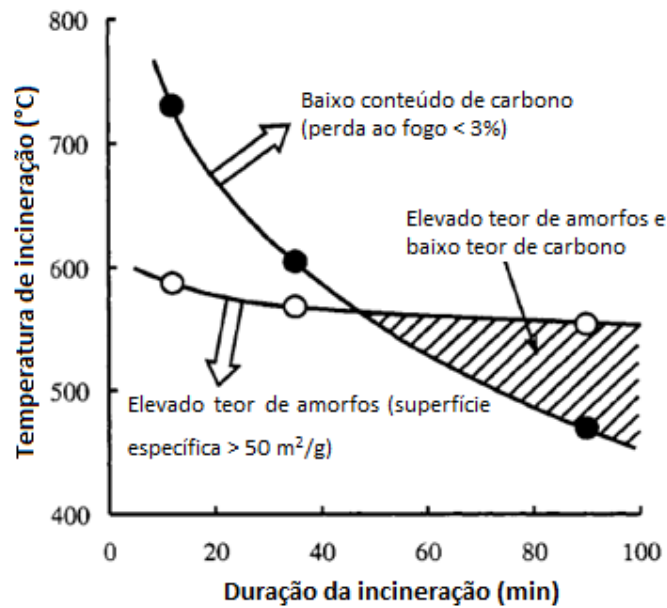


Figura 2.4. Relação entre temperatura e duração da incineração para produção de cinza da casca de arroz de elevada qualidade (adaptado de MAEDA *et al.*, 2001).

Além do forno rotativo, o uso de forno mufla é encontrado em diversos estudos para a geração de cinzas pozolânicas (CORDEIRO, 2006; SOUZA, 2008 e CORDEIRO *et al.*, 2017a) visto que neste equipamento a queima ocorre de maneira controlada e gera uma cinza com baixa perda ao fogo e elevado teor de sílica amorfa (CORDEIRO *et al.*, 2009a). SOUZA (2008) realizou a queima do bagaço para gerar cinzas em três condições diferentes: queima em forno rotativo, em forno mufla e conjugada. O forno rotativo, que foi desenvolvido para este estudo, resultou em uma cinza com elevado teor de carbono e, por isso, não foi adequado. A queima conjugada com o mufla, por outro lado, foi o procedimento que forneceu uma cinza potencialmente pozolânica. CORDEIRO *et al.* (2009a) avaliaram a calcinação do bagaço da cana em forno mufla com diferentes temperaturas. Todas as amostras foram calcinadas a 350 °C por 3 h e depois permaneceram por mais 3 h em temperaturas variando entre 400 e 800 °C. A melhor amostra foi obtida na calcinação a 600 °C por 3 h e apresentou baixo teor de carbono, alto teor de sílica amorfa e maior superfície específica, sendo este obtido pelo procedimento de moagem. Um estudo similar foi realizado por MORALES *et al.* (2009) com o uso de um forno elétrico controlado, mas além do bagaço, também foi utilizada a palha da cana. Ambas as amostras foram calcinadas a 800 e 1000 °C e os autores observaram que a cinza da palha da

cana apresentou alta atividade pozolânica, enquanto a cinza do bagaço foi menos reativa e apresentou o quartzo como principal composto cristalino.

Estudos com cinzas do bagaço da cana-de-açúcar provenientes da queima do bagaço foram realizados por FRÍAS *et al.* (2011). Os autores utilizaram três diferentes cinzas provenientes do mesmo resíduo de bagaço: uma gerada em forno mufla com o primeiro patamar de queima à 400 °C por 20 min e depois à 800 °C por 60 min e taxa de aquecimento de 10 °C/min; uma segunda cinza proveniente do filtro da usina, com temperatura atingindo 300 °C; a última cinza foi retirada da caldeira, com temperatura de queima de 800 °C. Após a caracterização das cinzas, as amostras apresentaram composição química similar, com a presença dos mesmos óxidos. Porém, uma clara distinção nos valores de perda ao fogo foi observada, principalmente devido à origem das cinzas. A cinza proveniente do filtro apresentou elevada perda ao fogo e igual a 17,98%, visto que a temperatura de calcinação foi de até 300 °C, enquanto a cinza produzida em laboratório e a cinza coletada nas caldeiras resultaram em perda ao fogo igual a 1,56 e 4,27%, respectivamente, e ambas as amostras foram submetidas à queima de até 800 °C. Contudo, a concentração de quartzo cristalino foi evidenciada com o aumento da temperatura de queima, em especial, na cinza proveniente das caldeiras. Vale ressaltar ainda que a presença de quartzo nas cinzas da usina foi largamente causada pela contaminação do solo. Sendo assim, foi concluído que a temperatura de calcinação pode afetar na morfologia da cinza, mesmo que a principal fonte de contaminação por quartzo tenha sido pelo solo.

CORDEIRO *et al.* (2017a) realizaram a recalcinação controlada de uma CBCA com elevado teor de carbono em forno mufla. O procedimento foi executado com dois patamares de 3 h para cada temperatura (350 e 600 °C) e taxa de aquecimento de 10 °C/min. O processo resultou em uma cinza com baixa perda ao fogo e sua composição química se tornou adequada, o que permitiu a aplicação deste material em sistemas cimentícios.

RAHMAT *et al.* (2016) calcinaram o bagaço da cana-de-açúcar, em forno mufla, por 2, 3 e 4 horas na temperatura de 600 e 1000 °C e, em seguida, as cinzas geradas na queima foram lixiviadas com ácido clorídrico (HCl). Esse procedimento proporcionou o aumento do percentual de sílica das amostras, em

que o maior valor obtido foi de 88,13% para a cinza calcinada a 1000 °C por 4 horas. Em relação à cristalinidade, foi verificada, por difratometria de raios X, uma maior intensidade dos picos de quartzo para a amostra calcinada em 1000 °C. Logo, os autores afirmaram que, se combinar adequadamente o tempo e a temperatura da calcinação do bagaço, pode-se obter uma cinza com elevados teores de sílica. CORDEIRO *et al.* (2017b) também realizaram um pré-tratamento com a palha da cana-de-açúcar antes da queima, seguindo dois procedimentos distintos: lavagem com água aquecida e lixiviação com ácido clorídrico (HCl). Após os processos, a palha foi seca e queimada em forno mufla com dois patamares de queima (350 e 700 °C), duração de 3 horas cada e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após análises de composição de óxidos, ambos os pré-tratamentos se mostraram eficazes em gerar cinzas com elevado teor de sílica amorfa e com redução no teor de impurezas, como CaO, SO₃ e K₂O. Os procedimentos de queima e moagem também foram apropriados na produção de cinzas com características pozolânicas. As conclusões dos estudos de SOUZA (2008), CORDEIRO *et al.* (2009a), FRÍAS *et al.* (2011), RAHMAT *et al.* (2016) e CORDEIRO *et al.* (2017b) mostraram que a temperatura de calcinação é um importante parâmetro para a geração de cinzas e influenciam diretamente na pozolanicidade, principalmente para as cinzas do bagaço.

Como pode ser observado nos estudos de CORDEIRO *et al.* (2009a) e CORDEIRO *et al.* (2017b), também foi necessária a realização da moagem das CBCAs após a queima. Em geral, as cinzas pozolânicas geradas da calcinação da biomassa apresentam, em grande maioria, diâmetro médio acima do recomendado pela NBR 12653 (2015). O requisito físico sobre a finura é que 34% ou menos do material seja retido na peneira de 45 µm de abertura. Desse modo, torna-se necessária a homogeneização das partículas das cinzas para atender as características de um material pozolânico. O processo de moagem é o método mais utilizado para classificar e cominuir as cinzas tornando as partículas mais finas, morfologicamente modificadas e as composições química e mineralógica inalteradas (HARDTL, 1991, PAYÁ *et al.*, 1995).

A moagem é essencial quando se trata de materiais cimentícios. Esse procedimento torna-os com partículas mais finas e, conseqüentemente, com maior superfície específica, que estimula suas reações químicas (PAYÁ *et al.*,

1995, BOUZOUBOAÂ *et al.*, 1997, CORDEIRO, 2006). O processo de cominuição eficiente está relacionado a quantidade de material empregado no moinho, a proporção de material e o tamanho do meio de moagem (BOUZOUBAÂ *et al.*, 1998).

As moagens podem ser executadas em moinho de circuito aberto ou fechado. No circuito aberto (Figura 2.5-a) o material faz apenas um ciclo de moagem, o que requer controle na taxa de alimentação para que todas as partículas sejam processadas (CHAGAS, 2008). Enquanto que o circuito fechado (Figura 2.5-b) apresenta um dispositivo de classificação que permite que o material retorne ao moinho até que atinja a granulometria especificada, evitando assim o desperdício de energia e permitindo que os grãos maiores fiquem mais tempo no equipamento (WELLENKAMP, 1999). A moagem pode ser a seco ou a úmido. Em geral, moagens de cinzas agroindustriais são feitas a seco (CORDEIRO *et al.*, 2009a).

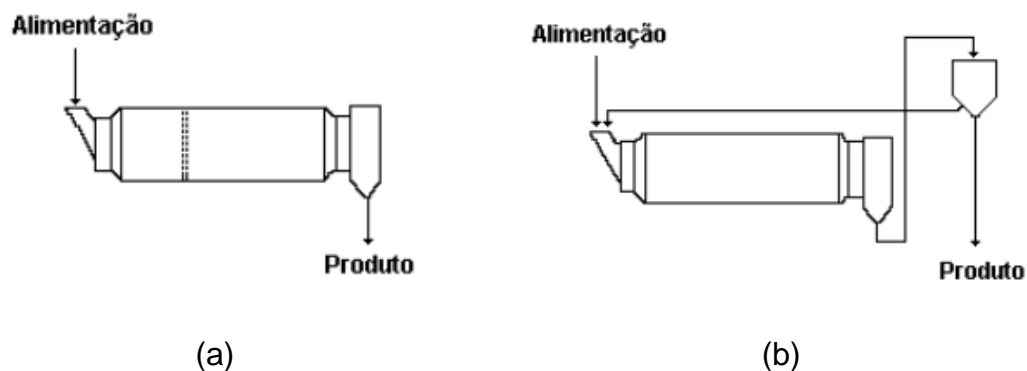


Figura 2.5. Circuito de moagem em moinho de circuito aberto (a) e fechado (b) (WELLENKAMP, 1999).

Diversos estudos se dedicaram em investigar os parâmetros que são eficientes na geração de cinzas ultrafinas, pois diferentes condições podem ser definidas (CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2011; SOMNA *et al.*, 2012 e BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015). Estudos com diferentes moinhos, operando em circuitos aberto e fechado, foram realizados por CORDEIRO *et al.* (2009b) para gerar cinzas ultrafinas de bagaço. Para o circuito aberto e seco, os tipos de equipamentos testados foram moinho rotativo de bolas, com esferas moedoras de aço e alumina, e moinho vibratório. Na

sequência dos ensaios, o circuito fechado com classificador de 45 μm foi ensaiado em moinho de martelos. Os autores relataram que as características das cinzas, como superfície específica Blaine e tamanho de partícula D_{80} (80% passante), dependeram diretamente da técnica de moagem. O modelo mais eficiente foi o moinho vibratório, que gerou cinzas mais finas e com menor tempo de moagem. Concretos com substituições de até 20% pela CBCA ultrafina desempenharam comportamento similar ao concreto sem a adição e a CBCA proporcionou ainda melhorias na reologia do concreto fresco e na resistência à penetração de íons cloreto.

CORDEIRO *et al.* (2011) realizaram a moagem da cinza do bagaço de duas maneiras: circuito fechado e aberto usando moinho de martelo e planetário, respectivamente. No moinho de martelo foi utilizado um classificador para gerar cinza com finura menor que 30 μm . A mesma cinza proveniente da moagem em circuito fechado foi submetida a diferentes moagens em moinho planetário com esferas de alumínio de 3 mm e 6 mm de diâmetro, por 30 min. Assim, foram obtidas três diferentes cinzas e que resultaram em tamanho D_{50} de 13,9 μm , 2,0 μm e 3,8 μm , respectivamente em cada moagem. Nos testes de índice de atividade pozolânica, os autores constataram que a moagem ultrafina foi um importante processo para geração de cinzas com boa atividade pozolânica e o tamanho de partícula foi inversamente proporcional aos testes mecânicos com cimento Portland e cal.

BAHURUDEEN e SANTHANAM (2015) avaliaram a influência de diferentes métodos na performance da cinza do bagaço da cana coletada em caldeiras. Os processos de queima e moagem controlados foram fundamentais para alterar a atividade pozolânica da cinza, uma vez que a amostra sem tratamento não apresentou índice pozolânico mínimo de 75% requerido pela ASTM C618 (2015). Cinzas calcinadas a 700 °C resultaram em maior reatividade, enquanto que a temperaturas superiores foi detectada a cristalização da cristobalita, o que reduziu a atividade pozolânica da cinza. A faixa de finura de 210 a 45 μm foi estudada e, para a amostra de 53 μm foi obtida reatividade mínima exigida e pode ser aplicada como material suplementar. As amostras da cinza requeimada a 700 °C e depois moída a finura do cimento (300 m^2/kg) e da cinza do bagaço apenas peneirada a 300 μm e depois moída à finura

do cimento foram as que obtiveram melhores resultados, sendo a última amostra com valores superiores de reatividade.

CORDEIRO *et al.* (2016a) estudaram uma moagem seletiva como procedimento para redução do teor de contaminantes cristalinos de uma cinza pozolânica. Neste estudo, os autores definiram o circuito de moagem com um moinho de bolas e dois classificadores. Os testes foram realizados com cinzas do bagaço da cana-de-açúcar coletadas na limpeza de caldeiras. O procedimento de moagem mostrou-se eficaz, uma vez que ocorreu a remoção de uma quantidade significativa de quartzo e cristobalita das CBCAs. As cinzas ainda resultaram em maior conteúdo de amorfos e, conseqüentemente, maior atividade pozolânica. Os testes de condutividade elétrica e índice de atividade pozolânica foram satisfatórios a partir da correlação entre o conteúdo de amorfos e a reatividade da CBCA.

Estudos comparativos com a cinza do bagaço da cana com diferentes condições de moagem foram realizados por CORDEIRO *et al.* (2017a). A cinza estudada foi coletada em caldeiras cuja calcinação foi em torno de 900 °C e a mesma cinza foi previamente moída e requeimada em forno mufla a 600 °C. O processo de recalcinação reduziu a perda ao fogo da cinza e sua composição química tornou-se adequada. Além disso, a superfície específica reduziu em comparação à CBCA original, o que pode ser explicado pela liberação do carbono presente na cinza. A requeima combinada com a moagem controlada favoreceu o aumento da reatividade da amostra e sua aplicação em pastas promoveu tempo de pega similar ao da pasta de referência, enquanto que o uso da cinza com elevada perda ao fogo retardou o tempo de pega das pastas e, conseqüentemente, reduziu a resistência à compressão nas idades iniciais.

2.3. Sistemas cimentícios com pozolanas e aplicações de CBCA

O cimento Portland, ao ser hidratado, inicia uma série de reações entre os minerais do clínquer, o sulfato de cálcio e a água, sendo a taxa de dissolução desses compostos o responsável pelo controle do processo de hidratação (ODLER, 1998). O clínquer é tipicamente composto por 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃ e 3% de outros componentes, contendo normalmente quatro

principais fases: alita, belita, aluminato e ferrita (TAYLOR, 1997). O silicato tricálcico (Ca_3SiO_5 ou C_3S^1), conhecido como alita, é o principal constituinte, representando cerca de 50-70% do clínquer. Possui uma rápida hidratação com a água e forma uma fase amorfa conhecida como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e cristais de hidróxido de cálcio (CH). O C_3S é muito importante no desenvolvimento de resistência até à idade de 28 dias (TAYLOR, 1997; ODLER, 1998). O silicato dicálcico (Ca_2SiO_4 ou C_2S) ou belita, constitui 15-30% do clínquer e sua reação com a água é mais lenta. Contribui no ganho de resistência nas idades avançadas e formam menores quantidades de C-S-H e hidróxido de cálcio (TAYLOR, 1997; ODLER, 1998). As Equações 2.1 e 2.2 mostram a reação de hidratação do C_3S e do C_2S , respectivamente, juntamente com a variação de entalpia, em que o sinal negativo representa que a reação é exotérmica.



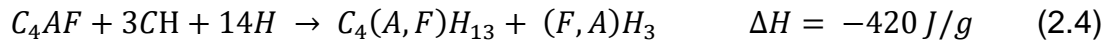
Os aluminatos, neste caso, o aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A), tem reação rápida com a água e libera grande quantidade de calor. De modo a evitar ou retardar sua rápida reação, é adicionado um material a base de sulfato de cálcio (usualmente a gipsita) que favorece a formação de sulfoaluminato de cálcio ao reagir com o C_3A , como pode ser verificado na Equação 2.3 (TAYLOR, 1997; CORDEIRO, 2006). Esse composto é conhecido como etringita ($\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) que se deposita e forma uma camada que bloqueia a rápida hidratação do C_3A e, após um tempo, a camada se rompe e as reações continuam (YOUNG *et al.*, 1998).



A fase ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ou C_4AF), ou ferrita, apresenta variável taxa de reação com a água e sua composição pode modificar

¹ Notação utilizada na química do cimento: CaO: C; SiO₂: S; Al₂O₃: A; Fe₂O₃: F; H₂O: H; SO₃: Š.

de acordo com as variações de Al e Fe. Geralmente tem elevada hidratação no início da reação e baixa nas idades avançadas (TAYLOR, 1997). A reação do C_4AF com o hidróxido de cálcio pode ser analisada na Equação 2.4 (YOUNG *et al.*, 1998).



A adição de aditivos minerais em cimentos, argamassas e concretos alteram suas características e influenciam em sua hidratação. A obtenção de diferentes propriedades pode ser tanto a efeitos físicos quanto a químicos. A diluição do cimento Portland, o efeito fíler e a nucleação heterogênea são os efeitos físicos. A diluição é referente ao aumento da relação água-cimento efetiva, que é inversamente proporcional à substituição parcial do cimento pelo aditivo. O efeito fíler é responsável pelo aumento da compacidade da mistura devido ao acréscimo de partículas finas que se alojam nos interstícios entre as partículas do cimento. Esse efeito pode ser observado no esquema da Figura 2.6, em que a presença de aditivo mineral preenche os espaços que haviam entre as partículas de cimento em uma mistura com superplastificante (CORDEIRO, 2006).

A nucleação heterogênea consiste na aceleração das reações de hidratação gerada pela adição de partículas ultrafinas ao cimento Portland. Como a área de contato é muito importante no processo de cinética das reações químicas, os aditivos minerais preenchem os menores poros e promovem o aumento da superfície efetiva de contato (CORDEIRO, 2006) do cimento com a água.

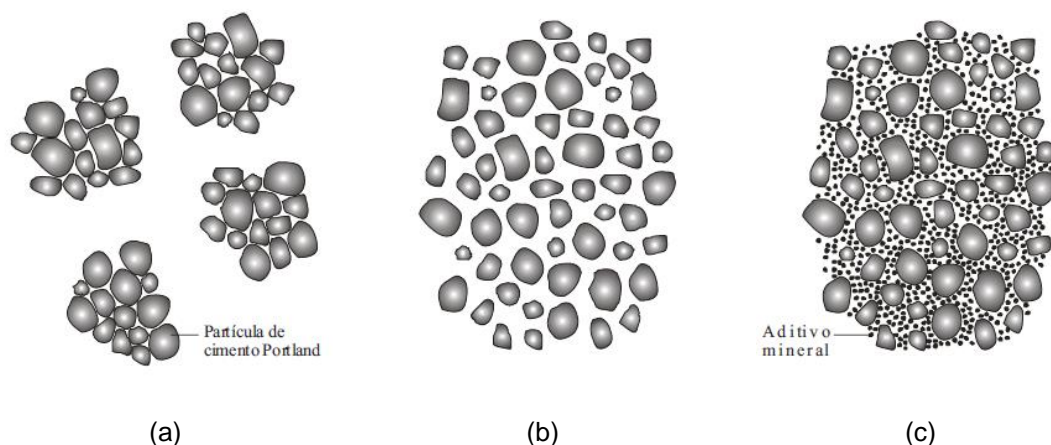


Figura 2.6. Representação esquemática das partículas de cimento em pasta sem aditivo (a), com superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral (c) (CORDEIRO, 2006).

A incorporação das pozolanas como material suplementar ao cimento promove a reação dos seus principais compostos no estado amorfo (SiO_2 e Al_2O_3) com o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do clínquer (MASSAZZA, 1993, VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003). Dessa forma, ocorre a formação de fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que são compostos estáveis, hidráulicos e insolúveis (TAYLOR, 1997).

Com relação ao efeito químico, o uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar tem promovido alterações das propriedades dos sistemas cimentícios devido às reações pozolânicas, como pode ser visto nos estudos de RUKZON e CHINDAPRASIRT (2012), MORAES *et al.* (2015) e CORDEIRO *et al.* (2016a). RUKZON e CHINDAPRASIRT (2012) observaram a diminuição significativa da penetração de cloretos para um concreto de elevada resistência com 30% de substituição por CBCA. Esse efeito atuou diretamente na durabilidade do concreto e foi favorecido pelo aumento das reações pozolânicas, maior precipitação dos produtos de hidratação e menor quantidade de portlandita no concreto. MORAES *et al.* (2015) verificaram que na hidratação de pastas cal/CBCA, aos três dias de cura, todo o conteúdo de hidróxido de cálcio havia sido consumido, enquanto que em pastas de cimento com 15% de substituição por CBCA, mais de 40% da portlandita foi fixada, reduzindo a quantidade de cristais.

A literatura apresenta diversos métodos para estimar a reatividade das pozolanas. Técnicas analíticas como difratometria de raios X, análises

termogravimétricas e análises químicas (Método de Chapelle e Fratini) são capazes de monitorar a evolução da presença de hidróxido de cálcio nas misturas cimentícias ao longo do tempo de cura (NBR 5753, 2016). Pode-se também utilizar metodologias que avaliam a atividade pozolânica de forma indireta. Para isto, é possível usar a resistência mecânica (índices de atividade pozolânica com cimento ou com cal), a condutividade elétrica e a liberação de calor. Em geral, os estudos combinam diferentes técnicas para quantificar a capacidade do material em formar produtos hidratados e sua influência nas propriedades de sistemas cimentícios.

A condutividade elétrica avalia a atividade pozolânica, mostrando a interação pozolana/CH e as variações que ocorrem de acordo com a natureza do material analisado (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003). As reações pozolânicas favorecem a diminuição da condutividade por conta da redução da concentração de CH na solução em decorrência do surgimento e crescimento da fase C-S-H. Essa redução da condutividade se dá devido à diminuição dos íons Ca^{2+} livres na solução e diferentes taxas de variação de condutividade podem ocorrer de acordo com o nível pozolânico da amostra (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003).

LUXÁN *et al.* (1989) propuseram um método rápido e simples de ser executado para avaliar a atividade pozolânica das pozolanas naturais. Este método consiste em medir a pozolanicidade através da variação da condutividade de uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, antes e após 2 minutos da adição da pozolana à solução, que é continuamente agitada e mantida a 40 °C. Segundo LÚXAN *et al.* (1989), o tempo mínimo de 2 minutos é suficiente para classificar o material, como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Classificação dos materiais pozolânicos quanto à condutividade (LUXÁN *et al.*, 1989).

Pozolanicidade do material	Condutividade (mS/cm)
Não pozolânico	< 0,4
Média pozolanicidade	0,4 a 1,2
Boa pozolanicidade	> 1,2

PAYÁ *et al.* (2001b) propuseram uma nova metodologia baseada nos estudos de LUXÁN *et al.* (1989). A condutividade elétrica de cinzas volantes foi monitorada através da suspensão em solução de hidróxido de cálcio utilizando diferentes tempos de reação (100, 1000 e 10000 segundos) e temperatura (40, 60 e 80 °C). Os testes mostraram-se inadequados para avaliar a atividade pozolânica das cinzas, uma vez que comparando os ensaios de 40 °C com o de 80 °C e os diferentes tempos, verificou-se uma nítida diferença na reatividade das cinzas e perda relativa no parâmetro de condutividade.

A presença de pozolanas afeta outras propriedades das misturas, como é o caso da liberação de calor durante a hidratação. Cimento contendo pozolana resulta, em geral, em menor calor ao mesmo tempo que a taxa de hidratação do clínquer aumenta (MASSAZZA, 1993), favorecendo a redução da perda de água devido ao calor. Além disso, as pozolanas contribuem para que o concreto tenha menor permeabilidade, maior resistência a sulfatos e a resistência final das argamassas e concretos geralmente resultam em valores superiores em relação à amostra de referência (MASSAZZA, 1993; McCARTER e TRAN, 1996).

McCARTER e TRAN (1996) monitoraram a condutividade térmica de misturas pozolana/CH, à temperatura ambiente, por dois dias. Diferentes materiais foram ensaiados, como metacaolim, microsilica, xisto e cinza volante. Foram identificadas quatro fases relacionadas a reatividade do material pozolânico: período inicial de atividade química; período de dormência ou indução; período de rápida atividade química juntamente com o aumento da rigidez; e período de lenta velocidade de reação. A classificação dos materiais ensaiados foi uma combinação do tempo para ocorrer a máxima taxa de alteração da condutividade em conjunto com a máxima variação da condutividade. Porém a calorimetria não se aplicou como o melhor método para avaliar a pozolanicidade, visto que a liberação de calor foi relativamente pequena para estes materiais, o que evidenciou o uso da condutividade elétrica. As análises térmicas podem ser empregadas na identificação dos produtos de hidratação e geram resultados satisfatórios. Estudos de PAYÁ *et al.* (2002), DE SOUZA *et al.* (2014), BAHURUDEEN *et al.* (2015) e DE SOARES *et al.* (2016) mostraram a aplicação dessas técnicas na análise das reações pozolânicas e resultaram em dados eficazes.

PAYÁ *et al.* (2002) investigaram a cinza do bagaço da cana-de-açúcar coletada de caldeiras e peneiradas, obtendo três diferentes amostras com granulometrias distintas e outra produzida em laboratório a 600 °C. Análises termogravimétricas mostraram que as amostras coletadas na usina apresentaram elevado teor de material combustível devido à representativa perda de massa entre 400 e 750 °C e a atividade pozolânica medida a partir da relação $CBCA/Ca(OH)_2$ e $CBCA/pasta$ de cimento resultaram em elevada reatividade pozolânica. Apesar da CBCA ter apresentado alto conteúdo de carbono inorgânico e da sua cristalinidade ter sido comprovada por difratometria de raios X, a cinza apresentou reatividade. Essa reatividade, que promoveu aumento de resistência à compressão, foi atribuída à granulometria da cinza (tamanho médio em torno de 36 μm).

DE SOUZA *et al.* (2014) avaliaram as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e da casca do arroz em diferentes pastas com relação molar C/S variando entre 0,6 e 1,0. Após as termoanálises, os autores constataram que o principal produto foi o C-S-H e à medida que aumentava a relação C/S, a fase C-S-H (II) surgiu nas misturas contendo CCA e hidróxido de cálcio. Na análise da CBCA, por sua vez, foram verificados como produtos o aluminato de cálcio hidratado e o alumino silicato de cálcio hidratado, além da fase C-S-H. Nas relações C/S de 0,5 e 0,6, após 50 dias de cura a 40 °C, todo o $Ca(OH)_2$ foi consumido. DE SOARES *et al.* (2016) observaram, por análises termogravimétricas, que as amostras preparadas com cinza do bagaço resultaram na redução da massa de hidróxido de cálcio e esse resultado foi próximo ao das amostras contendo sílica cristalina (quartzo), se tratando assim, de uma cinza com baixa pozolanicidade.

BAHURUDEEN *et al.* (2015) estudaram a hidratação da cinza do bagaço da cana por calorimetria adiabática. Foram feitas substituições nos teores de 0, 10 e 20% de cimento Portland por CBCA. O concreto de referência apresentou uma diferença significativa no calor de hidratação em relação aos concretos contendo cinza. A redução no calor de hidratação dos concretos com CBCA ocorreu devido à diminuição da presença das fases C_3A e C_3S quando houve a substituição do cimento Portland pelo aditivo mineral.

As características físicas das pozolanas também são fatores determinantes para que ocorram as reações pozolânicas e sua reatividade está

relacionada às condições de queima (CORDEIRO, 2006) e o tamanho dos grãos (CORDEIRO *et al.*, 2008). GANESAN *et al.* (2007) obtiveram, para concreto com 20% de substituição do cimento Portland por cinza do bagaço, em massa, a redução da permeabilidade à água e maior resistência ao ingresso de cloretos, ambos devido ao efeito fíler. CORDEIRO *et al.* (2008) relataram uma ligação direta entre a resistência à compressão e a finura Blaine da CBCA. Além disso, uma cinza com D_{50} igual a 1,7 μm , gerada em moinho vibratório, proporcionou maior densidade de empacotamento da argamassa e, conseqüentemente, maior resistência à compressão. A finura da cinza também teve relação com a reatividade de Chapelle. O material se mostrou física e quimicamente apropriado para ser aplicado como pozolana.

MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.* (1998) avaliaram a cinza do bagaço e a cinza da palha da cana. Microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X foram utilizadas para constatar se ocorreu a formação da fase C-S-H. Os resultados mostraram que as cinzas produzidas com a palha da cana foram mais reativas do que as cinzas do bagaço. Isso se justificou provavelmente pela cinza da palha ter sido originada da combustão em temperatura mais baixa. Foi observado que os fatores que mais afetaram a reatividade da CBCA foram as altas temperaturas, a combustão incompleta nas caldeiras, a cristalinidade e o elevado teor de carbono. Pode-se observar também que, a pasta cal/cinza da palha consumiu a maior parte do CH aos 7 dias, enquanto que a pasta contendo cinza do bagaço apresentou, ainda aos 28 dias, uma quantia de CH significativa.

ROSSIGNOLO *et al.* (2017) estudaram CBCA industrial, cinza produzida através da queima do bagaço e da palha da cana-de-açúcar (50%, em massa, de cada). A cinza foi empregada em concretos para investigar sua influência na zona de transição entre o agregado e a matriz cimentícia. A CBCA industrial foi novamente calcinada em laboratório com uso de forno mufla a 700 °C por 1 hora a fim de reduzir a presença de partículas não calcinadas. O tamanho das partículas da CBCA após requeima ficou abaixo de 45 μm . Após testes de caracterização, foi observada a presença significativa de sílica e alumina, somando juntas 72% do total de óxidos. Quartzo e hematita foram identificados como fases cristalinas, contaminação proveniente do solo e do armazenamento do bagaço. Análises de nanoindentação mostraram que a espessura da zona de

transição agregado-matriz cimentícia apresentou uma redução significativa decorrente do emprego da CBCA. A substituição de cimento por 20% de cinza, em massa, reduziu 70% da espessura em comparação com a referência. Esses resultados foram similares aos obtidos para concretos contendo sílica ativa.

CORDEIRO e KURTIS (2017) estudaram pastas com 20% de substituição, em massa, de cimento por quatro diferentes CBCAs, uma CCA e quartzo. A relação água-material cimentício foi de 0,35 para todas as pastas. Os autores observaram que o melhor comportamento foi da pasta com CCA, devido à significativa diminuição do teor de portlandita, à maior retração química e a cinética de hidratação mais rápida. Isso ocorreu principalmente por ser uma cinza mais amorfa e com maior superfície específica. Para as pastas com as diferentes CBCAs, foram observadas diferenças quanto à retração química e consumo de portlandita. Ao utilizar a CBCA com menor tamanho dos grãos, foi verificada uma diminuição no teor de portlandita e o resultado foi próximo ao da pasta com CCA. Por outro lado, quando a CBCA de maior granulometria foi utilizada, observou-se que o comportamento da pasta foi similar ao da pasta com quartzo, apresentando apenas o efeito de diluição.

Mediante os resultados satisfatórios apresentados neste capítulo sobre a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, este trabalho visa contribuir com estudos relacionados à produção de cinzas em sistemas controlados de queima e moagem. A opção pela coleta de uma cinza com elevado teor de carbono se justificou pela carência de estudos deste tipo de material, como será discutido mais detalhadamente nos próximos capítulos.

CAPÍTULO III – PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as etapas do programa experimental de modo a atingir os objetivos definidos no Capítulo 1. Os materiais utilizados neste estudo e os métodos aplicados na caracterização dos materiais são expostos, assim como os métodos para a análise da hidratação das pastas cimentícias. Uma parte da pesquisa foi realizada na University of Western Ontario, London/Canadá, com intuito de realizar ensaios complementares. O fluxograma a seguir mostra as etapas realizadas neste trabalho (Figura 3.1).

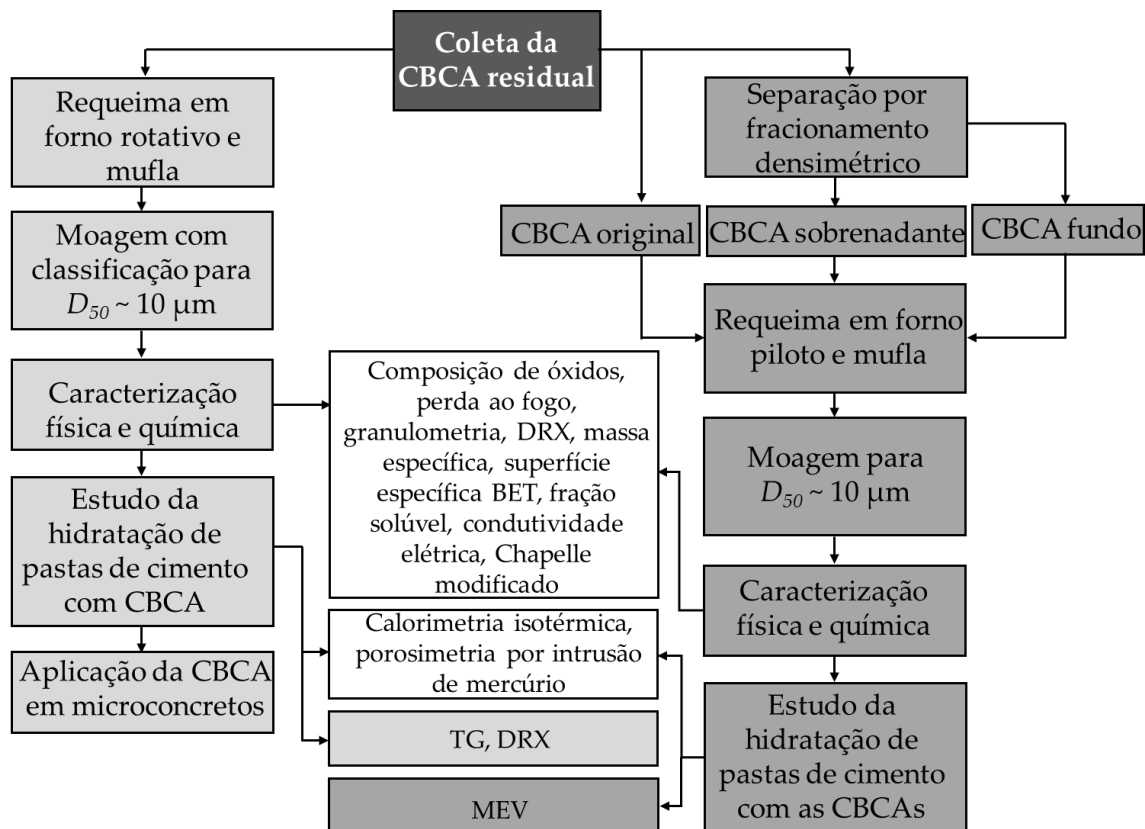


Figura 3.1. Etapas do programa experimental.

3.1. Coleta e tratamento inicial das amostras de CBCA

Inicialmente foi realizada a coleta da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, por via úmida, proveniente do reator de fuligem da Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro (COAGRO), localizada no município de Campos dos

Goytacazes – RJ (Figura 3.2-a). Após a coleta, a cinza foi seca em estufa por 24 h a 100 °C (Figura 3.2-c) no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV), da UENF (Figura 3.2-d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.2. Usina COAGRO (a); coleta da CBCA no reator de fuligem (b); secagem das cinzas em estufa (c) e armazenamento das cinzas (d).

Com o intuito de investigar a presença de fases cristalinas na CBCA, amostras da mesma cinza residual foram submetidas a um tratamento prévio de lavagem com água (Figura 3.3), com o intuito de separar, por fracionamento densimétrico, a cinza mais leve da cinza que se depositou no fundo do tanque de água. Esse procedimento teve como principal função reduzir o teor de quartzo da cinza sobrenadante, assim como gerar uma cinza com elevado teor de quartzo, através da coleta da cinza depositada no fundo do tanque. Logo, foram obtidas outras duas diferentes cinzas: a cinza sobrenadante, correspondente a

60% da massa da amostra original, e a cinza de fundo. A Figura 3.3 mostra o procedimento de separação densimétrica com o uso de um tanque com água. A amostra de CBCA residual foi inserida neste tanque e as duas diferentes amostras foram coletadas conforme esquematizado, de forma simplificada, na Figura 3.4.



Figura 3.3. Procedimento de separação por fracionamento densimétrico da cinza residual.

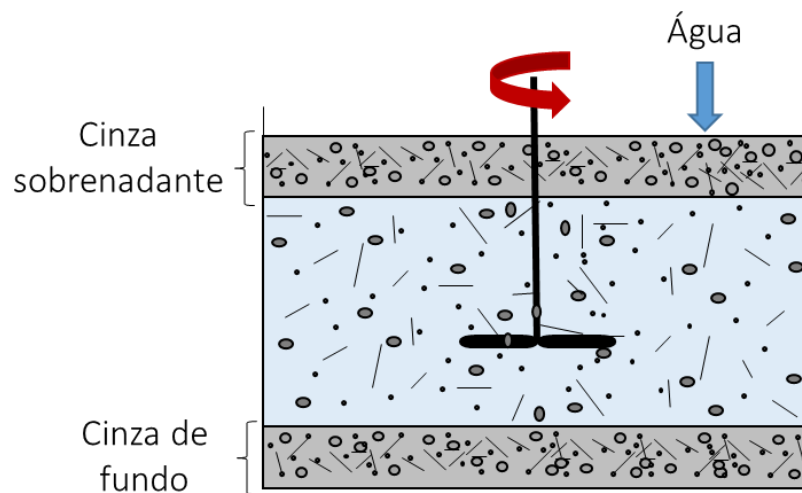


Figura 3.4. Modelo esquemático de separação por fracionamento densimétrico.

3.2. Determinação dos parâmetros ideais para requeima da CBCA

A CBCA, ao ser gerada nas usinas, apresentou elevado teor de carbono fixado devido à queima não controlada que ocorreu nas caldeiras e por parte do material não estar calcinado (CORDEIRO *et al.*, 2017a). Desse modo, a cinza *in natura* coletada nos retentores de fuligem não é indicada para ser um aditivo suplementar ao cimento. A eliminação do carbono residual e a obtenção de maiores teores de sílica amorfa são fatores cruciais na produção de cinzas pozolânicas. Como a calcinação interfere diretamente na microestrutura das cinzas agroindustriais e também na sua reatividade (CORDEIRO, 2006; MORALES *et al.*, 2009), o processo de recalcação é uma alternativa eficiente para liberar do carbono fixado e obter uma cinza adequada para a aplicação em sistemas cimentícios.

Neste estudo foram produzidas diferentes cinzas através de dois processos distintos de requeima conjugada. O primeiro procedimento consistiu em gerar uma cinza a partir da recalcação da CBCA residual utilizando os fornos rotativo e mufla. Um segundo procedimento foi realizado para gerar cinzas com elevado e baixo teor de quartzo, além da cinza de controle, através do uso de um forno piloto e forno mufla.

Inicialmente, para a produção da primeira cinza, amostras da CBCA residual foram recalcinadas em um forno rotativo para que houvesse a redução do carbono residual. Este equipamento foi escolhido por ter ampla aplicação na incineração de resíduos sólidos e líquidos, na calcinação do calcário e na clinquerização de materiais cimentícios (DEMPSEY e OPPELT, 1993; LI *et al.*, 2002). O forno rotativo tem a capacidade de incinerar grande quantidade de resíduos e o tempo de residência do material dentro do equipamento pode ser ajustado a partir da rotação e da inclinação do forno, e da taxa de alimentação (LIU e SPECHT, 2006), além de haver fluxo de ar, o que neste estudo é muito importante para auxiliar na liberação do carbono fixado na cinza.

De modo a definir os melhores parâmetros para se obter uma cinza ideal, foram analisadas diferentes condições de queima de resíduos em forno rotativo encontrados na literatura. Na Tabela 3.1 encontram-se alguns parâmetros de

queima em forno rotativo, determinados pelos autores para a calcinação de diferentes materiais.

Tabela 3.1. Parâmetros de queima de diferentes materiais em forno rotativo.

Autor	Material	Temperatura (°C)	Tempo de residência (h)	Fator de ar (l/min)	Rotação (rpm)	Inclinação (cm)
MAEDA <i>et al.</i> (2001)	Casca de arroz	500 a 700	0,2; 0,58 e 1,5	-	-	-
WEY <i>et al.</i> (2006)	Cinza volante	700 a 900	1; 1,5 e 2	-	-	-
SOUZA (2008)	Bagaço da cana-de-açúcar	600 e 700	-	10	15	5 e 3
DE CONTO <i>et al.</i> (2016)	Capim elefante	500 a 700	-	-	0; 2 e 4	-

O forno rotativo (Figura 3.5) utilizado neste estudo foi proveniente do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), localizado no Rio de Janeiro – RJ. O equipamento é uma planta-piloto de calcinação e opera em ciclos de aquecimento elétrico contínuo e imediato resfriamento, com temperatura máxima de operação de 1100 °C. O meio de operação pode ser por atmosfera oxidante, inerte ou redutora e permite o emprego de diferentes materiais, tais como óxidos, sais e carbonatos. O equipamento possui 1 m de largura e 3 m de comprimento. O corpo do reator possui diâmetros interno e externo de 0,165 m e 0,18 m, respectivamente, e o seu comprimento é de 1,9 m, com zona central de aquecimento de 0,75 m (Figura 3.6).



Figura 3.5. Planta piloto de calcinação: forno rotativo.



Figura 3.6. Detalhe do corpo do reator e do revestimento do forno.

O sistema pode ser regulado através da velocidade de rotação do reator, da velocidade de alimentação do parafuso sem-fim e do ajuste da temperatura. O tempo de permanência do material está diretamente relacionado com a velocidade de rotação, que varia entre 1 e 13 rpm, e também com a inclinação do forno, uma vez que o mesmo é horizontal e de grande comprimento e, portanto, é importante que haja a inclinação para que facilite o transporte do material pelo forno. O fluxo de ar, fator também presente neste equipamento, além de contribuir com o transporte de material, auxilia em uma queima com maior eficiência.

A alimentação da rosca sem-fim é igual a 2 kg/h, porém as características do material inserido, principalmente a densidade, afetam na produção do forno (Figura 3.7). A temperatura do equipamento é controlada por duas câmaras de aquecimento, uma superior e outra inferior, que são compostas por um conjunto de resistências de 24 unidades (12 em cada câmara), com capacidade de 3 kW e consumo de 13 A. Todo o sistema é monitorado em um painel, o qual apresenta três controladores de temperatura que variam entre 0 e 1200 °C e são as câmaras superior e inferior as responsáveis pelo aquecimento da zona interior do reator (Figura 3.8-a). A zona de resfriamento fica na extremidade do forno, como visto na Figura 3.8-c, local onde pode ser coletado o resíduo final gerado na calcinação. No processo de queima é liberado um gás que sai do forno pela extremidade próxima à alimentação e pode ser captado através de um equipamento de exaustão e lavagem de gases acoplado na saída do gás (Figura 3.8-d).



(a)



(b)

Figura 3.7. Parafuso sem-fim (a) e alimentação do forno (b).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.8. Painel de controle de temperatura (a), detalhe da parte interna do forno no momento da queima (b), local de saída dos resíduos gerados e zona de resfriamento (c) e local de saída dos gases liberados da queima (d).

O forno rotativo possui um local onde ficam depositados os materiais que entram no forno pelo parafuso sem-fim, mas que não chegam no corpo do reator para a queima (Figura 3.9-a). Este retorno deve ser limpo constantemente (Figura 3.9-b) para que não se deposite muito material e acarrete o carregamento de partículas não queimadas pelo forno e para que não haja o entupimento da saída dos gases. Esse material, depositado no retorno, pode ser novamente colocado no alimentador para que seja efetivamente queimado.



(a)

(b)

Figura 3.9. Retorno (a) e limpeza do retorno (b).

Mediante os valores típicos encontrados na literatura (MAEDA *et al.*, 2001; WEY *et al.*, 2006 e SOUZA, 2008) e as condições de operação do equipamento, neste trabalho foram testadas diferentes condições de queima para que, após testes de difratometria de raios X (DRX) e perda ao fogo, a cinza mais adequada fosse escolhida. A inclinação do equipamento e a sua rotação foram fixadas em 3% e 1,72 rpm, respectivamente, e o fluxo de ar foi definido como 28 l/min. Foram realizadas três requeimas com temperatura variando em 500, 600, e 700 °C, com tempo total de residência de 1 hora.

Para iniciar os testes foi preciso ajustar a temperatura no painel de controle das resistências superior e inferior até que a temperatura desejada na parte interna do equipamento fosse constante. Após a obtenção da temperatura,

o material foi colocado no alimentador e levado para dentro do forno através do parafuso sem-fim. A parte sólida da queima, em forma de cinza, foi coletada em cada teste de temperatura para análises de DRX e perda ao fogo. O resumo das condições utilizadas para os testes encontra-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros de calcinação em forno rotativo.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de residência (h)	Fator de ar (l/min)	Rotação (rpm)	Inclinação (%)
CBCA residual	500, 600 e 700	1	28	1,72	3

Durante a produção da cinza no forno rotativo ocorreu a passagem de partículas sem calcinar, o que implicou no aumento da perda ao fogo da amostra. Para combater esse efeito, foi necessária uma posterior requeima rápida em forno mufla para que o produto final obtivesse valor de perda ao fogo abaixo de 6%, conforme exigido pela NBR 12653 (2015).

Estudos de queima conjugada de bagaço da cana-de-açúcar e requeima de CBCA em forno mufla foram realizados por SOUZA (2008) e CORDEIRO *et al.* (2017a), respectivamente. Sendo assim, após a análise dos resultados das amostras de teste, a cinza com melhor desempenho no DRX foi escolhida e a continuação do procedimento de requeima em forno rotativo foi dado apenas com a melhor temperatura. Logo, a cinza proveniente do forno rotativo foi homogeneizada e novamente calcinada por 1 h em forno mufla na mesma temperatura desenvolvida no forno rotativo (600 °C). A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

As amostras geradas no forno rotativo foram nomeadas como CBCA-R x, onde CBCA é a sigla para cinza do bagaço da cana-de-açúcar, R representa que o material foi recalcinado em forno rotativo e x indica a qual temperatura o material foi submetido no reator. A amostra final após requeima conjugada foi denominada CBCAy, em que o y significa a temperatura escolhida para gerar a cinza do estudo. O fluxograma abaixo (Figura 3.10) resume o procedimento de requeima definido para este estudo.

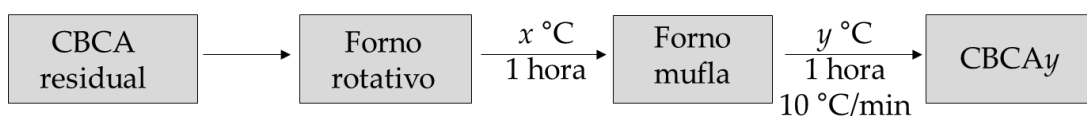


Figura 3.10. Fluxograma da combinação ótima de queima da CBCAy.

Posteriormente, um segundo procedimento de requeima foi realizado com a CBCA residual lavada e separada por densidade. Primeiramente, as cinzas foram submetidas a uma queima em um forno piloto desenvolvido no LECIV/UENF (Figura 3.11-a). Esse equipamento, adaptado de SUGITA (1994), foi fundamental na redução do volume e do teor de carbono das amostras, cuja perda de massa chegou a 80%. A amostra foi inserida dentro de um latão revestido com material cerâmico refratário (Figura 3.11-b) e depois uma chama foi iniciada na parte inferior do latão para que o material pudesse calcinar e reduzir o teor de carbono.



(a)



(b)

Figura 3.11. Forno piloto de calcinação, adaptado de SUGITA (1994) (a) e detalhe da amostra dentro do forno (b).

Para complementar as queimas, uma segunda calcinação foi realizada em forno mufla de forma controlada. A nova queima ocorreu a 600 °C por 3 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 3.12). Como critério de comparação, uma cinza foi produzida a partir da CBCA residual nas mesmas condições de

queima das cinzas separadas por diferenças de densidade, porém sem passar por nenhum processo de lavagem ou separação.



Figura 3.12. Requeima no forno mufla (a) e detalhe da cinza separada por diferenças de densidade após requeima no forno piloto (à esquerda) e após requeima em forno mufla (à direita) (b).

As cinzas recalcinadas foram nomeadas como CBCA-O 600, CBCA-S 600 e CBCA-F 600, em que o número 600 indica a temperatura que foi realizada a queima controlada e as letras O, S e F representam as diferentes origens das cinzas: original, sobrenadante e fundo, respectivamente. Na Figura 3.13 é apresentado o fluxograma da queima das cinzas original e separadas por diferenças de densidade.

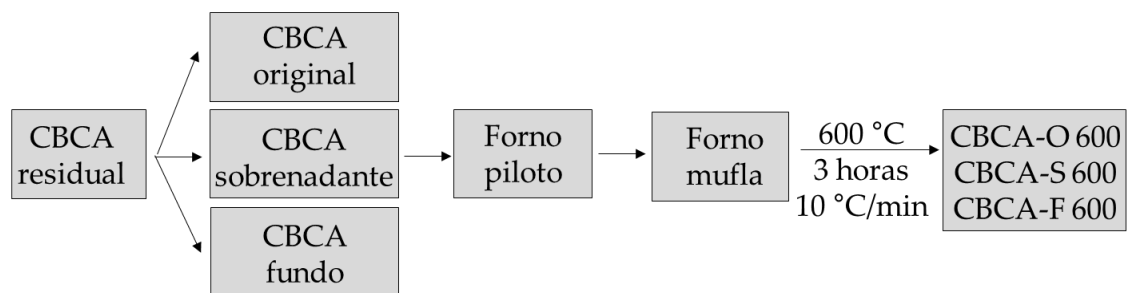


Figura 3.13. Fluxograma de pré-tratamento e requeima da CBCA original e separadas por diferenças de densidade.

3.3. Estudo de moagem

O procedimento de moagem da CBCAy foi realizado a seco, no Laboratório de Tecnologia Mineral do PEMM/COPPE/UFRJ. O equipamento utilizado foi um moinho de bolas Velmac com 20 kg de corpos moedores esféricos e com diâmetro variando entre 24 e 30 mm. A rotação do moinho foi de 51 rpm (50% da velocidade crítica) e o tempo de residência da amostra dentro do moinho foi de 2 horas.

A alimentação do moinho foi realizada por meio de um alimentador vibratório Vibra Screw Incorporated, com taxa de alimentação de 1,74 kg/h. Após moída, a cinza foi classificada em aeroclassificador Raymond para um D_{50} em torno de 10 μm , que é um tamanho de partícula adequado para materiais pozolânicos (CORDEIRO *et al.*, 2009a; CHUSILP *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2016a). Na Figura 3.14 são indicados os equipamentos utilizados na moagem.

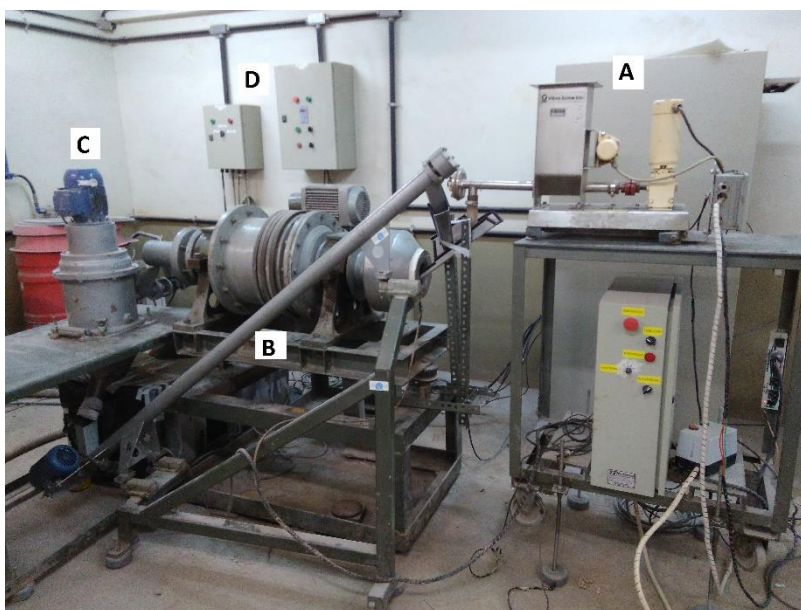


Figura 3.14. Equipamentos de moagem. A – Alimentador vibratório, B – Moinho de bolas, C – Classificador, D – Painéis de operação.

A moagem das cinzas original e separadas por diferenças de densidade foi realizada em moinho atritor (Figura 3.15), da Union Process, no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). Um estudo de moagem foi realizado para que as cinzas obtivessem tamanho de partícula similar e em torno de 10

μm . Foram realizadas moagens nos tempos de 15, 30, 60 e 120 min, sendo o último tempo apenas para a cinza coletada no fundo do tanque, e em cada moagem foram utilizados 100 g de cinza. A partir de cada tempo de moagem foram coletadas amostras e foram submetidas ao ensaio de granulometria a laser para que fosse determinado o tempo ideal de moagem. A velocidade de rotação empregada nas moagens foi de 500 rpm e foram utilizados 3,5 kg de corpos moedores esféricos de zircônia com 2 mm de diâmetro.



Figura 3.15. Moinho atritor, da Union Process, utilizado na moagem das cinzas original e separadas por diferenças de densidade.

3.4. Cimento Portland

Para a confecção das pastas e microconcretos foi utilizado o cimento Portland CPP Classe G (NBR 9831, 2008) por ser um cimento sem adições minerais. Dessa forma, foi possível avaliar com maior precisão a influência da CBCA nas pastas e microconcretos. A composição de óxidos e a perda ao fogo do cimento CPP Classe G encontram-se na Tabela 3.3. A massa específica foi determinada pelo método de Le Chatelier (NBR NM 23, 2001), no qual foi obtido valor igual a $3,17 \text{ g/cm}^3$ e o D_{50} foi de $14,90 \mu\text{m}$.

Tabela 3.3. Composição de óxidos, em porcentagem, do cimento Portland CPP Classe G.

Elemento	Composição (%)
CaO	69,1
SiO ₂	16,4
Al ₂ O ₃	3,4
Fe ₂ O ₃	5,7
K ₂ O	0,5
SO ₃	3,7
Perda ao fogo	1,1

As curvas de termogravimetria (TG) e a derivada (DTG) do cimento se encontram na Figura 3.16. O pico em torno de 400 °C foi relativo à desidroxilação da portlandita, relacionado à uma ligeira hidratação do cimento. Outra pequena alteração na massa de cimento foi observada entre as temperaturas de 500 e 620 °C. Essa faixa equivaleu à decomposição do carbonato de cálcio, mas o valor foi irrisório (menos de 1% da massa). Essa análise foi utilizada na correção da quantificação das pastas no ensaio de termogravimetria.

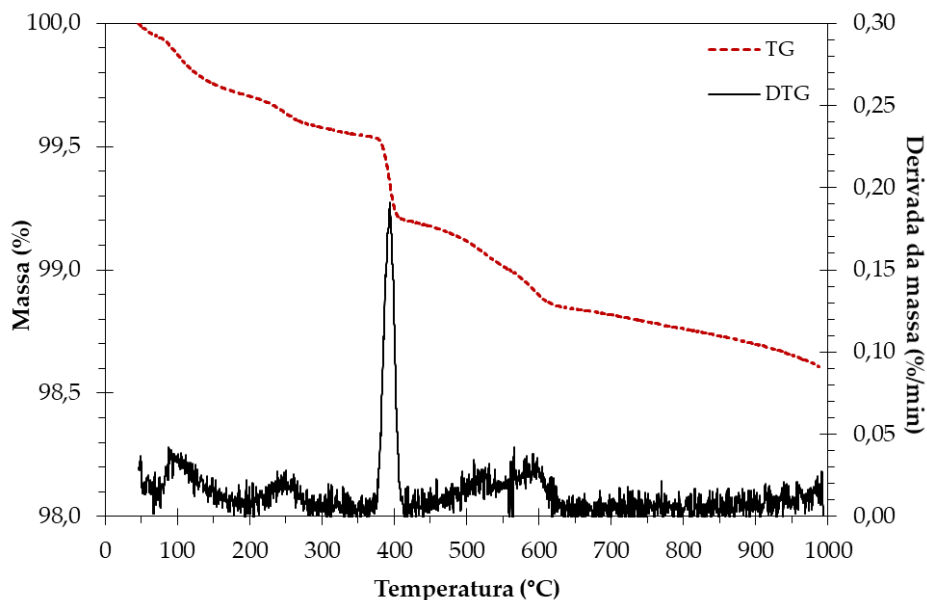


Figura 3.16. Curvas TG e DTG do cimento Portland CPP classe G.

3.5. Agregado miúdo

Para a confecção dos microconcretos para o ensaio de resistência mecânica foi utilizada uma areia quartzosa proveniente do Rio Paraíba do Sul, em Campos dos Goytacazes. A areia foi homogeneizada e caracterizada por ensaios de granulometria, absorção e massa específica.

A granulometria (Figura 3.17) foi determinada de acordo com a NBR NM 248 (2003) e o módulo de finura da areia foi igual a 3,56.

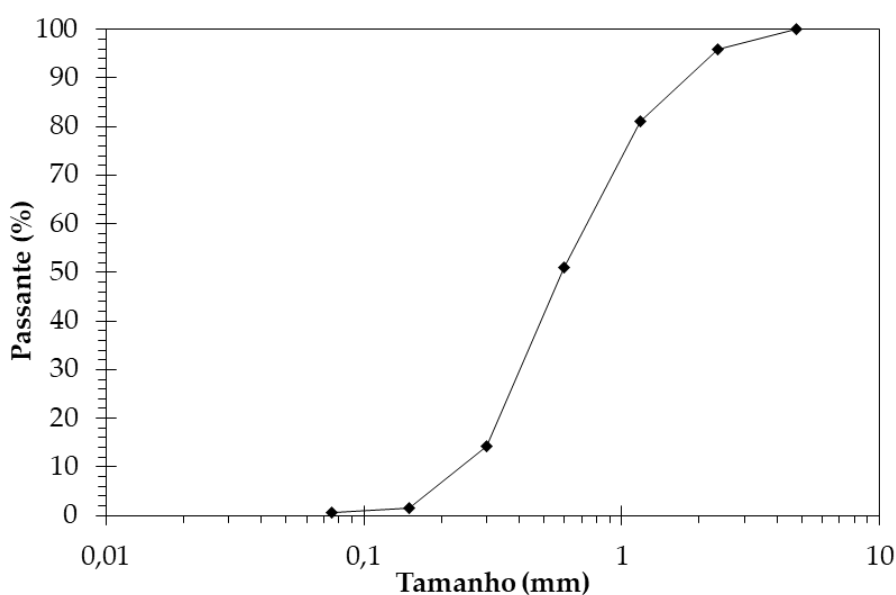


Figura 3.17. Distribuição granulométrica do agregado miúdo.

A absorção de água para este agregado miúdo foi de 0,69% e a massa específica foi determinada de acordo com a NBR NM 52 (2009) e foi igual a 2,56 g/cm³.

3.6. Aditivo superplastificante

Um aditivo superplastificante de éter carboxílico modificado (Glenium 51, Basf) foi utilizado na confecção das pastas e microconcretos. Sua massa específica e o teor de sólidos são iguais a 1,21 g/cm³ e 29,9% (em massa), respectivamente.

3.7. Água

Água fornecida pela concessionária Águas do Paraíba, empresa responsável pela rede de abastecimento do Município de Campos dos Goytacazes – RJ, foi utilizada na pesquisa. A água foi deionizada antes de ser aplicada nas pastas e microconcretos. Para as pastas confeccionadas na University of Western Ontario, também foi utilizada água deionizada em laboratório.

3.8. Caracterização das cinzas produzidas

Após as etapas de recalcinação e moagem das cinzas, estas foram caracterizadas por diferentes métodos: composição de óxidos, granulometria, massa específica, superfície específica BET, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, atividade pozolânica por condutividade elétrica e método de Chapelle modificado e fração solúvel.

3.8.1. Composição de óxidos

A composição de óxidos das amostras foi determinada através do ensaio semi-quantitativo de espectroscopia de fluorescência de raios X em equipamento *Shimadzu* EDX-720, do LECIV/UENF (Figura 3.18).

O procedimento de perda ao fogo foi realizado de acordo com a NBR NM 18 (2012) em forno mufla a 950 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 15 min. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana contendo 1,0 grama de amostra cada. O valor final foi obtido através da média de duas amostras através da Equação 3.1. A NBR 12653 (2015) recomenda que o resultado do teste de perda ao fogo deve ser inferior a 6%.

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde,

PF é a perda ao fogo, em porcentagem;

m_{110} é a massa, em gramas, da amostra seca a 110°C ($\pm 10^{\circ}\text{C}$);

m_{950} é a massa, em gramas, da amostra seca a 950°C ($\pm 50^{\circ}\text{C}$).



Figura 3.18. Espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu EDX-720.

3.8.2. Granulometria a laser

A distribuição granulométrica das cinzas foi determinada pela granulometria a laser, com uso do equipamento Malvern Mastersizer 2000, do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ (Figura 3.19). A dispersão foi feita em meio líquido (água deionizada para as cinzas e etanol para o cimento) por 15 min, com 2 min de ultrassom no primeiro e último minutos.



Figura 3.19. Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000.

3.8.3. Massa específica

O valor da massa específica foi obtido através do ensaio de picnometria (Figura 3.20), no LECIV/UENF, de acordo com NBR 6508 (1984).

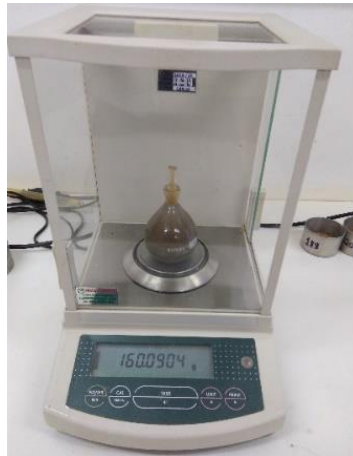


Figura 3.20. Ensaio de picnometria para determinação da massa específica das cinzas.

3.8.4. Superfície específica BET

A superfície específica BET foi determinada em ensaio de adsorção de nitrogênio em equipamento ASAP 2020, da Micromeritics, no Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ (Figura 3.21), com temperatura de tratamento de 200 °C e tempo de aquecimento de 6 horas.



Figura 3.21. Equipamento de adsorção de nitrogênio Micromeritics Asap 2020.

3.8.5. Difractometria de raios X

A composição mineralógica das cinzas foi obtida por difratometria de raios X. As cinzas foram analisadas em difratômetro Miniflex 600 (Rigaku), do Nexmat/LECIV (Figura 3.22), equipado com detector de alta velocidade (DTEX ultra) e porta amostra com agitação (*spinner*). A radiação utilizada foi de Cu k- α , tensão de 40 kV e corrente de 15 mA; a velocidade de rotação foi 5°/min e o passo de 0,02°. Os dados foram coletados entre 8° e 70°.



Figura 3.22. Difratorômetro de raios X Rigaku Miniflex 600.

3.8.6. Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado com as amostras CBCA-S 600 e CBCA-F 600, a fim de observar a diferença na estrutura morfológica das cinzas e identificar a presença de quartzo, antes e após moagem. Esse teste foi eficaz para corroborar os resultados obtidos no DRX.

As análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss LEO 1540XB FIB/SEM (Figura 3.23) do Laboratório de Nanofabricação da University of Western Ontario (London/Canadá). As amostras foram preparadas em equipamento Filgen OPC80T Osmium Plasma Coater. Este procedimento foi

usado para depositar uma película fina de ósmio nas amostras não condutoras antes da realização dos ensaios.



Figura 3.23. Microscópio eletrônico de varredura Zeiss LEO 1540XB FIB/SEM.

3.8.7. Atividade pozolânica

A atividade pozolânica foi avaliada por ensaio de condutividade elétrica de acordo com o método proposto por LUXÁN *et al.* (1989), no Nexmat/LECIV/UENF. A variação da condutividade foi medida com condutivímetro Alfakit AT 230, na faixa de medição de até 20 mS. Este método (Figura 3.24) se baseia na variação de condutividade elétrica do material a ser investigado adicionado a uma solução saturada de hidróxido de cálcio. Para realizar o ensaio foi adicionado 0,0987 g de hidróxido de cálcio em 70 g de água deionizada aquecida em banho maria à 40 ± 1 °C. Para estabilizar a solução foi utilizado um agitador magnético por 20 minutos. Após a estabilização, 1,75 g do material foi adicionado à solução e a variação da condutividade foi medida nos tempos 0 a 120 segundos. Os parâmetros determinados por LUXÁN *et al.* (1989) para análise encontram-se na Tabela 2.3.

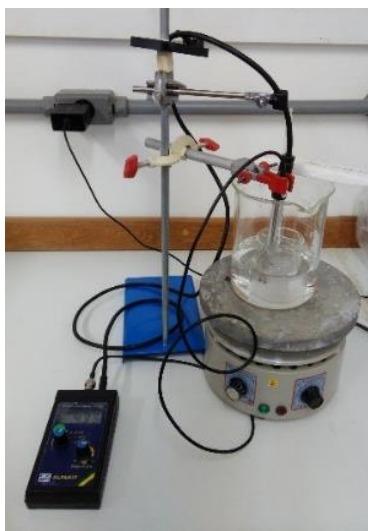


Figura 3.24. Ensaio de condutividade elétrica proposto por LUXÁN *et al.* (1989).

As cinzas também tiveram sua atividade pozolânica investigada pelo método de Chapelle modificado, de acordo com o método alterado por RAVERDY *et al.* (1980) e pelas recomendações da NBR 15895 (2010). O teste consistiu em adicionar 1 g do material a ser investigado em uma solução com 2 g de CaO e 250 g de água. A solução foi mantida a 90 °C por 16 horas. A quantidade de CaO fixado por grama de cinza representou a reatividade do material. O valor mínimo requerido para materiais pozolânicos é 330 mg/g. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química de Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

3.8.8. Fração solúvel

O ensaio de solubilidade em solução de hidróxido de sódio (NaOH) foi realizado de acordo com o procedimento descrito por CORDEIRO e KURTIS (2017), no Nexmat/LECIV/UENF. A concentração de NaOH utilizada foi de 10% e o ensaio consistiu na adição de 5 g de amostra em 100 ml de solução. A mistura foi mantida em banho térmico a 90 °C por 6 horas (Figura 3.25). Em seguida, a amostra foi filtrada (filtro quantitativo, GE 203) com 800 ml de água deionizada e depois calcinada em forno mufla a 800 °C por 2 h, para que pudesse ser obtida a massa de amostra que não foi solubilizada. Para realizar o cálculo, amostras

originais das cinzas (em torno de 0,8 g) também foram calcinadas à 800 °C por 2 h e a perda de massa de cinza média foi utilizada na correção da fração solúvel.



Figura 3.25. Ensaio de fração solúvel apresentado por CORDEIRO e KURTIS (2017).

3.8.9. Quantificação de carbono, sólidos e voláteis

O conteúdo de voláteis, carbono fixado e sólidos da cinza residual foi determinado por meio de análise termogravimétrica (TG) em equipamento Hitachi STA7300, do Laboratório de Materiais Cimentícios do Instituto de Tecnologia da Geórgia (Georgia Tech), com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 950 °C. Amostras em duplicatas foram secas até 105 °C sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com vazão de 75 ml/min. Após a perda de massa se tornar constante devido à eliminação dos voláteis (em torno de 50 min de ensaio), houve a troca da atmosfera para ar sintético e o ensaio foi conduzido até que houvesse estabilização da curva.

A partir da análise dos resultados obtidos pela TG, pode-se determinar o conteúdo de sólidos (S) e voláteis (V) na cinza (CORDEIRO *et al.*, 2017b). Esses valores foram obtidos de acordo com as Equações 3.2 e 3.3, respectivamente, além do conteúdo de carbono fixado (CF), que foi calculado segundo a Equação 3.4.

$$S = \frac{m_o}{m} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$V = \frac{m_{105} - m_v}{m} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$CF = 100 - (S + V) \quad (3.4)$$

Onde,

m é a massa da amostra;

m_{105} é a massa da amostra após secagem à 105 °C;

m_v é a massa de amostra após completar a volatilização (até em torno de 38 min);

m_o é a massa de amostra após aquecimento à 950 °C sob uma atmosfera oxidante.

3.9. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland com CBCA

Neste estudo, a avaliação da hidratação das pastas foi realizada após a obtenção das características físicas e químicas da cinza. Pastas com cimento Portland CPP Classe G e CBCA foram confeccionadas e avaliadas por ensaios de termogravimetria, difratometria de raios X, calorimetria isotérmica e porosimetria por intrusão de mercúrio. Análises de microscopia eletrônica de varredura também foram realizadas para observar as fases de hidratação das pastas.

A relação água-material cimentício (a/mc) foi mantida em 0,35. A substituição do cimento Portland pela CBCA foi de 10 e 20%, em massa, e para medida de investigação da influência das cinzas após separação densimétrica, foram confeccionadas pastas com apenas 20% de substituição do cimento, também em massa. Esses teores foram escolhidos com base nos estudos de CORDEIRO (2006), GANESAN *et al.* (2007) e CORDEIRO e KURTIS (2017). O

procedimento de confecção das pastas foi de acordo com as seguintes instruções:

Passo 1: mistura manual do cimento ou material cimentício, água e superplastificante em um béquer plástico por 30 s;

Passo 2: mistura mecânica com misturador manual na velocidade baixa (nº 1) por 30 s;

Passo 3: aumento para velocidade alta (nº 3) e mistura por 1 min.

A consistência das pastas foi definida através do ensaio de mini abatimento com cone de Kantro (KANTRO, 1980), no qual ao final do procedimento descrito anteriormente, a pasta foi inserida no cone e após completar 3 min no tempo total de mistura, o cone foi retirado para que a leitura fosse realizada (Figura 3.26). A consistência foi constante em 120 ± 10 mm (CORDEIRO *et al.*, 2016b) e a dosagem é apresentada na Tabela 3.4. As pastas com CBCAy foram nomeadas como P-CBCAy-10% e P-CBCAy-20%, enquanto que as pastas contendo 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade foram nomeadas como P-CBCA-O 600, P-CBCA-S 600 e P-CBCA-F 600.



Figura 3.26. Ensaio de mini abatimento de cone de Kantro.

Tabela 3.4. Dosagem das pastas com as diferentes cinzas e a referência.

Pasta	CBCA (%)	SP* (%)**	a/mc
P-Ref	-	0,050	0,35
P-CBCAy-10%	10	0,085	0,35
P-CBCAy-20%	20	0,115	0,35
P-CBCA-O 600	20	0,100	0,35
P-CBCA-S 600	20	0,150	0,35
P-CBCA-F 600	20	0,060	0,35

*SP- superplastificante; **% de sólidos em relação ao total de cimento e CBCA

3.9.1. Termogravimetria e difratometria de raios X

O estudo da hidratação de pastas por análises termogravimétricas (TG) e difratometria de raios X (DRX) foi desenvolvido para que fosse observado o desenvolvimento dos produtos de hidratação nos tempos de 1, 3, 7 e 28 dias. Foram confeccionadas pastas de referência e com 10 e 20% de substituição do cimento pela CBCAy. O procedimento de preparação das pastas para o ensaio de TG e DRX foi baseado no estudo de SALES (2012). As pastas foram divididas em pequenas porções em sacos plásticos e vedadas com fita e plástico filme e mantidas em dessecador até as idades dos testes (Figura 3.27-a). Essa técnica foi utilizada para prevenir a carbonatação da amostra.

Ao fim das respectivas idades, foi necessário parar a hidratação antes da realização dos ensaios de TG e DRX. Para isso, foi utilizada uma técnica adaptada de ZHANG e SCHERER (2011), em que as amostras de pasta foram trituradas em almofariz com álcool isopropílico e depois foram mantidas em tubo Falcon submersas em álcool isopropílico até a marca de 25 ml por sete dias. Esse procedimento teve o intuito de remover a água presente na pasta através da inserção do álcool e assim, inibir a continuação da hidratação. Para realizar a secagem das amostras, as mesmas foram filtradas em filtro de papel e colocadas em dessecador à vácuo até serem ensaiadas (Figura 3.27-b).

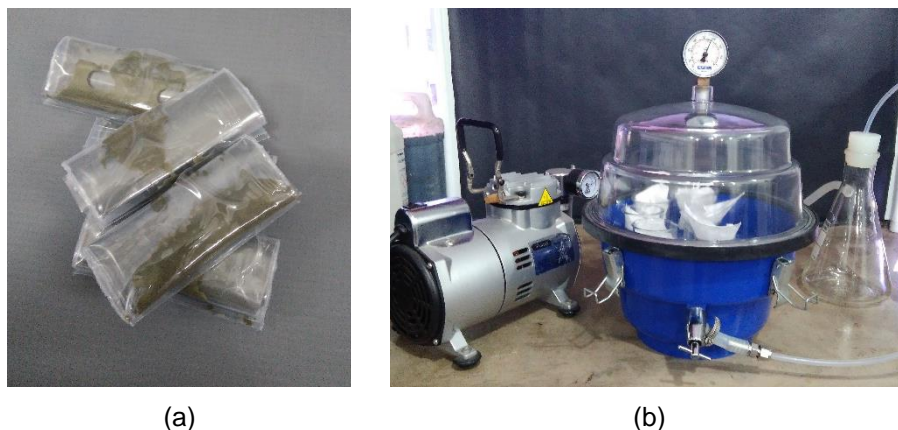


Figura 3.27. Preparação das pastas para o ensaio de TG e DRX (a) e amostras mantidas em dessecador à vácuo após processo de interrupção da hidratação (b).

As análises térmicas das pastas com CBCAy foram realizadas em equipamento SDT Q600 TA Instruments, do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ. Os parâmetros utilizados foram similares aos de CORDEIRO e KURTIS (2017). Em torno de 10 mg de amostra foi utilizada para cada teste com fluxo máximo de N₂ de 100 ml/min. As amostras foram aquecidas a 45 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e foram mantidas a essa temperatura por 15 min. A isoterma foi necessária para eliminar a água livre das pastas. Após os 15 min, as amostras foram submetidas a uma segunda rampa até 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise das matérias-primas (cimento e cinza) foi realizada com rampa única até 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A decomposição da portlandita, da água quimicamente combinada e do carbonato de cálcio nas pastas foram quantificados pelas análises de termogravimetria (ROCHA, 2015; CORDEIRO e KURTIS, 2017). A base calcinada foi definida na temperatura de 950 °C, pois se tratou da temperatura final de cada análise. O conteúdo de portlandita (CH) foi calculado de acordo com a Equação 3.5 e a normalização foi realizada pela massa de cimento e cinza em cada pasta.

$$CH = \frac{m_{CH} \cdot \alpha}{m_{950}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Onde,

m_{CH} é a perda de massa relativa à desidroxilação da portlandita, em porcentagem;

α é a razão da massa molecular entre $Ca(OH)_2$ (74 g/mol) e água (18 g/mol);

m_{950} é a massa de amostra a 950 °C, em porcentagem.

O conteúdo de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) foi determinado pelo teor de CO_2 proveniente da descarbonatação, com a aplicação dos valores na Equação 3.2, porém foi utilizada a razão da massa molecular entre $CaCO_3$ (100 g/mol) e CO_2 (44 g/mol). A água quimicamente combinada foi calculada entre a massa à 45 °C, que representou o fim da isoterma, e a massa após a desidroxilação da portlandita à 500 °C. Cabe ressaltar que os valores de perda de massa foram obtidos das curvas de termogravimetria por meio do método das tangentes (MARSH e DAY, 1988).

Nas análises de difratometria de raios X foi utilizado o mesmo equipamento (Rigaku Miniflex 600) e parâmetros descritos no item 3.8.5, porém com velocidade de 10°/min e as leituras foram realizadas entre 14° e 54° (ângulos 2θ).

3.9.2. Calorimetria isotérmica

O calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL (Figura 3.28), do Nexmat/LECIV/UENF, foi utilizado para conduzir testes de calorimetria isotérmica em pastas. As amostras foram monitoradas por 72 horas com temperatura ambiente igual à 25 °C. O experimento teve as amostras duplicadas, tanto para a referência quanto para as pastas com 10 e 20% de substituição por CBCAy. Para as cinzas CBCA-O, CBCA-S E CBCA-F foram feitas pastas com 20% de substituição do cimento. A confecção das pastas seguiu os passos descritos no item 3.9.

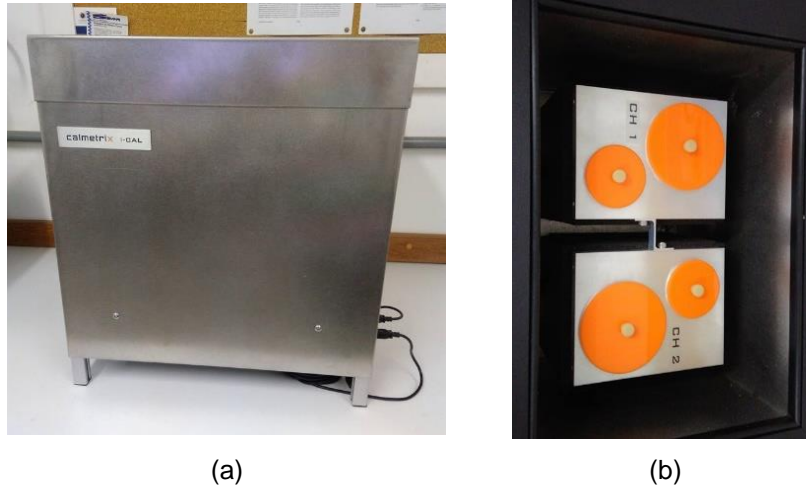


Figura 3.28. Calorímetro isotérmico (a) e vista superior do equipamento (b).

A análise dos resultados se baseou na classificação de YOUNG *et al.* (1998). Os autores classificaram a hidratação do cimento Portland em cinco estágios, em virtude das reações serem exotérmicas. A Figura 3.29 indica os diferentes períodos da hidratação.

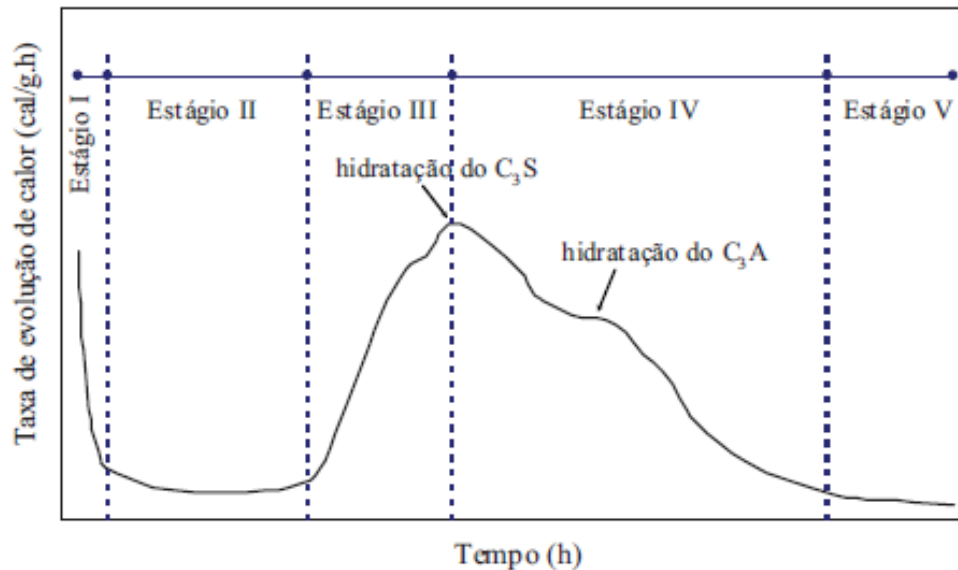


Figura 3.29. Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland (YOUNG *et al.*, 1998 adaptado por CORDEIRO, 2006).

O período de pré-indução (Estágio I) representa a dissolução das fases anidras do cimento e rápida hidratação do C_3S após a adição de água. Essas reações são exotérmicas e duram alguns minutos. No período de indução ou

dormência (Estágio II), a precipitação da etringita reduz as reações do C₃A (TAYLOR, 1997), assim como o C₃S que tem sua hidratação reduzida devido à formação de uma fina camada de C-S-H metaestável (GARTNER e GAIDS, 1989). No período de aceleração (Estágio III), as reações de hidratação do C₃S aceleram e há a formação do C-S-H em quantidades expressivas. Por conta disso, a evolução do calor aumenta (GARTNER e GAIDS, 1989; BULLARD *et al.*, 2011). O C₂S tem sua hidratação mais acentuada, mas com taxa menor do que o C₃S (TAYLOR, 1997). No período de pós-aceleração (Estágios IV e V), ocorre a redução da concentração de íons e o desenvolvimento de resistência é mais lento. Um pico secundário de C₃A no estágio IV indica a hidratação desse composto, em que há o consumo do sulfato de cálcio e a reação da etringita com o C₃A adicional e C₂ (A, F), formando monosulfoaluminato de cálcio (BULLARD *et al.*, 2011).

3.9.3. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Pastas contendo 10 e 20% de substituição do cimento pela CBCA_y e 20% pelas cinzas CBCA-O 600, CBCA-S 600 e CBCA-F 600 foram confeccionadas, além da pasta de controle. Os testes foram realizados na idade de 28 dias. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Geoquímica Ambiental da University of Western Ontario (London/Canadá) em porosímetro Micrometrics AutoPore IV 9500 Series (Figura 3.30). A tensão superficial do mercúrio foi considerada igual a 0,484 N/m à 25 °C e a pressão máxima empregada foi de 414 Mpa. Na idade de teste, fragmentos de pasta foram colocados em solução de álcool isopropanol a fim de interromper o processo de hidratação. Após 1 dia na solução de álcool, as amostras foram transferidas para um dessecador a vácuo, onde permaneceram por 7 dias até a realização dos ensaios (NEHDI *et al.*, 2014).



Figura 3.30. Porosímetro Micrometrics AutoPore IV 9500 Series.

A estrutura porosa foi analisada de acordo com a distribuição de tamanho de poro proposta por MEHTA e MONTEIRO (2008). A Figura 3.31 ilustra uma análise de pasta de cimento com as faixas de tamanho de poro.

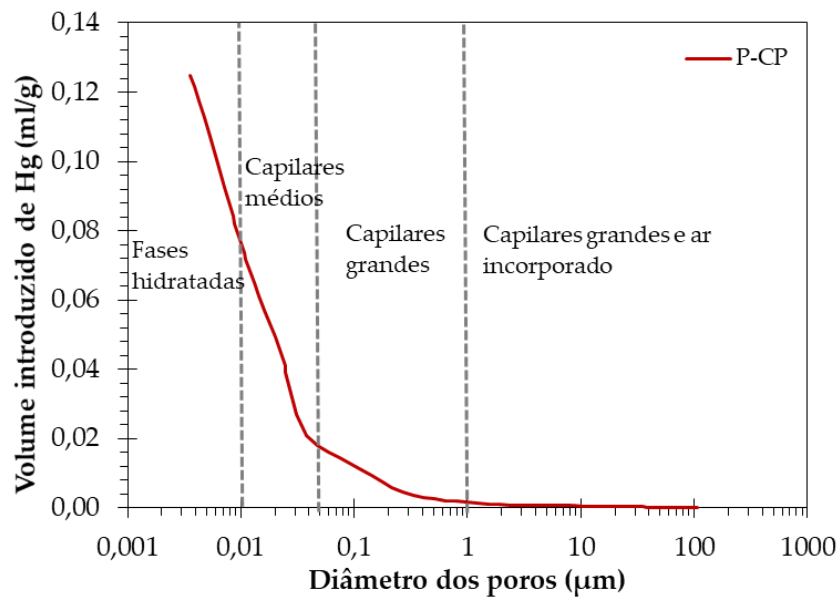


Figura 3.31. Distribuição do tamanho dos poros para uma pasta de cimento com a distribuição de faixas de tamanho de poro de acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008).

Os poros com tamanho menor que 0,01 μm representam os poros das fases hidratadas. Uma maior porosidade nesta faixa indica que ocorreu mais hidratação. Na faixa entre 0,01 e 0,05 μm encontram-se os poros com tamanho médio, conhecidos como capilares médios. Os capilares grandes estão localizados na faixa entre 0,05 e 1,0 μm e acima de 1,0 μm , além dos capilares grandes, também está presente o ar incorporado na mistura. A partir de cada faixa de tamanho, foi obtida a porcentagem de poros em função do volume de mercúrio introduzido.

3.9.4. Microscopia eletrônica de varredura de pastas

Pastas com 20% de CBCA-S 600 e CBCA-F 600 foram analisadas aos 28 dias com a identificação das fases da hidratação por espectrometria de fluorescência de raios X (EDX). Para este teste foram utilizados fragmentos de pasta que tiveram a sua superfície impregnada com uma película fina de ósmio e assim, as amostras se tornaram condutoras. As análises foram feitas no mesmo equipamento descrito no item 3.8.6.

3.10. Resistência à compressão de microconcretos de cimento Portland com CBCA

Os microconcretos dosados para o ensaio de compressão axial foram ensaiados nas idades 1, 3, 7, 28 e 90 dias e em cada idade foram testados quatro corpos de prova. O microconcreto de referência foi dosado com relação água-cimento e areia-cimento igual a 0,35 e 2,75, respectivamente. Os microconcretos com 10% e 20% de substituição de cimento por CBCAy, em massa, foram confeccionados com a mesma relação água-material cimentício e areia-material cimentício que o microconcreto de referência. Um misturador de bancada foi utilizado na confecção dos microconcretos (Figura 3.32-a) e o procedimento de mistura foi de acordo com os seguintes passos:

Passo 1: mistura manual do cimento ou material cimentício, água e superplastificante na cuba do misturador por 30 s;

Passo 2: mistura mecânica por 30 s na velocidade baixa;

Passo 3: adição de areia na cuba e mistura por 30 s na velocidade baixa;

Passo 4: aumento para a velocidade alta e mistura por 1 min;

Passo 5: repouso de 1:30 min, com limpeza das bordas da cuba e uso de um pano úmido para cobrir a cuba até ao final do tempo de repouso;

Passo 6: mistura final por 1 min na velocidade alta.

A consistência dos microconcretos (NBR 7215, 2014) foi mantida constante em 230 ± 10 mm e a dosagem se encontra na Tabela 3.5. A Figura 3.32-b mostra a mesa de espalhamento, equipamento utilizado para realizar o teste de consistência dos microconcretos. As misturas foram nomeadas como M-Ref, M-CBCAy-10% e M-CBCAy-20%, em que cada um representa o microconcreto de referência, com 10 e 20% de CBCAy, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.32. Misturador de bancada para a confecção dos microconcretos (a) e mesa de espalhamento para teste de consistência (b).

Tabela 3.5. Dosagem dos microconcretos, em kg/m³.

Materiais	M-Ref	M-CBCAy-10%	M-CBCAy-20%
Cimento CPP Classe G	647,3	578,8	511,2
CBCAy	0,0	64,3	127,8
Areia	1456,4	1446,9	1437,9
Água deionizada	225,3	221,6	218,7
Superplastificante	1,8	4,9	6,6

Corpos de prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro por 5 cm de altura foram moldados e mantidos por 24 horas nos respectivos moldes, em local úmido (Figuras 3.33-a). Após esse tempo, os corpos de prova foram desmoldados e mantidos em cura submersa em água saturada com hidróxido de cálcio até as idades desejadas para realizar o teste de resistência à compressão axial (Figura 3.33-b). Optou-se pelo tamanho reduzido dos corpos de prova em função da pequena disponibilidade de cinzas. Os bons resultados obtidos por CORDEIRO (2006) confirmaram a opção pelo corpo de prova reduzido.



Figura 3.33. Moldes de PVC preenchidos com a mistura (a) e corpos de prova em cura submersa (b).

O ensaio foi realizado em prensa de compressão hidráulica PC200C, da Emic (Figura 3.34-a), no LECIV/UENF, com capacidade máxima de carregamento de 2000 kN e velocidade de aplicação de carga de 0,5 kN/s. Antes de realizar o ensaio de resistência à compressão, os corpos de prova foram capeados com enxofre para que as faces ficassem paralelas e resultasse em

menor desvio padrão, além do uso de uma rótula de aço com diâmetro igual a 3 cm para auxiliar no ajuste do paralelismo das faces (Figura 3.34-b).

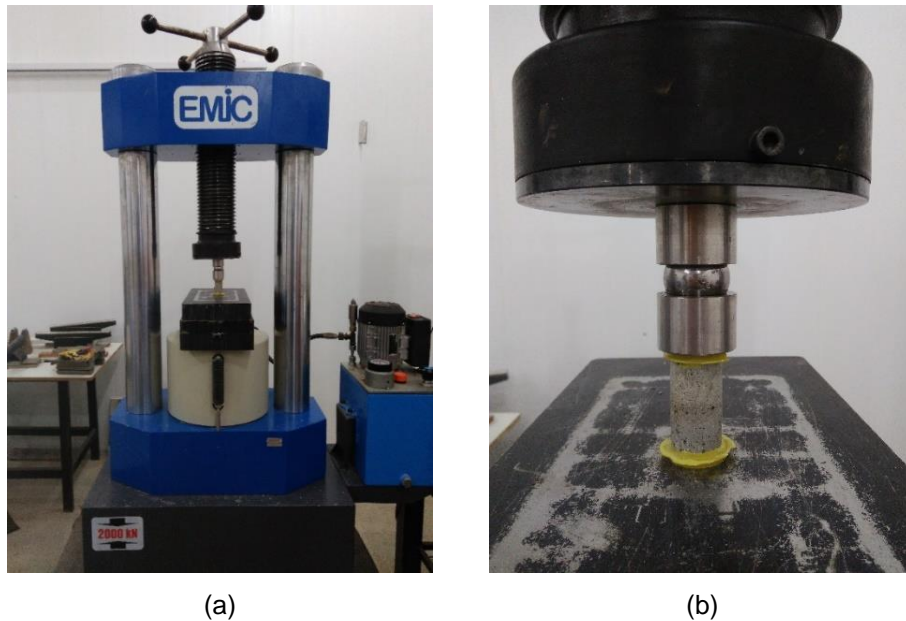


Figura 3.34. Máquina de ensaios mecânicos Emic PC200C (a) e corpo de prova em processo de ruptura (b).

3.11. Método de avaliação estatística dos resultados experimentais

Os resultados de resistência à compressão dos microconcretos foram avaliados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA) e pela comparação múltipla de média (CMM). As variáveis analisadas foram a influência dos diferentes teores de substituição e as diferentes idades de teste.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS

4.1. Caracterização da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar

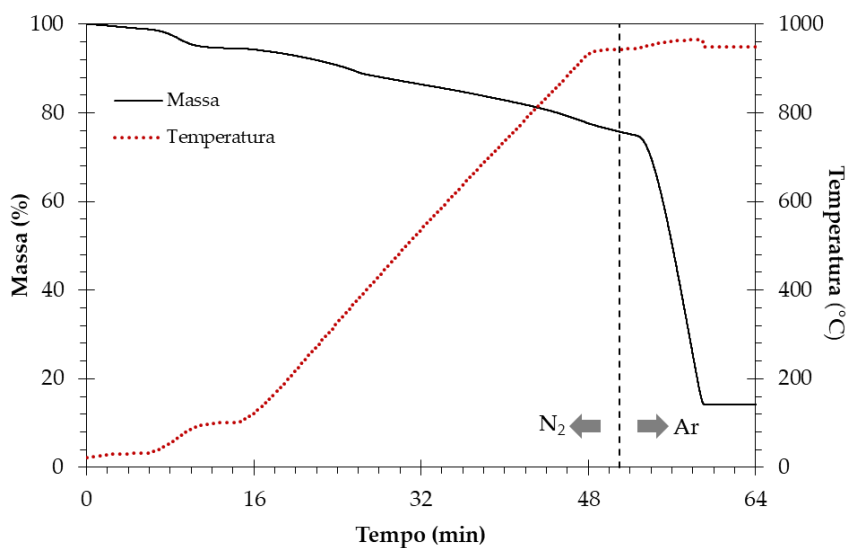
A composição de óxidos da cinza residual está indicada na Tabela 4.1. Pode-se observar que a CBCA apresentou baixo teor de sílica na comparação com amostras de CBCAs pozolânicas (SALES e LIMA, 2010; CORDEIRO *et al.*, 2016a; CORDEIRO *et al.*, 2017b) e a presença de carbono residual foi confirmada pela elevada perda ao fogo. BARROSO (2011) também realizou a análise de óxidos de uma cinza residual de bagaço coletada na Usina COAGRO, com elevado teor de carbono, e obteve percentuais de SiO₂ e Al₂O₃ iguais a 10,8 e 1,2%, respectivamente, que foram valores próximos aos obtidos para a CBCA deste estudo. A presença de carbono foi confirmada pela elevada perda ao fogo do material. Neste caso, a perda ao fogo foi determinada por termogravimetria, conforme discussão a seguir.

Tabela 4.1. Composição de óxidos (% em massa) da CBCA residual.

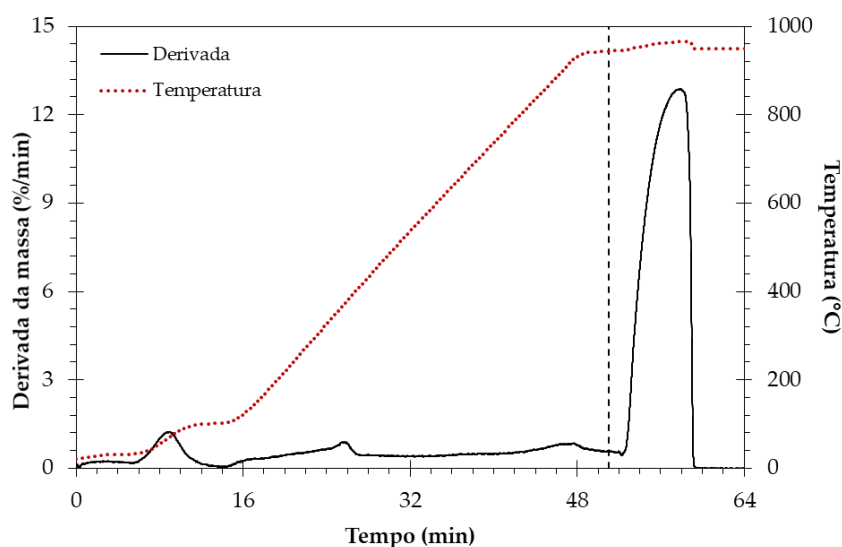
Óxido	Composição (%)
SiO ₂	13,0
Al ₂ O ₃	0,6
CaO	0,2
K ₂ O	0,4
Fe ₂ O ₃	0,2
SO ₃	0,4
Perda ao fogo	85,0

A Figura 4.1 mostra a análise termogravimétrica da CBCA residual. Os primeiros picos de perda de massa, até a temperatura de 400 °C, foram referentes à liberação dos voláteis presentes na CBCA residual. Houve a troca da atmosfera do ensaio no momento que ocorreu a estabilização da curva. Esse procedimento pode ser melhor observado na Figura 4.1-b e foi representado por uma linha pontilhada. Notou-se que no momento em que foi feita a troca da atmosfera, ocorreu uma perda de massa da amostra de aproximadamente 85%.

Essa perda considerável foi referente ao conteúdo de carbono fixo no material e sua liberação foi devido à presença de oxigênio na atmosfera do ensaio.



(a)



(b)

Figura 4.1. Análise termogravimétrica da CBCA residual (a) e sua DTG (b). Nota: Ar é referente à atmosfera ambiente.

Na Figura 4.2 podem ser observados os teores de sólidos, voláteis e carbono presentes na CBCA residual. Foi constatado elevado teor de carbono fixado na cinza, atingindo 65,1% da massa seca da amostra e que, somente por termos de comparação com a palha da cana-de-açúcar, estudada por

CORDEIRO *et al.* (2017b), verificou-se que a quantidade de material liberado na queima da CBCA residual foi equivalente.

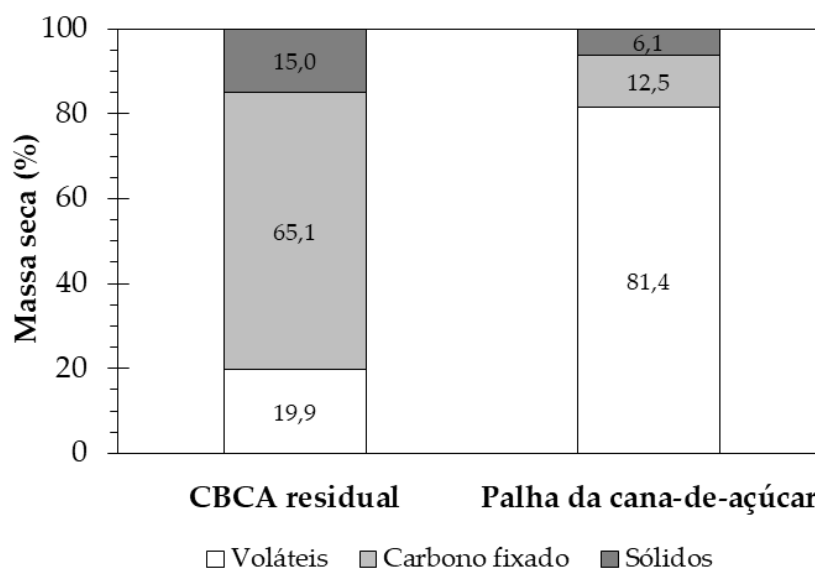


Figura 4.2. Conteúdo de voláteis, carbono e sólidos da CBCA residual e da palha da cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2017b), em porcentagem, de massa seca.

Após a caracterização inicial da cinza, concluiu-se que a cinza residual estudada apresentou composição de óxidos inadequada e, conseqüentemente, não estava apta para ser empregada como pozolana em sistemas cimentícios. Desse modo, a CBCA residual serviu de matéria-prima para a produção de cinzas através de duas rotas distintas. Procedimentos controlados de queima e moagem foram desenvolvidos para gerar cinzas com características físicas e químicas adequadas e típicas de materiais pozolânicos.

4.2. Produção de CBCA a partir da cinza residual

4.2.1. Queima conjugada e moagem controlada

A CBCA residual foi requeimada conforme descrito no item 3.2. Primeiramente, foram ajustados os parâmetros de queima do forno rotativo e os testes foram iniciados com a passagem de aproximadamente 2 kg de material

no forno para cada teste. As cinzas obtidas foram testadas para avaliar os valores de perda ao fogo e a mineralogia das amostras.

Os valores obtidos para a perda ao fogo das amostras após os testes são indicados na Tabela 4.2. Pode-se observar que o teor de carbono na cinza residual foi bastante elevado e que, à medida que a temperatura de queima aumentou, o valor de perda ao fogo diminuiu consideravelmente. Isso se justifica pelo fato de que cada partícula de cinza teve contato com a atmosfera oxidante em função do movimento rotativo do forno. BARROSO (2011) avaliou uma CBCA similar (perda ao fogo de 82%) e, após queima de 6 h à 600 °C em forno mufla, a cinza resultou em perda ao fogo de 2,8%, o que pode ser comparado ao valor obtido na queima em forno rotativo a 700 °C por 1 hora realizada no presente estudo.

Tabela 4.2. Valores de perda ao fogo das cinzas obtidas após requeima em forno rotativo e da cinza residual.

Amostra	Perda ao fogo (%)
CBCA residual	85,0
CBCA-R 500	12,2
CBCA-R-600	10,4
CBCA-R 700	1,5

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados de difratometria de raios X da cinza residual e das cinzas recalcinadas em forno rotativo. Pode ser observado que o quartzo esteve presente em todas as cinzas, incluindo na CBCA residual, devido à contaminação da cinza pelo solo no momento da coleta da cana-de-açúcar nas lavouras (CORDEIRO *et al.*, 2009b). As cinzas também apresentaram anidrita como fase cristalina, além de contaminação por óxido de zinco proveniente do forno rotativo. Resultados similares foram obtidos por CORDEIRO (2006) e GANESAN *et al.* (2007) e foram associados à conversão da sílica amorfa em sílica cristalina durante o processo de queima.

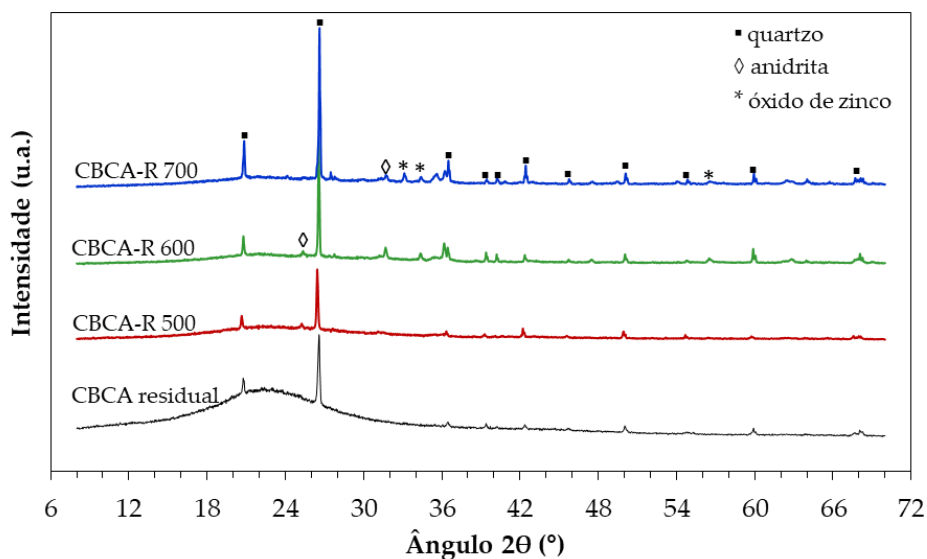


Figura 4.3. Difratometria de raios X das cinzas obtidas após queima em forno rotativo e da cinza residual (u.a.: unidade arbitrária).

Ao se avaliar a perda ao fogo, a cinza calcinada a 700 °C foi a que resultou em menor valor. Porém, quando se levou em conta a mineralogia, essa amostra apresentou maiores indícios de cristalização da sílica na forma de quartzo (aumento de intensidade e número de picos nos difratogramas). Com isso, a CBCA-R 600 foi a escolhida para dar continuidade aos estudos, embora seu valor de perda ao fogo fosse superior aos 6% prescritos na NBR 12653 (2015). Vale ressaltar que 600 °C também foi a temperatura ótima obtida por CORDEIRO *et al.* (2009a) e MORALES *et al.* (2009) em estudos sobre a queima controlada para produção de CBCA em laboratório. Toda CBCA-R 600 gerada em forno rotativo a 600 °C foi homogeneizada e calcinada em forno mufla a fim de ajustar o valor de perda ao fogo. Após essa segunda queima, o teor de carbono na cinza foi reduzido para 3,2%. A cinza final gerada na queima conjugada da CBCA foi nomeada como CBCA600.

A CBCA600 foi moída em um moinho de bolas com classificação no Laboratório de Tecnologia Mineral do PEMM/COPPE, conforme descrição detalhada no item 3.3. Na Figura 4.4 é apresentada a curva granulométrica da CBCA600 em comparação com a curva do cimento utilizado neste estudo. O ajuste do classificador para tamanho médio de partícula igual a 10 µm foi eficiente, visto que, após a análise granulométrica, a CBCA600 apresentou D_{50}

igual a 10,2 μm . A cinza apresentou granulometria mais fina em comparação com o cimento.

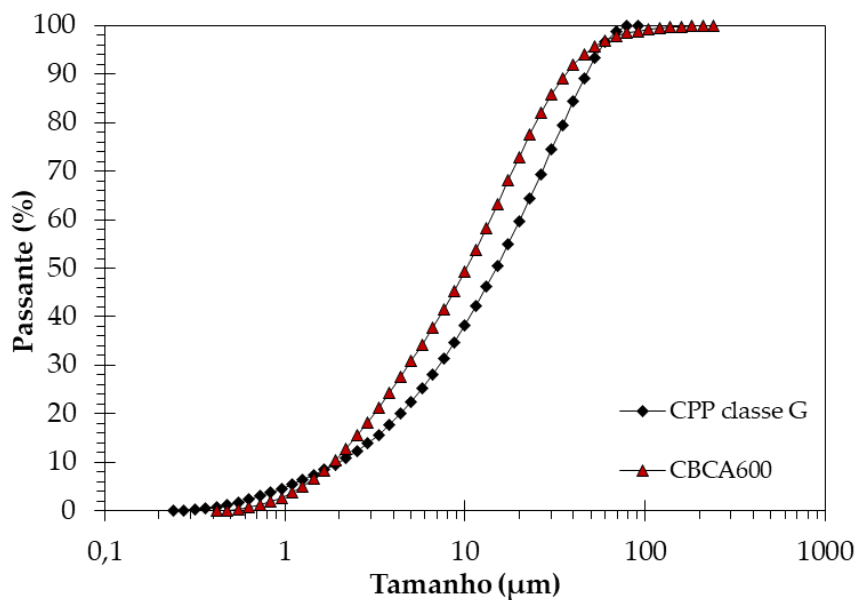


Figura 4.4. Curvas granulométricas da CBCA600 e do cimento CPP classe G.

4.2.2. Caracterização da CBCA600

A Tabela 4.3 apresenta a composição de óxidos da CBCA residual e da CBCA600. Após o procedimento de requeima com emprego de dois fornos, a CBCA600 resultou em baixa perda ao fogo, elevado teor de sílica e presença representativa da alumina. A sílica e a alumina se apresentaram em teores iguais a 63,3 e 8,1%, respectivamente, que foram valores comparáveis com os resultados obtidos por SINGH *et al.* (2000) e GANESAN *et al.* (2007) em amostras de cinzas do bagaço.

Tabela 4.3. Composição de óxidos (% em massa) da CBCA600 produzida a partir da CBCA residual.

Elemento	CBCA residual	CBCA600
SiO ₂	13,0	63,3
Al ₂ O ₃	0,6	8,1
CaO	0,2	4,6
K ₂ O	0,4	3,8
Fe ₂ O ₃	0,2	3,6
SO ₃	0,4	2,6
P ₂ O ₅	-	3,1
TiO ₂	-	0,4
MnO	-	0,3
MgO	-	3,8
Perda ao fogo	85,0	3,2

Os resultados de massa específica e superfície específica BET estão apresentados na Tabela 4.4. A CBCA600 apresentou características típicas de materiais pozolânicos (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2009a e BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015), com destaque para a elevada superfície específica da amostra. O resultado do ensaio de solubilidade em NaOH também se encontra na Tabela 4.4. A fração solúvel da CBCA600 foi de 31,6%, o que indicou que em torno de 32% da CBCA600 se encontra em estado amorfo. Esse resultado está ligado às demais características físicas, em que um maior valor de superfície específica e menor D_{50} proporcionaram maior solubilidade (CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Tabela 4.4. Características físicas da CBCA600.

D_{50} (μm)	10,2
Massa específica (g/cm^3)	2,45
Superfície específica BET (m^2/kg)	20960
Fração solúvel (%)	31,6 (\pm 1,6)

Os resultados de difratometria de raios X da CBCA600 estão apresentados na Figura 4.5. A CBCA600 apresentou quartzo cristalino como principal fase cristalina. Os picos de quartzo se intensificaram após a recalcinação, mas as condições de queima utilizadas na produção da cinza

foram moderadas. O aumento da intensidade dos picos estava associado à redução da perda ao fogo (carbono amorfo), que aumentou a concentração de fases cristalinas na amostra (CORDEIRO *et al.*, 2009a). O desvio da linha de base da amostra CBCA600 indicou a presença de sílica amorfa.

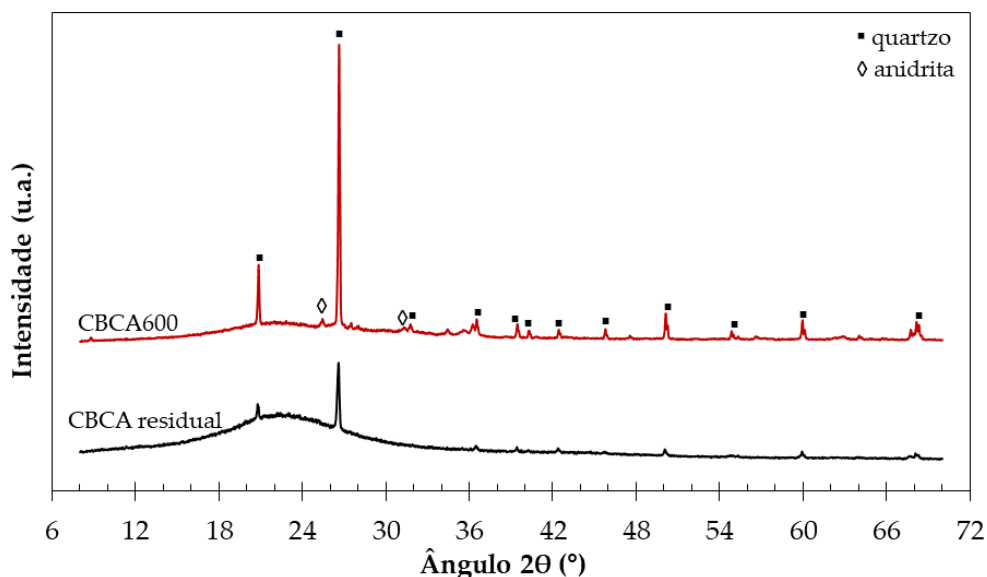


Figura 4.5. Difratometria de raios X da CBCA residual e da CBCA600 (u.a.: unidade arbitrária).

A análise da CBCA600 por termogravimetria está apresentada na Figura 4.6. O resultado da perda ao fogo pode ser corroborado com o valor da perda de massa até 950 °C, mesma temperatura utilizada no ensaio de perda ao fogo. A CBCA600 obteve perda de massa igual a 3,6% em 950 °C, resultado coerente ao valor de perda ao fogo (3,2%).

O pico endotérmico inicial da CBCA600 (Figura 4.6) indicou a liberação de materiais voláteis que restaram na cinza após a recalcinação, assim como a liberação de umidade presente na amostra. O segundo pico próximo de 500 °C indicou a desvolatilização dos compostos lignocelulósicos da CBCA e o último pico, acima de 800 °C, foi relacionado à combustão da amostra (CORDEIRO *et al.*, 2017b).

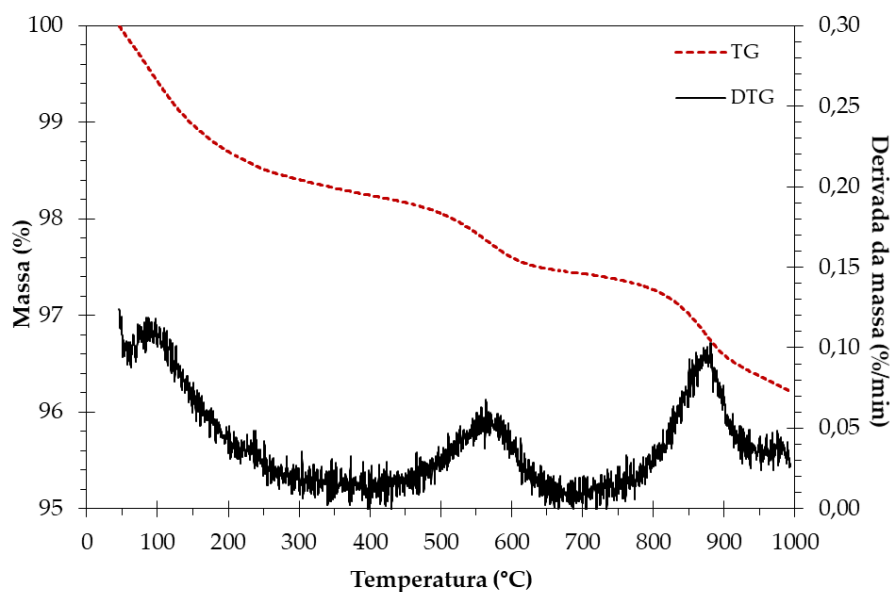


Figura 4.6. Curvas de TG e DTG da CBCA600.

A análise da atividade pozolânica da CBCA600 por condutividade elétrica possibilitou a classificação da cinza como de boa pozolanidade (LUXÁN *et al.*, 1989). A Figura 4.7 mostra a curva da variação da condutividade elétrica da CBCA600 em solução de hidróxido de cálcio (CH) até o tempo de 20 min. Aos 2 min de ensaio, a cinza apresentou variação baixa e igual a 0,5 mS/cm. Porém quando se levou em conta a condutividade até os 20 min de ensaio, a variação foi aumentada para 0,89 mS/cm, o que indicou a continuação da reação da cinza com o CH. Segundo VILLAR-COCIÑA *et al.* (2003), esse comportamento está relacionado à diminuição da concentração de CH na solução em função da formação de produtos insolúveis. Valores similares de condutividade foram obtidos por CORDEIRO *et al.* (2016a).

O ensaio de Chapelle modificado indicou que a CBCA600 apresentou boa atividade pozolânica, com valor igual a 706 mg/g. Esse resultado foi superior ao valor obtido por CORDEIRO *et al.* (2017a), que observaram, após a requeima de uma CBCA residual, que o resultado do teste de Chapelle foi de 410 mg/g.

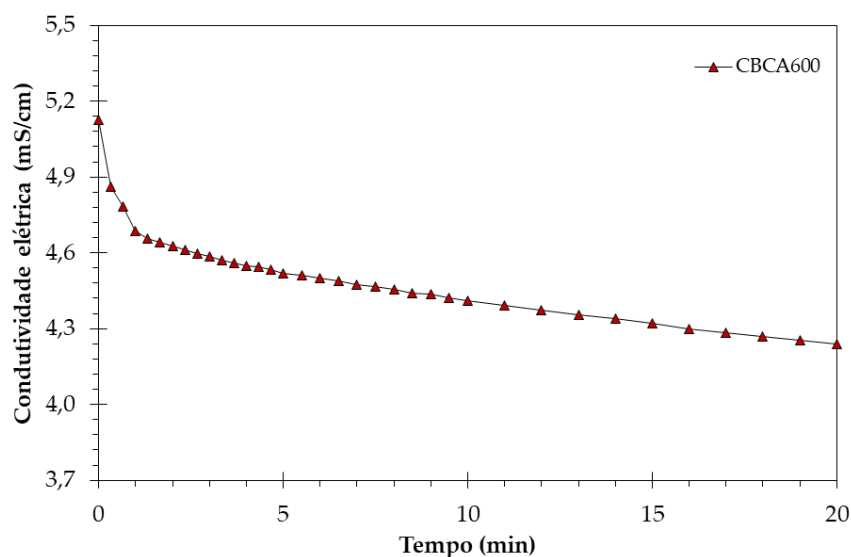


Figura 4.7. Condutividade elétrica da CBCA600 até aos 20 min.

4.2.3. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com CBCA600

A Figura 4.8 mostra que a presença da CBCA600 nas pastas com substituição do cimento nos teores de 10 e 20% gerou um aumento no período de dormência e um maior pico de fluxo de calor na fase de aceleração. Os intervalos de liberação de calor no período de dormência e aceleração podem ser melhor observados na Tabela 4.5.

A presença de carbono na CBCA600 (3,2%) pode ter influenciado o maior período de dormência observado nas pastas com cinza (CORDEIRO *et al.*, 2017a). As pastas com 10 e 20% de cinza tiveram o início do período de dormência 20 min após ao início da pasta de referência. Além disso, a ligeira presença de contaminantes como K_2O e SO_3 , valores apresentados na Tabela 4.3, influenciaram no atraso do início do período de dormência (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Em relação ao período de aceleração, a pasta com 10% de CBCA600 resultou em maior duração total dentre as pastas. O tempo total foi de 8 h e 12 min, cerca de 40 min a mais do que a pasta de referência (7 h e 30 min) e 30 min mais longo do que a pasta com 20% de CBCA (7 h e 36 min).

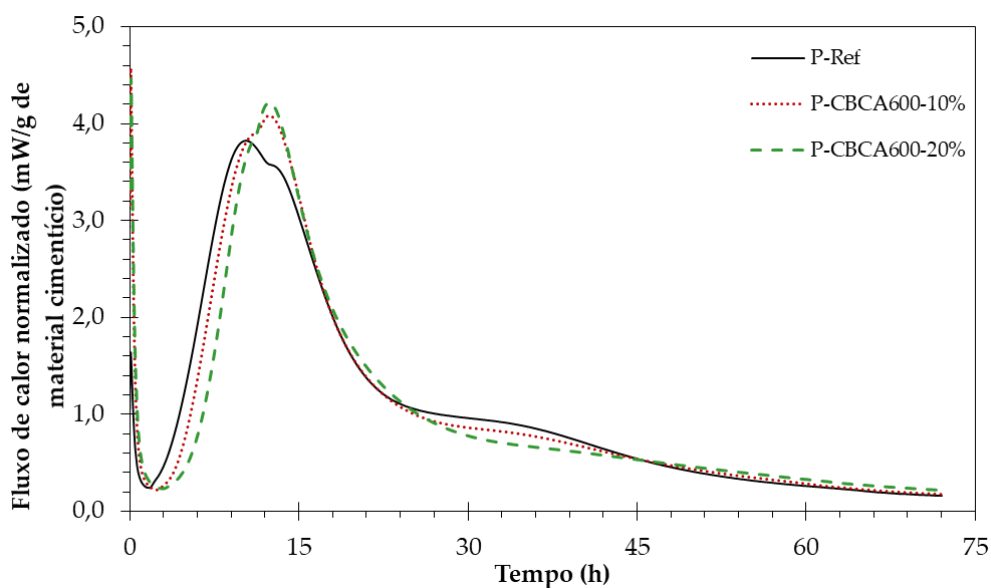


Figura 4.8. Fluxo de calor normalizado, por grama de material cimentício, de pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência.

Tabela 4.5. Intervalos de liberação de calor e fluxo de calor acumulado total por grama de material cimentício da pasta de referência e com CBCA600.

Mistura	Período de dormência (h:min)			Período de aceleração (h:min)			Fluxo máximo (mW/g)	Calor acumulado total (J/g)
	Início	Fim	Duração	Início	Fim	Duração		
P-Ref	0:48	3:12	2:24	3:12	10:42	7:30	3,8	276,6
P-CBCA600-10%	1:06	4:06	3:00	4:06	12:18	8:12	4,1	272,9
P-CBCA600-20%	1:12	4:54	3:42	4:54	12:30	7:36	4,2	262,4

O fluxo de calor normalizado no período de aceleração foi maior para as pastas com CBCA600, o que indicou uma maior quantidade de calor liberada na fase inicial de hidratação. A pasta com teor de 20% de substituição resultou em maior fluxo de calor (4,2 mW/g). Esse fato pode ser atribuído ao efeito de nucleação heterogênea, que proporcionou maior formação de hidratos, e às reações pozolânicas, que contribuíram na geração de calor adicional (FREITAS, 2013). A adição de partículas finas acelerou as reações de hidratação devido ao preenchimento dos poros menores e ao aumento da superfície de contato na matriz cimentícia (CORDEIRO e KURTIS, 2017). FREITAS (2013), ao estudar pastas com 10 e 30% de substituição do cimento por CBCA, observou uma maior liberação de calor nas pastas com cinza, em relação à referência. Esse

comportamento foi associado ao elevado índice de atividade pozolânica da cinza empregada.

A Figura 4.9 apresenta o calor acumulado na base de material cimentício. Uma menor liberação de calor foi verificada nas pastas contendo CBCA. Isso aconteceu devido à substituição do cimento por pozolana e as reações de hidratação ocorreram de maneira mais lenta, o que reduziu o calor de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

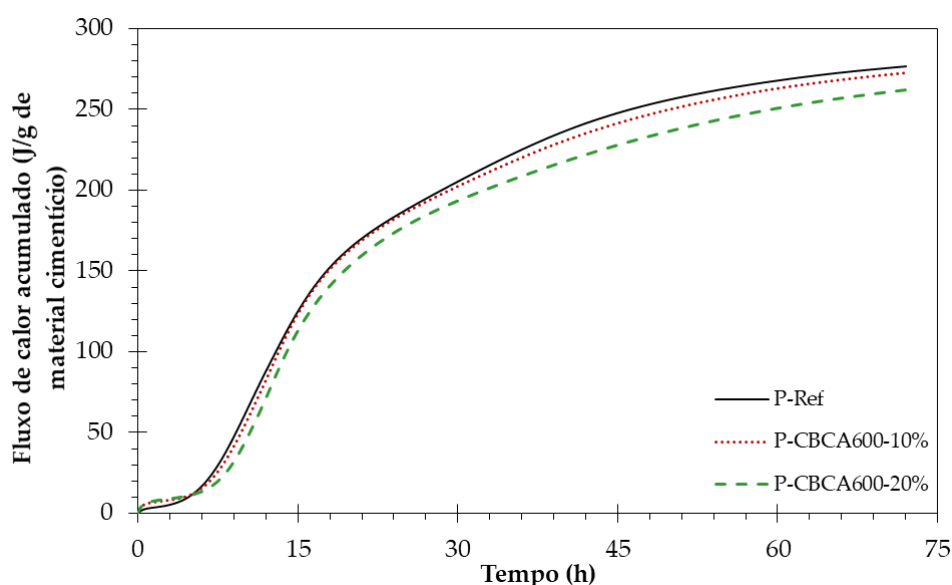
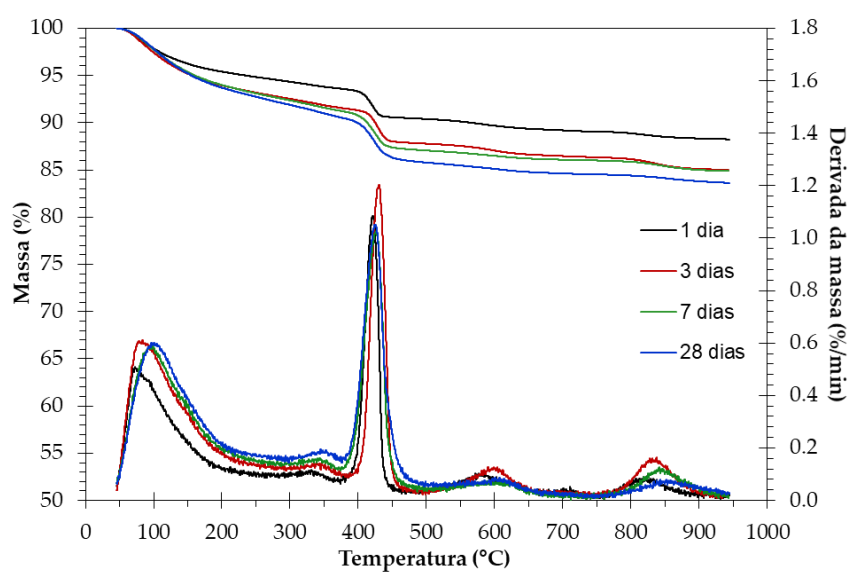


Figura 4.9. Calor acumulado, por grama de material cimentício, de pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência.

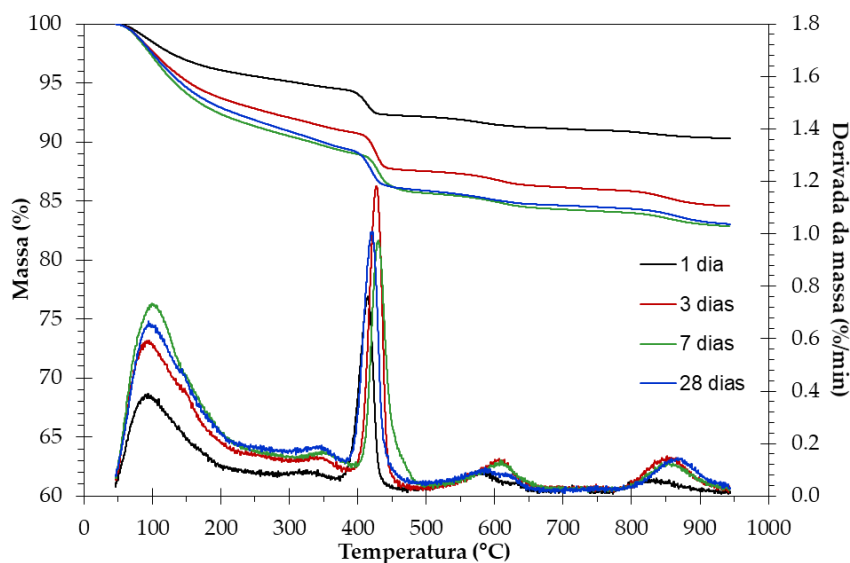
Como mostrado na Tabela 4.5, as pastas com CBCA tiveram maiores tempos de duração do período de dormência e de aceleração, em relação à referência. Pode ser observado que quando o teor de substituição aumentou, menor foi o calor acumulado total. A pasta com 20% de CBCA600, após 72 h de ensaio, resultou em calor acumulado de 262,4 J/g. As pastas de referência e com 10% de CBCA600 atingiram, respectivamente, 276,6 e 272,9 J/g. FREITAS (2013) também obteve menor calor acumulado nas pastas com 10 e 30% de CBCA, em relação à referência. Esse comportamento foi associado ao efeito de diluição em virtude da substituição do cimento pela pozolana. Uma menor

quantidade de cimento na mistura promoveu menor formação de produtos da hidratação (LAWRENCE, *et al.*, 2003).

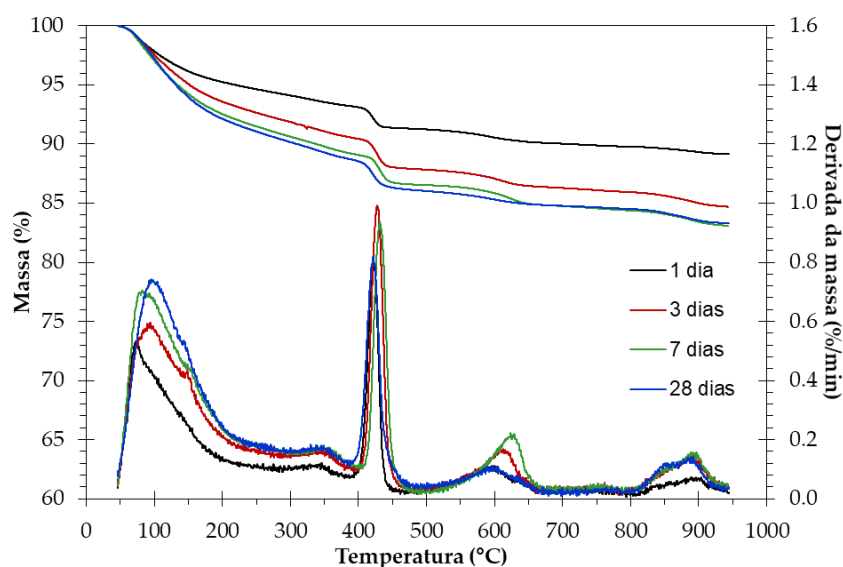
A Figura 4.10 apresenta as curvas de TG e DTG das pastas de referência e com 10 e 20% de CBCA600 por base de material cimentício, avaliadas entre 1 e 28 dias. De uma forma geral, pode ser observado o mesmo comportamento para todas as idades e pastas. Na faixa entre 90 e 200 °C foi constatado um pico referente à desidratação da etringita, do C-S-H e de fases associadas à hidratação dos aluminatos (SOUZA, 2011; ROCHA, 2015). Para todas as amostras e idades, uma significativa perda de massa foi constatada entre 350 e 500 °C, referente à desidroxilação do hidróxido de cálcio livre. Em temperaturas acima de 550 °C ocorreu a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3) em todas as amostras (RAMACHANDRAN, 1969; TAYLOR, 1997).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10. Curvas TG e DTG das pastas de referência (a), com 10% de CBCA600 (b) e com 20% de CBCA600 (c) nas diferentes idades de hidratação.

A Tabela 4.6 apresenta o conteúdo de portlandita, de água quimicamente combinada e o teor de carbonato de cálcio normalizado à base de material cimentício ao longo do tempo de cura das pastas (vide item 3.9.1). As análises das matérias-primas foram fundamentais na correção dos cálculos de quantificação.

Após 1 dia de cura, o teor de portlandita na pasta de referência foi de 10,8% e nas pastas com 10 e 20% de cinza esse teor foi inferior e igual a 7,6 e

5,9%, respectivamente. Como esperado, o teor de portlandita aumentou ao longo do tempo de cura em todas as pastas. Aos 28 dias, a P-Ref resultou em maior teor de portlandita e igual a 15,1%, enquanto a P-CBCA600-10% e a P-CBCA600-20% apresentaram, respectivamente, 12,2 e 8,6% de portlandita. O aumento no teor de portlandita foi relacionado à formação dos produtos de hidratação com o decorrer do tempo.

Tabela 4.6. Quantidade de portlandita, água quimicamente combinada e CaCO_3 nas pastas de referência e com 10 e 20% de CBCA600, a partir das análises termogravimétricas, normalizado à base de material cimentício.

	Idade (dias)	P-Ref	P-CBCA600-10%	P-CBCA600-20%
Portlandita (%)	1	10,8	7,6	5,9
	3	12,9	8,7	7,8
	7	13,9	9,6	8,2
	28	15,1	12,2	8,6
Água quimicamente combinada (%)	1	10,9	7,7	8,7
	3	14,4	13,7	13,2
	7	15,3	16,3	15,1
	28	17,0	16,0	15,6
CaCO_3 (%)	1	2,2	1,0	2,1
	3	4,6	4,0	3,3
	7	3,2	3,2	3,8
	28	1,2	3,1	3,2

Ao analisar as pastas com CBCA600, foi observado que a medida que o teor de substituição do cimento pela CBCA foi acrescido, os teores de portlandita se reduziram. A presença da pozolana nas pastas promoveu o efeito de diluição, que é consequência da menor quantidade de cimento nessas misturas. Assim, uma menor quantidade de produtos foi formada a partir da hidratação do cimento. Contudo, a redução do teor de portlandita em quantidades maiores que o teor de substituição de cimento por CBCA em cada pasta foi uma evidência das reações pozolânicas. Por exemplo, a pasta com 20% de substituição de cimento por CBCA600 apresentou, aos 28 dias, cerca de 43% a menos de portlandita que a pasta de referência.

O efeito de diluição nas pastas com CBCA600 foi corroborado pela análise de calorimetria isotérmica, na qual a cinza promoveu retardo na hidratação inicial das pastas e maiores tempos de dormência e aceleração. CORDEIRO e KURTIS (2017) obtiveram comportamento similar para uma CBCA com granulometria mais grosseira, em que a cinza trabalhou como diluente e resultou em teores de portlandita próximos ao da pasta de referência.

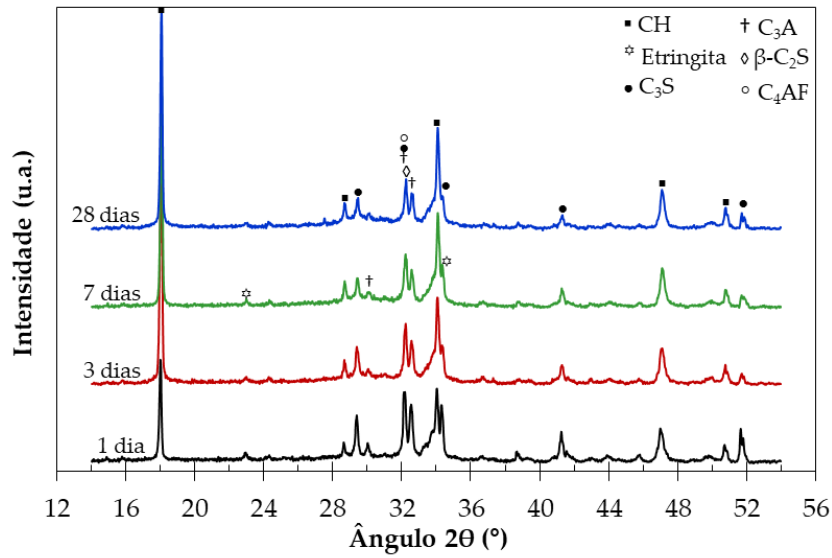
A Tabela 4.6 também indicou que o teor de água quimicamente combinada seguiu a mesma tendência observada para o conteúdo de portlandita. A pasta de referência resultou em valor de água combinada igual a 17,0% e as pastas com 10 e 20% de CBCA600 tiveram teores iguais a 16,0 e 15,6%, respectivamente, aos 28 dias de cura. Essa aproximação nos teores indicou a capacidade da cinza em promover maior hidratação em idades avançadas.

Em relação à quantidade de carbonato de cálcio (CaCO_3) nas amostras, ocorreram variações nos teores nas diferentes idades, mas se mantiveram abaixo de 5%. As pastas avaliadas aos 28 dias apresentaram teores de carbonato de cálcio menores do que nas idades de 3 e 7 dias, e isso indicou que não houve aumento da carbonatação das amostras para idades prolongadas a partir das condições experimentais adotadas neste trabalho. A carbonatação ocorreu provavelmente durante a manipulação das amostras durante os testes.

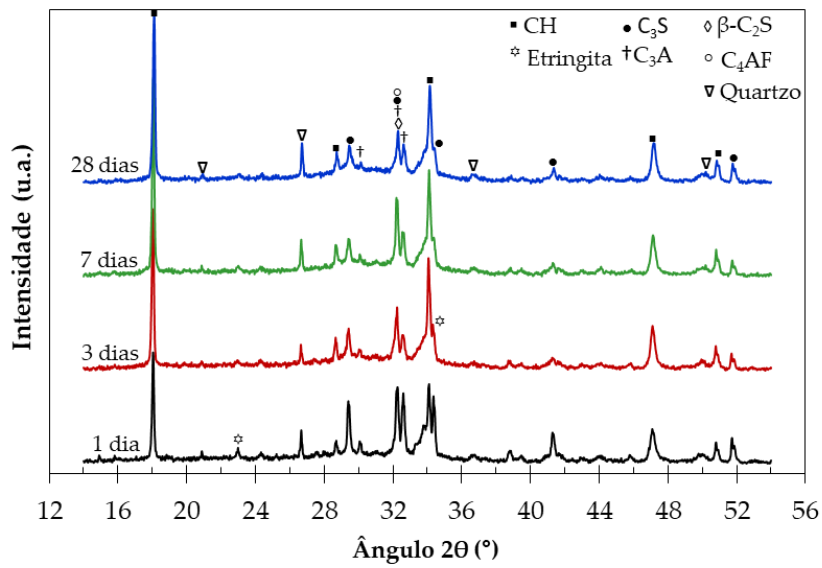
A Figura 4.11 apresenta os resultados de difratometria de raios X para uma avaliação qualitativa das pastas de referência e com 10 e 20% de CBCA600 nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias de cura. Os constituintes do cimento, como C_3S , C_3A , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e C_4AF , apareceram nas pastas até aos 28 dias e indicaram a continuação da hidratação nas idades avançadas. Alguns compostos tiveram sua intensidade reduzida ao longo do tempo de cura. Como destaque, o C_3S , que apareceu no ângulo de $41,3^\circ$ mais intenso em 1 dia de cura e teve a sua intensidade reduzida à medida que avançou o tempo de hidratação (CORDEIRO, 2006).

A etringita, produto das reações de hidratação do C_3A , teve a sua intensidade reduzida logo nas idades iniciais. Na idade de 1 dia, a etringita ($23,1^\circ$) apareceu mais evidente, mas logo após os 3 dias de cura esta foi

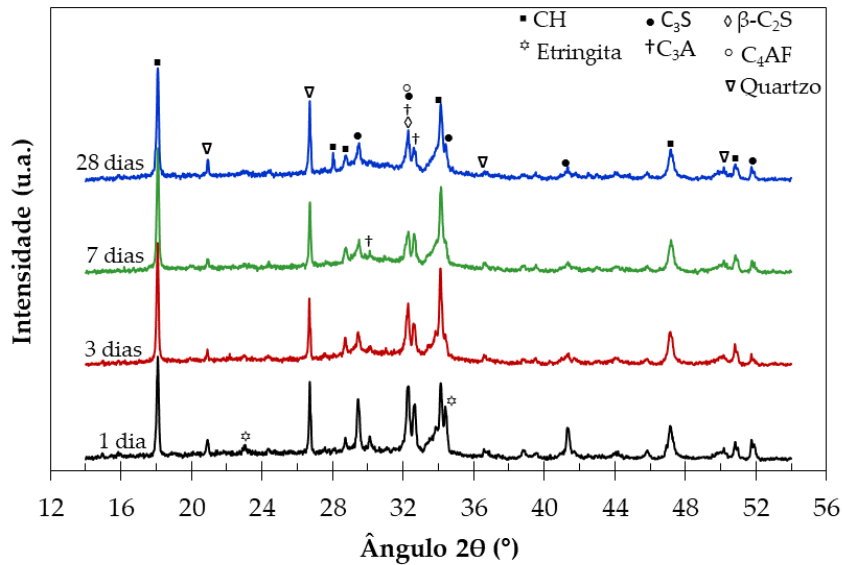
convertida em monosulfoaluminato de cálcio hidratado (TAYLOR, 1997). Vale ressaltar que nas pastas contendo CBCA600 apareceu o pico referente ao quartzo, contaminação presente na cinza.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Difratometria de raios X da pasta de referência (a), com 10% de CBCA600 (b) e com 20% de CBCA600 (c) (u.a.: unidade arbitrária).

A portlandita, cujo pico mais intenso se encontrou em $18,1^\circ$, apresentou-se em todos os difratogramas e a sua intensidade decresceu à medida que ocorreu aumento do teor de substituição do cimento pela CBCA, como esperado. A presença de partículas ultrafinas nas misturas cimentícias promoveu o efeito de diluição, como explicado nas análises termogravimétricas.

Para melhor comparação das reações pozolânicas nas pastas de referência e com CBCA600, a Figura 4.12 mostra o pico isolado da portlandita no ângulo de Bragg igual a $18,1^\circ$. Pode ser observado que, na idade de 1 dia, todas as pastas tiveram intensidade do pico de portlandita similar. Nas demais idades, a pasta de referência (Figura 4.12-a) apresentou picos com aumento da intensidade ao longo do tempo de cura. As pastas com CBCA resultaram em picos com intensidade reduzida, em relação à referência, principalmente a P-CBCA600-20%. A substituição do cimento pela CBCA em 10% (Figura 4.12-b), em massa, mostrou um ligeiro aumento nos picos até a idade de 28 dias, porém com intensidade reduzida. Para a substituição de 20% (Figura 4.12-c), os picos, além de apresentarem menor intensidade dentre as pastas, resultaram em pequena variação ao longo do tempo. A quantificação da portlandita por termogravimetria confirmou os resultados obtidos pelas análises de DRX.

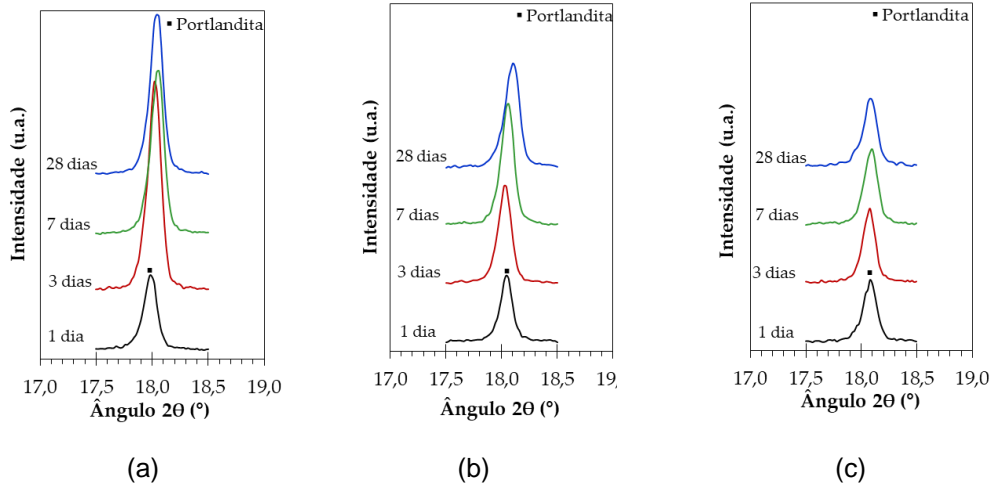


Figura 4.12. Difratomia de raios X (ângulo de Bragg entre 17,5 ° e 18,5°) das pastas de referência (a), com 10% de CBCA600 (b) e com 20% de CBCA600 (c) (u.a.: unidade arbitrária).

As análises de intrusão de mercúrio das pastas incorporadas com 10 e 20% CBCA600 e a referência estão apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14. A Tabela 4.7 indica os percentuais de intrusão de mercúrio para cada faixa de tamanho de poro em função do volume de mercúrio introduzido.

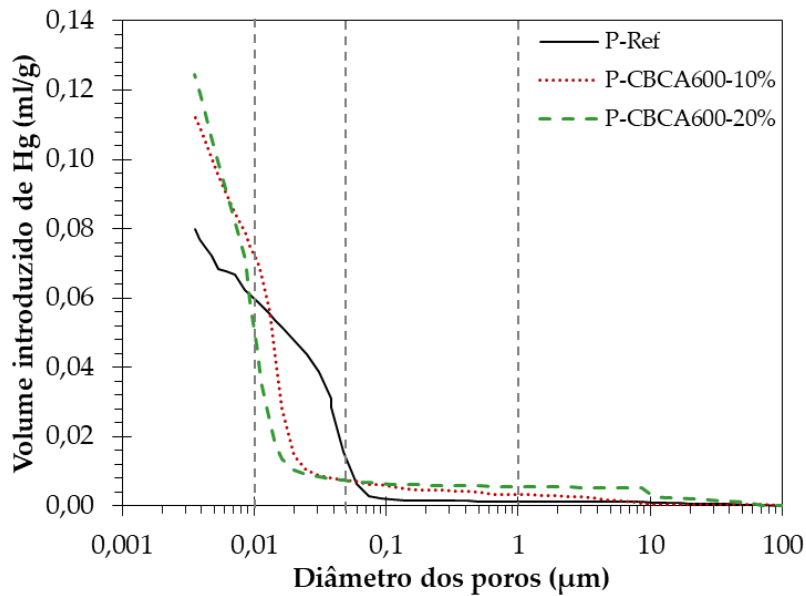


Figura 4.13. Porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência, aos 28 dias de cura, com a indicação das faixas de tamanho de poro.

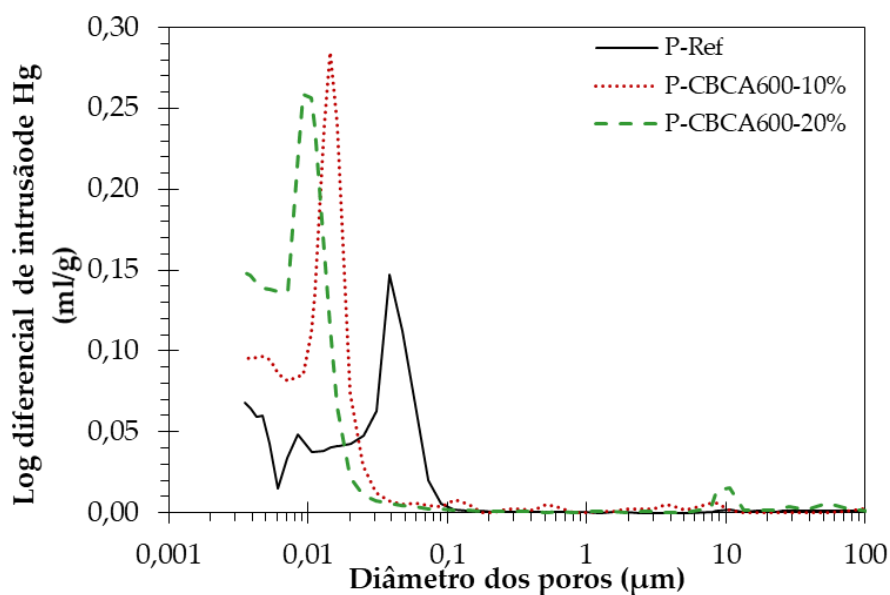


Figura 4.14. Porosimetria por intrusão de mercúrio, em escala logarítmica, das pastas com 10 e 20% de CBCA600 e referência aos 28 dias de cura.

Tabela 4.7. Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e com 10 e 20% de CBCA600, referente ao volume de mercúrio introduzido.

Amostra	Fases hidratadas (%)	Capilares médios (%)	Capilares grandes (%)	Capilares grandes e ar incorporado (%)
	< 0,01 µm	0,01 – 0,05 µm	0,05 – 1,0 µm	> 1,0 µm
P-Ref	21,9	58,7	15,6	3,7
P-CBCA600-10%	33,5	59,5	3,8	3,2
P-CBCA600-20%	52,8	39,5	1,5	6,3

Aos 28 dias de cura, as pastas contendo CBCA indicaram elevada porosidade para tamanho de poro menor que 0,01 µm, que pode ser melhor observado na Figura 4.14. Para essa faixa de poro, os capilares representam as fases hidratadas e, com isso, a presença da CBCA nas misturas gerou maior hidratação do que a pasta de referência. A pasta com 20% de CBCA resultou em elevada porosidade igual a 52,8%. Em relação aos capilares médios, a mistura de referência e com 10% de substituição obtiveram valores similares e em torno de 59%, enquanto que a pasta com 20% resultou em porosidade menor nessa faixa de tamanho.

A pasta de referência indicou uma intrusão em torno de 0,05 µm, tamanho a partir do qual os poros são classificados como capilares grandes (MEHTA e

MONTEIRO, 2008). Nessa faixa de tamanho de poro, 15,6% dos poros foram considerados capilares grandes na referência. As pastas com CBCA indicaram reduzida quantidade de capilares grandes, com valores iguais a 3,8 e 1,5%, nas pastas com 10 e 20% de CBCA, respectivamente. Isso indicou que houve um refinamento dos poros quando a CBCA foi empregada nas pastas.

No geral, as pastas com CBCA600 resultaram em diâmetro médio de poro inferior ao obtido para a pasta de referência. P-CBCA600-10% e P-CBCA600-20% apresentaram diâmetro médio de poro igual a 0,010 e 0,008 μm , respectivamente, que foram valores ligeiramente inferiores ao da pasta de referência (0,014 μm). A substituição do cimento pela cinza promoveu maior refinamento da pasta, devido ao efeito fíler, visto que os poros maiores foram facilmente preenchidos pela CBCA (CORDEIRO *et al.*, 2008; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015). Estudo de CORDEIRO (2006) mostrou que uma pasta contendo 20% de CBCA ultrafina apresentou maior percentual de poros menores que 0,01 μm do que a pasta de referência. Em relação aos macroporos ($> 0,05 \mu\text{m}$), a pasta com cinza desenvolveu uma menor quantidade de poros, com valor abaixo de 2%. Essas observações foram compatíveis com os demais resultados observados neste estudo, nos quais foi possível observar que a presença da cinza nas misturas proporcionou uma redução do volume de mercúrio introduzido, em especial, para um maior tamanho de poro.

4.2.4. Influência da substituição do cimento pela CBCA600 na resistência à compressão axial de microconcretos

A Figura 4.15 mostra os resultados de resistência à compressão dos microconcretos ao longo do tempo de cura. Os valores foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) com base nas variáveis idade e teor de substituição do cimento pela CBCA600 e os resultados são apresentados na Tabela 4.8.

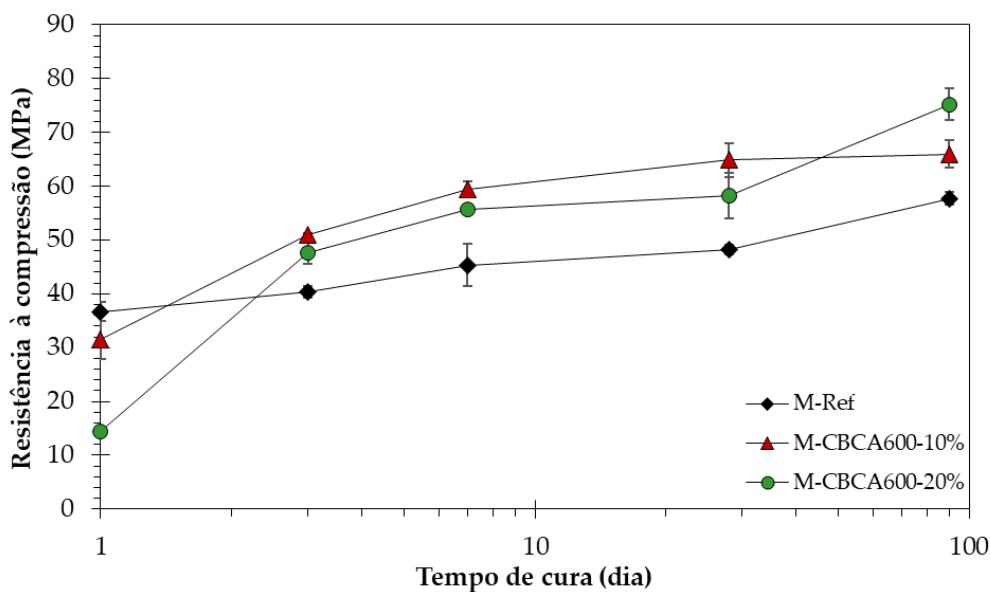


Figura 4.15. Valores médios de resistência à compressão dos microconcretos ao longo do tempo de cura.

Tabela 4.8. Resultados de ANOVA para a resistência à compressão quando avaliadas as variáveis de idade e teor de substituição.

Fator	GDL	MQ	Fcalculado	F0,05	Significância
A-Idade	4	2544,8	435,21	2,579	S
B-Teor	2	395,6	67,66	3,204	S
AB	8	268,6	45,94	2,152	S
ERRO	45	5,8			

Nota: GDL – graus de liberdade; MQ – média quadrada; Fcalculado – valor calculado de F; F0,05 – valor tabelado de F para o nível de significância de 5%; S – Significativo; NS – Não Significativo

Os fatores idade e teor influenciaram significativamente nos resultados de resistência à compressão, quando analisados de maneira geral. Pela comparação múltipla de médias (CMM), pelo método de Tukey, foi verificado que na idade de 1 dia não houve diferença significativa de resistência entre os microconcretos de referência e com 10% de CBCA600. As misturas contendo CBCA desenvolveram resistência inferior à referência após 1 dia de cura. O M-CBCA600-20% apresentou resistência média consideravelmente baixa e igual a 14,3 MPa, enquanto que o M-Ref e o M-CBCA600-10% alcançaram resistências de 36,7 e 31,5 MPa, respectivamente. O valor inferior da resistência das misturas com CBCA600 foi relacionado à média atividade pozolânica da

cinza e a menor presença de cimento nestas misturas. Essa observação foi corroborada pelo ensaio de calorimetria isotérmica, o qual mostrou que a presença da CBCA600 nas pastas causou um retardo no processo de hidratação. Além disso, a maior quantidade de superplastificante na dosagem dos microconcretos com cinza também contribuiu no retardo da hidratação (PUERTAS *et al.*, 2005, CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2012).

Aos 3 dias de cura, os microconcretos com CBCA600 apresentaram ganhos significativos de resistência, ultrapassando a mistura de referência. Essa diferença de resistência entre as misturas foi evidenciada aos 7 dias, idade na qual o M-CBCA600-10% apresentou o maior valor médio de resistência (59,4 MPa). Não houve diferenças significativas entre os microconcretos com 10 e 20% de cinza nas idades de 3 e 7 dias. Os microconcretos seguiram a tendência de ganho de resistência e o mesmo comportamento foi observado aos 28 dias de cura. Na idade de 90 dias, um significativo ganho de resistência foi observado pela mistura com 20% de CBCA em relação às demais misturas. Esta mistura desenvolveu a maior resistência, com valor igual a 75,2 MPa, seguido do M-CBCA600-10% e do M-Ref, com valores de resistência iguais a 65,9 e 57,8 MPa, respectivamente. Vale ressaltar que os resultados de resistência evidenciaram a atividade pozolânica da CBCA600, principalmente após os 3 dias de cura e a mistura com 20% de CBCA mostrou que os melhores resultados de resistência à compressão podem ser obtidos nas idades avançadas. Como visto nas análises das pastas, a presença de partículas ultrafinas nas misturas promoveu maior preenchimento dos poros menores. Esses fatores foram associados ao ganho de resistência dos microconcretos com CBCA600.

4.3. Produção de CBCA por separação densimétrica

4.3.1. Recalcinação conjugada e moagem controlada

A recalcinação das cinzas foi realizada após o procedimento de separação por fracionamento densimétrico. Inicialmente, todas as três amostras (original e duas cinzas da separação) apresentaram elevado valor de perda ao fogo, mas que, após a requeima conjugada no forno adaptado de SUGITA (1994) e mufla a 600 °C por 3 h, foram obtidas cinzas com valores de perda ao fogo

abaixo de 6% (NBR 12653, 2015), como indicam os valores mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Valores de perda ao fogo das cinzas original e separadas por diferenças de densidade, antes e após requeima conjugada.

	Amostra	Perda ao fogo (%)
Não recalcinada	CBCA-O	85,0
	CBCA-S	91,4
	CBCA-F	70,5
Após recalцинаção conjugada	CBCA-O 600	3,7
	CBCA-S 600	4,4
	CBCA-F 600	3,0

De acordo com os resultados de perda ao fogo foi constatado que a queima conjugada foi eficiente em gerar cinzas adequadas para este estudo. Após requeima em forno piloto e mufla, as cinzas original e separadas por diferenças de densidade foram moídas em diferentes tempos de moagem (15, 30, 60 e 120 min) em moinho atritor para que, a partir de ensaios de granulometria, fossem escolhidas as cinzas com D_{50} em torno de 10 μm . Na Figura 4.16 encontram-se as curvas granulométricas das cinzas após o procedimento de moagem, além da granulometria do cimento utilizado neste estudo.

Pode ser observado que as curvas granulométricas, para todas as cinzas, se comportaram de maneira similar e os valores de D_{50} de partícula foram próximos de 10 μm . Após as análises, foi constatado que 60 min de moagem para a CBCA-O 600 e para a CBCA-S 600 e 120 min para a CBCA-F 600 foram suficientes em produzir cinzas com D_{50} em torno de 10 μm .

Ao comparar com a granulometria do cimento, todas as CBCAs apresentaram D_{50} inferior, visto que o cimento apresentou D_{50} de 14,9 μm . Ressalta-se que as amostras CBCA-O 600 e da CBCA-F 600 apresentaram valores de D_{90} iguais a 51,8 e 64,9 μm , respectivamente. Esses valores foram consideravelmente superiores ao do cimento, cujo D_{90} foi de 47,0 μm . Apesar de maior tempo de moagem, a cinza proveniente do fundo do tanque resultou em

granulometria relativamente maior que as demais cinzas em virtude do maior teor de quartzo presente na amostra.

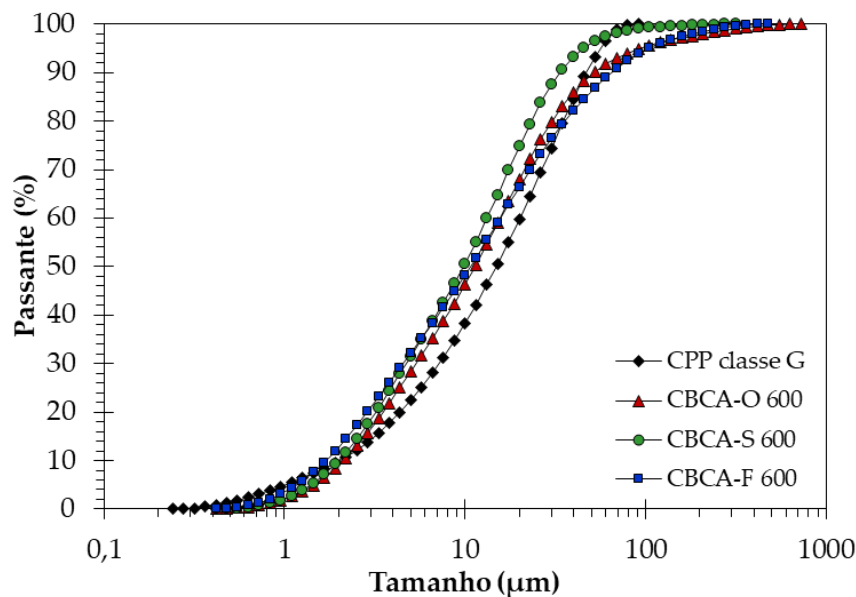


Figura 4.16. Curvas granulométricas das cinzas produzidas para este estudo e do cimento CPP classe G.

4.3.2. Caracterização das CBCAs original e separadas por diferenças de densidade

A Tabela 4.10 apresenta a composição de óxidos das cinzas original e separadas por diferenças de densidade. Após o procedimento adequado de requeima, as CBCAs resultaram em baixa perda ao fogo e aumento da presença dos principais óxidos. O teor de sílica para as cinzas CBCA-O 600 e CBCA-S 600 ficou entre 60 e 64%. Esses resultados foram coerentes com os estudos de SINGH *et al.* (2000), que obtiveram uma CBCA com teor de SiO₂ igual a 63,16%, e GANESAN *et al.* (2007), que estudaram uma CBCA com 64,15% de SiO₂.

A CBCA-F 600 apresentou teor de sílica superior às demais amostras, assim como menor percentual de perda ao fogo. Estes resultados foram relacionados ao alto teor de quartzo presente nesta amostra, visto que essa cinza foi coletada do fundo do tanque de água após a separação densimétrica. Este mesmo comportamento foi observado por BARROSO (2011), em que uma CBCA calcinada em um forno tipo abóboda obteve teor de SiO₂ igual a 70,92%

e baixo valor de perda ao fogo (0,21%), porém com picos de quartzo muito intensos na análise por DRX.

Tabela 4.10. Composição de óxidos (% em massa) das cinzas produzidas a partir da CBCA residual.

Elemento	CBCA residual	CBCA-O 600	CBCA-S 600	CBCA-F 600
SiO ₂	13,0	63,9	60,0	73,5
Al ₂ O ₃	0,6	7,0	6,6	8,5
CaO	0,2	7,9	10,9	4,5
K ₂ O	0,4	6,4	6,9	3,5
Fe ₂ O ₃	0,2	3,4	2,3	2,9
SO ₃	0,4	4,2	5,0	2,4
P ₂ O ₅	-	2,6	2,9	1,0
TiO ₂	0,0	0,6	0,4	0,5
MnO	0,0	0,3	0,5	0,2
Perda ao fogo	85,0	3,8	4,4	3,0

Contaminantes, como óxido de potássio (K₂O) e óxido sulfuroso (SO₃), presentes nas cinzas em teores abaixo de 7% foram comparáveis aos valores obtidos por diferentes autores (CORDEIRO *et al.*, 2009a; MORALES *et al.*, 2009). A CBCA-S 600 apresentou teores de K₂O e SO₃ mais elevados, iguais a 6,9 e 5,0%, respectivamente. O fosfato (P₂O₅) foi encontrado em todas as cinzas, provavelmente devido ao uso de fertilizantes nas lavouras (ZHANG *et al.*, 1996). As cinzas CBCA-O 600 e CBCA-S 600 resultaram em teores de fosfato iguais a 2,6 e 2,9%, respectivamente. A CBCA-F 600 apresentou 1% de P₂O₅ em sua composição de óxidos. Esses teores foram baixos se comparados com o teor de 8,34% obtido por CORDEIRO *et al.* (2009a) para uma CBCA calcinada a 600 °C.

As análises de DRX são apresentadas na Figura 4.17. Os resultados mostraram a presença de fases cristalinas, principalmente quartzo, em todas as cinzas. Após requeima, os picos cristalinos tiveram uma leve intensificação em razão da eliminação de carbono, visto que as condições de queima foram brandas e não propícias a formar novas fases cristalinas. Pode ser observado que a CBCA-F 600 apresentou picos mais intensos do que as demais amostras. O procedimento de separação densimétrica propiciou o depósito de quartzo no

fundo do tanque e, por conta disso, houve maior concentração de quartzo na CBCA-F 600.

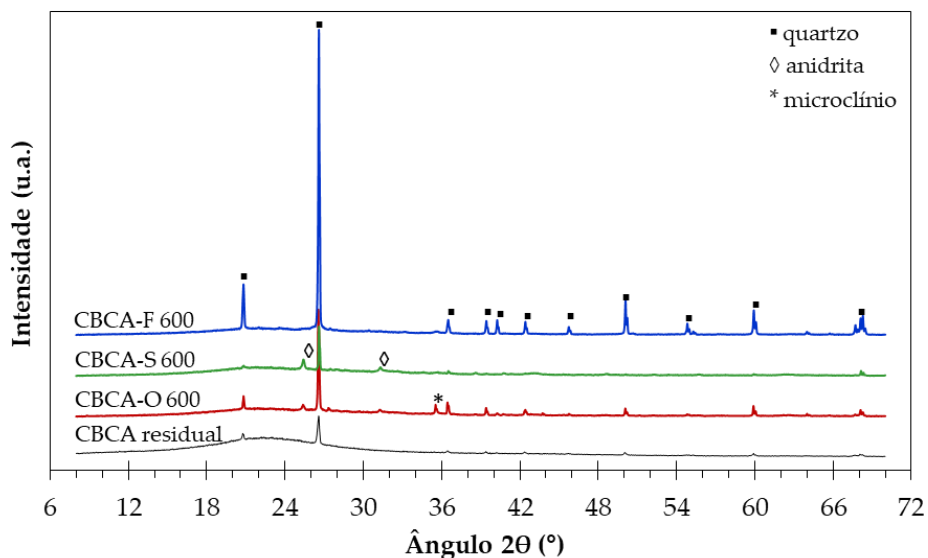


Figura 4.17. Difratometria de raios X das amostras de CBCA (u.a.: unidade arbitrária).

A Tabela 4.11 mostra os valores de D_{50} , massa específica e superfície específica BET das cinzas. Os valores de superfície específica BET foram típicos de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar com características pozolânicas, assim como os valores de massa específica (GANESAN *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2009a e BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015). Pode ser verificado que a CBCA-S 600 apresentou a maior superfície específica dentre as cinzas, enquanto que a CBCA-F 600 obteve valor consideravelmente menor em relação às demais amostras. Essa diferença no resultado de superfície específica foi influenciada pela diferente composição mineralógica das amostras, o que sugeriu que as amostras, principalmente a CBCA-S 600 e CBCA-F 600, apresentaram teores distintos de fases amorfas.

Tabela 4.11. Valores de D_{50} , massa específica e superfície específica BET das cinzas original e separadas por diferenças de densidade.

Amostra	D_{50} (μm)	Massa específica (g/cm^3)	Superfície específica BET (m^2/kg)
CBCA-O 600	11,5	2,42	22.631
CBCA-S 600	9,9	2,50	29.711
CBCA-F 600	10,7	2,54	13.860

O teor de material amorfo nas cinzas foi estimado pelo ensaio de fração solúvel, proposto por CORDEIRO e KURTIS (2017). Na Tabela 4.12 está indicado que as CBCAs apresentaram mais de 30% de sua composição em estado amorfo, e este valor cresceu para a CBCA-S 600, que atingiu solubilidade de 45%. Vale ressaltar que apesar do elevado teor de SiO_2 na CBCA-F 600 (Tabela 4.10), aproximadamente apenas 30% da amostra encontrou-se amorfa. Essa observação foi de grande valia, visto que o ensaio de EDX não foi capaz para separar as fases amorfas das cristalinas.

Tabela 4.12. Fração solúvel das CBCAs.

Amostra	Fração solúvel (%)
CBCA-O 600	35,90 ($\pm 2,71$)
CBCA-S 600	45,09 ($\pm 1,14$)
CBCA-F 600	30,43 ($\pm 0,18$)

Segundo CORDEIRO e KURTIS (2017), o teste de fração solúvel está intimamente ligado à superfície específica e ao tamanho de partícula da cinza, visto que uma maior superfície específica e menor D_{50} implicam no aumento da solubilidade da amostra. Na Figura 4.18 pode ser observada a relação entre os valores de fração solúvel e de superfície específica das cinzas. A CBCA-S 600 resultou em maior solubilidade em função do maior teor de amorfos expostos nessa cinza. Esse aspecto foi relacionado à maior área de superfície específica da CBCA-O 600, que proporcionou maior atividade pozolânica para a amostra (CORDEIRO e KURTIS, 2017). A CBCA-O 600 apresentou comportamento mais lento do que a CBCA-S 600, com menor fração solúvel e área de superfície específica inferior. A CBCA-F 600 resultou em menor fração solúvel, fator influenciado pela baixa superfície específica da cinza.

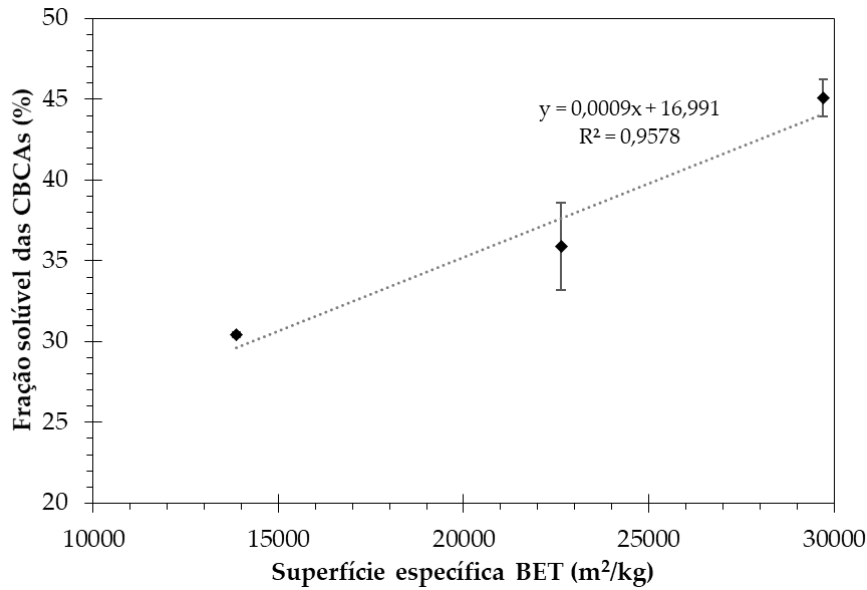


Figura 4.18. Correlação entre fração solúvel e superfície específica das CBCAs original e separadas por diferenças de densidade.

Análises de MEV foram realizadas para as cinzas CBCA-S 600 e CBCA-F 600, de modo a comparar a influência do procedimento de separação densimétrica na cristalinidade destas cinzas, principalmente através da presença de quartzo. As Figuras 4.19 e 4.20 mostram a morfologia da CBCA-S 600 e da CBCA-F 600, respectivamente, antes da moagem.

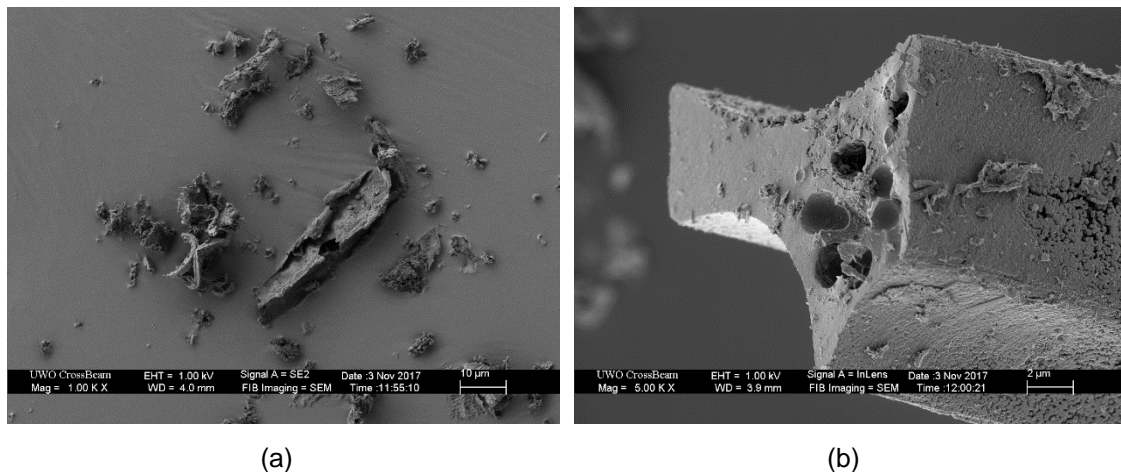
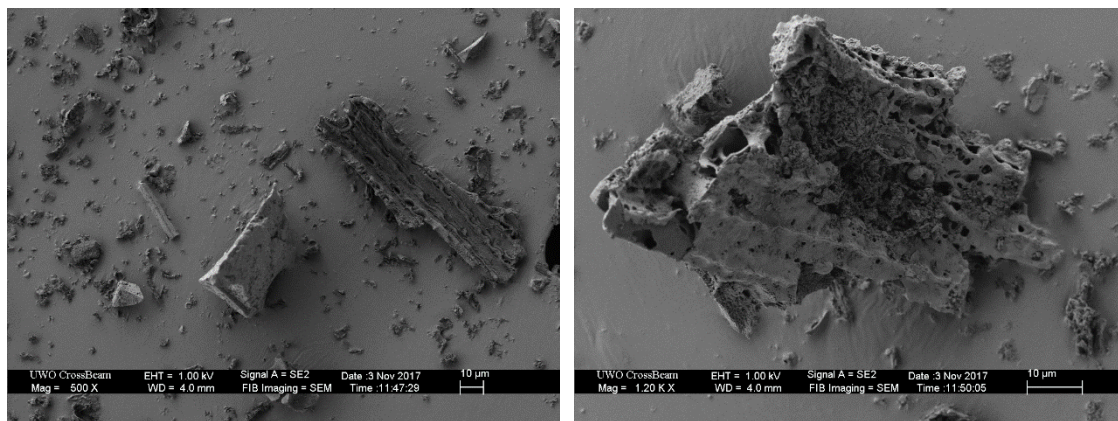


Figura 4.19. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-S 600 com aumento de 1000 vezes (a) e 5000 vezes (b) após o procedimento de requeima.



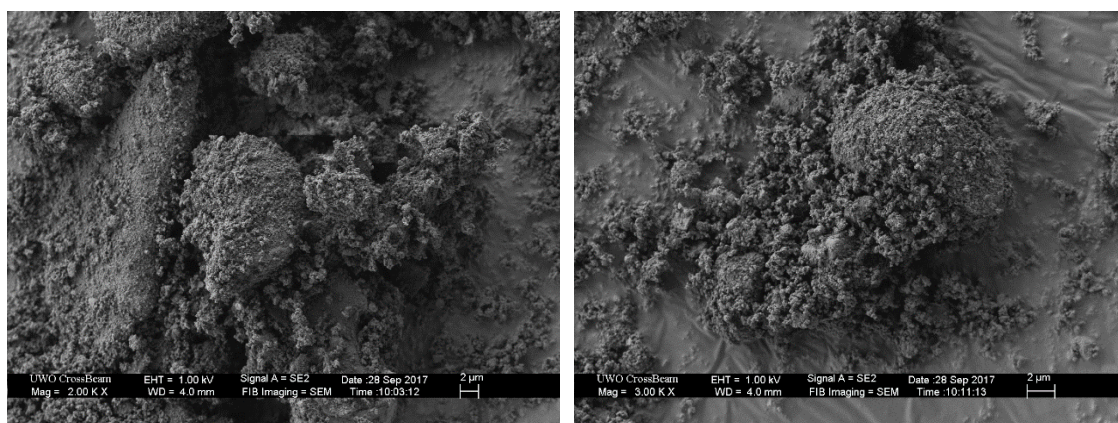
(a)

(b)

Figura 4.20. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-F 600 com aumento de 500 vezes (a) e 1200 vezes (b) após o procedimento de requieima.

As cinzas recalcinadas apresentaram partículas fibrosas e com estrutura porosa, característica típica do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2016). Esses detalhes podem ser melhor observados na Figura 4.20-b. Além disso, partícula de formato específico de prisma e com elevada porosidade (Figura 4.19-b) também foi observada na CBCA-S 600 (CASTALDELLI *et al.*, 2016).

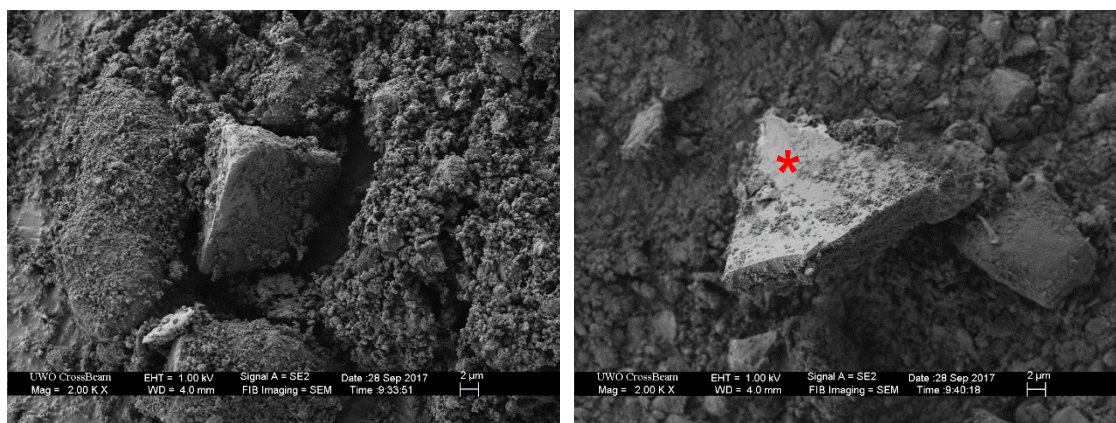
O procedimento de moagem proporcionou a homogeneização das cinzas e as partículas se apresentaram com formato irregular (CASTALDELLI *et al.*, 2016), como pode ser visto nas Figuras 4.21 e 4.22.



(a)

(b)

Figura 4.21. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-S 600 após a moagem com aumento de 2000 vezes (a) e 3000 vezes (b).



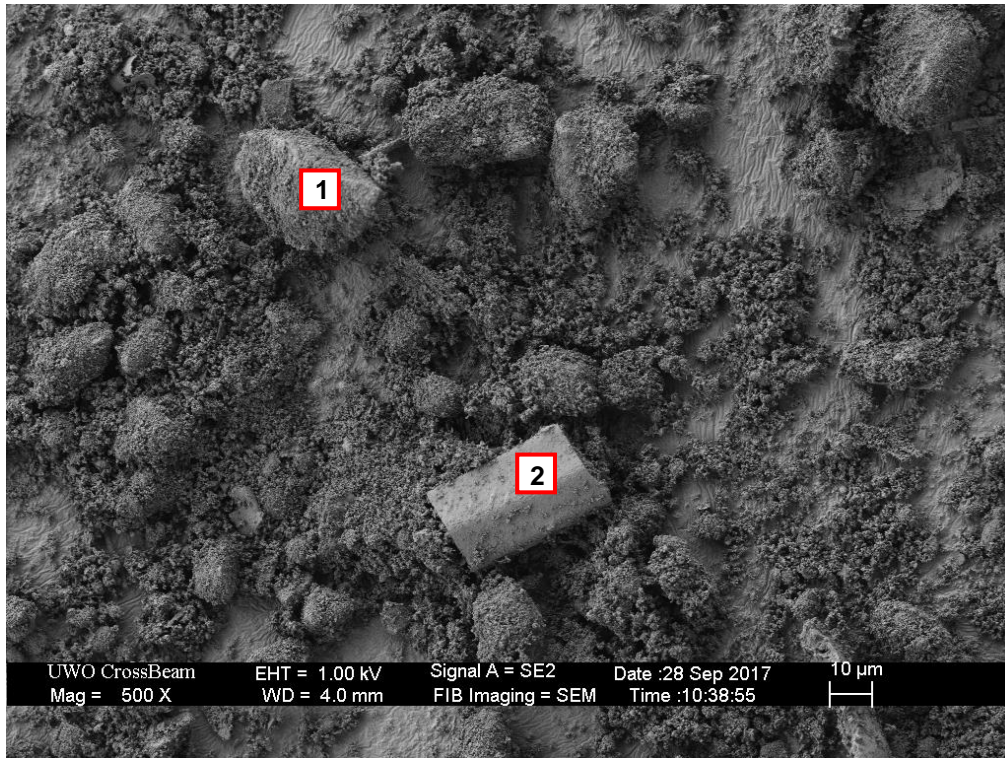
(a)

(b)

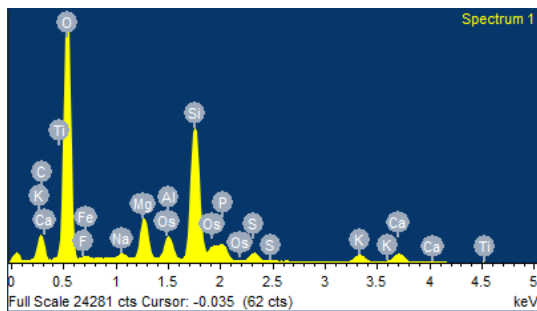
Figura 4.22. Microscopia eletrônica de varredura da CBCA-F 600 após a moagem com aumento de 2000 vezes (a) e 2000 vezes (b). O quartzo está indicado pelo asterisco vermelho.

A CBCA-S 600 (Figura 4.21-b) mostrou ser uma amostra com partículas mais homogêneas, o que contribuiu para a elevada superfície específica da cinza. A CBCA-F 600 apresentou partículas de quartzo com tamanho consideravelmente grande (Figura 4.22-b), visto que a parte mais pesada da cinza residual se depositou no fundo do tanque durante a separação densimétrica.

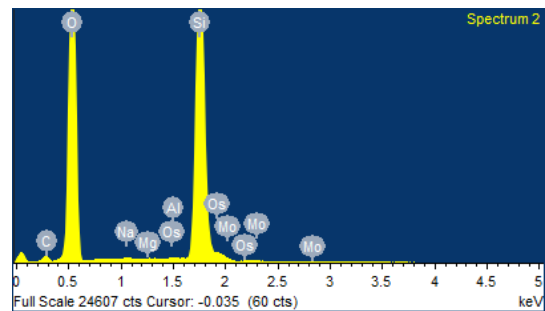
A Figura 4.23 mostra a análise da CBCA-S 600 por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). O espectro identificado como número 1 representou as partículas da CBCA. Na Figura 4.23-b pode ser observada a elevada presença de silício e também de alumínio. Esses elementos estão presentes na composição de óxidos das CBCAs, indicada na Tabela 4.10. Como mostrado nas análises de DRX, também foi identificada a presença de quartzo nessa amostra. A partícula de quartzo está identificada pelo número 2 e a sua análise por EDS (Figura 4.23-c) comprovou o elevado teor de sílica.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23. Análise da CBCA-S 600, após moagem (a), com sua composição química determinada por EDS e correspondente ao ponto indicado pelos números 1 (b) e 2 (c).

A comparação entre os valores de condutividade elétrica das cinzas é apresentada na Figura 4.24. Inicialmente, para todas as amostras, houve uma considerável queda na condutividade, que continuou decaindo ao longo do ensaio. De acordo com a classificação de LUXÁN *et al.* (1989), a variação da condutividade elétrica aos 2 min (Figura 4.25) indicou que todas as CBCAs possuíam média pozolanicidade. Resultados similares foram obtidos em estudos com CBCA (BARROSO, 2011) e cinzas da palha da cana (CORDEIRO *et al.*, 2017b). Entre as CBCAs original e separadas por diferenças de densidade foi observado que a CBCA-S 600 resultou em uma variação da condutividade de 0,94 mS/cm, superior às demais cinzas, enquanto que a CBCA-F 600 apresentou

variação de 0,86 mS/cm, que foi um valor ligeiramente menor que as cinzas original e sobrenadante. A cinza original resultou em uma variação igual a 0,88 mS/cm.

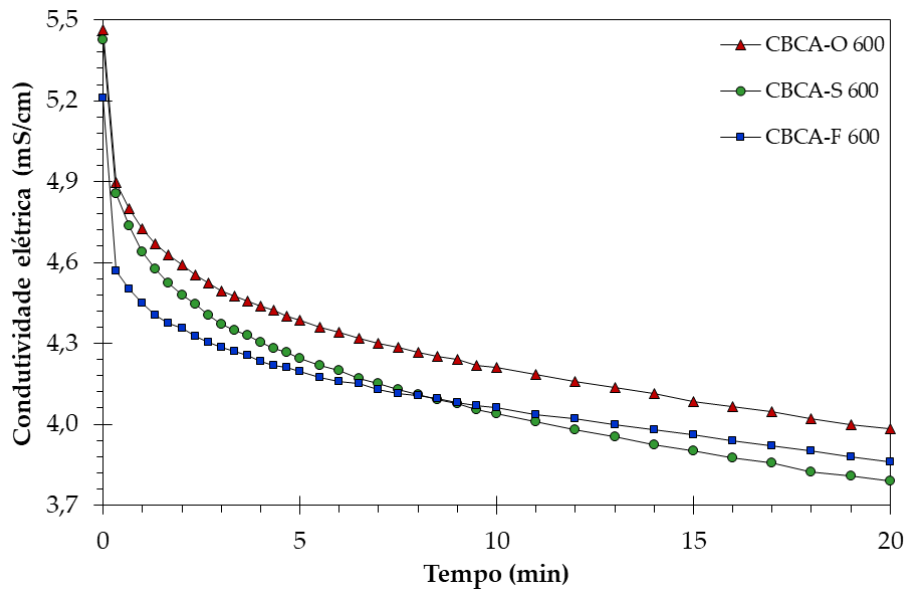


Figura 4.24. Condutividade elétrica das cinzas até aos 20 min.

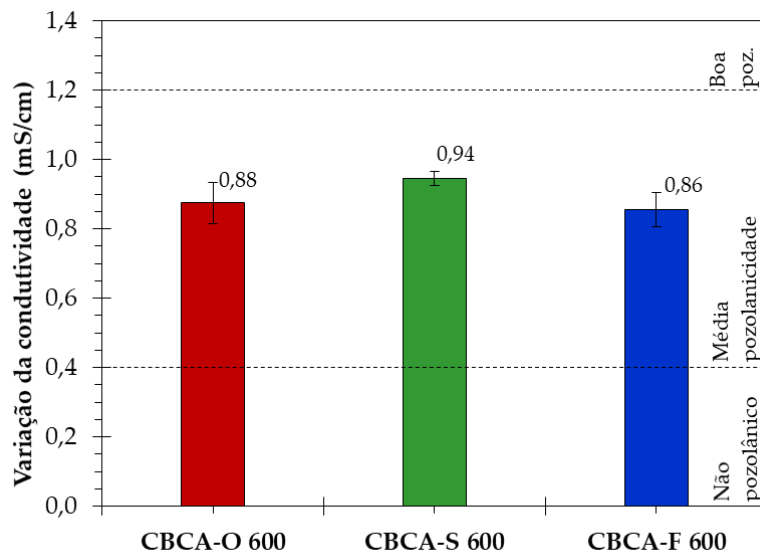


Figura 4.25. Variação da condutividade elétrica das cinzas aos 2 min.

Os resultados do teste de Chapelle modificado estão indicados na Figura 4.26. Houve uma clara distinção entre as cinzas sobrenadante e fundo. A CBCA-S 600 resultou em elevada reatividade, com valor igual a 900 mg/g. Este valor foi 43% maior que o resultado obtido para a CBCA-F 600, que foi a cinza com menor atividade pozolânica neste ensaio. Estudos de CORDEIRO *et al.* (2008) mostraram que amostras de CBCA com elevado teor de quartzo desenvolveram baixa atividade pozolânica. Para a CBCA-O 600, o resultado indicou que a amostra possui elevada atividade pozolânica (784 mg/g), apesar do valor ter sido consideravelmente inferior ao obtido pela CBCA-S 600.

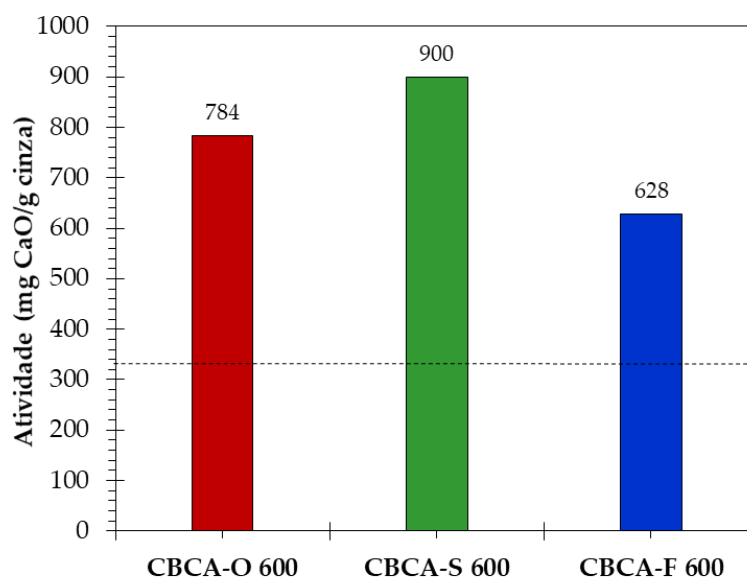


Figura 4.26. Resultado do ensaio de Chapelle modificado para as CBCAs.

A diferença na variação da atividade pozolânica pode ser explicada pelo tratamento prévio em que as cinzas foram submetidas. A CBCA-S 600, por ser proveniente do topo do tanque de separação densimétrica, apresentou maior teor de amorfos pelo teste de fração solúvel e, conseqüentemente, maior atividade pozolânica. A CBCA-F 600, por ter sido coletada do fundo do tanque, possuiu maior concentração de quartzo, visto que a maior parte das partículas mais pesadas da cinza residual tenderam a se depositar no fundo. Logo, a presença de compostos cristalinos em maior quantidade prejudicou as reações pozolânicas. CORDEIRO *et al.* (2016a) observaram este mesmo comportamento

para diferentes cinzas do bagaço, em que as CBCAs com maiores teores de quartzo resultaram em baixa variação da condutividade e características quase inertes.

Além disso, vale ressaltar que os elevados valores de superfície específica obtidos nas cinzas CBCA-O 600 e CBCA-S 600, aliados com a maior fração solúvel, conferiram maior atividade pozolânica para essas cinzas, em especial, a CBCA-S 600. Em contrapartida, a CBCA-F 600 exibiu reduzido valor de superfície específica que, combinado com a menor fração solúvel, resultou em uma cinza com menor atividade pozolânica. O procedimento de separação por fracionamento densimétrico mostrou-se eficiente em gerar cinzas com diferentes teores de quartzo. A redução no teor desse contaminante foi evidenciada na CBCA-S 600, o que indicou que o simples método de separação densimétrica foi capaz de produzir uma cinza com menor teor de fases cristalinas. Esse procedimento se destacou devido à sua simplicidade, principalmente se comparado com estudos de CORDEIRO *et al.* (2016a), em que os autores utilizaram um método de moagem com dupla classificação (moagem seletiva) para redução dos teores de quartzo em uma amostra de CBCA. Um procedimento que acoplasse a separação densimétrica com uma moagem seletiva em sequência poderia gerar cinzas do bagaço com teores desprezíveis de quartzo, o que seria interessante para a aplicação da CBCA como pozolana.

4.3.3. Emprego das CBCAs em pastas para análise de calorimetria isotérmica

A Figura 4.27 mostra a curva de fluxo de calor normalizada por grama de material cimentício. Pastas com 20% de CBCA-O 600, CBCA-S 600 e CBCA-F 600 desenvolveram comportamentos diferentes. A Tabela 4.13 apresenta os intervalos de liberação de calor nos períodos de dormência e aceleração.

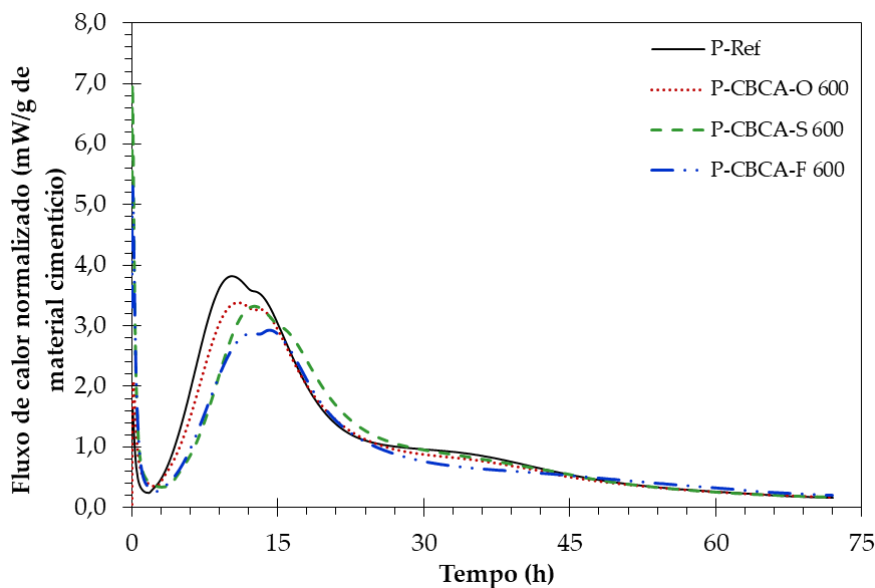


Figura 4.27. Fluxo de calor normalizado, por grama de material cimentício, de pastas com 20% de CBCA-O 600, CBCA-S 600 E CBCA-F 600 e referência.

Tabela 4.13. Intervalos de liberação de calor e fluxo de calor acumulado total por grama de material cimentício da pasta de referência e com 20% das cinzas original e separadas por diferenças de densidade.

Mistura	Período de dormência (h:min)			Período de aceleração (h:min)			Fluxo máximo (mW/g)	Calor acumulado total (J/g)
	Início	Fim	Duração	Início	Fim	Duração		
P-Ref	0:48	3:12	2:24	3:12	10:42	7:30	3,8	276,6
P-CBCA-O 600	1:00	3:36	2:36	3:36	11:42	8:06	3,4	259,1
P-CBCA-S 600	1:00	4:18	3:18	4:18	12:18	8:00	3,3	258,9
P-CBCA-F 600	1:00	4:18	3:18	4:18	13:10	8:52	2,9	241,2

As pastas contendo CBCA resultaram em um ligeiro retardo no período de dormência, com início 12 min após a pasta de referência. Como a presença de carbono pode afetar o processo de hidratação (CORDEIRO *et al.*, 2017a) e as cinzas original e sobrenadante apresentaram maior perda ao fogo (3,8 e 4,4%, respectivamente), as pastas contendo CBCA-O 600 e CBCA-S 600 resultaram em um ligeiro aumento no período de dormência. Além disso, deve ser considerada a presença significativa de contaminantes, como K_2O (6,9%) e SO_3 (5,0%). Para a pasta com CBCA-F 600, que também resultou em um prolongamento do período de dormência, pode ter sido influenciado pela

presença significativa de quartzo, baixa superfície específica e, conseqüentemente, menor atividade pozolânica (CORDEIRO e KURTIS, 2017).

O período total de dormência da P-CBCA-O 600 foi próximo ao da P-Ref, totalizando cerca de 2 h e 30 min. Para as pastas com CBCA-S 600 e CBCA-F 600, a duração total foi de 3 h e 18 min. No geral, todas as pastas com cinza obtiveram tempo de dormência superior à pasta de referência. O fluxo de calor no período de aceleração (Figura 4.27) foi mais pronunciado na pasta de referência, cujo fluxo máximo foi de 3,8 mW/g. A substituição do cimento pelas cinzas causou o efeito de diluição, em que menos produtos de hidratação do cimento foram formados em virtude da substituição do cimento pelas CBCAs em 20%, em massa.

No período de aceleração, todas as pastas com CBCA tiveram duração total superior ao da pasta de referência, o que indicou que as reações de hidratação ocorreram de maneira mais lenta quando as cinzas foram empregadas (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Desempenhos aproximados foram observados para a P-CBCA-O 600 e a P-CBCA-S 600, uma vez que essas cinzas apresentaram maior superfície específica e também maior atividade pozolânica. Para a P-CBCA-F 600, um prolongado tempo total do período de aceleração (8 h e 52 min) foi constatado. Para isso, foi levado em conta que a cinza do fundo do tanque apresentou menor atividade pozolânica e a presença de quartzo comprometeu a reatividade da cinza.

O calor acumulado total (Figura 4.28) foi inferior para as pastas contendo CBCA, em função do efeito de diluição. O calor acumulado das pastas P-CBCA-O 600 e P-CBCA-S 600 se equipararam após 72 h de ensaio, com valores iguais a 259,1 e 258,9 J/g, respectivamente. A pasta com CBCA-F 600 obteve menor calor acumulado total de 241,2 J/g. FREITAS (2013) obteve menor fluxo de calor de acumulado para pastas com 10 e 30% de CBCA. Esse efeito foi causado pela menor formação de hidratos devido ao retardo gerado pela presença da pozolana nas misturas.

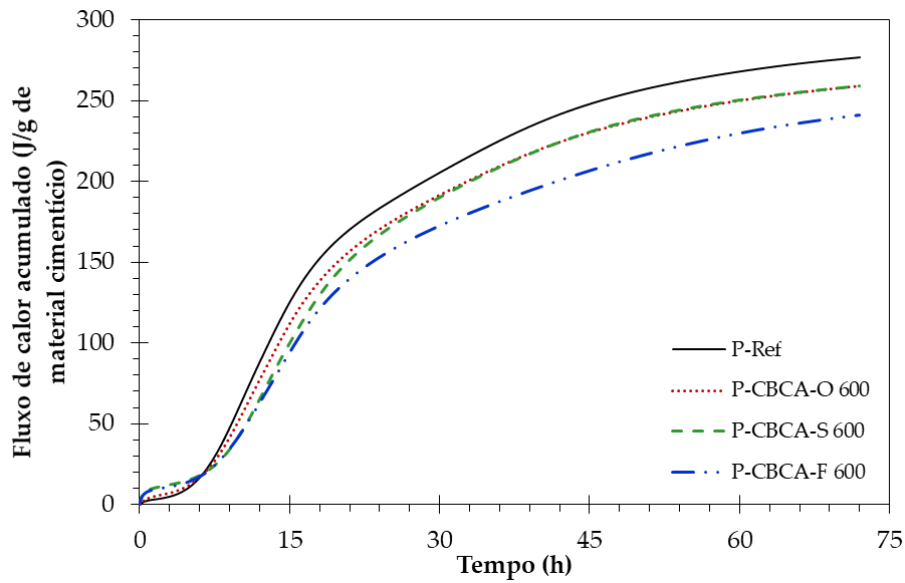


Figura 4.28. Calor acumulado, por grama de material cimentício, de pastas com 20% de CBCA-O 600, CBCA-S 600 E CBCA-F 600 e referência.

4.3.4. Análise de porosimetria por intrusão de mercúrio

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas contendo 20% de CBCA-O 600, CBCA-S 600 e CBCA-F 600.

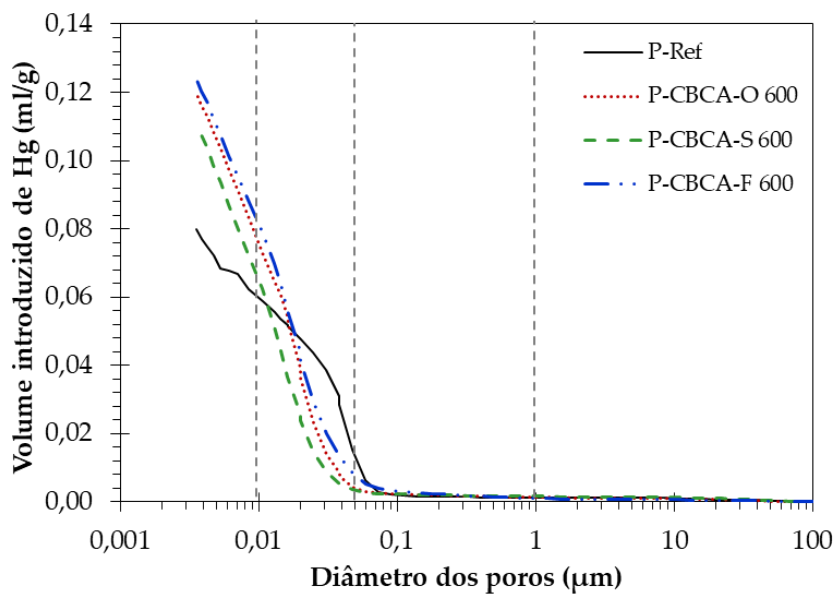


Figura 4.29. Porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade e a referência, aos 28 dias de cura.

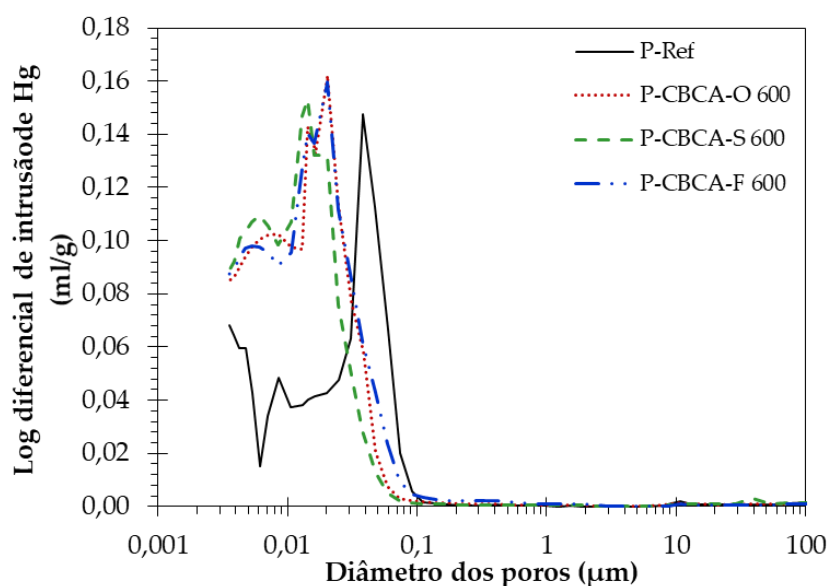


Figura 4.30. Porosimetria por intrusão de mercúrio, em escala logarítmica, das pastas com 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade e a referência, aos 28 dias de cura.

Após 28 dias de cura, as pastas com cinza desenvolveram um refinamento dos poros, o que conferiu às pastas com cinza menor intrusão de mercúrio para tamanho de poro maior. Na Tabela 4.14 são apresentados os percentuais de intrusão de mercúrio para cada faixa de tamanho de poro em função do volume de mercúrio introduzido.

Tabela 4.14. Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência e com 20% de CBCA original e separadas por diferenças de densidade, referente ao volume de mercúrio introduzido.

Amostra	Fases hidratadas (%)	Capilares médios (%)	Capilares grandes (%)	Capilares grandes e ar incorporado (%)
	< 0,01 µm	0,01 – 0,05 µm	0,05 – 1,0 µm	> 1,0 µm
P-Ref	21,9	58,7	15,6	3,7
P-CBCA-O 600	30,7	65,2	2,3	1,8
P-CBCA-S 600	35,3	61,0	1,5	2,2
P-CBCA-F 600	29,2	63,2	6,1	1,6

Na faixa de tamanho de poro menor que 0,01 µm, as pastas com CBCA indicaram elevada porosidade e a pasta com CBCA-S 600 desenvolveu maior quantidade de poros (35,3%). Esse resultado indicou que houve mais hidratação

nas pastas quando as cinzas foram incorporadas e a maior influência foi causada pela presença da cinza sobrenadante. Vale ressaltar que a CBCA-S 600 obteve os melhores resultados de atividade pozolânica e maior superfície específica. Na faixa referente aos capilares médios, as pastas com CBCA resultaram em maior percentual de poros do que a pasta de referência. A P-CBCA-O 600 indicou maior intrusão de mercúrio e igual a 65,2%. Para os capilares grandes, a pasta de referência resultou em intrusão de mercúrio consideravelmente superior (15,6%) a das pastas contendo CBCA. Esse valor atingiu cerca de dez vezes maior do que as pastas com CBCA-O 600 e CBCA-S 600. Também pode ser verificado que, dentre as pastas com cinza, a amostra contendo a CBCA-F 600 resultou em maior porosidade de 6,1% para a faixa de tamanho referente aos capilares grandes.

No geral, o efeito fíler e a atividade pozolânica promovidos pela presença das cinzas contribuíram para o refinamento dos poros e promoveram maior densificação das pastas. Os melhores desempenhos foram obtidos nas pastas contendo CBCA-S 600 e CBCA-O 600, o que implicou em maior efeito de preenchimento e, conseqüentemente, maior refinamento dos poros (CORDEIRO *et al.*, 2008; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015). Um ligeiro aumento no tamanho dos poros foi verificado ao utilizar a CBCA-F 600, uma vez que esta amostra apresentou menores valores de superfície específica e de atividade pozolânica.

Estudos prévios de CASTALDELLI *et al.* (2016) mostraram que pastas com cinza volante e CBCA desenvolveram elevada porosidade e as amostras contendo CBCA resultaram em maior intrusão de mercúrio. PINHEIRO (2015) substituiu 10% do cimento, em massa, por CBCA com D_{50} igual a 7 μm . Um ligeiro refinamento no concreto com cinza foi observado entre as idades de 3 e 28 dias, mas a porosidade total foi maior do que a pasta de controle. Como as amostras utilizadas neste estudo possuíam D_{50} em torno de 10 μm , a porosidade das pastas pode ser reduzida ao longo do tempo de cura, como o que aconteceu nos estudos com cinza volante (PINHEIRO, 2015).

4.3.5. Microscopia das pastas contendo CBCA-S 600 e CBCA-F 600

As pastas incorporadas com CBCA-S 600 e CBCA-F 600 foram analisadas após 28 dias de cura. A Figura 4.31 mostra a análise de microscopia da pasta com CBCA-S 600.

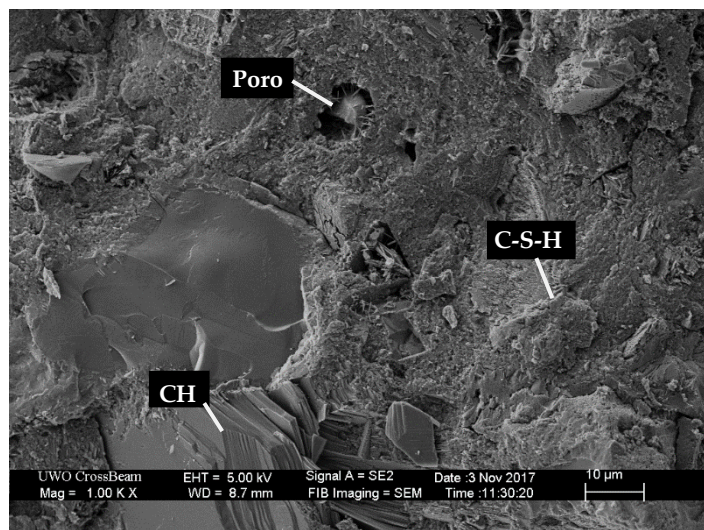


Figura 4.31. Microscopia eletrônica de varredura da pasta com CBCA-S 600, aos 28 dias de cura. Legenda: CH – hidróxido de cálcio; C-S-H – silicato de cálcio hidratado.

Para a P-CBCA-S 600, a microestrutura da pasta foi densificada devido à formação da matriz densa de gel C-S-H, identificada na Figura 4.31, e acompanhada pela portlandita (ROCHELLE *et al.*, 2004; JOSHAGHANI e MOEINI, 2017).

Na Figura 4.32 pode ser vista a microscopia da pasta com CBCA-F 600. Partículas em forma de agulhas finas na interface dos poros foram identificadas. Esses cristais foram relacionados à formação de produtos de sulfo-aluminato de cálcio (DE SOUZA *et al.*, 2014). O C-S-H também foi observado em grandes quantidades, representado por uma estrutura rugosa e irregular.

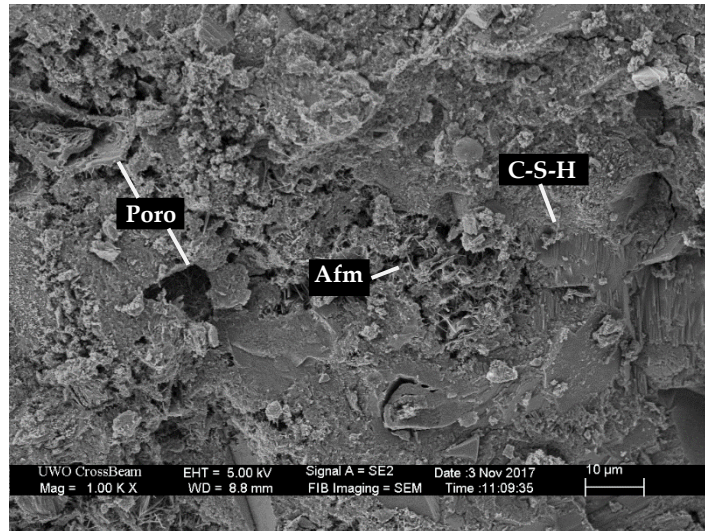


Figura 4.32. Microscopia eletrônica de varredura da pasta com CBCA-F 600, aos 28 dias de cura. Legenda: C-S-H – silicato de cálcio hidratado; Afm – monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos nesta pesquisa possibilitaram as seguintes conclusões:

- A produção da CBCA600 (cinza produzida a 600 °C com moagem contínua) por queima conjugada e por moagem com classificação gerou um produto com características típicas de materiais pozolânicos.

- Nos ensaios de calorimetria isotérmica, a aplicação da CBCA600 resultou em diferenças na cinética de hidratação e na liberação de calor das pastas. A cinza causou retardo no período de dormência e menor calor acumulado total da pasta.

- Os resultados das análises termogravimétricas indicaram que menores teores de portlandita foram observados para as pastas com CBCA600, fator causado pelo efeito de diluição e pela ação pozolânica da cinza. Esse mesmo comportamento foi observado nas análises de pastas por DRX.

- A presença da CBCA600 nas pastas promoveu um refinamento dos poros, principalmente na pasta com 20% de substituição do cimento pela cinza. Devido ao efeito fíler, os poros maiores foram facilmente preenchidos pela CBCA600.

- O emprego da CBCA600 em microconcretos proporcionou redução da resistência mecânica após 1 dia de cura devido ao efeito retardador da cinza. Após os 3 dias de cura, ganhos de resistência foram observados nos microconcretos contendo CBCA600. O melhor desempenho mecânico foi observado na idade de 90 dias para a mistura com 20% de cinza, com resistência à compressão axial igual a 75,2 MPa, o que evidenciou o caráter pozolânico da CBCA600.

- O procedimento de separação por fracionamento densimétrico da CBCA residual foi eficaz em gerar uma cinza com menor teor de quartzo (CBCA-S 600, cinza sobrenadante do processo de separação densimétrica) e outra com maior

concentração do contaminante (CBCA-F 600, cinza de fundo do processo de separação densimétrica), que foi melhor observado pelas análises de DRX.

- A requeima conjugada e moagem controlada possibilitaram a produção de cinzas com composição de óxidos adequada, com teor de sílica acima de 60%.

- As cinzas resultaram em boa atividade pozolânica tanto na análise por condutividade elétrica quanto por Chapelle modificado. Os maiores valores foram obtidos pela CBCA-S 600, que apresentou a maior superfície específica e a maior fração solúvel dentre as cinzas avaliadas. A CBCA-F 600, ao contrário, resultou em menor atividade pozolânica, fato associado à presença de quartzo em maior quantidade.

- A aplicação da CBCA-S 600 e da CBCA-F 600 em pastas promoveu maior tempo de dormência devido à presença de carbono e contaminantes nas cinzas. Menores fluxo máximo de calor e calor total acumulado foram observados nas pastas com CBCA, por consequência da menor formação de produtos de hidratação.

- O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio mostrou que um melhor refinamento dos poros foi obtido quando a CBCA-O 600 (cinza original ultrafina) e a CBCA-S 600 foram empregadas nas pastas, em virtude da maior atividade pozolânica e superfície específica destas cinzas.

Por fim, concluiu-se que a melhor combinação de resultados foi observada para o emprego da CBCA-S 600. Assim, a cinza produzida por moagem conjugada com forno piloto e mufla pode ser classificada como uma pozolana adequada a ser utilizada em pastas, argamassas e concretos a base de cimento Portland.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Os seguintes tópicos são sugeridos para a continuidade da presente pesquisa:

- Avaliar o procedimento de queima em fornos industriais.

- Avaliar o desempenho das cinzas em concretos com diferentes teores de substituição de cimento.

- Otimizar o processo de separação densimétrica com vistas à produção de CBCAs com teores de quartzo menores que os obtidos neste trabalho.

- Investigação sobre a natureza das fases formadas nas reações pozolânicas que envolvem a CBCA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADESANYA, D. A.; RAHEEM, A. A. Development of corn cob ash blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 347-352, 2009.
- AI-KHALAF, M. N.; YOUSIFT, H. A. Use of rice husk ash in concrete. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 6, n. 4, 1984.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete: ASTM C618**. 2015.
- ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, 3 ed. Brasília: ANEEL. 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente: NBR NM 52**. Rio de Janeiro. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados - Determinação da composição granulométrica: NBR NM 248**. Rio de Janeiro. 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo: NBR NM 18**. Rio de Janeiro. 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão: NBR 7215**. Rio de Janeiro. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio: NBR 9831**. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica: NBR NM 23**. Rio de Janeiro. 2001.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimentos - método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico: NBR 5753.** Rio de Janeiro. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica: NBR 6508.** Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método de Chapelle modificado: NBR 15895.** Rio de Janeiro. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos: NBR 12653.** Rio de Janeiro. 2015.
- BAGHERI, A.; ZANGANEH, H.; ALIZADEH, H.; SHAKERINIA, M.; MARIAN, M. A. S. Comparing the performance of fine fly ash and silica fume in enhancing the properties of concretes containing fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1402–1408, 2013.
- BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, D.; GOKUL DEV, V.; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 77–88, 2015.
- BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 32–45, 2015.
- BARBIERI, R. H. T.; BARCELOS, I. S. Produção de fertilizante orgânico a partir do bagaço de cana-de-açúcar: uma alternativa para o gerenciamento do resíduo oriundo de indústrias sucroalcooleiras. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8. Uberlândia: COBEQ-IC, 2009.
- BARROSO, T. R. **Estudo da atividade pozolânica e da aplicação em concreto de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar com diferentes características físicas e químicas.** 2011. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes.

- BIG ANEEL, BANCO DE INFORMAÇÕES DE GERAÇÃO – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Matriz de Energia Elétrica**. Disponível em: <www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>. Acesso em: junho de 2017.
- BIODIESELBR. Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: junho de 2017.
- BIRICIK, H.; AKOZ, F.; BERKTAY, I.; TULGAR, A. Study of pozzolanic properties of wheat straw ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 5, p. 637- 643, 1999.
- BOUZOUBAÂ, N.; ZHANG, M. H.; BILODEAU, A.; MALHOTRA, V. M. Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: physical properties and compressive strength of mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1555–1569, 1998.
- BOUZOUBAÂ, N.; ZHANG, M. H.; BILODEAU, A.; MALHOTRA, V. M. The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 12, p. 1861-1874, 1997.
- BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVINER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.41, p. 1208-1223, 2011.
- CASTALDELLI, V. N.; MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO₂/K₂O alkali-activated binders. **Fuel**, v.174, p. 307–316, 2016.
- CHAGAS, T. T. R. **Moabilidade na moagem secundária de pellet-feeds de minérios de ferro em função da mineralogia, química e microestrutura**. 2008. 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais/ UFOP/ CETEC/ UEMG, Ouro Preto.
- CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3352-3358, 2009.
- COAGRO, Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <www.coagro.coop.br/post/224>. Acesso em: junho de 2017.

- COELHO, S. T. **Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o Estado de São Paulo.** 1999. 200 p. Tese (Doutorado em Energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: outubro de 2017.
- CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto.** 2006. 445 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcinations temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3301-3303, 2009a.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 110-115, 2009b.
- CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; DE ALMEIDA, R. S. Influence of ultrafine wet grinding on pozzolanic activity of submicrometre sugar cane bagasse ash. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, p. 453-456, n. 8, 2011.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 641-646, 2012.
- CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Pozzolanic activity of elephant grass ash and its influence on the mechanical properties of concrete. **Cement and Concrete Composites**. v. 55, p. 331-336, 2015.

- CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**. v. 73, p. 98-104, 2016.
- CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 269-275, 2016a.
- CORDEIRO, G. C.; ALVARENGA, L. M. S. C. DE; ROCHA, C. A. A. Rheological and mechanical properties of concrete containing crushed granite fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 766-773, 2016b.
- CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41-49, 2017.
- CORDEIRO, G. C.; BARROSO, T. R.; TOLEDO FILHO, R. D. Enhancement the properties of sugar cane bagasse ash with high carbon content by a controlled re-calcination process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 0, p. 1-8, 2017a.
- CORDEIRO, G. C.; VIEIRA, A. P.; LOPES, E. S. Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments. **Química Nova**, vol. 40, p. 264-269, 2017b.
- O GLOBO. Disponível em: <www.clickpb.com.br/cotidiano/governo-quer-acordo-entre-setores-que-mais-poluem-o-meio-ambiente-149510.html>. Acesso em: maio de 2016.
- DANTAS FILHO, P. L. **Análise de custos na geração de energia com bagaço de cana-de-açúcar: um estudo de caso em quatro usinas de São Paulo**. 2009. 175 p. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- DAY, R. L. Pozzolans for use in low-cost housing: a state-of-the-art report. **International Development Research Centre**, 157 p., 1990.
- DE CONTO, D.; SILVESTRE, W. P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153-160, 2016.

- DE SOARES, M. N. S.; GARCIA, D. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20-25, 2016.
- DE SOUZA, L. M. S.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TOLEDO FILHO, R. D.; CORDEIRO, G. C. Influence of initial CaO/SiO₂ ratio on the hydration of rice husk ash-Ca(OH)₂ and sugar cane bagasse ash-Ca(OH)₂ pastes. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1600-1605, 2014.
- DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T. Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update. **Air & Waste**, v. 43, p. 25-73, 1993.
- DWIVEDIA, V. N.; SINGH, N. P.; DAS, S. S.; SINGH, N. B. A new pozzolanic material for cement industry: bamboo leaf ash. **International Journal of Physical Sciences**, v. 1, n. 3, p. 106-111, 2006.
- EMBRAPA, Agência Embrapa de Informação Tecnológica – AGEITEC. Disponível em: <www.agencia.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: março de 2017.
- FAIRBAIRN, E. M. R.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; SILVOSO, M. M. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1864-1871, 2010.
- FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**. 2001. São Paulo: FIESP/CIESP, 90 p.
- FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J.M.; HAAN, Y. M. de. The Reaction of Fly Ash in Concrete. A critical examination. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 2, p. 235-246, 1989.
- FREEMAN, H. M. **Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal**. 2 ed. McGraw- Hill, New York, 1989.
- FREITAS, E. G. A.; RODRIGUES, E. H. V.; ARAUJO, R. C. L.; FAY, I. Efeito da adição de cinzas de bagaço de cana na resistência à compressão de argamassa normal. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 27. Poços de Caldas. Lavras: Sociedade Brasileira de Engenharia Agrícola. v.4, p.219-21, 1998.

- FREITAS, J. R. DE. **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**. 2013. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes.
- FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O.; VEGAS, I.; VIGIL, R. Properties of Calcined Clay Waste and its Influence on Blended Cement Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1226-1230, 2008.
- FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 490-496, 2011.
- GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 515-524, 2007.
- GARTNER, E. M.; GAIDIS J. M. **Hydration mechanisms**. 1 ed. J. Skalny, Materials Science of Concrete Vol. I, Westerville: American Ceramic Society, 332 p., 1989.
- HARDTL, R. Effectiveness of Fly Ash Processing Methods in Improving Concrete Quality. **Waste Materials in Construction**, v. 48, p. 399-406, 1991.
- HELMUTH, R. **Fly ash in cement and concrete**. 1 ed. Skokie, Ill: Portland Cement Association, 1987.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponível em: <www.ipcc.ch/>. Acesso em: junho de 2016.
- JAMES, J.; SUBBA RAO, M. Reaction product of lime and silica from rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 1, p. 67-73, 1986.
- JOSHAGHANI, A.; MOEINI, M.A. Evaluating the effects of sugar cane bagasse ash (SCBA) and nanosilica on the mechanical and durability properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 818-831, 2017.
- KANTRO, D. L. Influence of water reducing admixtures on properties of cement paste a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, p. 95-102, 1980.

- KEOGH, B.T. Pozzolanic product produced from bagasse ash. **United States Patent**. US 4249954 A, 1981.
- LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, pp. 1939-1947, 2003.
- LEME, P. R.; SILVA, S. L.; PEREIRA, A. S. C.; PUTRINO, S. M.; LANNA, D. P. D.; FILHO, J. C. M. N. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar em dietas com elevada proporção de concentrados para novilhos nelore em confinamento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 6, p. 1786-1791, 2003 (Supl. 1).
- LI, S. -Q.; YAN, J.-H.; LI, R.-D.; CHI, Y.; CEN, K.-F. Axial transport and residence time of MSW in rotary kilns Part I. Experimental. **Powder Technology**, v. 126, p. 217-227, 2002.
- LIMA FILHO, H. J. B. DE; LIMA, J. C. S.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V. A. DOS. Tratamento dos resíduos de gesso da construção e da demolição-RCD para a produção de gesso beta reciclado. Anais do XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10. Florianópolis: COBEQ, 2014.
- LIU, X. Y.; SPECHT, E. Mean residence time and hold-up of solids in rotary kilns. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 5176-5181, 2006.
- LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 63-68, 1989.
- MACEDO, P. C.; CASTALDELLI, V. N.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; FIORITI, C. F.; TASHIMA, M. M.; BERNABEU, J. J. P. Revisão bibliográfica sobre o uso de cinza de bagaço de cana-de-Açúcar na construção civil. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 51. Curitiba: IBRACON, 2009.
- MAEDA, N.; WADA, I.; KAWAKAMI, M.; UEDA, T.; PUSHPALAL, G. K. D. Development of a New Furnace for the Production of Rice Husk Ash. **ACI**, v. 199, p. 835-852, 2001.
- MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**, 1 ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

- MARIAS, F.; ROUSTAN, H; PICHAT, A. Modelling of a rotary kiln for the pyrolysis of aluminium waste. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 4609-4622, 2005.
- MARSH, B. K.; DAY, R. L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 301-310, 1988.
- MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDEENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. 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, p. 1525-1536, 1998.
- MASSAZZA F. Pozzolanic cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 15, p. 185-214, 1993.
- MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: HEWLETT, P. C. (ed), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, p. 471-631, 1998.
- McCARTER, W. J.; TRAN, D. Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 3, p. 179-184, 1996.
- MCTIC, 2016. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil, 3 ed. Disponível em: <www.sirene.mcti.gov.br/publicacoes>. Acesso em: junho de 2017.
- MEHROTRA, S. O.; MASOOD, I. Pozzolanic behavior of bagasse ash. **Building research and information**, v. 20, p. 299-304, 1992.
- MEHTA, P. K. Properties of blended cements made from rice husk ash, **ACI Journal**, v. 74, n. 40, p. 440-442, 1977.
- MEHTA, P. K.; GJORV, O. E. Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. **Cement and Concrete Research**. v. 12, p. 587-595, 1982.
- MEHTA, P.K. **Natural Pozzolan**. In: *Supplementary Cementing Materials*. Ottawa: V. M. Malhotra, 427 p., 1987.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**, São Paulo: IBRACON, 674 p., 2008.

- MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 22-28, 2009.
- MORAES, J. C. B.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M. M. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 670-677, 2015.
- MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related mineral - ii. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 511-518, 1983.
- NAKANISHI, E. Y.; FRÍAS, E. M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; SANTOS, S. F.; RODRIGUES, M. S.; RODRÍGUEZ, O.; SAVASTANO JR., H. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 391-398, 2014.
- NEHDI, M. L.; SULEIMAN, A. R.; SOLIMAN, A. M. Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 42–53, 2014.
- NOVA CANA. Disponível em: < www.novacana.com/n/etanol/mercado/regulacao/>. Acesso em: junho de 2017.
- ODLER, I. **Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement**. In: HEWLETT, P. C. (ed), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4 ed. New York: J. Wiley, cap. 6, p. 241-289, 1998.
- OLIVEIRA, D. L. do A. **Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação no solo**. 2015. 137 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.
- OPPELT, E. T. Incineration of hazardous waste – A critical review. **Air & Waste**, v. 37, n. 5, p. 558-586, 1987.
- PÁDUA, P. G. L. DE. **Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cimentos aditivados com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e**

beneficiadas. 2012. 208 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) – UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PAULA, M. O. **Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. 2006. 60 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PAYÁ, J.; MONZO, J.; BORRACHERO, M. V.; PERIS-MORA, E. Mechanical treatment of fly ashes. Part i: physico-chemical characterization of ground fly ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1469-1479, 1995.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; MELLADO, A.; ORDOÑEZ, L. M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 227-231, 2001a.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, E.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 41-49, 2001b.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; DIÁZ-PINZÓN, L.; ORDÓÑEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 321-325, 2002.

PEREIRA, A. M.; SILVA, C. A. R.; QUEIROZ, D. C. A.; MORAES, M. J. B.; MELGES, J. L. P.; TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L. Estudo das propriedades mecânicas do concreto com adição de cinza de casca de arroz. **Revista Matéria**, v.20, n.1, p. 227-238, 2015.

PESQUISA FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Disponível em: <www.revistapesquisa.fapesp.br>. Acesso em: maio de 2017.

PINHEIRO, S. C. **Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**. 2015. 292 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PITT, N. Process for preparation of siliceous ashes, **United States Patent**. US 3.959.007, 1976.

- PORTAL BIODISSISTEMAS, USP. **Estudo compara as emissões de CO₂ entre etanol e gasolina**. Disponível em: <www.usp.br/portaldissistemas/?p=557>. Acesso em: junho de 2017.
- PUERTAS, F.; SANTOS, H.; PALACIOS, M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. **Advances in Cement Research**, v. 17, p. 77-89, 2005.
- RAHMAT, N.; SABALI, M. A.; SANDU, A. V.; SAHIRON, N.; SANDU, I. G. Study of Calcination Temperature and Concentration of NaOH Effect on Crystallinity of Silica from Sugarcane Bagasse Ash (SCBA). **Revista de Chimie**, v. 67, p. 1872-1875, 2016.
- RAMACHANDRAN, R. V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**. New York: Chemical Publishing Company, 1969.
- RAMEZANIANPOUR, A. A.; MALHOTRA, V. M. Effect of Curing on the Compressive Strength, Resistance to Chloride-Ion Penetration and Porosity of Concretes Incorporating Slag, Fly Ash or Silica Fume. **Cement and Concrete Composites**, v. 17, p. 125-133, 1995.
- RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'activite pouzzolanique des constituants secondaires. **7th Int. Congress Chemical Cement**, v. 3, p. 36-41, 1980.
- RIGATO, P. C. **Estudo da composição da alimentação de um incinerador rotativo de resíduos visando aumento da capacidade operacional**. 2008. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul.
- ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso: **Energia na Indústria de Açúcar e Álcool**, UNIFEI, Itajubá. 2004.
- ROCHA, C. A. A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo**. 2015. 223 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- ROCHELLE, C.A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A.E. The impact of chemical reactions on CO₂ storage in geological formations: a brief review. **Geological Society London Special Publications**, v. 233, p. 87–106, 2004.
- ROSSIGNOLO, J. A.; RODRIGUES, M. S.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; JUNIOR, H. S. Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 157-167, 2017.
- ROVAGLIO, M.; MANCA, D.; BIARDI, G. Dynamic modeling of waste incineration plants with rotary kilns: Comparisons between experimental and simulation data. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n.15, p. 2727-2742, 1998.
- RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P. Utilization of bagasse ash in high-strength concrete. **Materials and Design**, v. 34, p. 45-50, 2012.
- SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p. 441-454, 2001.
- SALAS, J.; CASTILLO, P.; SANCHEZ ROJAS, M. I.; VERAS, J. Empleo de cenizas de cáscara de arroz como adiciones en morteiros. **Materiales de Construcion**, v. 36, n. 203, p. 21-39, 1986.
- SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, p. 1114-1122, 2010.
- SALES, C. P. **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana**. 2012. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes.
- SANTOS, D. S.; **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonasmobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. 2012. 218 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011, 235 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- SEEG, Sistema de Estimativa de Emissão de Gases do Efeito Estufa. Disponível em: <www.seeg.eco.br/panorama-processos-industriais/>. Acesso em: maio de 2016.
- SEESP, Sindicato dos Engenheiros do Estado de São Paulo. Papel da indústria do cimento nas emissões de CO₂. Disponível em: <www.seesp.org.br/site/imprensa/noticias/item/15060-especialistas-discutem-papel-da-ind%C3%BAstria-do-cimento-nas-emiss%C3%B5es-de-co2.html>. Acesso em: janeiro de 2017.
- SENHADJI, Y.; ESCADEILLAS G.; MOULI, M.; KHELAFI, H.; BENOSMAND. Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar. **Powder Technology**, v. 254, p. 314-323, 2014.
- SIMÕES, M. S.; ROCHA, J. V.; LAMPARELLI, R. A. C. Indicadores de crescimento e produtividade da cana-de-açúcar. **Scientia agricola**, v. 62, n.1, p. 23-30, 2005.
- SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1485-1488, 2000.
- SNIC, Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Consumo global de cimento no Brasil. Disponível em: <www.snic.org.br/pdfresultado/Resultados%20Preliminares%20Abril%202017.pdf>. Acesso em: maio de 2017.
- SOMNA, R.; JATURAPITAKKUL, C.; RATTANACHU, P.; CHALEE, W. Effect of ground bagasse ash on mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete. **Materials and Design**, v. 36, p. 597-603, 2012.
- SOUZA, L.M.S. **Desenvolvimento de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para emprego em concretos duráveis de baixa emissão de CO₂ e consumo energético**. 2008. Projeto de Graduação – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- SOUZA, L. M. S. **Estudo de hidratação e nanoindentação de pastas de cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio**. 2011. 122 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- SUGITA, S. Method of producing active rice husk ash, **United States Patent US 5329867 A**, 1994.
- TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. London: Academic Press, 1997.
- TEIXEIRA, R. M. A.; CAMPOS, J. M. S.; FILHO, S. C. V.; OLIVEIRA, A. S.; ASSIS, A. J.; PINA, D. S. Consumo, digestibilidade e desempenho de novilhas alimentadas com casca de café em substituição à silagem de milho. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, n.4, p.968-977, 2007.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 319-327, 2013.
- TOMMASELLI, M. A. G.; LIMA, A. V.; TSUJI, E. R.; MACHADO, C. A. C.; ALVES, A. L. A. Alternativa de utilização sustentável do resíduo cinza, oriunda da queima do bagaço da cana-de-açúcar, incorporando-a ao concreto como agregado. Anais do ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 31. Belo Horizonte: ENEGEP, 2011.
- U.S. EPA, **Engineering Handbook on Hazardous Waste Incineration**, SW-889, NTIS PB 81-248163. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1981.
- UNICA, UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <www.unica.com.br>. Acesso em: março de 2016.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76. 2013.
- VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZALES-RODRIGUES, R.; HERNANDEZ RUÍZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: a kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 517-524, 2003.

- VILLAR-COCINA, E.; MORALES, E. V.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR, H.; FRIAS, F. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement and Concrete Composites**. v. 33, n. 1, p. 68-73, 2011.
- WELLENKAMP, F.J. Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão. **Série Tecnologia Mineral CETEM/MCT**, n. 75, 56 p., 1999.
- WEY, M. -Y.; LIU, K. -Y; TSAI, T. -H.; CHOU, J. -T. Thermal treatment of the fly ash from municipal solid waste incinerator with rotary kiln. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 981-989, 2006.
- WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT – WBCSD. **Cement Sustainability Initiative**. Cement technology roadmap 2009: carbon emissions reductions up to 2050. Paris, 2010.
- YOUNG, J. F.; MINDESS, S.; GRAY, R. J.; BENTUR, A. **The science and technology of civil engineering materials**. 1 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- ZHANG, M.H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 963-977, 1996.
- ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1024-1036, 2011.