

**PROPRIEDADES DE CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR PRODUZIDAS COM LIXIVIAÇÃO COM VINHOTO,
QUEIMA CONTROLADA E MOAGEM ULTRAFINA**

RODOLFO PIMENTEL AZEVEDO ALMEIDA

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Campos dos Goytacazes – RJ

Agosto, 2020

**PROPRIEDADES DE CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR PRODUZIDAS COM LIXIVIAÇÃO COM VINHOTO,
QUEIMA CONTROLADA E MOAGEM ULTRAFINA**

RODOLFO PIMENTEL AZEVEDO ALMEIDA

“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

Agosto, 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

A447

Almeida, Rodolfo Pimentel Azevedo.

Propriedades de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas com lixiviação com vinhoto, queima controlada e moagem ultrafina / Rodolfo Pimentel Azevedo Almeida. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.

144 f. : il.

Bibliografia: 109 - 122.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2020.

Orientador: Guilherme Chagas Cordeiro.

1. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. 2. Pozolana. 3. Lixiviação com vinhoto. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 624

**PROPRIEDADES DE CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR PRODUZIDAS COM LIXIVIAÇÃO COM VINHOTO,
QUEIMA CONTROLADA E MOAGEM ULTRAFINA**

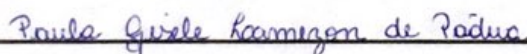
RODOLFO PIMENTEL AZEVEDO ALMEIDA

"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."

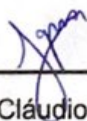
Comissão examinadora:



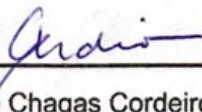
Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales (D.Sc. – COPPE/UFRJ)



Pesq. Paula Gisele Lamezon de Pádua (D.Sc.)



Prof. João Cláudio Bassan de Moraes (D.Sc. – ITA)



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

Campos dos Goytacazes – RJ

Agosto - 2020

“O grande barato da vida está na disposição que você teve para proporcionar a alguém algo que você acreditaria ser muito bom”

***Clóvis de Barros Filho
sobre Jesus Cristo***

AGRADECIMENTOS

Caros familiares e amigos, depois de vários dias de segunda é chegada a sexta-feira. Agradeço a todos pelo suporte e incentivo nesta jornada que se encerra.

Aos meus pais, Neila e Geraldo, por todo o apoio e incentivo e por serem minhas inspirações diárias.

A minha avó Alcenira, por sempre ter cuidado de mim e ter sido uma segunda mãe em minha vida.

Aos meus manos, Aline e Lucas. Boa parte disso é por vocês e sempre será assim!

A minha querida e amada Laura, por ter entrado em minha vida de uma forma inesperada e desde então sempre pude contar com todo apoio, carinho e crescimento. Te amo!

Aos meus irmãos Mário, David e Gláucio. Sempre soubemos que nunca seria fácil, mas a gente sabe que qualquer problema fica pequeno quando estamos juntos.

Ao Prof. Guilherme Cordeiro, por me orientar e me apresentar, de fato, o caminho da pesquisa. Foi um período de extremo aprendizado e mudanças. Foi desafiador e, ao mesmo tempo, gratificante. Obrigado pela oportunidade, sempre serei agradecido por tudo isso.

A todos meus amigos do Nexmat, em especial Charles (*el patron*) e Ana Amélia, por toda paciência em me ensinar e pelas ajudas ao longo desse processo.

Aos meus amigos Kaio, Flaviano e Gabriel. Da graduação pra vida. Vocês são demais.

Ao meu amigo e irmão Dr. Renan. Obrigado, mano, por todo apoio e ombro amigo durante a minha estadia em Campos. Você sempre será um exemplo de dedicação em fazer o que se ama.

Aos técnicos do LECIV e prestadores de serviço. Em especial, à Vanuzia, Milton, José Renato e Silvio, obrigado por estarem sempre dispostos a me ajudar nos momentos em que mais precisei.

Ao GeoLed, em especial ao meu amigo Brunner e ao Prof. Paulo Maia, por toda disponibilidade e amparo no preparo de meus ensaios.

Ao LAMAV, em especial à Prof^a. Márcia, por todo carinho e por proporcionar a oportunidade de realizar parte de meus procedimentos experimentais.

Ao LCA e toda sua equipe coordenada pelo Prof. Carlão na caracterização do vinhoto.

À COPPE / UFRJ, por todo auxílio e disponibilidade em parte do processo de caracterização de minhas cinzas.

Ao LSS / UFGRS, em especial ao Prof. Benvenuto, por todo apoio nos ensaios de superfície específica de minhas cinzas.

À Usina Canabrava, por fornecer toda cinza e vinhoto utilizados nesse trabalho.

À CAPES e à FAPERJ, por todo auxílio financeiro.

Ao meu Pai Oxalá, obrigado pela oportunidade de crescimento durante todo esse trabalho realizado. Ao me lembrar da paisagem do sol se pondo sobre os campos de cana-de-açúcar, durante as viagens de volta para minha terra, tive a certeza de que tudo isso valeu a pena. Que o senhor traga luz e paz a todos que, de certa forma, contribuíram para a conclusão dessa dissertação.

RESUMO

O presente trabalho estudou a viabilidade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) como um material cimentício suplementar após fracionamento densimétrico, lixiviação com vinhoto, requeima e moagem. A princípio, uma CBCA foi coletada na caldeira de uma usina sucroalcooleira e submetida ao fracionamento densimétrico. A parcela sobrenadante (CBCA-S) foi coletada e o material de fundo descartado. Uma parcela da CBCA-S passou por lixiviação com vinhoto no intuito de simular as condições de descarte na usina. Outra cinza foi produzida com lixiviação da CBCA-S com ácido cítrico (7%). Em seguida, três diferentes cinzas foram produzidas por requeima da CBCA-S *in natura*, lixiviada com vinhoto e lixiviada com ácido cítrico. As cinzas resultantes da queima passaram por uma moagem ultrafina para reduzir as partículas para um tamanho característico D_{50} em torno de 10 μm . Após a produção, as cinzas foram caracterizadas por meio de ensaios físicos e químicos. Pastas, com diferentes teores das cinzas (10 e 20% em massa) em substituição ao cimento Portland foram confeccionadas para estudo da hidratação por meio de ensaios de calorimetria isotérmica e retração química. Argamassas também foram produzidas com teor de substituição de 25% de cimento pelas cinzas para avaliar a resistência mecânica e a durabilidade frente ao ataque ácido. Os resultados mostraram que a lixiviação por vinhoto promoveu aumento da superfície específica e pozolanicidade da CBCA. Por sua vez, a lixiviação com ácido cítrico aumentou a concentração de sílica ao remover os demais óxidos com ganhos consideráveis de superfície específica e atividade pozolânica. As pastas e argamassas com CBCA lixiviada em vinhoto indicaram melhoria na hidratação do cimento e aumento de resistência mecânica, sem melhora significativa na durabilidade. Além disso, o vinhoto, após lixiviação, apresentou redução na concentração de metais pesados, aumento do pH (neutralização) e da concentração de macronutrientes. Dessa maneira, foi possível constatar que a lixiviação de CBCA em vinhoto promoveu melhorias nas suas características pozolânicas e indicou melhora nas propriedades do vinhoto para utilização como fertilizante nas lavouras de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Cinza do bagaço de cana-de-açúcar, pozolana, lixiviação com vinhoto.

ABSTRACT

The present work studied the viability of sugar cane bagasse ash (SCBA) as a supplementary cementitious material after densimetric fractionation, vinasse leaching, re-calcination, and grinding. Firstly, a SCBA was collected in a boiler of a sugar-alcohol plant and submitted to densimetric separation. The floating part (SCBA-S) was collected and the bottom material discarded. A part of SCBA-S was purified by vinasse leaching in order to simulate the conditions of disposal at the sugar-alcohol plant. Another ash was produced by leaching SCBA-S with citric acid (7%). Thus, three different ashes were produced by re-calcination of *in natura*, vinasse leached, and citric acid leached SCBA-S samples. After burning, all samples were submitted to ultrafine grinding in order to reduce the particles to a D_{50} characteristic size around 10 μm . After production, the ashes were characterized by physical and chemical tests. Pastes with different ash contents (10 and 20% by mass) replacing Portland cement were produced to evaluate the hydration using isothermal calorimetry and chemical shrinkage tests. Mortars were also produced with 25% cement replacement content for ashes to assess the mechanical strength behavior and durability based on acid attack. The results showed that vinasse leaching increased the specific surface area and pozzolanicity of SCBA. Moreover, citric acid leaching increased the silica content by removing the other oxides with significantly increases in specific surface area and pozzolanic activity. Pastes and mortars with vinasse leached SCBA indicated improvement in cement hydration and increased mechanical strength, without significant improvement in durability. In addition, vinasse obtained after SCBA leaching showed a reduction in the concentration of heavy metals and increases in pH (neutralization) and macronutrients concentration. In conclusion, it was possible to observe that the SCBA vinasse leaching promoted improvements in ash pozzolanic characteristics and made the vinasse more suitable for use as fertilizer in sugar cane crops.

Keywords: Sugar cane bagasse ash, Pozzolan, Leaching by vinasse.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	5
1.2. Justificativas para a escolha do tema	6
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. Materiais cimentícios suplementares.....	8
2.1.1. Efeitos físicos	8
2.1.2. Reações de hidratação do cimento e atividade pozolânica ...	10
2.2. Produção de pozolanas via lixiviação ácida	19
2.3. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar como pozolana.....	21
CAPÍTULO 3- Materiais e métodos	29
3.1. Materiais	29
3.1.1. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar e vinhoto	29
3.1.2. Cimento, água, aditivo superplastificante e areia.....	32
3.2. Métodos.....	32
3.2.1. Produção das cinzas ultrafinas.....	32
3.2.2. Caracterização das cinzas e do cimento.....	43
3.2.3. Caracterização do vinhoto.....	50
3.2.4. Avaliação da hidratação em pastas.....	52
3.2.5. Avaliação da resistência à compressão (índice de desempenho) e da durabilidade frente ao ataque ácido em argamassas	55
CAPÍTULO 4- Resultados e discussões.....	59
4.1. Caracterização do vinhoto <i>in natura</i> e após a lixiviação	59
4.2. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar	61
4.2.1. Composição química e perda ao fogo.....	61
4.2.2. Distribuição do tamanho de partículas e massa específica ...	65

4.2.3.	Estrutura de poros e superfície específica BET	67
4.2.4.	Análise mineralógica e fração solúvel	69
4.2.5.	Atividade Pozolânica	72
4.3.	Estudos de hidratação em pastas.....	78
4.3.1.	Calorimetria isotérmica	78
4.3.2.	Retração química	90
4.4.	Durabilidade frente ao ataque ácido	97
CAPÍTULO 5- Considerações finais		107
5.1.	Conclusões.....	107
5.2.	Sugestões para trabalhos futuros	108
CAPÍTULO 6- Referências Bibliográficas		109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - Pilha de armazenagem do bagaço da cana-de-açúcar processado pela Usina Canabrava, em Campos dos Goytacazes.	2
Figura 1-2 - Queima do bagaço da cana-de-açúcar na usina Canabrava, em Campos dos Goytacazes-RJ.	3
Figura 2-1 - Representação esquemática do efeito fíler a partir de aditivos minerais e químicos. Partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivos superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c) (CORDEIRO, 2006).	10
Figura 2-2 - Cinética de hidratação do cimento Portland (hidratação em temperatura ambiente) (a), Consumo das fases de clínquer (b) formação dos hidratos em função do tempo (adaptado de ODLER, 1998).	14
Figura 2-3 – Relação entre portlandita e água quimicamente ligada, baseado em resultados de ensaios de termogravimetria para todas as pastas (adaptado de CORDEIRO e KURTIS, 2017).	16
Figura 2-4 – Retração química normalizada para todas as pastas (adaptado de CORDEIRO e KURTIS, 2017).	16
Figura 3-1 - Fluxograma da metodologia utilizada para a produção das cinzas.	29
Figura 3-2 - Sistemas de alimentação da caldeira com bagaço. As setas verdes representam o descarte do bagaço e as vermelhas, a alimentação da caldeira.	30
Figura 3-3 - Drenagem (a) e decantação das cinzas (b) provenientes da caldeira, da usina Canabrava.	30
Figura 3-4 - Quarteamento da CBCA <i>in natura</i> em pilha de base piramidal, seguido da divisão em duas partes e separação do material homogêneo para novo quarteamento.	33
Figura 3-5 – Homogeneização, por Amostrador Jones, da CBCA <i>in natura</i>	33

Figura 3-6 - Esquema em corte do fracionamento densimétrico da CBCA (BARBOSA, 2018).....	34
Figura 3-7 - Granulometria do material de fundo proveniente do fracionamento densimétrico.	35
Figura 3-8 - Corte esquemático do misturador aquecido para lixiviação.	36
Figura 3-9 - Curva temperatura da solução em função do tempo.	37
Figura 3-10 - Filtragem da CBCA-2 com água deionizada até a neutralização do pH.....	38
Figura 3-11 - Forno rudimentar de calcinação proposto por Andreão (2018), adaptado de Sugita (1994), representado por (a) e detalhe da amostra dentro do forno (b).....	40
Figura 3-12 - Temperatura <i>versus</i> tempo das queimas autógena e controlada.	40
Figura 3-13 - Forno mufla (a) e CBCA após queima controlada a 600°C (b). ...	41
Figura 3-14 - Moinho atritor para moagem das amostras de CBCA.....	42
Figura 3-15 - Equipamento Shimadzu EDX-700 para o ensaio de Espectrometria de raios X.	43
Figura 3-16 - Granulômetro Malvern Mastersizer 2000.....	45
Figura 3-17 - Difratorômetro de raios X Miniflex 600, Rigaku.	46
Figura 3-18 - Manutenção da solução de NaOH adicionada de CBCA a 90 °C, por 6 h, durante o ensaio de fração solúvel.	48
Figura 3-19 - Equipamento Varian - 720ES para determinação de macro e micronutrientes.....	50
Figura 3-20 - Microondas modelo Mars X-press / CEM.	51
Figura 3-21 - Espectrômetro de massa isotópica acoplado ao analisador elementar.	52

Figura 3-22 - Calorímetro I-Cal 200 HPC da Calmetrix para ensaio de calorimetria isotérmica.	54
Figura 3-23 - Corte esquemático do recipiente com pasta e tubo capilar contendo água e parafina líquida colorida para determinação da retração química.....	55
Figura 3-24 - Início do ataque ácido.....	57
Figura 4-1 - Distribuição do tamanho de partículas das CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e cimento.....	66
Figura 4-2 - Isotermas de nitrogênio adsorvido para as amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.....	68
Figura 4-3 - Difractometria de raios X das amostras de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.	70
Figura 4-4 - Condutividade elétrica pelo método de Luxán <i>et al.</i> (1989).	73
Figura 4-5 - Variação de condutividade elétrica em água deionizada.	75
Figura 4-6 - Variação das condutividades elétricas corrigidas das CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.....	76
Figura 4-7 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-1 em relação à P-REF.....	80
Figura 4-8 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-2 em relação à P-REF.....	82
Figura 4-9 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-3 em relação à P-REF.....	83
Figura 4-10 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas 10% (a) e 20% (b) de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em relação à P-REF.....	84
Figura 4-11 - Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-1 em relação à P-REF.....	86
Figura 4-12 - Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-2 em relação à P-REF.....	88

Figura 4-13 - Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-3 em relação à P-REF.....	89
Figura 4-14 - Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em relação à P-REF.....	90
Figura 4-15 - Retração química, ao longo de 7 dias, das pastas com substituição parcial do cimento em 10 e 20% pela CBCA-1 em relação à P-REF.....	92
Figura 4-16 - Retração química, ao longo de 7 dias, das pastas com substituição parcial do cimento em 10 e 20% pela CBCA-2 em relação à P-REF.....	93
Figura 4-17 - Retração química, ao longo de 7, dias das pastas com substituição parcial do cimento em 10 e 20% pela CBCA-3 em relação à P-REF.....	94
Figura 4-18 - Retração química, ao longo de 7 dias, das pastas com substituição parcial do cimento em 10 pelas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em relação à P-REF.....	96
Figura 4-19 - Variação de pH ao longo de 56 dias de ataque ácido.....	98
Figura 4-20 - Variação de massa das argamassas frente ao ataque ácido ao longo de 56 dias.	99
Figura 4-21 - Perda de massa das argamassas ao final de 56 dias de ataque ácido em H ₂ SO ₄	100
Figura 4-22 - Influência do ataque ácido na absorção das argamassas.	102
Figura 4-23 - Camada degradada aderida nas argamassas após 56 dias de ataque ácido.....	105
Figura 4-24 - Correlação entre espessura de camada aderida e absorção de água das argamassas após 56 dias de ataque ácido.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Exigências químicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para os materiais pozolânicos.	12
Tabela 2-2 - Exigências físicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para materiais pozolânicos.	12
Tabela 3-1 - Composição em óxidos e perda ao fogo do cimento Portland para poços de petróleo.	32
Tabela 3-2 - Composições em óxidos da CBCA-S lixiviada em vinhoto por 1, 2 e 3 dias, seguida de filtragem e queima a 600 °C, em forno mufla.	38
Tabela 3-3 - Perda de massa em cada etapa de queima.	42
Tabela 3-4 - Classificação dos materiais pozolânicos pela condutividade (LUXÁN <i>et. al</i> , 1989).	48
Tabela 4-1 - Concentração elementar do vinhoto <i>in natura</i> e após a lixiviação.	59
Tabela 4-2 - Composição elementar de C e N.	59
Tabela 4-3 - Composição em óxidos do vinhoto antes e após o procedimento de lixiviação.	61
Tabela 4-4 - Composição de óxidos e valores de perda ao fogo (em %) das cinzas do bagaço.	62
Tabela 4-5 - Equivalente alcalino expresso em Na ₂ O.	64
Tabela 4-6 - Tamanhos característicos das amostras de CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e cimento.	66
Tabela 4-7 - Massa específica das cinzas.	67
Tabela 4-8 - Superfície específica BET e volume de poros das amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.	69
Tabela 4-9 - Fração solúvel das adições minerais.	71

Tabela 4-10 - Variação de condutividade em solução de cal nos primeiros 2 minutos.....	74
Tabela 4-11 - Variação de condutividade elétrica em água deionizada nos primeiros 2 minutos.	75
Tabela 4-12 - Variação de condutividade elétrica corrigida para os primeiros 2 minutos.....	76
Tabela 4-13 - Índices de desempenho pozolânico das CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 com argamassa de cimento Portland aos 28 dias de cura.....	77
Tabela 4-14 - Fim do período de dormência, fluxo máximo de calor e sua relação com a referência, mas também com o calor total acumulado aos 3 dias de ensaio, normalizados por grama de cimento, das pastas com substituição dele por CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e pasta de referência.	81
Tabela 4-15 - Resultado de ANOVA para perda de massa quando avaliada a variável de adição mineral.....	100
Tabela 4-16 - Teste de Tukey para perda de massa quando avaliada a variável de adição mineral.....	101
Tabela 4-17 - Resultado de ANOVA para absorção de água antes do ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.....	102
Tabela 4-18 - Teste de Tukey para absorção de água antes do ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.....	103
Tabela 4-19 - Resultado de ANOVA para absorção de água após ao ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.....	104
Tabela 4-20 - Teste de Tukey para absorção de água após ao ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

Δ	delta
ΔH	entalpia
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
$^{\circ}\text{C} / \text{min}$	graus Celsius por minuto
μm	micrometro
‰	permilagem
$\%$	porcentagem
A	Ampère
a / c	relação água-cimento
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	alumínio
Al_2O_3	óxido de alumínio
ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	carbono
C_2S	silicato dicálcico
C_3A	aluminato tricálcico
C_3S	silicato tricálcico
C_4AF	ferro aluminato tetracálcico

$C_6A\check{S}_3H_{32}$	etringita (AFt)
C-A-H	aluminato de cálcio hidratado
Ca	cálcio
CaO	óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	hidróxido de cálcio
C-A-S-H	alumino-silicato de cálcio hidratado
CBCA	cinza do bagaço de cana-de-açúcar
CBCA <i>in natura</i>	cinza do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> coletada na caldeira
CBCA-S	cinza do bagaço da cana-de-açúcar sobrenadante
CBCA-1	cinza do bagaço da cana-de-açúcar sobrenadante, calcinação à 600 °C e ultrafina
CBCA-2	cinza do bagaço da cana-de-açúcar sobrenadante, lixiviada em vinhoto, calcinação à 600 °C e ultrafina
CBCA-3	cinza do bagaço da cana-de-açúcar sobrenadante, lixiviada em ácido cítrico, calcinação à 600 °C e ultrafina
CCA	cinza da casca do arroz
CPCA	cinza da palha de cana-de-açúcar
CH	hidróxido de cálcio
cm	centímetro
CO ₂	dióxido de carbono
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
Cu	Cobre
D ₅₀	50% passante
D ₉₀	90% passante
DRX	difratometria de raios X
EDX	espectrômetro de fluorescência de raios X
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
f _{cA}	resistência média, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com cimento
f _{cB}	resistência média, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com cimento e 25% de material pozolânico
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro
g	grama
h	Hora
H	Água
H ₃ BO ₃	ácido bórico
HCl	ácido clorídrico
HF	ácido fluorídrico

HNO ₃	ácido nítrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Icimento	índice de desempenho da pozolana com o cimento Portland aos 28 dias
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma
IRMS	Espectrometria de massa isotópica
K	potássio
K ₂ O	óxido de potássio
kg	quilograma
kN	quilo Newton
kV	quilo Volt
L	Litro
LCA	Laboratório de Ciências Ambientais
LECIV	Laboratório de Engenharia Civil
LSS	Laboratório de Sólidos e Superfícies
m	Metro
m ²	metro quadrado
m ² / g	metro quadrado por grama
m ³	metro cúbico
m ³ /há	metro cúbico por hectare
mA	mili Ampère
Mg	Magnésio
MgO	óxido de magnésio
mg	Miligrama

min	Minute
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
MPa	mega Pascal
mS / cm	mili Siemens por centímetro
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Na ₂ O	óxido de sódio
Na(OH)	hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NexMat	Núcleo de Excelência em Materiais Cimentícios
P	Fósforo
PF	perda ao fogo
pH	Escala numérica para especificar acidez ou basicidade de uma solução aquosa
rpm	rotação por minuto
S	Enxofre
s	Segundo
SiO ₂	dióxido de silício
SO ₃	óxido sulfúrico
SO ₄ ⁻²	Sulfato
SP	Superplastificante
t	Tonelada

t / h	tonelada por hora
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
W	Watt
Zn	Zinco

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é produzida em larga escala ao redor do mundo. Estima-se que, em 2018, foram produzidas cerca de 2 bilhões de toneladas (FAOSTAT, 2018). De acordo com projeções da Organização de Agricultura e Alimentos das Nações Unidas, realizadas em 2016 (FAO, 2016), a produção mundial de cana-de-açúcar deve atingir cerca de 2,1 bilhões de toneladas em 2025, valor que está próximo de ser alcançado em 2020. Atualmente, o cultivo de cana é destinado, majoritariamente, à produção de açúcar e, em segundo lugar, para produção de etanol (SILALERTRUKSA e GHEEWALA, 2019).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com uma produção estimada de 747 milhões de toneladas em 2018 (FAOSTAT, 2018). Conforme estimativas da CONAB (2019), os cinco principais estados produtores, em 2019, foram São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Paraná, que juntos representaram em torno de 90% da produção total. A estimativa de produção de cana no país, para a safra 2019/20, é de 650 milhões de toneladas. Desse total, cerca de 415 e 228 milhões de toneladas serão destinados à produção de etanol e açúcar, respectivamente (CONAB, 2019).

Da indústria da cana, resultam, como principais resíduos: torta de filtro, o bagaço da cana-de-açúcar e o vinhoto. Atualmente, esses resíduos são utilizados para geração de energia (queima do bagaço), adubação (torta de filtro e vinhoto) e fertirrigação (vinhoto). A torta de filtro é um resíduo industrial da fabricação do açúcar, gerado na etapa de filtragem do caldo de cana. Cada tonelada de cana moída gera em torno de 30 kg de torta de filtro, que é uma alternativa de substituição a adubos químicos nas lavouras de plantação de cana-de-açúcar (GUPTA *et al.*, 2011). A torta de filtro é composta, basicamente, por matéria orgânica, fósforo, nitrogênio, cálcio, potássio e magnésio. Ela e o vinhoto, ao substituírem adubos químicos, podem promover redução nos custos, em torno de 60 dólares por hectare (FRAVET *et al.*, 2010).

O processamento da cana-de-açúcar produz elevadas quantidades de bagaço, como mostra uma pilha gerada na Usina Nova Canabrava (Figura 1-1), em Campos dos Goytacazes-RJ. A produção de bagaço de cana-de-açúcar da

safra brasileira de 2012/2013 foi estimada em 208 milhões de toneladas (HOFSETZ e SILVA, 2012). No Brasil, 8,9% da energia elétrica provém de biomassa, sendo, desta, 76,8% procedentes do bagaço da cana (RAMOS e NACHILUK, 2017). Nesse contexto, o bagaço é usado nas unidades industriais de cana-de-açúcar como fonte de bioenergia, suprimindo todas as necessidades energéticas das usinas. O excedente de energia elétrica é vendido para a rede de distribuição de energia (RAMOS e NACHILUK, 2017).



Figura 1-1 - Pilha de armazenagem do bagaço da cana-de-açúcar processado pela Usina Canabrava em Campos dos Goytacazes-RJ.

A queima do bagaço, ilustrada na Figura 1-2, gera um resíduo adicional: a cinza do bagaço de cana-de-açúcar. O montante gerado dessa cinza corresponde a algo em torno de 0,3% de toda massa de cana-de-açúcar processada pela indústria (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Ou seja, para cada tonelada de bagaço queimado para cogeração de energia, são produzidos cerca de 30 kg de cinza residual; cinza que, por sua vez, não é redutível e não atua bem como um fertilizante em lavouras devido ao alto teor de sílica em sua constituição (CORDEIRO, 2006).



Figura 1-2 - Queima do bagaço da cana-de-açúcar na usina Canabrava, em Campos dos Goytacazes-RJ.

Atualmente, a cinza do bagaço de cana é o segundo material cimentício suplementar de origem vegetal mais estudado no mundo, atrás apenas da cinza da casca de arroz (MARTIRENA e MONZÓ, 2018). Ao passar por queima controlada e moagem ultrafina, a cinza do bagaço pode se apresentar como uma pozolana. A pozolanicidade de uma cinza correlaciona-se diretamente com o teor de sílica amorfa de sua composição (CORDEIRO *et al.*, 2016; MARTIRENA e MONZÓ, 2018). Vários estudos vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas com vistas ao emprego da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) como material cimentício suplementar (GANESAN *et al.*, 2007, CORDEIRO *et al.*, 2009a, MORALES *et al.*, 2009, FRÍAS *et al.*, 2011, CORDEIRO e KURTIS, 2017, RODIER *et al.*, 2019; ANDREÃO *et al.*, 2019). Alguns autores têm optado por pesquisas sobre o uso de cinzas produzidas sem um rigoroso controle de queima do bagaço (MARTIRENA *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000; CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2012; CORDEIRO *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Nesse caso, análises mostram que a moagem ultrafina é uma etapa primordial para possibilitar a utilização da cinza do bagaço (CHUSILP *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2009b; CORDEIRO *et al.*, 2016; RODIER *et al.*, 2017). Alternativamente, estudos têm mostrado que a produção de CBCA em processos de queima controlada gera materiais de elevada reatividade

(CORDEIRO *et al.*, 2009a; MORALES *et al.*, 2009; RIBEIRO e MORELLI, 2014; ROSSIGNOLO, *et al.*, 2018; RODIER *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2019).

Gebreeyessus *et al.* (2019) afirmaram que, para cada litro de etanol produzido, entre 8 e 20 litros de vinhoto (também conhecido como vinhaça, tiborna ou restilo) são gerados. O vinhoto é composto de matéria orgânica, basicamente sob forma de ácido orgânico, e, em menores quantidades, por cátions como K, Ca e Mg. Ao ser drenado nas destilarias, o vinhoto promove danos em peças de concreto e equipamentos de irrigação devido ao seu caráter ácido e elevada temperatura (SILVA *et al.*, 2007).

De acordo com Hoarau *et al.*(2018), em 2024 serão produzidos, em média, 1,7 trilhão de litros de vinhoto no mundo. No Brasil, a safra de 2016/17 produziu cerca de 280 bilhões de litros, o que correspondeu à irrigação de, aproximadamente, 1 milhão de hectares a uma lâmina de 28 mm (ANA, 2017). Na China, o vinhoto, na maioria das vezes, é misturado à cinza do bagaço ou à torta de filtro para utilização como fertilizante (MEGHANA e SHASTRI, 2020) – embora essa técnica seja aplicada em outros países, o Brasil é o pioneiro. Já no Brasil e na Índia, o vinhoto é comumente utilizado como fertilizante sem acréscimo de outros compostos ou empregado na compostagem junto à torta de filtro (FITO *et al.*, 2019). O processo de fertirrigação com vinhoto consiste na sua diluição em água, seguido de bombeamento por sistemas de irrigação convencionais (ZE-PU, LI, *et al.*, 2012; MEGHANA e SHASTRI, 2020). Se usado em quantidades acima de 300 m³/ha, o vinhoto pode ser danoso por depositar metais pesados e elevar a salinidade do solo, além de contaminar as águas subterrâneas (PARAÍSO, 2013; FUESS e GARCIA, 2014; FITO *et al.*, 2019; MEGHANA e SHASTRI, 2020).

Uma possível alternativa ao uso de vinhoto seria aproveitá-lo para lixiviar óxidos metálicos presentes nas cinzas do bagaço de cana. Devido ao seu caráter ácido, com pH variando entre 3,5 e 5 (MEGHANA e SHASTRI, 2020), o vinhoto, ao lixiviar essa cinza, a tornaria mais reativa. Cabe ressaltar que a lixiviação ácida é um procedimento que confere elevada reatividade à cinza em consequência da eliminação de óxidos, principalmente o óxido de potássio

(K₂O). Essa redução promove aumento da concentração de sílica amorfa na cinza e da eficiência de queima, graças à maior facilidade de remoção dos compostos orgânicos presentes na cinza (VAYGHAN *et al.*, 2013).

Andreão *et al.* (2019) mostraram, em sua pesquisa, que o emprego conjugado de queima controlada e moagem ultrafina pode aumentar a reatividade da cinza do bagaço coletada nos sistemas de filtragem de particulados de uma usina sucroalcooleira. Posto isso, o presente trabalho visa expandir a pesquisa mencionada, incluindo a lixiviação ácida da cinza com vinhoto como uma etapa preliminar à requeima do material, sob condições controladas, e à moagem ultrafina para tamanhos médios de partículas em torno de 10 µm.

1.1. Objetivos

No contexto descrito anteriormente, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar as propriedades físicas (granulometria, superfície específica e massa específica) e químicas (composição química, fração solúvel e atividade pozolânica) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar produzida com lixiviação com vinhoto, queima conjugada e moagem ultrafina. A partir do objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- avaliar o procedimento de separação densimétrica para obtenção de uma cinza com reduzido teor de quartzo a partir de cinza de caldeira com alta contaminação por esse mineral;
- avaliar as condições ideais de lixiviação com vinhoto para melhorar a composição de óxidos da cinza do bagaço;
- estudar os procedimentos de requeima, utilizando dois fornos distintos, visando o mínimo de consumo energético;
- avaliar o desempenho pozolânico a partir do emprego das cinzas na confecção de argamassas;
- avaliar a resistência, frente ao ataque ácido, de argamassas com adição das cinzas produzidas.

1.2. Justificativas para a escolha do tema

A demanda por cimento cresce continuamente e estima-se que, em 2050, o consumo mundial seja próximo a 6 bilhões de toneladas, com destaque para China, seguida da Índia e de países em desenvolvimento como o Brasil (UN ENVIROMENT *et al.*, 2018). Uma alternativa interessante de material cimentício suplementar são as pozolanas obtidas a partir da queima de biomassa, como cinzas da casca do arroz, do bagaço de cana-de-açúcar e da palha do milho – as quais, por sua vez, não possuem ainda aplicações significativas na produção do cimento. Essas pozolanas provenientes da biomassa podem atender quase a terça parte de toda a demanda, a nível mundial, por cinza volante para produção de cimento Portland (JUENGER *et al.*, 2019).

O vinhoto já é empregado, a níveis significativos, em processos de fertirrigação. Porém, sua utilização é limitada em função da sua toxicidade e acidez (FUESS e GARCIA, 2014). Assim, há uma enorme lacuna a ser preenchida nos estudos existentes a respeito desse tema. É necessário pesquisar um tratamento integrado do vinhoto, com uma abordagem interdisciplinar, que melhore o desempenho ambiental e sustentável de destilarias na atual tendência de urbanização (GEBREEYESSUS *et al.*, 2019). A lixiviação das cinzas a partir do vinhoto pode promover a neutralização desse ácido orgânico e modificar sua composição química. Dessa maneira, há possibilidade de uma aplicação mais ampla em lavouras de cana-de-açúcar, em substituição aos fertilizantes já utilizados, além de propiciar uma melhora nas propriedades da cinza das caldeiras para obtenção de uma pozolana de elevada reatividade.

A indústria da cana-de-açúcar vem se mostrando eficaz na reutilização de seus resíduos. Pensando nisso, o bagaço da cana-de-açúcar é uma excelente opção para cogeração de energia, por apresentar alto poder calorífico (KAWA, 2015). Tradicionalmente, a cinza gerada no processo de queima é descartada no solo, agindo como fertilizante. Tendo em conta o seu impacto na saúde humana e ambiental, essa forma de eliminação está longe de ser a mais adequada (PRASARA-A *et al.*, 2019).

A cinza do bagaço, ao passar por tratamentos adequados – como lixiviação ácida, queima controlada e moagem ultrafina – pode apresentar-se como uma pozolana altamente reativa e tornar-se uma ótima alternativa de substituição parcial ao cimento Portland em sistemas cimentícios. Sendo assim, a implementação desses meios de produção de uma pozolana, a partir da CBCA tratada com vinhoto na indústria da cana-de-açúcar, promoveria ganhos econômicos e ambientais.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais cimentícios suplementares

Aditivos ou adições minerais, também conhecidos como materiais cimentícios suplementares, são usualmente incorporados ao cimento Portland em larga escala. Além de promoverem melhoria na trabalhabilidade dos concretos frescos, os materiais cimentícios suplementares podem melhorar, também, a resistência do concreto à fissuração térmica, expansão álcali-agregado e ao ataque por sulfatos (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Ainda, a utilização de materiais cimentícios suplementares, em substituição ao clínquer, tem-se mostrado a forma mais eficaz para reduzir as emissões de CO₂ decorrentes da produção de cimento Portland (JUENGER *et al.*, 2019). Neste contexto, a NBR 16697 (2018) sugere a substituição do clínquer por escória de alto forno e materiais pozolânicos em até 75% e 50%, respectivamente.

Segundo Skibsted e Snellings (2019), os materiais cimentícios suplementares comumente utilizados na indústria do cimento são resíduos industriais, pozolanas naturais e minerais ativados que exibem propriedades hidráulicas ou pozolânicas. Sendo assim, tais materiais geralmente resumem-se ao calcário e subprodutos industriais como: escória granulada de alto forno da produção do ferro-gusa, cinza volante da queima de carvão mineral e sílica ativa proveniente da indústria de ferrosilício. As pozolanas naturais e minerais argilosos termicamente ativados (como a metacaulinita) também possuem participação significativa na indústria do cimento, apresentando, juntamente com os subprodutos industriais, elevados teores de sílica ou sílica e alumina em suas composições.

2.1.1. Efeitos físicos

Os efeitos físicos provenientes da incorporação de aditivos minerais em sistemas cimentícios podem ser classificados como efeitos de diluição, filer e de nucleação heterogênea (LAWRENCE *et al.*, 2003). O efeito de diluição equivale ao aumento da relação água-cimento, que é inversamente proporcional à quantidade de aditivo mineral incorporado ao sistema de substituição do

cimento. Sendo assim, uma quantidade menor de cimento implica em menores quantidades de cimento hidratado (LAWRENCE, *et al.*, 2003).

O efeito fíler é consequência do acréscimo de aditivos minerais com partículas finas e ultrafinas ao cimento Portland. Tais partículas preenchem os vazios contidos entre as partículas de cimento disperso, que refinam os poros e elevam o grau de empacotamento da pasta (CORDEIRO, 2006). O uso de aditivos minerais, como pozolanas finas e ultrafinas, fornece uma densidade maior às argamassas de cimento Portland, o que caracteriza o efeito fíler (CORDEIRO *et al.*, 2009b). O esquema da Figura 2-1 possibilita a visualização clara do efeito fíler a partir do acréscimo de um aditivo mineral e de um químico (superplastificante) à pasta de cimento (CORDEIRO, 2006). No esquema montado por Cordeiro (2006), é possível observar, na Figura 2-1a, uma pasta de cimento e água cujas partículas de cimento estão aglomeradas em função de forças de origem eletrostática, forças de Van der Waals e forte interação ou ligação envolvendo as moléculas de água ou hidratos (CASTRO e PANDOLFELLI, 2009). A Figura 2-1b representa o acréscimo de um aditivo superplastificante à pasta de cimento. O superplastificante é um polímero orgânico hidrossolúvel que, quando adicionado ao sistema cimentício, promove a dispersão e defloculação das partículas de cimento por meio de forças de repulsão que superam as forças atrativas (CORDEIRO, 2006; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009). Dessa maneira, a hidratação das partículas de cimento é mais abrangente. A adição mineral em meio às partículas dispersas preenche os espaços entre as partículas de cimento, causados pelo superplastificante (Figura 2-1c), conferindo maior compacidade à mistura (CORDEIRO, 2006).

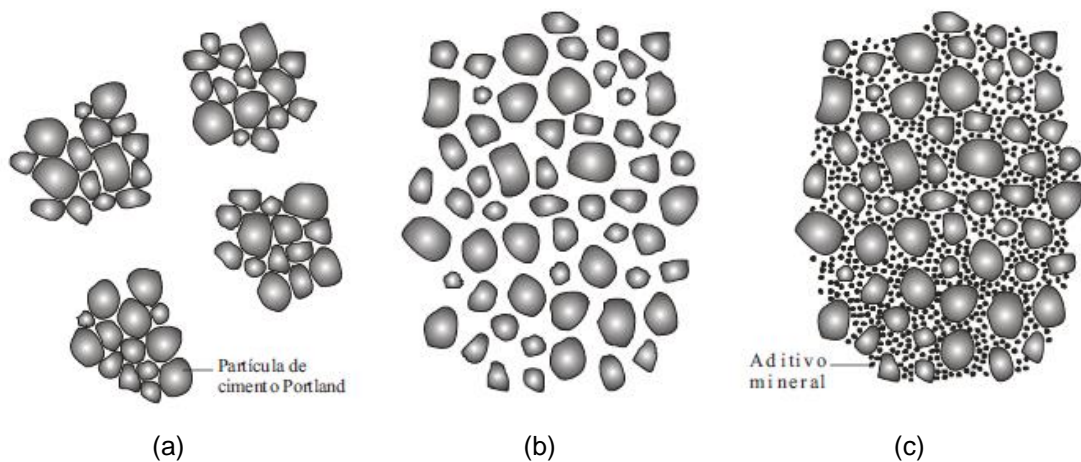


Figura 2-1 - Representação esquemática do efeito fíler a partir de aditivos minerais e químicos. Partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivos superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c) (CORDEIRO, 2006).

A nucleação heterogênea é um efeito físico que leva à ativação química da hidratação do cimento. De acordo com Lawrence *et al.* (2003), ela está relacionada com a nucleação dos hidratos com partículas minerais externas, que catalisam o processo de hidratação por meio da redução da energia interfacial. Qualitativamente, se a superfície do substrato sólido possui boa afinidade com a do cristal, a energia interfacial entre os dois sólidos será menor do que a energia interfacial entre o cristal e a solução; e a nucleação pode ocorrer com menor taxa de saturação em uma superfície de substrato sólido do que em uma solução de poros sem aditivo mineral ultrafino (LAWRANCE *et al.*, 2003). Lawrence *et al.* (2003) avaliaram argamassas de cimento Portland com adições de quartzo, com variadas granulometrias, e concluíram que o efeito de nucleação heterogênea se torna expressivo nas situações em que o quartzo adicionado ao sistema apresenta uma granulometria mais fina, em taxa de substituição adequada.

2.1.2. Reações de hidratação do cimento e atividade pozolânica

As pozolanas naturais eram utilizadas em argamassas, pelos romanos, há cerca de 2000 anos, embora sua aplicação em cimento já seja empregada, aproximadamente, há um século (MASSAZZA, 1998). A ASTM C125-19 (2019) define pozolana como um material silicoso ou silico-aluminoso, cuja composição possui pouco ou nenhum valor cimentício. Porém, esse material reage quimicamente em presença de água com o hidróxido de cálcio (proveniente da

hidratação do cimento Portland), em temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentantes.

Atualmente, há diversos tipos de pozolanas e suas características estão intimamente ligadas às suas origens. As pozolanas naturais, com exceção da terra diatomácea, são derivadas exclusivamente de rochas vulcânicas e minerais, que são os vidros, tufos vulcânicos e argilas calcinadas (MEHTA e MONTEIRO, 2006). A terra diatomácea, por sua vez, é uma pozolana oriunda de restos fossilizados de diatomáceas, um tipo de alga de casca dura cujo componente mais abundante é a sílica amorfa (DEDELOUDIS *et al.*, 2018). Pozolanas como a cinza volante – a sílica ativa, a cinza da casca do arroz e a cinza do bagaço de cana-de-açúcar – são oriundas de processos industriais (CORDEIRO, 2006).

A NBR 12653 (2015) classifica as pozolanas naturais como do tipo “N”; as cinzas volantes – obtidas a partir da queima de carvão mineral em usinas termoelétricas – como do tipo “C” e; e as demais pozolanas – que não são classificadas como “N” e “C” – como do tipo “E”. A Tabela 2-1 e a Tabela 2-2 apresentam as exigências químicas e físicas, respectivamente, estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para que os materiais das diferentes classes sejam considerados pozolânicos.

Tabela 2-1 - Exigências químicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para os materiais pozolânicos.

Propriedades	Classe de material pozolânico			Método de ensaio (*)
	N	C	E	
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≥ 70	≥ 70	≥ 50	ABNT NBR NM 22
SO ₃	≤ 4	≤ 5	≤ 5	ABNT NBR NM 16
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3	ABNT NBR NM 24
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6	ABNT NBR NM 18
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5	ABNT NBR NM 25

(*) Os métodos de ensaios devem ser adaptados, substituindo-se o cimento Portland pelo material pozolânico.

Tabela 2-2 - Exigências físicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015) para materiais pozolânicos.

Propriedades	Classe de material pozolânico			Método de ensaio
	N	C	E	
Material retido na peneira 45 µm	< 20 %	< 20 %	< 20 %	ABNT NBR 15894-3
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 90%	≥ 90%	≥ 90%	ABNT NBR 5752
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias	≥ 6	≥ 6	≥ 6	ABNT NBR 5751

Alternativamente, o método prescrito pela ABNT NBR 12826 pode ser utilizado desde que o material pozolânico retido na peneira de ensaio não apresente visualmente aglomeração de partículas.

De acordo com Mehta e Monteiro (2006), quando o cimento entra em contato com a água, seus principais compostos anidros começam a se hidratar. São eles: os aluminatos (C₃A e C₄AF) e os silicatos (C₃S e C₂S). A princípio, os compostos anidros se dissolvem e se precipitam devido a sua baixa solubilidade em solução saturada. Mesmo com a pasta de cimento Portland em estado sólido, a hidratação continua em reações que ocorrem diretamente na superfície dos compostos de cimento anidro, sem que estes entrem em solução (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

O principal produto de hidratação do cimento Portland é a fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H), de composição química variável, a qual é formada a partir da hidratação dos silicatos dicálcico (C₂S) e tricálcico (C₃S). A portlandita

(CH) é o segundo produto mais abundante da hidratação dos silicatos (ODLER, 1998). As reações (exotérmicas) de hidratação do C₃S e C₂S estão representadas pelas Equações 2.1 e 2.2, com os respectivos valores de entalpia (ΔH), adaptado de Odler (1998):



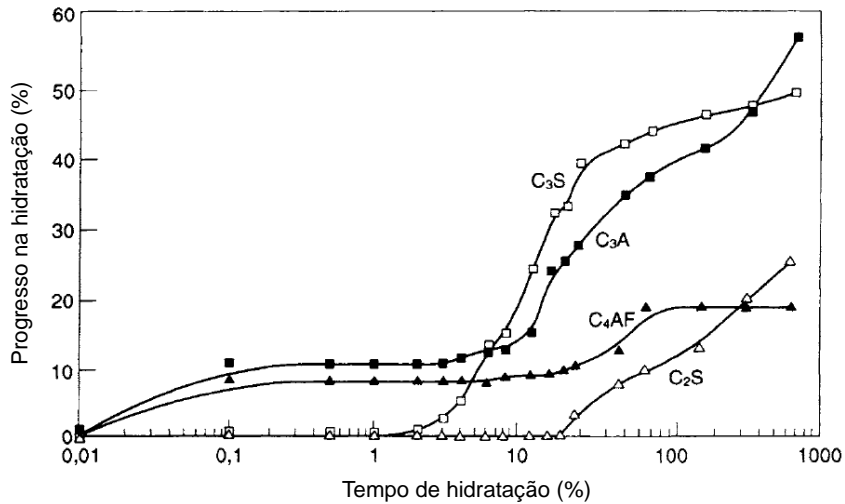
O C₃A em contato com a água se dissocia e reage com íons Ca²⁺ e SO₄²⁻ presentes na fase líquida, produzindo a etringita (C₆A₃H₃₂, fase AFt). Os íons cálcio e/ou sulfato, decorrente da adição de gipsita ao clínquer, bloqueiam os locais de dissolução de C₃A. Isso retarda a hidratação do C₃A (MINARD *et al.*, 2007, SCRIVENER *et al.*, 2015), que é extremamente exotérmica. A Equação 2.3, apresentada por Odler (1998), caracteriza a formação da etringita a partir hidratação do C₃A:



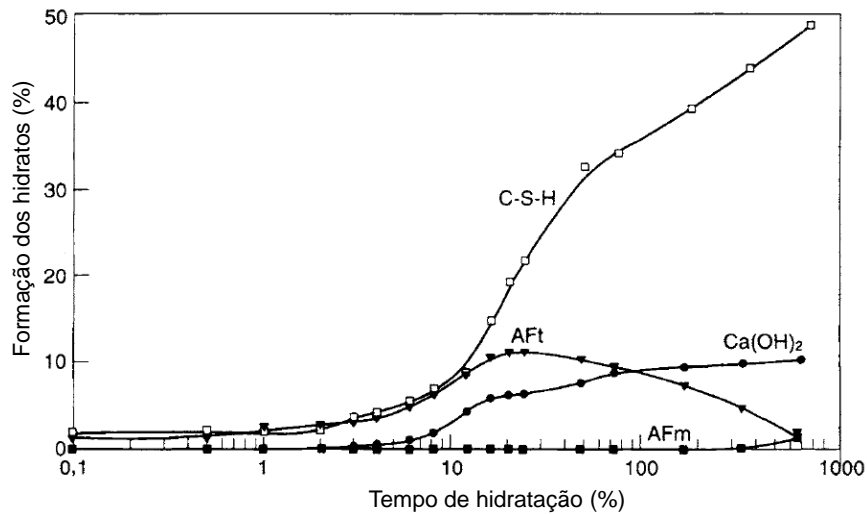
A ferrita (C₄AF) exibe uma rápida taxa de hidratação inicial que rapidamente desacelera. Ela reage similarmente ao C₃A e também produz a fase AFt (ODLER, 1998). A ferrita trata-se de uma solução ternária de composição variável e com pouca expressividade nas propriedades da pasta (CORDEIRO, 2006). A hidratação do C₄AF é representada pela Equação 2.4, indicada por Odler (1998).



A Figura 2-2 mostra uma representação da cinética de hidratação do cimento Portland, caracterizando o consumo das diferentes fases do clínquer e a formação dos hidratos.



(a)



(b)

Figura 2-2 - Cinética de hidratação do cimento Portland (hidratação em temperatura ambiente) (a), Consumo das fases de clínquer (b) formação dos hidratos em função do tempo (adaptado de ODLER, 1998).

As reações pozolânicas se caracterizam pelo consumo do hidróxido de cálcio que é gerado na hidratação do cimento Portland. A Equação 2.5 representa o consumo de portlandita pela pozolana, formando C-S-H de modo lento (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Além disso, o C-S-H formado a partir das reações pozolânicas apresenta baixa relação Ca/Si e morfologia distinta daquele formado na hidratação dos silicatos (LOTTHENBACH *et al.*, 2011).



A quantidade de portlandita normalmente representa de 20 a 30% dos produtos formados na hidratação do cimento Portland. Esse teor está relacionado com a quantidade de C_2S e C_3S hidratados (AÏTCIN, 2016). A sílica amorfa (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) existentes na pozolana reagem com a portlandita em presença de água. O C-S-H formado possui baixa relação Ca/Si (TAYLOR, 1997). A portlandita, ao reagir com a alumina, forma C_4AH_{13} (MASSAZZA, 1998).

Souza *et al.* (2014) avaliaram a hidratação de pastas de hidróxido de cálcio com cinza da casca do arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar com várias relações CaO/SiO_2 . Os autores constataram que as pastas com cinza da casca de arroz revelaram como principal produto formado o C-S-H (I), que é um C-S-H de baixa relação Ca/Si. Porém, em pastas com relação CaO/SiO_2 elevada, também foi formado o C-S-H (II) de elevada relação Ca/Si – um C-S-H característico da hidratação do C_3S . No entanto, não foi possível classificar o C-S-H formado em pastas com cinza do bagaço devido à presença de Al_2O_3 . Vale destacar que a presença de alumina nessa cinza levou à formação de C-A-H e C-A-S-H decorrente das reações pozolânicas.

Cordeiro e Kurtis (2017) mostraram em seus estudos o consumo de portlandita analisando a substituição do cimento por diferentes materiais: uma substituição feita por cinzas do bagaço com diferentes granulometrias, outra por cinza da casca do arroz e, ainda, por quartzo ultrafino. No estudo, comprovou-se que as pastas com os materiais pozolânicos mais reativos apontam maiores quedas nas quantidades de CH disponível – na medida em que se aumenta a porcentagem de água quimicamente ligada – o que não é notado na pasta de referência (sem adição mineral). Isso caracteriza a formação de C-S-H a partir das reações pozolânicas, como apresenta a Figura 2-3. Além disso, o estudo mostrou que processos de moagem de cinzas do bagaço aumentaram as suas propriedades pozolânicas. Esse fato fica comprovado ao ser verificada a retração química resultante de efeitos de diluição, que ocorrem nas pastas de referência e naquelas com cinzas mais grossas (SCBA1 e SCBA2 na Figura 2-4). Os efeitos químicos e de nucleação são mais expressivos em pastas com cinzas da casca de arroz (RHA), bem como com cinzas do bagaço de granulometria mais refinada (SCBA4), como apresenta a Figura 2-4.

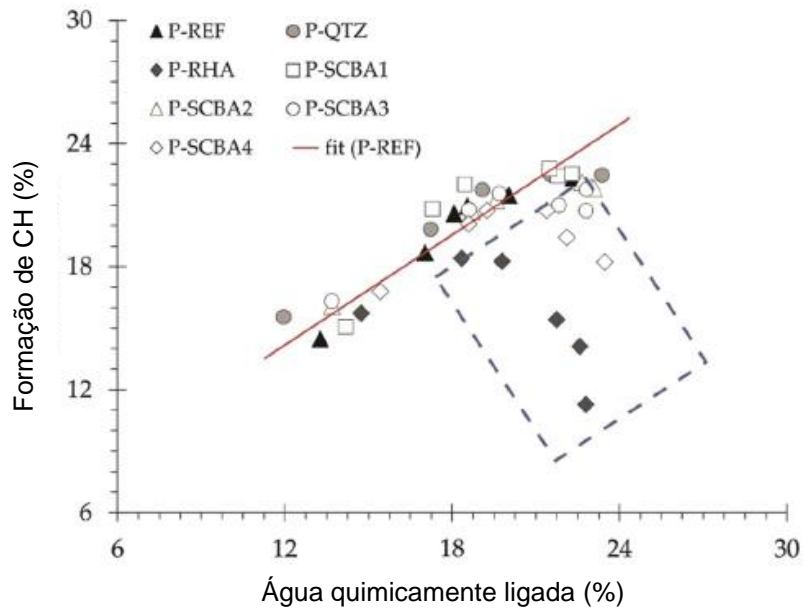


Figura 2-3 – Relação entre portlandita e água quimicamente ligada, baseado em resultados de ensaios de termogravimetria para todas as pastas (adaptado de CORDEIRO e KURTIS, 2017).

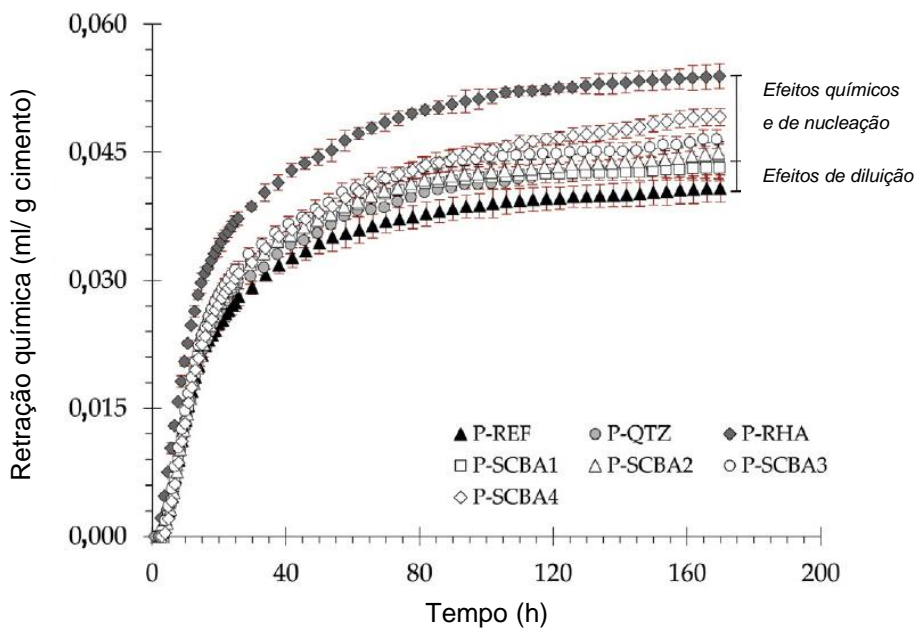


Figura 2-4 – Retração química normalizada para todas as pastas (adaptado de CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Há diversos métodos para se caracterizar a reatividade das pozolanas – como análise termogravimétrica, ensaios químicos (métodos de Frattini - EN 196-5 (2011) e Chapelle modificado - NBR 15895 (2010)), além de difratometria quantitativa de raios X. Também é possível a utilização de métodos indiretos

para avaliar a atividade pozolânica, tais como condutividade elétrica (Luxán *et al.*, 1989), índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751, 2015) e índice de desempenho com cimento Portland (NBR 5752, 2014).

A análise termogravimétrica permite a realização de análises qualitativas e quantitativas das amostras. Portanto, ao analisar pastas de cimento Portland com adições pozolânicas, pode-se identificar os produtos de hidratação formados ao longo da idade. Em se tratando de reações pozolânicas, é possível avaliar, pela pozolana em questão, o consumo de hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento.

O método de Frattini, regulamentado pela EN 196-5:2011, avalia quimicamente a pozolanicidade do cimento, comparando a concentração de íons cálcio, expressa em óxido de cálcio, com a quantidade de íons cálcio capaz de saturar uma solução de mesma alcalinidade. Para isso, é feita uma mistura de 20 g de cimento com 100 mL de água destilada ou deionizada para ser armazenada em um recipiente de polietileno hermético, a 40 °C. Alcançado o equilíbrio, entre 8 e 15 dias, é feita a titulação de metade da solução com ácido clorídrico para determinar $[\text{OH}^-]$. Para precisar $[\text{Ca}^{2+}]$, é feita a titulação com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) com a outra metade da solução. A partir das concentrações de íons cálcio (expresso em óxido de cálcio) e hidroxila, é possível determinar se o cimento é pozolânico ou não.

Outra maneira de avaliar diretamente a reatividade pozolânica de um material de forma acelerada é pelo Método de Chapelle modificado (NBR 15895, 2010). Esse ensaio consiste em quantificar a capacidade que o aditivo mineral tem de fixar óxido de cálcio (CaO). Para tanto, são acrescentados, a um *Erlenmeyer*, 250 ml de água, 1 g da adição mineral e 2 g de CaO. Essa solução é mantida sob agitação a $(90 \pm 5) ^\circ\text{C}$, por 16 ± 2 h. O resultado é obtido por titulação e, por fim, expresso em quantidade de CaO fixado por grama de material.

A partir da difratometria de raios X, é possível obter uma análise mineralógica das amostras. Dessa forma, podem-se avaliar, qualitativamente, as fases cristalinas presentes no aditivo mineral e em pastas de materiais

cimentícios. Além disso, consegue-se quantificar as fases cristalinas pelo método de Rietveld e, indiretamente, determinar quanto de material amorfo há presente na amostra se um padrão externo for adicionado à amostra.

Também existem métodos indiretos para verificar a pozolanicidade do material. Um deles é por condutividade, proposto por Luxán *et al.*, (1989). O material a ser avaliado é adicionado a uma solução saturada de hidróxido de cálcio a 40 °C. Em seguida, é observada a variação na condutividade ao longo de 2 min. Por fim, o material é avaliado em não pozolânico, média ou boa pozolanicidade. Apesar de ser um método bastante disseminado para esse tipo de avaliação, deve-se atentar a materiais com presença de contaminantes alcalinos, sendo necessária a correção das leituras de condutividade.

A atividade pozolânica com cal aos sete dias é regulamentada pela NBR 5751 (2015). Assim, é produzida uma argamassa de cal em que a quantidade de aditivo mineral a ser testado deve ser duas vezes o volume de cal utilizado na mistura. A quantidade de água deve ser suficiente para um espalhamento de 225 (± 5) mm. Após moldagem, os corpos de prova devem ser curados a 23 (± 2) °C, nas primeiras 24 horas e, em seguida, a cura deve ser feita a 55 (± 2) °C, por 144 h. Por fim, é feita a ruptura dos corpos de prova. Caso a resistência mecânica seja superior a 6 MPa, o aditivo mineral é classificado como pozolânico.

Outra forma indireta e simples de avaliar a pozolanicidade de um material é através do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (NBR 5752, 2014). Para isso, é necessário substituir 25% do cimento em massa pelo material a ser avaliado. Após a cura por 28 dias, é obtido um índice de desempenho a partir da razão entre a resistência adquirida pela argamassa com aditivo e a resistência da argamassa de referência. Caso esse índice seja superior a 90%, o material apresenta característica pozolânica do ponto de vista de desempenho mecânico.

Neste contexto, para determinar a pozolanicidade de um material, faz-se necessária uma avaliação por meio de diferentes métodos. No presente trabalho, os materiais pozolânicos foram avaliados tanto de forma isolada (composição química, mineralogia e condutividade elétrica) quanto em estudos de hidratação

em pastas e em argamassas, pela avaliação de resistência mecânica e de durabilidade frente ao ataque ácido.

2.2. Produção de pozolanas via lixiviação ácida

A lixiviação ácida é uma alternativa de pré-tratamento químico para produção de cinzas com elevados teores de sílica amorfa e baixa concentração de carbono (VAYGHAN *et al.*, 2013). A lixiviação ácida com emprego de ácido clorídrico na casca do arroz tem sido utilizada na remoção de óxidos metálicos, como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO e, principalmente, metais alcalinos como Na_2O e K_2O (REAL *et al.*, 1996; KRISHNARAO *et al.*, 2001; FENG *et al.*, 2004). Quando a casca do arroz não passa por lixiviação, o K_2O se decompõe a uma temperatura de 347 °C, deixando o potássio na estrutura da cinza que está em processo de calcinação. O potássio, por sua vez, causa uma fusão superficial das cinzas e atua como um catalisador na cristalização da sílica (KRISHNARAO *et al.*, 2001).

Quando a casca do arroz é queimada, a carbonização ocorre por meio da decomposição da matéria orgânica, como a celulose, hemicelulose e lignina. Em seguida, o aumento da temperatura produz o CO_2 a partir da oxidação do carbono. No entanto, quando a temperatura de queima supera o ponto de dissociação do K_2O , ocorre a fusão da superfície das cinzas, que bloqueia as vias para o transporte de oxigênio e dióxido de carbono. Isso resulta no enclausuramento do carbono não oxidado (não queimado). Além disso, essa fusão superficial promove uma redução da reatividade da pozolana com o hidróxido de cálcio, devido ao aumento da afinidade de cristalização da cinza. Quando a lixiviação ácida é aplicada na casca do arroz, como um tratamento químico prévio, ocorre a remoção do K_2O presente e, dessa forma, não ocorre a fusão superficial na estrutura do silicato. Portanto, a volatilização da matéria carbonizada não é impedida durante a queima das cinzas, o que leva a uma redução dos teores de carbono na cinza da casca do arroz. Ainda, os compostos voláteis são liberados a temperaturas mais baixas, se comparado a cascas que não passaram por lixiviação ácida (KRISHNARAO *et al.*, 2001; VAYGHAN *et al.*, 2013).

Vayghan *et al.* (2013) realizaram lixiviação ácida em cascas de arroz com uso de soluções de ácido clorídrico (HCl), com normalidades 0,01, 0,1, 1, 3 e 6 N, por 1 h. Também foram realizadas queimas controladas das cascas do arroz a 700 °C, com patamares de queima de 15 min e 1, 4, 8 e 16 h, seguidos de resfriamento por 5 min, à temperatura ambiente da sala.

Dessa forma, foi possível analisar o comportamento das diferentes cinzas da casca do arroz (CCA) produzidas. Para tal, os autores selecionaram cinzas que passaram por lixiviação (ALR) e cinzas sem nenhum pré-tratamento (NTR). O tratamento ácido com 0,01 N foi suficiente para aumentar a reatividade pozolânica na CCA. Ao usar maiores concentrações ácidas, ficou constatado que não houve melhoras significativas na reatividade da CCA. Foram produzidas argamassas com substituições de 5, 10 e 15% de cimento pelas cinzas. Logo, pôde-se notar que as misturas com 10 e 15% de substituição por cinzas queimadas, por até 4 h – tanto a ALR como NTR – apresentaram resistências à compressão similares. Porém, com tempos de residência de queima mais longos (acima de 4 h), argamassas com ALR apresentaram maiores resistências. Assim, o trabalho permitiu concluir que, apesar das cinzas NTR apresentarem elevados teores de K₂O em sua composição, sua produção não resultou na formação de sílica cristalina devido ao rápido resfriamento.

Cordeiro e Sales (2015) produziram cinzas a partir do capim elefante utilizado como combustível em uma indústria cerâmica, no Estado do Rio de Janeiro. O capim fornecido foi dividido em três amostras, que receberam pré-tratamentos diferentes antes da queima para a produção das cinzas. A amostra 1 foi secada em estufa a 110 °C, por 2 horas. A amostra 2 foi preparada da mesma maneira, seguida, entretanto, de banho aquecido a 100 °C – em água deionizada, por 2 h – filtragem e, por fim, secagem a 110 °C, em estufa, por 12 h. A amostra 3 também foi preparada conforme a 1, acrescida de lixiviação ácida com solução de 0,1 N de HCl, a 90 °C. Após, a amostra 3 foi filtrada em quatro lavagens com água deionizada e, posteriormente, secada a 110 °C, por 12 h. Depois dos tratamentos prévios, as três amostras passaram por queima controlada (forno mufla) por 3 h, a 350 °C e por mais 3 h, a 600 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min. Posteriormente, as cinzas passaram por moagem

controlada para produzir cinzas com D_{50} de aproximadamente 10 μm . Os resultados da caracterização da amostra 3 revelaram que a lixiviação ácida, ao remover os óxidos metálicos, aumentou o teor de sílica e diminuiu a perda ao fogo. Embora as amostras 1 e 2 tenham apontado adequada reatividade, a amostra 3 apresentou maior atividade pozolânica, o que caracteriza o efeito positivo da lixiviação ácida como pré-tratamento.

Cordeiro *et al.* (2017) elaboraram um estudo a partir das cinzas da palha da cana-de-açúcar (CPCA) coletadas na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em Campos dos Goytacazes-RJ. Para tal, os autores avaliaram a atividade pozolânica de cinzas que passaram por dois tipos de pré-tratamentos. O primeiro consistiu em diluir 40 g de cinza em 1 litro de água aquecida a 90 °C, por 2 h, seguido de filtração e, por fim, secagem em estufa a 80 °C, por 24 h. No segundo, foi diluída 40 g de cinza em solução aquosa de HCl, a uma concentração de 1 mol/L, aquecida a 90 °C, por 2 h. Na sequência, o material foi filtrado e lavado oito vezes em água destilada.

Os autores observaram que, em comparação à cinza sem o recebimento de qualquer pré-tratamento, aquelas tratadas previamente expressaram uma variação de condutividade com maior manifestação nos dois primeiros minutos – significando que as cinzas possuem boa reatividade pozolânica na avaliação por condutividade elétrica (Luxán *et al.*, 1989). Assim, concluiu-se que ambos os tratamentos contribuíram para a produção de cinzas com elevado teor de sílica, devido à remoção de impurezas – em especial CaO, SO₃ e K₂O. No entanto, a CPCA que passou por lixiviação ácida apresentou pozolanicidade devido ao maior teor de sílica amorfa em sua composição (DRX), em comparação às demais cinzas.

2.3. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar como pozolana

Martirena Hernández *et al.* (1998) realizaram um estudo a respeito da reação de cinzas de bagaço (CBCA) e de palha (CPCA) de cana-de-açúcar como pozolanas. A CBCA foi coletada em caldeiras de uma usina de açúcar e a CPCA obtida por meio de palhas de cana queimadas ao ar livre. As composições, em óxidos, das cinzas foram observadas por meio de fluorescência de raios X.

Apesar de apresentarem elevados teores de sílica, as amostras de CBCA e CPCA indicaram quantidade significativa de quartzo e cristobalita, que revela, em alguns casos, temperaturas de queima acima de 800 °C e possível contaminação por solo. No entanto, o ensaio de difratometria de raios X (DRX) apontou possível existência de SiO₂ em seu estado amorfo.

Feito isso, foram confeccionadas pastas compostas por 30% de hidróxido de cálcio e 70% de CBCA ou CPCA. Através das análises mineralógicas, realizadas aos 7, 28 e 43 dias, constataram formação de C-S-H tanto nas pastas com CBCA quanto naquelas com CPCA. Ainda, a partir de análises termogravimétricas, pôde-se observar baixo consumo de hidróxido de cálcio na pasta com CBCA aos 28 e 43 dias. Já no que diz respeito à resistência mecânica, a pasta com CPCA apresentou melhor desempenho, aos 7 e 28 dias de idade, em relação à aquela com CBCA.

Logo, os autores classificaram a CBCA coletada na caldeira como provável pozolana. Eles concluíram que a baixa reatividade da CBCA foi consequência de elevadas temperaturas nas caldeiras e da queima incompleta, que gerou cinza com elevado grau de cristalinidade e quantidades consideráveis de carbono e material não queimado em sua composição.

Singh *et al.*, (2000) avaliaram a hidratação de pastas com 10, 20 e 30% de CBCA em substituição ao cimento Portland. A CBCA coletada da caldeira de uma usina de cana, na Índia, revelou elevada perda ao fogo (6,9%). A princípio, a presença de CBCA promoveu aumento no período entre início e fim de pega, exceto na pasta com 10% do material. Os autores atribuíram esse aumento à possível adsorção de água pela CBCA, que possui superfície específica superior à do cimento. Além disso, maiores teores de CBCA ao sistema implica menos cimento disponível, que leva a retardo nos períodos de início e fim de pega.

Também foram realizados testes de resistência mecânica e ataque ácido, podendo-se concluir que a pasta com 10% de CBCA demonstrou ganhos de resistência mecânica que superaram a da pasta de referência em todas as idades, ao longo de 28 dias. Além disso, a pasta com 10% de CBCA apontou a

menor expansão e deterioração química em presença de ácido sulfúrico, fato que foi atribuído ao consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas.

Payá *et al.* (2002) estudaram as propriedades de CBCAs para sua aplicação em concretos. As cinzas foram coletadas em caldeiras de três usinas de cana de açúcar, na Colômbia. Uma amostragem de toda CBCA coletada foi peneirada, em peneira 20 (S_{20}), selecionando partículas menores que $850\ \mu\text{m}$ – a parcela grosseira (granulometria maior que $850\ \mu\text{m}$) foi descartada. Outras duas frações foram obtidas a partir da S_{20} : fração passante na peneira 100 (S_{100} , $150\ \mu\text{m}$) e fração passante na peneira 325 (S_{325} , $45\ \mu\text{m}$). Ademais, uma cinza foi produzida em laboratório – por meio da queima controlada do bagaço da cana-de-açúcar, a $600\ ^\circ\text{C}$, por 1 h – para obter amostra de referência (R_{600}).

Assim, realizou-se análise termogravimétrica que indicou elevadas quantidades de material combustível para S_{325} e ocorrência de significativa perda de massa em temperaturas entre 400 e $750\ ^\circ\text{C}$. Resultados similares foram encontrados para S_{20} e S_{100} . A S_{325} passou por caracterização mineralógica e química a partir de DRX e fluorescência de raios X, respectivamente. Os resultados mostraram elevados teores de SiO_2 em sua forma cristalina (quartzo).

Posteriormente, foram produzidas pastas com CBCA em substituição parcial ao cimento Portland (30%) e pastas com CBCA e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (proporção 3:7 em massa) para avaliar a reatividade da CBCA. As pastas com S_{325} e R_{600} foram curadas por 56 dias, a $20\ ^\circ\text{C}$.

Após, a análise termogravimétrica efetuada revelou maior fixação de hidróxido de cálcio para R_{600} em comparação a S_{325} . Isso se justifica por haver maior quantidade de sílica e alumina reativa disponíveis para reagir com hidróxido de cálcio, devido a sua produção em queima controlada, a $600\ ^\circ\text{C}$. Da mesma forma, a S_{325} fixou mais de 30% do hidróxido de cálcio gerado na hidratação do cimento Portland – o que confirmou a reatividade pozolânica apesar da sua cristalinidade e quantidade de carbono em sua composição.

Conclui-se, assim, que as CBCAs provenientes das indústrias se mostravam boas alternativas para uso na fabricação de concreto apesar da elevada presença de carbono. Percebeu-se, também, que a morfologia das

partículas, a granulometria e a presença de carbono afetavam negativamente as propriedades de pastas e concretos frescos. Por fim, verificou-se que as CBCAs apresentavam elevadas atividades pozolânicas apesar da grande quantidade de carbono e cristalinidade.

Ganesan *et al.* (2007) avaliaram as propriedades físicas e mecânicas de concreto endurecido com adição de CBCA em substituição parcial ao cimento Portland. A amostra de CBCA foi coletada na caldeira de uma usina de cana, na Índia. A princípio, a cinza passou por queima controlada a 650 °C, por 1 h, para reduzir o teor de carbono. Em seguida, a CBCA passou por moagem, o que garantiu um tamanho médio de partículas, 5,4 µm. À vista disso, foram confeccionados concretos com substituições de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de CBCA, com relação água cimento (a/c) constante para todas as misturas (0,53).

Observou-se que a resistência à compressão, aos 7, 14, 28 e 90 dias, elevou-se no concreto com até 10% de CBCA. O concreto com 20% (em massa) de CBCA apontou ganhos de resistência similares ao de referência, apresentando grande resistência nas primeiras idades, redução da absorção de água e relevante resistência à penetração de íons cloretos. Dessa forma, concluiu-se que CBCAs produzidas em queima controlada podem ser adicionadas em até 20% de substituição ao cimento Portland sem perda de propriedades mecânicas.

Frías *et al.* (2011) analisaram as CBCAs provenientes da cogeração de energia, originária da queima do bagaço de cana-de-açúcar, em uma usina de produção de açúcar. Foram coletadas cinzas nas caldeiras e retentor de fuligem, produzidas a temperaturas que chegavam a 800 °C e 300 °C, respectivamente. Os autores também estudaram outra cinza obtida por queima controlada em laboratório, em dois patamares, do bagaço de cana-de-açúcar – inicialmente a 400 °C, por 20 min, com elevação da temperatura de queima para 800 °C, com residência de 60 min. Todas as cinzas passaram por moagem para apresentarem dimensões abaixo de 90 µm. A mineralogia, a partir de DRX e análises termogravimétricas, demonstraram elevados teores de quartzo, um contaminante proveniente do solo. O quartzo reduziu o desempenho da CBCA como material pozolânico.

A CBCA produzida em laboratório, ao ser feita análise química acelerada com solução saturada de hidróxido de cálcio, manifestou maior atividade pozolânica do que as demais, devido à queima controlada. As cinzas coletadas na caldeira foram consideradas como não pozolânicas. Já as cinzas coletadas no retentor de fuligem indicaram de média a baixa pozolanicidade.

Demis *et al.* (2014) compararam cinzas da casca do arroz, do bagaço de cana de açúcar, do óleo de palma e de madeira. Pôde-se observar que uma quantidade maior de sílica na composição química não implicou em maior atividade pozolânica. Apesar de a CBCA apresentar elevados teores de sílica em sua composição (78,3%), ela não demonstrou boa atividade pozolânica. O motivo disso se deve ao fato de parte da sílica estar em sua forma cristalina – consequência de uma queima não controlada nas caldeiras (formação de cristobalita) e contaminação por quartzo proveniente das lavouras de cultivo de cana.

Cordeiro *et al.* (2016) coletaram amostras de CBCA procedente de usinas dos estados do Rio de Janeiro e da Bahia. As cinzas desses dois lugares passaram por um processo de moagem seletiva em moinho de bolas. Com isso, a parcela mais grosseira (granulometria maior que 212 μm) e com maior quantidade de material cristalino (quartzo e cristobalita) foi descartada, enquanto a parcela mais fina (granulometria abaixo de 212 μm) foi selecionada. Baseando-se em análises químicas e mineralógicas, foi possível observar que as cinzas com granulometria mais fina apresentaram: material amorfo em quantidade superior, menor teor de quartzo e maior variação na condutividade elétrica. Sendo assim, os autores concluíram que a moagem seletiva possibilitou a produção de cinzas com quantidades menores de quartzo e cristobalita e maiores de material amorfo.

Andreão (2018) coletou CBCAs de um reator de fuligens na usina Coagro (Campos dos Goytacazes - RJ). Essas cinzas foram separadas em dois lotes e passaram por processos de requeima – em fornos rotativo e mufla – moagem, caracterização química e estudos de hidratação. Um dos lotes passou também, antes dos tratamentos citados, por processo de fracionamento densimétrico,

obtendo-se outras duas cinzas: sobrenadantes e de fundo. Notou-se que, na cinza de fundo, houve maiores concentrações de quartzo, por ele ser mais denso. A cinza sobrenadante, por sua vez, apresentou baixa densidade e menor teor de quartzo. Os resultados mostraram uma perda ao fogo de 91,4% nas cinzas sobrenadantes não re-calcinadas. Após re-calcinação conjugada em forno rotativo e mufla, a 600 °C, a perda ao fogo foi de 4,4% na mesma cinza. Feitas análises de DRX, constatou-se que as cinzas sobrenadantes indicaram menores quantidades de quartzo. Além disso, esse material apresentou a maior superfície específica e fração solúvel quando comparado às demais cinzas, resultando em maior atividade pozolânica. Sendo assim, a CBCA sobrenadante obtida a partir do fracionamento densimétrico, seguida dos processos de re-calcinação e moagem, revelou-se como o material pozolânico mais adequado para substituição parcial do cimento Portland.

Barbosa (2018) estudou cinzas do bagaço coletadas na Companhia Açucareira Usina Barcelos e Coagro, ambas localizadas ao Norte do Estado do Rio de Janeiro. Com isso, foi possível estudar o comportamento de cinzas advindas das caldeiras de duas usinas distintas, além de analisar cinzas do retentor de fuligem da Coagro que receberam diferentes tratamentos. Uma cinza passou por fracionamento densimétrico, com coleta do material sobrenadante e descarte do material que decantava. Em sequência, essa mesma cinza sofreu lixiviação ácida com HCl, a 90 °C, por 2 h. Os resultados mostraram que ela apresentou melhor reatividade, se comparada com às demais – as quais não sofreram lixiviação – em razão de seus altos teores de sílica amorfa, baixo grau de contaminação e elevada superfície específica – proporcionados, principalmente, pelos processos mencionados: fracionamento e lixiviação ácida.

Cordeiro *et al.* (2019) produziram uma pozolana derivada das cinzas de uma usina de cana localizada no Rio de Janeiro. Para isso, a CBCA foi queimada em duas etapas – a fim de reduzir a concentração de matéria orgânica – e, em seguida, passou por moagem seletiva de baixo consumo energético. Inicialmente, a CBCA passou por queima em forno rotativo, entre temperaturas de 400 e 600 °C, durante 1 h. Na sequência, ela foi requeimada em forno mufla, a 600 °C, por 1 h. Após os procedimentos de queima, a CBCA teve suas

partículas cominuídas em moinho de bolas. Foram, então, separadas por um classificador a ar Raymond, garantindo um D_{50} em torno de 10 μm . Depois desses procedimentos, a CBCA foi classificada como SCBA600. Vale destacar que a energia de moagem necessária para produzi-la foi semelhante ao estimado para uma CBCA pozolânica produzida em um moinho de bolas industrial, operando a seco, em circuito fechado, com classificador.

Posteriormente, foram realizados estudos de hidratação em pastas e de desempenho em argamassas, ambas com adição da cinza mencionada acima em substituição parcial ao cimento. No que diz respeito às pastas com cinzas, foi possível perceber, diante da análise termogravimétrica, uma queda na concentração de portlandita em função das reações pozolânicas e do efeito de diluição. Ainda, os resultados de calorimetria isotérmica mostraram que a presença de cinza provocou atraso no período de indução devido à existência de superplastificante (utilizado em menores quantidades na pasta de referência) e contaminantes (K_2O e SO_3). No entanto, nas pastas com SCBA600, houve menor acúmulo de calor. Além disso, confirmou-se, com base na porosimetria por intrusão de mercúrio, o refinamento de poros das pastas com cinzas. Quanto às argamassas, ao realizarem ensaios de resistência mecânica, aquelas com 10 e 20% de cinza apresentaram desempenhos superiores aos da argamassa de referência. Concluiu-se, assim, que os procedimentos de queima em duas etapas e moagem de baixa energia deram origem a uma cinza com propriedades pozolânicas.

Nas últimas décadas foram desenvolvidos diversos estudos em torno das propriedades pozolânicas de cinzas do bagaço de cana. Em geral, essas cinzas são produzidas em procedimentos controlados, como requeima e moagem ultrafina, para garantir propriedades químicas e físicas adequadas ao emprego como pozolana. Cabe ressaltar que cinzas provenientes de usinas sucroalcooleiras normalmente apresentam elevadas quantidades de contaminantes, como quartzo e óxido de potássio. Portanto, técnicas como fracionamento densimétrico e lixiviação ácida têm se mostrado eficazes como tratamentos preliminares para geração de pozolanas agroindustriais de elevada reatividade. Pensando nisso, ao longo desse trabalho, foi elaborado um estudo

visando caracterizar técnicas integradas de produção de uma pozolana oriunda da cinza do bagaço de cana lixiviada em vinhoto (resíduo da produção do etanol).

CAPÍTULO 3- Materiais e métodos

A Figura 3-1 refere-se a um fluxograma que demonstra os procedimentos de coleta dos materiais (cinza e vinhoto) e a produção das pozolanas a partir da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA *in natura*). Cada etapa da produção será explicada detalhadamente nos itens a seguir deste capítulo.

De modo geral, a CBCA *in natura* passou por fracionamento densimétrico para a coleta da cinza sobrenadante (CBCA-S). Em seguida, a CBCA-S foi dividida em três partes: uma não recebeu pré-tratamento, outra passou por lixiviação em vinhoto, e a terceira foi lixiviada em ácido cítrico. Na sequência, as três cinzas passaram por queima conjugada. Por fim, aplicou-se um procedimento de moagem ultrafina nas amostras. Depois da moagem, as cinzas foram denominadas de CBCA-1 (sem tratamento), CBCA-2 (lixiviação em vinhoto) e CBCA-3 (lixiviação em ácido cítrico).

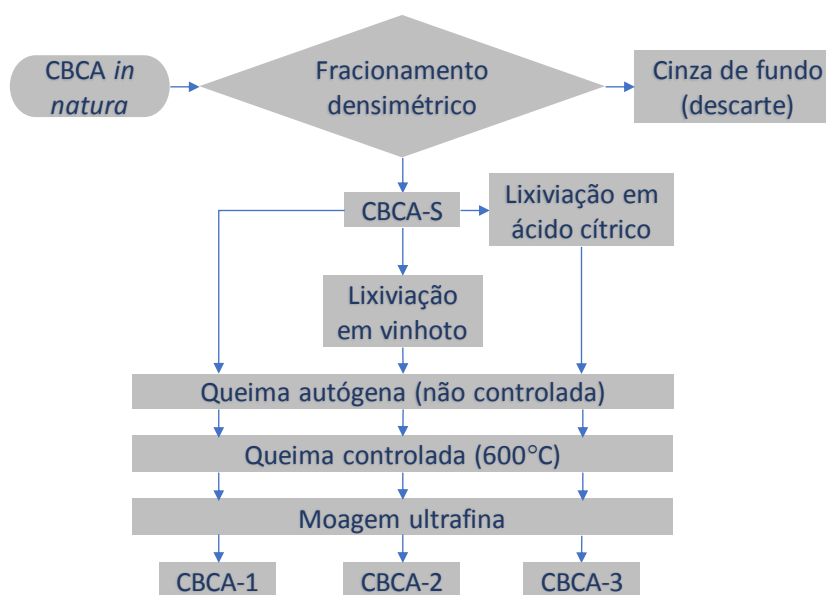


Figura 3-1 - Fluxograma da metodologia utilizada para a produção das cinzas.

3.1. Materiais

3.1.1. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar e vinhoto

As amostras de cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e vinhoto foram coletadas na Usina Canabrava, localizada no distrito de Travessão, Campos dos Goytacazes-RJ. O bagaço é utilizado na Usina como combustível

(biomassa) para as caldeiras, em queimas não-controladas em torno de 800 °C. A Figura 3-2 mostra como o resíduo é armazenado e utilizado para combustível. O processo de queima produz uma cinza que é retirada da caldeira por um fluxo de água e, posteriormente, drenada para tanques de decantação – que estão ilustrados na Figura 3-3. A Usina Canabrava conta com uma produção de 90 t/h de bagaço durante a safra regular. Desse montante, cerca de 60 t/h são consumidas pelas caldeiras no período da safra, e o excedente é utilizado na entressafra para a produção de energia elétrica.

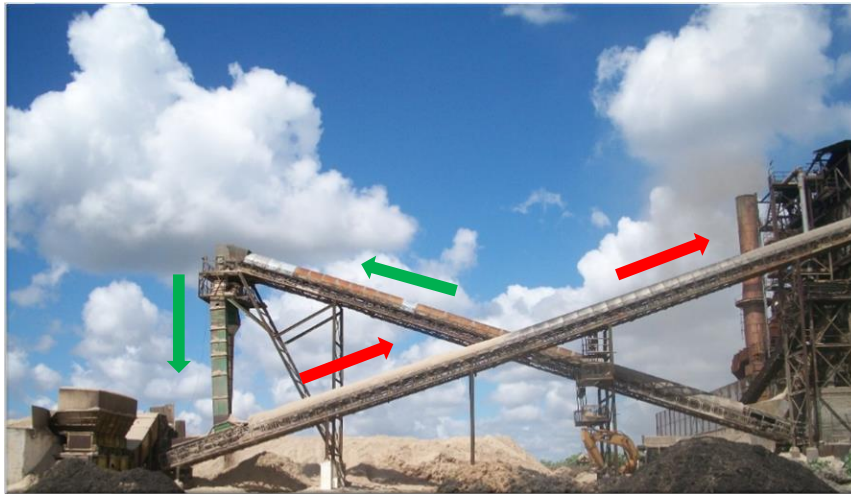


Figura 3-2 - Sistemas de alimentação da caldeira com bagaço. As setas verdes representam o descarte do bagaço e as vermelhas a alimentação da caldeira.



(a)



(b)

Figura 3-3 - Drenagem (a) e decantação das cinzas (b) provenientes da caldeira, da usina Canabrava.

De acordo com Hoarau *et al.* (2018), após a lavagem da cana-de-açúcar, seu caldo é extraído e, em seguida, recebe um tratamento que o torna mais concentrado. Logo após, ele é fermentado e, posteriormente, destilado para a produção de etanol – que gera um efluente denominado vinhoto (ou vinhaça). O vinhoto coletado inicialmente é resfriado a temperaturas entre 80 e 90 °C – podendo variar para temperaturas entre 60 e 70 °C – para que, então, seja armazenado temporariamente em um tanque (VLISSIDIS e ZOUBOULIS, 1993). Na Usina Canabrava, todo o vinhoto é drenado e armazenado em um tanque, a fim de futuramente ser utilizado como fertilizante. Para o presente trabalho, cerca de 150 kg de CBCA *in natura* e 200L de vinhoto foram coletados em um mesmo lote.

3.1.2. Cimento, água, aditivo super plastificante e areia

Para a aplicação das cinzas em sistemas cimentícios, foram produzidas pastas e argamassas. Para tal, um cimento Portland para poços petrolíferos foi utilizado (NBR 9831, 2020). Esse tipo de cimento possui em sua composição somente clínquer e sulfato de cálcio, o que é interessante para o presente estudo. O material foi caracterizado por espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX) e por perda ao fogo (NBR NM 18, 2012), para a determinação da sua composição química. Os resultados estão dispostos na Tabela 3-1. Este procedimento será explicado de maneira detalhada no item 3.2.2.1.

Tabela 3-1 - Composição em óxidos e perda ao fogo do cimento Portland para poços petrolíferos.

Óxido	Composição (%)
SiO ₂	21,9
Al ₂ O ₃	3,6
Fe ₂ O ₃	4,6
CaO	64,2
MgO	1,5
SO ₃	2,7
Na ₂ O	0,2
K ₂ O	0,3
Perda ao fogo	1,1

Além de cimento, água deionizada e um aditivo superplastificante – à base de éter carboxílico modificado (Glenium 51, Basf) – foram utilizados nas pastas e argamassas. O teor de sólidos do superplastificante (28,9%) foi determinado de acordo com a ASTM C149M-19 (2019). Para a confecção das argamassas, utilizou-se, ainda, a Areia Normal Brasileira (NBR 7214, 2015).

3.2. Métodos

3.2.1. Produção das cinzas ultrafinas

Inicialmente, foi feita a homogeneização de toda a CBCA *in natura*. Para isso, realizou-se um quarteamento por pilha alongada, como mostra a Figura 3-4.

Em seguida, parte do material foi coletado e novamente homogeneizado, em Amostrador Jones (Figura 3-5), para obter uma amostra significativa, visando à caracterização química em óxidos e perda ao fogo.

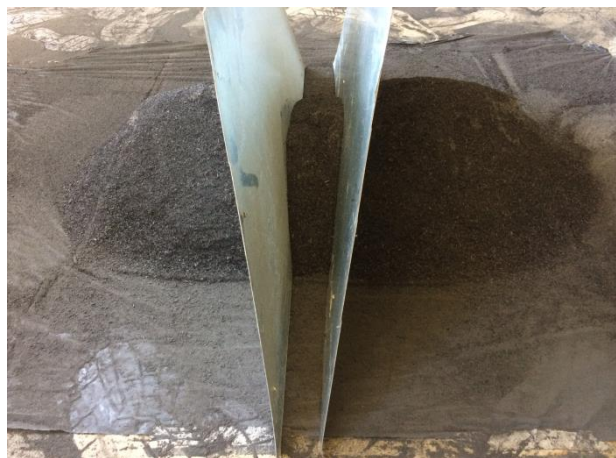


Figura 3-4 - Quarteamento da CBCA *in natura* em pilha de base piramidal, seguido da divisão em duas partes e separação do material homogêneo para novo quarteamento.



Figura 3-5 – Homogeneização, por Amostrador Jones, da CBCA *in natura*.

Após a homogeneização da CBCA *in natura*, aplicou-se um procedimento de separação de parte do quartzo presente – denominado fracionamento densimétrico – elaborado de acordo com métodos experimentais propostos por Andreão (2018). A separação densimétrica foi feita com o uso de 70L de água, para uma massa de 9 kg de CBCA *in natura*, tendo sido homogeneizada manualmente por 1 min e deixada em repouso por 9 min (Figura 3-6). A parte sobrenadante (denominada CBCA-S) foi coletada com o auxílio de uma peneira com abertura de 1,6 mm. Para definir a abertura da peneira coletora, determinou-se, primeiramente, a granulometria do material de fundo (Figura 3-7), que

apresentou D_{90} em torno de 0,28 mm. A abertura definida foi, aproximadamente, 6 vezes maior do que as partículas mais grosseiras depositadas no fundo do tanque de fracionamento.

O material retido no fundo foi descartado por possuir elevados teores de quartzo, como exposto por Andreão (2018). Embora excluído na pesquisa, esse material pode ser usado em substituição parcial à areia natural empregada na confecção de concreto armado. Essa substituição pode retardar o processo de despassivação das armaduras de aço no concreto (ALMEIDA *et al.*, 2019). Porém, o presente trabalho teve como um dos seus principais objetivos a caracterização das propriedades pozolânicas, que são mais acentuadas na fração sobrenadante (ANDREÃO, 2018).

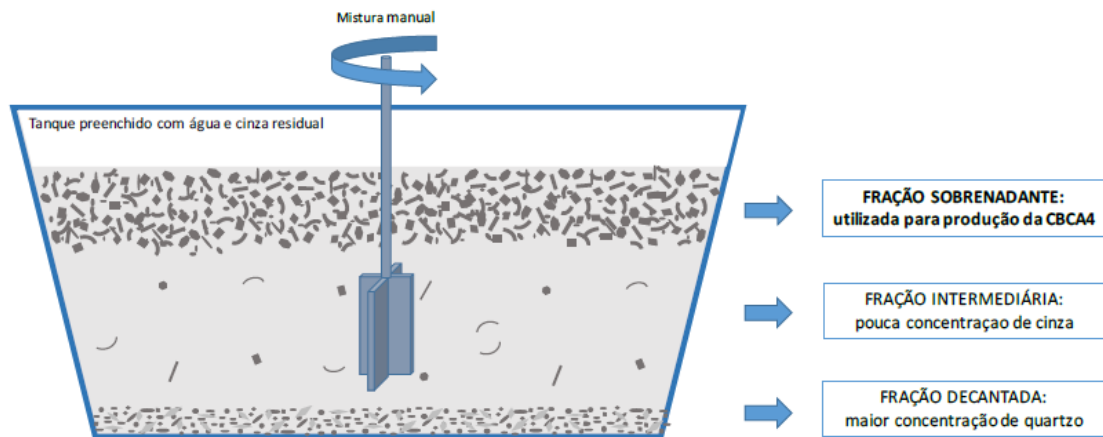


Figura 3-6 - Esquema em corte do fracionamento densimétrico da CBCA (BARBOSA, 2018).

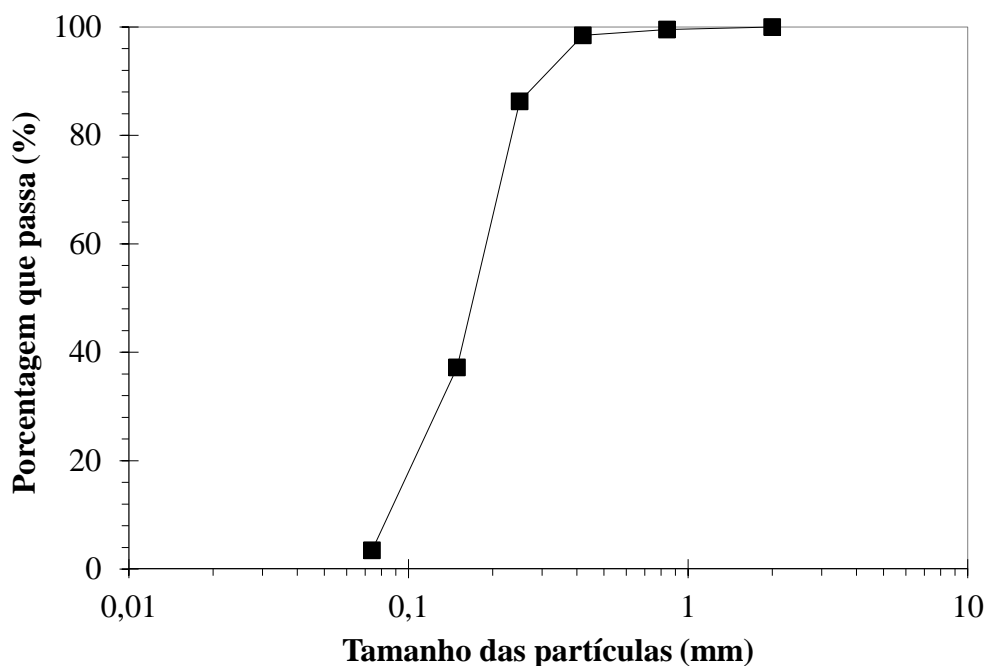


Figura 3-7 - Granulometria do material de fundo proveniente do fracionamento densimétrico.

Após o fracionamento densimétrico, a CBCA-S foi secada em estufa por 24 h, à temperatura de 110 °C. No total, aplicou-se o fracionamento densimétrico em de cerca de 140 kg de CBCA *in natura*, resultando em, aproximadamente, 17 kg de CBCA-S. Nesse caso, o rendimento do processo foi por volta de 12%. É importante destacar que esse procedimento não separou completamente a cinza do quartzo contaminante.

Com intuito de simular as condições ambientais de saída do vinhoto das tubulações de descarte, descritas por Vlissidis e Zouboulis (1993), a lixiviação com vinhoto foi realizada em recipiente aquecido a temperaturas entre 70 e 90 °C. Dessa maneira, foram adicionados 350 g de CBCA-S a 10 L de vinhoto. Para a homogeneização da suspensão, foi acoplado ao recipiente um sistema haste-hélice, para realizá-la em baixa rotação (4 rpm). Para o aquecimento, utilizou-se uma resistência elétrica de aço inox, com potência de 3600 W. A resistência foi acionada em intervalos de tempo configurados em programador horário, BTW40, da COEL. A Figura 3-8 apresenta um corte esquemático do protótipo elaborado para lixiviação aquecida.

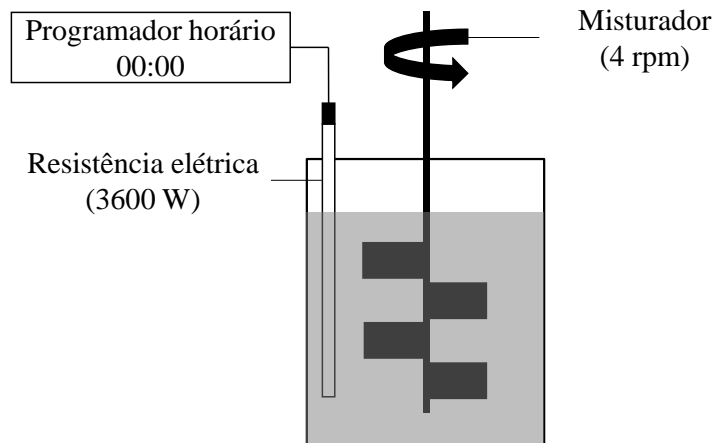


Figura 3-8 - Corte esquemático do misturador aquecido para lixiviação.

Um sistema de aquisição portátil FieldLogger (NOVUS) foi utilizado para a determinação do plano de aquecimento. A Figura 3-9 mostra a curva temperatura *versus* tempo. Observa-se que a resistência é acionada por 13 min para que a solução atinja 90 °C e, posteriormente, seja desarmada. Após 30 min com a resistência desligada, a solução atinge temperatura em torno de 70 °C. Assim, o programador aciona a resistência por 6 min até que a solução atinja 90 °C novamente. A partir desse ponto, a lixiviação ocorreu de forma automática até o fim do procedimento, com a resistência mantida em operação por 6 min e desligada por 30 min. A temperatura da solução foi aferida periodicamente durante todas as lixiviações, para garantir que o equipamento operasse dentro da faixa desejada.

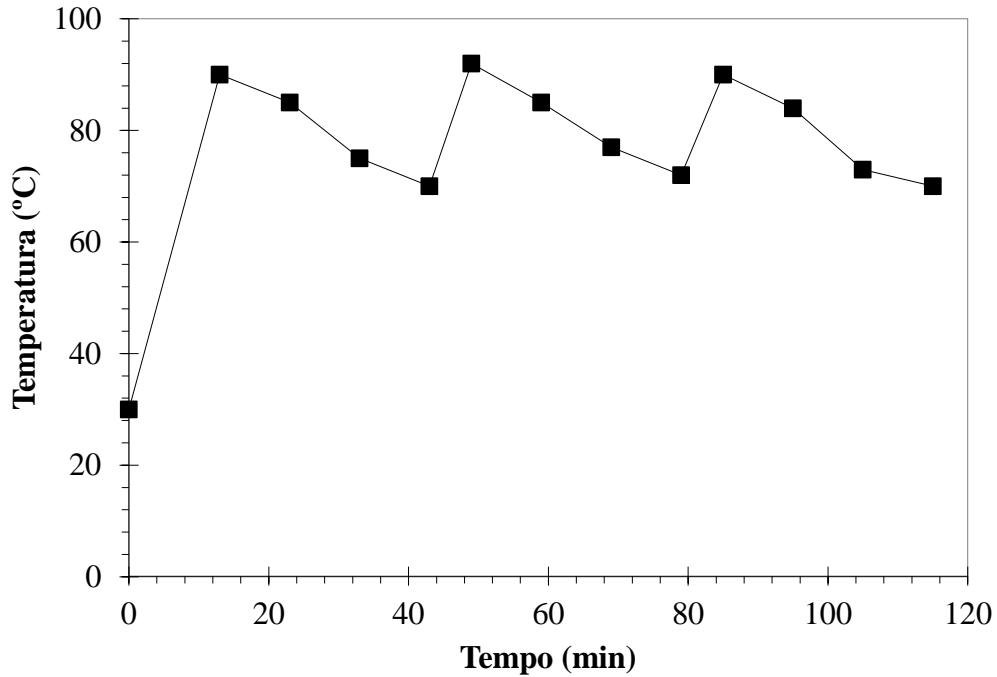


Figura 3-9 - Curva temperatura da solução em função do tempo.

A lixiviação foi efetuada preliminarmente por 1, 2 e 3 dias de duração. Após, a cinza foi filtrada empregando cerca de 10 L de água deionizada para cada 90 g do material, tendo sido uma relação suficiente para neutralizar o pH. A Figura 3-10 mostra a filtragem da CBCA-S depois do procedimento de lixiviação em vinhoto. As cinzas obtidas nas lixiviações em vinhoto por diferentes tempos foram caracterizadas em ensaios de composição de óxidos e perda ao fogo (descritos em detalhes adiante, item 3.2.2.1). A Tabela 3-2 mostra as composições das diferentes cinzas, sendo possível observar que 2 dias foram suficientes para produzir a cinza com a menor perda ao fogo e concentração de K_2O .

Tabela 3-2 - Composições em óxidos da CBCA-S lixiviada em vinhoto por 1, 2 e 3 dias, seguida de filtragem e queima a 600 °C, em forno mufla.

Óxido	CBCA-S		
	1 dia	2 dias	3 dias
SiO ₂	60,5	61,6	61,9
Al ₂ O ₃	13,3	13,8	13,7
CaO	5,7	6,0	5,4
Fe ₂ O ₃	4,9	4,7	4,6
K ₂ O	4,4	4,0	4,1
SO ₃	3,4	3,8	3,5
P ₂ O ₅	2,0	2,2	1,9
TiO ₂	1,0	1,0	1,0
MnO	0,2	0,2	0,2
ZnO	0,1	0,1	0,1
Perda ao fogo	4,5	2,8	3,6



Figura 3-10 - Filtragem da CBCA-2 com água deionizada até a neutralização do pH.

Parte da CBCA-S passou por lixiviação com ácido cítrico (~7%) sob as mesmas condições de temperatura da lixiviação com o vinhoto. A solução para lixiviação ácida foi preparada com 700 g de ácido cítrico em pó (pureza ≥ 99,5%, Synth) e 350 g de CBCA-S adicionados a 10 L de água. O tempo de 1 dia de lixiviação aquecida em ácido cítrico se mostrou suficiente para produzir uma cinza que cumprisse os requisitos químicos para material pozolânico estabelecidos pela NBR 12653 (2015), como mostra a Tabela 4-4, que será

discutida no Capítulo 4. Para filtragem e neutralização da amostra, foi necessária a passagem de 10 L de água deionizada em cada filtro, como realizado para a cinza lixiviada em vinhoto.

As amostras de CBCA-S, com e sem tratamento por lixiviação, passaram por queima conjugada, para reduzir o teor de carbono, como apresentado por Andreão (2018), que proporcionou eficiência energética à produção das cinzas. Primeiramente, as cinzas foram queimadas de maneira não controlada em forno rudimentar – como nota-se na Figura 3-11, adaptado de Sugita (1994) – para inicial redução de carbono e matéria orgânica das amostras.

O forno rudimentar, constituído de um latão metálico revestido internamente com blocos de cerâmica refratária, também se mostrou eficaz para redução de volume da cinza (Figura 3-11b). A queima, nesse caso, ocorreu de forma autógena e não houve controle das condições de queima. Contudo, a temperatura foi monitorada usando indicadores acoplados a sensores pt-100 – para aferi-la no ambiente e na superfície do latão – e um sensor termopar, para verificá-la no interior do forno rudimentar. A Figura 3-12 apresenta a curva temperatura de queima *versus* tempo para a queima autógena da CBCA-S, com o indicativo da temperatura máxima que foi alcançada (680 °C), abaixo de 800 °C. Acima dessa marcação, há formação de fases cristalinas na CBCA, como cristobalita, por exemplo (Cordeiro *et al.*, 2009a). Além disso, a taxa de aquecimento e resfriamento na queima autógena foi em torno de 5 °C/min.



(a)



(b)

Figura 3-11 - Forno rudimentar de calcinação, utilizado na queima autógena da CBCA-S, proposto por Andreão (2018), adaptado de Sugita (1994), representado por (a) e detalhe da amostra dentro do forno (b).

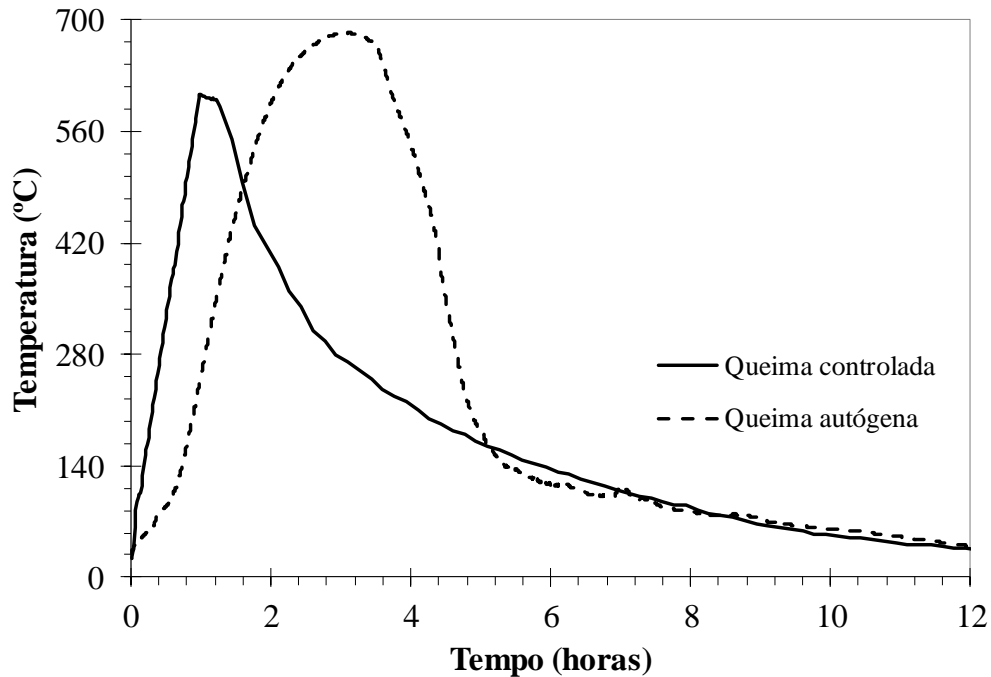


Figura 3-12 – Temperatura *versus* tempo das queimas autógena e controlada.

A segunda etapa da requeima foi realizada em forno mufla de laboratório, como nota-se na Figura 3-12. Visto que as cinzas do presente estudo foram similares àsquelas apresentadas por Andreão (2018), as mesmas condições de queima foram aplicadas, fazendo as devidas adaptações. Logo, a queima

ocorreu de maneira controlada: a 600 °C, por 15 min, a uma taxa de 10 °C/min. O patamar de queima foi reduzido em relação ao utilizado por Andreão (2018) – o qual fora de 3 horas – pois todas as cinzas utilizadas no presente trabalho passaram por separação densimétrica. A requeima, em forno mufla, procedeu com 160 g de cinza por vez, respeitando um limite de aproximadamente 20 g por cadinho de porcelana, como apresentado na Figura 3-13b.



(a)



(b)

Figura 3-13 - Forno mufla (a) e CBCA após queima controlada a 600 °C (b).

Foi realizada a pesagem do material antes e após as queimas para avaliar a perda de massa. A Tabela 3-3 apresenta a perda de massa referente à queima autógena e à queima controlada em forno mufla, conforme o tipo de tratamento aplicado à CBCA-S. Observou-se que a perda é maior nas cinzas lixiviadas em ambas as etapas de queima. A lixiviação reduziu de forma ligeira a concentração de potássio na composição da cinza e tornou a região de microporos mais acessível (ver item 4.2.3), o que a tornou mais comburente (VAYGHAN *et al.*, 2013).

Tabela 3-3 – Perda de massa em cada etapa de queima.

CBCA-S	Perda de massa (%)	
	Queima autógena	Queima controlada
Sem tratamento	76,8	6,3
Lixiviada em vinhoto	80,3	12,9
Lixiviada em ácido cítrico	79,3	16,3

Depois da requeima, as cinzas passaram por moagem ultrafina –conforme os procedimentos experimentais sugeridos por Barbosa (2018) e Andreão (2018) – realizada em moinho atritor da Union Process (Figura 3-14), do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). Contudo, antes da moagem, as amostras foram secadas por 30 min, a 100 °C, em estufa. Para obter cinzas com D_{50} em torno de 10 μm – um tamanho de partícula adequado para CBCA pozolânica (CORDEIRO e KURTIS, 2017; CORDEIRO *et al.*, 2018) – a moagem foi conduzida com 100 g de cinza, 3 kg de corpos moedores esféricos com 2 mm de diâmetro, durante 60 min e em velocidade de 500 rpm. Finalmente, as amostras de CBCA-S sem lixiviação, lixiviadas com vinhoto e, ainda, com ácido cítrico foram classificadas como CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3, respectivamente.



Figura 3-14 - Moinho atritor para moagem das amostras de CBCA.

3.2.2. Caracterização das cinzas e do cimento

3.2.2.1. Composição de óxidos e perda ao fogo

Durante essa pesquisa, chegou-se à composição de óxidos e à perda ao fogo em todas as cinzas apresentadas. A composição de óxidos foi obtida em ensaio de espectrometria de raios X (EDX) em equipamento EDX-700 da Shimadzu (LECIV/UENF), que está ilustrado na Figura 3-15.



Figura 3-15 - Equipamento Shimadzu EDX-700 para o ensaio de Espectrometria de raios X.

O ensaio de perda ao fogo foi obtida em duplicata, de acordo com a NBR NM 18, (2012). As amostras foram previamente secadas em estufa – a 110 °C, por 8 h – pesadas e queimadas, em forno mufla, até a temperatura de 950 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 15 min. Em seguida, as amostras foram pesadas novamente e, com base na Equação (3.1), foi obtida a porcentagem de perda ao fogo de cada uma. As porcentagens de perdas ao fogo da CBCA e do cimento estão relacionadas com a quantidade de carbonatos e matéria orgânica na forma de carbono livre.

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

Sendo:

PF - perda ao fogo, em porcentagem;

m_{110} - massa da amostra secada a 110 °C (± 10 °C);

m_{950} - massa da amostra secada a 950 °C (± 50 °C).

3.2.2.2. Granulometria, massa específica e adsorção de N₂

A massa específica foi obtida pelo método de picnometria, segundo a NBR 6458 (2016), replicado em todas as amostras. Sendo assim, as amostras de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 foram secadas em estufa a 110 °C, por 15 min, para remoção de toda a umidade. Cada uma das amostras foi alocada em um picnômetro; logo após, os picnômetros foram preenchidos com água e aquecidos a 90 °C, por 10 minutos, em banho-maria, seguido de pesagem em quatro temperaturas para cada amostra. O desvio padrão foi inferior a 2% em todas as amostras.

As granulometrias das cinzas e do cimento foram obtidas a partir do ensaio de granulometria a laser, realizado no equipamento Malvern Mastersizer, 2000 (Figura 3-16), do Laboratório de Estruturas e Materiais, do PEC-COPPE (UFRJ). A dispersão das cinzas foi feita em água deionizada e a do cimento em etanol P.A. (99,9%). O tempo de dispersão foi de 15 min, com agitação contínua e uso complementar de ultrassom no minuto final.



Figura 3-16 - Granulômetro Malvern Mastersizer 2000.

A adsorção e dessorção de nitrogênio puderam ser observadas em sua temperatura de ebulição, a 196 °C negativos, em equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020, do Laboratório de Sólidos e Superfícies, do Instituto de Química da UFRGS. Para isso, as amostras de cinza foram previamente aquecidas a 120 °C, a vácuo, por 12 h.

A superfície específica representa a área da superfície por unidade de massa de um material, podendo ser expressa em m²/g. De acordo com Brunauer *et al.* (1938), o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) determina a superfície específica de um material, relacionando a pressão do gás, que está em equilíbrio com a sua superfície, e o volume de gás adsorvido em sua superfície. Esse método consiste em formar uma camada de moléculas de gás puro a baixas temperaturas, por meio de uma isoterma de adsorção. Desse modo, a partir do número total de moléculas adsorvidas, é possível calcular a superfície específica. Esse método foi realizado nas amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.

As CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 apresentaram um efeito conhecido como TSE (*tensile strength effect*). O TSE é característico de poros com gargalos estreitos e diâmetros internos muito maiores. A evaporação de N₂ é adiada até que se atinja a pressão crítica $(p/p_0)_{TSE}$, em que os meniscos hemisféricos entram em colapso e os poros são imediatamente esvaziados (THIELEMANN *et*

al., 2011). Nesse caso, o esvaziamento dos mesoporos ocorreu através de poros menores, microporos da parede ou seções mais estreitas ao longo dos mesoporos (THIELEMANN *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2019). Portanto, a distribuição do tamanho de poros foi calculada a partir do ramo de adsorção e dessorção, pelo método DFT (*density functional theory*), adequado para mesoporos e microporos (LANDERS *et al.*, 2013).

De acordo com as orientações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), poros com larguras superiores a 50 nm são classificados como macroporos, com larguras entre 2 nm e 50 nm como mesoporos e com larguras inferiores a 2 nm como microporos. A classificação da estrutura de poros é relativa às suas isotermas. Dessa maneira, a IUPAC classifica as isotermas em 8 tipos, com nomeações de I a VI e variações para I(a) e I(b) e IV(a) e IV(b), como é apresentado por Thommes *et al.* (2015).

3.2.2.3. Difratomia de raios X

A difratometria de raios X permitiu a caracterização mineralógica das cinzas. Esse ensaio foi realizado em um difratômetro Miniflex 600 (Rigaku), do Nexmat/LECIV/UENF, como mostra a Figura 3-17, com radiação Cu- α_1 , tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, equipado com detector de alta velocidade (DTEX ultra). Os dados foram coletados em ângulos 2θ entre 8 e 64° , a uma velocidade de $5^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$.

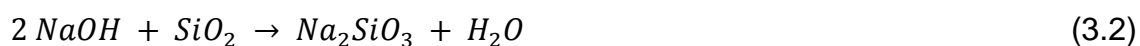


Figura 3-17 - Difratomômetro de raios X Miniflex 600, Rigaku.

3.2.2.4. Fração solúvel

O ensaio de fração solúvel foi realizado de acordo com os procedimentos descritos por Cordeiro e Kurtis (2017) para uma estimativa da quantidade de material amorfo nas cinzas. Assim, foi preparada uma solução com concentração de 10% de NaOH. Foram adicionados, então, 5 g de cinza a 100 mL dessa solução. O NaOH, ao reagir com o conteúdo amorfo das cinzas, em especial SiO₂ e Al₂O₃, em uma reação de dupla troca, formou sais solúveis em água, como mostram as Equações (3.2 e (3.3. Em seguida, a mistura foi mantida em agitação, a 90 °C, por 6 h, como se observa na Figura 3-18. Feito isso, ela foi filtrada, em filtro qualitativo de papel (GE 203), com 800 mL de água deionizada. Por fim, os filtros referentes a cada amostra de cinza foram queimados em forno mufla, a 800 °C.

Cabe ressaltar que também ocorreram ensaios de perda ao fogo dos respectivos materiais – nas mesmas condições de queima descritas anteriormente (junto ao material queimado a 800 °C) – a fim de levar em conta a perda de massa das amostras e do filtro durante a queima em forno mufla. Além disso, foram feitas réplicas do ensaio e, a partir das médias, os resultados foram obtidos. Baseado no material residual, após a queima, pôde-se determinar a quantidade de material solubilizado.



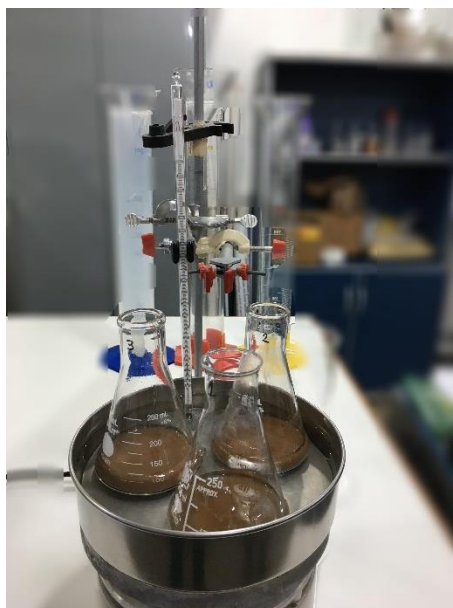


Figura 3-18 – Manutenção da solução de NaOH adicionada de CBCA a 90 °C, por 6 h, durante o ensaio de fração solúvel.

3.2.2.5. Atividade pozolânica por condutividade elétrica

O método de Luxán *et al.* (1989) possibilitou a avaliação da atividade pozolânica pela classificação do material, de acordo com a variação da condutividade elétrica, após 2 min de ensaio. As classificações são não pozolânico, média pozolanicidade e boa pozolanicidade, como demonstrado na Tabela 3-4.

Uma solução saturada foi feita com 98,7 mg de hidróxido de cálcio dissolvidos em 70 g de água destilada, a uma temperatura de 40 ± 1 °C. Em seguida, utilizou-se um agitador magnético para ajudar na estabilização da temperatura (durante de 20 min). Com o agitador ainda acionado, foram acrescentados 1,75 g de amostra da CBCA a ser analisada, e as leituras de condutividade foram feitas em até 20 min.

Tabela 3-4 – Classificação dos materiais pozolânicos pela 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

Em razão da contaminação das cinzas por óxidos metálicos, especialmente a CBCA-1, um método de condutividade, adaptado de Luxán *et al.* (1989), também foi utilizado, de acordo com as recomendações de Lima (2019). Neste caso, os ensaios também foram realizados em água deionizada sem a presença de hidróxido de cálcio. Dessa maneira, a variação de condutividade elétrica em água de cada amostra foi subtraída à suas respectivas variações em solução com hidróxido de cálcio.

3.2.3. Caracterização do vinhoto

A composição química e as concentrações de C e N do vinhoto foram obtidas antes e depois do procedimento de lixiviação da CBCA-S. A composição em óxidos e perda ao fogo puderam ser identificadas seguindo as técnicas descritas no item 3.2.2.1.

O vinhoto passou, previamente, por banho-maria a 100 °C para reduzir ao máximo o volume de água. Em seguida, o material úmido foi secado em estufa – a 110 °C, por 24 h – depois triturado em almofariz, para que, então, fosse submetido ao ensaio de EDX.

Feito isso, chegou-se à composição química por meio de 10 g de amostra sólida, trituradas em almofariz, obtida de 2L de cada vinhoto, que foram secados em banho-maria. A composição elementar do vinhoto, antes e após o procedimento de lixiviação, foi obtida a partir de ensaios no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA/UENF). O ensaio de espectrometria de massa isotópica (IRMS), realizado em equipamento Thermo Delta V Advantage, acoplado ao Analisador Elementar Flash 2000, determinou as concentrações de carbono e nitrogênio. Os demais elementos foram identificados por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma, indutivamente acoplado pelo equipamento ICP-OES (Varian-720ES), demonstrado na Figura 3-19.



Figura 3-19 - Equipamento Varian - 720ES para determinação de macro e micronutrientes.

A extração dos nutrientes inorgânicos do material vegetal foi efetuada a partir de 0,750 g (massa seca) de amostra triturada. Inicialmente, as amostras foram colocadas em tubos de teflon (X-press), nos quais foram adicionados 8 ml de ácido nítrico PA (65%) e 2 mL de ácido fluorídrico PA (48%). Os extratos foram mantidos em repouso por 12 h, em temperatura ambiente e, logo após, levados ao micro-ondas – modelo Mars X-press/CEM (Figura 3-20) – por 40 min (15 min em aquecimento e 25 min em isoterma), à temperatura de 175 °C e potência de 1600 W – conforme as recomendações de Filgueiras *et al.* (2000). Após resfriamento de 30 min, 12 mL de H₃BO₃ foram adicionados para neutralização do HF e os tubos foram levados novamente ao micro-ondas por 25 min (15 min em aquecimento e 10 min em isoterma), a 170 °C. Depois de um novo resfriamento de 30 min, o extrato final foi filtrado, em filtro de papel Whatman 40, e aferido a um volume final de 30 mL, com HNO₃ 0,5 N em balão volumétrico. Os macronutrientes (Ca, K, Mg, Na e P) e os micronutrientes (Cu, Mn, Zn, Al e Fe) foram determinados posteriormente, no equipamento IPC-OES, Varian-720ES.



Figura 3-20 - Microondas modelo Mars X-press / CEM.

A concentração elementar e razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram determinadas em espectrômetro de massa isotópica, Thermo Delta V Advantage, acoplado ao Analisador Elementar Flash 2000, Organic elemental analyzer - Thermo Scientific (Figura 3-21). Os compostos orgânicos, oxidados

na presença de oxigênio ultrapuro e de catalisador, foram transformados em CO₂, N₂ e H₂O. Esses gases são separados em linha, por cromatografia, antes da análise elementar e isotópica, que também se processa em linha. Para a determinação elementar, os valores são expressos em percentual. O nível de reprodutibilidade analítica dentro da mesma amostra consistiu em acima de 95%. O limite de detecção para C e N foram 0,05% e 0,02%, respectivamente. Os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ são obtidos, a princípio, relativamente a padrões de trabalho. Depois, são expressos em relação ao carbonato da formação *Pee Dee* (Belemnite) para $\delta^{13}\text{C}$ e referente ao N₂ atmosférico para $\delta^{15}\text{N}$. A exatidão do método obtida correspondeu a: acima de 95%, sendo testada com amostras certificadas de *wheat flour Standard* e *low organic content soil* da Elemental Microanalysis. A precisão da análise foi de 0,1‰ (CAMARGO *et al.*, 2009).



Figura 3-21 – Espectrômetro de massa isotópica acoplado ao analisador elementar.

3.2.4 Avaliação da hidratação em pastas

Ensaio de calorimetria isotérmica e de retração química foram utilizados para caracterizar a hidratação de pastas cimentícias com as diferentes amostras de CBCA nas idades iniciais. Para determinação dos teores de substituição de cimento por cinza utilizados na pesquisa, foi levado em conta o equivalente alcalino do material cimentício com limite máximo de 0,6%, proposto pela Equação (3.4). Assim, as pastas foram preparadas com teores de 10% e 20% de

substituição por CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3. Confeccionou-se também uma pasta de referência sem a presença de cinza.

$$Na_2O + 0,658 K_2O \leq 0,6 \quad (3.4)$$

A relação água-material cimentício consistiu em 0,40, seguindo as recomendações da ASTM C1608-17 (2017), que define o ensaio de retração química de pastas de cimento hidráulico. Em todas as pastas foi empregado superplastificante com teor de 0,03% em relação ao material cimentício. Esse teor foi o suficiente para o manuseio adequado de pastas durante a mistura e para inserção em recipientes utilizados nos ensaios de calorimetria isotérmica e retração química.

Para a confecção das pastas, preparou-se uma mistura manual dos constituintes nos primeiros 30 s. Em seguida, procederam-se mais 30 s de mistura, realizada por um misturador manual elétrico em baixa rotação. Por fim, houve um minuto de mistura em alta rotação.

A nomenclatura utilizada para pastas com substituição dos ensaios de retração química e calorimetria isotérmica foi P-CBCA-X-Y, em que X é referente ao tipo de CBCA (1, 2 ou 3) e Y ao teor de substituição (10% ou 20%). A pasta de referência foi nomeada como P-REF.

3.2.4.1. Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado em um calorímetro, modelo I-Cal 2000 HPC, Calmetrix (Figura 3-22), do Nexmat (LECIV/UENF). Esse ensaio possibilitou a caracterização dos estágios iniciais de hidratação das pastas. Os ensaios ocorreram em duplicata, a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$. Aproximadamente, 50 g de pasta foram adicionados nos recipientes acoplados aos dois canais do calorímetro. Em seguida, a análise foi feita por 72 h. Ao final desse período, foi possível extrair os dados para a construção das curvas de taxa de evolução de calor e de calor acumulado, ambos em função do tempo para uma dada massa de cimento.



Figura 3-22 – Calorímetro I-Cal 200 HPC da Calmetrix para ensaio de calorimetria isotérmica.

3.2.4.2. Retração química

O ensaio de retração química foi realizado a partir de quatro amostras para cada pasta, em um banho termostático (SL-152/10 da SOLAB), a 25 °C, conforme a ASTM C1608-17 (2017). Cada amostra foi composta por uma camada de, aproximadamente, 7 g de pasta, em um frasco de vidro de 25 ml. Em seguida, os frascos foram completamente preenchidos com água deionizada. Após, cada um deles foi vedado com uma borracha de silicone acoplada a uma pipeta, graduada em 1 mL, através de um orifício central – como mostra a Figura 3-23. Algumas gotas de óleo de parafina foram inseridas na pipeta para que a água não evaporasse e facilitasse a leitura do volume. A mudança de volume da água foi monitorada a partir de duas horas após a mistura das pastas por fotografias digitais, que foram realizadas a cada 30 min até que se completasse 7 dias de ensaio.

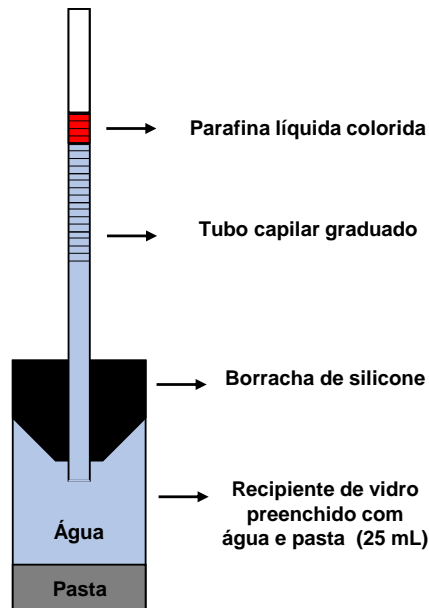


Figura 3-23 - Corte esquemático do recipiente com pasta e tubo capilar contendo água e parafina líquida colorida para determinação da retração química.

3.2.5. Avaliação da resistência à compressão (índice de desempenho) e da durabilidade frente ao ataque ácido em argamassas

Além da avaliação em ensaio de condutividade elétrica (item 3.2.2.5), a atividade pozolânica das cinzas foi investigada conforme as recomendações da NBR 5752 (2014). Logo, uma argamassa de referência e outras três foram produzidas, sendo as últimas com 25% de substituição de cimento por cada uma das cinzas (CBCA-1, CBCA-2 ou CBCA-3). Para a confecção das argamassas, foram utilizadas relações areia-material cimentício e água-material cimentício de 3,0 e 0,48, respectivamente. Assim, o material cimentício foi misturado e homogeneizado, previamente, em recipiente fechado.

O teor do aditivo superplastificante usado foi de 0,018% para confecção das argamassas com CBCA, o que garantiu espalhamentos próximos de 190 mm \pm 10 mm para todas as argamassas em relação à de referência. Cabe ressaltar que o aditivo superplastificante foi utilizado apenas nas argamassas com aditivo mineral a fim de manter os índices de consistência próximos ao da argamassa de referência. Por fim, a argamassa de referência foi denominada A-

REF, enquanto as demais foram denominadas A-CBCA-X, em que X é relativo ao tipo de cinza (1, 2 ou 3).

Para cada mistura, moldaram-se 3 corpos de prova cúbicos (aresta igual a 50 mm), mantidos em cura por imersão em água saturada de cal. Os corpos de prova foram rompidos aos 28 dias, em máquina Shimadzu UH-F500kNI. O índice de desempenho da pozolana com o cimento Portland foi calculado conforme a Equação (3.5). Segundo a NBR 12653 (2015) um dos critérios para que o material seja classificado como pozolânico é que o índice de desempenho seja igual ou superior a 90 %.

$$I_{cimento} = \frac{f_{CB}}{f_{CA}} \times 100 \quad (3.5)$$

Sendo:

I - índice de desempenho da pozolana com o cimento Portland, aos 28 dias, expresso em %;

f_{CB} - resistência média, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com cimento e 25% de material pozolânico, expressa em MPa;

f_{CA} - resistência média, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados apenas com o cimento, expressa em MPa.

As mesmas argamassas produzidas para determinar o índice de desempenho também foram utilizadas para avaliar a durabilidade frente ao ataque ácido. Dessa forma, foram moldados corpos de prova cilíndricos com 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, decorrente da pouca disponibilidade de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 para este ensaio. Após 28 dias de cura, os corpos de prova foram secados a 50 °C, até a constância de massa (7 dias) e, em seguida, colocados em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 1%, por 56 dias, a uma temperatura constante de 25 °C ± 1 °C. A Figura 3-24 mostra os corpos de prova imersos em solução ácida, em um recipiente fechado. Com o intuito de manter o pH da solução entre 1 e 2, característico de esgotos sanitários (DIERCKS *et al.*, 1991), o pH foi monitorado diariamente, com pHmetro portátil Kasvi (modelo K39-

0014PA, precisão $\pm 0,1$), e a solução foi trocada sempre que o pH ultrapassava 2. As variações de massa das amostras foram obtidas baseando-se na Equação (3.6), proposta pela ASTM C267-01 (2012).



Figura 3-24 – Início do ataque ácido.

$$\text{Variação de massa (\%)} = \frac{Ma - Mc}{Mc} \times 100 \quad (3.6)$$

Sendo:

Mc = massa condicionada após 28 dias de cura dos corpos de prova, na condição saturado superfície seca;

Ma = massa do corpo de prova após imersão em solução ácida, na condição saturado superfície seca.

A absorção de água das amostras foi observada conforme as diretrizes da NBR 9778 (2009), antes e após os 56 dias de ataque ácido. Após a cura por 28 dias, os corpos de prova foram mantidos em estufa, a 50 °C, por 7 dias (tempo necessário para alcançar a constância de massa) para pesagem. O mesmo procedimento de secagem em estufa foi realizado após o ataque ácido. Dessa maneira, foi possível determinar a absorção das amostras antes e depois do ataque ácido, a partir da Equação (3.7).

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.7)$$

Sendo:

M_{sat} - massa do corpo de prova na condição saturado superfície seca;

M_s - massa do corpo de prova na condição seca.

CAPÍTULO 4- Resultados e discussões

4.1. Caracterização do vinhoto *in natura* e após a lixiviação

A Tabela 4-1 apresenta os resultados de composição elementar do vinhoto obtida com ensaio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O vinhoto *in natura* apresentou composição química próxima àquele caracterizado por Robertiello (1982) em sua condição seca, cuja coleta foi feita diretamente das torres de destilação.

Tabela 4-1 - Concentração elementar do vinhoto *in natura* e após a lixiviação.

Elemento	Vinhoto <i>in natura</i> (mg/g)	Vinhoto pós-lixiviação (mg/g)	Variação (%)
K	39,875	155,890	290,9
S	29,927	43,635	45,8
Ca	27,619	47,858	73,3
P	3,505	6,160	75,8
Mg	1,853	39,450	2029,4
Al	1,102	0,958	-13,1
Fe	0,785	1,724	119,6
Mn	0,242	0,229	-5,3
Zn	0,118	0,080	-32,2
Cu	0,012	0,004	-62,9

Tabela 4-2 - Composição elementar de C e N.

Elemento	Vinhoto <i>in natura</i> (%)	Vinhoto pós-lixiviação (%)
C	33,7	21,3
N	1,7	0,5

O vinhoto *in natura* apresentou, no que concerne à sua concentração elementar, características daquele oriundo da produção do etanol (ROBERTIELLO, 1982; DOS SANTOS *et al.*, 2013; HOARAU *et al.*, 2018). Neste contexto, pode-se observar o pH 4,0 na substância *in natura*, de modo a ser plausível considerá-la como um ácido fraco.

Sendo assim, a aplicação deste vinhoto como fertilizante é possível, porém limitada, uma vez que o seu baixo pH pode ser extremamente danoso ao meio aquático, subterrâneo ou superficial, se utilizado como adubo de maneira não controlada no decorrer das safras (BOTELHO *et al.*, 2012).

O vinhoto caracterizado por Robertiello (1982) apresentou concentrações de carbono (36,06%), nitrogênio (1,86%), potássio (9,02%), cálcio (3,18%), magnésio (0,71%) e ferro (0,09%) um pouco superiores ao encontrado para o vinhoto *in natura* (Tabela 4-1 e Tabela 4-2). No entanto, essa diferença é resultante da localidade na qual cada substância foi originada, além das diferentes técnicas empregadas para o processamento da cana-de-açúcar (ROBERTIELLO, 1982).

Após ser utilizado como agente de lixiviação da CBCA-S, o vinhoto apresentou alterações nas concentrações de sua composição elementar (Tabela 4-1). O procedimento de lixiviação elevou o pH do vinhoto para 7, promovendo um aumento nas concentrações dos macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Fe, Mn e Zn), que são essenciais para o cultivo de cana-de-açúcar (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Botelho *et al.* (2012) puderam constatar que um vinhoto neutralizado em meio aquoso apresentou baixa toxicidade para peixes e crustáceos, quando comparado com a sua forma original. De maneira análoga, após o procedimento de lixiviação da CBCA-S, ele demonstrou ser uma alternativa de baixo impacto a ambientes aquáticos. Além disso, quando foi diluído durante o processo de filtragem da CBCA, notou-se redução da concentração de metais pesados (Zn e Cu), o que permitiu o entendimento de que a aplicação de vinhoto neutralizado no cultivo de cana-de-açúcar pode promover aumento na produtividade sem os típicos impactos negativos ao meio ambiente, decorrentes dessa prática de fertirrigação (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013, DOS SANTOS *et al.*, 2013, HOARAU *et al.*, 2018).

O procedimento de lixiviação da CBCA-S promoveu quedas na concentração de carbono e na perda ao fogo, conforme se pode conferir na Tabela 4-2 e na Tabela 4-3, respectivamente. Assim, o vinhoto pode ser menos danoso a águas superficiais e subterrâneas (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013; WAAL *et al.*, 2009).

O vinhoto *in natura* apresentou relação C/N de 20,2, mostrando-se próximo aos valores de 19,4 e 22,4 – apresentados por Robertiello (1982) e Gomes *et al.* (2018), respectivamente. Por outro lado, o vinhoto pós lixiviação apresentou redução nas concentrações de carbono e nitrogênio, o que alterou de maneira expressiva essa relação (40,96), cujo aumento evita a mineralização excessiva das formas imobilizadas de nitrogênio no solo (SOUZA *et al.*, 2015).

Neste contexto, a salinização do solo, decorrente da utilização do vinhoto ao longo dos anos, poderia ser minorada. Cabe ressaltar, no entanto, que se mostram necessários estudos mais aprofundados sobre as características desta solução em laboratório e aplicações em escala real.

Tabela 4-3 - Composição em óxidos do vinhoto antes e após o procedimento de lixiviação.

Óxido	Composição (%)	
	Vinhoto pré-lixiviação	Vinhoto pós-lixiviação
K ₂ O	13,76	14,98
CaO	7,10	8,96
Cl	3,55	3,97
SO ₃	2,73	4,36
SiO ₂	0,95	1,30
P ₂ O ₅	0,24	-
Fe ₂ O ₃	0,18	0,33
ZnO	0,03	0,03
Perda ao fogo	71,46	66,06

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

4.2.1. Composição química e perda ao fogo

A Tabela 4-4 apresenta a composição química em óxidos e os valores de perda ao fogo das amostras de CBCA *in natura* e de CBCA-S. O resultado do

ensaio de perda ao fogo de 23,7%, verificada para a CBCA *in natura*, foi superior ao recomendado pela NBR 12653 (2015) para pozolanas (6%).

Sendo assim, a presença de matéria orgânica na CBCA *in natura* foi elevada, o que revelou a necessidade de uma calcinação corretiva, como a que foi adotada por Souza *et al.* (2014), Cordeiro *et al.* (2018) e Cordeiro *et al.* (2019). A CBCA *in natura* apresentou baixo teor de sílica e elevada perda ao fogo quando comparada às cinzas pozolânicas – como as apresentadas por Cordeiro *et al.* (2008), Cordeiro *et al.* (2017) e Rodier *et al.* (2017).

Tabela 4-4 - Composição de óxidos e valores de perda ao fogo (em %) das cinzas do bagaço.

Óxido	CBCA <i>in natura</i>	CBCA-S	CBCA-1	CBCA-2	CBCA-3
SiO ₂	54,5	3,2	60,5	61,6	75,4
Al ₂ O ₃	6,2	1,8	12,9	13,8	6,7
CaO	5,5	1,5	6,5	6,0	3,5
K ₂ O	4,5	1,3	6,6	4,0	1,5
Fe ₂ O ₃	2,5	0,4	4,3	4,7	4,2
SO ₃	2,4	0,9	3,2	3,8	4,2
TiO ₂	0,6	0,1	1,0	1,0	1,2
MnO	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
P ₂ O ₅	-	0,3	1,9	2,2	1,4
ZnO	-	-	-	0,1	-
Perda ao fogo	23,7	90,3	2,8	2,8	1,7

A CBCA-S apresentou um valor de 90,3% de perda ao fogo (Tabela 4-4), indicando que este material possui alto teor de matéria orgânica. Cabe ressaltar que a perda ao fogo da CBCA-S foi próxima ao valor de 91,4% apresentado por Andreão (2018) para uma cinza do bagaço de cana sobrenadante.

Dessa maneira, a queima autógena deste material em forno rudimentar demonstrou que a CBCA-S pôde atingir um patamar de queima acima daquela controlada em forno mufla ao alcançar a temperatura máxima de 680 °C. Além disso, a eficácia da queima autógena garantiu um menor tempo de residência (15 min) a elevadas temperaturas (600 °C) na queima controlada (mufla), quando comparada a trabalhos realizados por Cordeiro *et al.* (2009a), Andreão *et al.* (2019) e Rodier *et al.* (2019).

A Tabela 4-4 também apresenta a composição em óxidos das amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3. Ao comparar a composição química destas com a CBCA-S foi possível constatar a eficiência da queima na redução da perda ao fogo e aumento na concentração dos demais óxidos, em especial o SiO_2 . Apesar de apresentar quantidades de álcalis disponíveis superiores a 1,5%, a CBCA-1 cumpriu as demais exigências químicas estabelecidas pela NBR 12653 (2015), como pode ser conferido na Tabela 2-1. Sendo assim, a CBCA-1 apresentou concentração elevada de K_2O , que foi o fator limitante para teores acima de 20% em massa do cimento pela CBCA para a confecção de pastas referentes aos estudos de hidratação.

A presença de potássio pode afetar de maneira negativa a matriz cimentícia devido à expansão decorrente da reação álcali-sílica em concretos e argamassas (NEVILLE e BROOKS, 2010). A presença de potássio também pode alterar a hidratação do cimento, promovendo ganho de resistência nas primeiras idades e perda em idades mais avançadas (28 dias), como explica Taylor (1997).

A Tabela 4-5 mostra os valores de equivalente alcalino do cimento com teores de 10 e 20% de cinza. É possível constatar que a substituição de cimento por CBCA-1 apresentou equivalente alcalino ligeiramente superior a 0,6%, estabelecido por Neville e Brooks (2010), independente do teor de substituição utilizado (10 e 20%). Entretanto, alguns autores têm mostrado que cinzas do bagaço de cana com elevados teores de K_2O têm se apresentado como um aditivo mineral adequado ao cimento (CORDEIRO *et al.*, 2009a; ROSSIGNOLO *et al.*, 2018; RODIER *et al.*, 2019).

Além disso, Mehta e Monteiro (2006) afirmaram que valores de equivalente alcalino, expressos em Na_2O , podem variar de 0,3 a 1,5%. Cabe ressaltar que a CBCA-1 apresentou perda ao fogo, SiO_2 , K_2O e SO_3 próximos ao de Andreão *et al.* (2019) para uma cinza do bagaço sobrenadante com concentrações de 4,4, 60, 6,9 e 5,0%, respectivamente.

Tabela 4-5 - Equivalente alcalino expresso em Na₂O.

Material cimentício	Na ₂ O + 0,658 K ₂ O	
	10% / 90%*	20% / 80%*
CBCA-1 e cimento	0,8	1,3
CBCA-2 e cimento	0,7	0,9
CBCA-3 e cimento	0,5	0,6

*Proporção CBCA / cimento (em massa).

A partir da composição em óxidos da CBCA-2, que está indicada na Tabela 4-4, foi possível notar um ligeiro incremento nas concentrações de SiO₂ e Al₂O₃ dessa cinza em relação à CBCA-1. Pela comparação da composição em óxidos da CBCA-2 (Tabela 4-4) com a do vinhoto (Tabela 4-1 e Tabela 4-3), pode-se afirmar que o procedimento de lixiviação com ele removeu K₂O da CBCA-S e incorporou Al₂O₃. Embora tenha ocorrido uma redução nas concentrações de óxido de potássio, a CBCA-2 apresentou uma concentração de 4,0% de K₂O, superior ao limite de 1,5% recomendado pela NBR 12653 (2015). A composição química da CBCA-2, porém, cumpre com os demais requisitos químicos sugeridos por esta norma, apresentados na Tabela 2-1.

A concentração elevada de SiO₂ para a CBCA-3 foi promovida pela lixiviação de óxidos metálicos em solução de ácido cítrico, em especial o K₂O, Al₂O₃ e CaO. A CBCA-3 apresentou composição química e resultados de ensaio de perda ao fogo conforme os padrões estabelecidos pela NBR 12653 (2015), como mostra a Tabela 2-1 – isso comprovou a eficácia da produção de uma solução ácida com ácido cítrico, a partir do balanceamento químico, com a composição em óxidos da CBCA-S.

A partir da composição química da CBCA-3, foi possível afirmar que a lixiviação em ácido cítrico não se mostrou suficiente para remover o SO₃. A concentração de SO₃ (4,2%) para a CBCA-3, no entanto, foi inferior ao limite estabelecido de 5% pela NBR 12653 (2015). O SO₃ não reage com o ácido cítrico tal qual com um ácido mais forte, como o HCl – isso fica claro ao comparar os resultados da CBCA-3 com aqueles obtidos para as cinzas do capim elefante (CORDEIRO e SALES, 2015) e da palha da cana de açúcar (CORDEIRO *et al.*,

2017). Nestes trabalhos houve redução na concentração de SO_3 com a lixiviação em HCl.

Ao comparar as composições químicas das amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3, foi possível notar que a última apresenta uma quantidade de SO_3 próxima ao limite recomendado pela NBR 12653 (2015). A presença de SO_3 na composição das cinzas pode promover efeito retardador nas reações de hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

A partir da composição química de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3, pôde-se perceber um aumento na concentração de SiO_2 em decorrência da lixiviação dos demais óxidos, como relatado por demais autores (KRISHNARAO *et al.*, 2001; FENG *et al.*, 2004; VAYGHAN, *et al.*, 2013; CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2017). Cabe ressaltar que a CBCA-3 apresentou menor resultado de perda ao fogo dentre as três cinzas, o que indicou que a remoção mais intensificada dos óxidos alcalinos pode ter promovido uma melhora na eficácia da queima (VAYGHAN *et al.*, 2013).

4.2.2. Distribuição do tamanho de partículas e massa específica

A Figura 4-1 apresenta a distribuição granulométrica das amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em comparação com o cimento usado na pesquisa. Conforme a Tabela 4-6, todas as cinzas apresentaram tamanhos característicos D_{10} , D_{50} e D_{90} próximos aos observados para o cimento. Uma vez que as três amostras foram de mesma origem e submetidas à condição de moagem equivalente, as distribuições granulométricas foram próximas. A padronização do tamanho de partículas foi necessária para minimizar as diferenças físicas (CORDEIRO *et al.*, 2008) que têm relação direta com o tamanho de partícula do material (CORDEIRO *et al.*, 2009b).

Além do mais, a CBCA-3 (Tabela 4-6) apresentou D_{90} inferior às CBCA-1 e CBCA-2, exibindo-se como similar ao cimento. A mudança de composição química certamente exerceu influência na resistência das partículas, como foi observado em pesquisas anteriores (RIBAS *et al.*, 2014; CORDEIRO *et al.*, 2016; ANDREÃO *et al.*, 2019). Em contrapartida, como mostra a Tabela 4-6, as cinzas apresentaram um tamanho médio de partículas D_{50} em torno de 10 μm , que é

adequado para a produção de CBCA pozolânica segundo relatado em estudos realizados acerca deste material (CORDEIRO e KURTIS, 2017; CORDEIRO *et al.*, 2018; CORDEIRO *et al.*, 2019).

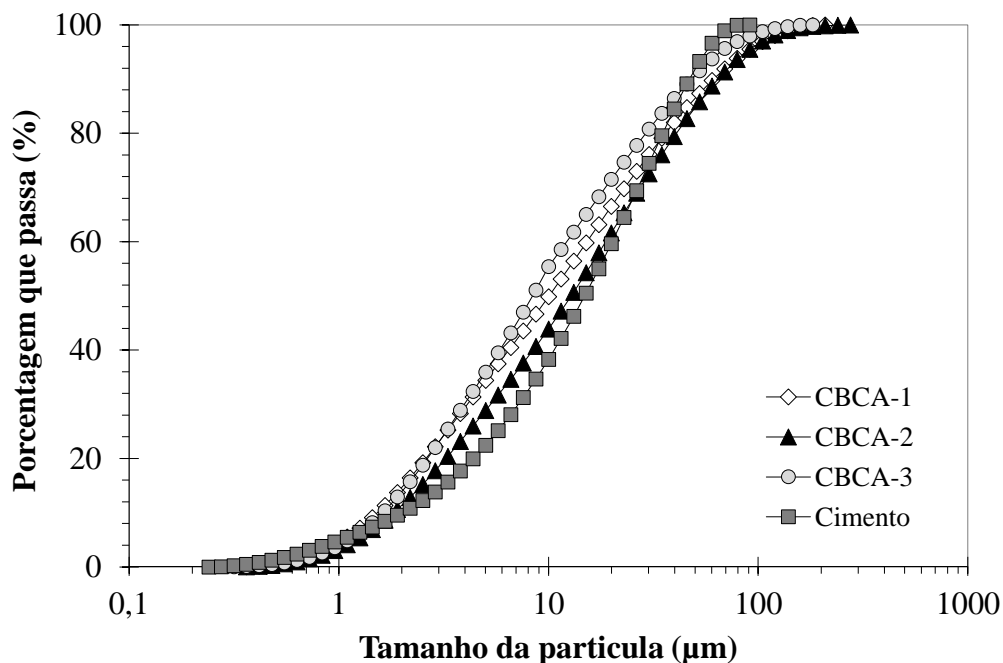


Figura 4-1 - Distribuição do tamanho de partículas das CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e cimento.

Tabela 4-6 - Tamanhos característicos das amostras de CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e cimento.

Amostra	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
CBCA-1	1,5	10,1	61,3
CBCA-2	1,8	12,8	64,6
CBCA-3	1,6	8,4	48,3
Cimento	2,0	14,9	47,1

Os valores de massa específica das amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 são apresentados na Tabela 4-7. Foi possível observar uma redução de massa específica promovida pelos dois tratamentos distintos de lixiviação aquecida. A CBCA-1 apresentou massa específica igual a 2,61 g/cm³, que é um valor típico para amostras com predominância de sílica em sua composição. Valores similares foram observados por Barbosa (2018). No entanto as CBCA-2 e CBCA-

3 apresentaram massa específica pouco inferiores a CBCA-1 certamente pelo maior teor de amorfo (CORDEIRO *et al.*, 2018).

Tabela 4-7 - Massa específica das cinzas.

Adição mineral	Massa específica (g/cm ³)	D.P.
CBCA-1	2,61	0,01
CBCA-2	2,45	0,04
CBCA-3	2,50	0,03

4.2.3. Estrutura de poros e superfície específica BET

A Figura 4-2 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3. A análise das curvas apresentadas nela, seguindo as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), possibilitou a classificação das três cinzas como materiais do tipo II, com pouca porosidade, com uma região de mesoporos (2 – 50 nm) sem tamanho preferencial e uma fração mínima de microporos, menor que 2 nm (THOMMES *et al.*, 2015). As isotermas indicaram maior adsorção de nitrogênio para as amostras lixiviadas, o que indicou maior área superficial para estes materiais. Os volumes de poros das cinzas, que são principalmente definidos pela quantidade de mesoporos (2 – 50 nm) e macroporos (superior a 50 nm), foram similares.

O tipo de histerese também foi o mesmo para as cinzas e pôde ser caracterizado como H3, que é um aspecto de materiais com poros interconectados com região de mesoporos pouco definida (THOMMES *et al.*, 2015; VIEIRA *et al.*, 2020). Cabe destacar que as cinzas estudadas nesse trabalho têm características similares às da casca de arroz (cinza de biomassa) investigadas por Vieira *et al.* (2020).

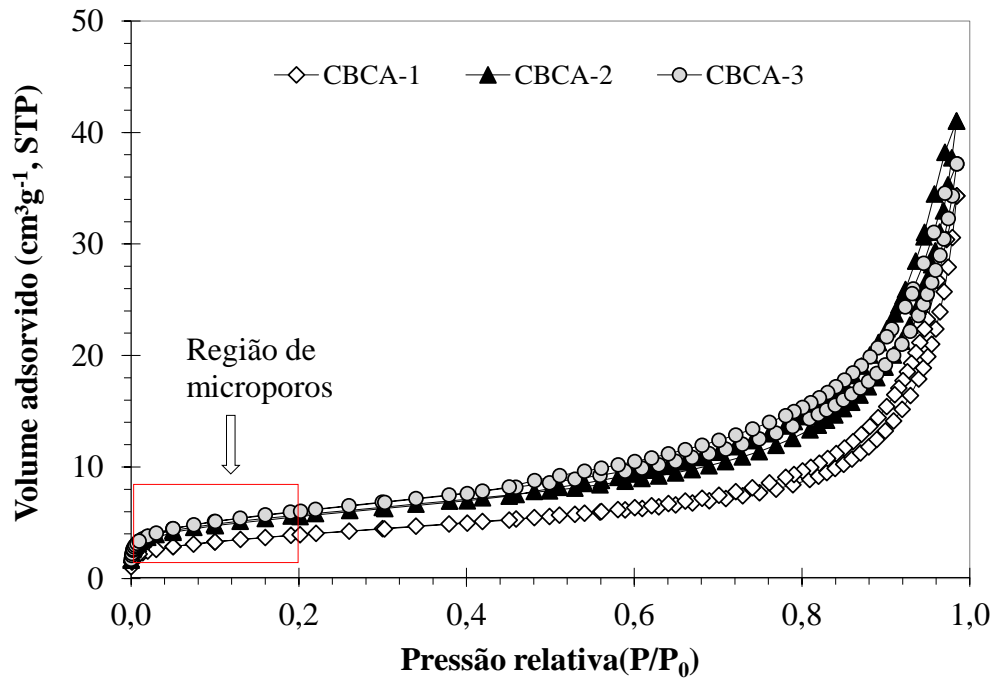


Figura 4-2 - Isothermas de nitrogênio adsorvido para as amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.

Os valores de superfície específica BET e volume de poros das cinzas estão dispostos na Tabela 4-8. Observou-se que os procedimentos de lixiviação promoveram um incremento da superfície específica em decorrência da remoção do potássio. Entretanto, não houve alteração significativa no volume de poros, o que se mostrou aparentemente contraditório em uma primeira análise. Zhan *et al.* (2019), contudo, evidenciaram que amostras de carbono com potássio em sua composição apresentaram superfícies específicas BET inferiores a amostras sem potássio, principalmente a superfície específica associada aos microporos. Sendo assim, os autores concluíram que essa substância se aloja nos microporos e os bloqueia.

A variação na quantidade de microporos acessíveis de um mesmo material produz significativas mudanças na superfície específica. As isotermas (Figura 4-2) na região de microporos apresentaram maiores adsorções de nitrogênio para as CBCA-2 e as CBCA-3. Foi possível notar que a lixiviação aquecida possibilitou aumento da superfície disponível para as reações pozolânicas de CBCA-2 e CBCA-3 em decorrência da remoção de potássio, como apresentado por Cordeiro e Sales (2015) em um estudo sobre cinza do capim elefante produzida com lixiviação.

Tabela 4-8 - Superfície específica BET e volume de poros das amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.

Amostra	Superfície específica BET (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
CBCA-1	14 ± 2	0,051 ± 0,001
CBCA-2	20 ± 2	0,061 ± 0,001
CBCA-3	21 ± 2	0,055 ± 0,001

4.2.4. Análise mineralógica e fração solúvel

A Figura 4-3 apresenta os resultados de difratometria de raios X para as amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3. Os picos revelaram com clareza a presença de quartzo, que foi oriundo da colheita da cana de açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2009a) em todas as amostras, e do procedimento de limpeza da caldeira, com lançamento de areia. Um halo de amorfismo foi observado em todas as

amostras, entre ângulos 2θ de 20° e 30° , que é característico de cinzas pozolânicas (HEWLETT, 2003; HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

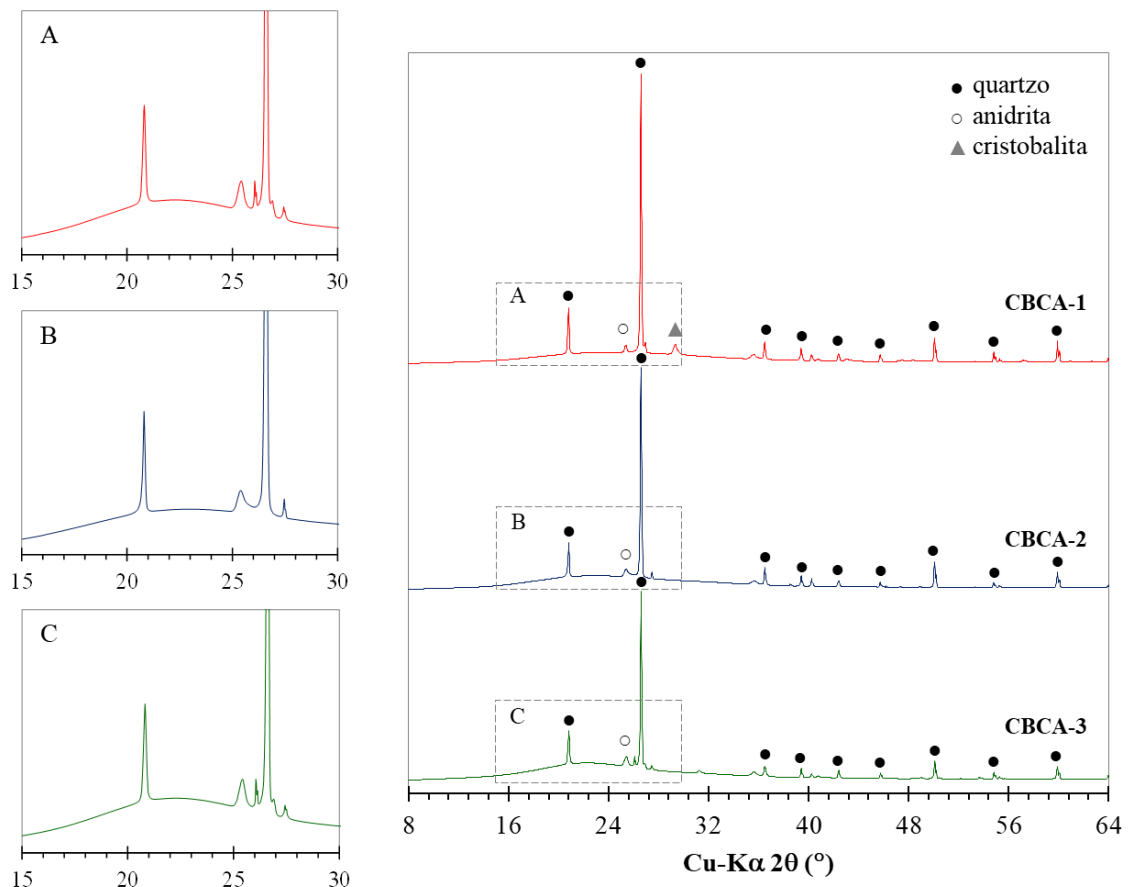


Figura 4-3 - Difractometria de raios X das amostras de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.

A CBCA-1 apresentou um pico referente à cristobalita. O K_2O pode atuar como agente catalisador na cristalização da sílica amorfa em cristobalita, considerando temperaturas acima de $700^\circ C$ (NAKATA *et al.*, 1989; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015). Dessa forma, o maior teor de K_2O na composição da CBCA-1 pode ter ocasionado a formação de cristobalita durante a queima autógena do material.

Embora a temperatura no centro da amostra tenha alcançado uma máxima de 680 °C, maiores temperaturas podem ter sido atingidas em diferentes pontos da queima pela combustão da cinza (CORDEIRO, 2006). Além disso, há um pico referente à presença de anidrita, que também está nas CBCA-2 e CBCA-3, proveniente da utilização de gesso para corrigir o solo no cultivo da cana-de-açúcar (EMBRAPA, 2019).

As amostras CBCA-2 e CBCA-3 não apresentaram cristobalita em sua composição, o que indica a melhora na queima proporcionada pela lixiviação. As estruturas cristalinas apresentadas pelas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 (Figura 4-3) foram características de cinzas pozolânicas do bagaço de cana (CORDEIRO *et al.*, 2009a; CORDEIRO *et al.*, 2009b; ANDREÃO *et al.*, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2019). Cabe ressaltar que a mineralogia foi similar entre as amostras em detrimento da mesma origem.

No que diz respeito à fração solúvel, as amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 apresentaram resultados distintos, apesar de estruturas cristalinas equivalentes, como mostra a Tabela 4-9. A CBCA-1 apresentou o menor resultado de fração solúvel (33%) dentre as cinzas devido à sua baixa superfície específica (CORDEIRO e KURTIS, 2017), valor que foi próximo ao apresentado por Cordeiro *et al.* (2019) para uma cinza do bagaço com granulometria e composição química similares.

A partir da fração solúvel, portanto, é possível confirmar que a CBCA-1 apresenta um menor teor de amorfo dentre as três cinzas. Isso indica que a CBCA-1 pode apresentar características pozolânicas menos pronunciadas que as CBCA-2 e as CBCA-3.

Tabela 4-9 - Fração solúvel das adições minerais.

Amostra	Fração solúvel (%)
CBCA-1	33,0
CBCA-2	36,9
CBCA-3	40,3

A CBCA-2 apresentou uma fração solúvel superior à CBCA-1. O aumento de superfície específica, proporcionado pela lixiviação, corroborou para o aumento da fração solúvel da CBCA-2 (CORDEIRO e KURTIS, 2017), dada a proximidade entre a composição química apresentada por estas cinzas (Tabela 4-4). A CBCA-2 apresentou uma fração solúvel próxima àquela encontrada por Andreão *et al.* (2019) para uma cinza do bagaço de cana de composição química, mineralogia, superfície específica BET (22,6 m²/g) e granulometria similares (*D*₅₀ 11,37 μm).

A CBCA-3 apresentou a maior fração solúvel (40,3%) dentre as três cinzas avaliadas – dessa maneira, teve a maior concentração de amorfo confirmada pela sua fração solúvel (Tabela 4-9), apesar de apresentar estrutura cristalina similar às amostras CBCA-1 e CBCA-2. A lixiviação em ácido cítrico elevou a concentração de SiO₂ ao remover os demais óxidos, que certamente influenciou no aumento da fração solúvel para a CBCA-3. Neste caso, ao comparar as amostras de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3, foi possível notar que a variação da fração solúvel ocorreu de maneira proporcional às características físicas (superfície específica) e químicas (composição de óxidos).

Outro fator interessante que poderia influenciar os resultados de fração solúvel seria a presença de SO₃ na composição das cinzas. A partir da Equação (4.1), é possível observar que o hidróxido de sódio realiza uma reação de dupla troca com o SO₃, formando um sal que se solubiliza facilmente em água. As amostras CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3, no entanto, não apresentaram diferenças entre si superiores a 1% na composição dessa substância. Sendo assim, a presença dela não implicou em diferenças significativas nos resultados obtidos para a fração solúvel.



4.2.5. Atividade Pozolânica

A Figura 4-4 apresenta os resultados dos ensaios de atividade pozolânica das amostras de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 por variação de condutividade

elétrica no decorrer de 20 min. Essas variações foram mais expressivas no primeiro minuto de ensaio, porém a queda de condutividade se manteve durante todo processo, para todas as amostras.

A Tabela 4-10 apresenta a variação de condutividade das cinzas nos primeiros 2 minutos de ensaio e a classificação de cada uma delas, como proposto por Luxán *et al.* (1989). Neste caso, a CBCA-1 se apresentou como não pozolânica, e as CBCA-2 e CBCA-3 apresentaram boa pozolanicidade. Sendo assim, pôde-se concluir que os procedimentos de lixiviação, ao remover os óxidos metálicos e aumentar a superfície específica BET das cinzas, melhorou as suas propriedades pozolânicas, como apresentado em outros estudos relacionados à lixiviação ácida de biomassas para a produção de pozolanas nessas condições (VAYGHAN *et al.*, 2013; CORDEIRO e SALES, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2017; LIMA, 2019).

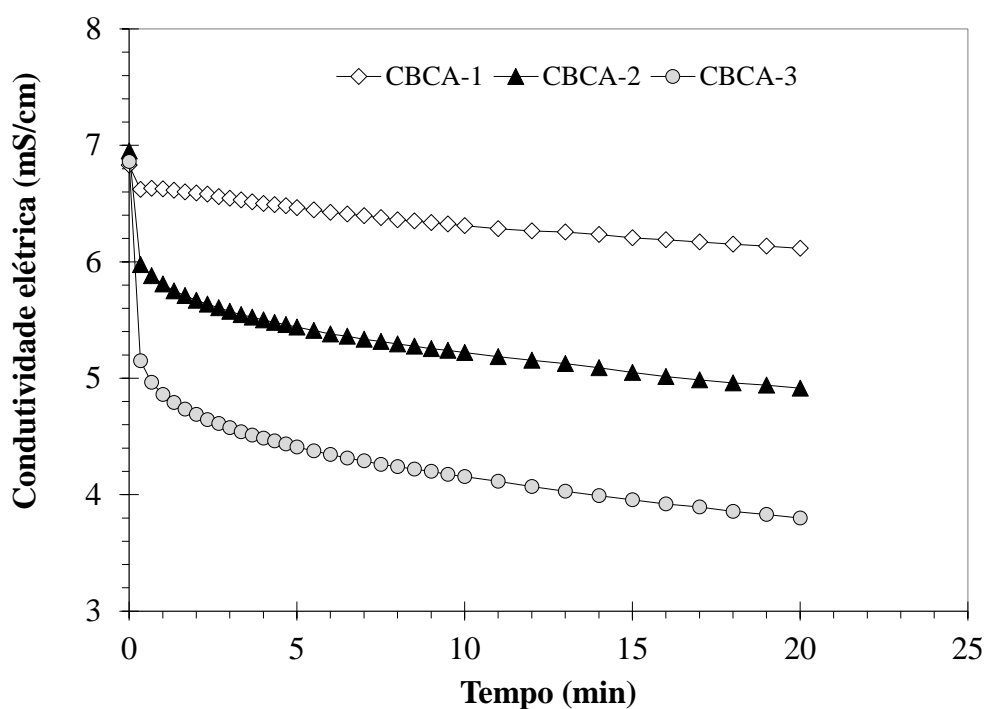


Figura 4-4 - Condutividade elétrica pelo método de Luxán *et al.* (1989).

Tabela 4-10 - Variação de condutividade em solução de cal nos primeiros 2 minutos.

Aditivo mineral	ΔC (mS/cm)	Classificação
CBCA-1	0,2	Não pozolânico
CBCA-2	1,3	Boa pozolanicidade
CBCA-3	2,2	Boa pozolanicidade

A princípio, a solução de hidróxido de cálcio com CBCA-1 não apresentou uma queda de condutividade elevada como a observada para as demais cinzas. O K_2O , em meio aquoso, libera íons K^+ , podendo formar KOH. Dessa forma, mesmo ocorrendo o consumo de hidróxido pela pozolana, a solução se mantém alcalina e os íons K^+ tendem a aumentar a condutividade (RUSSEL, 2000). Sendo assim, mesmo que ocorra a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio, formando compostos insolúveis, a queda na condutividade não estaria sendo representada adequadamente neste ensaio.

A limitação do ensaio de condutividade elétrica proposto por Luxán *et al.* (1989) também foi observada por Lima (2019). Para contornar a presença de contaminação nas cinzas, sobretudo na CBCA-3, uma correção no ensaio de condutividade elétrica foi proposta por Lima (2019), como descrito no item 3.2.2.5.

Resumidamente, o ensaio é feito com a cinza dispersa em água deionizada e o valor de condutividade em hidróxido de cálcio é subtraído do valor de condutividade em água. A Figura 4-5 mostrou que o aumento de condutividade elétrica nessa substância foi maior para as cinzas com maiores concentrações de óxido de potássio. A Tabela 4-11 apresenta a variação de condutividade elétrica em água deionizada nos primeiros 2 min de ensaio.

A CBCA-1, que não recebeu nenhum tratamento por lixiviação, apresentou o maior aumento de condutividade em água deionizada (1,0 mS/cm). A CBCA-2 teve um incremento de condutividade (0,7 mS/cm) inferior ao observado para a CBCA-1. A CBCA-3, por sua vez, apresentou o menor aumento de condutividade em água (0,6 mS/cm). É possível afirmar que a diminuição da variação na condutividade elétrica para CBCA-2, em relação à CBCA-1 (Figura 4-5) ocorreu principalmente devido à diminuição da

concentração de K_2O , que é um comportamento análogo ao apresentado por Lima (2019). Ao comparar a composição de óxidos da CBCA-1 com a CBCA-2 (Tabela 4-4), apenas o K_2O diminuiu de maneira expressiva com a lixiviação realizada em vinhoto.

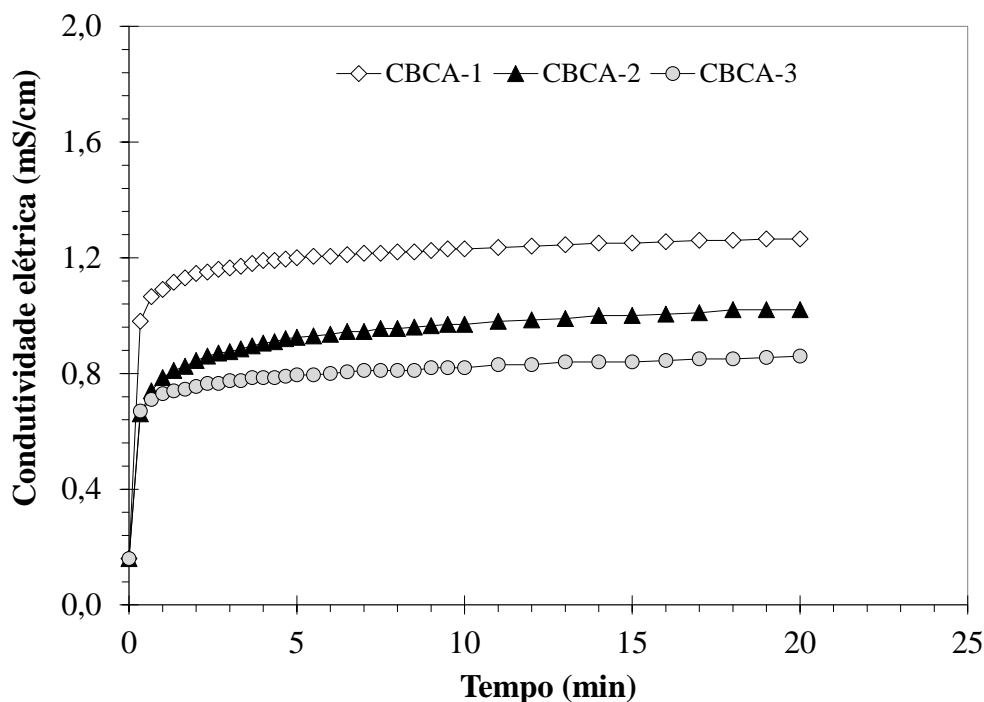


Figura 4-5 – Variação de condutividade elétrica em água deionizada.

Tabela 4-11 - Variação de condutividade elétrica em água deionizada nos primeiros 2 minutos.

Aditivo mineral	ΔC (mS/cm)
CBCA-1	1,0
CBCA-2	0,7
CBCA-3	0,6

A Figura 4-6 e Tabela 4-12 mostram a variação de condutividade elétrica em ambiente alcalino, corrigida a partir dos resultados apresentados na Figura 4-5. Após as correções de condutividade, a CBCA-1 apresentou boa pozolanicidade, com uma queda de condutividade de 1,2 mS/cm nos primeiros dois minutos – período em que também ocorreu o ensaio, no qual se observou

que as CBCA-2 e CBCA-3 apresentaram variações da queda de condutividade de 2,0 e 2,8 mS/cm, respectivamente. Além disso, as cinzas de maior superfície específica BET demonstraram maiores variações de condutividade, como discutido em outros estudos com cinza de biomassas (VAYGHAN *et al.*, 2013; CORDEIRO, 2015; CORDEIRO, *et al.*, 2017; DE LIMA, 2019; VIEIRA *et al.*, 2020). Ficou claro, portanto, o aumento de condutividade devido aos procedimentos de lixiviação, também relatados por Cordeiro *et al.* (2017).

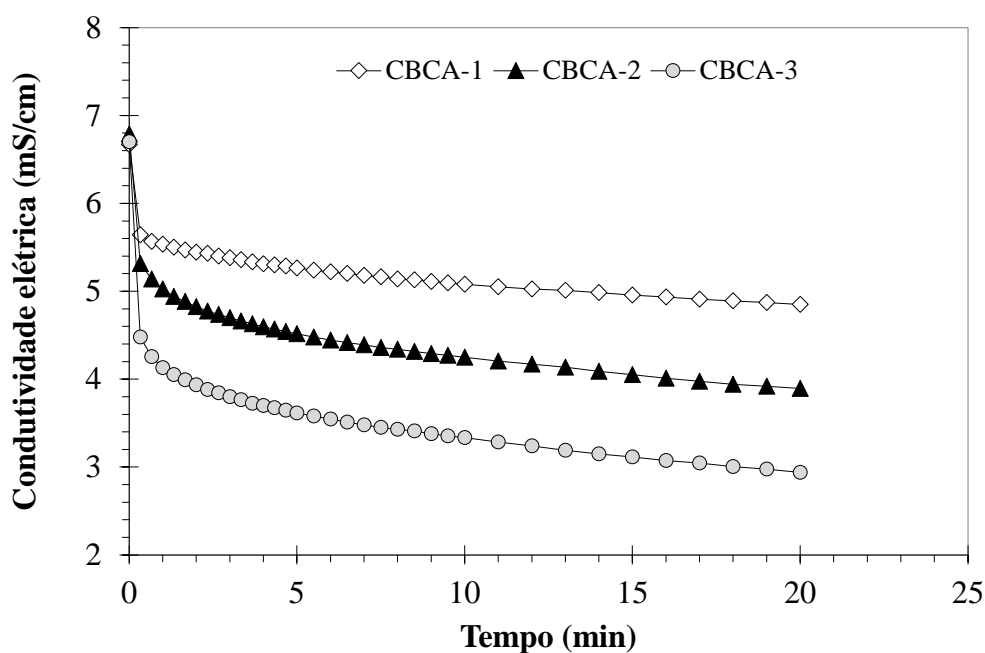


Figura 4-6 – Variação das condutividades elétricas corrigidas das CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3.

Tabela 4-12 - Variação de condutividade elétrica corrigida para os primeiros 2 minutos.

Aditivo mineral	ΔC (mS/cm)	Classificação
CBCA-1	1,2	Boa pozolanicidade
CBCA-2	2,0	Boa pozolanicidade
CBCA-3	2,8	Boa pozolanicidade

No que concerne à atividade pozolânica avaliada por ensaios de resistência à compressão, todas as cinzas apresentaram valores de índice de desempenho superiores a 100% (Tabela 4-13). Neste sentido, observou-se um de 111% na CBCA-1, o que foi um indicativo de sua elevada pozolanicidade.

Ao avaliar o índice de desempenho junto à variação de condutividade corrigida (Figura 4-6), foi permitido afirmar que a CBCA-1 apresentou características pozolânicas. Cabe ressaltar que a CBCA-1, quando comparada com a CBCA-2 e CBCA-3, exibiu menor índice de desempenho devido à sua baixa superfície específica (CORDEIRO *et al.*, 2008) e maior presença de álcalis em sua composição (JAWED e SKALNY, 1978, SMAOUI *et al.*, 2005).

Tabela 4-13 - Índices de desempenho pozolânico das CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 com argamassa de cimento Portland aos 28 dias de cura.

Amostra	ID (%)	f_c (MPa)	DP (%)
A-REF*	-	41,2	0,6
CBCA-1	111	45,7	0,7
CBCA-2	128	52,8	0,9
CBCA-3	124	50,9	0,2

DP = Desvio padrão.

A CBCA-2 apresentou o maior índice de desempenho dentre as três cinzas e contou com elevada superfície específica, que promoveu melhorias na hidratação do cimento – decorrente do efeito de nucleação e ocorrência de reações pozolânicas (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Além disso, devido à elevada presença de Al_2O_3 em sua composição, o resultado de índice de desempenho em conjunto aos estudos de hidratação em pastas, discutidos adiante (item 4.3.), indicam a formação de C-A-S-H (LOTHENBACH *et al.*, 2011), o que tornaria a estrutura da argamassa com CBCA-2 mais resistente. O Al promove a ligação entre cadeias de silicato formando uma cadeia mais alongada (LOTHENBACH *et al.*, 2011). De forma análoga, Cordeiro e Sales (2015) mostraram, em seus estudos, a formação de C-S-H e fases aluminato oriundo do consumo de hidróxido de cálcio por uma cinza do capim elefante com elevados teores SiO_2 e Al_2O_3 .

A CBCA-3 apresentou composição com baixo teor de óxidos metálicos e menor perda ao fogo em comparação às demais adições minerais. Boa parte de seu SiO_2 se mostrou na forma cristalina, o quartzo (Figura 4-3A e Tabela 4-9). O procedimento de lixiviação, porém, ao elevar a superfície específica da CBCA-3,

tornou o SiO₂ amorfo de sua composição mais disponível para reagir (CORDEIRO *et al.*, 2008). Esse aumento de reações pozolânicas, atreladas aos efeitos fíler e de nucleação, promoveu um ganho considerável de resistência para a argamassa com CBCA-3 (CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Dessa maneira, todas as cinzas apresentaram índice de desempenho superior a 90%, que é o mínimo proposto pela NBR 12653 (2015) para classificá-las como materiais pozolânicos. Além disso, foi possível concluir que as condições de queima controlada (600 °C) e moagem (D_{50} em torno de 10 µm) se mostraram adequadas, sendo possível produzir cinzas de biomassa com elevado índice de desempenho, de acordo com as proposições de Cordeiro e Sales (2016) para uma cinza do capim elefante calcinada a 600 °C, possuindo granulometria similar que obteve um resultado de desempenho de 108%.

4.3. Estudos de hidratação em pastas

Os resultados de calorimetria isotérmica e de retração química para pastas com substituição parcial do cimento por CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e pasta de referência estão apresentados nos subitens a seguir. As grandezas retratadas (fluxo de calor, calor acumulado e retração química) foram calculadas em relação à massa de cimento nas diferentes pastas.

4.3.1. Calorimetria isotérmica

Os gráficos (Figura 4-7, Figura 4-8 e Figura 4-9) mostram os resultados de fluxo de calor obtidos por calorimetria isotérmica para todas as pastas produzidas, que apresentaram comportamento típico de pastas cimentícias (TAYLOR, 1997). De maneira geral, o primeiro pico, relacionado ao período de pré-indução, representa o calor da dissolução de aluminatos e sulfatos. Essa liberação de calor inicial cessa rapidamente devido à diminuição da solubilidade das primeiras substâncias mencionadas na presença do íon sulfato (MEHTA e MONTEIRO, 2006).

Dessa forma, o comportamento das pastas nesse período de pré-indução não foi avaliado neste trabalho, uma vez que a mistura delas ocorreu fora do

calorímetro. Em seguida, a partir da P-REF, pôde-se observar que o período de indução ocorreu após o primeiro pico, com fim nas primeiras horas de hidratação (2:13), como apresentado na Tabela 4-14. Nesta etapa da hidratação, também conhecida como período de dormência, as reações reduziram consideravelmente, confirmadas pelo declínio no fluxo de calor (ODLER, 1998).

Após o período de indução, deu-se início ao período de aceleração, governado principalmente pela hidratação do C_3S , com início da hidratação do C_2S , formação de C-S-H e hidróxido de cálcio (ODLER, 1998). Neste caso, a P-REF atingiu o fluxo máximo de calor 3,05 mW/g cimento (Tabela 4-14), que representou o segundo pico. Este ponto foi o marco entre o fim do período de aceleração e início do equivalente à pós-aceleração (ODLER, 1998).

A partir deste ponto, a P-REF teve queda gradual nas reações de hidratação com a presença de um terceiro pico, referente a uma nova formação de etringita (PRATT e GHOSH, 1983; TAYLOR, 1997). Vale ressaltar que a P-REF apresentou o quarto pico, pouco expressivo, referente à hidratação da ferrita (C_4AF) – o que indicou a pouca presença deste composto no cimento utilizado (TAYLOR, 1997).

A Figura 4-7 mostra a curva de fluxo de calor da pasta com CBCA-1 em teores de 10 e 20% de substituição de cimento em relação à P-REF. A partir da Tabela 4-14 foi possível constatar que o fim do período de dormência aumentou na medida em que se elevou o teor de substituição de cimento pela CBCA-1. A P-CBCA-1-10% e P-CBCA-1-20% tiveram fim no período de dormência, às 2:28 e 2:32 de ensaio, respectivamente, enquanto a P-REF teve fim às 2:13 após o início da mistura. A perda ao fogo (2,8%) e SO_3 (3,2%) presentes na CBCA-1, superiores ao cimento (Tabela 3-1), certamente influenciaram no aumento no período de dormência (ODLER e SCHÜPPSTUHL, 1981; MEHTA e MONTEIRO, 2006).

As pastas com CBCA-1 apresentaram fluxo de calor superior à P-REF durante o período de dormência. Ao analisar a curva correspondente a esse processo nas primeiras 5 horas, foi possível notar que esse comportamento se intensificou com o teor, de 10 para 20%, de CBCA-1 ao sistema.

O segundo e terceiro picos também foram superiores para as pastas com CBCA-1, como mostra a Figura 4-7. A partir da Tabela 4-14, a P-CBCA-1-10% e P-CBCA-1-20% apresentaram fluxo máximo de calor 3,16 e 3,22 mW/g cimento, superiores à P-REF (3,05 mW/g cimento) em 103,4% e 105,4%, respectivamente. Sendo assim, na medida em que a CBCA-1 foi incorporada, a hidratação do C₃S (segundo pico) e formação de etringita (terceiro pico) se intensificaram – devido, principalmente, aos efeitos fíler e de nucleação heterogênea (LAWRENCE *et al.*, 2003 ; SCRIVENER *et al.*, 2015; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Somado a isso, o consumo de hidróxido de cálcio por reações pozolânicas no primeiro dia de hidratação pode ter influenciado no aumento do segundo e terceiro picos (CORDEIRO *et al.*, 2019).

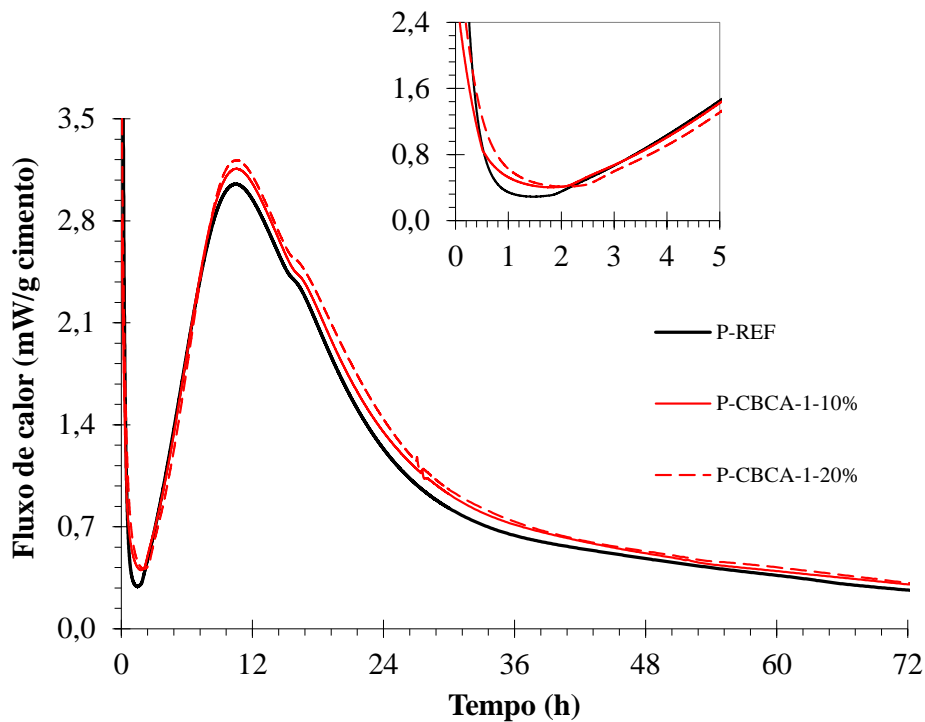


Figura 4-7 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-1 em relação à P-REF.

Tabela 4-14 - Fim do período de dormência, fluxo máximo de calor e sua relação com a referência, mas também com o calor total acumulado aos 3 dias de ensaio, normalizados por grama de cimento, das pastas com substituição dele por CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e pasta de referência.

Mistura	Fim do período de dormência (h:min)	Fluxo máximo de calor (mW/g cimento)	Fluxo máximo de calor em relação a P-REF	Calor acumulado total (J/g cimento)
P-REF	02:13	3,05	-	264,2
P-CBCA-1-10%	02:28	3,16	103,4%	276,2
P-CBCA-1-20%	02:32	3,22	105,4%	286,1
P-CBCA-2-10%	02:34	3,04	99,6%	277,8
P-CBCA-2-20%	02:37	3,22	105,4%	313,2
P-CBCA-3-10%	02:24	3,12	102,3%	282,7
P-CBCA-3-20%	02:30	3,19	104,6%	309,1

A Figura 4-8 mostra o fluxo de calor ao longo de 72 horas para a P-REF, mas também pastas com 10 e 20% de CBCA-2. Foi possível constatar um comportamento semelhante ao encontrado para as pastas com CBCA-1, uma vez que estas cinzas possuem composições químicas próximas. A partir da Tabela 4-14, as P-CBCA-2-10% e P-CBCA-2-20% apresentaram um período de dormência com fluxo de calor maior, marcando fim em 2:34 e 2:37, respectivamente. O atraso no período de dormência em relação à P-REF, portanto, aumenta conforme o teor de CBCA-2 no sistema, pelo teor superior ao cimento de matéria orgânica e óxidos metálicos que corroboraram para isso – como explicado para as pastas com CBCA-1.

A P-CBCA-2-10% teve fluxo máximo de calor 3,04 mW/g cimento, próximo à P-REF (99,6%). A P-CBCA-2-20%, no entanto, teve o mesmo com a marcação de 3,22 mW/g cimento, um valor 105,4% em relação ao apresentado pela P-REF. Sendo assim, ficou claro que o segundo e terceiro picos para a P-CBCA-2-20% realçaram o aumento no fluxo de calor com a ampliação de CBCA-2 no sistema, proporcionada pelo efeito de nucleação heterogênea e possíveis reações pozolânicas iniciais (CORDEIRO e KURTIS, 2017; CORDEIRO *et al.*, 2019).

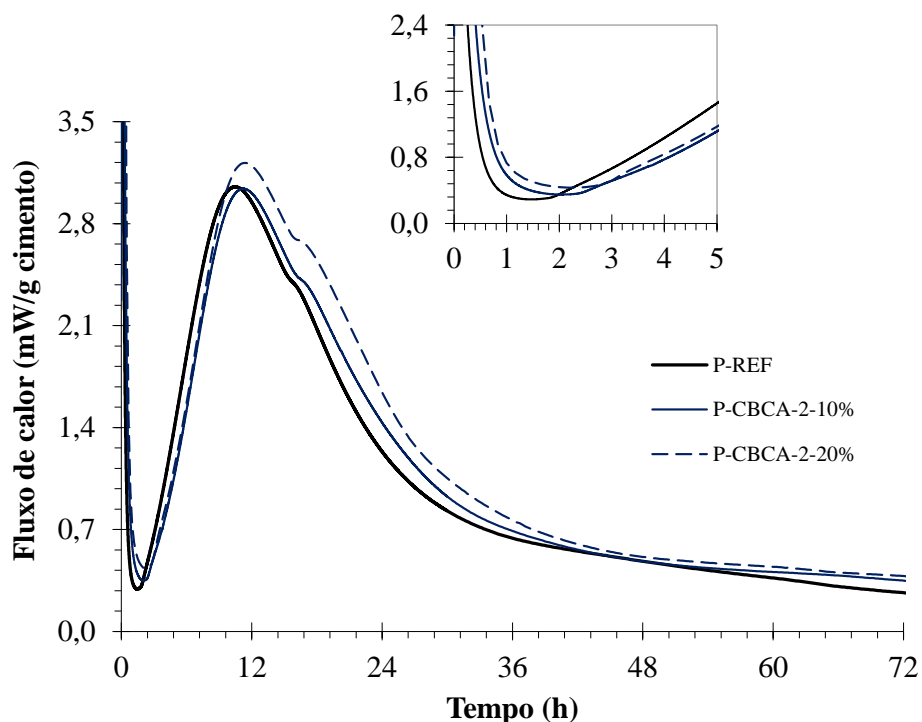


Figura 4-8 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-2 em relação à P-REF.

Os resultados de fluxo de calor para pastas com CBCA-3 foram dispostos na Figura 4-9; foi possível observar os mesmos comportamentos apresentados pelas pastas com CBCA-1 e CBCA-2 em relação à P-REF. As pastas com CBCA-3, no entanto, demonstraram um período de dormência um pouco menor quando comparadas com pastas de mesmo teor de substituição (Tabela 4-14).

De certa forma, a CBCA-3 apresentou teor de matéria orgânica um pouco menor e concentração de Al_2O_3 e P_2O_5 abaixo ao encontrado para as CBCA-1 e CBCA-2. O aumento no segundo e terceiro pico sugere a melhora na hidratação do C_3S e formação de etringita pelo efeito de nucleação heterogênea promovido pela adição de CBCA-3 ao sistema cimentício (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Além disso, as reações pozolânicas nas primeiras idades também colaboraram para o aumento do fluxo de calor, como explicado para pastas com CBCA-1 e CBCA-2 (CORDEIRO *et al.*, 2019).

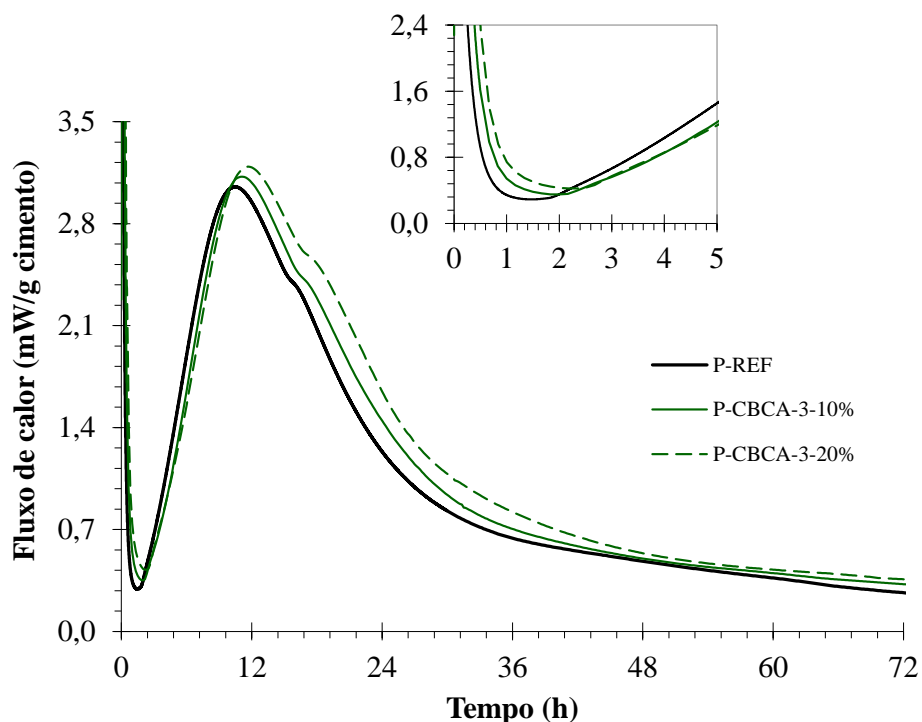
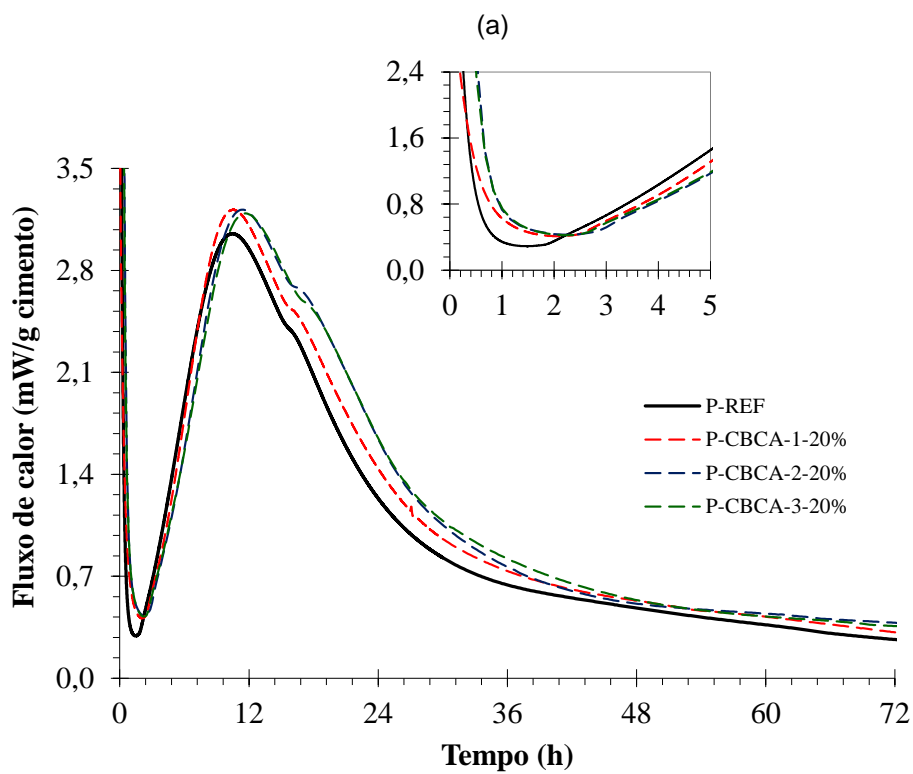
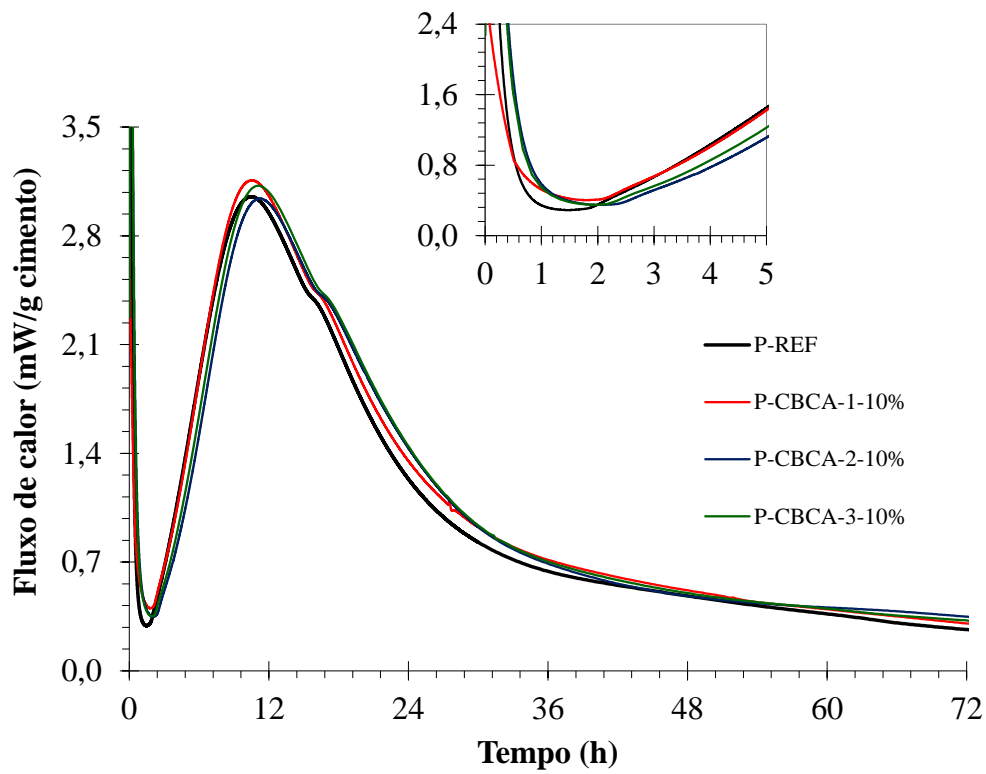


Figura 4-9 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-3 em relação à P-REF.

A partir da Figura 4-10, foi possível comparar os resultados apresentados pelas pastas com CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e P-REF. Aquelas de 10% substituição, como mostra a Figura 4-10a, promoveram pouca alteração no fluxo de calor em relação à P-REF. No entanto, as com teores de 20% de cinza, como mostra a Figura 4-10b, exibiram ganhos expressivos nesse mesmo sentido, o que representa melhoras na hidratação – isso ocorre pela influência direta que o teor de substituição possui sobre o efeito de nucleação (LAWRENCE *et al.*, 2003), explicado de forma detalhada adiante.

Além disso, notou-se, nas pastas P-CBCA-2-20% e P-CBCA-3-20%, um fluxo de calor superior ao apresentado pela P-CBCA-1 e P-REF após o segundo pico. Vale lembrar que as CBCA-2 e CBCA-3 demonstraram características físicas e químicas – como superfície específica (item 4.2.3), fração solúvel (item 4.2.4) e pozolanicidade (item 4.2.5) – superiores ao perceptível pela CBCA-1, que certamente influenciou na hidratação das pastas.



(b)

Figura 4-10 - Fluxo de calor, ao longo de 72 h, das pastas 10% (a) e 20% (b) de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em relação à P-REF.

Se tratando de calor acumulado, a Figura 4-11 mostra os resultados obtidos para pastas com CBCA-1 em relação à P-REF. As P-CBCA-1-10% e P-CBCA-1-20% apresentaram calores acumulados de 276,2 J/g cimento e 286,1 J/g cimento, respectivamente, superiores ao demonstrado pela P-REF (264,2 J/g cimento) ao longo de 72 horas, como mostra a Tabela 4-14. Houve um aumento de calor acumulado com o mesmo do teor de CBCA-1 no sistema. Esse fenômeno é justificado pelas características físicas e químicas da CBCA-1, que apresentou superfície específica elevada (14 m²/g) e tamanho médio de partículas (D_{50} em torno de 10 µm), característico de cinzas pozzolânicas do bagaço (CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Além disso, no que se refere à CBCA-1, observou-se uma boa pozzolanidade na variação de condutividade elétrica (1,2 mS/cm) e índice de desempenho 111%, como apresentados no item 4.2.5. Neste contexto, o aumento de calor acumulado confirma a melhora na hidratação promovida pelo efeito físico de nucleação (LAWRENCE *et al.*, 2003) e reações pozzolânicas (CORDEIRO *et al.*, 2019), na medida em que houve aumento do teor de CBCA-1 no sistema.

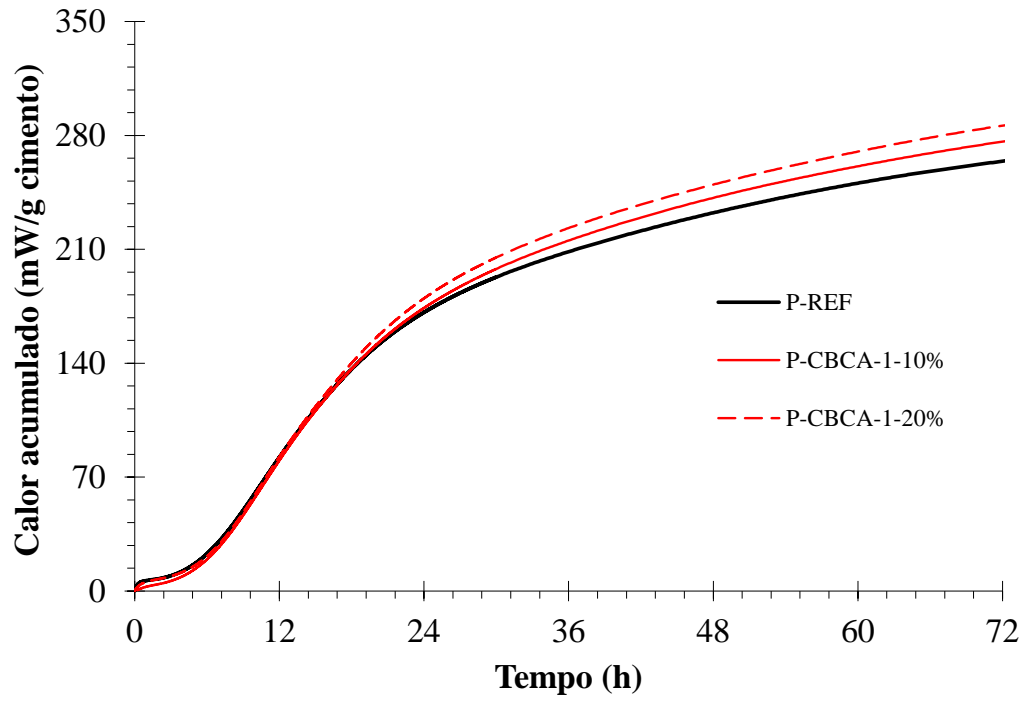


Figura 4-11 – Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-1 em relação à P-REF.

A Figura 4-12 mostra os resultados de calor acumulado para pastas com CBCA-2 em relação à P-REF. Conforme a Tabela 4-14, notou-se que as pastas P-CBCA-2-10% e P-CBCA-2-20% apresentaram calor acumulado 277,8 J/g cimento e 313,2 J/g cimento, respectivamente, às 72 h de ensaio, superiores ao exibido pela P-REF (264,2 J/g cimento).

A curva referente à P-CBCA-2-10% (Figura 4-12) revelou um ganho ligeiro de calor acumulado em relação à P-REF. A P-CBCA-2-20%, contudo, mostrou que 20% de CBCA-2 promoveram aumento expressivo de calor acumulado durante todas as 72 h de ensaio. Percebeu-se que a CBCA-2 demonstrou baixo tamanho médio de partículas (D_{50} de 12,8 μm) e elevada superfície específica (20 m^2/g), que promoveram melhora na hidratação do cimento com o efeito de nucleação heterogênea. O teor de substituição, porém, teve influência substancial na intensidade deste resultado físico (LAWRENCE *et al.*, 2003).

Lawrence *et al.* (2003) estudaram os efeitos físicos na hidratação de cimentos com partículas inertes (quartzo) e mostraram que o teor de substituição é um fator primordial para que o efeito de nucleação heterogênea aflore. No caso da CBCA-2, a P-CBCA-2-10% não conferiu ganhos expressivos na hidratação como a P-CBCA-2-20% decorrente do teor de substituição. Além disso, o efeito de nucleação pode ter colaborado para reações pozolânicas ao influenciar a quantidade de hidróxido de cálcio formado pela melhora da hidratação do cimento (CORDEIRO e KURTIS, 2017; CORDEIRO *et al.*, 2019).

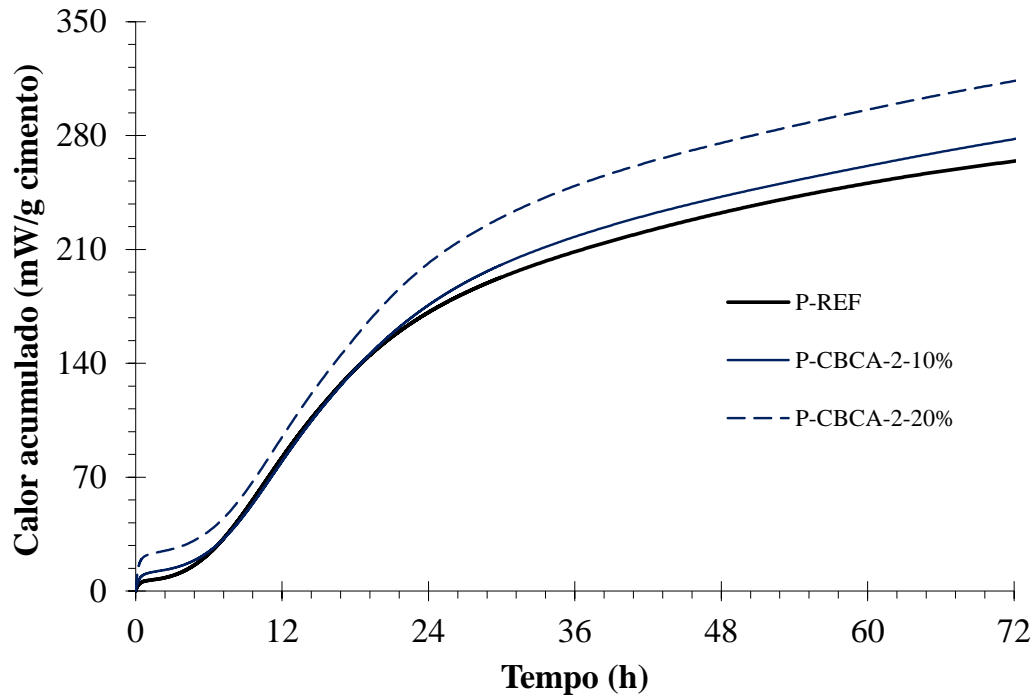


Figura 4-12 – Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-2 em relação à P-REF.

A Figura 4-13 retrata o calor acumulado das pastas com CBCA-3 em relação à P-REF. As pastas P-CBCA-3-10% e P-CBCA-3-20% apresentaram 282,7 J/g cimento e 309,1 J/g cimento, respectivamente. O comportamento foi semelhante ao demonstrado pela pasta com CBCA-2, com ganho substancial de calor acumulado para P-CBCA-3-20% em relação à P-CBCA-3-10% e P-REF decorrente do efeito de nucleação heterogênea e iniciais reações pozolânicas (LAWRENCE *et al.*, 2003; CORDEIRO e KURTIS, 2017; CORDEIRO *et al.*, 2019).

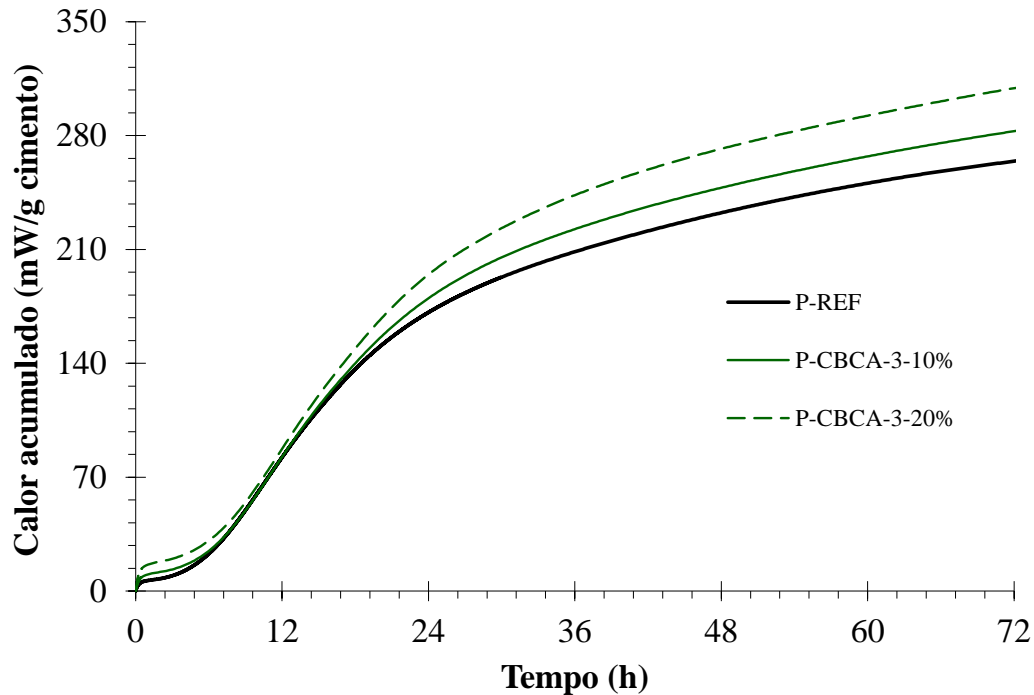


Figura 4-13 – Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-3 em relação à P-REF.

A Figura 4-14 mostra os resultados de calor acumulado das pastas com CBCA-1, CBCA-2, CBCA-3 e P-REF. Como discutido, para aquelas com CBCA-2 foi perceptível o aumento desse fenômeno para as P-CBCA-2-20% e P-CBCA-3-20%. As CBCA-2 e CBCA-3 possuem elevada superfície específica (20 e 21 m²/g, respectivamente), fração solúvel (36,9 e 40,3%, respectivamente) e características pozolânicas relevantes (variação de condutividade elétrica e índice de desempenho, item 4.2.5) quando comparadas à CBCA-1.

O aumento de calor acumulado para P-CBCA-2-20% e P-CBCA-3-20% foi consequência do efeito de nucleação heterogênea promovido pelo maior teor de CBCA-2 e CBCA-3 nestas pastas, respectivamente (LAWRENCE *et al.*, 2003; CORDEIRO e KURTIS, 2017). Também foi possível notar que esse efeito pode ter influenciado as reações pozolânicas. A P-CBCA-2-20% apresentou um acúmulo de calor ligeiramente superior à P-CBCA-3-20%, provavelmente pela hidratação de aluminatos, que é mais presente na CBCA-2 (ver Tabela 4-4).

Avet e Scrivener (2018) relataram aumento no terceiro pico da hidratação de um sistema cimentício, composto majoritariamente de clínquer e argila calcinada com elevado teor de alumina. De forma análoga, foi possível notar um pequeno aumento nele para P-CBCA-2-20% – em relação à P-CBCA-3-20% (Figura 4-10b), que indica o ligeiro aumento de calor acumulado da primeira em relação à segunda.

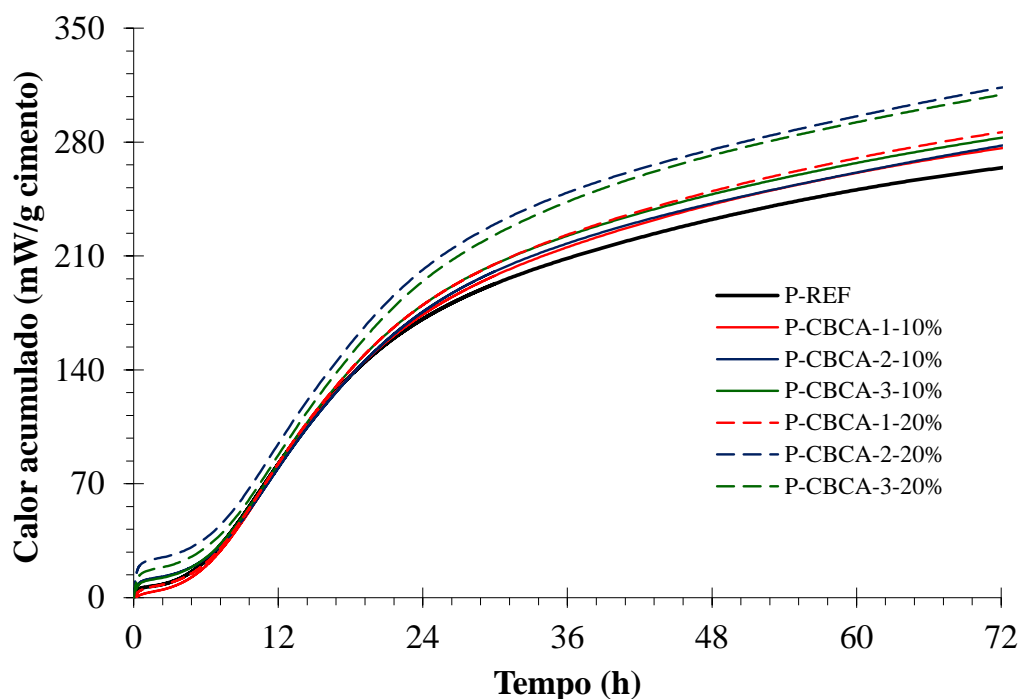


Figura 4-14 – Calor acumulado, ao longo de 72 h, das pastas com CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em relação à P-REF.

4.3.2. Retração química

Os resultados de retração química das pastas de referência e com adições de CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3, com teores de 10 e 20% de substituição do cimento, calculados em relação à massa dele em cada uma, serão mostrados adiante. Todas as pastas com adições minerais apresentaram retração química superior à pasta de referência (P-REF).

Inicialmente, a Figura 4-15 mostra as pastas com CBCA-1 em relação à P-REF. As misturas P-CBCA-1-10% e PCBCA-1-20% apresentaram valores

elevados de retração química devido à presença significativa de óxido de potássio (6,6%) na composição deste aditivo mineral. De acordo com Sant *et al.* (2012), quantidades elevadas de álcalis em um sistema cimentício potencializam uma pressão efetiva de contração e/ou reduzem a rigidez do material. Jawed e Skalny (1978) afirmaram que a retração da pasta de cimento tende a aumentar com o teor de álcalis, mesmo quando ela apresenta quantidades significativas de SO_3 . Além disso, relataram que a presença dessa substância acelera as reações de hidratação, o que não ocorreu para as pastas com CBCA-1.

Jawed e Skalny (1978) também mostraram que cimentos com baixos teores de álcalis tendem a diminuir a retração de uma pasta com o aumento do teor de SO_3 . A P-CBCA-1-10% e P-CBCA-1-20% apresentaram relações SO_3/K_2O igual a 2,96 e 1,79 respectivamente. A presença de K_2O , no entanto, não promoveu a aceleração das reações de hidratação como apresentado na curva de fluxo de calor (Figura 4-7). O efeito retardante – promovido pela presença de matéria orgânica e SO_3 , presentes na CBCA-1, superiores ao cimento – superou o efeito de aceleração na hidratação pela presença de potássio (ODLER e SCHÜPPSTUHL, 1981; MEHTA e MONTEIRO, 2006). Diante disso, as pastas com CBCA-1 apresentaram maiores valores de retração química em relação à P-REF. Sendo assim, a P-CBCA-1-20% (Figura 4-15) demonstrou a maior retração (0,052 ml/g), aos 7 dias, em relação às demais pastas.

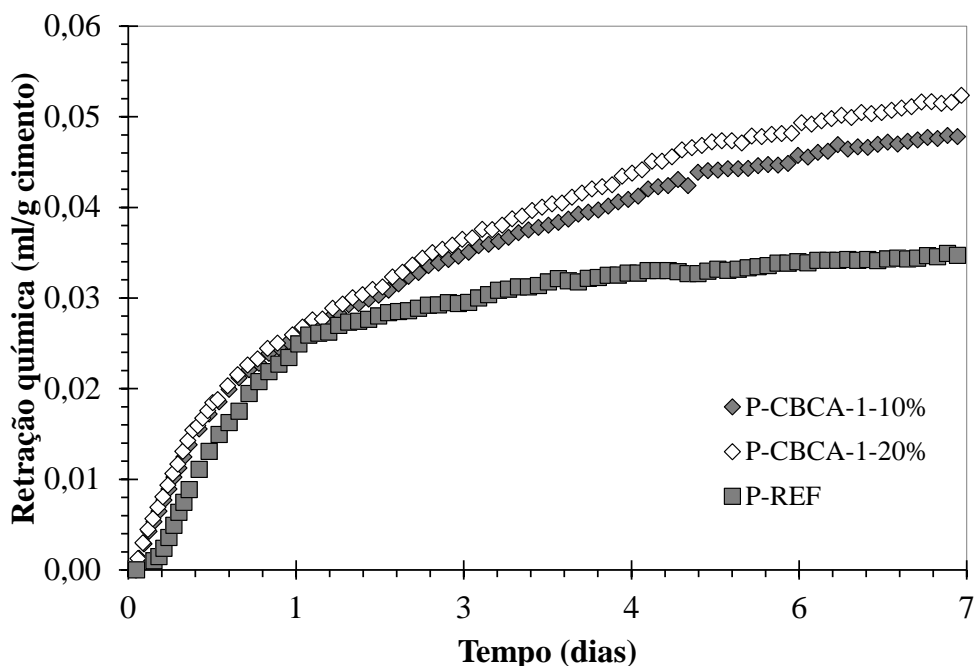


Figura 4-15 - Retração química, ao longo de 7 dias, das pastas com substituição parcial do cimento em 10 e 20% pela CBCA-1 em relação à P-REF.

A Figura 4-16 apresenta os resultados de retração das misturas P-CBCA-2-10% e P-CBCA-2-20% em relação à P-REF. As pastas apresentaram incremento na retração com o aumento do teor de CBCA-2, corroborando os efeitos de calor acumulado nelas (Figura 4-12). Sendo assim, foi possível observar um ligeiro aumento de retração logo no primeiro dia – neste caso, a influência do K_2O na retração foi menor em relação às pastas com CBCA-1 (BARCELO *et al.*, 2005).

As relações SO_3/K_2O de 4,19 e 2,81 para as P-CBCA-2-10% e P-CBCA-2-20%, respectivamente, foram superiores ao apresentado pelas pastas com mesmo teor de substituição por CBCA-1. A CBCA-2 possui elevada superfície específica (item 4.2.3) e boa pozolanicidade (item 4.2.5), que promoveram ganhos relevantes de calor acumulado (Figura 4-14) – o que justifica o aumento na retração química, em especial para P-CBCA-2-20%.

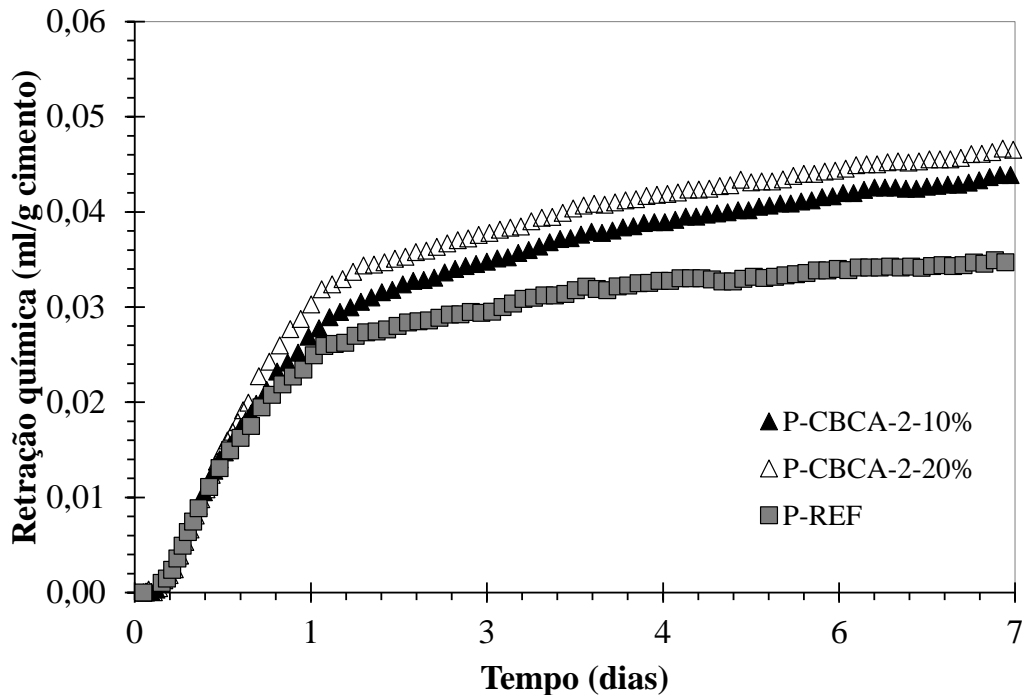


Figura 4-16 - Retração química, ao longo de 7 dias, das pastas com substituição parcial do cimento em 10 e 20% pela CBCA-2 em relação à P-REF.

As pastas com adição de CBCA-3 apresentaram valores de retração química similares entre si, como indicaram as curvas na Figura 4-17. Apesar dos resultados de fluxo de calor (Figura 4-9) e calor acumulado (Figura 4-13) para CBCA-3 terem indicado melhora na hidratação para P-CBCA-3-20% em relação à P-CBCA-3-10%, a mesma retração química demonstrada para ambas pode ser explicada pela elevada presença SO_3 (4,2%) superior ao cimento (2,7%) e baixo teor de álcalis em sua composição (Tabela 4-4).

Como explicado anteriormente, as elevadas relações SO_3/K_2O de 6,79 e 5,56 para as pastas com 10 e 20% de CBCA-3, respectivamente, mostram que o óxido de potássio pouco influenciou no aumento da retração de pastas com este aditivo (BARCELO *et al.*, 2005). Por outro lado, o aumento de SO_3 em um meio com baixo teor de álcalis tende a diminuir a retração (JAWED e SKALNY, 1978; NEVILLE e BROOKS, 2010). Sendo assim, mesmo a CBCA-3 possuindo propriedades físicas, químicas e mineralógicas que a caracterizam como uma

boa pozolana, o incremento no teor de CBCA-3 no sistema não promoveu o mesmo efeito na retração química.

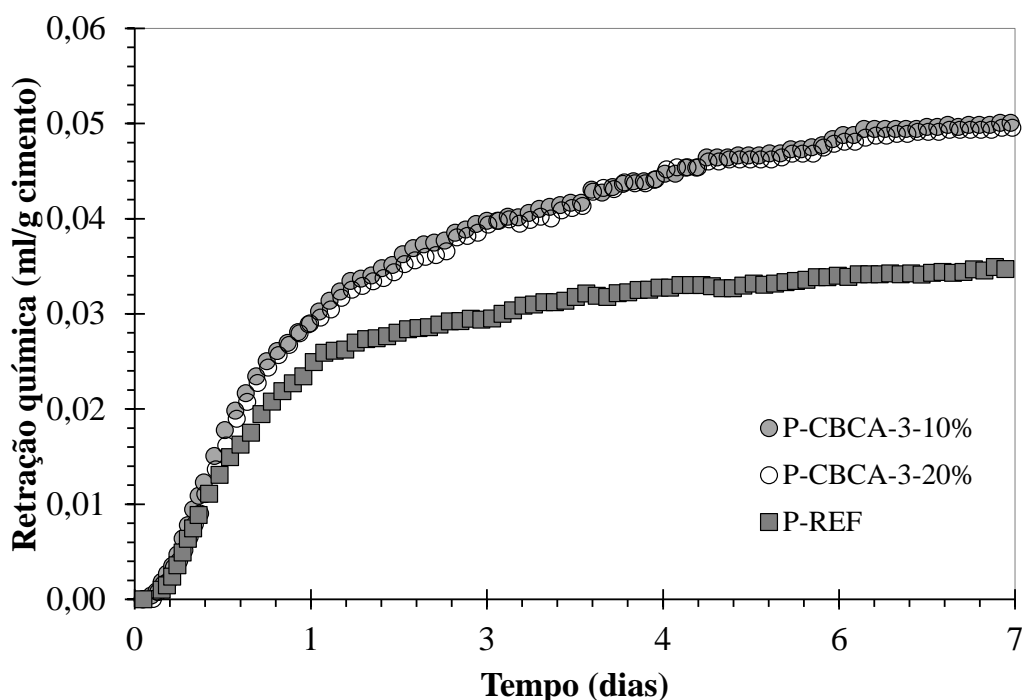


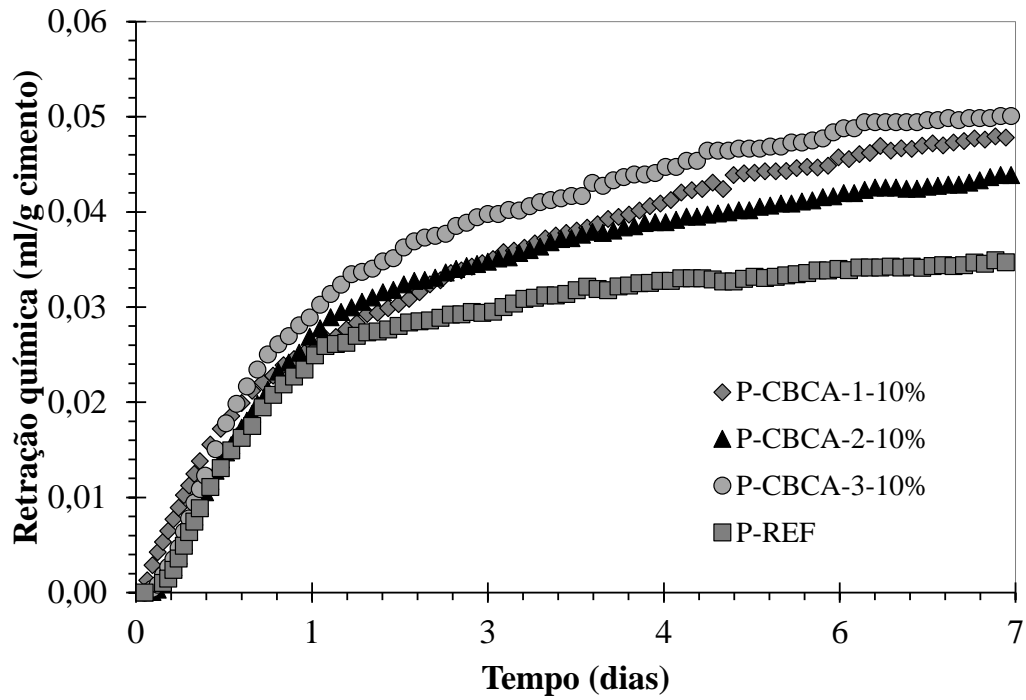
Figura 4-17 - Retração química, ao longo de 7, dias das pastas com substituição parcial do cimento em 10 e 20% pela CBCA-3 em relação à P-REF.

A Figura 4-18 mostra os resultados das pastas com teores de 10% (a) e 20% (b) em relação à P-REF. Ao compará-las com aquelas de diferentes cinzas, foi possível notar que P-CBCA-1-20% apresentou a maior retração química em função da presença elevada de K_2O na CBCA-1 – considerando os teores desse óxido nas CBCA-2 e CBCA-3.

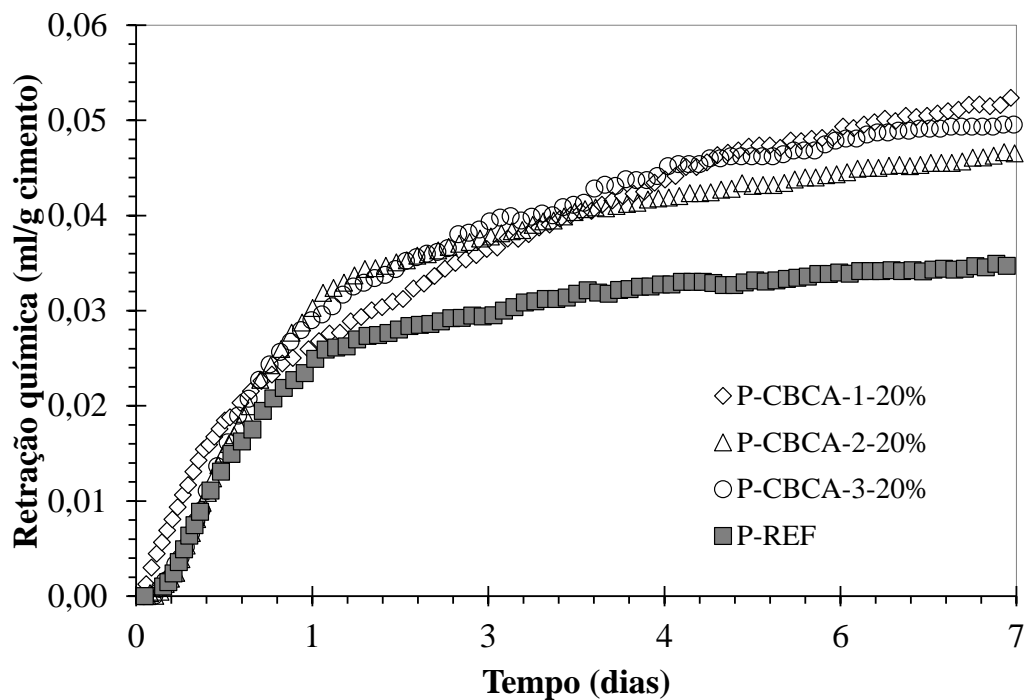
As pastas com CBCA-2 apresentaram as menores retrações quando comparadas às com adições de CBCA-1 e CBCA-3. A CBCA-2 demonstrou elevada superfície específica ($20 \text{ m}^2/\text{g}$), teor de Al_2O_3 (13,8%) e o maior índice de desempenho (128%) dentre as cinzas que sugerem a formação de C-A-S-H a partir das reações pozolânicas – ele, por sua vez, que ao ser formado promove a fixação permanente de álcalis (LOTHENBACH *et al.*, 2011). Cabe ressaltar que o mesmo não ocorreu para pastas com CBCA-1, que pode ser justificado pela

sua baixa superfície específica e fração solúvel em relação à CBCA-2. Dessa forma, a influência do K_2O e demais contaminantes pode ter sido reduzida em função da sua possível formação.

A CBCA-3, contudo, apresentou maior retração química em relação à CBCA-2, independente do teor de substituição. Inicialmente, a partir da Figura 4-18b, foi possível observar, nas pastas P-CBCA-2-20% e P-CBCA-3-20%, curvas de retração praticamente iguais. Notou-se, porém, que do terceiro dia até o fim do ensaio a P-CBCA-3-20% teve retração superior à P-CBCA-2-20%. Percebeu-se que a CBCA-3 possui superfície específica ($21 \text{ m}^2/\text{g}$), fração solúvel (40,3%) e queda na condutividade ($2,8 \text{ mS/cm}$) superiores à CBCA-2. Sendo assim, ficou evidente que a maior retração apresentada pela CBCA-3 pode ter sido promovida pelas reações pozolânicas (CORDEIRO e KURTIS, 2017).



(a)



(b)

Figura 4-18 - Retração química, ao longo de 7 dias, das pastas com substituição parcial do cimento em 10 pelas CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 em relação à P-REF.

4.4. Durabilidade frente ao ataque ácido

A Figura 4-19 mostra a variação de pH da solução de ácido sulfúrico ao longo dos 56 dias de ataque nas diferentes argamassas. A queda abrupta de pH apresentada se refere à troca de solução, que normalmente foi feita a cada 14 dias.

Pela variação de pH, notou-se que o volume da solução de ácido sulfúrico (1%), preparada para o ensaio, foi suficiente para mantê-la abaixo, com pH menor de 2 por duas semanas. O aumento dele ocorreu em detrimento da dissolução e lixiviação dos constituintes suscetíveis ao ataque ácido, em especial o hidróxido de cálcio (NIJLAND e LARBI, 2010). Além disso, foi possível notar um aumento mais lento de pH a partir de 36 dias de ensaio. Esse comportamento se justificou pela liberação do hidróxido de cálcio da superfície do corpo de prova e pelo consumo de hidróxido de cálcio por reações pozolânicas das argamassas com cinzas em sua composição. Neste caso, o ataque ácido ocorreu de forma mais lenta, por consumir os cristais de hidróxido de cálcio incorporados nos interstícios de C-S-H formados (TAMIMI, 1997; NIJLAND e LARBI, 2010).

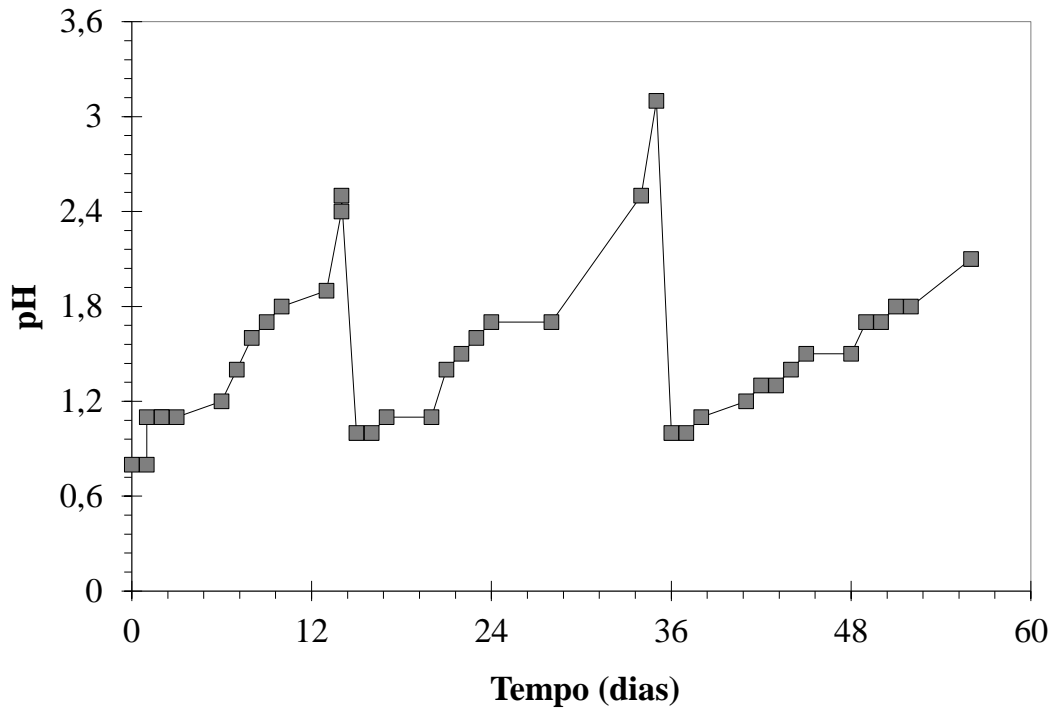


Figura 4-19 - Variação de pH ao longo de 56 dias de ataque ácido.

A Figura 4-20 apresenta a variação de massa da argamassa de referência e argamassas com CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3. A partir dessa variação apresentada pela A-REF, foi possível notar um aumento gradual com pouca perda de massa nos primeiros dias – e uma mais acentuada após duas semanas de ataque.

Essa perda, a princípio, ocorreu pela degradação do hidróxido de cálcio e formação de gipsita, no qual se observou deslocamento à medida que o ataque ácido foi realizado (SANTOS *et al.*, 2019). Pôde-se perceber que, quando o pH está próximo a 1, a perda de massa é intensa para todas as argamassas. Além disso, a variação de massa apresentada por elas foi similar ao retratado por Paiva (2016) e será detalhado adiante.

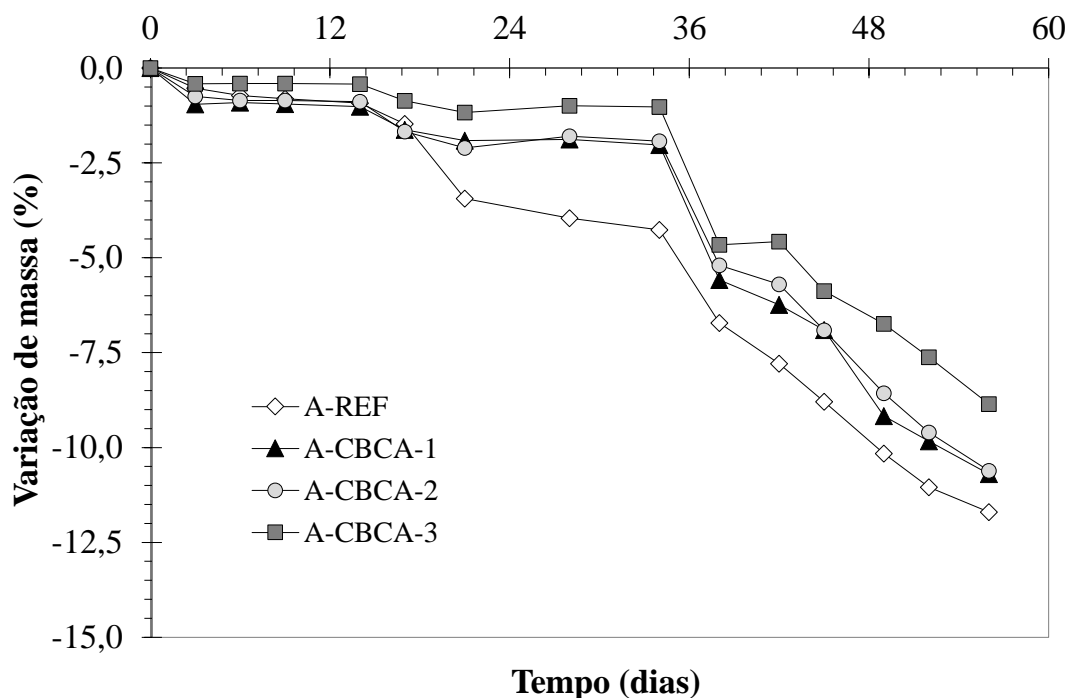


Figura 4-20 - Variação de massa das argamassas frente ao ataque ácido ao longo de 56 dias.

A partir da perda de massa – aos 56 dias de ataque ácido – apresentada pela Figura 4-21, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) seguida de teste de Tukey ao nível de 5% de significância. O resultado de ANOVA, exibido na Tabela 4-15, mostrou que houve diferença significativa na perda de massa entre as argamassas.

A Tabela 4-16 mostra o resultado para o teste de Tukey que possibilitou a comparação entre as médias. Sendo assim, foi possível constatar que apenas as argamassas A-REF e A-CBCA-3 apresentaram diferenças significativas entre si na perda de massa. Tamimi (1997) notou que concretos de alto desempenho com substituição parcial do cimento por sílica ativa demonstraram essa perda inferior ao concreto sem adição. Nesse sentido, o autor concluiu que a maior perda de massa para um concreto sem a sílica ativa é consequência da maior presença de hidróxido de cálcio que se degrada facilmente em ambientes ácidos (TAMIMI, 1997; CHINDAPRASIRT *et al.*, 2004). O mesmo comportamento foi

relatado por Paiva (2016) para concretos de alto desempenho com cinza do bagaço.

A argamassa com CBCA-3 apresentou desempenho em meio ácido similar ao trabalho apresentado por Senhadji *et al.* (2014). Neste caso, os autores avaliaram esse material com pozolana natural e cinza volante em solução de H_2SO_4 , concluindo que a formação de C-S-H e C-A-S-H, a partir do consumo de hidróxido de cálcio pela pozolana em idades avançadas, tornou a matriz cimentícia mais resistente aos ambientes ácidos.

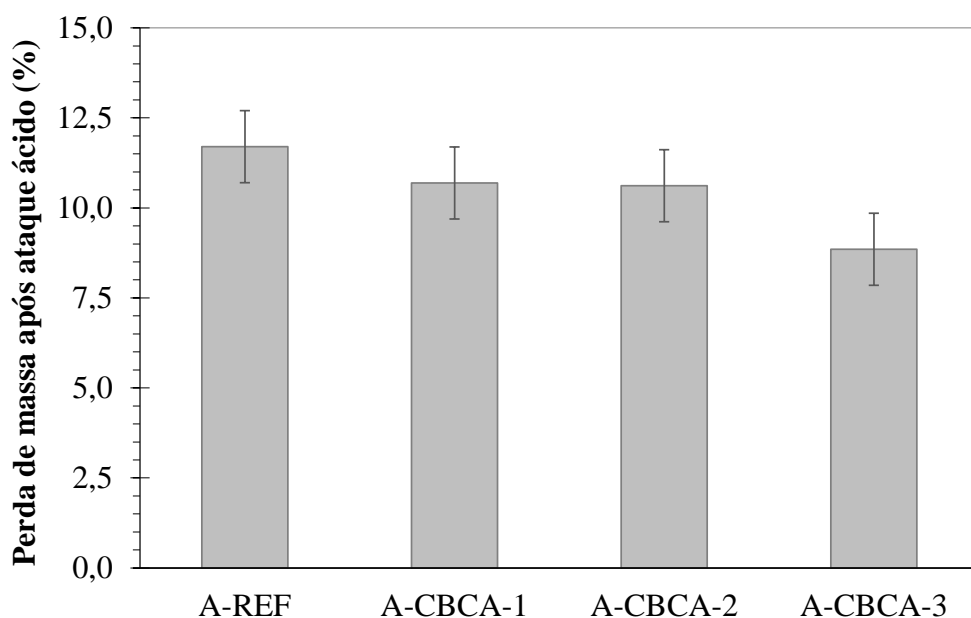


Figura 4-21 - Perda de massa das argamassas ao final de 56 dias de ataque ácido em H_2SO_4 .

Tabela 4-15 - Resultado de ANOVA para perda de massa quando avaliada a variável de adição mineral.

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F _{calculado}	F _{0,05}
Entre grupos	17,22	3	5,74	6,39	3,49
Dentro dos grupos	10,78	12	0,90		
Total	28,00	15			

Nota: SQ - soma dos quadrados; gl - graus de liberdade; MQ - média quadrada; F_{calculado} - valor calculado de F; F_{0,05} - valor tabelado de F para o nível de significância de 5%

Tabela 4-16 – Teste de Tukey para perda de massa quando avaliada a variável de adição mineral.

Dms = 1,99	A-REF	A-CBCA-1	A-CBCA-2	A-CBCA-3
A-REF	-	1	1,05	2,875
A-CBCA-1		-	0,05	1,875
A-CBCA-2			-	1,825
A-CBCA-3				-

Nota: Dms - diferença mínima significativa

A Figura 4-22 mostra os resultados de absorção antes e após 56 dias de ataque ácido. Foi realizada uma ANOVA seguida de teste de Tukey ao nível de 5% de significância. A partir do primeiro procedimento, apresentado pela Tabela 4-17, houve diferença entre as absorções notadas nas argamassas antes de se iniciar o ataque ácido.

A partir do teste de Tukey, como mostra a Tabela 4-18, as argamassas A-CBCA-1, A-CBCA-2 e A-CBCA-3 não apresentaram diferenças significativas de absorção de água – no que concerne à das argamassas com cinza, no entanto, foi superior à A-REF, sendo perceptível, neste caso, uma menor absorção de água antes ao ataque ácido.

Neste sentido, Ganesan *et al.* (2007) notaram que, aos 28 dias de cura, argamassas com cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresentaram aumento de absorção de água com a ampliação do teor de cinza. Os autores afirmaram que isso ocorreu em detrimento da característica higroscópica e tamanho das suas partículas – menores que a do cimento.

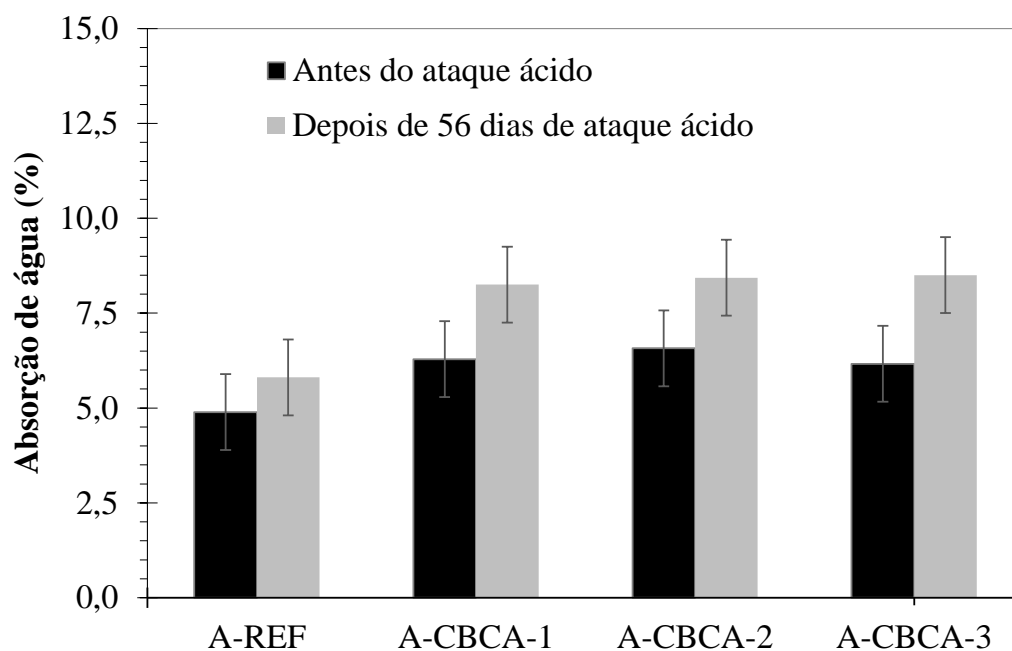


Figura 4-22 - Influência do ataque ácido na absorção de água das argamassas.

Tabela 4-17 - Resultado de ANOVA para absorção de água antes do ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F _{calculado}	F _{0,05}
Entre grupos	6,66	3	2,22	28,03	3,49
Dentro dos grupos	0,95	12	0,08		
Total	7,61	15			

Nota: SQ - soma dos quadrados; gi - graus de liberdade; MQ - média quadrada; F_{calculado} - valor calculado de F; F_{0,05} - valor tabelado de F para o nível de significância de 5%

Tabela 4-18 – Teste de Tukey para absorção de água antes do ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.

Dms = 0,59	A-REF	A-CBCA-1	A-CBCA-2	A-CBCA-3
A-REF	-	1,39	1,69	1,27
A-CBCA-1		-	0,29	0,12
A-CBCA-2			-	0,41
A-CBCA-3				-

Nota: Dms - diferença mínima significativa

A ANOVA e o teste de Tukey para a absorção de água após 56 dias do ataque ácido estão apresentados na Tabela 4-19 e na Tabela 4-20, respectivamente. As argamassas A-CBCA-1, A-CBCA-2 e A-CBCA-3 demonstraram absorção significativamente superior à A-REF, contrário ao encontrado por Ganesan *et al.* (2007). Este comportamento pode ser explicado pelas diferenças observadas na camada degradada das amostras após exposição ao ácido, como mostra a Figura 4-23.

Também foi calculada a espessura média para cada argamassa, que se encontra ao lado da imagem original da amostra correspondente. Foi possível observar camadas mais espessas para as argamassas com cinza a partir do destaque em vermelho, como observado por Santos *et al.* (2019). A A-REF apresentou menor camada média aderida (0,61 mm) devido à maior presença de hidróxido de cálcio e etringita formados (SANTOS *et al.*, 2019), compostos que se degradam facilmente em ambientes ácidos (NIJLAND e LARBI, 2010). Em seu estudo, Paiva (2016) mostrou que essa camada aderida é rica em sulfato de cálcio e pode proporcionar maior absorção. A Figura 4-24 mostra a correlação entre espessura média da camada aderida e absorção e foi evidente o aumento da absorção de água com o aumento da espessura média de camada.

Tabela 4-19 - Resultado de ANOVA para absorção de água após ao ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F _{calculado}	F _{0,05}
Entre grupos	20,23	3	6,74	109,08	3,49
Dentro dos grupos	0,74	12	0,06		
Total	20,97	15			

Nota: SQ - soma dos quadrados; gl - graus de liberdade; MQ - média quadrada; F_{calculado} - valor calculado de F; F_{0,05} - valor tabelado de F para o nível de significância de 5%

Tabela 4-20 – Teste de Tukey para absorção de água após ao ataque ácido quando avaliada a variável de adição mineral.

Dms = 0,52	A-REF	A-CBCA-1	A-CBCA-2	A-CBCA-3
A-REF	-	2,45	2,62	2,69
A-CBCA-1		-	0,18	0,25
A-CBCA-2			-	0,07
A-CBCA-3				-

Nota: Dms - diferença mínima significativa

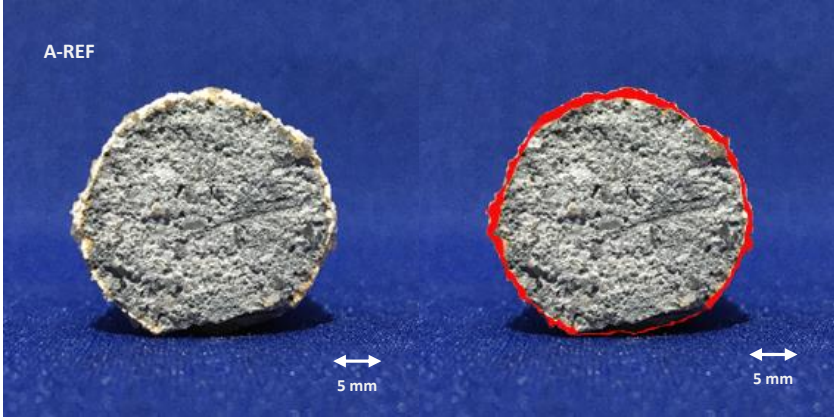
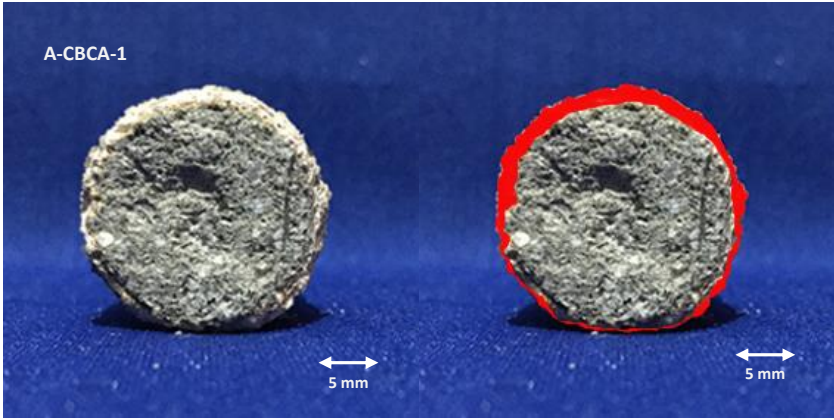
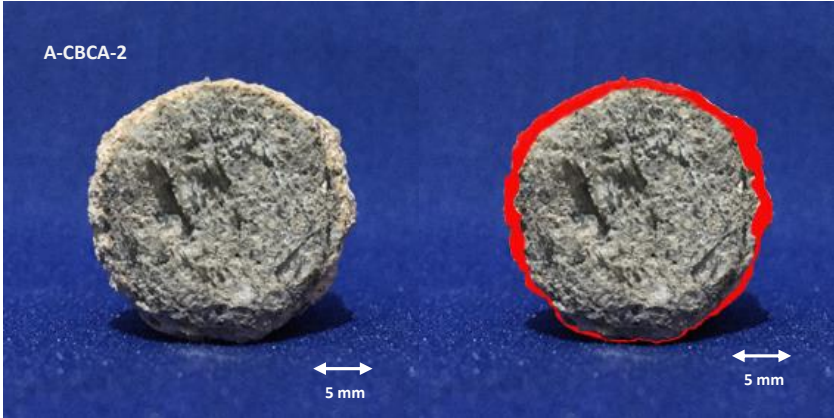
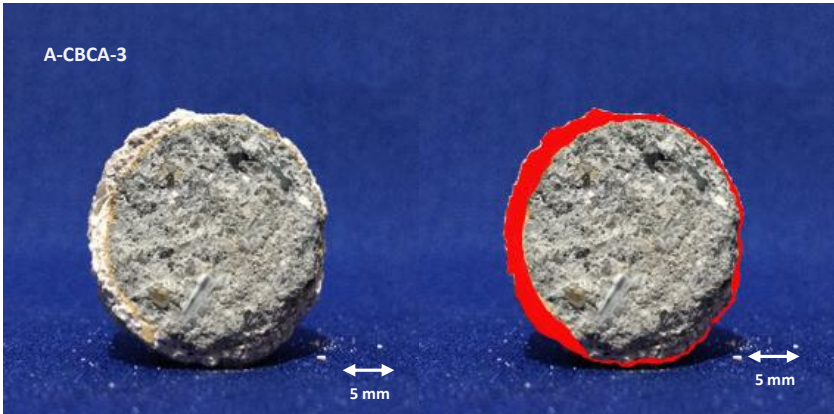
		Espessura média (mm)
<p>A-REF</p> 		0,61
<p>A-CBCA-1</p> 		1,00
<p>A-CBCA-2</p> 		0,94
<p>A-CBCA-3</p> 		1,10

Figura 4-23 - Camada degradada aderida nas argamassas após 56 dias de ataque ácido.

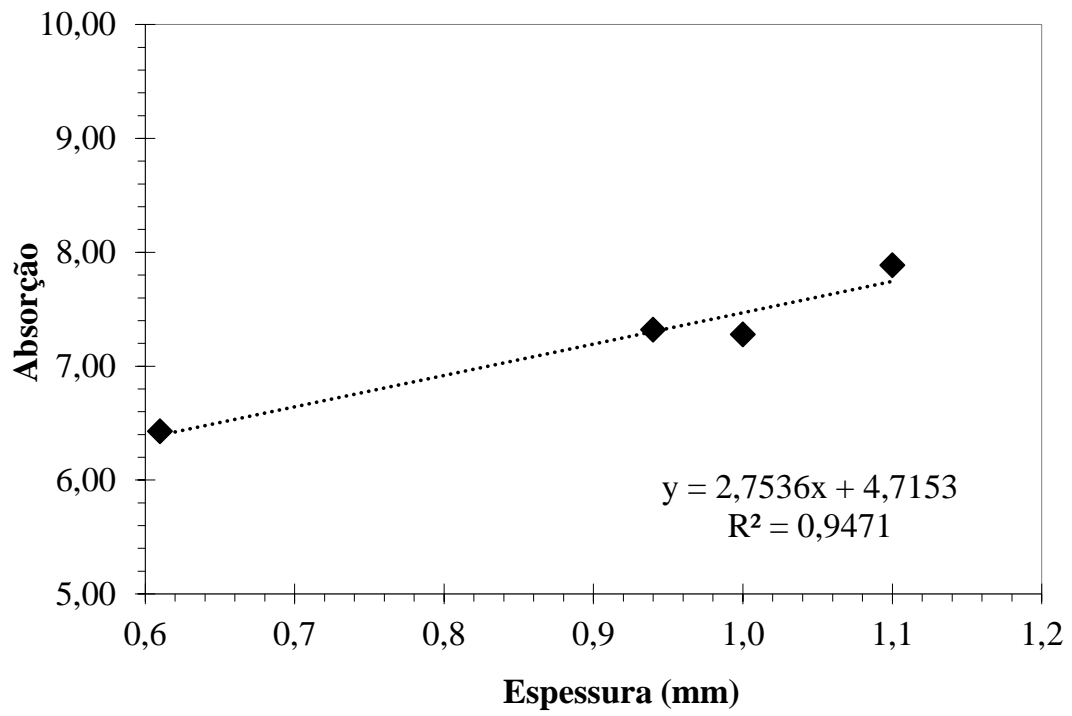


Figura 4-24 - Correlação entre espessura de camada aderida e absorção de água das argamassas após 56 dias de ataque ácido.

CAPÍTULO 5- Considerações finais

5.1. Conclusões

A partir dos procedimentos e estudos realizados neste trabalho, pode-se concluir que:

- A queima autógena se apresentou como uma alternativa eficaz para reduzir a perda ao fogo da CBCA-S.

- O protótipo de lixiviação aquecida se mostrou eficaz em remover óxidos metálicos, o que resultou na produção de cinzas de elevada pozolanicidade. A lixiviação com vinhoto foi eficaz na remoção do potássio – que a ele se incorporou – presente na cinza *in natura*. Por outro lado, a lixiviação em ácido cítrico foi capaz de remover consideravelmente os óxidos metálicos da CBCA *in natura*, o que elevou a concentração de SiO₂. Cabe ressaltar que esse procedimento promoveu aumento na superfície específica das cinzas produzidas após lixiviação com vinhoto e ácido cítrico.

- O vinhoto após a lixiviação apresentou pH neutro e aumento nas concentrações dos macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Fe, Mn e Zn), que são essenciais para o cultivo de cana-de-açúcar.

- A CBCA-1 apresentou boa pozolanicidade. Logo, os procedimentos de queima conjugada e moagem ultrafina, posteriores ao fracionamento densimétrico, mostraram-se adequados para a produção de cinzas pozolânicas. A presença de potássio na CBCA-1, contudo, afetou de forma negativa os ensaios de condutividade elétrica e de retração química.

- A CBCA-2 apresentou o maior índice de desempenho, aos 28 dias, dentre as três cinzas avaliadas. Além disso, também demonstrou maior calor acumulado na pasta com 20% de substituição, em virtude de maior atividade pozolânica e superfície específica elevada. No que concerne à durabilidade, a A-CBCA-2 teve mesma perda de massa apresentada pela A-REF.

- A CBCA-3 apresentou elevada pozolanicidade e menor perda de massa em solução ácida. Ficou claro que a lixiviação em ácido cítrico foi uma boa alternativa a ácidos mais agressivos na condução de lixiviação de cinzas de biomassa.

- Nos estudos de hidratação, as pastas com CBCA-1, CBCA-2 e CBCA-3 apresentaram atraso no período de dormência em decorrência da composição em óxidos e perda ao fogo superior ao cimento. Por outro lado, o segundo e terceiro picos das pastas com cinza foram superiores à referência em decorrência, principalmente considerando o efeito físico de nucleação. Atrelado a isso, a melhora na hidratação pelas adições minerais foi confirmada pelo calor acumulado em 72 horas de ensaio.

- Por fim, pôde-se concluir que a lixiviação da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em vinhoto foi capaz de produzir um aditivo mineral de elevada pozolanicidade. Ademais, o vinhoto após o procedimento de lixiviação se mostrou uma boa alternativa de fertilizante para o cultivo de cana.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos estudos realizados neste trabalho, seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Estudos que permitam a caracterização, qualitativa e quantitativa, das fases formadas na hidratação do cimento Portland com cinzas lixiviadas em vinhoto, como ensaios de termogravimetria, difratometria de raios X e ressonância magnética nuclear;
- Avaliação do desempenho da cinza lixiviada em vinhoto em concretos;
- Estudos mais aprofundados de durabilidade em sistemas cimentícios com a cinza do bagaço lixiviada em vinhoto, que sejam capazes de avaliar o material lixiviado pelo ataque ácido. Além disso, um estudo de ataque ácido por um período mais prolongado de tempo, com amostras expostas às soluções preparadas em laboratório e ambientes agressivos comuns, como esgoto e respingo de maré;
- Avaliação da utilização do vinhoto após o procedimento de lixiviação, com aplicação em lavouras de cana para avaliar a viabilidade da utilização deste resíduo.

CAPÍTULO 6- Referências Bibliográficas

- AİTCIN, P.-C., "Portland cement". **Science and Technology of Concrete Admixtures**, Elsevier, 2016. p. 27–51.
- ALMEIDA, F. C. R., SALES, A., MORETTI, J. P., *et al.* "Use of sugarcane bagasse ash sand (SBAS) as corrosion retardant for reinforced Portland slag cement concrete", **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 72–82, 2019.
- ANA. **Atlas Irrigação: uso da água na agricultura irrigada**. Brasília, Agência Nacional de Águas (ANA), 2017.
- ANDREÃO, P. V. **Hidratação de sistemas cimentícios com cinzas do bagaço da cana-de-açúcar ultrafinas produzidas em queima conjugada e moagem controlada**. 2018. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2018.
- ANDREÃO, P. V., SULEIMAN, A. R., CORDEIRO, G. C., NEHDI, M. L. "Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement-based materials", **Green Materials**, v. 7, n. 2, p. 61–70, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653 : Materiais pozolânicos - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895 - Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado**. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias**. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752: Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento**

Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6458: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água.** Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação.** Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.** Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831: Cimento Portland para poços petrolíferos — Requisitos e métodos de ensaio.** Rio de Janeiro, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo.** Rio de Janeiro, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C125-19: Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates.** West Conshohocken, 2019.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C1608-17: Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste.** West Conshohocken, 2017

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C267 - 01: Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes.** West Conshohocken, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C494M-19: Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete.** West Conshohocken, 2019.

AVET, F., SCRIVENER, K. "Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3)", **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124–135, 2018.

- 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.
- BARBOSA, F. L. **Hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios com diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2018.
- BARCELO, L., MORANVILLE, M., CLAVAUD, B. "Autogenous shrinkage of concrete: a balance between autogenous swelling and self-desiccation", **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 1, p. 177–183, 2005.
- BOTELHO, R. G., TORNISIELO, V. L., OLINDA, R. A., MARANHO, L. A., MACHADO-NETO, L. "Acute toxicity of sugarcane vinasse to aquatic organisms before and after pH adjustment", **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 2035–2045, 2012.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CAMARGO, P. B., MARTINELLI, L. A., OMETTO, J. P. H. B., FERRAZ, E., VICTORIA, R., MOREIRA, M. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. 1ª Edição ed. São Paulo, Oficina de Textos, 2009.
- CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, V. C. "Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil", **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 18–32, 2009.
- CHINDAPRASIRT, P., HOMWUTTIWONG, S., SIRIVIVATNANON, V. "Influence of fly ash fineness on strength , drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar", **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 7, p. 1087–1092, 2004.
- CHRISTOFOLETTI, C. A., ESCHER, J. P., CORREIA, J. E., MARINHO, J. F. U., FONTANETTI, C. S. "Sugarcane vinasse: Environmental implications of

- its use", **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.
- CHUSILP, N., JATURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K. "Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete", **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 11, p. 3352–3358, 2009.
- CONAB. **Cana-de-açúcar**. 2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 20 dez. 2019.
- 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 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R. "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., 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. 22, n. 4, p. 1250–1257, 2018.
- CORDEIRO, G. C., FILHO, R. D. T., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R. "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars", v. 30, p. 410–418, 2008.
- 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, 2016.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. "Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash", **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3301–3303, 2009.

- 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 concrete", **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 2, p. 110–115, 2009.
- 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., ANDREÃO, P. V., TAVARES, L. M. "Pozzolanic properties of ultrafine sugar cane bagasse ash produced by controlled burning", **Heliyon.**, 2019
- 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., 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., VIEIRA, A. P., LOPES, S. "Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments", **Quimica Nova**, v. 40, n. 3, p. 264–269, 2017.
- DEDELOUDIS, C., ZERVAKI, M., SIDERIS, K., JUENGER, M., ALDERETE, N., KAMALI-BERNARD, S., VILLAGRÁN, Y., SNELLINGS, R. "Natural Pozzolans". **RILEM State-of-the-Art Reports**, 2018. v. 25. p. 181–231.
- DEMIS, S., TAPALI, J. G., PAPADAKIS, V. G. "An investigation of the effectiveness of the utilization of biomass ashes as pozzolanic materials", **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 291–300, 2014.
- DIERCKS, M., SAND, W., BOCK, E. "Microbial corrosion of concrete", **Experientia**, v. 47, p. 514–516, 1991.
- DOS SANTOS, J. D., LOPES DA SILVA, A. L., DA LUZ COSTA, J., SCHEIDT, G., NOVAK, A., SYDNEY, E., SOCCOL, C. "Development of a vinasse

nutritive solution for hydroponics", **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 8–12, 2013.

EMBRAPA. **Gesso na cana contribui para sequestro de carbono no solo**. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/42624344/gesso-na-cana-contribui-para-sequestro-de-carbono-no-solo>. Acesso em: 10 jul. 2020.

EUROPEAN STANDARD. **EN 196-5:2011, Methods of testing cement - Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement**. Bruxelas, EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2011.

FAO. **Sugar**. 2016. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-BO099e.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2018.

FAOSTAT. **Food and Agriculture Organization of the United Nations: Statistics Division**. 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: 4 mar. 2020.

FENG, Q., YAMAMICHI, H., SHOYA, M., SUGITA, S. "Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment", **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 521–526, 2004.

FILGUEIRAS, A. V, CAPELO, J. L., LAVILLA, I., BENDICHO, C. "Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry", **Talanta**, v. 53, p. 433–441, 2000.

FITO, J., TEFERA, N., VAN HULLE, S. W. H. "Sugarcane biorefineries wastewater: bioremediation technologies for environmental sustainability", **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 6, n. 1, p. 1–13, 2019.

FRAVET, P. R. F., SOARES, R. A. B., LANA, R. M. Q., LANA, A., KORNDORFER, G. "Efeito de doses de torta de filtro e modo de aplicação sobre a produtividade e qualidade tecnológica da soqueira de cana-de-açúcar", **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 34, n. 3, p. 618–624,

2010.

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, n. 4, p. 490–496, abr. 2011.

FUESS, L. T., GARCIA, M. L. "Anaerobic digestion of stillage to produce bioenergy in the sugarcane-to-ethanol industry", **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 3, p. 333–339, 2014.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K. "Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material", **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 515–524, 2007.

GEBREEYESSUS, G. D., MEKONNEN, A., ALEMAYEHU, E. "A review on progresses and performances in distillery stillage management", **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 295–307, 2019.

GHOLIZADEH VAYGHAN, A., KHALOO, A. R., RAJABIPOUR, F. "The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash", **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 131–140, 2013.

GOMES, T. C. de A., ARAÚJO, J. L. P., SANTOS, T. A., DE MELO, P., PEREIRA, K., COSTA JUNIOR, J., SANTOS, T. **Reciclagem de vinhaça via compostagem em larga escala compostagem em larga escala 1**. Embrapa, 2018.

GUPTA, N., TRIPATHI, S., BALOMAJUMDER, C. "Characterization of pressmud: A sugar industry waste", **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 389–394, 2011.

HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Fourth Edition, Elsevier, 2003.

HOARAU, J., CARO, Y., GRONDIN, I., *et al.* "Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review", **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, p. 11–25, 2018.

- HOFSETZ, K., SILVA, M. A. "Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption", **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564–573, 2012.
- HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., TANAKA, R., MEDEIROS, M. "Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DtG)", **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.
- JAWED, I., SKALNY, J. "Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement", **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 1, p. 37–51, jan. 1978.
- JUENGER, M. C. G., SNELLINGS, R., BERNAL, S. A. "Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights", **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257–273, 2019.
- KAWA, L. **Resíduos da produção de cana de açúcar**. 2015. Fapesp. Disponível em: <https://bv.fapesp.br/namidia/noticia/109777/residuos-producao-cana-acucar>. Acesso em: 19 fev. 2019.
- KRISHNARAO, R. V., SUBRAHMANYAM, J., KUMAR, J. T. "Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 99–104, 2001.
- LANDERS, J., GOR, G. Y., NEIMARK, A. V. "Density functional theory methods for characterization of porous materials", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 3–32, nov. 2013.
- 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, p. 1939–1947, 2003.
- LIMA, C. P. F. **Cinzas pozolânicas da folha de milho: avaliação da produção, hidratação em pastas cimentícias e resistência à compressão e durabilidade em argamassas**. 2019. 133 f. Dissertação (Mestrado em

- Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2019.
- LOTTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R. D. "Supplementary cementitious materials", **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244–1256, 2011.
- LUXAN M P, MADRUGA F, SAAVEDRA J. "Rapid Evaluation Of Pozzolanic Activity Of Natural Products", **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 63–68, 1989.
- MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. 1st Editio ed. London, CRC Press, 1996.
- MARTIRENA, F., MONZÓ, J. "Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials", **Cement and Concrete Research**, v. 114, 2017, p. 57–64, 2018.
- MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F., MIDDENDORF, 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. October, p. 1525–1536, 1998.
- MASSAZZA, F. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Elsevier, 1998.
- MEGHANA, M., SHASTRI, Y. "Sustainable Valorization of Sugar Industry Waste: Status, Opportunities, and Challenges", **Bioresource Technology**, 2019, p. 10, 2020.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. Third Edit ed. Berkeley, McGraw-Hill Professional, 2006.
- MORALES, E. V., VILLAR-COCIÑA, E., FRÍAS, M., SANTOS, S., SAVASTANO, H. "Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation". **Cement and Concrete Composites**, 2009.
- NAKATA, Y., SUZUKI, M., OKUTANI, T., KIKUSHI, M., AKIYAMA, T. "Preparation and Properties of SiO₂ from Rice Hulls", **Journal of the**

- Ceramic Society of Japan**, v. 97, n. 1128, p. 842–849, 1989.
- NEVILLE, A. M., BROOKS, J. J. **Concrete Technology Second Edition**. Second ed. Harlow, Prentice Hall, 2010.
- NIJLAND, T. G., LARBI, J. A., "Microscopic examination of deteriorated concrete", **Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures**, Elsevier, 2010. p. 137–179.
- ODLER, I., SCHÜPPSTUHL, J. "Early hydration of tricalcium silicate III. Control of the induction period", **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 5–6, p. 765–774, 1981.
- ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland cement**. Fourth Edition., Elsevier Ltd., 1998.
- OLIVEIRA, E. C. A., FREIRE, F. J., DE OLIVEIRA, R. I., FREIRE, M., NETO, D., DA SILVA, S. "Extração e exportação de nutrientes por variedades de cana-de-açúcar cultivadas sob irrigação plena", **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1343–1352, 2010.
- PAIVA, O. A. **Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar**. 2016. 282 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- PARAÍSO, D. (Nova Cana) **Uso da vinhaça na cultura da cana-de-açúcar**. 2013. Nova Cana. DOI: 10.3738/1982.2278.92. Disponível em: <http://www.novacana.com/cana/uso-vinhaca-cultura/>. Acesso em: 16 jan. 2019.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; DÍAZ-PINZÓN, L.; ORDOÑEZ, L. M. "Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 77, p. 321-325, 2002.
- PRASARA-A, J., GHEEWALA, S. H., SILALERTRUKSA, T., PONGPAT, P., SAWAENGSACK, W. "Environmental and social life cycle assessment to enhance sustainability of sugarcane-based products in Thailand", **Clean**

- Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 7, p. 1447–1458, 2019.
- PRATT, P. L., GHOSH, A. "Electron microscope studies of Portland cement microstructures during setting and hardening", **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 310, n. 1511, p. 93–103, 1983.
- RAMOS, R. C., NACHILUK, K. **Geração de Bioenergia de Biomassa da Cana-de-açúcar nas Usinas Signatárias ao Protocolo Agroambiental Paulista, Safra 2015/2016**. São Paulo, Instituto de Economia Agrícola. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/ftp/iea/AIA/AIA-19-2017.pdf> , 2017.
- RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., DRON, R. **Appreciation de l'activite pouzzolanique des constituants secondaires**. Paris, In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement., 1980.
- REAL, C., ALCALÁ, M. D., CRIADO, J. M. "Preparatio of silica from rice husks", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 2012–2016, 1996.
- RIBAS, L., CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. "Measuring the strength of irregularly-shaped fine particles in a microcompression tester", **Minerals Engineering**, v. 65, p. 149–155, 2014.
- ROBERTIELLO, A. "Upgrading of agricultural and agro-industrial wastes: The treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy", **Agricultural Wastes**, v. 4, n. 5, p. 387–395, 1982.
- RODIER, L., BILBA, K., ONÉSIPPE, C., ARSÈNE, M. "Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for use as partial replacement of cement", **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 1, 2017.
- RODIER, LOÏC, VILLAR-COCIÑA, E., BALLESTEROS, J. M., SAVASTANO JUNIOR, H. "Potential use of sugarcane bagasse and bamboo leaf ashes for elaboration of green cementitious materials", **Journal of Cleaner**

- Production**, v. 231, p. 54–63, 2019.
- ROSSIGNOLO, J. A., BORRACHERO, M. V., SORIANO, L., PAYÁ J. "Influence of microwave oven calcination on the pozzolanicity of sugar cane bagasse ashes (SCBA) from the cogeneration industry", **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 892–902, 2018.
- RUSSEL, J. B. **Química Geral Vol. 2**. Segunda ed. São Paulo, Pearson Universidades, 2000.
- SANT, G., KUMAR, A., PATAPY, C., LE SAOUT, G. "The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials", **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 11, p. 1447–1455, 2012.
- SANTOS, A. A. M., PESSANHA, L. P., CORDEIRO, G. C. "Influência da diatomita no comportamento mecânico de argamassas frente ao ataque ácido". 2019. **Anais**. Belém, Universidade Federal do Pará, 2019. p. 9. Disponível em: <http://www.enarc2019.ufpa.br/>.
- SCRIVENER, K. L., JUILLAND, P., MONTEIRO, P. M. "Advances in understanding hydration of Portland cement", **Cement and Concrete Research**, v. 78, Part A, p. 38-56, 2015.
- SENHADJI, Y., ESCADEILLAS, G., MOULI, M., KHELA, H. "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.
- SILALERTRUKSA, T., GHEEWALA, S. H. "Competitive use of sugarcane for food, fuel, and biochemical through the environmental and economic factors", **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 25, p. 1343-1355, 2019.
- SILVA, M. A. S., GRIEBELER, N. P., BORGES, L. C. "Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático", **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.
- 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.
- SKIBSTED, J., SNELLINGS, R. "Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends", **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 16, 2019.
- SMAOUI, N., BÉRUBÉ, M. A., FOURNIER, B., BISSONNETTE, B., DURAND, B. "Effects of alkali addition on the mechanical properties and durability of concrete", **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 203–212, 2005.
- 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", **Quimica Nova**, v. 37, n. 10, p. 1600–1605, 2014.
- SOUZA, J. K. C., MESQUITA, F. de O., NETO, J. D., DE SOUZA, M., FARIAS, C., MENDES, H., NUNES, R. "Fertirrigação com vinhaça na produção de cana-de-açúcar", **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 11, n. 2, p. 7–12, 2015.
- SOUZA, L. V., TKACHENKO, O., CARDOSO, B. N., PIZZOLATO, T., DIAS, S., VASCONCELOS, M., ARENAS, L., COSTA, T., MORO, C., BENVENUTTI, E. "Strategy to control the amount of titania dispersed on SBA-15 surface preserving its porosity, aiming to develop a sensor for electrochemical evaluation of antibiotics", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 203–210, 2019.
- TAMIMI, A. K. "High-performance concrete mix for an optimum protection in acidic conditions", **Materials and Structures**, v. 30, n. 3, p. 188–191, 1997.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Second ed. London, Academic Press, 1997.
- THIELEMANN, J. P., GIRGSDIES, F., SCHLÖGL, R., HESS, C. "Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up",

- Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, n. 1, p. 110–118, 2011.
- THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVER, J., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K. "Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.
- UN ENVIRONMENT, SCRIVENER, K. L., JOHN, V. M., GARTNER, E. M. "Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry", **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 2018.
- VIEIRA, A. P., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., CORDEIRO, G. C. "Effect of particle size, porous structure and content of rice husk ash on the hydration process and compressive strength evolution of concrete", **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117553, 2020.
- VLISSIDIS, A., ZOUBOULIS, A. I. "Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters", **Bioresource Technology**, v. 43, n. 2, p. 131–140, 1993.
- WAAL, A., BONOTTO, D. M., BERTELLI, C. "Influence of the vinasse application in sugar cane fields in Patrocínio Paulista ,São Paulo State ,Brazil", **Environmental Health Risk**, v. 113, p. 113–124, 2009.
- ZE-PU, J., LI, Y.-R., WEI, G.-P., LIAO, Q., SU, T., MENG, Y., ZHANG, H., LU, C. "Effect of long-term vinasse application on physico-chemical properties of sugarcane field soils", **Sugar Tech**, v. 14, n. 4, p. 412–417, 2012.
- ZHAN, T., WU, S., MA, H., YUE, C., HUANG, Z., LIU, W., TENG, J., LI, D., WANG, S., TAN, H. "Production of biofuel intermediates from furfural via aldol condensation over K₂O clusters containing N-doped porous carbon materials with shape selectivity", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 281, 2018, p. 101–109, 2019.