



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SARA MARTINS TORRES

**APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA ANÁLISE DO POTENCIAL  
POZOLÂNICO DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR PARA ADIÇÃO  
AO CIMENTO PORTLAND**

Recife  
2019

SARA MARTINS TORRES

**APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA ANÁLISE DO POTENCIAL  
POZOLÂNICO DA CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR PARA ADIÇÃO  
AO CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia.

**Área de concentração:** Estruturas com ênfase em Construção Civil.

**Orientador:** Prof°. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto

Recife  
2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

T689a

Torres, Sara Martins.

Aplicação da difração de raios x na análise do potencial pozolânico da cinza do bagaço da cana-de-açúcar para adição ao cimento Portland. / Sara Martins Torres - 2019.

101folhas, Il., e Tab.

Orientador (a): Prof<sup>o</sup>. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Civil. 2. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. 3. pozolana.
4. difração de raios x. I. Melo Neto, Antônio Acácio de (Orientador). II.

Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-56



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X NA ANÁLISE DO  
POTENCIAL POZOLÂNICO DA CINZA DO BAGAÇO DA  
CANA-DE-AÇÚCAR PARA ADIÇÃO AO CIMENTO PORTLAND**

defendida por

Sara Martins Torres

Considera a candidata APROVADA

Recife, 08 de fevereiro de 2019

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Antonio Acácio de Melo Neto - UFPE  
(orientador)

---

Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros – UFPR  
(examinador externo)

---

Prof. Dr. Paulo César Correia Gomes – UFAL  
(examinador externo)

*Ao meu Deus, Senhor todo poderoso.*

*Soli Deo gloria.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar saúde, força e persistência. A Ele, toda honra e toda glória seja dada sempre.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe, irmã e avós, por me ajudarem nas dificuldades, sempre acreditarem em mim e sonhar comigo os meus sonhos. Agradeço pelo exemplo diário de dedicação e caráter, que me fizeram ser quem sou hoje.

A Joaquim, meu noivo, por me fazer feliz, por escolher caminhar ao meu lado e tornar a estrada tão suave.

Ao Prof. Antônio Acácio de Melo Neto meu agradecimento especial, pela orientação, pelo apoio, pelas valiosas contribuições, disponibilidade e dedicação dada durante a fase do mestrado.

Ao Prof. Paulo Régis pela coorientação, entusiasmo, conselhos e ensinamentos.

Agradeço especialmente aos amigos e companheiros de pesquisa do Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes - Labtag, Nilvan Teixeira, Victor Estolano e Priscilla Basto, pela alegria diária.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFPE que estiveram presentes na minha formação acadêmica.

Aos técnicos do Laboratório de Construção Civil da UFPE, Cazusa e Nadinho, por toda disponibilidade e apoio para a realização dos ensaios.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco - FACEPE, pela concessão de recursos de auxílio à pesquisa e pela bolsa de mestrado.

Ao Núcleo de Estudos Geoquímicos do Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) da UFPE, ao Laboratório de Tecnologia Mineral do Dep. De Engenharia de Minas da UFPE e ao Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP) pela contribuição na elaboração de ensaios.

A Petribu, pela doação do material em estudo na pesquisa: a cinza do bagaço da cana-de-açúcar.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado!

## RESUMO

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) é um resíduo gerado a partir da queima do bagaço para geração de energia. Estudos recentes demonstraram que a CBCA tem um grande potencial de incorporação como adição mineral, podendo ser utilizada como pozolana em argamassas e concretos. Visando contribuir com a diminuição do volume de resíduos gerados pela agroindústria, reduzir a extração de matéria-prima para produção de cimento, e diminuir a emissão de gases para atmosfera, essa pesquisa tem como objetivo analisar o potencial pozolânico da CBCA, em especial a partir da aplicação da difração de raios X. Para realizar o estudo, a cinza coletada foi beneficiada, por meio de moagem e calcinação, para em seguida ser estudada como adição pozolânica. Os ensaios foram realizados com 8 amostras, das quais, 4 foram calcinadas e 4 mantidas *in natura*, com diferentes faixas de finura: bruta, 1000, 1300 e 1600 m<sup>2</sup>/kg. Os resultados para o ensaio proposto pela NBR 5751:2015 indicaram que as CBCAs *in natura* 1600, calcinada 1000, 1300 e 1600 se classificam como pozolanas. De acordo com os resultados obtidos no ensaio da NBR 5752:2014 as CBCAs *in natura* 1600, calcinadas 1300 e 1600 caracterizam-se como pozolanas. Por fim, através dos resultados do ensaio de difração de raios X em pastas de CBCA e cal, foi identificada a formação de compostos hidratados e o consumo do hidróxido de cálcio por meio da redução da intensidade dos seus picos característicos (18° e 34°), evidenciando a ocorrência da reação pozolânica. Essa redução alcançou maiores proporções, ou seja, maiores consumos de CH, nas cinzas calcinadas e com maiores faixas de finura. A partir da correlação entre os resultados da difração de raios X e da resistência a compressão obtida pela NBR 5751, constatou-se que para as CBCAs serem consideradas pozolanas, obtém-se uma redução de no mínimo 71,58% para o pico à 18° e 73,28% para o pico à 34°. Concluiu-se que a CBCA se mostrou como uma pozolana alternativa, uma vez que devidamente beneficiada.

Palavras-chave: Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Pozolana. Difração de raios x.

## ABSTRACT

The sugarcane bagasse ash (SCBA) is a residue generated from the burning of the bagasse for energy generation. Recent studies have shown that SCBA has great potential for incorporation as mineral addition, therefore it can be used as pozzolan in mortars and concretes mixes. Aiming to contribute to the reduction of the waste volume generated by the agroindustry, reducing the extraction of raw material for cement production, and reducing the emission of gases to atmosphere, this research aims to analyze the pozzolanic potential of SCBA, especially from application of X-ray diffraction. To accomplish the study, the ash collected was benefited by grinding and calcination process, then studied as a pozzolanic addition. The experiments were applied to 8 samples, in which 4 were calcined and 4 maintained *in natura*, with different fineness ranges: raw, 1000, 1300 and 1600 m<sup>2</sup>/kg. The results for the experiment proposed by NBR 5751:2015 indicated that SCBAs *in natura* 1600, calcined 1000, 1300 and 1600 are classified as pozzolans. According to NBR 5752:2014 tests SCBAs *in natura* 1600, calcined 1300 and 1600 are characterized as pozzolans. Finally, through the results of the X-ray diffraction tests in SCBA and lime pastes, the formation of hydrated compounds and the consumption of calcium hydroxide were identified by reducing the intensity of their characteristic peaks (18° and 34°), evidencing the occurrence of the pozzolanic reaction. This reduction reached greater proportions, in other words, greater CH consumption, in the calcined and finer ashes. From the correlation between the results of X-ray diffraction and the compressive strength obtained by NBR 5751, it was verified that CBCAs are classified as pozzolans when there is a reduction of at least 71.58% is obtained for the peak at 18° and 73.28% for the peak at 34°. It was concluded that the SCBA proved to be an alternative pozzolan once properly benefited.

Keywords: Sugar cane bagasse ash. Pozzolan. X-ray diffraction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivo superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c).....	19
Figura 2 -	Classificação das pozolanas proposta por Massazza (1998).....	22
Figura 3 -	Esquema global do processo de produção de açúcar e álcool.....	26
Figura 4 -	Morfologia das partículas da CBCA.....	30
Figura 5 -	Difratograma da CBCA coletada e moída por 240 minutos.....	43
Figura 6 -	Difratogramas das pastas de cal-CBCA. (a) Cinza; (b) Pasta aos 7 dias; (c) Pasta aos 28 dias. Cb, cristobalita; Cc, calcita; CH, hidróxido de cálcio; CSH, silicato de cálcio hidratado; Qz, quartzo.....	44
Figura 7 -	Difratogramas de raios X de comparação da mistura cal + CBCA calcinada + água após 7 e 28 dias de cura.....	45
Figura 8 -	Difratograma do metacaulim.....	48
Figura 9 -	Distribuição granulométrica discreta e acumulada do metacaulim.....	48
Figura 10 -	Difratograma do hidróxido de cálcio P.A.....	50
Figura 11 -	Distribuição granulométrica discreta e acumulada do hidróxido de cálcio P.A.....	50
Figura 12 -	Distribuição granulométrica acumulada do agregado miúdo.....	51
Figura 13 -	Calцинаção da CBCA a 600°C por 4 horas no forno.....	54
Figura 14 -	CBCA antes e depois do processo de calcinação.....	54
Figura 15 -	Moinho cilíndrico de bolas e corpos moedores.....	55
Figura 16 -	Fluxograma de beneficiamento da CBCA coletada.....	56
Figura 17 -	Difratograma das CBCAs in natura.....	58
Figura 18 -	Difratograma das CBCAs calcinadas.....	58
Figura 19 -	Distribuição granulométrica acumulada da CBCA in natura.....	59
Figura 20 -	Distribuição granulométrica acumulada da CBCA calcinada.....	59
Figura 21 -	Ensaio de determinação da massa específica da CBCA.....	61
Figura 22 -	Ensaio de determinação da superfície específica pelo método Blaine.....	62
Figura 23 -	Granulômetro a laser Mastersizer 2000.....	63
Figura 24 -	Espectrômetro de raios X modelo RIX 3000, da RIGAKU.....	64
Figura 25 -	Ensaio de avaliação da atividade pozolânica da CBCA.....	67
Figura 26 -	Acondicionamento das pastas para o ensaio de DRX.....	71
Figura 27 -	Cura térmica das pastas com cal.....	71
Figura 28 -	Acondicionamento das amostras no refrigerador à -30°C.....	72
Figura 29 -	Etapa de liofilização das amostras.....	73
Figura 30 -	Amostra preparada para ensaio de DRX.....	73
Figura 31 -	Correlação entre a massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) e a superfície específica (m <sup>2</sup> /kg) das CBCAs.....	75
Figura 32 -	Curvas granulométricas das CBCAs.....	76
Figura 33 -	Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. aos 7 dias.....	78
Figura 34 -	Correlação entre as resistências à compressão (NBR 5751 modificada) e superfície específica (m <sup>2</sup> /kg).....	80
Figura 35 -	Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e CP II-F 40 aos 28 dias.....	81

Figura 36 -	Correlação entre as resistências à compressão (NBR 5752 modificada) e superfície específica (m <sup>2</sup> /kg).....	82
Figura 37 -	Correlação entre as resistências à compressão da NBR 5752 modificada e NBR 5751 modificada.....	83
Figura 38 -	Difratograma das pastas de hidróxido de cálcio p.a. com CBCAs in natura aos 7 dias. a/agl=0,65.....	84
Figura 39 -	Difratograma das pastas de hidróxido de cálcio p.a. com CBCAs calcinadas aos 7 dias. a/agl=0,65.....	84
Figura 40 -	Difratogramas de hidróxido de cálcio p.a., CBCA in natura 1600 e respectiva pasta.....	85
Figura 41 -	Difratogramas de hidróxido de cálcio p.a., CBCA calcinada 1600 e respectiva pasta.....	85
Figura 42 -	Difratogramas de hidróxido de cálcio p.a., metacaulim e respectiva pasta.....	85
Figura 43 -	Comparação entre os picos de 18° e 34° do hidróxido de cálcio com as pastas contendo CBCAs in natura.....	86
Figura 44 -	Comparação entre os picos de 18° e 34° do hidróxido de cálcio com as pastas contendo CBCAs calcinadas.....	86
Figura 45 -	Porcentagem de redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas in natura e metacaulim, em relação à pasta de hidróxido de cálcio p.a. pura.	87
Figura 46 -	Porcentagem de redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas calcinadas e metacaulim, em relação à pasta de hidróxido de cálcio p.a. pura.	87
Figura 47 -	Correlação entre a redução (%) do pico de hidróxido de cálcio à 18° e a resistência à compressão obtida pela NBR:5751 modificada (MPa).....	89
Figura 48 -	Correlação entre a redução (%) do pico de hidróxido de cálcio à 34° e a resistência à compressão obtida pela NBR:5751 modificada (MPa).....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos materiais pozolânicos.....	21
Tabela 2 -	Composição da cana-de-açúcar e sólidos solúveis no caldo.....	25
Tabela 3 -	Série histórica da produção de cana-de-açúcar.....	25
Tabela 4 -	Composição química elementar de amostras de bagaço de cana-de-açúcar seco.....	27
Tabela 5 -	Origem e destino dos principais resíduos gerados pela cana-de-açúcar.....	28
Tabela 6 -	Composição química da CBCA, em termos de óxidos, determinados por diversos autores.....	31
Tabela 7 -	Classificação dos materiais pozolânicos quanto à condutividade.....	42
Tabela 8 -	Composição química em quantidade de óxidos (%) do metacaulim.....	47
Tabela 9 -	Especificações do hidróxido de cálcio P.A.....	49
Tabela 10 -	Composição química em quantidade de óxidos (%) do hidróxido de cálcio P.A.....	49
Tabela 11 -	Composição química do cimento CP II-F 40 (%).....	51
Tabela 12 -	Característica física e mecânica do cimento CP II-F 40.....	51
Tabela 13 -	Dados técnicos do aditivo superplastificante Hyperkem™ 42...	52
Tabela 14 -	Amostras utilizadas na pesquisa.....	55
Tabela 15 -	Massa específica e superfície específica das amostras de CBCA.....	56
Tabela 16 -	Composição química em quantidade de óxidos (%) da CBCA In Natura e Calcinada.....	57
Tabela 17 -	Diâmetros médios de volume ( $D_{[4,3]}$ ) e diâmetros médios das partículas ( $D_{50}$ ) das amostras.....	59
Tabela 18 -	Quantidade de material, em massa (g) utilizada em cada traço. $a/agl=0,65$ .....	66
Tabela 19 -	Quantidade de material, em massa (g).....	68
Tabela 20 -	Índices de consistência médios ( $I_{cmédio}$ ) obtidos na moldagem dos corpos de prova.....	68
Tabela 21 -	Quantidade de material, em massa (g), utilizadas nas pastas com cal.....	70
Tabela 22 -	Superfície específica dos materiais em estudo.....	75
Tabela 23 -	Porcentagem retida na peneira 45 $\mu$ m das adições minerais.....	77
Tabela 24 -	Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e hidróxido de cálcio P.A. aos 7 dias.....	79
Tabela 25 -	Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e CP II-F 40 aos 28 dias.....	81
Tabela 26 -	Valores (%) da redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas in natura, calcinadas e metacaulim, em relação à pasta de hidróxido de cálcio P.A. pura.....	88
Tabela 27 -	Porcentagem (%) de substituição do material em massa e em volume para moldagem das pastas.....	88

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1	CONTEXTO E JUSTIFICATIVAS.....	13
1.2	OBJETIVO.....	15
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1	ADIÇÕES MINERAIS.....	17
2.2	POZOLANAS.....	20
<b>2.2.1</b>	<b>A cana-de-açúcar.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Resíduos da cana-de-açúcar.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.3</b>	<b>A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) .....</b>	<b>28</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Pozolanicidade da CBCA.....</b>	<b>32</b>
2.3	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA POZOLANICIDADE.....	35
<b>2.3.1</b>	<b>Métodos diretos.....</b>	<b>37</b>
2.3.1.1	Método Chapelle modificado – NBR 15895:2010.....	37
2.3.1.2	Método Frattini – NBR 5753:2016.....	38
2.3.1.3	Difração de raios X (DRX).....	39
2.3.1.4	Análise termogravimétrica (ATG).....	39
<b>2.3.2</b>	<b>Métodos indiretos.....</b>	<b>40</b>
2.3.2.1	Índice de atividade pozolânica com cal hidratada NBR 5751:2015 e com cimento Portland NBR 5752:2014.....	40
2.3.2.2	Calorimetria.....	41
2.3.2.3	Condutividade elétrica.....	42
2.4	ANÁLISE DA CBCA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	46
3.2	MATERIAIS.....	46
<b>3.2.1</b>	<b>Metacaulim.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Hidróxido de cálcio.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Agregado miúdo.....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Cimento.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Aditivo.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Cinza do Bagaço da Cana-de-Açúcar.....</b>	<b>52</b>
3.2.6.1	Beneficiamento: moagem e calcinação.....	52
3.3	PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS.....	60
<b>3.3.1</b>	<b>Análises físicas.....</b>	<b>60</b>
3.3.1.1	Massa específica pelo uso do frasco volumétrico de Le Chatelier (ABNT NBR 11513:2016).....	60
3.3.1.2	Superfície específica pelo método Blaine (ABNT NBR 16372:2015).....	61
3.3.1.3	Granulometria a laser.....	62
<b>3.3.2</b>	<b>Análise química.....</b>	<b>64</b>
3.3.2.1	Fluorescência de raios x (FRX).....	64
<b>3.3.3</b>	<b>Análise da pozolanicidade.....</b>	<b>65</b>
3.3.3.1	Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT NBR 5751:2015) – Modificada.....	65
3.3.3.2	Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT NBR 5752:2014) – Modificada.....	67

3.3.3.3	Difração de raios X.....	69
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
4.1	MASSA ESPECÍFICA.....	74
4.2	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO MÉTODO BLAINE.....	74
4.3	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA A LASER.....	76
4.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	77
4.5	ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL (ABNT NBR 5751:2015 - MODIFICADA).....	78
4.6	ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO PORTLAND (ABNT NBR 5752:2014 - MODIFICADA).....	80
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	83
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>90</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	90
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA CBCA.....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A seguir serão descritos os contextos e justificativas, seguido pelo objetivo e estrutura do trabalho.

### 1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVAS

Atualmente há uma maior conscientização da população em relação a preservação do meio ambiente, principalmente no que diz respeito aos efeitos danosos do aquecimento global. Tais efeitos são acelerados pela emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera a partir da queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) para geração de energia. Logo, existe a necessidade de gerar energia a partir de fontes renováveis, o que acarreta o aumento da produção de álcool (etanol) oriundo da cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar é considerada hoje uma das grandes possibilidades para o setor de biocombustíveis devido a sua capacidade de produção de etanol e seus subprodutos. As unidades de produção têm buscado operar com eficiência, inclusive nos setores de geração de energia elétrica, com objetivos econômicos e para contribuir para a sustentabilidade da atividade (CONAB, 2017/18).

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) informa, em seu Monitoramento Agrícola Anual e Acompanhamento da Safra Brasileira da Cana-de-Açúcar, que o Brasil é o maior produtor mundial da planta, favorecido pelas grandes áreas cultiváveis, condições climáticas, relevo e temperatura do país, tornando-o promissor para a exportação dessa mercadoria.

Segundo o órgão, as estatísticas estimadas para a produção de cana-de-açúcar para a safra 2017/18 são de 635,6 milhões de toneladas e a área a ser colhida em 8,74 milhões de hectares. Em relação à produção de açúcar e etanol, estão previstas para atingir 39,46 milhões de toneladas e 27 bilhões de litros, respectivamente. Pernambuco se apresenta como o estado com a segunda maior produção de cana-de-açúcar do Nordeste, subsequente à Alagoas.

Pernambuco se mostra um estado favorável ao cultivo da cana-de-açúcar por possuir um histórico de precipitações bem distribuídas, clima quente, boa luminosidade ao longo do ano e solos férteis. Em contrapartida, o estado apresenta

alguns fatores limitantes para a obtenção de melhores resultados, como o relevo bastante ondulado em grande parte da região produtora e também o emprego de tecnologias inferiores às utilizadas na Região Centro-Sul do país. As chuvas ocorridas na safra mais recente melhoraram consideravelmente a condição das lavouras, proporcionando um rendimento melhor do que o registrado na última colheita, a qual foi contemplada em 48.530 kg/ha e tende a alcançar cerca de 49.546 kg/ha na safra atual, com aumento de 2,1% (CONAB, 2017/18).

No processo de extração do caldo da cana-de-açúcar a partir da moagem, uma grande quantidade de bagaço é gerada, em torno de 30% da cana moída. No Brasil, cerca de 95% desse bagaço são queimados em caldeiras para geração de vapor, produzindo, como resíduo, a cinza de bagaço da cana-de-açúcar (CBCA). Esse produto, na maioria das vezes, é descartado de maneira inadequada, sem adotar práticas propícias, podendo-se configurar em sérios problemas ambientais (FERNANDES *et al.*, 2015).

A disposição apropriada seria uma solução, porém, o reaproveitamento da cinza do bagaço de cana-de-açúcar pela indústria da construção civil pode ser uma alternativa com benefícios ambientais e econômicos interessantes. Dentre as vantagens com o reaproveitamento da cinza na construção civil estão a redução no volume de resíduos destinados a aterros sanitários, a diminuição no risco de contaminação do meio ambiente e a redução do volume de extração de matéria prima necessária à produção de materiais para construção, preservando, assim, os recursos naturais não renováveis. Ademais, reduz significativamente a liberação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, gerado em grande quantidade durante a produção do cimento Portland. A possibilidade de redução dos impactos ambientais gerados pela indústria cimentícia se dá devido ao fato de que a incorporação de resíduos ao cimento acarreta na diminuição da quantidade necessária de clínquer por m<sup>3</sup> de concreto/argamassa, conseqüentemente, também diminuem as emissões de CO<sub>2</sub> (PAULA, 2006). Dessa forma, o aproveitamento de subprodutos gerados nas indústrias surge como uma alternativa para minimizar tais problemas.

Estudos recentes têm demonstrado que a cinza do bagaço da cana-de-açúcar tem um grande potencial de incorporação como adição mineral, podendo então ser utilizada como pozolana em argamassas e concretos.

Isso se dá, principalmente, devido ao fato de ser constituída basicamente de sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

A principal propriedade da pozolana é a sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio liberado durante o processo de hidratação do cimento, formando compostos estáveis de poder aglomerante, tais como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Esses produtos contribuem para o desenvolvimento das resistências mecânicas como também melhoram a qualidade do concreto pelo adensamento da matriz aglutinante a partir do refinamento dos poros e redução do ataque de agentes externos, aprimorando assim, suas propriedades (APAZA MEDINA, 2011).

## 1.2 OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo analisar e compreender o comportamento da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) como um possível material pozolânico, com foco na aplicação da difração de raios X, a fim de avaliar seu potencial para adição ao cimento Portland.

Como objetivos específicos, podem ser listados:

- Analisar a influência do beneficiamento da CBCA a partir da moagem e calcinação na pozolanicidade das cinzas;
- Analisar os requisitos de pozolanicidade para as cinzas a partir dos resultados do índice de atividade pozolânica (IAP) com cal (ABNT NBR 5751:2015) e com cimento Portland (ABNT NBR 5752:2014);
- Avaliar a reação pozolânica por meio da difração de raios X em pastas de hidróxido de cálcio com CBCAs pela redução dos picos principais de hidróxido de cálcio e formação de C-S-H.
- Avaliar a existência da correlação entre as medidas realizadas com os ensaios normatizados, o grau de moagem e os resultados obtidos por meio da difração de raios X.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho foi dividido em 5 capítulos. No Capítulo 1 são expostos conhecimentos introdutórios ao tema, o objetivo do estudo e a estrutura do trabalho onde a dissertação tem seu embasamento contextualizado e justificado.

O Capítulo 2 contém a revisão bibliográfica onde são apresentados os conceitos gerais sobre o tema. São explanadas as adições minerais com foco nas pozolanas; um breve histórico da cana-de-açúcar conduzido até estatísticas atuais, os constituintes da mesma e suas diversas utilidades, em especial o bagaço. Por fim, a cinza gerada a partir do bagaço é analisada em relação a sua possível aplicação como pozolana. Também são apresentados métodos diretos e indiretos para determinação da pozolanidade destacando a difração de raios X.

O Capítulo 3 contém o programa experimental, no qual são descritas e justificadas as etapas do trabalho. Partindo do planejamento experimental adotado, são apresentados os materiais utilizados, juntamente com suas proporções, seguido da metodologia utilizada no preparo das amostras e procedimentos empregados nos ensaios.

O Capítulo 4 aborda a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, determinando as características físico-químicas relevantes para o entendimento da atividade pozolânica. Nele, são apresentados os resultados e discussões a respeito da pozolanidade da CBCA.

O Capítulo 5 contém as conclusões obtidas com o desenvolvimento da dissertação, como também, propostas para o prosseguimento do estudo do tema. Em seguida são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste estudo. No final do trabalho, encontra-se o apêndice com maiores detalhes dos resultados obtidos nos ensaios.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão explanados os temas referentes à pesquisa e o referencial teórico em que a mesma foi embasada.

### 2.1 ADIÇÕES MINERAIS

A NBR 11172 (ABNT, 1990) define o termo “adição” como produtos de origem mineral adicionados aos cimentos, argamassas e concretos, com a finalidade de alterar suas características. Cordeiro (2006) as define como materiais utilizados em conjunto ao cimento Portland com o propósito de possibilitar um desempenho tecnológico diferenciado a produtos cimentícios. Uma vez que os aditivos minerais são obtidos normalmente a partir de resíduos industriais ou agroindustriais, em alguns casos, pode haver economia na produção em função da substituição de uma parcela de clínquer por esses materiais energeticamente menos nobres. Além dos benefícios tecnológicos e econômicos, o uso de aditivos minerais pode reduzir impactos ambientais, tendo em vista o aproveitamento de resíduos, a preservação das jazidas de calcário e argila e a menor emissão de CO<sub>2</sub> e outros gases intensificadores do efeito estufa que são gerados durante a fabricação do cimento Portland.

Mehta e Monteiro (2014) também descrevem as adições minerais como materiais silicosos finamente moídos, com propriedades cimentícias, pozolânicas ou de preenchimento de poros (fíler), adicionados ao concreto em quantidades relativamente grandes, geralmente na faixa de 20% a 100% da massa de cimento Portland.

Silveira (1996) relata que esse intervalo pode variar entre 5% e 100% do peso do cimento, e que seu emprego pode ser feito de duas formas distintas: como substituição parcial do cimento, visando a redução de custo, e, como adição em percentuais variáveis em relação ao peso de cimento. A segunda forma é hoje a mais empregada, geralmente com o uso simultâneo de aditivos superplastificantes.

As adições minerais podem ser categorizadas como materiais pozolânicos, fíler ou com potencial de cimentos hidráulicos. Nenhum dos tipos reage significativamente com a água a temperaturas normais na ausência de outras substâncias. Os

materiais pozolânicos são ricos em  $\text{SiO}_2$ , e, muitas vezes, em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também; eles são suficientemente reativos em misturas com água e  $\text{CaO}$ , onde produzem C-S-H a temperaturas normais e, portanto, atuam como cimentos hidráulicos (TAYLOR, 1997).

De acordo com Dal Molin (2005), as adições minerais classificam-se conforme sua ação físico-química em três grupos:

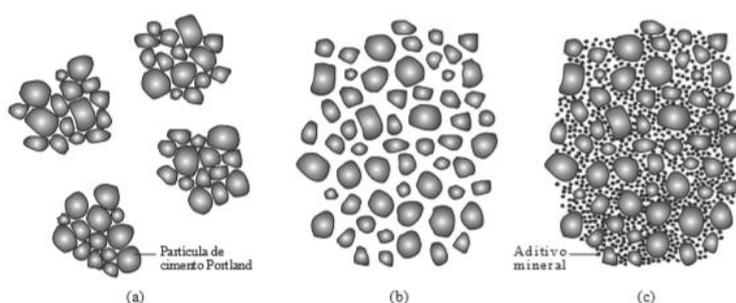
- Material pozolânico: definido pela NBR 12653 (ABNT, 2014) como materiais silicosos ou sílico-aluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente fracionados e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com tais propriedades;
- Material cimentante: não necessita de hidróxido de cálcio (presente no cimento Portland) para formar produtos cimentantes como o C-S-H. No entanto, hidratação é normalmente lenta, e a quantidade de produtos cimentantes formados não é suficiente para aplicação do material para fins estruturais;
- Fíler: adição mineral finamente fracionada sem atividade química, cuja ação em compósitos resume-se apenas a um efeito físico de empacotamento granulométrico e ação como pontos de nucleação para hidratação dos grãos de cimento, conhecido como efeito fíler. Esse efeito contribui para o aumento da resistência mecânica do concreto e torna-o menos permeável, prolongando sua vida útil, uma vez que há aumento da densidade da mistura pelo preenchimento dos espaços vazios do concreto por suas dimensões de partículas reduzidas (BORJA, 2011).

Mehta e Monteiro (2014) explicam que os benefícios do efeito fíler se dão devido à natureza extremamente fina desses materiais que reduzem o volume de vazios, diminuindo, conseqüentemente, a porosidade. Tal fato contribui para redução da permeabilidade e melhora da resistência mecânica e durabilidade, promovendo efeitos permanentes no material.

Uma representação esquemática desse efeito é ilustrada na Figura 1. Na primeira figura, tem-se uma pasta contendo somente água e cimento (Figura 1-a) cujas partículas encontram-se aglomeradas por conta de forças atrativas de origem

eletrostática. Neste caso, a probabilidade de formação de grandes vazios capilares é grande e a quantidade de grãos de cimento não hidratados tende a ser maior. Ao ser adicionado um aditivo superplastificantes, ocorre a defloculação e dispersão das partículas de cimento, contribuindo para sua completa hidratação (Figura 1-b). A incorporação do aditivo mineral à pasta (Figura 1-c), por sua vez, possibilita o preenchimento dos vazios entre as partículas de cimento disperso, promovendo o aumento na compacidade da mistura e, conseqüentemente, o refinamento da rede porosa. Teoricamente, partículas muito finas de cimento Portland poderiam proporcionar o mesmo efeito físico apresentado pelas partículas de aditivo mineral, porém elas dissolvem-se rapidamente quando estão em contato com a água, o que torna ineficiente o efeito de densificação da mistura (CORDEIRO, 2006).

Figura 1 - Representação esquemática de partículas de cimento Portland em pastas sem aditivos (a), com aditivo superplastificante (b) e com superplastificante e aditivo mineral de elevada finura (c).



Fonte: Cordeiro (2006).

Taylor (1997) observou que as inclusões de adições ativas no cimento Portland melhoram o desempenho das matrizes resultantes. Esta melhoria deve-se tanto ao efeito fíler, em que as partículas atuam como núcleos para a formação de fases hidratadas de cimento Portland, como ao efeito pozolânico, em que os produtos da reação pozolânicas preenchem as lacunas provocadas pelo excesso de água.

Os resíduos oriundos de subprodutos industriais e agroindustriais são geralmente utilizados como adições minerais. É comum o descarte em grandes quantidades desses materiais em locais inadequados. O acúmulo em aterros representa uma perda de material e causa sérios problemas de poluição ambiental.

Essa grande quantidade de resíduos, que muitas vezes possuem um descarte impróprio, pode ser submetida a um controle de qualidade adequado, para em seguida, serem incorporados ao concreto, na forma de cimentos Portland compostos ou de adições minerais. Quando as propriedades pozolânicas ou cimentantes de um

material são tais que ele pode ser substituto parcial do cimento Portland no concreto, resulta em uma economia significativa de energia e custo (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

As pozolanas provenientes de resíduos industriais mais utilizadas são a sílica ativa e a cinza volante. Quanto as provenientes de subproduto agrícola, destaca-se a cinza da casca de arroz. O fato de substituírem um material de elevado custo como o cimento Portland repercute em vantagens econômicas e ambientais (BORJA, 2011).

## 2.2 POZOLANAS

Registros históricos indicam que há 2.000 anos os romanos já empregavam em suas construções uma cinza de origem vulcânica como material cimentício. Assim, denominou-se a “pozolana”, oriunda da palavra “Pozzuoli” referente à Província de Pozzuoli (antiga Puteoli do Império Romano), Itália. Na década de 60, iniciou-se o emprego desse material no concreto quando foi adicionada cinza volante em obras de barragens com o objetivo de reduzir o calor de hidratação e custos. Essa prática acentuou-se na década de 70 a partir do uso de microssílica, ao buscar concretos de alta resistência sem comprometer sua trabalhabilidade (SAMPAIO, 2013).

Originalmente, o termo pozolana era atribuído aos materiais naturais de origem vulcânica que reagem com a cal em presença de água, à temperatura ambiente. Com o decorrer do tempo, a definição foi estendida a outros materiais que apresentam comportamento semelhante, apesar de origens diferentes (CORDEIRO, 2006). Atualmente, a ACI 116R-00 (2005) define as pozolanas como materiais silicosos ou sílico-aluminosos. São caracterizadas por possuírem estrutura pouco cristalina ou mesmo não cristalina (amorfa), com pouca ou nenhuma atividade ligante, mas que, estando finamente dividida e na presença de água, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  ou soluções alcalinas contendo  $Ca^{2+}$ , em temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades ligantes, geralmente silicatos e aluminatos de cálcio.

A NBR 12653 (ABNT, 2014) define que as pozolanas podem ser classificadas em:

- Pozolanas naturais: materiais de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (maior que 65% de  $SiO_2$ ) ou de origem sedimentar, com atividade pozolânica.

- Pozolanas artificiais: materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais, com atividade pozolânica.
- Argilas calcinadas: materiais provenientes de calcinação de certas argilas submetidas a temperatura, em geral, entre 500 °C e 900 °C, com atividade pozolânica.

A mesma Norma Brasileira classifica os materiais pozolânicos em três grupos, conforme apresenta a Tabela 1. Esta classificação baseia-se exclusivamente na origem dos materiais e não especifica uma classe particular para pozolanas altamente reativas, como é o caso da sílica ativa e da cinza da casca de arroz.

Tabela 1 - Classificação dos materiais pozolânicos.

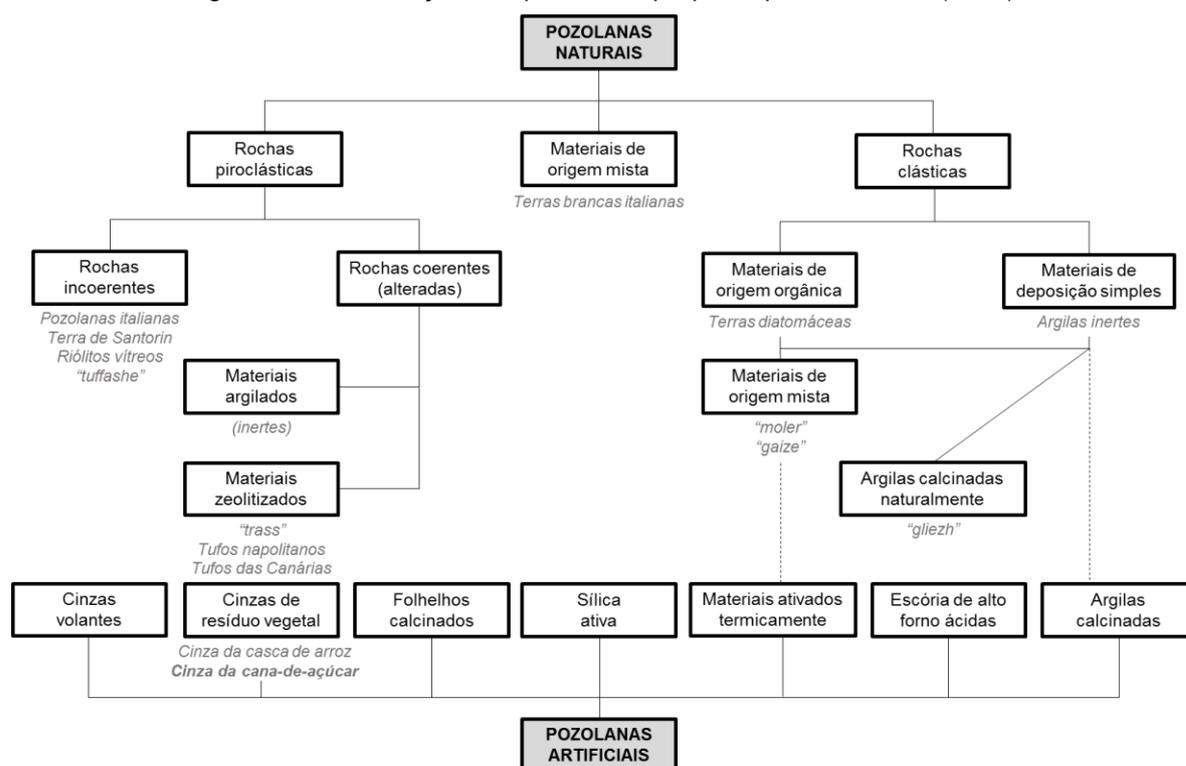
<b>Classe</b>	<b>Materiais que atendem aos requisitos</b>
<b>N</b>	Pozolanas naturais e artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.
<b>C</b>	Cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas.
<b>E</b>	Quaisquer pozolanas, não contempladas nas classes N e C.

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014).

A Norma também estabelece requisitos químicos e físicos para que um material seja classificado como pozolana natural, artificial ou argila calcinada. Dentre as exigências químicas, tem-se o valor mínimo de 70% para a soma dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , teor máximo de  $\text{SO}_3$  de 4% e perda ao fogo máxima de 10%. Já entre os requisitos físicos, o índice de atividade pozolânica com cimento, aos 28 dias, deve ser no mínimo de 90% em relação ao controle e no mínimo de 6,0 MPa para a atividade pozolânica com cal aos 7 dias.

Massazza (1998) acredita que estabelecer uma classificação precisa para as pozolanas é uma tarefa difícil, uma vez que uma mesma classe inclui materiais que são muito diferentes em termos de composição química, natureza mineralógica e origem geológica em que são relacionados apenas pela propriedade geral que eles têm para reagir e endurecer quando misturados com cal e água. O mesmo autor informa que a classificação mais comumente aceita diz respeito à origem das pozolanas e, portanto, uma primeira subdivisão é entre materiais naturais e artificiais. As naturais não exigem nenhum tratamento prévio além da moagem. As artificiais são resultados de modificações químicas e/ou estruturais de materiais que originalmente não possuem, ou possuem poucas, propriedades pozolânicas. Essa subdivisão pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 - Classificação das pozolanas proposta por Massazza (1998).



Fonte: Adaptado de Massazza (1998).

A principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de formar composto estáveis de poder aglomerante, tais como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, a partir de sua reação com o hidróxido de cálcio (PAULA, 2006; GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007). Mehta e Monteiro (2014) destacam a importância técnica derivada da reação pozolânica:

- 1) A reação é lenta, logo, a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento da resistência serão consequentemente lentas.
- 2) A reação consome óxido de cálcio, ao invés de produzi-lo, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente a meios ácidos.
- 3) Os produtos da reação pozolânica são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando a resistência e impermeabilidade do sistema.

Os autores ilustram as reações do cimento Portland (a) e do cimento Portland pozolânico (b) com relação à reação principal de formação de C-S-H, com a finalidade de compreender as razões para as diferenças entre seus comportamentos:



Existem dois efeitos físicos da reação entre as partículas de pozolana e do hidróxido de cálcio. Os dois processos, descritos abaixo, aumentam a resistência da pasta de cimento.

- I. Refinamento do tamanho do poro: é o processo de transformação de um sistema contendo vazios capilares grandes em um produto microporoso contendo vários vazios pequenos. A formação de produtos hidratados secundários (principalmente silicatos de cálcio hidratados) ao redor das partículas de pozolana tende a preencher os vazios capilares grandes com um material microporoso e, conseqüentemente, de baixa densidade.
- II. Refinamento do tamanho do grão: é o processo de transformação de um sistema contendo grãos grandes de um componente em um produto contendo grãos menores. A nucleação do hidróxido de cálcio ao redor de partículas finas e bem distribuídas de pozolana terá o efeito de substituir os cristais grandes orientados de hidróxido de cálcio por numerosos cristais, pequenos e menos orientados além de produtos de reação pouco cristalinos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Visto que as reações pozolânicas geram mudanças na estrutura dos poros mediante seu refinamento, juntamente com o tamponamento e obstrução dos poros pelo, já explanado, efeito fíler, é possível promover um aumento na resistência mecânica do concreto com o emprego das pozolanas em substituição ao cimento Portland. Guedert (1989), afirma que a adição de pozolana confere aos cimentos algumas características fundamentais:

- I. Maior resistência mecânica, principalmente a idades mais tardias;
- II. Menor calor de hidratação: a pozolana, inicialmente inerte, diminui a velocidade inicial de hidratação do cimento, reduzindo assim a liberação de seu calor de hidratação;
- III. Maior trabalhabilidade: os cimentos pozolânicos apresentam uma melhor plasticidade da pasta e argamassa e maior trabalhabilidade devida ao melhor arranjo e volume do aglomerante, propiciando um eficiente envolvimento dos grãos do agregado, além de uma menor tendência à segregação.

- IV. Maior resistência ao ataque por ácidos e, portanto, maior durabilidade em ambientes agressivos: esse fato se deve à estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação um C-S-H com menor relação  $\text{CaO/SiO}_2$  de menor basicidade.

Portanto, a adição da pozolana além de promover melhorias nas propriedades mecânicas do material também proporciona a redução de problemas ambientais associados ao uso de cimento Portland em concreto, que demanda grande quantidade de matéria-prima natural (argila e calcário) e libera bastante  $\text{CO}_2$  na atmosfera durante a sua produção (SAMPAIO, 2013).

### **2.2.1 A cana-de-açúcar**

A cana-de-açúcar trata-se de uma planta de ciclo perene pertencente ao gênero *Saccharum*, com pelo menos seis espécies. As variedades de cana-de-açúcar são provenientes do Sudeste Asiático, pertencentes à família *Poaceae*, representada pelo milho, sorgo, arroz e outras gramíneas. As principais características dessa família são a forma da inflorescência (espiga), o crescimento do caule em colmos e as folhas com lâminas de sílica em suas bordas e bainha aberta (AZANIA, 2017).

Sampaio (2013) considera que atualmente o governo e os produtores estão investindo cada vez mais na modificação genética da planta, tanto para acelerar seu crescimento, como torná-la mais forte e resistente por conta do aumento da demanda e do ataque constante das pragas nas plantações. A consequência disso é uma ampla variedade de tipos de cana-de-açúcar com características químicas e físicas distintas. Por conta das diversidades comerciais da cana e sólidos solúveis do seu caldo, as características de sua composição variam dentro de certos limites conforme apresentado na Tabela 2.

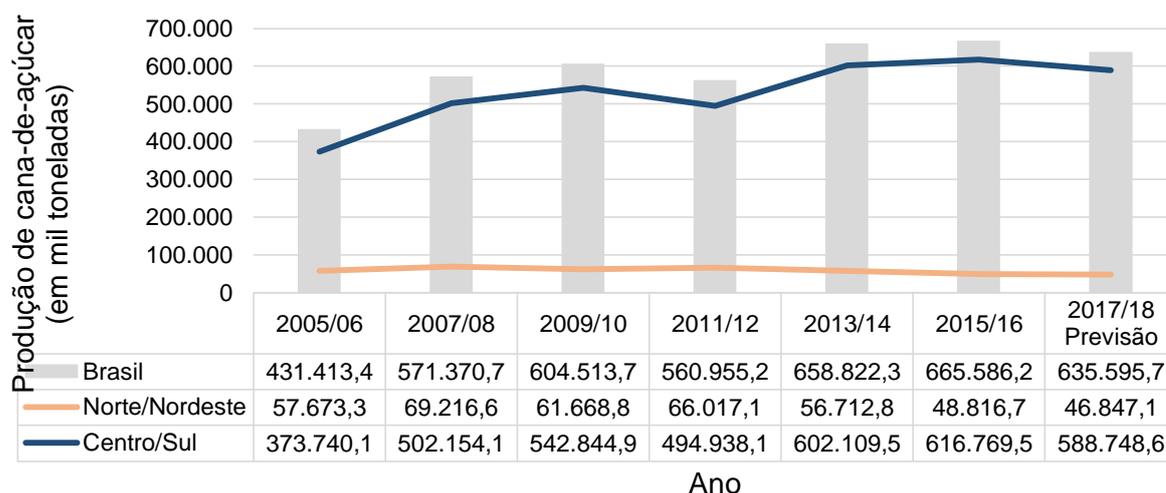
De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil é consolidado como o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com a estimativa para a produção para a safra 2017/18 de 635,6 milhões de toneladas e a área a ser colhida em 8,74 milhões de hectares. Segundo um levantamento desse mesmo órgão, apresentado desde a safra de 2005/06, a produção de cana-de-açúcar no país apresenta uma tendência de crescimento, salvo poucas exceções, como visto na Tabela 3.

Tabela 2- Composição da cana-de-açúcar e sólidos solúveis no caldo.

<b>Componentes da cana-de-açúcar</b>	<b>(%) em massa na cana-de-açúcar</b>
Água	73,0 - 76,0
Sólidos	24,0 - 27,0
Sólidos solúveis	10,0 - 16,0
Fibra (seca)	11,0 - 16,0
<b>Constituintes do caldo de cana</b>	<b>(%) em sólidos solúveis</b>
Açúcares	75,0 - 92,0
Sacarose	70,0 - 88,0
Glicose	2,0 - 4,0
Frutose	2,0 - 4,0
Sais	3,0 - 4,5
Ácidos inorgânicos	1,5 - 4,5
Ácidos orgânicos	1,0 - 3,0
Ácidos orgânicos	1,5 - 5,5
Ácidos carboxílicos	1,1 - 3,0
Aminoácidos	0,5 - 2,5
Outros não-açúcares orgânicos	
Proteínas	0,5 - 0,6
Amido	0,001 - 0,100
Gomas	0,30 - 0,60
Ceras, gorduras, fosfolípidos	0,05 - 0,15
Outros	3,0 - 5,0

Fonte: Chen (1993).

Tabela 3 - Série histórica da produção de cana-de-açúcar.



Fonte: CONAB (2017/18)

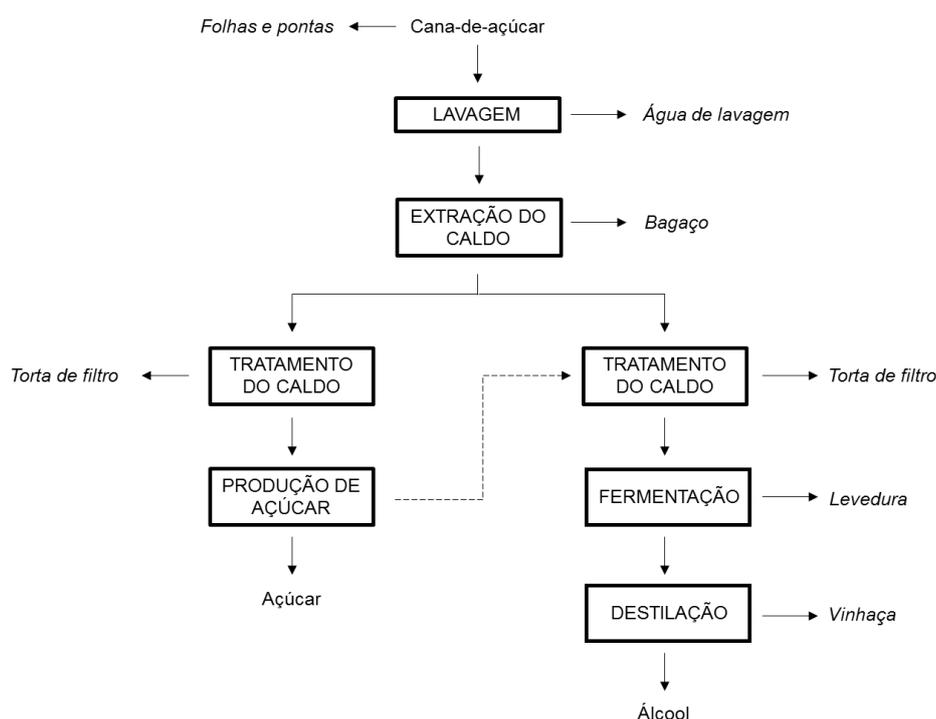
Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (Usda), a produção mundial de açúcar para a safra 2017/2018 será de 184,9 milhões de toneladas. A maior parte dessa produção é proveniente da cana, referente a 142,4 milhões de toneladas, que representa 77,01% da produção total. Para a safra vigente, estima-se um aumento de 7,87% em relação à safra anterior, apresentando o maior volume devido a maior colheita dos principais produtores: Brasil, Índia, União Europeia, Tailândia e China. Ainda de acordo com o órgão, a previsão do consumo mundial é

de 174,2 milhões de toneladas, apresentando pequena variação anual positiva de 1,5% (CONAB, 2017/18).

### 2.2.2 Resíduos da cana-de-açúcar

A produção de açúcar e álcool pode ser resumida nas etapas de colheita e transporte da cana até a usina, lavagem e processamento. Caso o objetivo seja a produção do açúcar, o caldo extraído é tratado, caso o objetivo seja a produção do álcool, o caldo deve também ser fermentado (CORDEIRO, 2006). As diferentes etapas que envolvem a produção sucroalcooleira estão indicadas na Figura 3.

Figura 3 - Esquema global do processo de produção de açúcar e álcool.



Fonte: Cordeiro (2006) adaptado de Moreira e Goldemberg (1999).

Os três principais subprodutos das usinas de açúcar e álcool são o vinhoto (caldo restante após a destilação que é fracionado na fabricação de etanol), a torta de filtro (material sólido que fica retido nos filtros após a fermentação do açúcar durante a filtragem do líquido que ainda contém sacarose) e o bagaço. Esse último é um resíduo sólido composto de lignina e celulose “*in natura*”, constituído por 45% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2 a 3% de sólidos insolúveis e 2 a 3% de sólidos solúveis em água (ZARDO *et al.*, 2004).

Devido aos vários tipos de cana-de-açúcar cultivada, de fertilizantes e herbicidas utilizados e fatores naturais (clima, solo, água), a constituição química do bagaço está sujeita a variações. Isso pode ser verificado a partir dos diferentes teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e cinza apresentados na Tabela 4, segundo a análise feita por Cordeiro (2006) de algumas amostras de bagaço. Sabe-se que a densidade do bagaço seco é de aproximadamente  $492 \pm 15 \text{ kg/m}^3$  (RASUL *et al.*, 1999).

Tabela 4 - Composição química elementar de amostras de bagaço de cana-de-açúcar seco.

Elemento	Quantidade (% em massa)		
	Nassar <i>et al.</i> (1996)	Jorapur e Rajvanshi (1997)	Jerkins <i>et al.</i> (1998)
Carbono (C)	49,44	44,10	48,64
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	6,09	5,26	5,87
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	40,57	44,40	42,82
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	-	-	0,16
Cinza	3,40	4,20	2,44

Fonte: Cordeiro (2006).

Durante a extração do caldo da cana-de-açúcar é gerada grande quantidade de bagaço, biomassa de suma importância como fonte energética. Cortez, Magalhães e Happ (1992) expõem que para cada tonelada de cana moída, são produzidos cerca de 250 kg de bagaço úmido (com média de 50% de umidade).

Dentre os resíduos da unidade industrial sucroalcooleira, o bagaço é um dos mais atrativos por conta de seu poder calorífico, o que faz dele a principal fonte energética do processo produtivo da fabricação do açúcar e do álcool. Aproximadamente 95% de todo o bagaço produzido no Brasil é queimado em caldeiras para geração de vapor, resultando, como resíduo, a cinza do bagaço. A grande quantidade gerada desse resíduo pode configurar um sério problema ambiental uma vez que sua disposição não obedece, na maior parte dos casos, a práticas propícias (PAULA *et al.*, 2009).

Os subprodutos gerados a partir do processo de produção do açúcar e álcool podem ser reaproveitados com diversas utilidades. A água usada na lavagem da cana antes da moagem pode ser reutilizada na produção de biogás e na fertirrigação (técnica de aplicação simultânea de fertilizantes e água através de um sistema de irrigação). O bagaço é empregado na produção de energia (vapor/eletricidade), combustível, polpa de papel, celulose e aglomerados. As folhas e pontas, além das mesmas aplicações do bagaço, podem ser utilizadas como forragem, ou seja, alimentação ou

revestimento do local onde dormem os animais. A vinhaça (ou vinhoto) é utilizada como fertilizante na adubação dos canaviais. Por fim, a torta de filtro, subproduto do processo de clarificação do caldo na fabricação do açúcar, e a levedura, obtida após a fermentação do caldo, são também empregadas na adubação (CORDEIRO, 2006). Freitas (2005) resume na Tabela 5 alguns dos principais resíduos, provenientes da indústria da cana-de-açúcar, sua origem e destino.

Tabela 5 - Origem e destino dos principais resíduos gerados pela cana-de-açúcar.

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

Fonte: Hemerly (1999) adaptado por Freitas (2005).

Coelho (1999) acrescenta ao bagaço a capacidade de co-geração de energia, definida como geração simultânea de energia térmica e mecânica a partir de um mesmo combustível (gás natural, resíduos de madeira, casca de arroz, bagaço da cana, palha, ponteiros etc.). Ante o exposto, apesar de o bagaço ser considerado um dos maiores rejeitos da agroindústria nacional, não se pode negar sua vasta serventia, uma vez que sua aplicação industrial transcende desde a fabricação de composto para ração animal, fertilizante e biogás à matéria-prima para compensados e para indústria química em geral (SAMPAIO, 2013).

### 2.2.3 A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA)

Para co-geração de energia elétrica é necessário que as caldeiras das usinas passem por um processo de combustão, onde são alimentadas pelo bagaço da cana-de-açúcar. Como resultado dessa queima, é gerado um novo resíduo: a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA).

De acordo com dados fornecidos pela Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP, 2011), considera-se que para cada 250 kg de bagaço de cana utilizada para alimentar as caldeiras, são gerados 6 kg cinza, que representa 0,7% da massa de cana-de-açúcar moída.

Durante o tratamento térmico é importante encontrar a melhor temperatura no menor tempo possível (tempo ótimo de calcinação ou tempo de patamar) para se alcançar as propriedades que se pretende avaliar para obter os melhores resultados. Caso a determinação do tempo ótimo de calcinação não seja feita com cuidado, algumas das variáveis que podem alterar os resultados são: a taxa de aquecimento, o tempo de resfriamento ou a granulometria da cinza (MANSANEIRA, 2010).

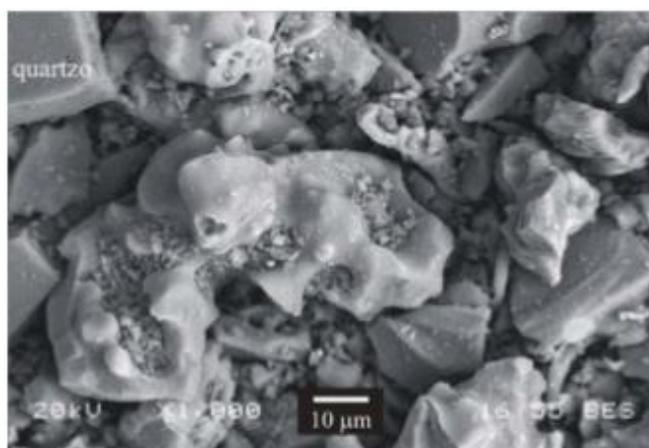
PAULA (2006) cita que as propriedades da CBCA dependem das condições de queima. Algumas das modificações que ocorrem no bagaço com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico são:

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

A cinza possui como composto químico principal a sílica ( $SiO_2$ ), normalmente, em quantidades superiores a 60% em massa. A principal característica que viabiliza a utilização da CBCA como pozolana é se essa sílica, presente no bagaço, estiver em estado amorfo. Essa condição é obtida a partir da queima controlada. Uma vez alcançada, a utilização desse resíduo pode agregar valor econômico, visto que há redução nas despesas, vantagens ambientais relativas à sua disposição e benefícios técnicos se utilizada como adição ou substituo parcial do cimento Portland (CORDEIRO, 2006; SAMPAIO, 2013).

O elevado teor de silício é oriundo do transporte da sílica pela planta a partir do solo, na forma de ácido monossílico ( $H_4SiO_4$ ). Essa é absorvida através das raízes e deposita-se na parede externa das células da epiderme após a saída da água das plantas por transpiração como sílica gel. O acúmulo de silício entre a cutícula e a parede das células da epiderme diminui as perdas de água por transpiração, pois atua como uma barreira física à penetração de fungos patogênicos. Sabe-se que outra possível fonte de sílica para a cinza é a areia (quartzo) que não é completamente eliminada durante a etapa de lavagem no processamento da cana-de-açúcar. Esta areia permanece no bagaço e pode-se confirmar sua existência já que é vista nas operações de limpeza na área das caldeiras, onde ocorre a queima (BARBOZA FILHO e PRABHU, 2002; CORDEIRO, 2006).

Figura 4 - Morfologia das partículas da CBCA.



Fonte: Cordeiro (2006).

A Tabela 6 apresenta os resultados da composição química da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, em termos de óxidos, obtidos nos estudos de Anjos (2009), Cordeiro (2006), Massazza (1998), Goyal *et al.* (2007) e Hernández *et al.* (1998), a partir de um levantamento feito por Borja (2011). Os resultados comprovam o alto teor de silício, superior a 60%, para todas as pesquisas. É possível observar certa variação na composição das cinzas dos pesquisadores citados. Esse fato está relacionado com a influência da condição de queima do bagaço e da umidade que o mesmo apresenta, sob as características da cinza. Cordeiro (2006) informa que essa variação pode ser atribuída à presença de carbono residual e óxidos contaminantes, principalmente no que diz respeito aos teores de  $SiO_2$ . O autor também destaca que os baixos valores obtidos para perda ao fogo, na maioria dos estudos, indicam que

ocorreu uma combustão praticamente completa para produção da cinza, mesmo sem haver referência quanto às condições de queima empregadas.

Tabela 6 - Composição química da CBCA, em termos de óxidos, determinados por diversos autores.

<b>Composição</b>	<b>Borja (2011)</b>	<b>Cordeiro (2006)</b>	<b>Massazza (1998)</b>	<b>Goyal (2007)</b>	<b>Hérmendez (1998)</b>	<b>Singh et at. (2000)</b>
SiO <sub>2</sub>	72,69	78,34	75,0	62,43	72,74	63,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,91	8,55	6,7	4,38	5,26	9,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,61	3,61	6,3	6,98	3,92	5,4
TiO <sub>2</sub>	0,72	0,50	-	-	0,32	-
CaO	2,84	2,15	2,8	11,8	7,99	3,1
MgO	-	1,65	3,2	2,51	2,78	2,9
SO <sub>3</sub>	0,92	-	-	1,48	0,13	2,9
K <sub>2</sub> O	4,71	3,46	2,4	3,53	3,47	-
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,12	1,1	-	0,84	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1,07	4,0	-	1,59	-
Perda ao Fogo	18,9	0,42	0,9	4,73	0,77	6,9

Fonte: Cordeiro (2006) e Borja (2011).

Por conta de suas propriedades químicas e físicas, o uso de resíduos agroindustriais, no caso, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, tem motivado a busca por novas aplicações. A indústria da construção civil se mostra uma forte alternativa para destinação desses materiais e aproveitamento de subprodutos de outros setores, podendo-se obter um produto final com melhor desempenho ao utilizar a cinza como adição mineral em sistema cimentícios além de agregar maior valor ao subproduto, uma vez que é considerado um material de difícil degradação e que apresenta poucos nutrientes minerais (CORDEIRO, 2006; NUNES *et al.*, 2008).

A crescente demanda por materiais de construção aliada ao incentivo do sistema de economia circular, em que resíduos são insumos para a produção de novos produtos, promoveu o desenvolvimento de materiais alternativos derivados de diversas origens. A abundância e a disponibilidade das cinzas provenientes da incineração na indústria da construção geram grandes impactos nos aspectos social, ambiental e econômico da sustentabilidade (BASTO, 2018).

Pelo fato de a indústria da construção civil ser o setor que mais consome matérias primas naturais no mundo, Sampaio (2013) destaca a importância da utilização de resíduos para a produção de novos materiais. Esses devem atender à crescente demanda por tecnologias alternativas mais simples e eficientes, além de levar em consideração a sustentabilidade dos processos produtivos.

A reatividade da cinza vai depender da composição química, a qual é influenciada pelo produto que a gerou, pelo solo e pelo processo de produção. A etapa de queima, caso executada de forma ineficiente, pode resultar em um teor elevado de carbono. É importante considerar que a capacidade aglomerante da cinza é influenciada pela variabilidade do processo (KAWABATA, 2008).

Cordeiro et al (2009) também caracterizaram uma amostra selecionada de cinza do bagaço, produzida sob condições de queima controladas em laboratório, e concluíram que a elevada atividade pozolânica da cinza pode ser atribuída à presença de sílica amorfa, ao reduzido tamanho de partículas, à elevada superfície específica e à reduzida perda ao fogo.

Portanto, para a utilização de cinzas como adição pozolânica torna-se imprescindível o emprego de alguns procedimentos específicos de queima e moagem, ciente de que tais meios podem gerar a inviabilidade econômica por conta da baixa reatividade predominante na maioria dos casos (SAMPAIO, 2013).

Outra forma de utilização da cinza na indústria da construção civil é como material de substituição do cimento por agregados. Demais materiais semelhantes a esses resíduos têm conquistado cada vez mais espaço no mercado e em pesquisas devido ao menor custo, uma vez que o valor da areia natural tem sido constantemente elevado.

#### **2.2.4 Pozolanidade da CBCA**

Sob condições específicas, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar pode apresentar uma propriedade pozolânica, e seu uso como material de adição ao concreto pode promover uma pesquisa tecnológica inovadora e com contribuição ambiental, segundo estudos realizados por Dal Molin (2005), Cordeiro (2006) e Sampaio (2013).

Como visto, para que a CBCA possua atividade pozolânica deve-se levar em consideração a interferência da temperatura de combustão nos fornos, do tempo de queima a qual é submetida, do tempo e tipo de moagem utilizada e, por fim, do grau de amorficidade da cinza.

É interessante aumentar a reatividade da CBCA para que possa ser observada a atividade pozolânica. Para tal, há várias alternativas, em que o controle da temperatura de queima do bagaço é a principal delas. Esse controle irá garantir que o carbono presente no material orgânico seja liberado em forma de gás, tornando a cinza rica em sílica amorfa. O carbono que permanece na CBCA após a queima é uma impureza que atribui à cinza cor escura e baixa reatividade. Esse tratamento térmico deve ser feito com cautela, pois altas temperaturas favorecem a eliminação da maior parte do  $\text{CO}_2$ , porém, em contrapartida, facilitam a conversão do  $\text{SiO}_2$  para o estado cristalino. Ou seja, temperaturas de queima inferiores produzem CBCA com maior concentração de carbono e tonalidade próxima ao preto e temperaturas mais elevadas produzem CBCA com reduzida concentração de carbono e com tonalidade clara (VASCONCELOS, 2013).

O estudo da Influência da temperatura de calcinação na ativação do bagaço de cana-de-açúcar realizado por Frías; Villar-Cocinã (2007) onde as amostras da CBCA foram calcinadas a 800 e 1000 °C, mostrou que temperatura de calcinação não só influencia na composição mineralógica das cinzas, mas também na morfologia e composição das suas partículas individuais. Hernández *et al.* (1998), explicam que o surgimento da sílica amorfa ou cristalina é consequência da temperatura de queima do bagaço de cana-de-açúcar, onde altas temperaturas de combustão nas caldeiras (superior a 800 °C) resulta na presença de material cristalino nas cinzas, ocasionando redução da reatividade. Paula (2006) argumenta que além da temperatura, o período de queima também influencia na forma e na quantidade da sílica.

Cordeiro (2006) estudou as diferentes colorações das cinzas residuais oriundas da temperatura no interior das caldeiras (600 °C – 800 °C) e do tempo de exposição ao calor. A coloração é um bom indicativo do grau de calcinação a que o bagaço foi submetido e, conseqüentemente, do seu teor de carbono. Em suas pesquisas com a queima da CBCA em várias temperaturas ele constatou que a temperatura mais eficiente para atividade pozolânica foi a de 600 °C. O autor explica que quanto maior a temperatura no interior da caldeira e maior o tempo de exposição ao calor, maior será a quantidade de carbono liberada, produzindo diferentes colorações de cinzas.

Portanto, é possível manter a sílica contida no bagaço em estado amorfo a partir das condições de queima adotadas. Essa característica pode proporcionar a aplicação desse resíduo como pozolana (CORDEIRO, 2009). Outra forma de melhorar a reatividade da cinza é através de tratamentos físicos, em especial a moagem. Quanto mais fina for a cinza, maior será a área de contato com a pasta de cimento gerando grande número de pontos de nucleação para a reação pozolânica, logo, mais reativa ela será. Outra vantagem da redução do tamanho das partículas da cinza é o efeito fíler, já explanado (VASCONCELOS, 2013).

Cordeiro (2006) conclui que a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar apresenta composição química apropriada ao emprego como aditivo mineral, principalmente no que diz respeito aos teores de  $\text{SiO}_2$  e perda ao fogo. Entretanto, a variação da distribuição granulométrica da cinza, característica de um sistema de coleta sem exigências, indica a necessidade de moagem para elevar a reatividade, consequência do aumento da superfície específica das partículas, e conferir maior homogeneidade ao material. Swamy (1993) ressalta que os parâmetros mais importantes no uso das pozolanas são a finura, a distribuição granulométrica das partículas, a química e mineralogia intrínsecas, tendo influências em suas propriedades hidráulicas e nos concretos produzidos com este material, fatores esses que afetam a eficiência da CBCA como pozolana.

Devido a sua propriedade pozolânica, vários estudos são desenvolvidos sobre a existência de reações entre a cinza do bagaço da cana e o cimento Portland, no que se refere ao consumo de hidróxido de cálcio. Para Singh *et al.* (2000), a cinza do bagaço da cana atua como material pozolânico, e, quando incorporada, a hidratação é menor quando comparada com concretos de referência. No entanto, a substituição parcial de 10% ao cimento contribuiu para obtenção de maiores valores de resistência à compressão em todas as idades de hidratação, maior resistência a ataques químicos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e redução da permeabilidade.

No estudo realizado por Ganesan *et al.* (2007), foi verificado que até 20% do cimento Portland comum pode ser substituído de forma ideal por CBCAs submetidas a um processo adequado de queima, sem qualquer efeito adverso nas propriedades desejáveis do concreto. Os resultados demonstraram uma alta resistência inicial,

redução da permeabilidade e sensível resistência a cloretos, constatando melhoria na durabilidade das estruturas de concreto.

Paula *et al.* (2009), em seu estudo de argamassas com teores de CBCA variando entre 0% e 30%, também obtiveram uma fração ideal de 20% de substituição parcial da CBCA sem prejudicar a resistência à compressão aos 28 dias. Evidenciou-se uma maior porosidade e absorção de água quando os teores de cinza adicionados foram maiores.

Cordeiro (2006) analisa os resultados obtidos por Freitas *et al.* (1998) em seu estudo sobre a influência da substituição de cimento Portland por CBCA na resistência à compressão de argamassas. A cinza foi utilizada em argamassas (1:3) com relação água/material cimentício de 0,48 a partir de misturas com teores de substituição de 5%, 10%, 15% e 20%, além da argamassa de referência composta unicamente por cimento Portland como material cimentício. Como resultado, a mistura com 15% de cinza apresentou as maiores resistências até os 63 dias de cura. As demais, apresentaram resistência a compressão semelhantes à da argamassa de controle.

A partir dos resultados apresentados por diferentes autores, verifica-se a relevância tanto do processo de queima do bagaço como da moagem da CBCA para obtenção de uma cinza reativa. Na maioria dos casos, a CBCA que não apresenta atividade pozolânica é oriunda de usinas apenas com tratamentos físicos, moagem e peneiramento, sugerindo sua utilização como agregado na produção de argamassas e concretos. Já a CBCA que demonstram potencial como adição pozolânica, geralmente, é produzida em laboratório sob condições controladas de queima. Entretanto, os estudos apresentam vantagens no uso da cinza, seja pelo efeito filer ou pelo efeito pozolânico (VASCONCELOS, 2013).

### 2.3 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA POZOLANICIDADE

A grande variedade de pozolanas e seus complexos fenômenos de hidratação, não tornou possível a criação de um modelo único que explanasse totalmente a atividade pozolânica, sendo assim, vários são os métodos disponíveis que podem ser utilizados para auxiliar nessa investigação.

Os métodos de verificação da atividade pozolânica podem ser basicamente divididos em duas categorias: os métodos diretos (ou químicos), que monitoram a presença e o consumo do hidróxido de cálcio com o tempo utilizando métodos analíticos, e os métodos indiretos (ou físicos), que utilizam as propriedades físicas de uma amostra como uma extensão da pozolanicidade. Por isso, esses dois métodos apoiam-se basicamente nas características químicas e nas propriedades físicas de misturas de cimento e pozolana para prever o seu desempenho em argamassas e concretos (DONATELLO *et al.*, 2010).

Para Swamy (1993) um ensaio para determinação da atividade pozolânica de um material deve cumprir três requisitos básicos:

- I. Ser hábil para distinguir entre uma adição pozolânica e uma não pozolânica;
- II. Fornecer informações sobre o grau de atividade pozolânica da mistura e o desenvolvimento da resistência;
- III. Fornecer resultados em tempo hábil para que a adição possa ser empregada na indústria da construção.

Os métodos apresentam requisitos químicos e físicos que, na maioria dos casos, não indicam o desempenho real dos materiais em concreto e levam objeções ao uso de adições que apresentam excelentes propriedades pozolânicas. Um bom exemplo é a recomendação de determinação do índice de atividade pozolânica em que cada material investigado deve cumprir limites arbitrários. No entanto, é duvidoso que esses limites se correlacionem com o desempenho real da pozolana no concreto, uma vez que as metodologias utilizadas para sua determinação não consideram vários fatores que influenciam a reação pozolânica de cada material (GAVA e PRUDÊNCIO, 2007).

Assim sendo, Medeiros *et al.* (2015) recomendam a avaliação por mais de um método, e, apesar de poderem não apresentar correlação entre eles é necessário que pelo menos um deles apresente uma tendência evolutiva de consumo de portlandita.

Gava e Prudêncio (2007) também alertam que se deve tomar cuidado para escolher efetivamente uma metodologia que seja mais adequada para a avaliação da atividade pozolânica, sendo necessário realizar um programa experimental no qual a

influência de vários parâmetros (relação a/c, tipo e quantidade de pozolana e cimento, idade e redução de água) devem ser considerados e investigados.

### **2.3.1 Métodos diretos**

Os métodos diretos, também chamados de métodos químicos, têm como principal característica a obtenção de resultados rápidos. A rapidez dos resultados se dá porque através desses métodos não se acompanha evolução da reação pozolânica. Isso pode ser uma grande vantagem quando se busca parâmetros sobre o potencial pozolânico do material e não dispõe de tempo ou necessidade de estudos de longo prazo, como por exemplo, ensaios que envolvem a avaliação da resistência mecânica (VASCONCELOS, 2013).

Taylor (1997) afirma que esses métodos são limitados no seu uso em razão da pouca representatividade na resistência mecânica aos 28 dias, a qual depende mais da relação água/aglomerante do que a atividade pozolânica. O autor ainda sugere que esses métodos não substituem a observação das propriedades com aplicação do material com potencial pozolânico em argamassas e, preferencialmente, concretos.

No Brasil, os métodos diretos normalizados são aqueles que envolvem a quantificação do hidróxido de cálcio consumido por titulação. Dentre eles, os mais tradicionais prescritos por normas brasileiras são o método Chapelle modificado (ABNT NBR 15895:2010) e o método de Frattini (ABNT NBR 5753:2016). Um resumo dos principais métodos diretos é apresentado a seguir.

#### **2.3.1.1 Método Chapelle modificado - NBR 15895:2010**

Este método é a modificação do procedimento desenvolvido por Chapelle. Nele, é possível caracterizar a pozolana pela determinação do índice de atividade pozolânica a partir da taxa de reação com o hidróxido de cálcio em um período de tempo determinado, sendo acelerado pela elevação da temperatura. A pozolanicidade é definida pela quantidade de cal fixada pela pozolana por meio de duas soluções de hidróxido de cálcio: uma branco e outra com proporção de 1g/1g de pozolana/Ca(OH)<sub>2</sub>, a uma temperatura de 90°C por 16 horas (CORDEIRO, 2009; ABNT, 2010).

A NBR 15895 (ABNT, 2010) se aplica a materiais silicosos e sílico-aluminosos, cuja fase amorfa tenha a capacidade de fixar hidróxido de cálcio, como pozolana naturais, pozolana artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim. O índice de atividade pozolânica Chapelle, corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, em miligramas (mg) de  $\text{Ca(OH)}_2$  por grama (g) de material, aproximado à dezena, pela Equação 1:

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \times (V_3 - V_2) \times F_c}{m_2} \times 1,32 \quad (1)$$

Onde:

$I_{\text{Ca(OH)}_2}$ : índice de atividade pozolânica Chapelle obtido no ensaio, expresso em miligramas (mg) de  $\text{Ca(OH)}_2$  por grama (g) de material;

$m_2$ : massa de material pozolânico, expresso em gramas (g);

$V_2$ : volume de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M consumido no ensaio com amostra, expresso em mililitros (mL);

$V_3$ : volume de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M consumo no ensaio em branco, expresso em mililitros (mL);

$F_c$ : Fator de correlação do HCl para uma concentração de 0,1 M;

1,32: Relação molecular  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ ;

Para o cálculo do fator de correlação do HCl para uma concentração de 0,1 M ( $F_c$ ), temos:

$$F_c = \frac{M_{\text{HCl}}}{0,1} \quad e \quad M_{\text{HCl}} = \frac{m_1}{V_1 \times 0,19072} \quad (2.1 \text{ e } 2.2)$$

Onde:

$M_{\text{HCl}}$ : molaridade real da solução de HCl 0,1 M;

$m_1$ : massa do tetraborato de sódio (bórax), expressão em gramas (g);

$V_1$ : volume de HCl gasto na titulação, expresso em mililitros (mL);

0,19072: miliequivalente de tetraborato de sódio;

### 2.3.1.2 Método de Frattini – NBR 5753:2016

É um método comumente utilizado que envolve titulação química para determinar as concentrações de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) dissolvidas em uma solução aquosa contendo cimento e a pozolana testada. Este método tem sido

usado para medir a atividade pozolânica do metacaulim, tijolos britados e cinzas volantes (DONATELLO *et al.*, 2010). Assim, o resultado é dado como positivo no caso da concentração de cálcio da solução com cimento seja menor que a da solução saturada.

Donatello (2010) também fala sobre uma versão simplificada do método de Frattini, conhecido como o método da cal saturada. Nesse método, a pozolana é misturada com uma solução de cal saturada (solução de cal seca,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) em vez de CEM-I e água. A quantidade de cal fixada pela pozolana é determinada pela medida de cálcio residual dissolvido.

### 2.3.1.3 Difração de raios X (DRX)

É realizada a avaliação da estrutura cristalina do material, verificando a reatividade da pozolana pela distinção entre as fases amorfas e cristalinas da sílica, já que uma maior reatividade é garantida aos materiais que possuem uma maior quantidade de sílica amorfa. Com o DRX também é possível identificar os produtos hidratados de pastas de cimento e quantificar as fases vítreas e cristalinas pelo refinamento de Rietveld (NAKANISHI, 2013; QUARCIONI *et al.*, 2015).

No caso das pozolanas, esta análise é importante, pois a forma como se apresenta a sílica, na fase amorfa ou cristalina, terá influência na atividade pozolânica. Quanto maior a quantidade de sílica amorfa, mais reativo será o material (MASSAZZA, 1993). A partir desse método, também é possível analisar a evolução do consumo do hidróxido de cálcio pela pozolana, resultado da reação pozolânica, como também o surgimento de produtos hidratados.

### 2.3.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A termogravimetria avalia a perda de massa de amostras em função do aumento da temperatura de ensaio. Esta técnica é utilizada para analisar a decomposição, estabilidade térmica e cinética de processos físico-químicos que ocorrem com os materiais. Os resultados podem ser visualizados através de um gráfico de massa em função da temperatura ou tempo (TG) e sua derivada (DTG). A atividade pozolânica pode ser observada com a diminuição do pico com o avanço da idade de cura, que se deve ao consumo de hidróxido de cálcio e determinar o teor de água

quimicamente combinada. O efeito físico é comumente analisado pela evolução das propriedades mecânicas e diminuição da porosidade (NAKANISHI, 2013; QUARCIONI *et al.*, 2015).

### 2.3.2 Métodos indiretos

Métodos indiretos medem uma propriedade física de uma amostra indicando a extensão da atividade pozolânica. Isso pode envolver a medição de propriedades como a resistência à compressão, a condutividade elétrica ou a evolução do calor por calorimetria. Os resultados de um método indireto de avaliação da atividade pozolânica são frequentemente corroborados usando métodos diretos para confirmar que estão ocorrendo reações pozolânicas (DONATELLO *et al.*, 2010).

Um resumo dos principais métodos indiretos é apresentado a seguir.

#### 2.3.2.1 Índice de atividade pozolânica com cal hidratada NBR 5751:2015 e com cimento Portland NBR 5752:2014

Existe uma grande quantidade de críticas aos métodos físicos existentes e prescritos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), que trata sobre materiais pozolânicos, em especial a NBR 5751 que determina o índice de atividade pozolânica com cal hidratada (IAC) aos sete dias e a NBR 5752 que determina o índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) (GAVA, 1999; CORDEIRO, 2006; CORDEIRO, 2009).

O principal parâmetro para avaliação da atividade para esses dois métodos, é a determinação da resistência à compressão, porém, ambos fixam o índice de consistência como critério de dosagem, o que leva a diferentes relações água/aglomerante nas misturas ensaiadas. Sabe-se que a resistência mecânica está diretamente relacionada com esta relação, portanto, a sua variação acaba influenciando mais do que a possível atividade pozolânica (TAYLOR, 1997; VASCONCELOS, 2013).

A norma NBR 5751 estabelece que devem ser confeccionados três corpos-de-prova cilíndricos de 5x10 mm, com uma argamassa de pozolana, hidróxido de cálcio e areia de proporções fixas, e uma quantidade de água suficiente para atingir uma consistência de  $225 \pm 5$  mm. Para ser classificado como pozolana o material deve

apresentar uma resistência à compressão maior que 6 MPa ao final do ensaio, conforme estabelecido pela norma NBR 12653 (ABNT, 2014).

A metodologia apresentada pela norma NBR 5752, também utiliza a resistência à compressão, e permite identificar o índice de desempenho da pozolana com cimento Portland aos 28 dias ( $I_{cimento}$ ). Para isso é calculada a razão entre a resistência média ( $f_{CB}$ ) dos corpos-de-prova cilíndricos, de 5x10 mm, moldados com uma argamassa contendo 25% de material pozolânico em substituição a massa de cimento CII-F-32 (argamassa B), e a resistência média ( $f_{CA}$ ) de uma mesma quantidade de corpos-de-prova moldados com a argamassa de referência, utilizando apenas o cimento (argamassa A), conforme apresentado na Equação 3. A proporção entre água, areia e aglomerantes são fixas e o índice de consistência determinado pode ser adquirido através da utilização de aditivo superplastificante. Como requisito mínimo, o índice de desempenho em relação ao controle deve ser maior que 90% para o material ser designado como pozolânico (ABNT, 2014a).

$$I_{cimento} = \frac{f_{CB}}{f_{CA}} \times 100 \quad (3)$$

O índice de atividade pozolânica com cimento Portland, pelo fato de simular uma situação real de aplicação, é um importante parâmetro para a avaliação da reatividade de um material a ser empregado como aditivo mineral (CORDEIRO, 2006).

### 2.3.2.2 Calorimetria

Esse método permite o registro de medidas contínuas com o tempo e é indicado para o estudo da fase inicial da hidratação, uma vez que nesse período a taxa de calor é elevada (NAKANISHI, 2013). No entanto, deve ser levado em consideração que a superfície específica do material interfere nos resultados obtidos, e que o tempo de início da reação de cada pozolana terá uma idade de consumo mais significativa e um período de extensão da reação diferenciado (QUARCIONI *et al.*, 2015).

Nakanishi (2013) analisa resultados sobre pastas de cimento e cinza de bagaço de cana-de-açúcar, calcinada a 600 °C e 700 °C, e observa que houve influência da cinza no processo de hidratação do cimento Portland, onde foi verificado um retardamento da formação de produtos de hidratação.

### 2.3.2.3 Condutividade elétrica

Nesse método, a pozolanicidade de um material é definida através da variação da medida de condutividade elétrica de uma amostra em solução saturada de hidróxido de cálcio numa temperatura de 40 °C. O consumo do hidróxido de cálcio pela pozolana causará a redução da condutividade.

A partir do Método de Lúxan, é possível medir a pozolanicidade através da variação da condutividade de uma solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  antes e depois de 2 minutos da pozolana ser adicionada e misturada de forma contínua na solução (5g de pozolana para 200 ml de solução) (LUXÁN, 1989). A classificação dos materiais pozolânicos quanto à sua condutividade está ilustrada na Tabela 7.

Tabela 7 - Classificação dos materiais pozolânicos quanto à condutividade.

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

Fonte: Lúxan *et al.* (1989).

Este método apresenta como vantagem uma rápida avaliação da pozolanicidade quando comparada aos demais ensaios, como por exemplo, o de resistência mecânica (VASCONCELOS, 2013; BASTO, 2018).

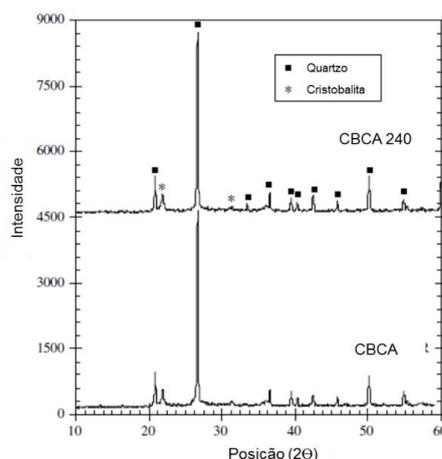
## 2.4 ANÁLISE DA CBCA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas bastante difundida e largamente utilizada. Quando a amostra disponível é na forma de pó, os difratômetros possuem um detector móvel, chamado goniômetro, capaz de girar em torno do material analisado, a fim de obter uma varredura com vários ângulos de reflexão. Dessa forma, são detectadas as diferenças na intensidade do feixe refletido em função do ângulo de reflexão, que pelas leis da reflexão, é igual ao ângulo de incidência. Quando os ângulos dos feixes refletidos interferem construtivamente, detecta-se um máximo de reflexão que pode ser medido em contagens por segundo (cps). Para os demais ângulos, somente é detectada a radiação de fundo. Como resultado, é gerado o difratograma: um gráfico de intensidade do feixe de raios X detectados versus o ângulo de incidência (FONSECA FILHO e LOPES, 2013).

A partir desses gráficos, é possível obter informações sobre as propriedades dos diferentes compostos cristalinos. Vários estudos utilizaram essa técnica para estudar a CBCA, especialmente para fins de caracterização. Cordeiro *et al.* (2008) evidenciam a presença predominante de sílica como cristobalita e quartzo a partir da difração de raios X apresentada na Figura 5. Também obtém valores percentuais em massa de 59% de quartzo, 16% de cristobalita e 24% de material amorfo com um erro estimado de  $\pm 4\%$ . O alto teor de quartzo é devido à areia aderida à cana-de-açúcar e que é colhida junto a ela. Mesmo após a lavagem da cana, a fábrica relata que a areia pode representar até 2% em peso do material que é processado. Após a perda de matéria orgânica durante a queima do bagaço, essa proporção aumenta significativamente, atingindo valores tão altos quanto os encontrados para o quartzo. A presença de cristobalita está associada à alta temperatura na caldeira.

A fim de investigar se há uma melhora na atividade pozolânica associada a ativação mecânica das CBCAs, os autores moeram o material por 240 minutos. O padrão de difração de raios X da CBCA coletada é comparado ao do material moído na mesma figura.

Figura 5 - Difratoograma da CBCA coletada e moída por 240 minutos.

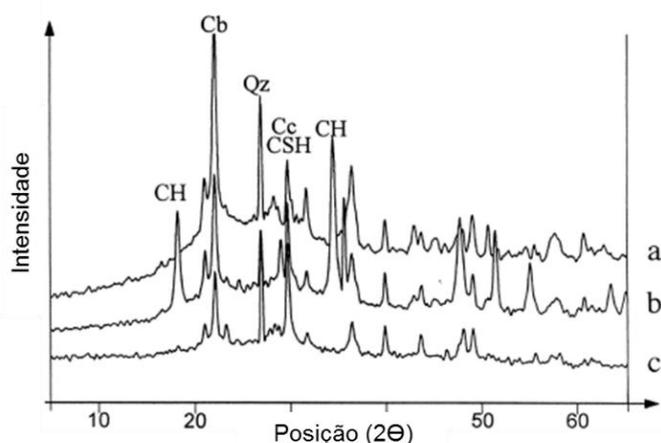


Fonte: Cordeiro *et al.* (2008).

Os autores concluíram que as CBCAs produzidas por moagem vibratória proporcionaram a maior densidade de empacotamento de argamassas produzidas, o que gerou maior resistência à compressão e atividade pozolânica. Hernández *et al.* (1998) avaliaram as propriedades de pastas endurecidas de cal-CBCA para monitorar o desenvolvimento da hidratação nelas a partir da difração de raios X em amostras com idade de 3, 7, 28, 45 e 60 dias. Os difratogramas das pastas cal-

CBCA confirmam a formação de novos produtos quando a sílica, em estado amorfo, reage com o CH, resultando no C-S-H. Esses produtos são detectados durante os primeiros 7 dias após a hidratação das pastas. A Figura 6 apresenta os diagramas de DRX, iniciado pelas cinzas e continuando com as pastas em diferentes idades. Os autores confirmaram a presença da reação pozolânica a partir das pastas.

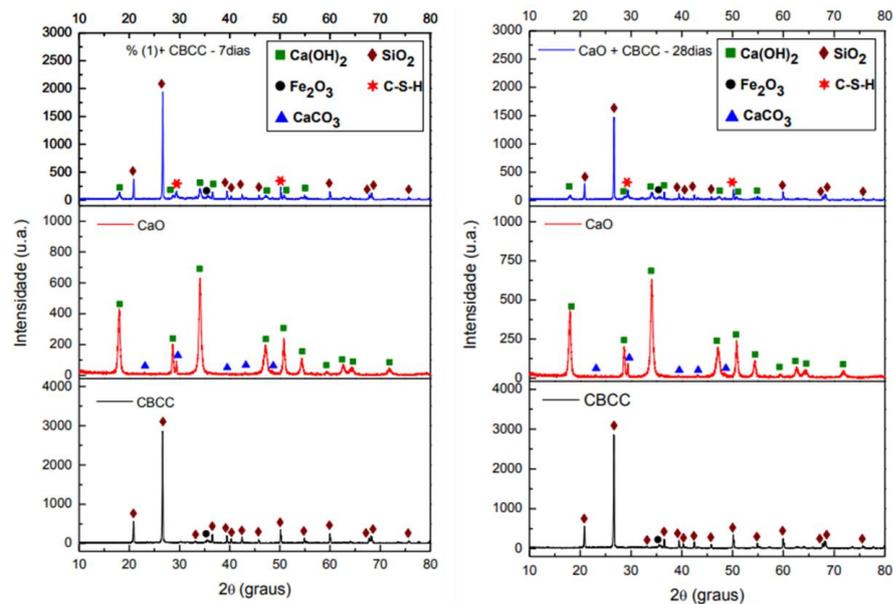
Figura 6 - Difratomogramas das pastas de cal-CBCA. (a) Cinza; (b) Pasta aos 7 dias; (c) Pasta aos 28 dias. Cb, cristobalita; Cc, calcita; CH, hidróxido de cálcio; CSH, silicato de cálcio hidratado; Qz, quartzo.



Fonte: Hernández *et al.* (1998).

Se tratando da CBCA calcinada, Galvão (2014) analisou o índice de atividade pozolânica com cal a partir da difração de raios X em pastas com 7 e 28 dias de cura dessas cinzas com hidróxido de cálcio e água. Pelos resultados observados na Figura 7, o autor identificou o aparecimento de picos característicos de C-S-H gerados durante a reação pozolânica. O mesmo comparou os difratogramas dos materiais isolados com a da mistura aglomerante, e verificou que os picos correspondentes ao hidróxido de cálcio persistiram, indicando que o consumo do reagente na reação pozolânica não foi total, havendo ainda espaço para reação.

Figura 7 - Difractogramas de raios X de comparação da mistura cal + CBCA calcinada + água após 7 e 28 dias de cura.



Fonte: Galvão (2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será explanado o programa experimental no qual a pesquisa foi baseada, bem como os materiais utilizados e a metodologia adotada no preparo das amostras e procedimentos empregados nos ensaios.

#### 3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

A primeira etapa do programa experimental buscou caracterizar os materiais, descritos nos próximos itens, utilizados durante a pesquisa. Foram executadas as análises físicas da massa específica pelo uso do frasco volumétrico de Le Chatelier e finura pelo método de Blaine. Posteriormente, foi feita a análise química por fluorescência de raios X (FRX), a análise mineralógica por difração de raios X (DRX) e a análise granulométrica a laser. Por fim, procederam-se os ensaios da análise do potencial pozolânico das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar através da aplicação da difração de raios X aliada aos métodos de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT NBR 5751:2015) e com cimento Portland aos 28 dias (ABNT NBR 5752:2014). Também foi avaliada a influência da calcinação e moagem da CBCA em suas propriedades pozolânicas e características físicas, químicas e mineralógicas.

#### 3.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados na pesquisa estão descritos a seguir.

##### 3.2.1 Metacaulim

O metacaulim (MTC), que pode ser classificado como uma pozolana de alto desempenho foi utilizado como parâmetro de referência a ser alcançada pelo material em estudo. Nesse trabalho foi utilizado o metacaulim produzido pela Caulim do Nordeste S.A., cuja composição química apresenta-se na Tabela 3, obtida através do ensaio de fluorescência de raios X (FRX). De coloração alaranjada, esse material apresentou massa específica de 2,59 g/cm<sup>3</sup> e superfície específica (Blaine) de 2349 m<sup>2</sup>/kg. Observa-se na tabela que ele é constituído majoritariamente por óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

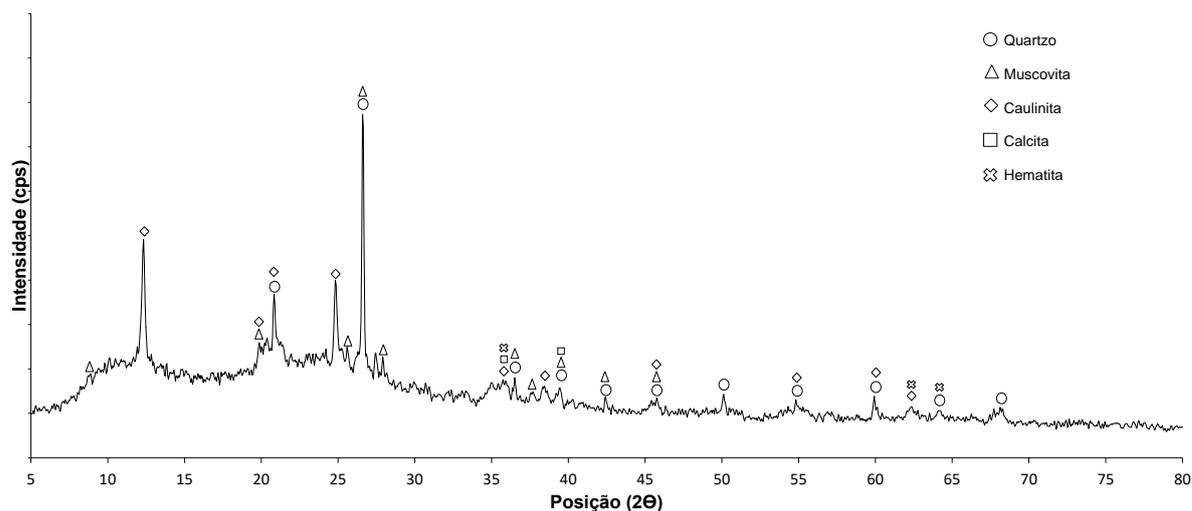
A Figura 8 apresenta o difratograma do metacaulim, podendo-se analisar sua composição mineralógica. É possível apontar como picos principais o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), a muscovita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), confirmando os óxidos identificados pela análise química. Os picos de baixa intensidade e a presença do halo amorfo indicam que o material tem característica amorfa. A caulinita presente pode ser resultado de um material que foi insuficientemente calcinado e a hematita seria responsável pela coloração característica do material.

Tabela 8 - Composição química em quantidade de óxidos (%) do metacaulim.

Óxidos	Teor em massa (%)
$\text{SiO}_2$	50,09
$\text{Al}_2\text{O}_3$	41,67
$\text{Fe}_2\text{O}_{3t}$	3,57
$\text{TiO}_2$	0,58
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,36
$\text{K}_2\text{O}$	0,20
$\text{MgO}$	0,18
$\text{CaO}$	0,18
$\text{BaO}$	0,14
$\text{SO}_3$	0,10
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,06
$\text{SrO}$	0,04
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03
$\text{PbO}$	0,02
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,01
$\text{ZrO}_2$	0,01
PF	2,75
Total	99,99
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	95,33

Fonte: A autora (2018).

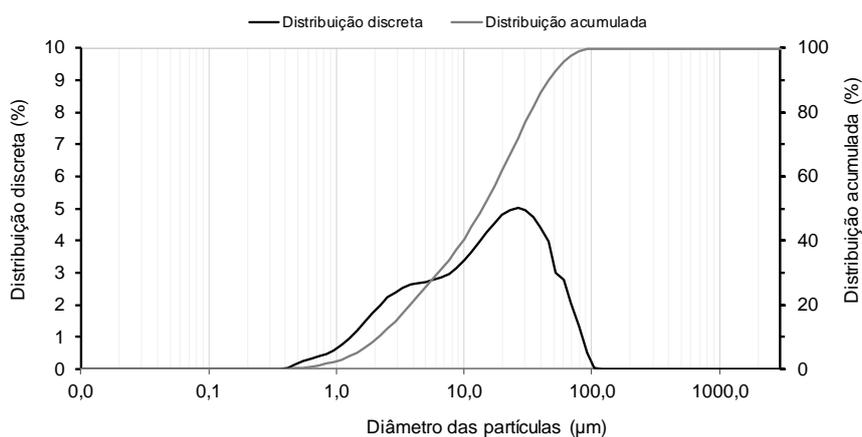
Figura 8 - Difratoograma do metacaulim.



Fonte: A autora (2018)

A distribuição granulométrica do metacaulim, obtida através da granulometria a laser, apresenta-se graficamente na Figura 9. O diâmetro médio de volume ( $D_{4,3}$ ) é 22,38  $\mu\text{m}$  e o  $D_{50}$  é 16,05  $\mu\text{m}$ , equivalente ao diâmetro das partículas que correspondem à 50% da massa retida acumulada na distribuição granulométrica, se tratando de um material bastante fino.

Figura 9 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada do metacaulim.



Fonte: A autora (2018).

### 3.2.2 Hidróxido de Cálcio

Utilizou-se o hidróxido de cálcio P.A. por se tratar de um material com elevado grau de pureza (teor mínimo de 95%) a fim de garantir maior segurança na obtenção dos resultados, fornecido pela empresa ISO FAR. As especificações desse material estão contidas na Tabela 9.

Tabela 9 - Especificações do hidróxido de cálcio P.A.

Teor (Ca(OH) <sub>2</sub> )	Mín. 95,0%
Teor (CaCO <sub>3</sub> )	Máx. 3,0%
Insolúvel em HCl	0,03%
Cloreto (Cl)	0,03%
Compostos sulfurados (como SO <sub>4</sub> )	0,1%
Metais pesados (como Pb)	0,003%
Ferro (Fe)	0,05%
Potássio (K)	0,05%
Magnésio (Mg)	0,5%
Sódio (Na)	0,05%
Estrôncio (Sr)	0,05%

Fonte: ISOFAR (2016).

Esse material foi utilizado para o ensaio de determinação da atividade pozolânica com cal e para a preparação das pastas utilizadas nos ensaios de difração de raios X.

Através dos ensaios de análise física foram determinadas a massa específica de 2,33 g/cm<sup>3</sup> e a superfície específica de 990,67 m<sup>2</sup>/kg. Na análise química por fluorescência de raios X, apresentada na Tabela 10, foi constatado que este material é constituído basicamente por óxido de cálcio (CaO).

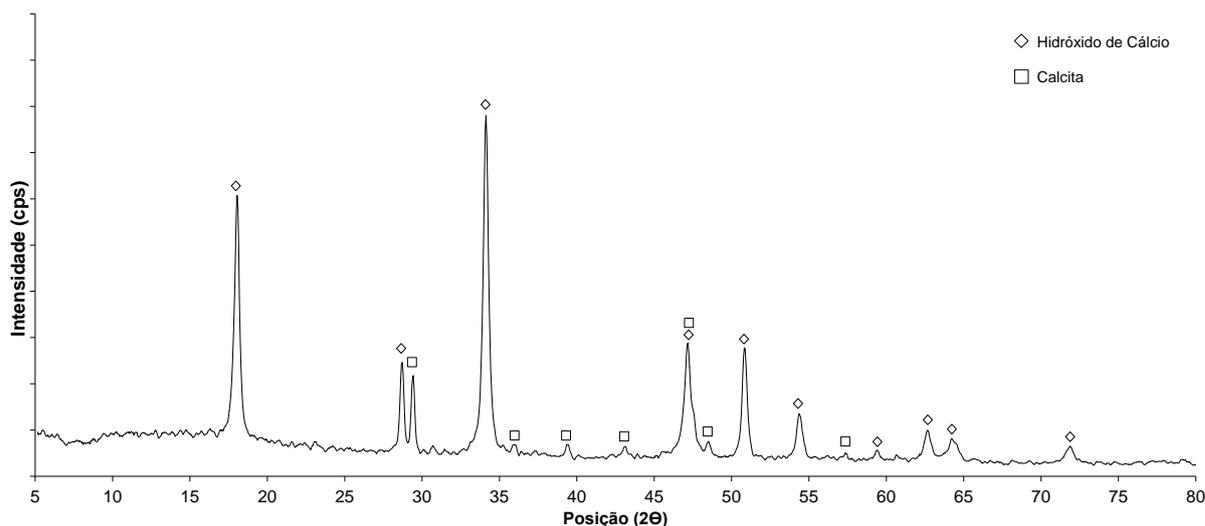
Tabela 10 - Composição química em quantidade de óxidos (%) do hidróxido de cálcio P.A.

Óxidos	Teor em massa (%)
CaO	72,47
MgO	0,58
SiO <sub>2</sub>	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09
K <sub>2</sub> O	0,05
PF	25,76
Total	100

Fonte: A autora (2018).

A Figura 10 apresenta a análise mineralógica por difração de raios X. Foi identificado que o material é composto majoritariamente por hidróxido de cálcio e com pequenos picos de calcita (CaCO<sub>3</sub>), confirmando o alto teor de Ca(OH)<sub>2</sub> que favorece a reação pozolânica.

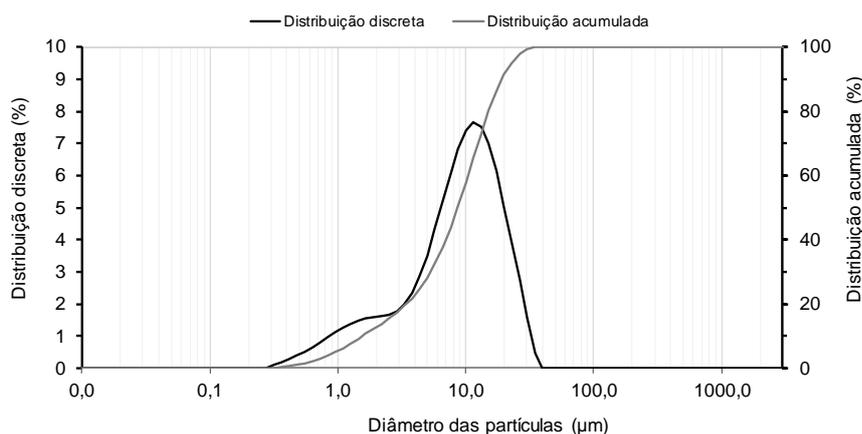
Figura 10 - Difratoograma do hidróxido de cálcio P.A.



Fonte: A autora (2018).

Através da curva de distribuição granulométrica obtida por granulometria a laser, apresentada na Figura 11, obteve-se um diâmetro médio do volume das partículas ( $D_{4,3}$ ) de 11,16  $\mu\text{m}$  e o  $D_{50}$  de 9,91  $\mu\text{m}$ , tratando-se de um material muito fino.

Figura 11 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada do hidróxido de cálcio P.A.

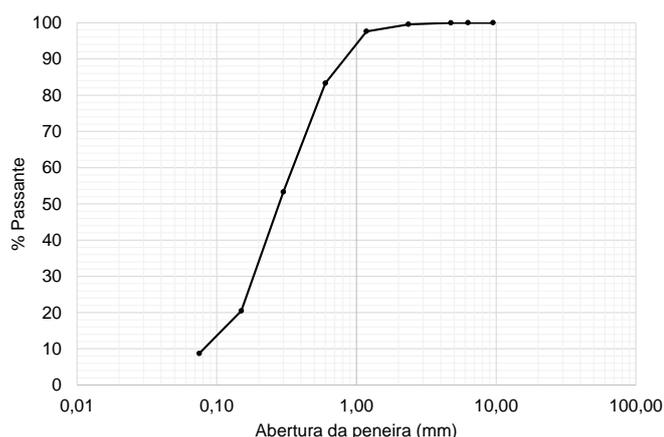


Fonte: A autora (2018).

### 3.2.3 Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado na confecção das argamassas foi uma areia quartzosa, com módulo de finura de 1,89, dimensão máxima de 2,40 mm e massa específica de 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Na Figura 12 é apresentada a distribuição granulométrica acumulada da areia utilizada neste trabalho.

Figura 12 - Distribuição granulométrica acumulada do agregado miúdo.



Fonte: A autora (2018).

### 3.2.4 Cimento

Para o desenvolvimento desta pesquisa foi utilizado o Cimento Portland composto com fíler, CP II-F 40, da Votorantim, com características químicas, físicas e mecânicas de acordo com a NBR 11578 (ABNT, 1991) apresentadas nas Tabela 11 e Tabela 12. O cimento foi utilizado para análise da pozolanicidade no ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (NBR 5752).

Tabela 11 - Composição química do cimento CP II-F 40 (%).

	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PF	RI
Limites de Norma	≤ 6,5	≤ 4,0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	≤ 6,5	≤ 2,5
Média	2,54	2,88	3,40	4,25	61,17	19,20	0,74	0,16	4,03	1,68

RI: Resíduo insolúvel

Fonte: Votorantim (2018).

Tabela 12 - Característica física e mecânica do cimento CP II-F 40.

Ensaio		Resultados	Limites NBR
Finura	Resíduo na peneira 75 µm (%)	0,2	≤ 10
	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	456,5	≥ 280
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )		3,11	-
Início de pega (min)		155	≥ 60
Fim de pega (min)		204	≤ 600
Expansibilidade a quente (mm)		0	≤ 5
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	22,6	N/A
	3 dias	35,2	≥ 15
	7 dias	41,3	≥ 25
	28 dias	49,3	≥ 40

Fonte: Votorantim (2018).

### 3.2.5 Aditivo

Foi utilizado o aditivo superplastificante redutor de água – SP11, Hyperkem™ 42, fornecido pela Novakem. Esse aditivo permite aumento da trabalhabilidade além de uma alta redução de água. Os dados técnicos do produto estão presentes na Tabela 13.

Tabela 13 - Dados técnicos do aditivo superplastificante Hyperkem™ 42.

<b>Coloração e Aspecto</b>	Solução Estável de cor alaranjada.
<b>Massa específica</b>	1,11 ± 0,03 g/cm <sup>3</sup>
<b>pH</b>	5,0 ± 1,0
<b>Compatibilidade</b>	Compatível com todos os aditivos da linha Novakem. Nunca misturar os aditivos em mesmo tanque ou recipiente de armazenamento.

Fonte: Novakem (2015).

A necessidade do uso de aditivo se deu em função de manter fixa a relação água/aglomerante para todas as amostras no ensaio de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (NBR 5751) e no ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (NBR 5752).

### 3.2.6 Cinza do Bagaço da Cana-de-Açúcar

A cinza utilizada nesse estudo foi obtida do bagaço da cana-de-açúcar, originária da Usina Petribu, localizada na Zona Rural do município de Lagoa de Itaenga-PE a 65 km de Recife. No processo de produção na usina, o bagaço passa pela etapa de queima em uma caldeira sem temperatura controlada. A cinza resultante desse processo foi coletada em uma única remessa a partir de uma abertura inferior da caldeira, sem passar, portanto, por estágios subsequentes: lavagem ou acúmulos em tanques de decantação.

#### 3.2.6.1 Beneficiamento: moagem e calcinação

Sabe-se que a CBCA tem altos teores de sílica sob condições normais e, se utilizados parâmetros de calcinação adequados, como temperaturas de queima controladas, taxa de aquecimento e tempo de calcinação, é possível obter a sílica no estado amorfo. Quando a sílica amorfa entra em contato com a água, ela se solubiliza em uma solução alcalina e reage com os íons Ca<sup>2+</sup>, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) semelhantes aos produzidos pelas reações de hidratação do cimento (RIBEIRO & MORELLI, 2014).

Cordeiro *et al.* (2009) indicam que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante para a produção de CBCA com atividade pozolânica. Os autores sugerem que a temperatura ótima para a produção da CBCA pozolânica é de 600 °C, pois a esta temperatura é possível gerar sílica predominantemente amorfa, baixo teor de carbono e alta superfície específica, com um índice de atividade pozolânica de 77% e uma perda ao fogo de 5,7% quando se considera a determinações da norma brasileira NBR 12653: Materiais Pozolânicos – Requisitos (ABNT, 2014).

A cinza coletada apresenta cor escura e granulometria grosseira, indicando que a queima na usina se deu em temperaturas inadequadas, uma vez que apresenta elevado teor de carbono. Dessa forma, a CBCA foi submetida a uma queima adicional, a fim de se obter maior grau de amorficidade e, conseqüentemente, reatividade. Essa queima foi realizada no Laboratório de Construção Civil do departamento de Engenharia Civil/UFPE onde foram calcinadas a 600°C por 4 horas de permanência no patamar de queima com taxa de aquecimento de 15°C/min, utilizando uma mufla da Linn Elektro Therm modelo CC405 composta por um controlador de temperatura e cinco termopares inseridos na CBCA para acompanhamento da calcinação. A partir das queimas, obteve-se uma perda de massa média de 29,6% correspondente à redução considerável na quantidade de carbono, e conseqüentemente, o aumento da quantidade de sílica amorfa, alcançando então, o objetivo da calcinação. Ao término da queima, a CBCA foi resfriada naturalmente dentro do forno, por aproximadamente 24 horas, e o material resultante foi um resíduo de cor mais clara, como apresentado na Figura 14. O emprego do resfriamento lento se deu em função dos resultados obtidos por Vasconcelos (2013) onde a autora concluiu que a adoção do resfriamento brusco provocou resultados insatisfatórios para a CBCA por provocar aumento da cristalinidade e que a utilização desse procedimento não é benéfico no que diz respeito ao aumento da finura Blaine.

Figura 13 - Calcinação da CBCA a 600°C por 4 horas no forno.



Fonte: A autora (2018).

Figura 14 - CBCA antes e depois do processo de calcinação.



Fonte: A autora (2018).

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma composição granulométrica variada, desta forma, para que haja uma maior reatividade do material, é importante realizar a cominuição das partículas para que ocorra o aumento da superfície específica, ou seja, maior área de superfície de contato com o hidróxido de cálcio, e também aumentar a compactidade da mistura. Essa redução do tamanho das partículas foi realizada a partir da moagem mecânica.

Foi utilizado um moinho cilíndrico de bolas com dimensões de 30 cm x 26 cm e volume de 15,9 litros. Os corpos moedores são esferas de porcelanas com três diâmetros diferentes: 35 mm, 20 mm e 13 mm, que totalizam 8 kg. Durante o processo, foi colocado 1 kg de cinza por moagem, com uma velocidade do moinho de 50 rpm.

Figura 15 - Moinho cilíndrico de bolas e corpos moedores.



Fonte: A autora (2018).

A partir da calcinação e da moagem, foram coletadas oito amostras, quatro calcinadas e quatro *in natura*, com objetivo de comparar resultados. Além da cinza em seu estado bruto, as amostras foram separadas de acordo com 3 faixas de finura diferentes, segundo a Tabela 14. O tempo de moagem foi determinado no momento em que fossem atingidos os três intervalos de finuras a partir do ensaio das amostras pelo método Blaine, sendo então, variável.

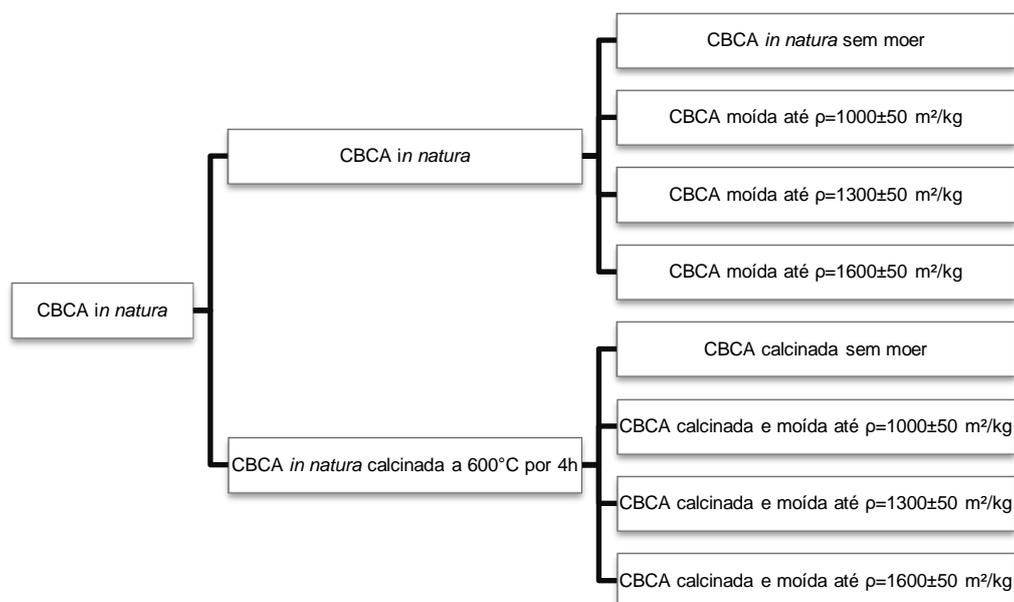
Tabela 14 - Amostras utilizadas na pesquisa.

Amostras	Descrição
CBCA IN	CBCA <i>in natura</i> sem moer
CBCA IN 1000	CBCA <i>in natura</i> moída com sup. específica de $1000 \pm 50$ m <sup>2</sup> /kg
CBCA IN 1300	CBCA <i>in natura</i> moída com sup. específica de $1300 \pm 50$ m <sup>2</sup> /kg
CBCA IN 1600	CBCA <i>in natura</i> moída com sup. específica de $1600 \pm 50$ m <sup>2</sup> /kg
CBCA C	CBCA calcinada sem moer
CBCA C 1000	CBCA calcinada e moída com sup. específica de $1000 \pm 50$ m <sup>2</sup> /kg
CBCA C 1300	CBCA calcinada e moída com sup. específica de $1300 \pm 50$ m <sup>2</sup> /kg
CBCA C 1600	CBCA calcinada e moída com sup. específica de $1600 \pm 50$ m <sup>2</sup> /kg

Fonte: A autora (2018).

O procedimento de preparação das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar utilizado nesta pesquisa seguiu o fluxograma esquematizado na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma de beneficiamento da CBCA coletada.



Fonte: A autora (2018).

Após a moagem e a calcinação das cinzas, foi realizada a caracterização física desses materiais. A massa específica obtida através do ensaio de Le Chatelier e a finura Blaine estão indicadas na Tabela 15. É interessante notar que o processo físico altera a natureza do material.

Tabela 15 - Massa específica e superfície específica das amostras de CBCA.

Amostras	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Superfície específica (m <sup>2</sup> /kg)	Tempo de moagem (h)
CBCA IN	2,17	680 ± 50	0,0
CBCA IN 1000	2,17	1000 ± 50	2,5
CBCA IN 1300	2,24	1300 ± 50	10,0
CBCA IN 1600	2,24	1600 ± 50	24,0
CBCA C	2,17	215 ± 50	0,0
CBCA C 1000	2,51	1000 ± 50	6,0
CBCA C 1300	2,51	1300 ± 50	15,0
CBCA C 1600	2,56	1600 ± 50	27,0

Fonte: A autora (2018).

Na análise química, através da fluorescência de raios X, foi constatado que tanto a cinza *in natura* como a calcinada, são constituídas majoritariamente por óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), seguido por óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de cálcio (CaO). A composição química detalhada pode ser observada na Tabela 16.

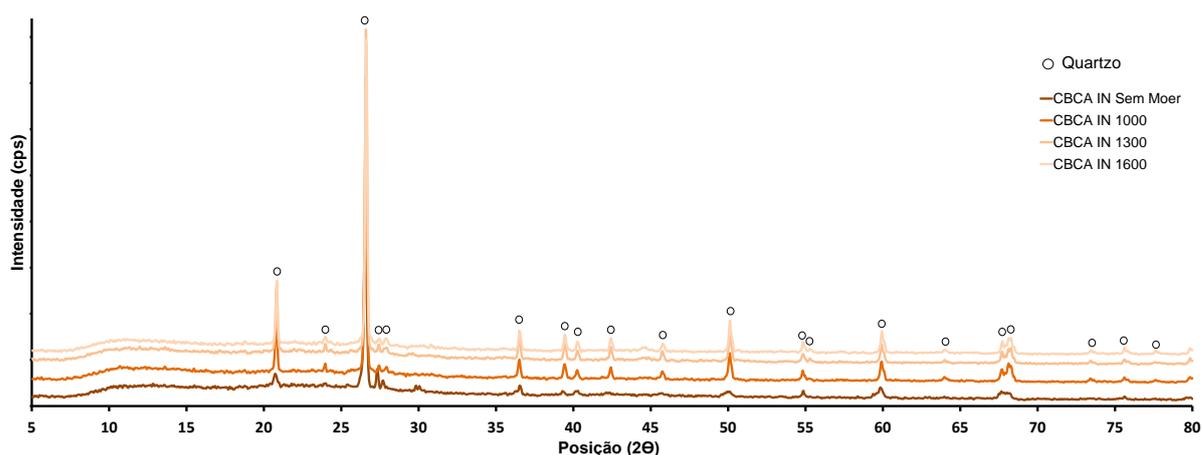
Tabela 16 - Composição química em quantidade de óxidos (%) da CBCA In Natura e Calcinada.

Óxidos	Teor em massa (%)	
	CBCA <i>in natura</i>	CBCA calcinada
SiO <sub>2</sub>	59,48	76,52
K <sub>2</sub> O	3,45	4,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	4,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,09	2,99
CaO	2,50	2,79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,35	1,51
MgO	1,18	1,42
Na <sub>2</sub> O	0,70	1,02
SO <sub>3</sub>	0,43	0,39
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,38
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,38
NiO	0,14	0,13
MnO	0,13	0,14
ZrO <sub>2</sub>	0,06	0,06
BaO	0,06	0,06
SrO	0,03	0,03
CuO	0,01	0,01
ZnO	0,01	0,01
Rb <sub>2</sub> O	0,01	0,01
PF	23,19	3,76
Total	100,00	100,00
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,99	83,90

Fonte: A autora (2018).

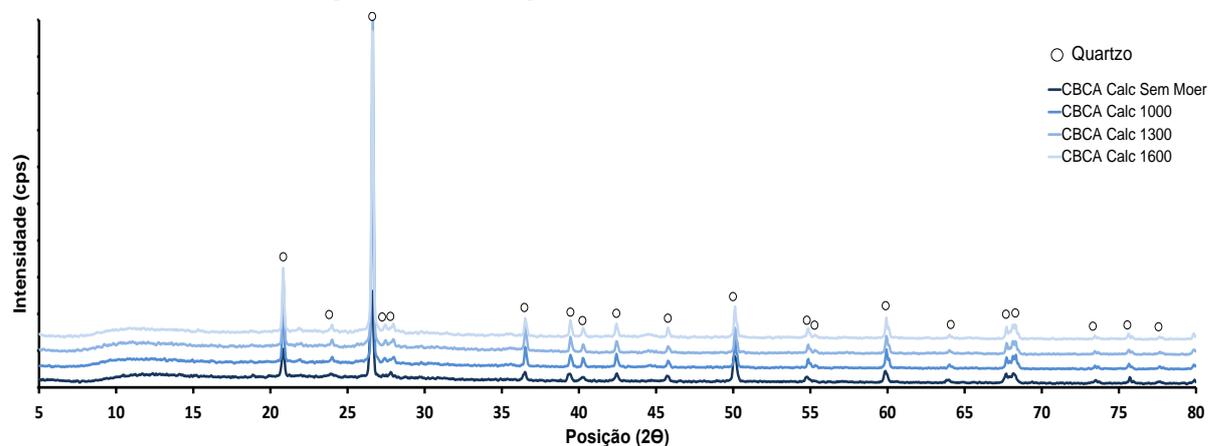
A Figura 17 e Figura 18 representam os difratogramas das variações da cinza *in natura* e calcinadas, respectivamente. Foram encontrados picos de quartzo (SiO<sub>2</sub>) em todas as amostras, resultado este, já esperado, uma vez que o FRX indicou sua predominância na composição química das cinzas. A presença de SiO<sub>2</sub> na forma de quartzo pode ser atribuída a alguns fatores como a impregnação da areia durante o corte e coleta da cana ou a contaminação do bagaço que fica exposto no pátio da indústria, pois nem todo ele entra na fornalha após o processo de moagem, ficando o excedente à espera (MANSANEIRA, 2010).

Figura 17 - Difratoograma das CBCAs in natura.



Fonte: A autora (2018).

Figura 18 - Difratoograma das CBCAs calcinadas.



Fonte: A autora (2018).

A Tabela 17 indica o diâmetro médio de volume ( $D_{[4,3]}$ ) e tamanho médio das partículas ( $D_{50}$ ) para as amostras de cinzas em seus estados naturais e calcinados, antes e depois do processo de moagem. Verifica-se que a partir do tamanho médio das partículas, no geral, as amostras de cinzas calcinadas, após passarem pelo processo de moagem apresentam-se mais finas que as amostras *in natura*. Percebe-se também, que após esse processo, todas as cinzas, calcinadas ou não, passaram a ser mais finas que o metacaulim e o hidróxido de cálcio, se comparadas ao seus respectivos  $D_{50}$ .

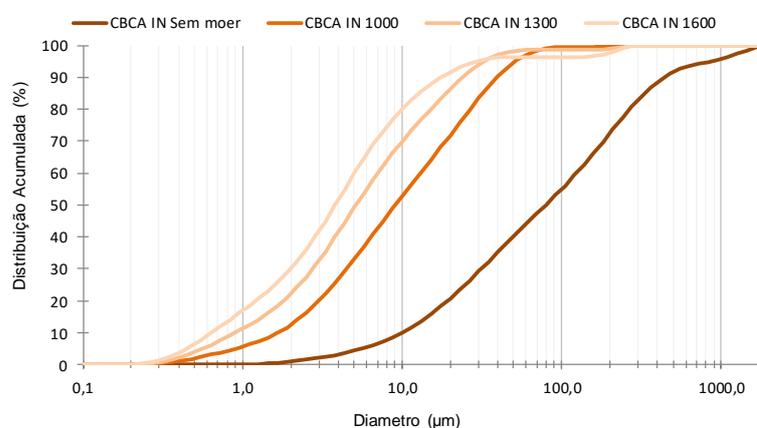
Tabela 17 - Diâmetros médios de volume ( $D_{[4,3]}$ ) e diâmetros médios das partículas ( $D_{50}$ ) das amostras.

Amostras	$D_{[4,3]}$ ( $\mu\text{m}$ )		$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	
	<i>In natura</i>	Calcificada	<i>In natura</i>	Calcificada
CBCA sem moer	190,85	138,39	79,18	119,97
CBCA 1000	16,21	9,92	9,11	6,08
CBCA 1300	11,66	11,20	5,14	3,94
CBCA 1600	13,44	20,45	3,82	3,64
Metacaulim	22,38		16,05	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	11,16		9,91	

Fonte: A autora (2018).

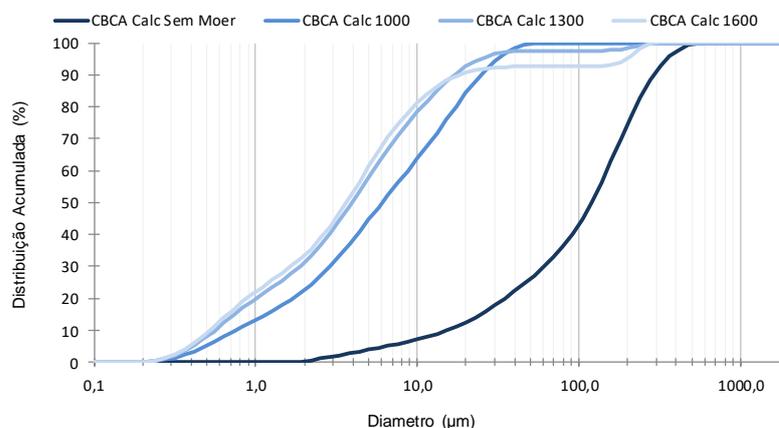
As curvas de distribuição granulométrica das CBCAs *in natura* e calcinadas encontram-se na Figura 19 e Figura 20. As curvas individuais discretas e acumuladas, bem como os diâmetros característicos, podem ser encontrados no Apêndice A.

Figura 19 - Distribuição granulométrica acumulada da CBCA *in natura*.



Fonte: A autora (2018).

Figura 20 - Distribuição granulométrica acumulada da CBCA calcificada.



Fonte: A autora (2018).

### 3.3 PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS

A seguir são descritos os procedimentos adotados para os ensaios que foram executados.

#### 3.3.1 Análises físicas

As análises físicas foram feitas a partir dos ensaios de massa específica pelo uso do frasco de Le Chatelier, superfície específica pelo método Blaine e granulometria a laser.

##### 3.3.1.1 Massa específica pelo uso do frasco volumétrico de Le Chatelier (ABNT NBR 11513:2016).

Os valores de massa específica dos materiais foram obtidos através do uso do frasco volumétrica de Le Chatelier. Esse método consiste na determinação da relação entre a quantidade de massa de material e o volume por ela ocupado, cujo procedimento é estabelecido pela NBR 11513 (ABNT, 2016).

A metodologia consiste em colocar no frasco volumétrico de Le Chatelier o líquido em quantidade suficiente para que seu volume esteja compreendido entre as marcas de 0 cm<sup>3</sup> e 1 cm<sup>3</sup>. Deve-se tomar o cuidado do líquido utilizado no ensaio, não reagir quimicamente com o material a ser estudado e possuir massa específica inferior ao mesmo, portanto, por precaução, adotou-se querosene.

Em seguida a norma indica submergir o frasco no banho termorregulador até que seja obtido o equilíbrio térmico e, em seguida, registrar a leitura inicial ( $V_0$ ). Pesa-se o frasco junto com o líquido para, posteriormente, ser possível saber a quantidade de amostra que será ensaiada ( $M_0$ ).

A amostra é inserida no frasco até o momento que a quantidade seja suficiente para causar deslocamento do líquido entre as marcas de 18 cm<sup>3</sup> a 24 cm<sup>3</sup>. Deve-se executar movimentos pendulares no conjunto, e, em seguida, submergi-lo no banho termorregulador até que seja atingido o equilíbrio, a fim de eliminar os vazios existentes. Uma vez atingido, deve-se anotar a leitura final ( $V_f$ ) e o peso final do conjunto ( $M_f$ ).

O resultado pode ser calculado a partir da seguinte Equação 4:

$$\rho = \frac{M_f - M_0}{V_f - V_0} \quad (4)$$

Onde:

$\rho$ : Massa específica, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>);

$M_0$ : Massa da quantidade do material inicial, expressa em gramas (g);

$M_f$ : Massa da quantidade do material final, expressa em gramas (g);

$V_0$ : Volume inicial da amostra, expresso em centímetros cúbicos (cm<sup>3</sup>);

$V_f$ : Volume final da amostra, expresso em centímetros cúbicos (cm<sup>3</sup>);

Os valores de massa específica foram obtidos a partir da média aritmética de duas determinações para cada amostra.

Figura 21 - Ensaio de determinação da massa específica da CBCA.



Fonte: A autora (2018).

### 3.3.1.2 Superfície específica pelo método Blaine (ABNT NBR 16372:2015).

A execução desse ensaio fez-se importante uma vez que materiais com a mesma granulometria podem apresentar superfícies específicas diferentes em decorrência de vazios interiores e da forma e rugosidade das partículas (CORDEIRO, 2006).

A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, tipicamente expressa em metros quadrados por quilograma. Uma das técnicas utilizadas para obtenção da superfície específica é por meio da determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar, também conhecida como método Blaine, a qual foi utilizada neste trabalho. Essa técnica é amplamente utilizada para o cimento Portland e outros materiais pulverulentos, sendo descrita pela NBR 16372 (ABNT, 2015).

A finura do material é determinada como superfície específica, a partir do tempo requerido para que o ar flua através de uma camada compactada, de dimensões e porosidade específica. Sob condições normalizadas, a superfície específica é proporcional a esse tempo (ABNT NBR 16372, 2016). A superfície específica (S), em centímetros quadrados por grama, é obtida pela Equação 5:

$$S = K \frac{\sqrt{\varepsilon^3 \cdot \sqrt{t}}}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{0,1\eta}} \quad (5)$$

Onde:

S: Superfície específica em massa, expressa em centímetros quadrados por grama (cm<sup>2</sup>/g);

K: Constante do aparelho. No caso, igual a 2,5657;

$\varepsilon$ : Porosidade da camada. Esta depende do tipo de material e deve ser escolhida por tentativas, de maneira que a camada seja facilmente compactada. Pode-se tomar o valor de 0,5 como ponto de partida;

t: Tempo medido, expresso em segundos (s);

$\rho$ : Massa específica, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>);

$\eta$ : Viscosidade do ar à temperatura do ensaio, tomada da Tabela A.1 da NBR 16372 (ABNT, 2015), expressa em pascal por centímetro (Pa<sup>1/2</sup>/cm).

Figura 22 - Ensaio de determinação da superfície específica pelo método Blaine.



Fonte: A autora (2018).

### 3.3.1.3 Granulometria a laser

Nesse método a granulometria é determinada pela difração laser (low angle laser light scattering – LALLS ou espalhamento de luz laser de ângulo baixo) de um

granulômetro. Esse equipamento é capaz de medir a distribuição dos tamanhos das partículas dos materiais em pó através da medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra (MALVERN, 2017). Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes.

O equipamento é composto por duas partes: um sistema de dispersão e um sistema focal. Para adições minerais, a amostra é dispersa em água, para amostras de cimento, em álcool etílico. Em seguida, duas fontes de laser posicionadas em  $0^\circ$  e  $45^\circ$  produzem um padrão de difração que varia conforme o tamanho das partículas (GOBBI, 2014).

As curvas granulométricas dos materiais em pó foram obtidas utilizando o granulômetro a laser Mastersizer 2000, da Malvern Instruments. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral – Dep. De Engenharia de Minas da UFPE. Além das curvas granulométricas discretas e acumuladas, foi determinado o diâmetro médio das partículas pelo volume ( $D_{4,3}$ ) e o diâmetro do grão correspondente a 50% do material passante ( $D_{50}$ ), também conhecido como diâmetro médio das partículas.

Figura 23 - Granulômetro a laser Mastersizer 2000.



Fonte: A autora (2018).

Esse método é bastante utilizado por sua eficiência no que diz respeito à rapidez em geração de resultados, grande número de partículas amostradas em cada medição, respostas instantâneas, centenas de medições por dia e à ampla faixa de determinação de tamanho.

### 3.3.2 Análise química

A análise química foi feita a partir dos ensaios de fluorescência de raios X (FRX).

#### 3.3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Esse método tem o objetivo de identificar a composição de vários tipos de materiais, realizando uma análise qualitativa e quantitativa de cada elemento que se encontra na amostra. Dentre suas vantagens, destaca-se por ser uma técnica não destrutiva que resulta em um dos métodos analíticos mais precisos e econômicos para seu objetivo.

O princípio dessa técnica está baseado na interação dos raios X incidentes com os elétrons dos átomos que constituem a amostra. O resultado dessa interação são emissões de raios discretas de raios X devido às diferentes transições eletrônicas dos respectivos átomos. A diferença de energia entre cada transição depende do número atômico, e, portanto, é uma característica intrínseca da natureza do átomo que está emitindo. Assim, a análise do espectro de emissão permite identificar o elemento químico, e a intensidade desse espectro é diretamente proporcional à concentração do elemento químico que emite os raios X.

A composição química em porcentagem de óxidos foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro de raios X modelo RIX 3000, da RIGAKU, realizada no Núcleo de Estudos Geoquímicos do Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) da UFPE. Para realização do ensaio foram utilizadas amostras do material passante na peneira com abertura de malha de 75  $\mu\text{m}$  (n° 200).

Figura 24 - Espectrômetro de raios X modelo RIX 3000, da RIGAKU.



Fonte: NEG-LABISE (2018).

### 3.3.3 Análise da pozolanicidade

As análises de pozolanicidade foram feitas a partir dos ensaios de determinação da atividade pozolânica com cal aos 7 dias, determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias e difração de raios X.

#### 3.3.3.1 Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT NBR 5751:2015) – Modificada.

O ensaio executado para avaliação da atividade pozolânica é o descrito pela NBR 5751. Essa metodologia possui a vantagem de não utilizar cimentos Portland, o que elimina variações decorrente dos diferentes desempenhos do mesmo, facilitando uma comparação mais fidedigna dos resultados com outros estudos uma vez que a uniformidade e a pureza do  $\text{Ca(OH)}_2$  são mais facilmente controladas (CORDEIRO, 2006).

A metodologia do ensaio consiste inicialmente na elaboração de uma argamassa contendo hidróxido de cálcio, areia, material potencialmente pozolânico, no caso, a CBCA, e água. A norma sugere uma moldagem de três corpos de prova cilíndricos, utilizando 104 g de hidróxido de cálcio, 234 g de cada uma das quatro frações de areia normal (grossa, média grossa, média fina e fina) e a massa de material pozolânico calculada de acordo com a Equação 6:

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{poz}}{\delta_{cal}} \cdot 104g \quad (6)$$

Onde:

$\delta_{poz}$ : Valor da massa específica do material em ensaio, determinado pelo método estabelecido na NBR 11513 (ABNT, 2016);

$\delta_{cal}$ : Valor da massa específica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado no ensaio, determinado pelo método estabelecido na NBR 11513 (ABNT, 2016). O valor utilizado foi de 2,33 g/cm<sup>3</sup>.

A quantidade de água é determinada quando a mistura obtém um índice de consistência de  $225 \pm 5$  mm a partir do ensaio de abatimento, conforme a NBR 7215 (ABNT, 1996).

Taylor (1997), em seu estudo sobre o processo de hidratação do cimento e formação de produtos em concretos, relata que informações muito mais detalhadas

podem ser obtidas de estudos sobre pastas. O mesmo indica que a relação  $a/c$  na maioria das investigações relacionadas às pastas a 15-25°C são entre 0,45-0,65. Ele considera que a alita e a belita em um cimento Portland hidratam mais rapidamente em  $a/c=0,65$  do que em 0,35. Dados de calor de hidratação indicaram que a taxa de hidratação nas pastas de cimento Portland é maior em  $a/c=0,60$  do que em  $a/c=0,40$  em todas as idades, de 1 dia a 6,5 anos.

Dada a consideração, foi fixado neste estudo a relação água/aglomerante ( $a/agl$ ) no limite superior de 0,65, estudado por Taylor (1997), para todas as misturas a fim de que a análise das variações dos resultados de índice de atividade pozolânica seja atribuída à reatividade da cinza do bagaço, sem interferência da alteração da água. Como visto, a NBR 5751 regula a quantidade de água na mistura ao atingir o índice de consistência entre 220 mm e 230 mm. Como no estudo foi fixada a relação  $a/agl$  em 0,65, considerada baixa para algumas misturas de finura elevada, foi necessário a utilização de aditivo superplastificante para alcançar uma consistência apta a moldagem sem necessidade de água adicional, logo, optou-se pela fixação de 0,07% de aditivo para todas as misturas com o intuito de preservar a mesma relação água/aglomerante. Foi utilizado o aditivo superplastificante Hyperken 42. A Tabela 18 informa a quantidade de material utilizada em cada mistura. A quantidade de hidróxido de cálcio ( $\delta = 2,33 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ) e areia foi constante para todas as misturas e iguais a 104 g e 936 g, respectivamente.

Tabela 18 - Quantidade de material, em massa (g) utilizada em cada traço.  $a/agl=0,65$

Mistura	Sistema Pozolânico	$\delta \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Massa (g)	Água (g)	Aditivo (g)	$I_{c\text{méd}} \text{ (mm)}$
1	CBCA <i>In Natura</i> sem moer	2,17	193,72	193,52	0,208	234,00
2	CBCA <i>In Natura</i> 1000	2,17	193,72	193,52	0,208	199,00
3	CBCA <i>In Natura</i> 1300	2,24	199,97	197,58	0,213	232,50
4	CBCA <i>In Natura</i> 1600	2,24	199,97	197,58	0,213	230,00
5	CBCA Calcinada sem moer	2,17	193,72	193,52	0,208	157,50
6	CBCA Calcinada 1000	2,51	224,07	213,24	0,230	275,00
7	CBCA Calcinada 1300	2,51	224,07	213,24	0,230	245,00
8	CBCA Calcinada 1600	2,56	228,53	216,15	0,233	247,50
9	Metacaulim	2,59	231,21	217,89	0,235	135,00
10	Hidróxido de Cálcio	2,33	208,00	202,80	0,218	172,50

Fonte: A autora (2018).

Uma vez definida a relação a/agl, misturou-se a cinza e o hidróxido de cálcio em um recipiente fechado, durante aproximadamente 2 min, e em seguida, a mistura foi adicionada à água de amassamento já presente na cuba do misturador mecânico, para na sequência ser adicionada a areia conforme estabelece a NBR 7215 (ABNT, 1996). Finalizada a mistura, foram moldados os corpos de prova de acordo com a mesma norma. A cura foi realizada nos próprios moldes metálicos de tampas inferiores e superiores rosqueáveis, durante sete dias, sendo que, durante as primeiras  $24 \pm 1$  h, os mesmos permaneceram em ambiente à temperatura de  $23 \pm 2$  °C, e durante as demais horas, mantidos em estufa à temperatura de  $55 \pm 2$  °C. Finalizada a cura, os corpos de prova continuaram armazenados dentro dos moldes durante 2 h em ambiente à temperatura de  $23 \pm 2$  °C para em seguida, serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão em uma prensa hidráulica manual com capacidade de 20 tf, da Solotest. O resultado foi a média aritmética da resistência dos três corpos de prova. A Figura 25 ilustra o ensaio de abatimento, a verificação do índice de consistência e os corpos de prova desmoldados após término da cura antes de serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão.

Figura 25 - Ensaio de avaliação da atividade pozolânica da CBCA.



Fonte: A autora (2018).

Para que o material seja considerado pozolânico, ele deve atender aos requisitos físicos estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), em que, no que diz respeito a NBR 5751, a resistência obtida deve ser igual ou superior a 6 MPa.

### 3.3.3.2 Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT NBR 5752:2014) – Modificada.

A NBR 5752 especifica um método para determinação do índice de desempenho de materiais pozolânicos com cimento Portland aos 28 dias. A norma utiliza como materiais o cimento Portland do tipo e classe CP II-F-32, areia normal, material pozolânico e aditivo superplastificante quando necessário.

A execução do ensaio se dá a partir da preparação de duas argamassas com dosagens diferentes, conhecidas como argamassa A, a qual deve conter cimento CP II-F-32, areia normal e água, e a argamassa B, com os mesmos materiais, acrescida da substituição de 25% em massa do cimento pelo material pozolânico. As quantidades de material, em massa, para moldagem de três corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm estão descritas na Tabela 19.

Tabela 19 - Quantidade de material, em massa (g).

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
CP II-F	312	234
Mat. Pozolânico	-	78
Areia normal	936	933
Água	150	150

Fonte: A autora (2018).

A mistura dos materiais, assim como no ensaio de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias, é executada conforme estabelece a NBR 7215 (ABNT, 1996). A norma indica que antes de realizar a moldagem, deve-se ter o cuidado de manter o índice de consistência normal ( $I_c$ ) da Argamassa B em  $\pm 10$  mm do obtido com a Argamassa A, também determinado pela mesma norma. Caso o índice de consistência da argamassa B seja menor que o da Argamassa A, deve-se utilizar um aditivo superplastificante adicionado na água de amassamento diretamente na cuba no início da mistura para manter o  $I_c$  dentro do intervalo permitido. Como optou-se pela fixação de 0,07% de aditivo para todas as misturas com o intuito de preservar a mesma relação água/aglomerante ( $a/agl=0,48$ ), semelhantemente ao realizado no procedimento descrito pela NBR 5751 modificada, desconsiderou-se os valores obtidos para o  $I_{c\text{médio}}$ , contudo, os mesmos encontram-se registrados na Tabela 20.

Tabela 20 - Índices de consistência médios ( $I_{c\text{médio}}$ ) obtidos na moldagem dos corpos de prova.

Sistema Pozolânico	$I_{c\text{médio}}$ (mm)	Sistema Pozolânico	$I_{c\text{médio}}$ (mm)
Cimento	317,00	Metacaulim	210,00
CBCA <i>In Natura</i> sem moer	215,00	CBCA Calcinada sem moer	180,00
CBCA <i>In Natura</i> 1000	157,50	CBCA Calcinada 1000	195,00
CBCA <i>In Natura</i> 1300	200,00	CBCA Calcinada 1300	217,50
CBCA <i>In Natura</i> 1600	221,00	CBCA Calcinada 1600	242,50

Fonte: A autora (2018).

Executou-se a moldagem dos corpos de prova conforme estabelece a NBR 7215 (ABNT, 1996). A cura dos corpos de prova foi feita em dois períodos: inicial e final. O período inicial se deu logo após a moldagem, em que os corpos de prova, ainda nos moldes, foram colocados em câmara úmida onde permaneceram durante 20 a 24 horas. Passada a cura inicial, iniciou-se a cura final em água saturada de cal, em que os corpos de prova foram retirados das formas, identificados e imersos no tanque de água onde permaneceram até o momento do ensaio aos 28 dias.

Finalizado o tempo de cura, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão onde obteve-se a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova da argamassa A e B. A partir desses resultados, foi possível calcular o índice de desempenho do cimento Portland aos 28 dias pela Equação 7:

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde:

I: índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. O resultado expresso em porcentagem (%), deve ser arredondado ao inteiro;

$f_{cB}$ : resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados com cimento CP II-F e 25% de material pozolânico (argamassa B), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa);

$f_{cA}$ : resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com cimento CP II-F (argamassa A), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa).

Para que o material seja considerado pozolânico, ele deve atender aos requisitos estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), em que, no que diz respeito à NBR 5752, o índice de desempenho obtido com cimento Portland aos 28 dias deve ser igual ou superior a 90%.

### 3.3.3.3 Difração de raios X

Esse método é baseado na interação de raios X que difratam caracterizando cada ângulo de incidência. Quando há espalhamento dos raios X pelos elétrons dos átomos do cristal, é possível identificar o mineral por meio da sua estrutura cristalina. O resultado se apresenta em um gráfico, chamado difratograma, que apresenta

picos característicos da estrutura cristalina de cada espécie química. A altura desses picos é proporcional às intensidades dos efeitos da difração.

Além da caracterização dos materiais, essa técnica também foi usada para avaliar as pastas idênticas às usadas no ensaio de atividade pozolânica com cal, sem o agregado, seguindo as recomendações da NBR 5751, preservando a relação a/agl constante em 0,65 com 0,07% de aditivo superplastificante. Na Tabela 21, estão apresentadas as proporções de mistura das pastas, em massa, para as diferentes adições minerais. Para essa execução de todas as pastas, utilizou-se uma massa fixa de 13,87 g de hidróxido de cálcio ( $\delta = 2,33 \text{ g/cm}^3$ ) nas misturas.

Tabela 21 - Quantidade de material, em massa (g), utilizadas nas pastas com cal.

Mistura	Sistema Pozolânico	$\delta \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Massa (g)	Água (g)	Aditivo (g)
1	CBCA <i>In Natura</i> sem moer	2,17	25,83	25,80	0,028
2	CBCA <i>In Natura</i> 1000	2,17	25,83	25,80	0,028
3	CBCA <i>In Natura</i> 1300	2,24	26,66	26,34	0,028
4	CBCA <i>In Natura</i> 1600	2,24	26,66	26,34	0,028
5	CBCA Calcificada sem moer	2,17	25,83	25,80	0,028
6	CBCA Calcificada 1000	2,51	29,88	28,43	0,031
7	CBCA Calcificada 1300	2,51	29,88	28,43	0,031
8	CBCA Calcificada 1600	2,56	30,47	28,82	0,031
9	Metacaulim	2,59	30,83	29,05	0,031
10	Hidróxido de Cálcio	2,33	27,73	27,04	0,029

Fonte: A autora (2018).

As pastas com hidróxido de cálcio P.A. e a adição mineral foram misturadas durante 2 minutos após a completa adição dos materiais sólidos à água. O primeiro minuto com agitação manual e o segundo com agitador mecânico. Após a homogeneização, a pasta foi lançada em sacos plásticos de dimensões 6 cm x 24 cm e acondicionados em recipientes poliméricos cilíndricos com tampa, de dimensões 3,5 cm x 5 cm, com objetivo de minimizar a evaporação da água na cura térmica. Para um cuidado maior contra a carbonatação e perda de água, os recipientes também foram envolvidos com plástico filme, como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Acondicionamento das pastas para o ensaio de DRX.



Fonte: A autora (2018).

As pastas passaram pelo mesmo processo de cura que as argamassas confeccionadas conforme prescrito pela NBR 5751, em que durante as primeiras  $24 \pm 1$  h, os moldes permaneceram em ambiente à temperatura de  $23 \pm 2$  °C. Nesse período, foram armazenadas sob vácuo em dessecador contendo sílica gel, visando evitar a absorção de umidade, e hidróxido de bário que retém o  $\text{CO}_2$  do ar contido no dessecador, a fim de evitar a carbonatação. Durante os 6 dias seguintes de cura, foram mantidos em estufa à temperatura de  $55 \pm 2$ °C, conforme ilustra a Figura 27.

Figura 27 - Cura térmica das pastas com cal.



Fonte: A autora (2018).

Completada a idade de 7 dias, os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido ( $\cong -180$ °C) para o congelamento instantâneo da água livre, interrompendo a hidratação. Em seguida, as amostras foram seccionadas em pedaços, acondicionadas em novos recipientes poliméricos e estocadas em refrigerador com temperatura aproximada de  $-30$ ° C até o momento da liofilização.

Figura 28 - Acondicionamento das amostras no refrigerador à -30°C.



Fonte: A autora (2018).

A liofilização consiste na aplicação de uma baixa pressão (sempre inferior a 500  $\mu\text{Hg}$ , podendo chegar até 50  $\mu\text{Hg}$  ou menos no final do processo) e baixa temperatura (inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$  preferencialmente), seguida de um aumento gradual e lento da temperatura durante 24 horas, o qual proporciona a secagem da amostra por meio da sublimação. Esse processo tem o objetivo de retirar a água livre e a água congelada da estrutura da pasta, restando apenas nas amostras a água quimicamente combinada e parte da água adsorvida na estrutura dos compostos hidratados formados.

Esse método garante que, durante a secagem, a água presente na amostra que foi transformada em gelo seja sublimada, ou seja, passará diretamente do estado sólido para o estado gasoso. O fato de essa água não passar para o estado líquido antes de evaporar, permite que a amostra não hidrate durante a secagem, estabelecendo o controle e uniformização do grau de hidratação para todas as amostras, o que resulta em um produto final com estrutura porosa livre de umidade. Para a liofilização foi utilizado o liofilizador modelo L101 da Liotop.

Figura 29 - Etapa de liofilização das amostras.



Fonte: A autora (2018).

Após a liofilização as amostras foram finamente moídas em almofariz de ágata com pistilo até a completa passagem na peneira de abertura de malha 75  $\mu\text{m}$  do material suficiente para preparo da amostra. O restante do material foi acondicionado em eppendorfs e estocado em dessecador. O preparo das amostras para a coleta dos difratogramas foi realizada por prensagem manual e rasamento no porta-amostra. O resultado desse preparo pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Amostra preparada para ensaio de DRX.



Fonte: A autora (2018).

Para o ensaio de difração de raios X foi utilizado o difratômetro D2 PHASER da Bruker, com dados coletados entre os ângulos  $5^\circ$  a  $80^\circ$   $2\theta$ , varredura com passo angular 0,05 com tempo de passo de 0,575 segundos por passo. A análise utilizou tubo com ânodo de cobre, 30 kv/10 mA e abertura de fenda de 1 mm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão explanadas as características físico-químicas relevantes para o entendimento da atividade pozolânica da CBCA. A partir delas, serão apresentados os resultados e discussões a respeito da pozolanicidade desse material.

### 4.1 MASSA ESPECÍFICA

Os resultados das massas específicas, obtidas pelo método de Le Chatelier, foram utilizados para o ensaio de finura pelo método Blaine, como também para o cálculo da quantidade de material a ser empregado no ensaio de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias e para as pastas utilizadas na análise da pozolanicidade por difração de raios X.

As adições menos densas são as CBCAs antes do processo de moagem, *in natura* e calcinada, com 2,17 g/cm<sup>3</sup>. Dentre as mais densas encontram-se o metacaulim com 2,59 g/cm<sup>3</sup> seguida pela CBCA calcinada 1600, como esperado, com 2,56 g/cm<sup>3</sup>. Essa foi a cinza que passou pelo maior processo de beneficiamento: calcinação à 600 °C durante 4 horas seguida de um período de 27 horas moagem até ser obtida a finura de 1600 ± 50 m<sup>2</sup>/kg. A massa específica média das cinzas *in natura* é 2,21 g/cm<sup>3</sup> e das cinzas calcinadas é 2,54 g/cm<sup>3</sup>, o que indica que a calcinação promoveu um aumento na massa específica, provavelmente devido a eliminação do carbono por meio desse processo, restando mais silício, cuja massa específica é em torno de 2,65 g/cm<sup>3</sup>.

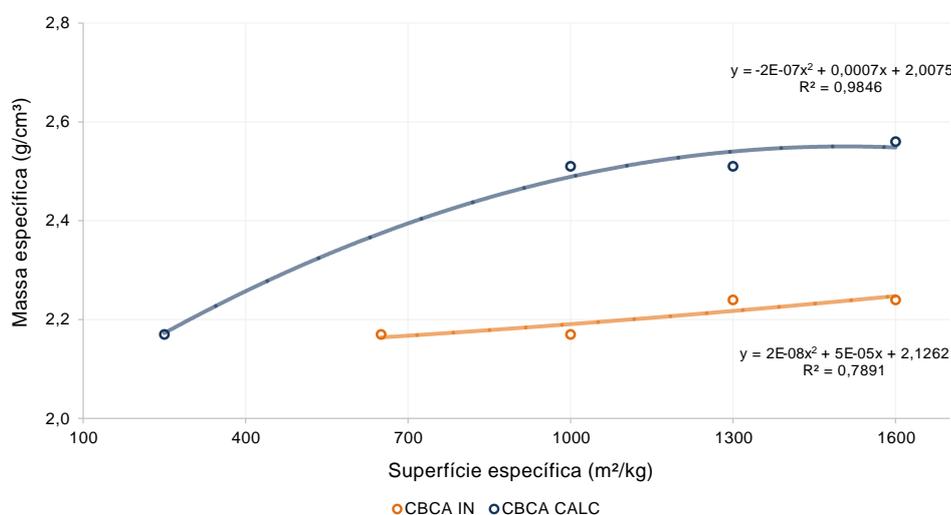
### 4.2 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA PELO MÉTODO BLAINE

A Tabela 22 apresenta os valores da superfície específica pelo método Blaine para os materiais utilizados nesse estudo. A superfície específica foi o parâmetro utilizado nesse trabalho para classificação das amostras. Optou-se pela utilização de quatro faixas de finuras intervaladas em 300 m<sup>2</sup>/kg, sendo elas: o material em seu estado bruto, 1000 ± 50, 1300 ± 50 e 1600 ± 50 m<sup>2</sup>/kg; cada uma em sua condição natural, chamadas *in natura*, e também calcinadas. A Figura 31 representa a correlação entre a massa específica (g/cm<sup>3</sup>) e a superfície específica (m<sup>2</sup>/kg) das CBCAs.

Tabela 22 - Superfície específica dos materiais em estudo.

Amostra	Superfície específica real (m <sup>2</sup> /kg)	Faixa de superfície específica (m <sup>2</sup> /kg)
CBCA IN sem moer	680,1	CBCA bruta
CBCA IN 1000	972,5	1000 ± 50
CBCA IN 1300	1304,0	1300 ± 50
CBCA IN 1600	1552,5	1600 ± 50
CBCA C sem moer	214,1	CBCA bruta
CBCA C 1000	990,6	1000 ± 50
CBCA C 1300	1315,4	1300 ± 50
CBCA C 1600	1619,6	1600 ± 50
Metacaulim	2389,6	-
Hidróxido de Cálcio p.a.	990,7	-
Cimento CII-F 40	456,5	-

Fonte: A autora (2018).

Figura 31 - Correlação entre a massa específica (g/cm<sup>3</sup>) e a superfície específica (m<sup>2</sup>/kg) das CBCAs.

Fonte: A autora (2018).

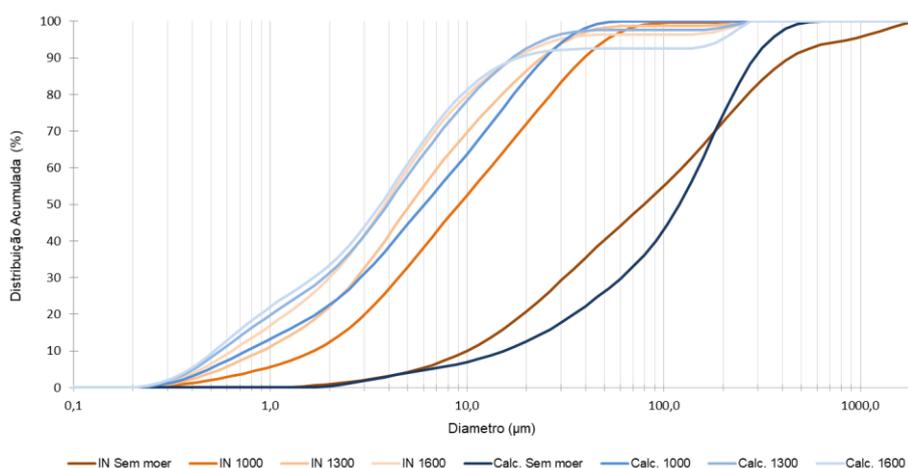
Observa-se que quando comparadas as cinzas em seu estado bruto, ambas com mesma massa específica, a amostra antes de passar pelo processo de queima apresenta uma superfície específica maior. Esse fato foi observado por Cordeiro (2006) e Rodrigues (2012), onde à medida que aumenta a temperatura de queima das cinzas ocorre a diminuição na superfície específica das amostras por conta da redução do teor de carbono. Por isso, foi necessário que as cinzas calcinadas passassem por um maior tempo de moagem para obter uma massa específica maior e atingir as demais faixas de finura, quando comparadas as cinzas *in natura*. Quanto à comparação entre as cinzas e o metacaulim, observa-se que a finura Blaine das CBCAs é bastante inferior. Contrariamente, quando comparada ao cimento CP II-F

40, de maneira geral, apresenta-se superior, salvo exceção da CBCA calcinada sem moer.

### 4.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA A LASER

A Figura 32 apresenta a distribuição granulométrica das CBCAs utilizadas nesse estudo. Observa-se que as cinzas *in natura* e calcinadas, para a mesma faixa de finura, apresentam-se semelhantes, como esperado. Pode-se relacionar o fato de que para uma mesma faixa de finura, as curvas granulométricas das cinzas calcinadas apresentam-se levemente mais finas que as cinzas *in natura* por sua superfície específica real ser discretamente superior, como pode ser visto na Tabela 22, salvo exceção a cinza calcinada em seu estado bruto, que possui superfície específica menor que a cinza *in natura*.

Figura 32 - Curvas granulométricas das CBCAs.



Fonte: A autora (2018).

De acordo com as curvas granulométricas apresentadas, verifica-se que, em geral, as cinzas apresentam granulometria fina, bem graduada, com tamanho de partículas entre 0,1 µm e 1 mm e com tamanho médio das partículas ( $D_{50}$ ) indicado na Tabela 17. Nessa tabela, confirma-se o que a Figura 32 também indicou: as cinzas calcinadas apresentam-se levemente mais finas que as *in natura* para mesma faixa de finura, salvo a cinza em seu estado bruto, como explanado anteriormente. Todas as cinzas, após o processo de moagem, também indicaram ser mais finas que o metacaulim e o hidróxido de cálcio p.a.

Um dos requisitos físicos propostos pela NBR 12653 (ABNT, 2014) é que para um material ser considerado pozolânico, ele tenha uma porcentagem de material retido na peneira 45  $\mu\text{m}$  menor do que 20%. Com os dados da granulometria a laser é possível determinar as frações do material retido nessa peneira, conforme a Tabela 23. Nesse contexto todas as cinzas moídas e o metacaulim seriam considerados pozolanas, por apresentarem a granulometria adequada.

Tabela 23 - Porcentagem retida na peneira 45  $\mu\text{m}$  das adições minerais.

	IN sem moer	IN 1000	IN 1300	IN 1600	Calc sem moer	Calc 1000	Calc 1300	Calc 1600	MTC
% retida na peneira 45 $\mu\text{m}$	61,97	7,25	2,23	3,66	75,70	0,87	2,46	7,51	10,57

Fonte: A autora (2018).

#### 4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X apresentaram os resultados da análise química das cinzas obtidas nas diferentes condições de queima em seu estado bruto, bem como do metacaulim, hidróxido de cálcio e cimento utilizado nessa pesquisa. As cinzas em estudo e o metacaulim são compostos principalmente de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), esse é um dos componentes responsáveis pela pozolanicidade em adições minerais. Na Tabela 8 e na Tabela 16 também são apresentados os valores do somatório de ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), porcentagem de  $\text{SO}_3$ , de álcalis disponíveis em  $\text{Na}_2\text{O}$  e de perda ao fogo (PF) que são os requisitos químicos exigidos para classificação dos materiais pozolânicos segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014).

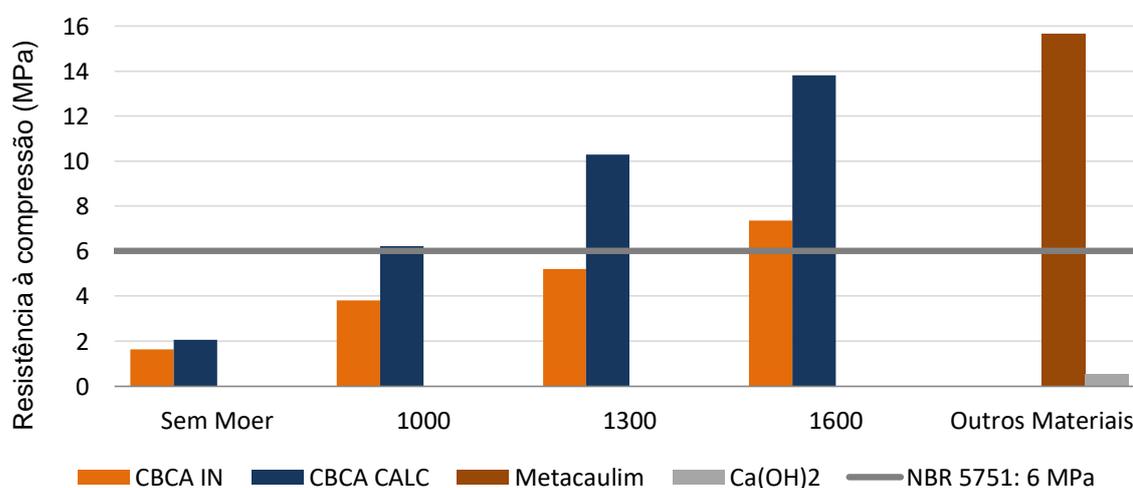
O primeiro requisito químico exigido é que a soma de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  seja superior a 70% para as pozolanas Classe N. A CBCA *in natura* não atendeu a esse requisito, enquanto a calcinada e o metacaulim, atenderam. O segundo requisito, caracterizado pelo teor de  $\text{SO}_3$  inferior a 4%, indica que ambas as cinzas, juntamente com o metacaulim, se enquadram nessa exigência. A NBR 12653 (ABNT, 2014) determina também que, para que um material seja considerado pozolânico, a perda ao fogo deve ser inferior ou igual a 10%. Dessa forma, novamente a CBCA *in natura* não se adequou a esse parâmetro, diferente da CBCA calcinada e do metacaulim. Por fim, o último requisito químico proposto pela norma, é que o teor de álcalis, caracterizado pela presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  seja no máximo de 1,5%. Nessa propriedade, os três materiais atendem a condição.

Sabe-se que a perda ao fogo está relacionada à perda de materiais voláteis e de carbono livre, dessa forma, é de se esperar que a CBCA calcinada apresente menores teores desse parâmetro, quando comparadas as *in natura*. Faz-se importante destacar os requisitos químicos propostos pela NBR 15894 (ABNT, 2010) para o metacaulim destinado ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Essas exigências precisam ser atendidas uma vez que na execução do ensaio proposto pela NBR 5752 foram feitas argamassas de metacaulim com cimento Portland. A norma exige que o teor de  $\text{SiO}_2$  compreenda entre 44% e 65%; o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compreenda entre 32% e 46%; o somatório de  $\text{CaO} + \text{MgO}$  seja inferior ou igual a 1,5%; o teor de  $\text{SO}_3$  seja inferior ou igual a 1%, o de  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior ou igual a 0,5%; equivalente alcalino em  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior ou igual a 1,5% e perda ao fogo inferior ou igual a 4%. A partir da Tabela 8, pode-se perceber que o metacaulim em estudo satisfaz todos os requisitos determinados.

#### 4.5 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL (ABNT NBR 5751:2015 - MODIFICADA)

Na Figura 33 e na Tabela 24 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à compressão para atividade pozolânica com cal aos sete dias dos corpos de prova moldados com argamassas contendo CBCA, metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. como adição.

Figura 33 - Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. aos 7 dias.



Fonte: A autora (2018).

Tabela 24 - Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e hidróxido de cálcio p.a. aos 7 dias.

	IN sem moer	IN 1000	IN 1300	IN 1600	Calc sem moer	Calc 1000	Calc 1300	Calc 1600	MTC	CH
Resistência à compressão (MPa)	1,62	3,81	5,19	7,36	2,05	6,23	10,29	13,80	15,67	0,55

Fonte: A autora (2018).

Para que o material seja classificado como pozolana, a NBR 12653 (ABNT, 2014) requer uma resistência à compressão igual ou superior a 6 MPa para o índice de atividade pozolânica com cal aos sete dias, conforme a NBR 5751. Nesse ensaio, a resistência à compressão obtida pelas misturas é oriunda predominantemente da reação pozolânica do material utilizado no ensaio, uma vez que é obtida através dos produtos hidratados derivados da reação entre o hidróxido de cálcio e a pozolana, de tal maneira que mesmo que o material promova o efeito fíler, a sua contribuição na resistência mecânica não seria suficiente para obter o mínimo requerido pela norma.

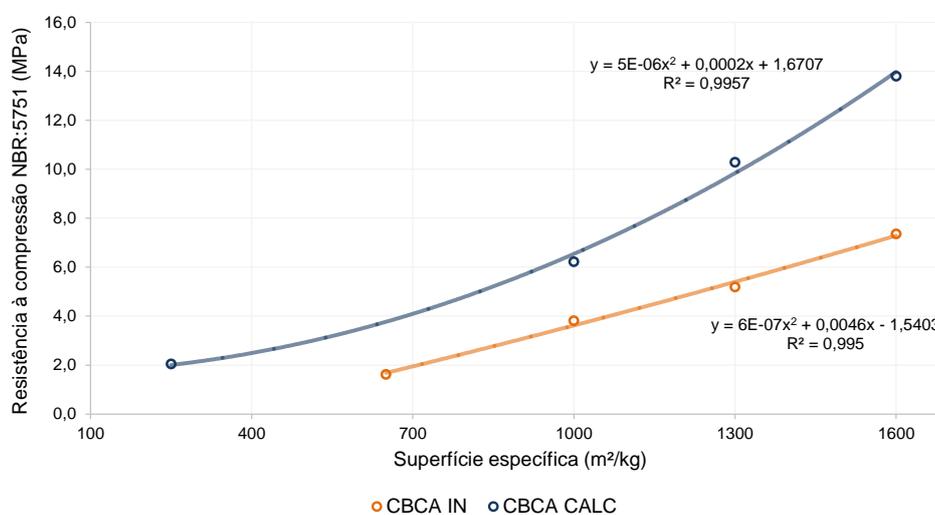
Segundo esse requisito, as CBCA *in natura* 1600, calcinada 1000, 1300 e 1600 poderiam ser identificadas como pozolanas, visto que obtiveram resistências superiores ao limite mínimo estabelecido pela norma. Observa-se que apesar de as faixas de finura serem as mesmas, as cinzas calcinadas apresentaram melhores resultados quando comparadas às *in natura*, indicando que o processo de calcinação é eficiente para desenvolvimento da atividade pozolânica do material.

Sabe-se que o metacaulim é considerado uma pozolana de alto desempenho, sendo comprovado pelo resultado no ensaio. Vale salientar que uma vez fixada a relação a/agl para todas as argamassas moldadas (para que a diferença entre os valores do índice de atividade pozolânica fosse atribuído à reatividade do material), a mistura para o metacaulim apresentou-se bastante seca e não obteve o índice de consistência adequado por ausência de fluidez. Apesar dessa condição, observa-se o alto valor obtido pelo material para resistência, confirmando sua alta reatividade.

Os resultados também mostram que houve um crescimento da resistência à compressão das CBCAs com o aumento da faixa de finura, indicando a importância desse parâmetro no desenvolvimento da atividade pozolânica das cinzas. Além

disso, demonstram que o processo de calcinação contribuiu para alavancar a capacidade de resistência dessas argamassas. Tais condições podem ser mais bem observadas a partir da Figura 34.

Figura 34 - Correlação entre as resistências à compressão (NBR 5751 modificada) e superfície específica (m<sup>2</sup>/kg).



Fonte: A autora (2018).

A partir da Figura 34 é possível observar a existência de uma correlação entre a resistência à compressão aos 7 dias e a superfície específica da cinza, com um crescimento polinomial. Ademais, verifica-se a superioridade de resultados de resistência da cinza calcinada em relação à *in natura*.

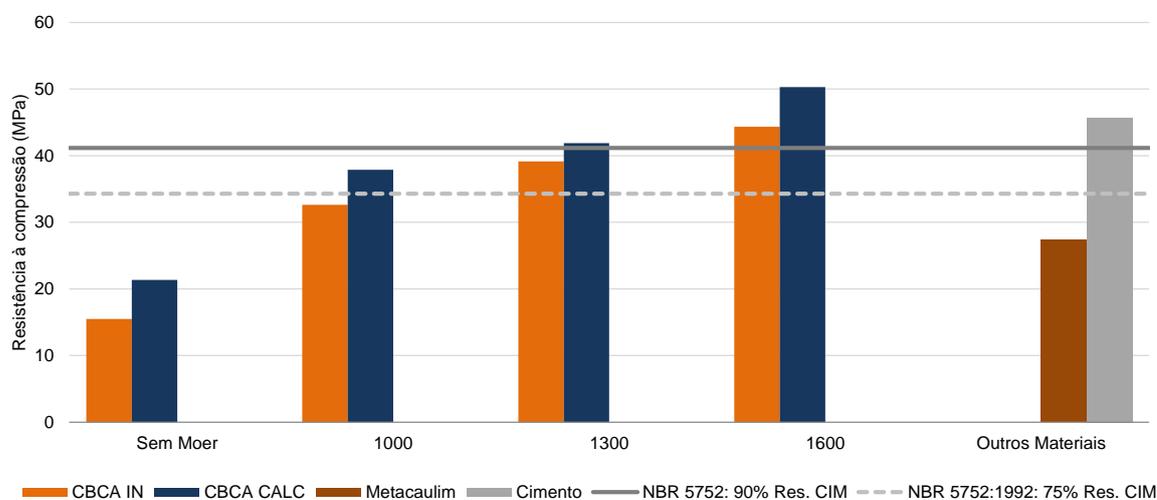
O metacaulim, mais uma vez, pode ser um indicativo entre pozolanicidade e finura, pois, esse material possui uma superfície específica significativamente maior que as cinzas. Dessa forma, um aumento da finura das CBCAs contribui na intensificação da atividade pozolânica das mesmas, tornando-as mais reativas. O beneficiamento pela calcinação também se mostrou essencial para alcançar índices de atividade pozolânica à faixas de finuras inferiores, antes não alcançados, ou para alavancar esses resultados para uma mesma finura.

#### 4.6 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO PORTLAND (ABNT NBR 5752:2014 - MODIFICADA)

O índice de atividade pozolânica (IAP) foi determinado de acordo com a NBR 5752 para todas as amostras das cinzas, o metacaulim e o cimento Portland CP II-F 40

como referência. Após os 28 dias, os corpos de provas foram rompidos e a resistência média obtida encontra-se na Figura 35.

Figura 35 - Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e CP II-F 40 aos 28 dias.



Fonte: A autora (2018).

Tabela 25 - Resistência à compressão das argamassas de CBCA, metacaulim e CP II-F 40 aos 28 dias.

	CIM	IN sem moer	IN 1000	IN 1300	IN 1600	Calc sem moer	Calc 1000	Calc 1300	Calc 1600	MTC
Resistência à compressão (MPa)	45,73	15,48	32,61	39,16	44,35	21,34	37,89	41,87	50,28	27,34
% em relação ao CIM	100	33,86	71,31	85,62	96,98	46,67	82,85	91,55	109,94	59,77

Fonte: A autora (2018).

O parâmetro de pozolanicidade previsto pela NBR 5752 (ABNT, 2014) equivale a no mínimo 90% da resistência à compressão alcançada pela argamassa de referência sem a adição do material pesquisado. Nesse estudo, esse valor corresponde a 41,16 MPa, representado pela linha cinza.

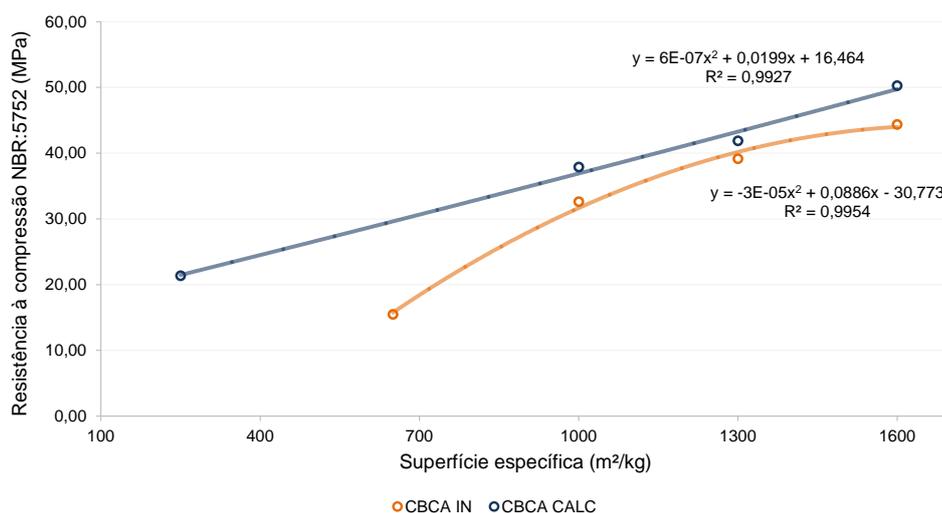
É possível perceber que os corpos de prova moldados com a cinza *in natura* 1600, calcinada 1300 e 1600 atingiram o parâmetro mínimo de pozolanicidade previstos pela norma.

É importante mencionar que todas as argamassas foram confeccionadas com a mesma relação água/aglomerante (0,48), conforme prescreve a norma, valor esse

ainda menor do que o utilizado no ensaio prescrito pela NBR 5751. Portanto, a diferença entre os valores de índice de atividade pozolânica com cimento Portland pode ser atribuída à reatividade da cinza do bagaço. Percebe-se que o metacaulim obteve uma resistência abaixo do esperado, quando comparado às demais amostras. Por conta da alta finura do metacaulim, a argamassa precisa de mais água para uma boa compactação e moldagem. Uma vez fixada uma baixa relação a/agl, provocou uma mistura altamente seca para essa argamassa, influenciando negativamente na moldagem do corpo de prova, e repercutindo na sua resistência.

Semelhantemente ao ocorrido nos resultados do ensaio da NBR 5751 modificada, o aumento da superfície específica das cinzas provocou um aumento na resistência à compressão. Ademais, a calcinação também influenciou positivamente nos resultados, podendo, a partir desse processo, obter valores ainda maiores para esse parâmetro. Tais fatos podem ser observados na Figura 36, onde foram correlacionados os resultados do ensaio com a superfície específica das amostras.

Figura 36 - Correlação entre as resistências à compressão (NBR 5752 modificada) e superfície específica (m<sup>2</sup>/kg).

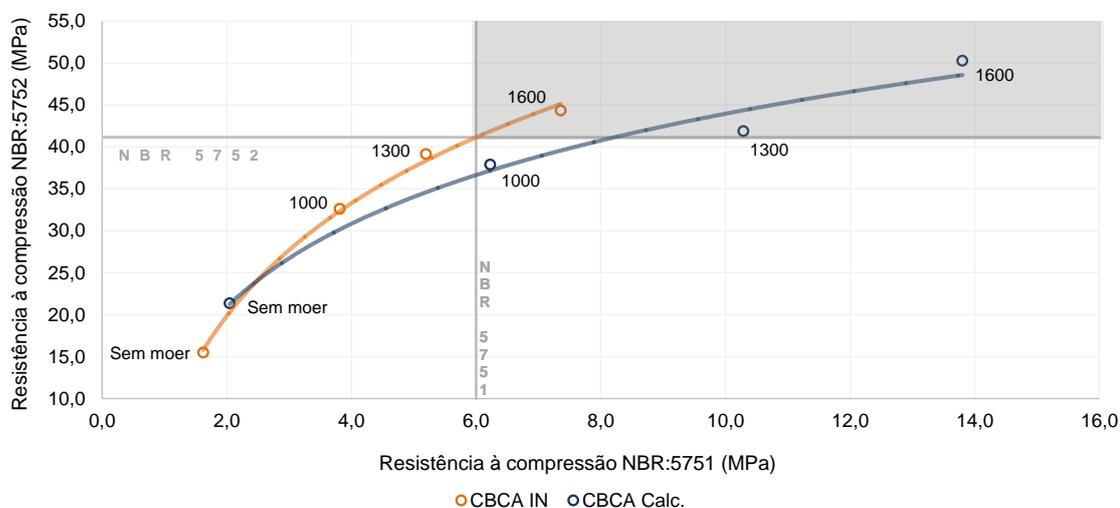


Fonte: A autora (2018).

Ao analisar os resultados dos ensaios da NBR 5752 e 5751 modificadas observa-se que todas as cinzas que se enquadraram no requisito de pozolanicidade pela NBR 5752 também o foram pela NBR 5751. Porém, a CBCA calcinada 1000 foi classificada como pozolana pela NBR 5751 modificada e não foi pela NBR 5752 modificada. Por tal fato, desconfia-se que talvez a NBR 5752 seja mais exigente em

seus requisitos que a NBR 5751. A correlação entre os resultados obtidos nos ensaios dessas normas pode ser observada na Figura 37.

Figura 37 - Correlação entre as resistências à compressão da NBR 5752 modificada e NBR 5751 modificada.



Fonte: A autora (2018).

#### 4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O ensaio de difração de raios X foi realizado com o intuito de investigar possíveis alterações na formação dos produtos da reação formados no sistema de hidróxido de cálcio e as CBCAs, simulando o ensaio proposto pela NBR 5751 modificada, com o mesmo traço e a mesma relação água/aglomerante. A identificação dos compostos foi realizada por comparação do difratogramas da amostra com o banco de dados do International Centre of Diffraction Data (ICDD), por meio do software X'Pert HighScore Plus. A partir de uma análise semi-quantitativa é possível fazer uma comparação da intensidade dos principais picos observados no difratograma, indicando a evolução da reação pozolânica na pasta a partir do consumo de hidróxido de cálcio após o procedimento proposto pela norma.

Na Figura 38 e Figura 39 estão apresentados os difratogramas das pastas contendo as cinzas, obtidos após 7 dias de cura conforme as orientações de NBR 5751 modificada.

Figura 38 - Difrátograma das pastas de hidróxido de cálcio p.a. com CBCAs *in natura* aos 7 dias.

$a/agl=0,65$

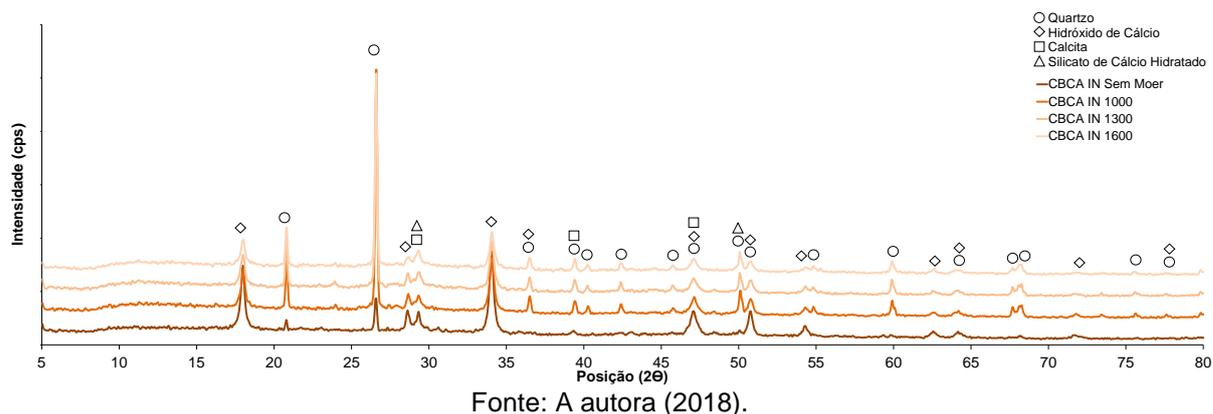
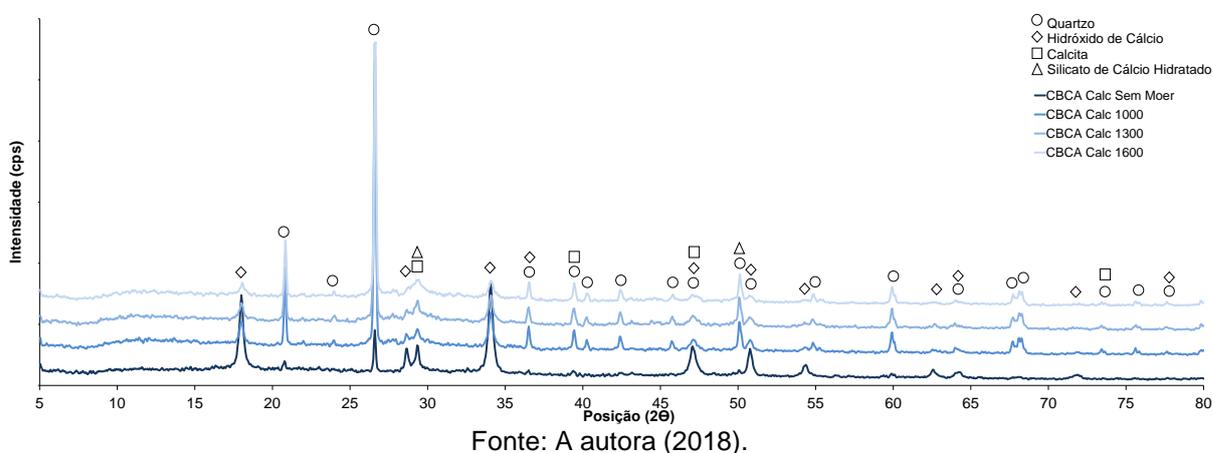


Figura 39 - Difrátograma das pastas de hidróxido de cálcio p.a. com CBCAs calcinadas aos 7 dias.

$a/agl=0,65$ .



Os difratogramas das pastas moldadas com hidróxido de cálcio p.a. mais a cinza do bagaço da cana-de-açúcar apresentam picos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) oriundos da adição mineral. Também foram identificados picos de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) provenientes do hidróxido de cálcio p.a. utilizado na composição da pasta. A presença do silicato de cálcio hidratado (CSH,  $3\text{CaO}_2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) é resultado da reação do hidróxido de cálcio e do dióxido de silício, presente na cinza. A partir dos resultados, é possível identificar a formação de compostos hidratados e o consumo do hidróxido de cálcio por meio da redução da intensidade dos seus picos característicos, evidenciando-se a ocorrência da reação pozolânica.

Para favorecer a análise, são apresentados os difratogramas comparativos entre a cal hidratada pura, a adição mineral e a pasta contendo ambos. Dentre as amostras de cinzas calcinadas e cinzas *in natura*, optou-se pela representação dos

difratogramas referentes à faixa de finura de 1600 por essas apresentarem picos mais bem definidos, a fim de obter uma melhor visualização gráfica.

Figura 40 - Difratogramas de hidróxido de cálcio P.A., CBCA in natura 1600 e respectiva pasta.

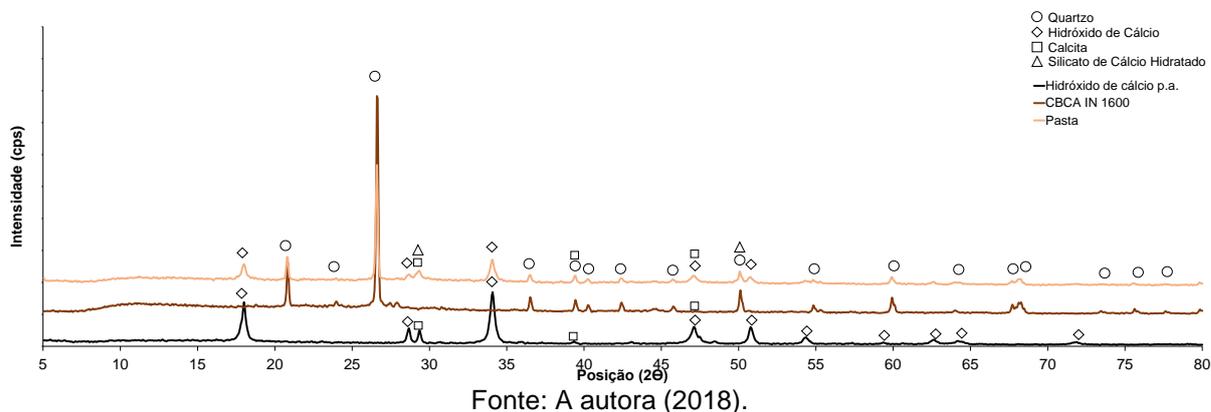


Figura 41 - Difratogramas de hidróxido de cálcio P.A., CBCA calcinada 1600 e respectiva pasta.

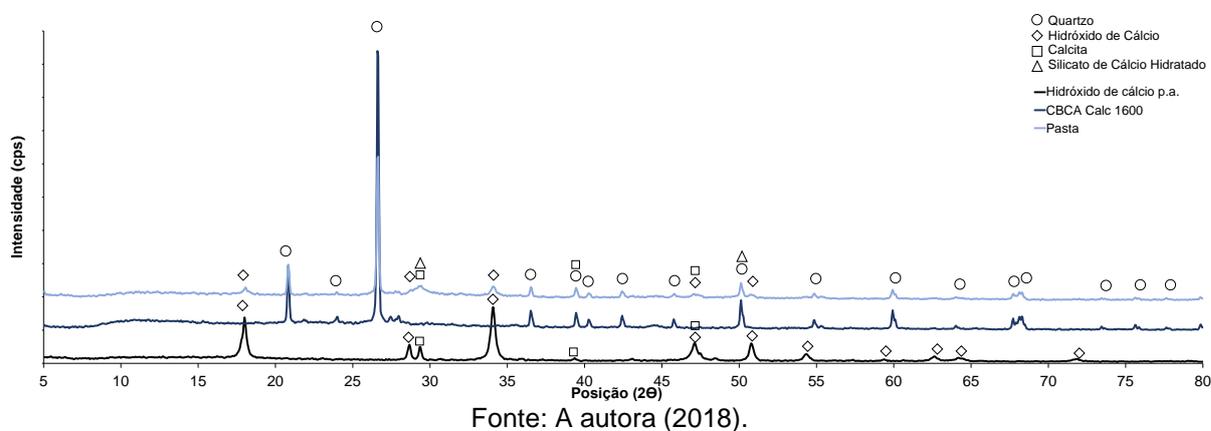
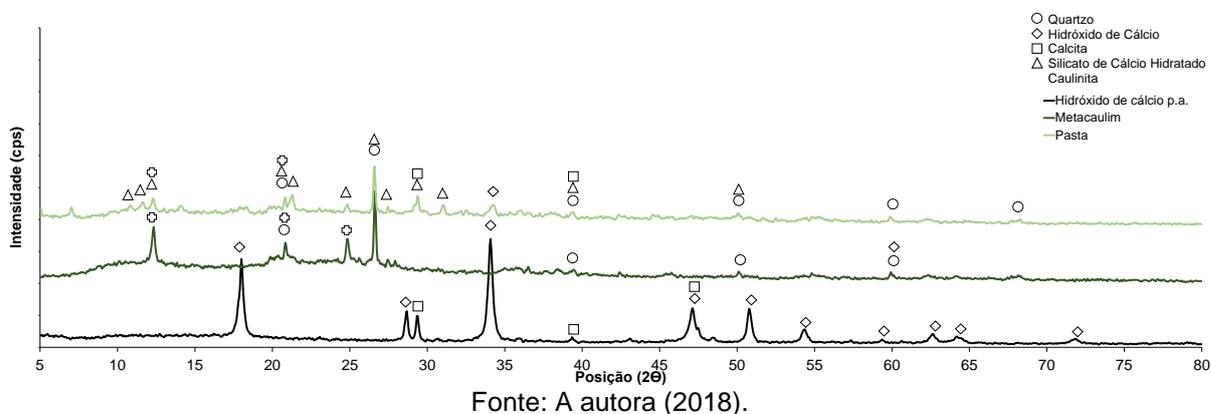


Figura 42 - Difratogramas de hidróxido de cálcio P.A., metacaulim e respectiva pasta.

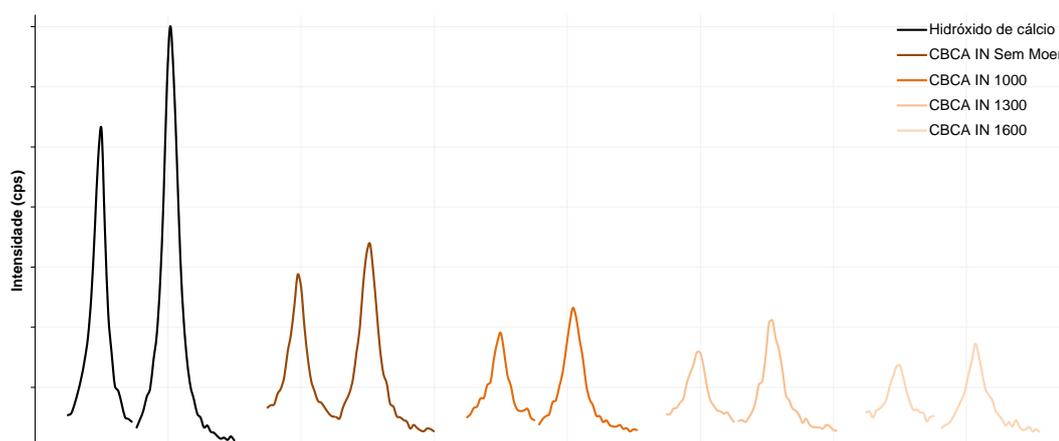


Através dos gráficos, verifica-se um nítido decréscimo dos picos característicos do hidróxido de cálcio, concomitantemente, novos produtos da reação, inicialmente não presentes nos materiais anidros, começam a ser caracterizados nos difratogramas.

O difratograma apresentado na Figura 42, confirma a alta reatividade do metacaulim, onde se verifica o consumo praticamente total do hidróxido de cálcio com consequente formação de C-S-H.

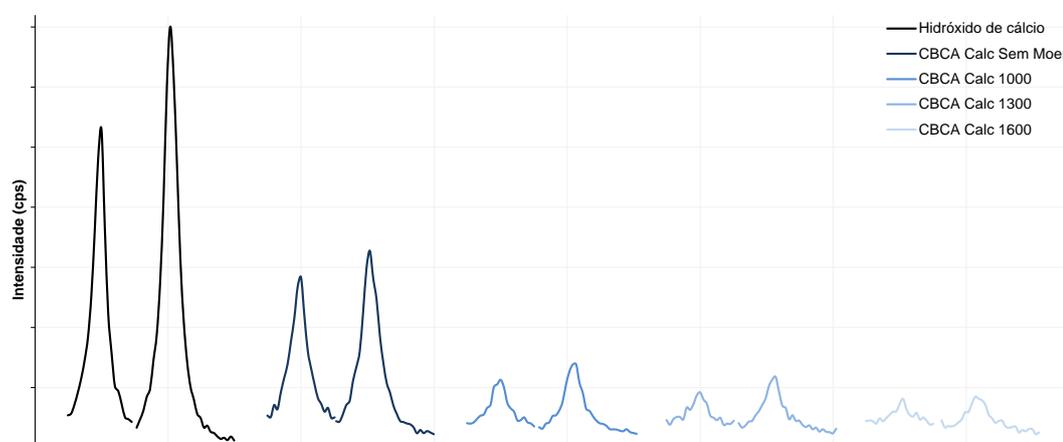
Para uma análise mais detalhada, a Figura 43 e Figura 44 destacam o consumo do hidróxido de cálcio pelas cinzas, acarretado pela reação pozolânica, onde são comparados os dois picos principais da CH, em  $18^\circ$  e  $34,03^\circ$ , com os mesmos picos presentes no difratograma das pastas contendo as cinzas.

Figura 43 - Comparação entre os picos de  $18^\circ$  e  $34^\circ$  do hidróxido de cálcio com as pastas contendo CBCAs in natura.



Fonte: A autora (2018).

Figura 44 - Comparação entre os picos de  $18^\circ$  e  $34^\circ$  do hidróxido de cálcio com as pastas contendo CBCAs calcinadas.



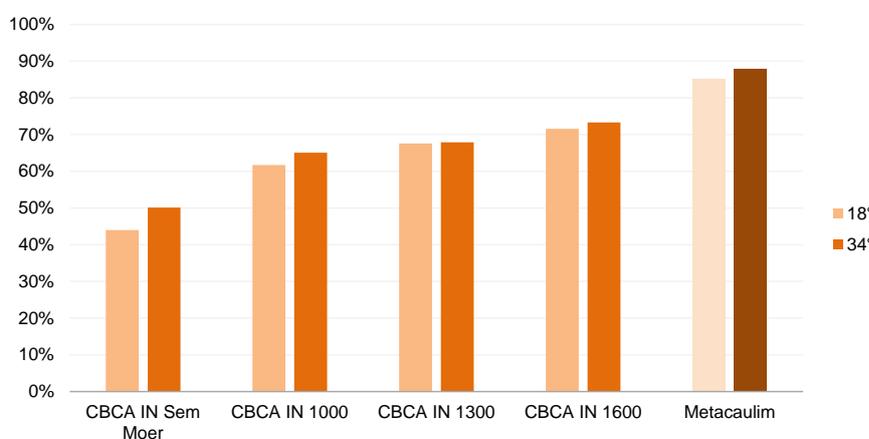
Fonte: A autora (2018).

Percebe-se que à medida que a faixa de finura das CBCAs aumenta, há uma diminuição gradativa dos dois picos principais do hidróxido de cálcio, referente a evolução do seu consumo pela cinza, ou seja, há uma intensificação da reação

pozolânica. A presença de tais picos comprova que, apesar da menor quantidade desse composto, ainda há capacidade para mais reação pozolânica ocorrer.

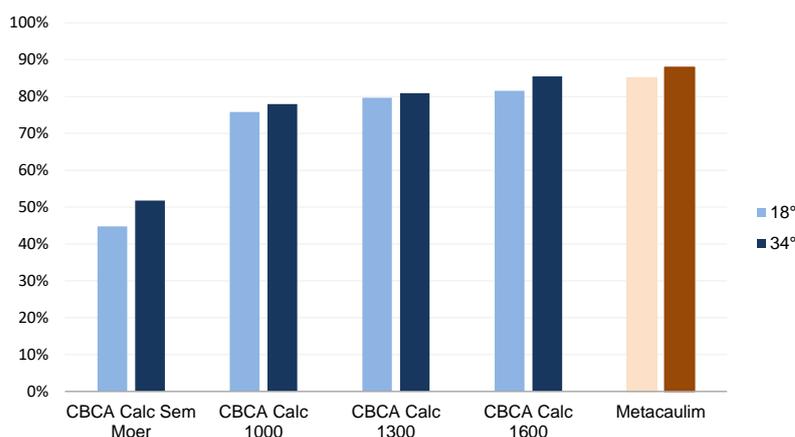
A proporção da redução dos principais picos de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas não pode ser considerada uma medida exata da evolução da reação pozolânica, mas pode ser associada à uma medida semi-quantitativa para análise do crescimento da pozolanicidade quando comparada entre as diferentes amostras de CBCA. A Figura 45 e Figura 46 mensuram o aumento do consumo do hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas a partir da redução da intensidade dos picos principais do mesmo, admitindo como referência de intensidade máxima inicial os picos da pasta de hidróxido de cálcio puro.

Figura 45 - Porcentagem de redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas in natura e metacaulim, em relação à pasta de hidróxido de cálcio p.a. pura.



Fonte: A autora (2018).

Figura 46 - Porcentagem de redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas calcinadas e metacaulim, em relação à pasta de hidróxido de cálcio p.a. pura.



Fonte: A autora (2018).

Tabela 26- Valores (%) da redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio nas pastas com cinzas *in natura*, calcinadas e metacaulim, em relação à pasta de hidróxido de cálcio p.a. pura.

	IN sem moer	IN 1000	IN 1300	IN 1600	Calc sem moer	Calc 1000	Calc 1300	Calc 1600	MTC
18°	44,00	61,68	67,54	71,58	44,80	75,84	79,66	81,59	85,12
34°	50,14	65,04	67,87	73,28	51,78	77,97	80,91	85,49	87,90

Fonte: A autora (2018).

Com base nos resultados, corrobora-se a possibilidade da capacidade pozolânica das cinzas baseado no aumento do consumo do hidróxido de cálcio nas pastas que as contem, e conseqüente formação do C-S-H, antes não existente. A redução dos picos principais do CH é um indicativo do consumo desta fase e maior reatividade pozolânica. De modo geral, as cinzas calcinadas, apresentaram maiores porcentagens da redução da intensidade dos picos principais de hidróxido de cálcio em relação às *in natura*, indicando sua maior pozolanidade. Observa-se também que a redução do pico aumenta à medida que as cinzas se tornam mais finas, como esperado. O metacaulim, material comparativo de referência, apresentou os maiores resultados para ambos os picos em função da sua alta reatividade.

A Tabela 27 indica a porcentagem de substituição em massa e em volume para moldagem das pastas. Observa-se que os valores de redução (Tabela 26) superiores a esses resultados indicam que houve um consumo superior à substituição matemática de material, confirmando a existência da reação pozolânica. É interessante notar que as porcentagens de redução para as cinzas sem moer são inferiores a porcentagem de substituição para o material tanto em massa como em volume, indicando que não existe necessariamente uma correlação direta do consumo do hidróxido de cálcio com a substituição do material, e sim com a reação pozolânica.

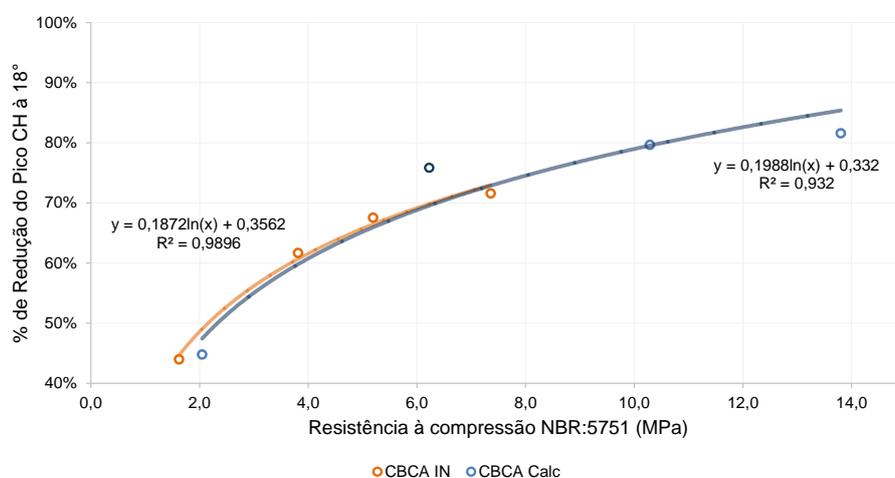
Tabela 27 - Porcentagem (%) de substituição do material em massa e em volume para moldagem das pastas.

	CH	IN sem moer	IN 1000	IN 1300	IN 1600	Calc sem moer	Calc 1000	Calc 1300	Calc 1600	MTC
Em massa (%)	100	65,07	65,07	65,79	65,79	65,07	68,30	68,30	68,72	68,97
Em volume (%)	100	66,67	66,67	66,67	66,67	66,67	66,67	66,67	66,67	66,67

Fonte: A autora (2018).

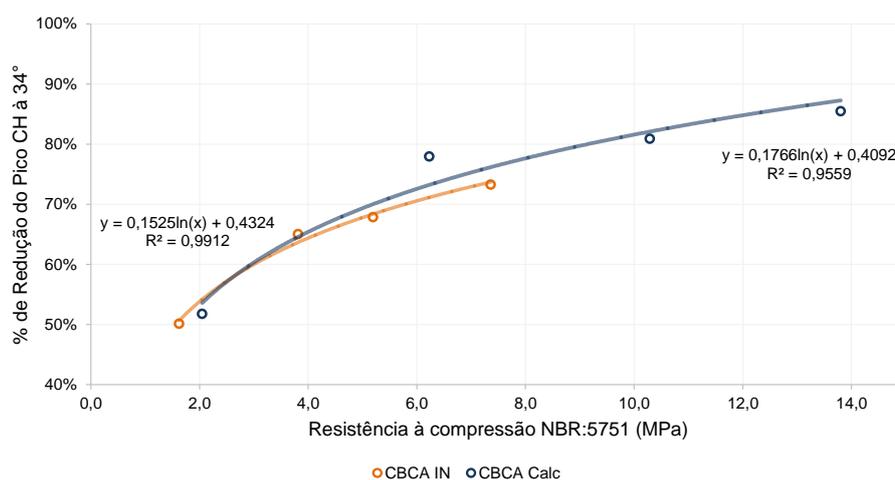
Foi feita uma correlação entre a redução do pico à 18° e 34° nas pastas de hidróxido de cálcio e cinzas com as resistências obtidas ao utilizar o mesmo traço para o ensaio proposto pela NBR 5751 modificada, conforme a Figura 47 e a Figura 48. A partir dos resultados, nota-se o que vem sendo evidenciado no estudo: as cinzas calcinadas têm capacidade de obter maior redução do pico, ou seja, consomem maiores quantidade de CH, se comparadas às cinzas *in natura*. Conjuntamente, as cinzas com maiores graus de finuras são mais pozolânicas. Ao analisar os gráficos, constata-se que as CBCAs que atendem ao requisito sugerido pela NBR 5751 para serem consideradas pozolanas, obtiveram uma redução de no mínimo 71,58% para o pico à 18° e 73,28% para o pico à 34°.

Figura 47 - Correlação entre a redução (%) do pico de hidróxido de cálcio à 18° e a resistência à compressão obtida pela NBR:5751 modificada (MPa).



Fonte: A autora (2018).

Figura 48 - Correlação entre a redução (%) do pico de hidróxido de cálcio à 34° e a resistência à compressão obtida pela NBR:5751 modificada (MPa).



Fonte: A autora (2018).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A seguir serão apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento da dissertação como também as propostas para o prosseguimento do estudo do tema.

### 5.1 CONCLUSÕES

As CBCAs *in natura* possuem uma massa específica média de 2,21 g/cm<sup>3</sup> e as calcinadas 2,54 g/cm<sup>3</sup>. Apresentam granulometria fina, bem graduada e com tamanho de partículas entre 0,1 µm e 1 mm. Todas as amostras moídas atenderam ao requisito físico para material pozolânico da NBR 12653 (ABNT, 2014) de possuir porcentagem de material retido na peneira 45 µm inferior a 20%.

A análise química por fluorescência de raios X mostrou que as cinzas são compostas majoritariamente por óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), que favoreceu a pozolanicidade do material. Essa sílica apresenta-se majoritariamente na forma cristalina, devido, provavelmente, à contaminação pela areia no processo de coleta. As cinzas *in natura* não atenderam aos requisitos químicos da NBR 12653 (ABNT, 2014) de possuir uma porcentagem superior a 70% para a soma de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma porcentagem máxima de 10% para a perda ao fogo, enquanto as calcinadas atenderam. Todas as cinzas cumpriram os requisitos de teor de SO<sub>3</sub> inferior a 4% e teor de Na<sub>2</sub>O inferior a 1,5%.

A partir do ensaio de índice de atividade pozolânica com cal, preconizado pela NBR 5751 modificada, as CBCA *in natura* 1600, calcinada 1000, 1300 e 1600 podem ser identificadas como pozolanas, visto que obtiveram resistências superiores a 6 MPa, conforme estabelecido pela norma. Evidenciou-se o crescimento da resistência à compressão das cinzas com o aumento da faixa de finura e também com o processo de calcinação.

Segundo o critério de possuir no mínimo 90% da resistência à compressão alcançada pela argamassa de referência conforme procedimento da NBR 5752, as cinzas *in natura* 1600, calcinada 1300 e 1600 podem ser consideradas pozolanas. O aumento da superfície específica das cinzas provocou um aumento na resistência a compressão. A calcinação também influenciou positivamente nos resultados, podendo, a partir desse processo, obter valores ainda maiores para esse parâmetro.

Através da análise mineralógica por difração de raios X foi possível observar que o  $\text{SiO}_2$  presente nas cinzas se encontra na forma de quartzo. Também foram identificados picos de hidróxido de cálcio e calcita, provenientes da cal utilizada na composição da pasta, e silicato de cálcio hidratado, resultado da reação pozolânica. Identificou-se a formação de compostos hidratados e o consumo do hidróxido de cálcio por meio da redução da intensidade dos seus picos característicos, evidenciando-se a ocorrência da reação pozolânica. O aumento da faixa de finura proporcionou uma diminuição nos picos principais de CH, referente a evolução do seu consumo pela cinza. As CBCAs calcinadas apresentaram maior percentual de redução da intensidade dos picos de CH que as *in natura*, indicando seu maior potencial pozolânico. Ademais, a redução do pico aumenta à medida que as cinzas se tornam mais finas.

A partir dos difratogramas foi possível observar a evolução do consumo de hidróxido de cálcio e conseqüente formação de produtos hidratados. Esses consumos foram maiores nas cinzas calcinadas e com maiores faixas de finura. Foi obtida uma boa correlação entre os resultados da difração de raios X e da resistência à compressão pela NBR 5751 modificada, onde se constatou que para as CBCAs serem consideradas pozolanas, obtém-se uma redução de no mínimo 71,58% para o pico à  $18^\circ$  e 73,28% para o pico à  $34^\circ$ . Portanto, essa técnica se torna interessante uma vez que os resultados dos ensaios microestruturais são compatíveis com o de resistência à compressão conforme a NBR 5751 modificada; A pozolanicidade foi comprovada pelo ensaio de difração de raios X.

De acordo com os resultados obtidos no programa experimental, foi possível confirmar a potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar uma vez que devidamente beneficiada através da moagem e calcinação. As CBCAs calcinadas 1300 e 1600 atenderam a todos os requisitos químicos e físicos propostos pela ABNT 12653:2014, sendo essas as cinzas que apresentaram maior pozolanicidade, seguida pela calcinada 1000. A CBCA *in natura* 1600 atendeu a todas as exigências físicas, porém falhou em duas químicas, não anulando a existência de sua capacidade pozolânica. Semelhantemente a CBCA calcinada sem moer, atendeu aos requisitos químicos, mas reprovou nos ensaios de resistência.

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

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

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para trabalhos futuros, pode-se sugerir:

- O processo de moagem e calcinação da CBCA deve ser objeto de uma abordagem mais profunda, uma vez que mostraram ser fatores preponderantes na atividade pozolânica da cinza;
- Análise das atividades da CBCA através da difração de raios X em pastas com cal com idades mais avançadas, como 28 dias, e também em pastas com cimento Portland simulando a NBR 5752. Outra proposta é realizar uma análise quantitativa do consumo de CH por meio do método de Ritveld, o qual não foi possível realizar durante a pesquisa;
- Determinação do consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas por meio de análise termogravimétrica e identificação do C-S-H como produto de hidratação utilizando microscópio eletrônico de varredura;
- Avaliação do potencial pozolânico das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar utilizando outros métodos normalizados além dos abordados nesta pesquisa;
- Verificar se há viabilidade econômica para produção comercial.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 116R-00**: Cement and Concrete Terminology, reprovado em 2005. Michigan, EUA, 2005.

APAZA MEDINA, Engler. **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/D.3.2011.tde-12032012-120653.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. 3 ed. Rio de Janeiro, 2015. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. 3 ed. Rio de Janeiro, 2014. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5753**: Cimento Portland – Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. 3 ed. Rio de Janeiro, 2016. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. 8 p.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11513**: Materiais granulares usados em fundição - Determinação da massa específica pelo uso do frasco volumétrico de "Le Chatelier". 2 ed. Rio de Janeiro, 2016. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, 2014. 10 p.

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 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). 1 ed. Rio de Janeiro, 2015. 15 p.

AZANIA, C. A. M.. **Sistema de produção em cana-de-açúcar: morfologia e fisiologia**. Ribeirão Preto: Azania Conhecimento em Cana-de-açúcar, 2017. 59 slides, color.

BARBOSA FILHO, Morel Pereira; PRABHU, Anne Sitarama. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Aplicação de Silicato de Cálcio na Cultura do Arroz**. Circular Técnica 51. Santo Antônio de Goiás: Embrapa, 2002. 4 p.

BASTO, Priscilla Eliza de Azevedo. **Determinação da pozolanicidade por condutividade elétrica do lodo de estações de tratamento de esgoto (ETE) para adição ao cimento Portland**. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Pós-graduação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

BORJA, Edilberto Vitorino de. **Efeito da adição de argila expandida e adições minerais na formulação de concretos estruturais leves autoadensáveis**. 2011. 231 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Materiais; Projetos Mecânicos; Termociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CESNIK, Roberto; MIOCQUE, Jacques. **Melhoramento da cana-de-açúcar**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 307 p.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C. **Cane Sugar Handbook: A manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1993. 1090 p.

COELHO, Suani Teixeira. **Mecanismo para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa: um modelo para o Estado de São Paulo**. 1999. 278 f. Tese (Doutorado) - Curso de Energia, Programa Inteadunidades de Pós-graduação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CONAB Companhia Nacional de Abastecimento (Org.). **Acompanhamento da safra brasileira: Monitoramento agrícola: Cana-de-açúcar**. v. 4. Brasília, 2017/2018. 81 p.

CORDEIRO, Guilherme Chagas. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 488 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Pós-graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, Guilherme & TOLEDO FILHO, Romildo & DE MORAES REGO FAIRBAIRN, Eduardo. Use of ultra-fine sugar cane bagasse ash as mineral admixture for concrete. **ACI Materials Journal**. 105. 487. 2008.

CORDEIRO, G.c. et al. Pozzolan activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement And Concrete Composites**, v. 30, n. 5, p.410-418, maio 2008. Elsevier BV. Doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001.

CORDEIRO, Guilherme Chagas; TOLEDO FILHO, Romildo Dias; FAIRBAIRN, Eduardo de Moraes Rego. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 82-86, 2009.

CORTEZ, L; MAGALHÃES, P.; HAPP, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v.2, p.111-146,1992.

DAL MOLIN, D.C.C. **Adições minerais para concreto estrutural**. In: Concreto: Ensino, pesquisa e realizações/ ed. ISAIA, G.C. 1º edição. São Paulo: IBRACON, 2005.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 2, p. 121-127, 2010. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008.

FERNANDES, Sérgio Eduardo *et al.*. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) como adição mineral em concretos para verificação de sua durabilidade. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 4, p. 909-923, Dec. 2015.

FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**, São Paulo: FIESP/CIESP, 90 p, 2011.

FONSECA FILHO, Henrique Duarte da; LOPES, Gerson Anderson de Carvalho. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**. Macapá, p. 31-45. Jan-jul. 2013.

FREITAS, E. G. A., RODRIGUES, E. H. V., ARAÚJO, R. C. L., FAY, L.. **Efeito da adição de cinzas de bagaço de cana na resistência à compressão de argamassa normal**, XXVII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, Poços de Caldas, v. 4, p. 219-221, 1998.

FREITAS, Elaine de Souza. **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de campos dos Goytacazes para uso na construção civil**. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2005.

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

GALVÃO, Lornna Lylian de Araújo. **Influência da adição de cinza do bagaço de cana calcinada em sistemas de pastas para cimentação de poços petrolíferos**. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Petróleo, Pós-graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

GANESAN, K & RAJAGOPAL, K & THANGAVEL, K.. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**. V. 29, p. 515-524, 2007. doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.03.001.

GAVA, Giovanna Patrícia. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica**.1999. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Pós-graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GAVA, G. P.; PRUDÊNCIO, L. R.. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. Part 1. **Magazine of Concrete Research**, v. 59, n. 10, p.729-734, dez. 2007. Thomas Telford Ltd.. doi:10.1680/mac.2007.59.10.729.

GOBI, Andressa. **Atividade Pozolânica de Adições Minerais Pelas NBR 5751/2012: Uma Análise Crítica a Partir de Métodos Complementares**. 2014. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Construção Civil, Programa de Pós-graduação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GUEDERT, Luis Otávio. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza da casca de arroz como material pozolânico**. 1989. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção e Sistemas, Pós-graduação, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.

HERNÁNDEZ, J. F. Martirena *et al.* Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p.1525-1536, nov. 1998. Elsevier BV. doi: 10.1016/s0008-8846(98)00130-6.

KAWABATA, Celso Yoji. **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a construção rural**. 2008. Tese (Doutorado em Qualidade e Produtividade Animal) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008. doi:10.11606/T.74.2008.tde-25032008-145859.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J.. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 1, p.63-68, jan. 1989. Elsevier BV. doi:10.1016/0008-8846(89)90066-5.

MACHADO, F. B. P.. **Brasil, a doce terra - História do Setor**. ProCana.com, Ribeirão Preto, 8 p., 2003.

MALVERN INSTRUMENTS. **Sample dispersion and refractive index guide: Mastersizer 2000 – Reference Manual 0396**. Worcestershire: Malvern, 2017.

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

MASSAZZA, Franco. Pozzolanic cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 15, n. 4, p.185-214, jan. 1993. Elsevier BV. doi:10.1016/0958-9465(93)90023-3.

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

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de *et al.*. Pozzolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal usando difração de raios X. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 15, n. 3, p. 19-29, Sept. 2015. doi: 10.1590/s1678-86212015000300023.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**, 1 ed. São Paulo: Editora Pini, 2014, 573 p.

MOREIRA, J. R., GOLDEMBERG, J.. “**The alcohol program**”, *Energy Policy*, v. 27, n. 4, pp. 229-245. 1999.

NAKANISHI, Erika Yukari. **Cinza residual da queima de biomassa do capim elefante (*Pennisetum purpureum*) como material pozolânico substituto do cimento Portland**. 2013. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Produtividade Animal) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013. doi:10.11606/D.74.2013.tde-07102013-094322.

NUNES, Igo Henrique Silva *et al.* Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. **Revista Tecnológica**, Maringá, v. 17, n. 1, p.39-48, 2008.

OLIVEIRA, M. P.; Nobrega, A. F.; Campo, M. S.; Barbosa, N. P. **Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland**. Conferencia Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitação e infraestrutura de interesse social Brasil – NOCMAT 2004, Pirassununga. Anais. Pirassununga: USP, 2004. 15p.

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

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

QUARCIONI, V. A. *et al.* Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Rev. IBRACON de Estruturas e Materiais**. São Paulo, v. 8, n. 1, p. 1-7. 2015.

RASUL, M. G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M.. Physical properties of bagasse. **Fuel**, v. 78, n. 8, p.905-910, jun. 1999. Elsevier BV. doi: 10.1016/s0016-2361(99)00011-3.

RODRIGUES, M. S. **Avaliação de cinzas de palha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Agrícola, Campina, 2012.

SAMPAIO, Zodínio Laurisa Monteiro. **Análise do comportamento mecânico de concretos produzidos com incorporação de cinza do bagaço da cana-de-açúcar de variedades SP911049, RB92579 E SP816949**. 2013. 150 f. Dissertação (Mestrado em mecânica das estruturas, estruturas de concreto e alvenaria e materiais e processos construtivos) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVEIRA, Adriana Augustin. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos**. 1996. 155 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Pós-graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, Sarita. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p.1485-1488, set. 2000. Elsevier BV. doi:10.1016/s0008-8846(00)00324-0.

SWAMY, R. N.. Fly ash and slag: standards and specifications — help or hindrance? **Materials and Structures**, v. 26, n. 10, p.600-613, dez. 1993. Springer Nature. doi:10.1007/bf02472835.

TAYLOR, H. F. W.. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomastelford, 1997. 469 p.

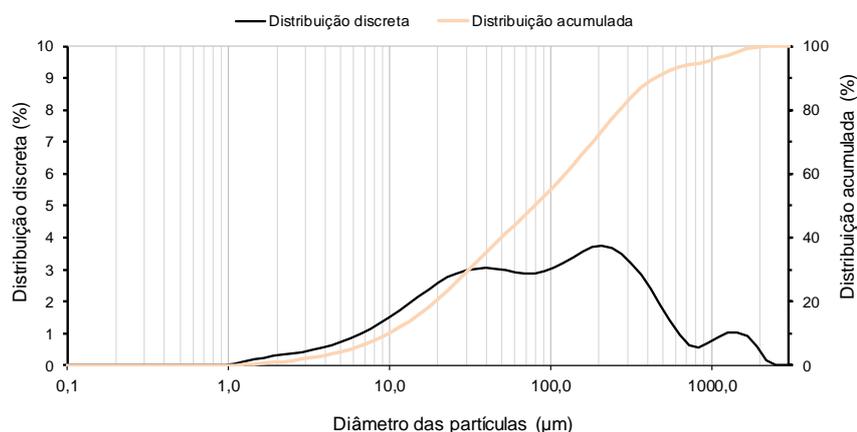
VASCONCELOS, Marcela Correia de Araujo. **Avaliação da atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar utilizando métodos físicos**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Pós-graduação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

ZARDO, Anderson Maciel *et al.* Utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como “fíler” em compostos de fibrocimento. **I Conferência Latino-americana de Construção Sustentável: X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, São Paulo, p.3, jul. 2004.

## APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS DA CBCA

Figura 49 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA *in natura* sem moer.

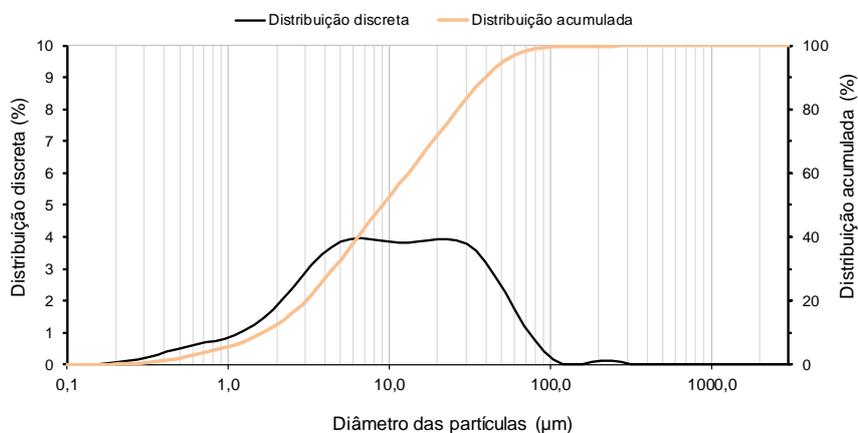
Características físicas:			
Massa específica:	2,17 (g/cm <sup>3</sup> )		
Finura Blaine:	680,05 (m <sup>2</sup> /kg)		
Área específica (gran.laser):	254,00 (m <sup>2</sup> /kg)		
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	10,00	D <sub>50</sub> =	79,18
D <sub>90</sub> =	436,43		
D <sub>[4,3]</sub> =	190,85	D <sub>[3,2]</sub> =	23,65
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	59,48	Na <sub>2</sub> O=	0,7
BaO=	0,06	K <sub>2</sub> O=	3,45
SO <sub>3</sub> =	0,43	SrO=	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,42	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,43
CuO=	0,01	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,09
TiO <sub>2</sub> =	0,35	ZnO=	0,01
CaO=	2,5	NiO=	0,14
Rb <sub>2</sub> O=	0,01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,35
MnO=	0,13	PF=	23,19
MgO=	1,18	ZrO <sub>2</sub> =	0,06
Total=	100,00		



Fonte: A autora (2018).

Figura 50 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA *in natura* 1000.

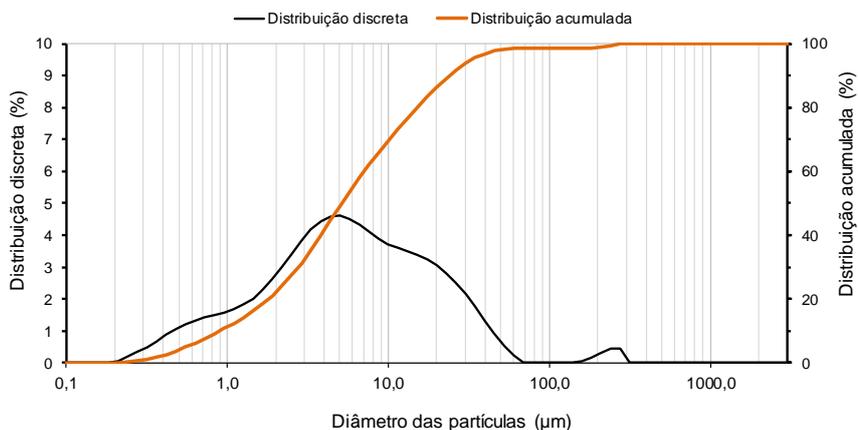
Características físicas:			
Massa específica:	2,17 (g/cm <sup>3</sup> )		
Finura Blaine:	972,54 (m <sup>2</sup> /kg)		
Área específica (gran.laser):	1670,00 (m <sup>2</sup> /kg)		
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	1,67	D <sub>50</sub> =	9,12
D <sub>90</sub> =	39,24		
D <sub>[4,3]</sub> =	16,21	D <sub>[3,2]</sub> =	3,59
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	59,48	Na <sub>2</sub> O=	0,7
BaO=	0,06	K <sub>2</sub> O=	3,45
SO <sub>3</sub> =	0,43	SrO=	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,42	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,43
CuO=	0,01	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,09
TiO <sub>2</sub> =	0,35	ZnO=	0,01
CaO=	2,5	NiO=	0,14
Rb <sub>2</sub> O=	0,01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,35
MnO=	0,13	PF=	23,19
MgO=	1,18	ZrO <sub>2</sub> =	0,06
Total=	100,00		



Fonte: A autora (2018).

Figura 51 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA *in natura* 1300.

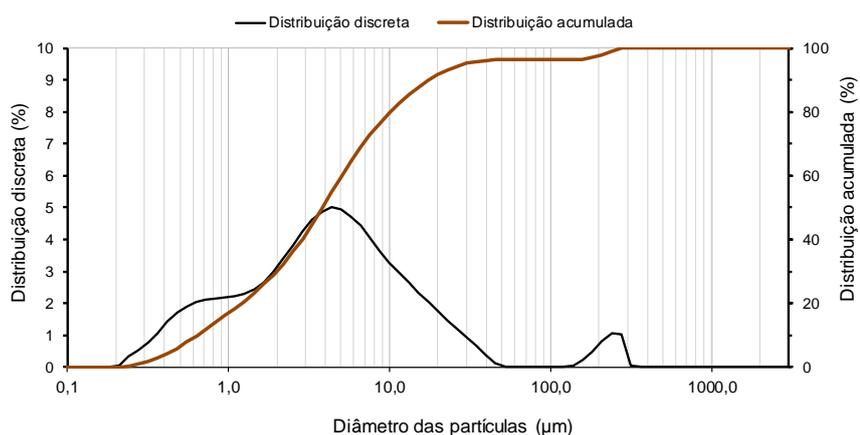
Características físicas:			
Massa específica:	2,24 (g/cm <sup>3</sup> )		
Finura Blaine:	1304,02 (m <sup>2</sup> /kg)		
Área específica (gran.laser):	2580,00 (m <sup>2</sup> /kg)		
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	0,90	D <sub>50</sub> =	5,14
D <sub>90</sub> =	23,82		
D <sub>[4,3]</sub> =	11,67	D <sub>[3,2]</sub> =	5,14
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	59,48	Na <sub>2</sub> O=	0,7
BaO=	0,06	K <sub>2</sub> O=	3,45
SO <sub>3</sub> =	0,43	SrO=	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,42	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,43
CuO=	0,01	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,09
TiO <sub>2</sub> =	0,35	ZnO=	0,01
CaO=	2,5	NiO=	0,14
Rb <sub>2</sub> O=	0,01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,35
MnO=	0,13	PF=	23,19
MgO=	1,18	ZrO <sub>2</sub> =	0,06
Total=	100,00		



Fonte: A autora (2018).

Figura 52 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA *in natura* 1600.

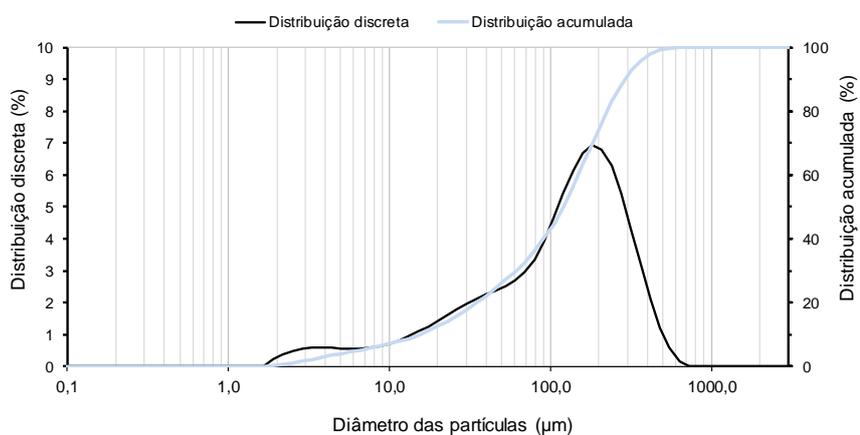
Características físicas:			
Massa específica:	2,24 (g/cm <sup>3</sup> )		
Finura Blaine:	1552,51 (m <sup>2</sup> /kg)		
Área específica (gran.laser):	3430,00 (m <sup>2</sup> /kg)		
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	0,64	D <sub>50</sub> =	3,82
D <sub>90</sub> =	17,56		
D <sub>4,3</sub> =	13,44	D <sub>3,2</sub> =	1,75
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	59,48	Na <sub>2</sub> O=	0,7
		BaO=	0,06
K <sub>2</sub> O=	3,45	SO <sub>3</sub> =	0,43
		SrO=	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,42	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,43
		CuO=	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	3,09	TiO <sub>2</sub> =	0,35
		ZnO=	0,01
CaO=	2,5	NiO=	0,14
		Rb <sub>2</sub> O=	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,35	MnO=	0,13
		PF=	23,19
MgO=	1,18	ZrO <sub>2</sub> =	0,06
		Total=	100,00



Fonte: A autora (2018).

Figura 53 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA calcinada sem moer.

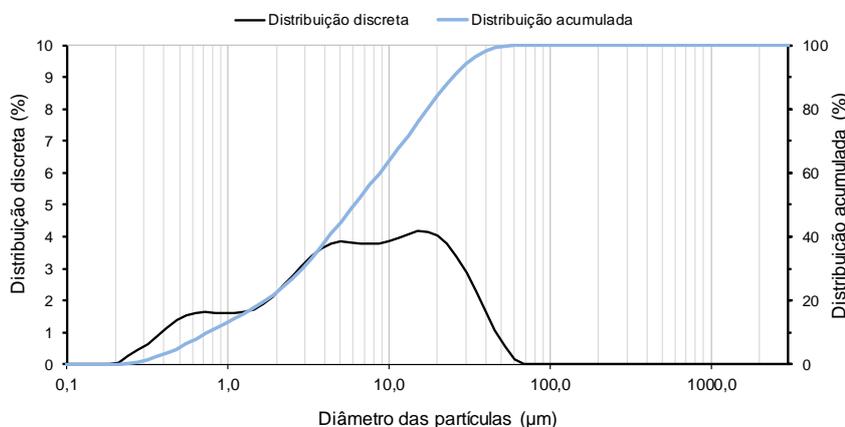
Características físicas:			
Massa específica:	2,17 (g/cm <sup>3</sup> )		
Finura Blaine:	214,10 (m <sup>2</sup> /kg)		
Área específica (gran.laser):	188,00 (m <sup>2</sup> /kg)		
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	15,40	D <sub>50</sub> =	119,97
D <sub>90</sub> =	288,90		
D <sub>4,3</sub> =	138,38	D <sub>3,2</sub> =	31,83
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	76,52	Na <sub>2</sub> O=	1,02
		BaO=	0,06
K <sub>2</sub> O=	4,01	SO <sub>3</sub> =	0,39
		SrO=	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	4,39	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,38
		CuO=	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	2,99	TiO <sub>2</sub> =	0,38
		ZnO=	0,01
CaO=	2,79	NiO=	0,13
		Rb <sub>2</sub> O=	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,51	MnO=	0,14
		PF=	3,76
MgO=	1,42	ZrO <sub>2</sub> =	0,06
		Total=	100



Fonte: A autora (2018).

Figura 54 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA calcinada 1000.

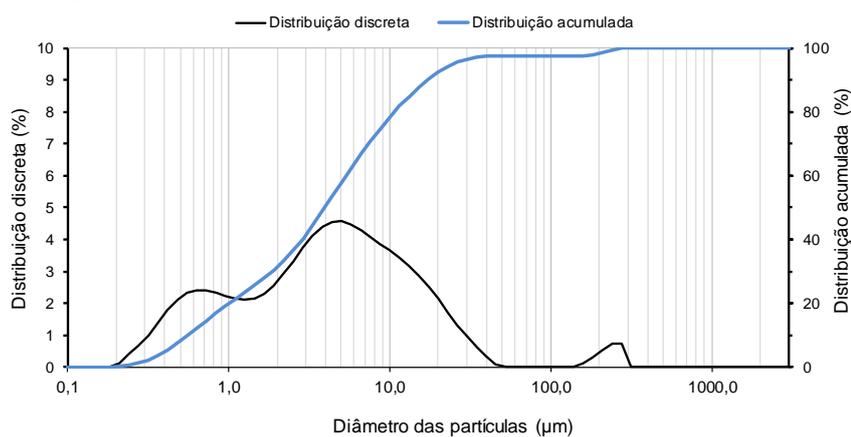
Características físicas:			
Massa específica:	2,51 (g/cm <sup>3</sup> )		
Finura Blaine:	990,61 (m <sup>2</sup> /kg)		
Área específica (gran.laser):	2750,00 (m <sup>2</sup> /kg)		
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	0,75	D <sub>50</sub> =	6,08
D <sub>90</sub> =	24,82		
D <sub>4,3</sub> =	9,93	D <sub>3,2</sub> =	2,18
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	76,5	Na <sub>2</sub> O=	1,02
		BaO=	0,06
K <sub>2</sub> O=	4,01	SO <sub>3</sub> =	0,39
		SrO=	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	4,39	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,38
		CuO=	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	2,99	TiO <sub>2</sub> =	0,38
		ZnO=	0,01
CaO=	2,79	NiO=	0,13
		Rb <sub>2</sub> O=	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,51	MnO=	0,14
		PF=	3,76
MgO=	1,42	ZrO <sub>2</sub> =	0,06
		Total=	100



Fonte: A autora (2018).

Figura 55 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA calcinada 1300.

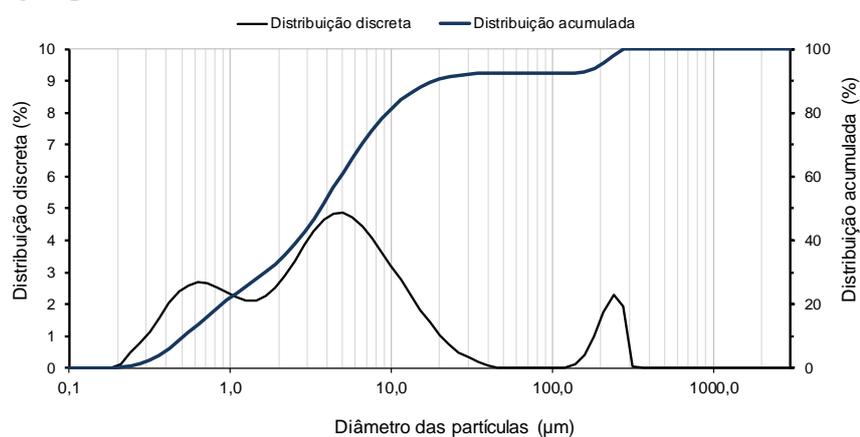
Características físicas:			
Massa específica:	2,51	(g/cm <sup>3</sup> )	
Finura Blaine:	1315,41	(m <sup>2</sup> /kg)	
Área específica (gran.laser):	3760,00	(m <sup>2</sup> /kg)	
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	0,56	D <sub>50</sub> =	3,94
D <sub>90</sub> =	16,97		
D <sub>[4,3]</sub> =	11,20	D <sub>[3,2]</sub> =	1,60
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	76,5	Na <sub>2</sub> O=	1,02
K <sub>2</sub> O=	4,01	BaO=	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	4,39	SO <sub>3</sub> =	0,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	2,99	SrO=	0,03
CaO=	2,79	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,51	CuO=	0,01
MgO=	1,42	ZnO=	0,01
		NiO=	0,13
		Rb <sub>2</sub> O=	0,01
		MnO=	0,14
		PF=	3,76
		ZrO <sub>2</sub> =	0,06
		Total=	100



Fonte: A autora (2018).

Figura 56 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada da CBCA calcinada 1600.

Características físicas:			
Massa específica:	2,56	(g/cm <sup>3</sup> )	
Finura Blaine:	1619,60	(m <sup>2</sup> /kg)	
Área específica (gran.laser):	4060,00	(m <sup>2</sup> /kg)	
Diâmetro média das partículas (µm):			
D <sub>10</sub> =	0,52	D <sub>50</sub> =	3,64
D <sub>90</sub> =	18,16		
D <sub>[4,3]</sub> =	20,45	D <sub>[3,2]</sub> =	1,48
Composição química (%)			
SiO <sub>2</sub> =	76,5	Na <sub>2</sub> O=	1,02
K <sub>2</sub> O=	4,01	BaO=	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	4,39	SO <sub>3</sub> =	0,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	2,99	SrO=	0,03
CaO=	2,79	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =	0,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	1,51	CuO=	0,01
MgO=	1,42	ZnO=	0,01
		NiO=	0,13
		Rb <sub>2</sub> O=	0,01
		MnO=	0,14
		PF=	3,76
		ZrO <sub>2</sub> =	0,06
		Total=	100



Fonte: A autora (2018).